

**Oxime als Basis von Metallomesogenen mit quadratisch planarer
Komplexgeometrie am Nickel(II)-Koordinationszentrum:
Synthesen und Eigenschaften**

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-GH-Paderborn
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von Diplom-Chemiker

Ingo Vollmering

aus Goslar

Paderborn 1999

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Zeitraum von Januar 1994 bis August 1999 unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt
2. Referent: Prof. Dr. H. Marsmann

Eingereicht am: 25. August 1999
Tag der mündlichen Prüfung: 27. September 1999

Herrn Prof. Dr. Haupt fühle ich mich zu besonderem Dank verpflichtet. Er gewährte der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum in der Bearbeitung der Thematik und gab durch sein großes Interesse und seine stete Bereitschaft zur Diskussion die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie danken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Flüssigkristalle	1
1.2 Typen flüssigkristalliner Phasen.....	2
1.3 Dioximatokomplexe des Nickels	3
2 Synthesen von Metallomesogenen.....	4
2.1 Liganden mit einem Fünfring	5
2.1.1 Modifizierung mit aliphatischer Kette	6
2.1.2 Modifizierung mit einem aromatischen Ring in der Seitenkette.....	7
2.2 Darstellung der Komplexe mit einem Fünfring	10
2.2.1 Komplexe mit aliphatischer Seitenkette.....	10
2.2.2 Komplexe mit zusätzlichen aromatischen Gruppen.....	12
2.3 Diskussion der Konformation bei Fünfringen.....	13
2.4 Liganden mit einem Sechsring	14
2.5 Darstellung der Komplexe mit einem Sechsring.....	17
2.6 Modifizierung von Phenylpropan-1,2-dioxim.....	17
2.6.1 Darstellung der Dioxime durch Bromierung.....	18
2.6.2 Darstellung der Oxime durch Nitrosierung von Ketonen.....	19
2.6.3 Darstellung der Oxime aus Diazoniumsalzen	22
2.7 Darstellung der Komplexe aus den Phenylpropan-1,2-dioximderivaten	24
2.8 Flüssigkristalline Eigenschaften.....	28
2.9 UV/VIS-Elektronenabsorptionsspektren der flüssigkristallinen Komplexe	30
3 Experimenteller Teil.....	33
3.1.1 Analysen und Meßmethoden.....	33
3.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel:.....	33
3.2 Liganden mit einem Fünfring	34
3.2.1 3-Decylglutarsäure	34
3.2.2 3-Decylglutarsäurediethylester	34
3.2.3 Dieckmann Kondensation	35

3.2.4 Verseifung und Decarboxylierung.....	35
3.2.5 Darstellung des Dioxims	36
3.2.6 Knoevenagel Reaktion mit aromatischen Aldehyden	36
3.2.7 Veresterung der Zimtsäurederivate	37
3.2.8 Michael Reaktion	38
3.2.9 Verseifung und Decarboxylierung zum Glutarsäurederivat.....	39
3.2.10 Veresterung der Arylglutarsäuren	39
3.2.11 Veretherung des 3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäurediethylesters.....	40
3.2.12 Schutz der phenolischen Hydroxygruppe als THP-Ether.....	41
3.2.13 Dieckmann Kondensation der Arylglutarsäurederivate	41
3.2.14 Verseifung und Decarboxylierung.....	43
3.2.15 (4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-diondioxim	44
3.3 Darstellung der untersuchten Komplexe	44
3.3.1 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II).....	44
3.3.2 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)palladium(II).....	45
3.3.3 Chloropyridinbis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)cobalt(III).....	45
3.3.4 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)B ₂ F ₄	46
3.3.5 Bis-(4-(4-decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II).....	47
3.3.6 Bis-(4-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) und Bis-(4-(4-hydroxycarbonylphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)	47
3.3.7 Bis-(4-(4-(4-decyloxyphenylcarboxy)phenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)	48
3.4 Liganden mit einem Sechsring	49
3.4.1 Darstellung des Dienderivats 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien [94]	49
3.4.2 Darstellung des geschützten Dienophils Fumarsäure-bis(trimethylsilylester)	50
3.4.3 Darstellung der funktionellen Sechsringe	50
3.4.4 Oxidation mit Kupferacetat.....	51
3.4.5 Oxidation mit Brom	51
3.4.6 Darstellung des Dioxims	52
3.5 Komplexe mit einem Sechsring	53
3.5.1 Bis(cyclohexan- <i>trans</i> -4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioxim)nickel(II).....	53
3.5.2 Bis(cyclohexan- <i>trans</i> -4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioximato)nickel(II)B ₂ F ₄	53
3.5.3 Bis(cyclohexan- <i>trans</i> -4,5-dicarbonsäure-1,2-dioximato)nickel(II)	54
3.6 Modifizierung von Phenylpropan-1,2-diondioxim.....	54

3.6.1 4-Decyloxypropiophenon	54
3.6.2 2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on	55
3.6.3 Bromierung von 2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on.....	55
3.6.4 4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim	56
3.6.5 4-Decyloxybenzoesäure.....	57
3.6.6 4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester	58
3.6.7 Bromierung von 4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester	58
3.6.8 Darzens-Claisen-Reaktion von Anisaldehyd.....	59
3.6.9 Verseifung des Glycidesters	59
3.6.10 Etherspaltung des 4-Methoxyphenylacetons	60
3.6.11 Veresterung des 4-Hydroxyphenylacetons	60
3.6.12 Darstellung von 4-Decyloxybenzoesäure-4-(1,2-bishydroximinopropyl)phenylester ..	61
3.6.13 Darzens-Claisen-Reaktion von p-Octyloxybenzaldehyd.....	62
3.6.14 Verseifung des Glycidesters	62
3.6.15 Darstellung von 4-Octyloxyphenylpropan-1,2-dioxim	63
3.6.16 Darzens-Claisen-Reaktion von 4-Formylbenzoesäuremethylester.....	63
3.6.17 Darstellung der langkettigen Amine.....	64
3.6.18 Kondensation der Diazoniumsalze mit Hydroxyiminoaceton [81].....	67
3.6.19 Verseifung der Estergruppe und Bildung des Diketons	67
3.6.20 Darstellung der Dioxime	69
3.7 Komplexe aus den Phenylpropan-1,2-dioximderivaten	70
3.7.1 Bis-(4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II)	70
3.7.2 Bis-(3-brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II)	70
4 Zusammenfassung und Ausblick	74
5 Anhang	77
5.1 Derivate des Camphers.....	77
5.2 Oximderivate des Cholesterins.....	79
5.3 Komplexe der Hydroxamsäure.....	81
5.4 Komplexe mit Schiffschen Basen	84
5.4.1 Tiltwinkel	85

5.4.2 Spontane Polarisierung 86

6 Literaturverzeichnis 88

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Et	Ethyl
Me	Methyl
Ac	Acet
konz.	konzentriert
Ether	Diethylether
ges.	gesättigt
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
COD	Cyclooctadien
Py	Pyridin
verd.	verdünnt
Lit.	Literaturwert
iso.	isotrop
ber.	berechnet
gef.	gefunden
LED	Lichtemittierende Diode
PCC	Pyridiniumchlorochromat
THP	Tetrahydropyran
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
CTMS	Chlortrimethylsilan
DMF	Dimethylformamid
TMS	Trimethylsilyl
δ	chemische Verschiebung
t	Triplett
s	Singulett
m	Multiplett
q	Quartett

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Metallomesogene sind Metallkomplexe mit flüssigkristalliner Eigenschaft. Sie vereinen die Vielfalt der Koordinationschemie von Metallen mit den interessanten physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristalle. Thermotrope Metallomesogene wurden bereits mit einer Vielzahl von Metallen hergestellt [1]. Bereits im Jahre 1910 wurden die ersten metallhaltigen Flüssigkristalle von VORLÄNDER entdeckt [2]. Zum heutigen Kenntnisstand wurden eine Reihe von Reviewartikeln veröffentlicht [1, 3-7]. Diese zeigen, daß sowohl eine Vielzahl von stäbchenförmigen als auch scheibenförmigen Metallomesogenen bekannt ist. Das Interesse an Metallomesogenen liegt darin begründet, daß durch die Kombination von Liganden mit Metallkationen von hoher Elektronendichte zu Neutralkomplexen möglicherweise neue vorteilhafte Eigenschaften wie Farbe, hohe Doppelbrechung, Dichroismus oder Leitfähigkeit zu erhalten sind [8-11].

1.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle finden als Display in Uhren, Bildschirmen und Anzeigeelementen eine breite Anwendung in Wissenschaft und Technik [12-14]. Weiterhin dienen sie auch als Temperaturindikatoren [15] oder werden als Pigmente in der Lackherstellung verwendet [16, 17]. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Datenspeicherung [18-20]. Die besonderen Eigenschaften der Flüssigkristalle beruhen auf ihrem Strukturprinzip [21-23]. Voraussetzung für das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen ist eine ausreichend große Formanisotropie der Molekülstruktur [24-27]. Flüssigkristalline Phasen werden besonders von stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen gebildet [28, 29]. Im Falle von stäbchenförmigen Molekülen spricht man von calamitischen und im Falle von scheibenförmigen Molekülen von discotischen Flüssigkristallen.

Bekanntlich haben Kristalle einen dreidimensionalen periodischen Aufbau. Die Bausteine des Kristalls sind sowohl in ihrer Position als auch in ihrer Orientierung regelmäßig angeordnet. Für die Translationssymmetrie dieser Bausteine sind 7 Kristallsysteme zu unterscheiden. Demgegenüber fehlen in Flüssigkeiten die Fernordnungen, da die Bausteine der Flüssigkeit statistisch verteilt sind. Die physikalischen Eigenschaften sind daher isotrop. Zwischen diesen Phasen können weitere Phasen auftreten, bei denen nur bestimmte Fernordnungen auftreten. Als flüssigkristallin oder mesogen bezeichnet man Phasen ohne vollständige Positionsfernordnung der Moleküle [30].

Flüssigkristalle lassen sich in zwei Klassen einteilen; die thermotropen [31-33] und die lyotropen Flüssigkristalle [34]. Lyotrope Phasen werden durch Aggregate von Molekülen in Lösung gebildet [35]. Bei thermotropen Flüssigkristallen werden die Phasenübergänge durch Erhitzen oder Abkühlen bewirkt.

1.2 Typen flüssigkristalliner Phasen

Die Mesophasen bei stäbchenförmigen thermotropen Flüssigkristallen lassen sich nach dem Auftreten von Positions- und Orientierungsfernordnung durch zwei Typen charakterisieren [36, 37]. In der nematischen Phase sind die Moleküle nahezu parallel zueinander ausgerichtet. Sie besitzt keine Positionsfernordnung, so daß die Molekülschwerpunkte wie in der isotropen Flüssigkeit statistisch verteilt sind (Abb. 1 oben). Nematische Mesophasen lassen sich in elektrischen Feldern ausrichten, was in der Displaytechnologie Anwendung gefunden hat.

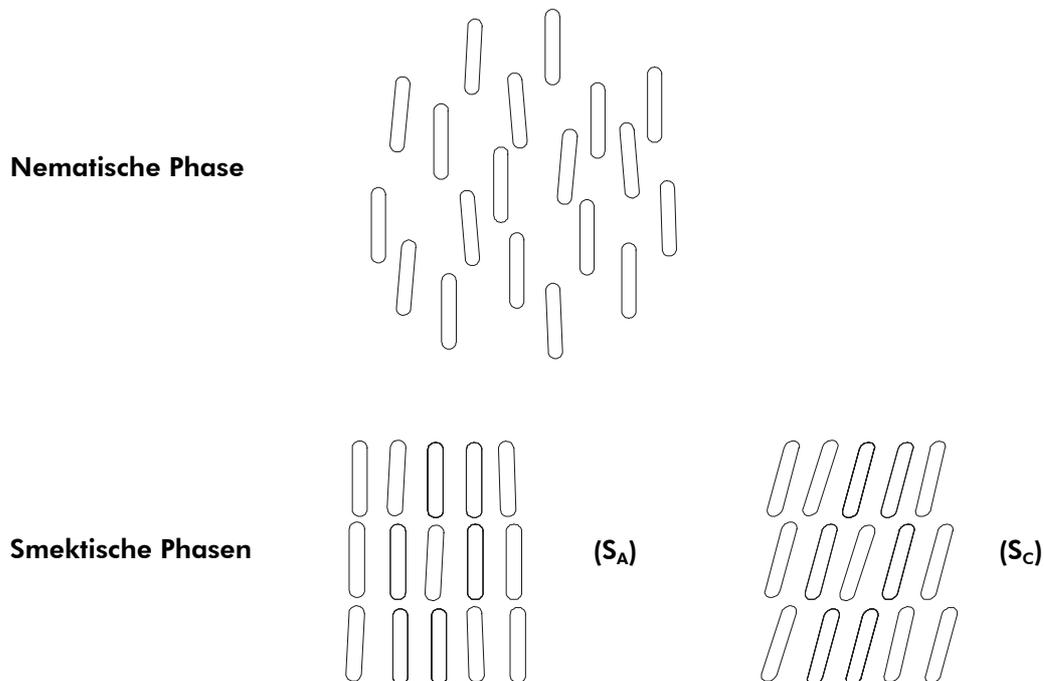


Abb. 1: Schematische Darstellungen stäbchenförmiger Mesophasen

Smektische Mesophasen haben eine höhere Ordnung als die nematische Phase. Die Moleküle sind zusätzlich in Schichten angeordnet. In Abb. 1 sind die smektische A Phase und die getilte smektische C Phase dargestellt. Eine Besonderheit tritt bei getilten smektischen Phasen auf, die aus chiralen Molekülen aufgebaut sind. Aus Symmetriegründen sind diese Phasen ferroelektrisch [38].

1.3 Dioximatokomplexe des Nickels

Dioximatokomplexe mit den Metallen der Nickeltriade waren stets Gegenstand intensiver Untersuchungen, da sie stapelweise kristallisieren und so zu einer Metallatomkette senkrecht zur Molekülebene führen [39-41]. Diese eindimensionale Metall-Metall-Wechselwirkung könnte Eigenschaften wie eindimensionale Leitfähigkeit hervorbringen [42, 43]. Die Leitfähigkeit von Bis-(diphenylglyoximato)nickel(II) als polykristalliner Preßling wurde bereits untersucht [44]. Unter Ausschluß von Elektrodeneffekten und dem interkristallinen Kontaktwiderstand liegt die Leitfähigkeit für dieses Material bei $4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Dieses liegt in der Größenordnung von Halbleitern. Das größte Problem bei derartigen Materialien ist jedoch die Gewinnung von hinreichend großen Einkristallen. Dieses kann durch Verwendung flüssigkristalliner Komplexe umgangen werden, da Flüssigkristalle selbstorganisierend sind [45, 46]. Das wichtigste Anwendungsgebiet für derartige molekulare Halbleiter ist die Produktion von lichtemittierenden Dioden (LED) [47-50]. Daher besteht ein großes Interesse an der Herstellung von Substanzen, die eine Elektrolumineszenz hervorbringen [51, 52]. Viele konjugierte organische Materialien zeigen eine starke Photolumineszenz [53]. Heutige organische Halbleiter LEDs sind aus mehreren Schichten aufgebaut [54]. Zwischen der Kathode und der Anode befindet sich eine Elektronentransportschicht, die lichtemittierende Schicht und eine Lochtransportschicht. Als lichtemittierender Dotierstoff wird bereits kommerziell ein Platin-komplex verwendet [55]. Auch als Elektronentransportschicht wird häufig ein Aluminiumkomplex eingesetzt [55]. Auf Grund der hohen Stabilität von Übergangsmetallkomplexen ist es daher sinnvoll selbstorganisierende potentiell halbleitende Materialien darzustellen.

Im Zusammenhang mit solchen zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten wurde in der vorliegenden Dissertation die Darstellung von flüssigkristallinen Komplexen mit quadratisch planarer Komplexgeometrie am Nickel(II) angestrebt. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung von Synthesewegen, die einen systematischen Aufbau der dazu erforderlichen Liganden ermöglichen. Die Liganden sollten mit unterschiedlichen Gruppen modifiziert werden, um deren Einfluß auf die flüssigkristallinen Eigenschaften untersuchen zu können.

2 Synthesen von Metallomesogenen

Dimethylglyoxim bildet mit Nickel(II)-Ionen einen stabilen scharlachroten Komplex [56]. Der Komplex ist ungeladen und hat eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie [57]. Flüssigkristalle sind aus einem starren flachen Mittelteil und flexiblen Seitenketten aufgebaut [24]. Dimethylglyoxim mit besetztem Koordinationszentrum ist daher als Grundsystem für chemische Modifikationen prädestiniert, da es als starrer Mittelteil fungiert. Eine Variation der Seitenketten würde Liganden ermöglichen, die auf Grund ihrer Molekülgeometrie stäbchenförmige Komplexe bilden. Möglichkeiten der Derivatisierung sind in Abbildung 2 dargestellt. Die erste Struktur zeigt ein Fünfringsystem. Weitere Möglichkeiten sind Sechsringe und solche Moleküle, in denen nur eine Methylgruppe des Dimethylglyoxims substituiert ist.

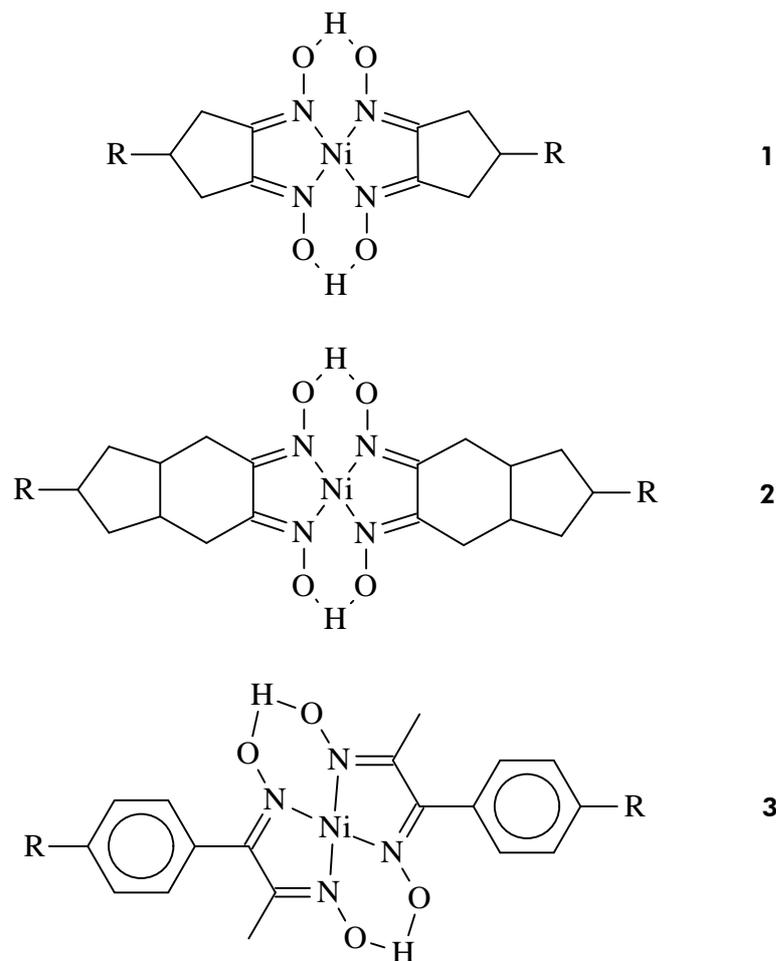


Abbildung 2: Mögliche Variationen des Nickeldimethylglyoximgrundsystems

Als Seitenketten R lassen sich Alkyl-, Alkoxygruppen und in Parastellung substituierte aromatische Gruppen vorstellen. Sie können auch über Ester- oder Etherbrücken an das Molekül gebunden sein.

2.1 Liganden mit einem Fünfring

Für die Synthese der Komplexe wurden als Ausgangsverbindungen zunächst Liganden mit einer Dioximgruppe dargestellt. Der fünfstufige Prozeß verlief ausgehend von einem Aldehyd **4** über die Zwischenverbindungen Glutarsäurederivat **5ab**, β -Ketocarbonsäure **6** und Diketon **7**.

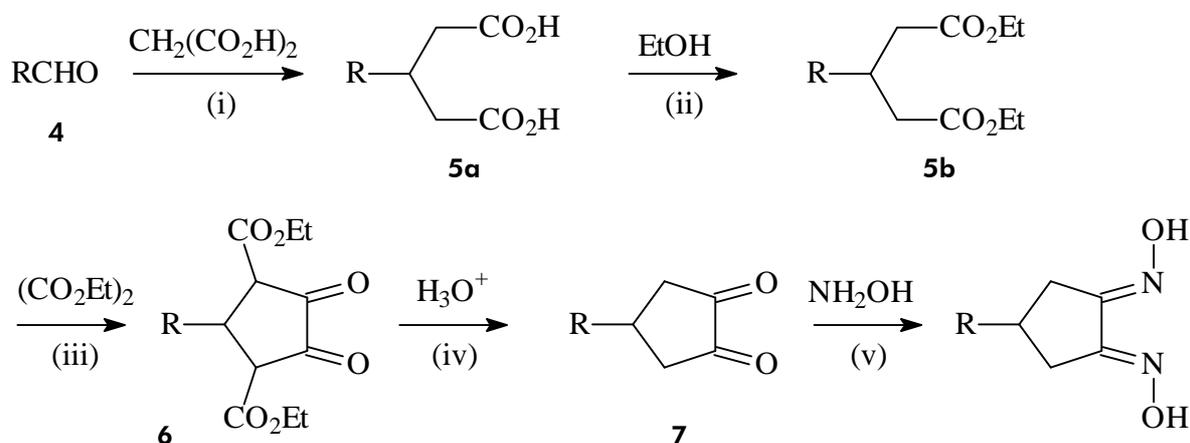


Abbildung 3: Synthese der Dioxime als Ausgangsverbindungen

Es wurden sowohl aliphatische als auch parasubstituierte aromatische Derivate dargestellt.

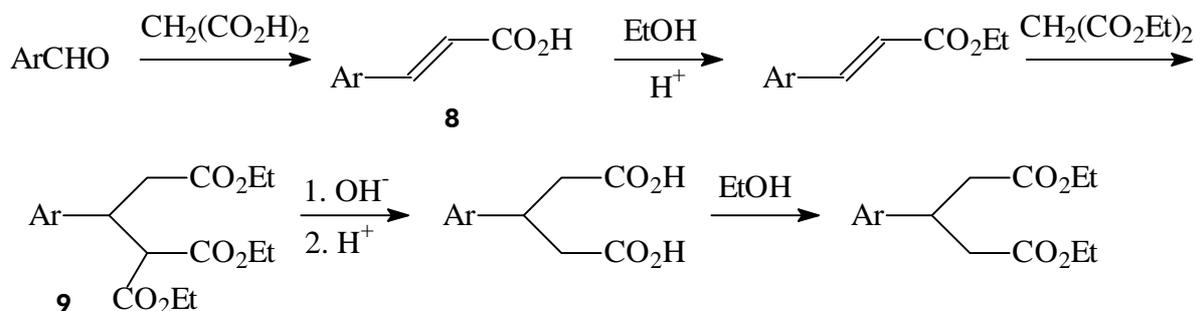


Abbildung 4: Abwandlung der Synthese bei aromatischen Aldehyden

Aromatische Aldehyde reagieren in Schritt (i) jedoch anders, da die Reaktion wegen des konjugierten Systems auf der Stufe des Zimtsäurederivates **8** stehenbleibt (Abb. 4). Es mußte daher noch zusätzlich eine Michael Reaktion durchgeführt werden, die zu einem Carbonsäuretriester **9** führt.

2.1.1 Modifizierung mit aliphatischer Kette

Derivate der Glutarsäure wurden als CH-acide Verbindungen für den Aufbau eines Fünfrings mit den entsprechenden funktionellen Gruppen benötigt. Die Darstellung der β -Decylglutarsäure verlief nach KNOEVENAGEL durch Reaktion von Undecanal mit Malonsäure [58]. Mit Piperidin als Katalysator bildete sich das Rohprodukt als farblose Flüssigkeit unter CO_2 -Abspaltung. Nach der destillativen Aufarbeitung wurde das Produkt kristallin erhalten.

Die Veresterung der β -Decylglutarsäure erfolgte in mit Chlorwasserstoff versetztem Ethanol. Der so erhaltene flüssige β -Decylglutarsäurediethylester wurde durch Destillation gereinigt und durch sein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum charakterisiert.

Eine geeignete Methode zur Darstellung von 1,2-Cyclopentandion stellt die Dieckmannkondensation von Glutarsäureester mit Oxalsäureester und der anschließenden Verseifung des dabei gebildeten Produktes dar [59]. In dieser Arbeit wurde dieses Syntheseprinzip auf entsprechende Derivate des Glutarsäureesters übertragen, um Fünfringdiketone mit flexiblen Seitenketten darzustellen. Carbonsäureester sind relativ schwach CH-acide Verbindungen und benötigen daher sehr starke Basen, um Esterkondensationen einzugehen. Die größte Ausbeute wurde daher mit Natriumhydrid als Base erzielt. Die Umsetzung des β -Decylglutarsäurediethylesters erfolgte in Hexan mit Oxalsäurediethylester. Dieser Ester ist selbst nicht CH-acide aber besonders reaktiv, so daß Nebenreaktionen wie intramolekulare Esterkondensation unterdrückt werden [60]. Unter Wasserstoffbildung entstand das Natriumsalz des Produktes als gelbgrüner Niederschlag. Durch saure Hydrolyse und Umkristallisation aus Ethanol wurde das Produkt 1,2-Diketo-4-decylcyclopentan-3,5-dicarbonsäurediethylester als gelber Feststoff rein erhalten. Das Produkt enthält β -Ketocarbon säuregruppen an einem Ringsystem, die daher in der Enolform vorliegen sollten. Dieses konnte auch durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt werden. Die einzige Ring CH Gruppe bei 3,57 ppm zeigt ein Triplett durch Kopplung mit der CH_2 Gruppe der Seitenkette.

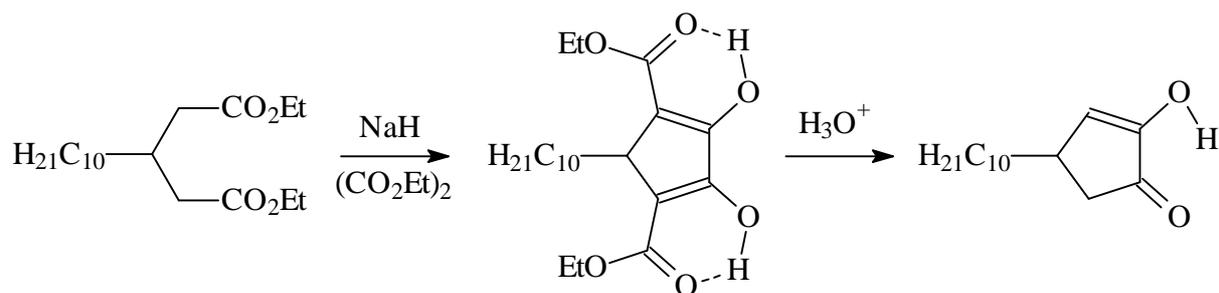


Abbildung 5: Dieckmannkondensation und anschließende Verseifung

Die Verseifung des Produktes müßte, da es sich um eine β -Ketocarbonsäure handelt, unter Decarboxylierung zum Cyclopentandionderivat führen. Die Verseifung kann jedoch nicht basisch durchgeführt werden, da Cyclopentandion und seine Derivate gegen Basen, Salzsäure und Luftsauerstoff empfindlich sind [59]. Das Dieckmannkondensationsprodukt wurde daher in verdünnter Schwefelsäure am Rückfluß erhitzt. Dabei verseiften die Estergruppen unter gleichzeitiger Decarboxylierung zum 4-Decyl-1,2-cyclopentandion. Auch dieses Produkt liegt als 1,2-Diketon an einem Ring wieder in der Enolform vor. Dieses konnte durch das Signal im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 6,52 ppm im Bereich olefinischer Protonen bestätigt werden.

Zur Darstellung des Dioxims wurde das Diketon in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von frisch vorbereitetem Hydroxylamin versetzt. Das Produkt konnte beim Einengen der Lösung in Form von farblosen Kristallen mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.

2.1.2 Modifizierung mit einem aromatischen Ring in der Seitenkette

Es ist bekannt, daß aromatische Gruppen einen stabilisierenden Einfluß auf flüssigkristalline Phasen haben [21]. Daher war es sinnvoll auf ähnlichem Reaktionsweg auch Liganden mit einem zusätzlichen aromatischen Ring darzustellen. Aromatische Aldehyde reagieren jedoch, anders als aliphatische Aldehyde, mit Malonsäure nach KNOEVENAGEL unter Bildung von Zimtsäurederivaten (Abb. 4) [58]. Es wurden Anisaldehyd und 4-Formylbenzoesäuremethyl-ester eingesetzt (Abb. 6). Diese wurden in Pyridin mit Malonsäure umgesetzt. Als Katalysator diente Piperidin. Unter Kohlendioxidentwicklung bildeten sich 4-Methoxyzimtsäure bzw. 4-Methoxycarbonylzimtsäure als farblose Feststoffe.

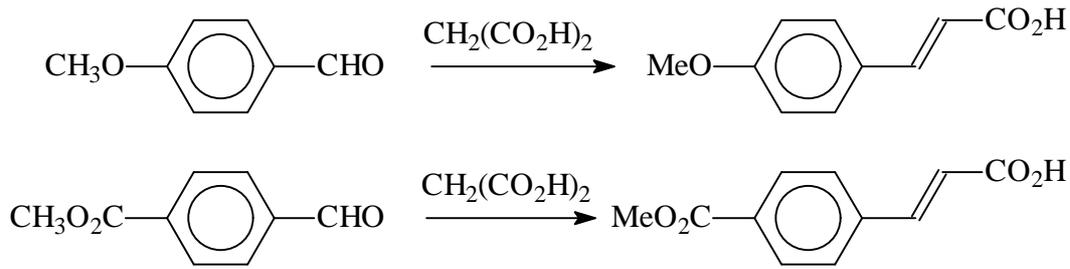


Abbildung 6: Knoevenagelreaktion der eingesetzten aromatischen Aldehyde

Aufgrund des konjugierten Systems bilden sich nicht die Glutarsäurederivate. Die erforderliche MICHAEL Addition benötigt stärker basische Bedingungen [61]. Hierfür mußten die Carbonsäuren zuerst verestert werden. Die Veresterung erfolgte in wasserfreiem Methanol mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator.

Die folgende MICHAEL-Reaktion mit Malonsäuredimethylester wurde durch das Natriumsalz des Malonsäureesters katalysiert. Die dabei entstandenen Produkte wurden mit wässrig-alkoholischer KOH verseift. In saurer Lösung decarboxylierten die gebildeten Säuren zu den Glutarsäurederivaten. Gleichzeitig wurde die Methylethergruppe in siedender konzentrierter Salzsäure gespalten.

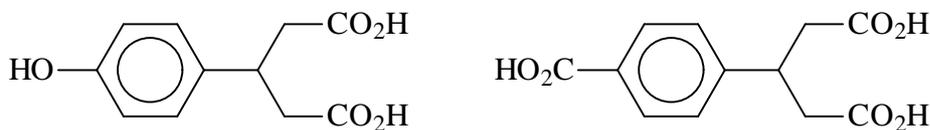


Abbildung 7: Aromatische Glutarsäurederivate

Nachdem es auf dem oben beschriebenen Weg gelungen war, die Arylderivate (Abb. 7) der Glutarsäure darzustellen, mußten diese nun gemäß Abbildung 3 (Schritt (i) bis (v)) zum Di-oxim umgesetzt werden. Dazu wurden zuerst die Carbonsäuregruppen in wasserfreiem Ethanol mit Schwefelsäure als Katalysator verestert.

Für die nachfolgende Bildung eines Fünfrings nach DIECKMANN mußte auch die Hydroxyfunktion geschützt werden. Dieses kann temporär als Tetrahydropyranylether (THP) erfolgen [62]. Sie kann aber auch durch die langkettige Etherfunktion geschützt werden, die im späteren Komplex als Seitenkette vorhanden sein soll. Diese läßt sich später jedoch nicht mehr variieren.

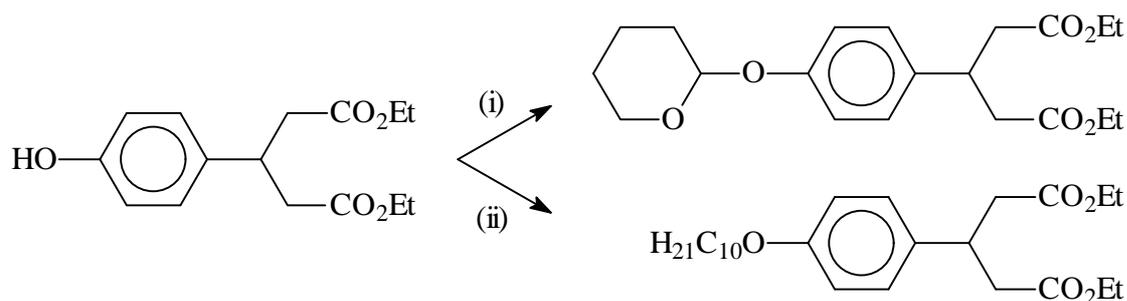


Abbildung 8: Schutz der Hydroxyfunktion als (i): THP-Ether, (ii): Decylether

THP-Ether

Die Bildung des THP-Ethers erfolgte mit Dihydropyran und dem Katalysator Iodtrimethylsilan [63]. Anhand der ¹H-NMR Daten konnte das Produkt identifiziert werden. Die neu gebildete Acetalfunktion hat ein charakteristisches Signal bei 5,37 ppm.

β-(4-Decyloxyphenyl)glutarsäureester

Zur Bildung des Decylethers wurde der β-(4-Hydroxyphenyl)glutarsäureester in absolutem Ethanol mit Natriumalkoholat und Bromdecan unter Rückfluß des Alkohols erhitzt. Als Katalysator diente Ioddecan. Das Produkt wurde in 50 % Ausbeute isoliert und anhand seines ¹H-NMR Spektrums charakterisiert. Die Dieckmannkondensation der β-Arylglutarsäurediethylester (Aryl = p-Hydroxyphenyl, 4-Ethoxycarbonylphenyl und p-Decyloxyphenyl) erfolgten in wasserfreiem THF mit Oxalsäurediethylester und Natriumhydrid. Durch saure Hydrolyse wurden die Produkte 1,2-Diketo-4-arylcyclopentan-3,5-dicarbonsäurediethylester als gelbe Feststoffe erhalten. Die THP Schutzgruppe wurde unter den Hydrolysebedingungen abgespalten.

Zur Bildung der Cyclopentandionderivate wurden die Estergruppen in Essigsäure mit verd. Schwefelsäure als Katalysator in der Siedehitze verseift. Dabei decarboxylierten die entstandenen β-Ketocarbonsäuren zu den entsprechenden Ketonen. Die Produkte wurden durch ¹H-NMR Spektroskopie charakterisiert. Das Signal im Bereich olefinischer Protonen weist auf das Vorliegen der Enolform hin.

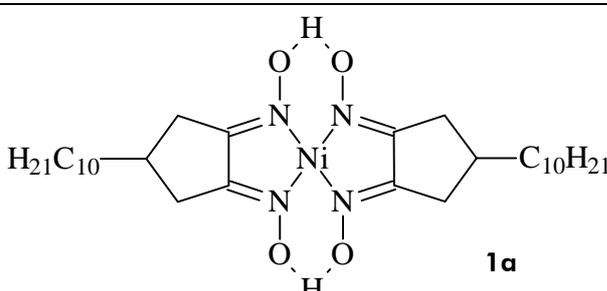
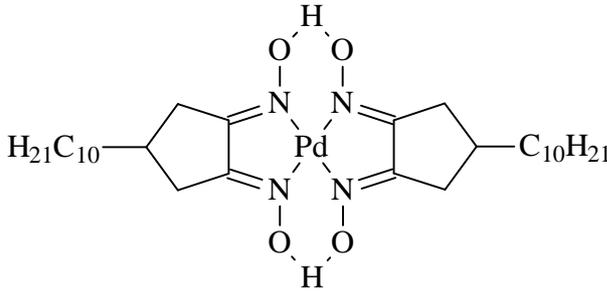
Für die Darstellung der Dioxime wurde das jeweilige Diketon in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von frisch vorbereitetem Hydroxylamin versetzt. Das 4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-diondioxim fiel beim Einengen der Lösung in Form farbloser Kristalle aus. Die anderen Derivate wurden nicht isoliert sondern in Lösung für die Bildung der Komplexe eingesetzt.

2.2 Darstellung der Komplexe mit einem Fünfring

Flüssigkristalle sind aus einem starren Mittelteil und flexiblen Seitenketten aufgebaut [24]. Ihre Struktur ist stäbchen- oder scheibenförmig. 1,2-Dioxime bilden als zweizählige Liganden mit den Metallen Ni, Pd, und Pt in der Oxidationsstufe +2 stabile und ungeladene Komplexe, deren Koordinationsgeometrie quadratisch planar ist [64]. Die Liganden mit dem Fünfring sollten zur Darstellung potentieller Flüssigkristalle geeignet sein, da der Fünfring mit dem stabilen Komplex den starren Mittelteil bildet. Die flexiblen Seitenketten sind in dem Liganden so angeordnet, daß ein stäbchenförmiger Komplex resultieren sollte.

2.2.1 Komplexe mit aliphatischer Seitenkette

Zuerst wurden der Ligand 4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim mit Nickelacetat beziehungsweise Cyclooctadienyldichloropalladat in alkoholischer Lösung umgesetzt. Dabei wurden jeweils gelbe Lösungen der Komplexe erhalten. Der Nickelkomplex hat als Festsubstanz die von Nickeldimethylglyoxim bekannte scharlachrote Farbe [56].

Komplex	Smp.	Farbe
 <p style="text-align: center;">1a</p>	196 °C	rot
	213 °C	gelb

Die Komplexe wurden durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert. Die Signallagen unterscheiden sich nur wenig von denen des freien Liganden. Lediglich die Ring-*CHR* Signale sind tieffeldverschoben, was auf die geringere Flexibilität des Fünfringes im Komplex zurückzuführen ist. Die H-Atome der CH_2 -Gruppen des Ringes unterscheiden sich bei den Komplexen mit der Symmetrie C_{2h} nur durch die axiale beziehungsweise äquatoriale Anordnung. Die ge-

minale Kopplung beträgt beim Nickelkomplex 18,9 Hz, die 3J -Kopplung ist 7,7 und 7,9 Hz. Beide Komplexe zeigten keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Ein Grund könnte das Fehlen von aromatischen Gruppen sein, die einen stabilisierenden Effekt auf die flüssigkristalline Phase haben.

Zur weiteren Charakterisierung wurde Chloropyridinbis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)cobalt(III) aus dem Liganden mit Kobaltchlorid und Pyridin unter Oxidation mit Luftsauerstoff dargestellt. Der erhaltene braune Komplex ist wahrscheinlich wie das vergleichbare Chloropyridinbis-(dimethylglyoximato)cobalt(III) [65] oktaedrisch koordiniert. Der dargestellte Komplex (Abb. 9) hat im Vergleich mit dem Nickelkomplex ein signalreicheres ^1H -NMR-Spektrum. Auf Grund der Liganden Pyridin und Chlor unterscheiden sich die Ring- CH_2 -Protonen im Komplex mit der Symmetrie C_s nicht nur in axialer und äquatorialer Anordnung sondern auch durch die Nähe zu den unterschiedlichen Liganden. Die Signale bei 3,18 und 2,55 ppm mit der geminalen Kopplungskonstanten von 18,3 Hz des einen Ringes sind von den Signalen bei 2,55 und 2,30 ppm mit $^2J = 17,8$ ppm des anderen Ringes zu unterscheiden.

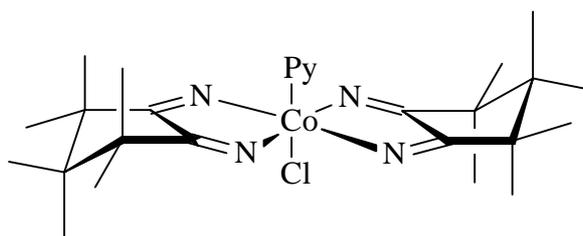


Abb. 9: Strukturvorschlag für den Kobaltkomplex (Ausschnitt)

Der Komplex zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Oktaedrisch koordinierte mesogene Komplexe sind äußerst selten, da verglichen mit quadratisch planarer Anordnung zusätzliche Liganden mit ihren räumlichen Ansprüchen eine flüssigkristalline Orientierung erschweren [66].

Bisdimethylglyoximnickel reagiert mit Borverbindungen BX_3 unter HX Abspaltung [67]. In diesen Verbindungen sind die Oxim-Protonen durch BX_2 -Gruppen ersetzt. Diese Verbindungen kristallisieren gut, so daß es nahe lag auch Bis(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) zu substituieren. Der Komplex wurde daher mit Bortrifluorid-Etherat umgesetzt. Kristalle des Produktes wurden aus Dichlormethan / Aceton in Form von klaren gelben Plättchen erhalten. Bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden die Röntgenstrahlen nur unzureichend gestreut, so daß keine Strukturparameter erhalten werden konnten.

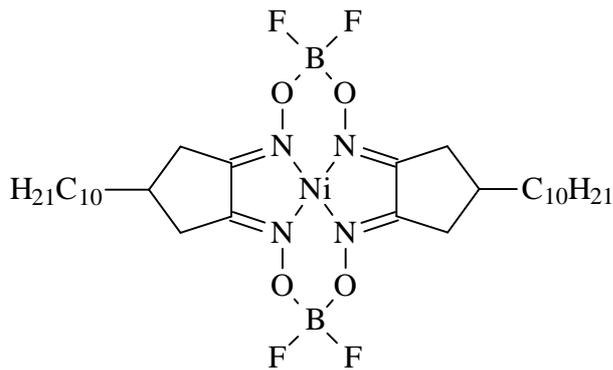


Abbildung 10: Nickelkomplex mit BF_2 Brücken.

2.2.2 Komplexe mit zusätzlichen aromatischen Gruppen

Es ist bekannt, daß Liganden mit n-Alkoxy substituenten einen stabilisierenden Einfluß auf die Mesophase haben [1]. Daher wurde aus 4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioxim und Nickelacetat in alkoholischer Lösung der Komplex **1b** dargestellt. Weiterhin wurden 4-(4-Hydroxyphenyl)- und 4-(4-Hydroxycarbonylphenyl)cyclopentan-1,2-dioxim mit Nickelacetat zu den entsprechenden Komplexen **1c** ($\text{R} = \text{OH}$ und $\text{R} = \text{COOH}$) umgesetzt.

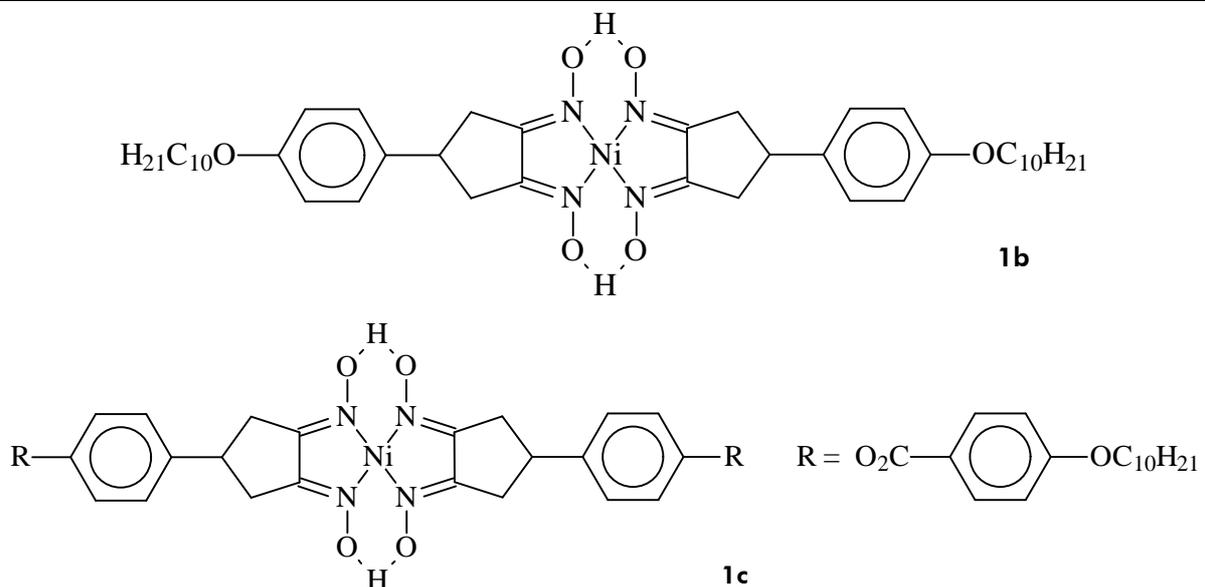


Abbildung 11: Komplexe mit zusätzlichen aromatischen Gruppen

Die Komplexe **1c** mußten jedoch noch mit einer Seitenkette versehen werden, um flüssigkristalline Phasen bilden zu können. Bei dem Komplex mit $\text{R} = \text{OH}$ konnte dieses durch Veresterung mit Decyloxybenzoesäure unter Zuhilfenahme von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) realisiert werden. Die Komplexe (Abb. 11) waren jedoch nicht

flüssigkristallin. Der Einfluß der aromatischen Gruppen reichte nicht aus, um flüssigkristalline Phasen zu bilden. Eine Erklärung soll durch eine Diskussion der Konformation gegeben werden.

Die Umsetzung von Komplex **1c** (R = COOH) mit 4-Hydroxybenzoesäuredecylester / DCC gelang auf Grund seiner unzureichenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht.

2.3 Diskussion der Konformation bei Fünfringen

Die Kohlenstoffatome von Fünfringen sind aus Gründen der Ringspannung nicht eben angeordnet, sondern liegen in der sogenannten Briefumschlagform ‘envelope’ vor. Sterisch anspruchsvolle Substituenten nehmen hierbei die äquatoriale Position ein, um die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen zu vermeiden.

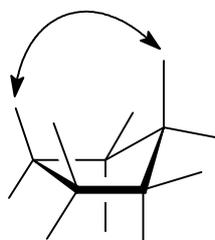


Abbildung 12: Briefumschlagform von Cyclopentan mit eingezeichneter 1,3-Diaxialer Wechselwirkung

Diese Anordnung ist auch Voraussetzung für ein stäbchenförmiges Molekül, da anderenfalls die flexible Seitenkette abknicken würde.

In den dargestellten Komplexen sind jedoch zwei Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert. Die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen sind hierbei nicht mehr dominierend. Die Anordnung der Substituenten im Molekül wird nun auch durch die 1,2-Wechselwirkungen bestimmt.

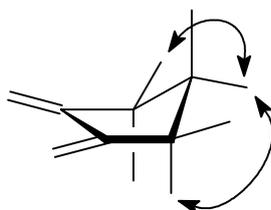


Abbildung 13: 1,2-Diaxiale Wechselwirkungen am Fünfring

Eine Modellierung der Struktur wurde mit dem Programm SPARTAN durchgeführt. Die Geometrie wurde dabei mit MMF94 optimiert. Die Energieberechnung der Fragmente erfolgte ebenfalls mit MMF94. Eine Methylgruppe in axialer Position ist geringfügig stabiler

(13,7 kcal / mol) als in der äquatorialen Position (14,3 kcal / mol). Es wird sich daher ein Gleichgewicht der beiden Konformationen einstellen. Für den Fall der Komplexe bedeutet das, daß die flexible Seitenkette teilweise abknickt und dadurch kein stäbchenförmiges Molekül vorliegt. Flüssigkristalline Eigenschaften dürften daher nicht auftreten.

2.4 Liganden mit einem Sechsring

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung von stäbchenförmigen Liganden mit einer 1,2-Dioximgruppierung an einem Sechsring. Die Dioximgruppe dient dazu, das Metall zu komplexieren, während der Sechsring durch seine starre Struktur den stabilen Mittelteil des potentiellen Flüssigkristalls bilden soll. Um die erforderliche anisotrope Anordnung der Moleküle zu erreichen, müssen flexible Seitenketten zu stäbchenförmigen Molekülen führen. Die stäbchenförmige Struktur könnte beispielsweise durch ein Imid realisiert werden (Abb. 14). Durch die kondensierten Ringsysteme ist eine Änderung der Konformation nicht mehr möglich, so daß im Vergleich zum Fünfringliganden eine erhöhte Starrheit vorhanden sein sollte.

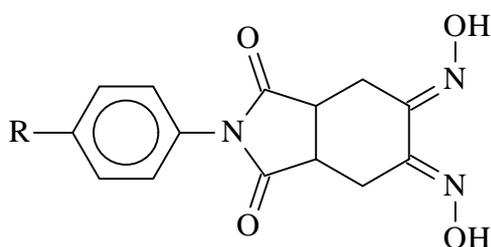


Abbildung 14: Möglicher Aufbau eines Liganden

Das Imid könnte aus dem entsprechenden Dicarbonsäurederivat (Säurechlorid oder Anhydrid) und den gut zugänglichen Aminen dargestellt werden. Das Dioxim bildet sich aus einem Diketon. Die DIELS-ALDER-Reaktion ist eine häufig genutzte Methode zur Darstellung von Sechsringen [68, 69]. Der mögliche Reaktionsweg ist somit in Abbildung 15 skizziert.

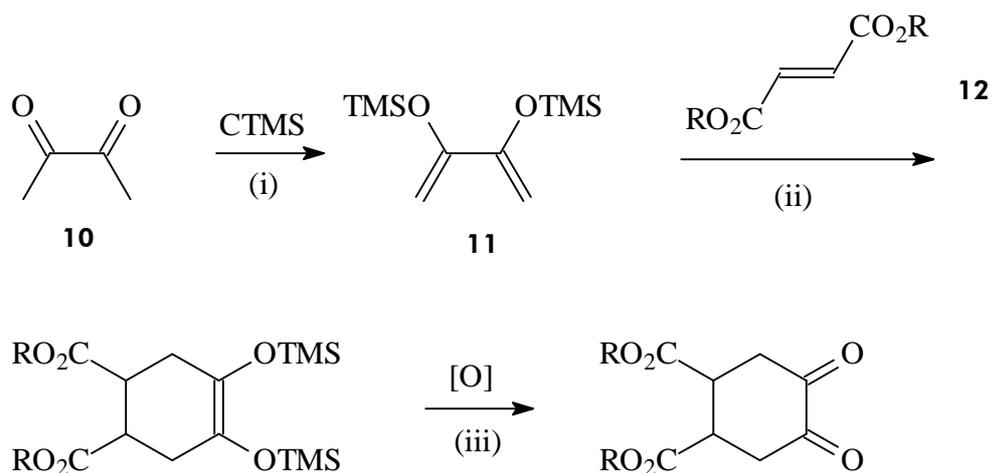


Abbildung 15: Darstellung eines funktionalisierten Sechsrings

Butandion **10** ist als Edukt zur Darstellung des Diens geeignet, da es bereits das Diketon, das später zum Oxim umgesetzt werden soll, enthält. Die Darstellung des reaktiven Diens unter Bildung des geschützten Enolethers gelang mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin durch Zusatz von Lithiumbromid. Das Dien **11** ist besonders elektronenreich und sollte daher mit elektronenarmen Dienophilen gut reagieren [70]. Der sterische Anspruch der Trimethylsilylgruppen wirkt der benötigten cisoiden Struktur jedoch entgegen, so daß bei der DIELS-ALDER-Reaktion kein vollständiger Umsatz möglich ist.

Die DIELS-ALDER-Reaktion wurde mit den Dienophilen Fumarsäurediethylester, Fumarsäurebis-(trimethylsilylester) und Fumarsäuremonomethylesteranilid **12** durchgeführt. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer Carboxygruppen elektronenarm und wurden weiterhin ausgewählt, da nur die transständigen Carbonylgruppen zu stäbchenförmigen Molekülen führen können. Die cis-Stellung der Carbonylgruppen der Maleinsäure würde zu abgewinkelten Molekülen führen.

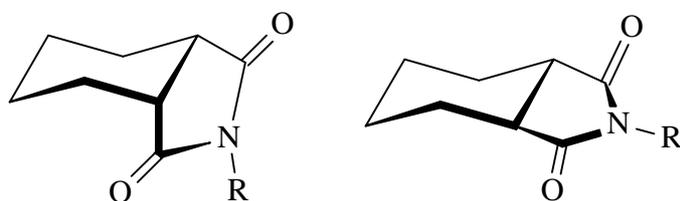


Abbildung 16: cis- und trans-Stellung von Imiden am Sechsring

Die erwarteten Produkte bildeten sich bei der Reaktion von Dien und Dienophil ohne Lösungsmittel unter Rückfluß. Das Anilid reagierte jedoch nicht erwartungsgemäß. Es entstanden lediglich hochmolekulare Zersetzungsprodukte. Wahrscheinlich ist die noch vorhandene NH Funktion dafür verantwortlich.

Die bei der DIELS-ALDER-Reaktion gebildeten Sechsringe haben noch eine mit Trimethylsilyl geschützte Hydroxyenoethergruppe, die bei wäßriger Aufarbeitung zu einem 2-Hydroxyketon hydrolysiert. Eine Standardreaktion zur Oxidation einer solchen Gruppe zum Diketon ist die Umsetzung mit Kupferacetat in essigsaurer Lösung [71, 72]. Bei der Durchführung dieser Reaktion bildete sich jedoch das Dihydroxyphthalsäurederivat (Abb. 17). Die Oxidation blieb nicht beim Diketon stehen sondern ging, unter Bildung eines aromatischen Systems, weiter.

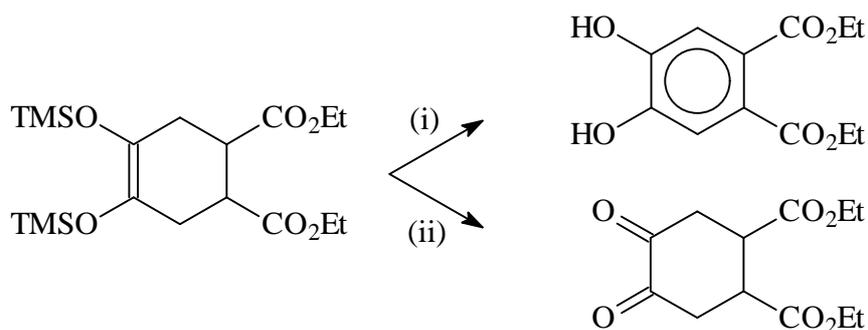


Abbildung 17: Oxidation des Diels Alder Produktes mit Kupfersalzen (i) bzw. Brom (ii)

Die Oxidation mit Brom brachte den gewünschten Erfolg. Die Reaktion der geschützten DIELS-ALDER-Produkte mit Brom in Tetrachlormethan lieferte die Diketone in hohen Ausbeuten. Offenbar wird die Doppelbindung schneller angegriffen als der α -Wasserstoff des Diketons.

Die Diketone (Abb. 18) wurden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin umgesetzt. Dabei bildeten sich die Dioxime (Abb. 18) als farblose Feststoffe. Die Umsetzung der Verbindungen zu den Imiden ist an dieser Stelle noch nicht möglich, da die ungeschützten Oximgruppen Nebenreaktionen eingehen würden [73]. Daher müssen erst die Komplexe dargestellt werden, in denen die Oximfunktion durch das Metall geschützt ist.

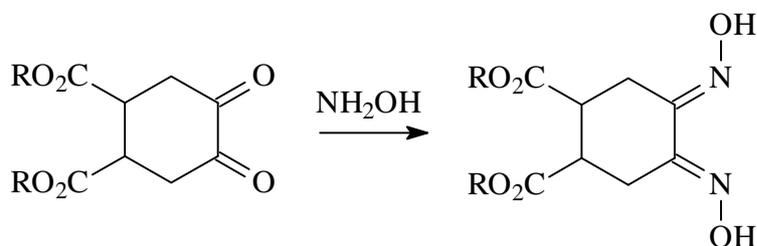


Abb. 18: Reaktion der Diketone (R = H, Et) zu den Dioximen

2.5 Darstellung der Komplexe mit einem Sechsring

Der Nickelkomplex von 1,2-Cyclohexandioxim ist bereits bekannt [74]. Daher lag es nahe, entsprechend substituierte Sechsringliganden zu potentiell flüssigkristallinen Komplexen umzusetzen. Zur Darstellung von stäbchenförmigen Komplexen bedarf es funktioneller Gruppen im Liganden, die sich gegenüberstehen. Es ist daher sinnvoll, das Cyclohexandioxim an der Position 4 und 5 mit einem Fünfring zu verknüpfen, der seinerseits an Position 4 eine flexible Seitenkette trägt (Abb. 14). Eine Imidfunktion ist dafür geeignet, da sie aus gut zugänglichen Aminen gebildet werden kann.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde zunächst 1,2-Cyclohexandiondioxim-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester mit Nickelacetat in alkoholischer Lösung umgesetzt. Der entstandene rote Komplex wurde durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 205 °C. Die Umsetzungen des Komplexes mit Anilin beziehungsweise den stärker nucleophilen Metallaniliden scheiterten jedoch. Neben teilweiser Zersetzung wurde hauptsächlich das Edukt zurückgewonnen.

Der Carbonsäureester war in diesem Komplex nicht reaktiv genug, um mit dem Amin zu reagieren. Es mußten daher reaktivere Carboxylfunktionen synthetisiert werden. Daher wurde 1,2-Cyclohexandiondioxim-trans-4,5-dicarbonsäure mit Nickelacetat umgesetzt. Der gebildete rote Komplex ist in wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung unter Salzbildung löslich. In organischen Lösungsmitteln löst er sich jedoch nicht. Lediglich in Pyridin löst er sich in geringer Menge.

Die Bildung von besonders reaktionsfähigen Carbonsäurechloriden und -anhydriden mit Thionylchlorid oder Essigsäureanhydrid scheiterte, da sich der Komplex im ersten Fall zersetzte und im zweiten Fall nicht umsetzte. Anscheinend verhindert die Ringspannung des Komplexes die Bildung eines weiteren Ringsystems.

2.6 Modifizierung von Phenylpropan-1,2-dioxim

Die vorher beschriebenen Überlegungen zeigen, daß Liganden mit einem Fünfring keine flüssigkristallinen Komplexe bilden können und auf Grund der Ringspannung keine stäbchenförmigen Sechsringsysteme gebildet werden konnten. Es lag daher nahe, Verbindungen mit ihren komplexierenden Gruppen am azyklischen Teil des Moleküls zu synthetisieren.

2.6.1 Darstellung der Dioxime durch Bromierung

Als erstes Ausgangsprodukt wurde 4-Decyloxypropiophenon **13** durch Veretherung von 4-Hydroxypropiophenon mit Bromdecan dargestellt. Ziel war es, daraus den Liganden 4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim zu synthetisieren. Dazu mußte das α -Kohlenstoffatom des 4-Decyloxypropiophenons oxidiert werden. Dieses konnte durch Bromierung des Ketons in Dichlormethan bei Raumtemperatur realisiert werden. Das 4-Decyloxy- α -brompropio-phenon **14** bildete sich so in 98 % Ausbeute.

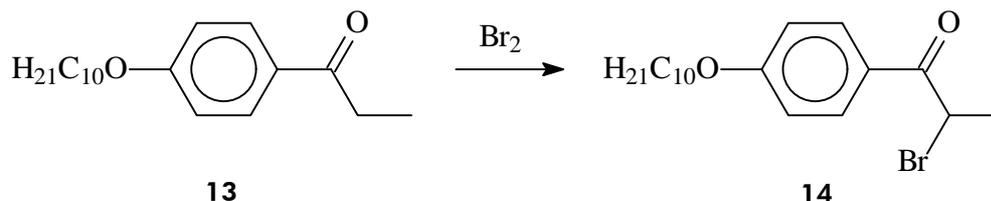


Abbildung 19: Monobromierung von 4-Decyloxypropiophenon

Die erforderliche Dibromierung gestaltete sich schwieriger. Die Verwendung der doppelten Stoffmenge an Brom und die Umsetzung bei erhöhter Temperatur reichte nicht aus, um das Dibromid darzustellen. Die entstehende Bromwasserstoffsäure wirkt als Reduktionsmittel, welches entstandenes Dibromid wieder zu dem Monobromid umsetzt [75]. Das 4-Decyloxy- α -brompropio-phenon wurde daher isoliert und anschließend in Chloroform mit einem weiteren Äquivalent an Brom unter Rückfluß des Chloroforms umgesetzt (Abb. 20 i). Unter diesen Bedingungen setzte jedoch bereits die Spaltung der Ethergruppe durch die Bromwasserstoffsäure ein. Das entstandene Produkt 4-Decyloxy- α,α -dibrompropio-phenon **15** wurde daher nach chromatographischer Aufarbeitung nur in einer Ausbeute von 53 % isoliert.

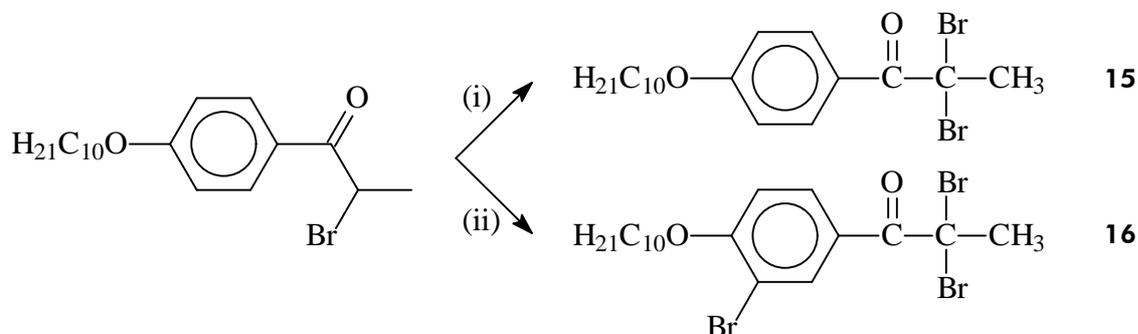


Abbildung 20: Bromierung in Chloroform (i) bzw. Thionylchlorid (ii)

Da Thionylchlorid Halogenwasserstoffsäuren nicht löst [60], wurde die Umsetzung auch in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei setzte allerdings die Bromierung des aromatischen Kerns ein (Abb. 20 ii). Als Hauptprodukt nach chromatographischer Aufarbeitung wurde 3-Brom-4-decyloxy- α,α -dibrompropiofenon **16** isoliert.

Die Position des Broms im aromatischen Kern konnte durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt werden. Das Signal bei tiefstem Feld mit der Kopplungskonstanten $^4J = 2,3$ Hz gehört zu dem Proton, das jeweils orthoständig von den elektronenziehenden Gruppen Brom und Carbonyl umgeben ist. Das zu der Carbonylgruppe orthoständige und zu Brom paraständige Proton gibt ein Signal bei etwas höherem Feld. Die Kopplungskonstanten sind $^3J = 8,8$ Hz und $^4J = 2,3$ Hz. Aufgrund des +M Effektes der Ethergruppe ist das dritte Proton des aromatischen Kerns hochfeldverschoben. Die 3J Kopplung dieses Dubletts beträgt 8,8 Hz.

Die Dioxime bildeten sich bei der Umsetzung der α,α -Dibromketone mit Hydroxylammoniumchlorid. Die dabei entstehenden Säuren wurden mit Natriumcarbonat abgefangen. Die Produkte wurden durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert. Das Singulett bei 2,04 ppm ist für die Methylgruppe in Nachbarschaft zu einem Dioxim typisch [76].

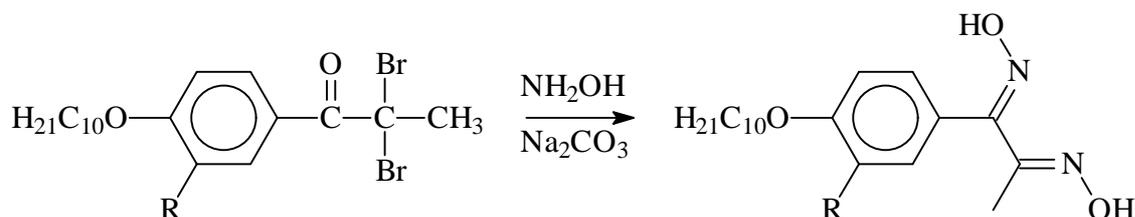


Abbildung 21: Umsetzung des Dibromketons zum Dioxim (R = H, Br)

Weiterhin wurde versucht, diese Reaktionssequenz auf Verbindungen mit weiteren aromatischen Ringen zu übertragen. Daher wurde 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)propiofenon aus 4-Decyloxybenzoesäurechlorid und 4-Hydroxypropiofenon dargestellt. Bei der anschließend durchgeführten Bromierung wurde immer der aromatische Kern angegriffen. In α -Stellung zum Keton wurde stets nur monobromiert. Aus diesem Grund mußte ein anderer Reaktionsweg gefunden werden, um diese Verbindungsklasse herzustellen. Ein erfolgversprechender Weg war die Darstellung des Diketons durch Nitrosierung.

2.6.2 Darstellung der Oxime durch Nitrosierung von Ketonen

Oxime lassen sich durch Nitrosierung aktivierter Methylgruppen darstellen [77]. Dabei reagiert Propiofenon nur unzureichend [77]. Auch bei dem Versuch der Nitrosierung von 4-Decyloxypropiofenon mit Natriumnitrit in salzsaurer alkoholischer Lösung konnte nur Edukt zurückgewonnen werden. Das sowohl durch eine aromatische Gruppe als auch durch

ein Keton aktivierte Phenylacetone reagiert hingegen leicht mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung zu Phenylloximino-2-propanon [78]. Es mußten daher Derivate des Phenylacetons dargestellt werden, die in 4-Position des Aromaten eine Seitenkette tragen. Der präparative Zugang zu solchen Verbindungen wurde durch die DARZENS-CLAISEN Reaktion (Abb. 22) erreicht [79]. Dabei reagieren α -Chlorcarbonsäureester **17** mit Aldehyden zunächst zu Glycidestern **18**, die sich beim Verseifen in das um ein Kohlenstoff kettenverlängertes Aldehyd oder Keton umlagern.

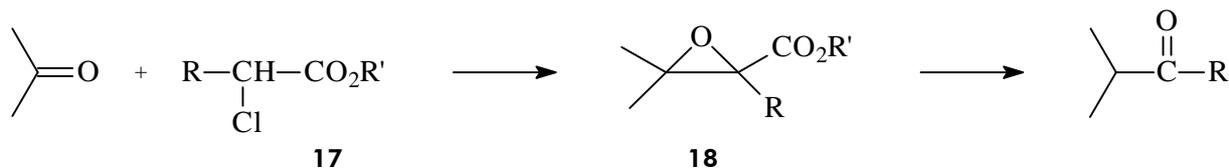


Abb. 22: DARZENS-CLAISEN Reaktion

Es wurde daher zunächst Anisaldehyd mit Chlorpropionsäuremethylester und Natriummethylat umgesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Produktes wies doppelt so viele Signale auf wie erwartet. Bei der bekannten Vergleichssubstanz 3-(4-Methoxyphenyl)-glycidsäuremethylester [80] war dieses nicht der Fall. Offenbar bewirkt die zusätzliche Methylgruppe, daß Isomere entstehen (Abb. 23). Fehlt die Methylgruppe, so ist aus sterischen Gründen ein Produkt bevorzugt. Nach der Integration des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums handelt es sich um (2RS, 3SR)- und (2RS, 3RS)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylglycidsäuremethylester im Verhältnis 1 : 1.

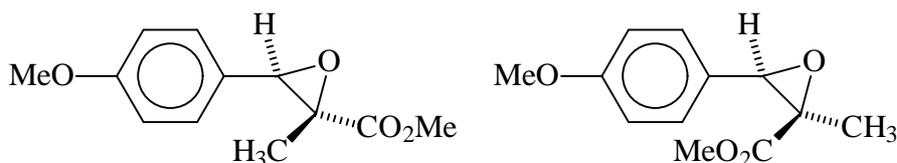


Abbildung 23: Isomere des Glycidesters

Eine Trennung der Isomeren war nicht nötig, da sich beide beim Verseifen in das gleiche Produkt umlagern sollten. Der Glycidester wurde basisch verseift und anschließend in saurer Lösung umgelagert (Abb. 24). Anhand des aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ Spektrums konnte das Produkt identifiziert werden. Die Signale für den parasubstituierten Aromaten und die drei Signale für die Methoxy-, CH_2CO - und COCH_3 -Gruppe zeigen, daß tatsächlich aus beiden Isomeren das gleiche Produkt entstand. Das 4-Methoxyphenylacetone **19** wurde so in einer Gesamtausbeute von 71 % isoliert.

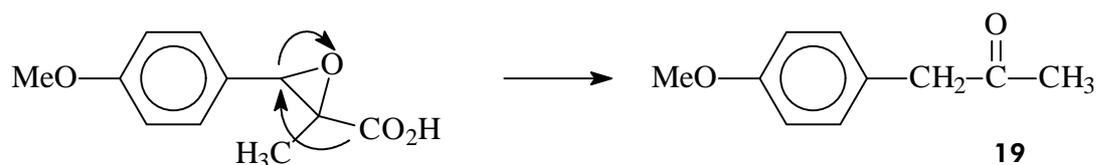


Abbildung 24: Umlagerung der 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäure

Auf die gleiche Weise wurde 4-Octyloxybenzaldehyd mit Chlorpropionsäuremethylester zur Reaktion gebracht. Auch hier betrug das Isomerenverhältnis des 3-(4-Octyloxyphenyl)-2-methylglycidsäuremethylesters nach der Integration des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums 1 : 1. Bei der anschließenden Verseifung und Decarboxylierung entstand das 4-Octyloxyphenylacetone **20**. Zur Darstellung des Dioxims wurde diese Verbindung in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung mit Natriumnitritlösung nitrosiert. Die Bildung des Dioxims (Abb. 25) wurde dann durch die Reaktion mit Hydroxylamin in einer Ausbeute von 68 % erreicht. Das Produkt wurde durch sein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum charakterisiert. Das Signal der CH_2CO Gruppe des Eduktes bei 3,60 ppm konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Die CH_3 Gruppe hatte sich von 2,11 ppm nach 2,05 ppm verschoben, was der Lage der aus den Dibromketonen dargestellten Oximen entspricht.

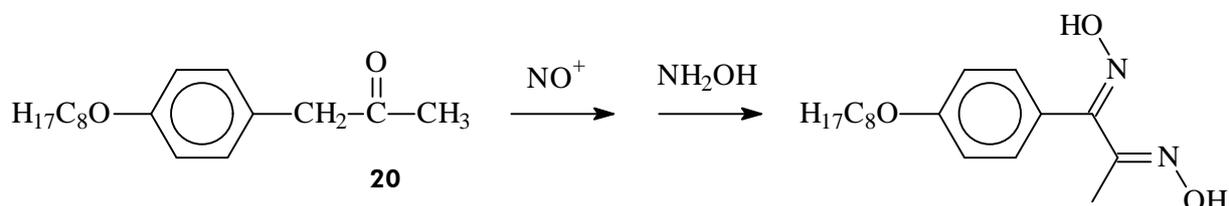


Abbildung 25: Nitrosierung des Ketons und anschließende Bildung des Dioxims

Um das Ziel zu erreichen, weitere aromatische Ringe in die Seitenkette zu integrieren, mußte die Etherfunktion im 4-Methoxyphenylacetone **19** erst gespalten werden. Das dabei entstehende Phenolderivat kann dann mit einer aromatischen Carbonsäure verestert werden. Die Spaltung des Ethers gelang durch die Reaktion mit einer Mischung aus Bromwasserstoffsäure und Eisessig. Dabei wurde 4-Hydroxyphenylacetone **21** gebildet, das für die weitere Reaktion verwendet wurde (Abb. 26).

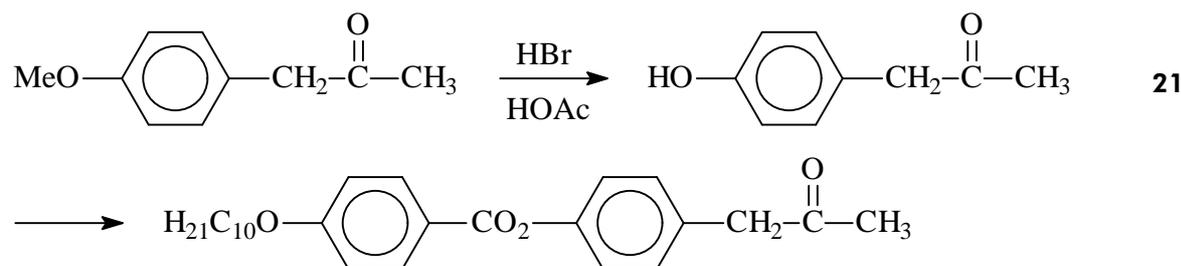


Abbildung 26: Etherspaltung und nachfolgende Veresterung

Das 4-Hydroxyphenylacetone **21** wurde mit 4-Decyloxybenzoesäurechlorid in Pyridin verestert. Das Oxim wurde daraus wieder in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit und anschließender Reaktion mit Hydroxylamin gebildet (analog Abb. 25).

2.6.3 Darstellung der Oxime aus Diazoniumsalzen

Oximinoacetone **22** lässt sich durch Umsetzung mit Diazoniumsalzen arylieren [81] (Abb. 27). Es sollte daher möglich sein, auch in 4-Position substituierte Diazoniumsalze einzusetzen, um Verbindungen mit einer Seitenkette darzustellen.

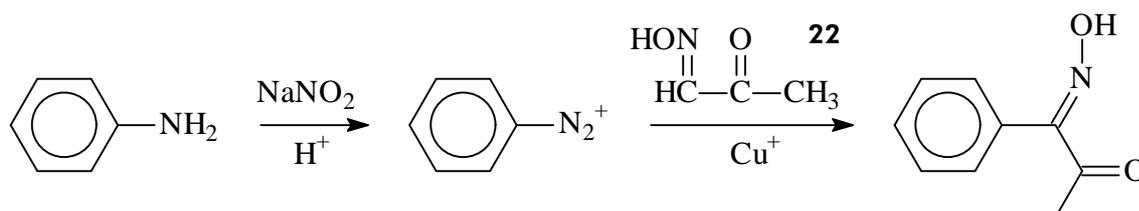


Abbildung 27: Bildung des Diazoniumsalzes und Umsetzung mit Oximinoacetone

Daher wurden zuerst Amine mit langkettigen Resten dargestellt. Dieses gelang durch Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen (Abb. 28).

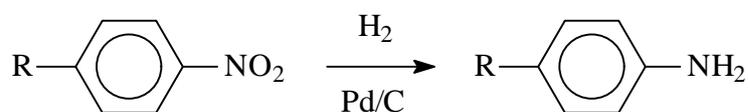


Abbildung 28: Darstellung der Amine aus Nitroverbindungen

Als Reste R wurden Carbonsäureestergruppen eingesetzt. Im einzelnen wurde 4-Nitrobenzoylchlorid mit Decanol (i) beziehungsweise 4-Hydroxybenzoesäuredecylester (ii) in Pyridin zu 4-Nitrobenzoesäuredecylester und 4-(4-Nitrobenzoyloxy)benzoesäuredecylester umgesetzt (Abb. 29).

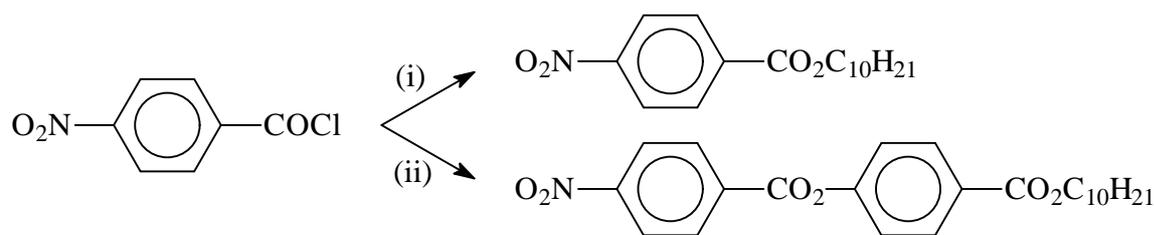


Abbildung 29: Darstellung der Nitrobenzoesäureester

Die so dargestellten Nitroverbindungen wurden in einem Autoklaven mit Wasserstoff hydriert. Die Amine wurden dann in salzsaurer Lösung durch Zugabe von Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalze waren schwerlöslich, so daß sie nicht mit dem Oximinoaceton reagierten. Auch die Zugabe von Lösungsvermittlern (DMF, Essigsäure [82, 83]) war nicht erfolgreich. Der kurzkettenige 4-Aminobenzoessäureethylester reagierte jedoch erwartungsgemäß [84]. Die Diazotierung in salzsaurer Lösung durch Zugabe von Natriumnitrit führte zu 4-Carbethoxybenzoldiazoniumchlorid, welches mit Oximinoaceton unter Stickstoffentwicklung zu 4-Carbethoxyphenyl-1-hydroximinoaceton **23** reagierte (Abb. 30).

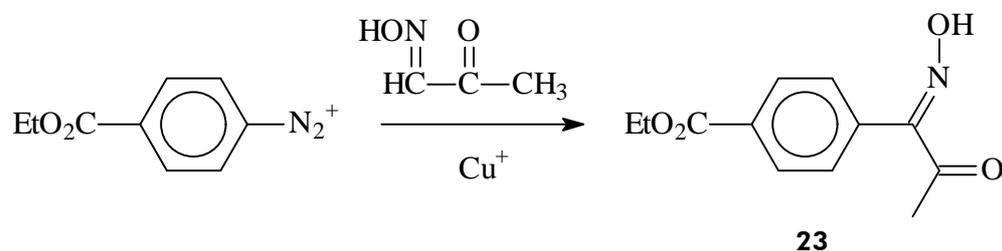


Abbildung 30: Arylierung von Oximinoaceton

Vor dem bereits erwähnten Hintergrund, daß die Umsetzung langkettiger Amine scheiterte, wurde naheliegenderweise versucht, die entsprechenden Seitenketten später einzufügen. Die Esterfunktion des 4-Carbethoxyphenyl-1-hydroximinoacetons wurde daher zuerst mit Kaliumhydroxydlösung verseift. Um die dadurch entstandene Carbonsäure mit einer langkettigen Gruppe zu verestern, mußte die Oximfunktion zuerst wieder entfernt werden, da sonst Nebenreaktionen eintreten. Dieses wurde durch Umoximierung mit Formaldehydlösung realisiert. Das Oxim des Formaldehyds ist stabiler als das eingesetzte Oxim, so daß dieses vollständig in das Diketon **24** umgewandelt wird (Abb. 31).

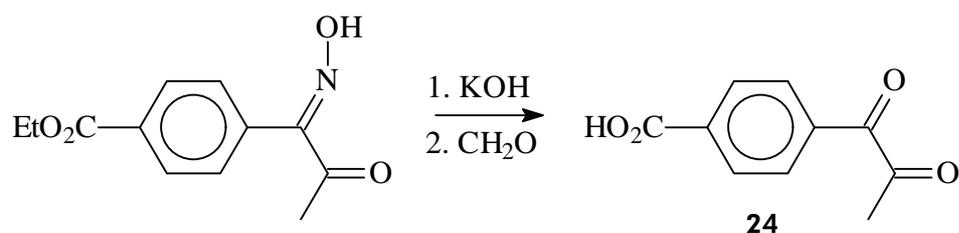


Abbildung 31: Verseifung des Esters und Bildung des Diketons

Das so dargestellte 4-Carboxyphenyl-1,2-propanedion **24** wurde in Ether gelöst und mit 4-Hydroxybenzoesäuredecylester unter Zuhilfenahme von Dicyclohexylcarbodiimid verestert. Durch Umsetzung mit Hydroxylamin konnte das gewünschte Produkt 4-(4-(1,2-Dihydroximinopropyl)benzoyloxy)benzoesäuredecylester **25** dargestellt werden.

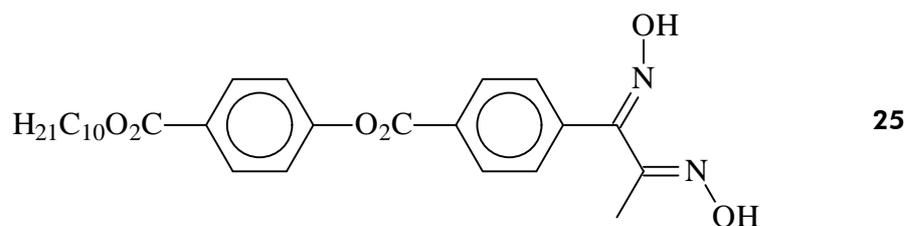
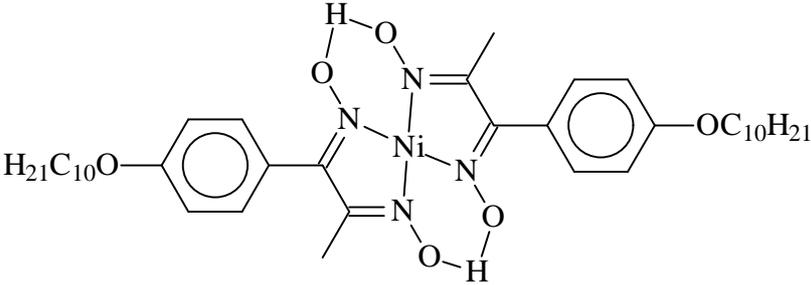
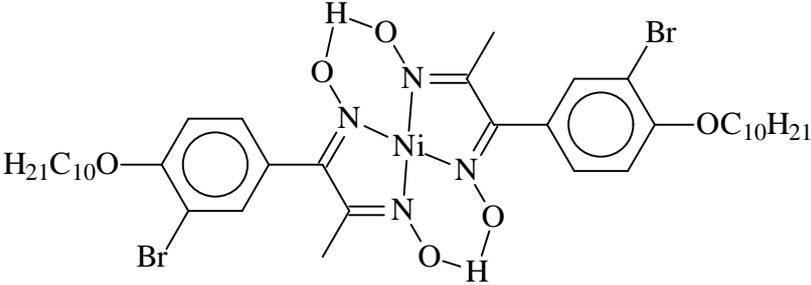


Abbildung 32: Dioxim mit einer Seitenkette, die über eine Carbonsäureestergruppe angebunden ist

2.7 Darstellung der Komplexe aus den Phenylpropan-1,2-dioximderivaten

In den Liganden ist nur eine Methylgruppe des Dimethylglyoximgrundsystems durch eine Seitenkette substituiert. Dadurch bilden sich mit Nickel(II) stäbchenförmige Komplexe, die außerdem eine flache Struktur haben und sich daher gut zu Schichten anordnen können. Die einzelnen Komplexe wurden in alkoholischer Lösung aus dem Liganden und dem entsprechenden Metallsalz im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 dargestellt. Die Nickelkomplexe sind in Lösung stets gelb gefärbt, während sie im festen Zustand die typische scharlachrote Farbe aufweisen.

Komplex	Phasenübergänge
	109,3 °C S _A 138,6 °C iso
	155,6 °C S _A 177 °C iso

Die Komplexe wurden durch ¹H-NMR Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. Die ¹H-NMR Signale der Methylgruppen in Nachbarschaft zu der Oximgruppe bei 2 ppm liegen in einem für diese Position typischen Bereich. Aus der Lage und dem Kopplungsmuster der aromatischen Protonen des bromsubstituierten Komplexes läßt sich die Position des Bromatoms bestimmen.

Die Dioxime, die über die Nitrosierung des Ketons dargestellt wurden, konnten ebenso mit Nickelacetat zu den Komplexen (Abb. 33) umgesetzt werden.

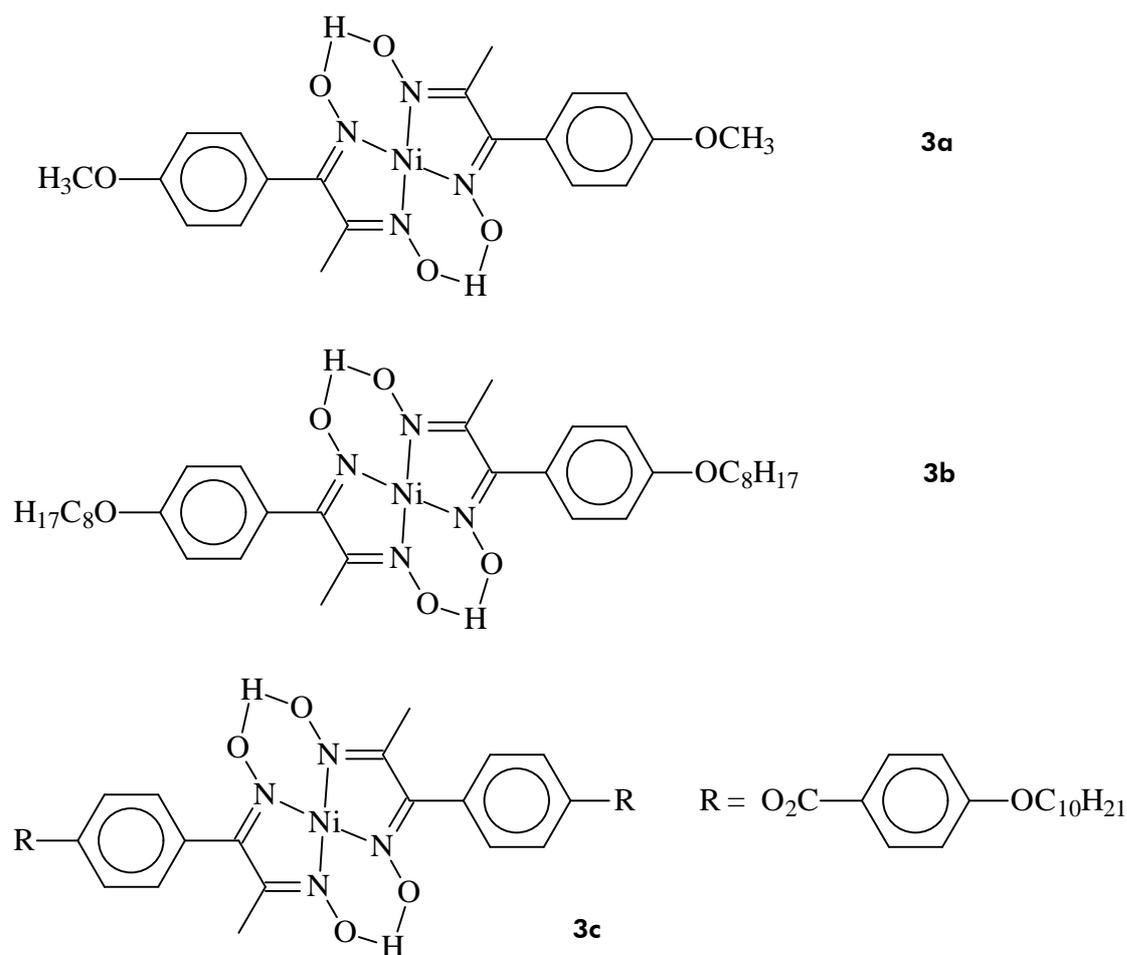


Abbildung 33: Nickelkomplexe, deren Liganden über den Weg der Nitrosierung eines Ketons dargestellt wurden

Der obere Komplex **3a** hat als Seitenkette nur eine Methoxygruppe und ist daher naturgemäß nicht flüssigkristallin. Die beiden anderen Komplexe sind flüssigkristallin und zeigen eine S_A Phase. Die Phasensequenz des Komplexes mit der Octylgruppe **3b** ist: 123,6 °C S_A 139,1 °C iso. Der Komplex mit der zusätzlichen Arylgruppe **3c** schmilzt bei 213 °C und wird bei 219 °C isotrop.

Häufig haben kleine Änderungen der Molekülstruktur große Auswirkungen auf die auftretenden flüssigkristallinen Phasen [85]. Die isomeren Verbindungen (A) und (B) (Abb. 34) haben beispielsweise ein unterschiedliches Phasenverhalten. Verbindung (A) weist die S_A und S_C^* Phase auf während Verbindung (B) einen cholesterisch S_C^* Phasenübergang zeigt [85].

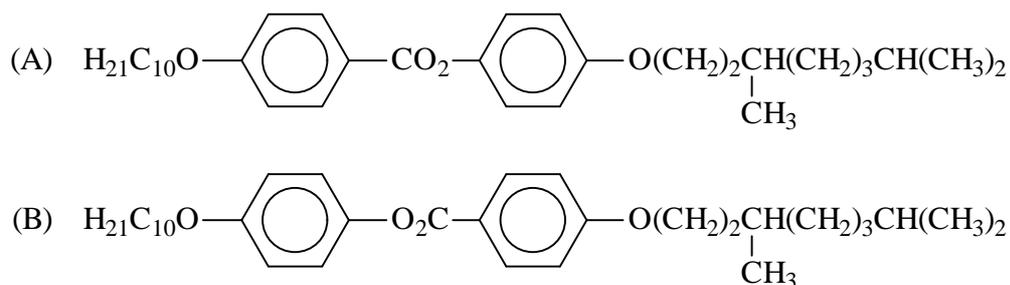


Abbildung 34: Vergleich isomerer Verbindungen

Es war daher interessant zu untersuchen, ob auch bei den Nickelkomplexen derartige Verbindungen Änderungen im Phasenverhalten zeigen. Daher wurde der Ligand 4-(4-(1,2-Diketo-propyl)benzoyloxy)benzoesäuredecylester **25** mit Nickelacetat zu dem Komplex **3d** (Abb. 35) umgesetzt. Die Esterbrücke zwischen den aromatischen Ringen ist in diesem Fall über das Kohlenstoffatom mit dem Ring, der näher am Metallzentrum sitzt, verbunden.

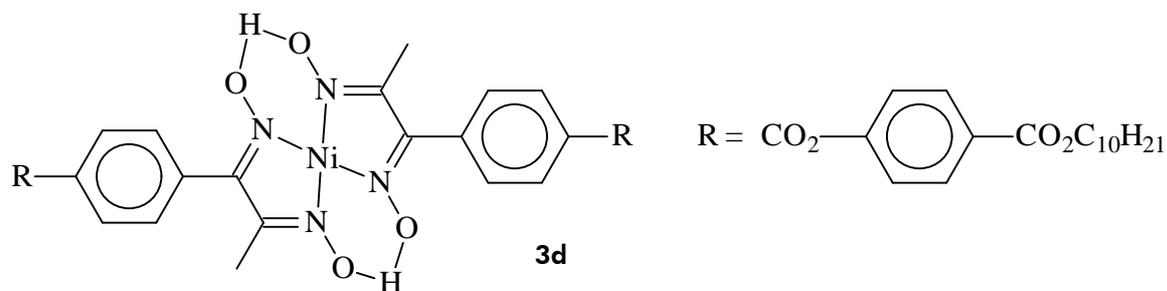


Abbildung 35: Nickelkomplex

Auch dieser Komplex weist bei 224 °C eine S_A Phase auf und wird bei 230 °C isotrop. Die Seitenkette hat in diesem Falle auf die Art der flüssigkristallinen Phase keinen Einfluß.

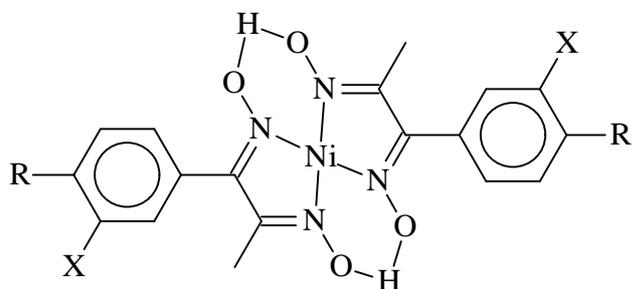
Es zeigte sich, daß modifizierte Phenylpropan-1,2-dioximliganden zu Komplexen mit den gewünschten flüssigkristallinen Eigenschaften führen.

2.8 Flüssigkristalline Eigenschaften

Nachfolgend sind die Phasenübergänge für die dargestellten flüssigkristallinen Komplexe noch einmal tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 1: Phasenübergänge der flüssigkristallinen Komplexe

Komplex	Schmelzpunkt	Klärpunkt
R = H ₁₇ C ₈ O	123,6	139,1
R = H ₂₁ C ₁₀ O	109,3	138,6
R = H ₂₁ C ₁₀ O X = Br	155,6	177
R = O ₂ C—  —OC ₁₀ H ₂₁	213	219
R = CO ₂ —  —CO ₂ C ₁₀ H ₂₁	224	230



Der Komplex mit der Octyloxygruppe hat im Vergleich mit dem Komplex mit der Decyloxygruppe einen höheren Schmelzpunkt. Dieses läßt sich darauf zurückführen, daß längere Ketten auf Grund ihrer größeren Flexibilität den Kristallverband stärker stören. Die Klärpunkte beider Komplexe sind jedoch sehr ähnlich. Das vollständige Verschwinden der Orientierung findet mit dem Bruch der Wechselwirkungen der Komplexgerüste untereinander statt. Da in beiden Fällen die Gerüste identisch sind, sollte dieses auch für deren intermolekulare Wechselwirkungen gelten. Im Vergleich dazu ist sowohl der Schmelzpunkt als auch der Klärpunkt des bromsubstituierten Komplexes höher. Häufig werden bei Flüssigkristallen die Schmelzpunkte durch halogen- oder nitrilsubstituierte Ringsysteme gesenkt [86]. Der Grund ist die Erniedrigung der Symmetrie. In dem bromsubstituierten Komplex ändert sich die Symmetrie im Vergleich zum unsubstituierten Komplex jedoch nicht. Der Schmelzpunkt wird durch die größere

Van der Waals Wechselwirkung und zusätzliche induzierte Dipole erhöht. Dieses ist vergleichbar mit 4-Bromtoluol (fest bei Raumtemperatur) und Toluol (flüssig).

Die Komplexe mit weiteren aromatischen Ringen schmelzen deutlich höher als die Verbindungen mit weniger Ringsystemen. Dieses Verhalten ist mit zusätzlicher Polarisierbarkeit vereinbar.

Alle Komplexe weisen die smektische A Phase auf. In dieser Phase sind die Moleküle parallel zueinander orientiert und in Schichten angeordnet. Die Anordnung in Schichten erklärt sich durch eine Assoziation der Komplexe. Die typischen Strukturmerkmale in Ni(II)-Dioximkomplexen im Festkörper sind durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Bis-dimethylglyoxim-nickel bekannt. Danach sind die Moleküle stapelweise angeordnet [40]. Eine solcher Aufbau sollte auch für die flüssigkristallinen Derivate naheliegend sein. Dafür spricht auch das Auftreten der S_A Phase in den dargestellten Komplexen.

Ein Vergleich mit alternativen discotischen Flüssigkristallen Bis-(1,2-bis-(3,4-di-n-alkoxyphenyl)ethandiondioximato)nickel(II) [87, 88, 89] bestätigt diese Annahme (Abb. 36).

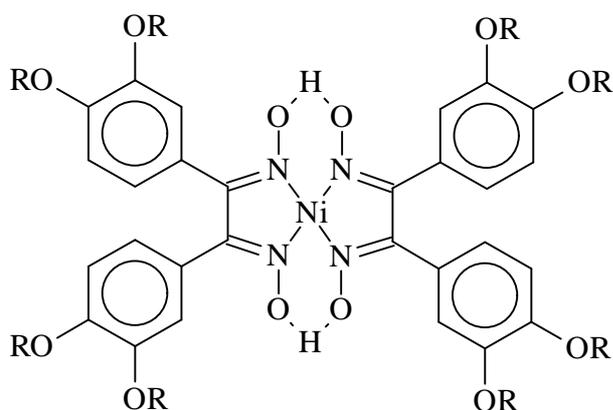


Abbildung 36: Discotischer Flüssigkristall mit D_{hd} Phase

Diese Komplexe bilden columnar discotische Mesophasen (D_{hd}) aus. In diesen sind die scheibenförmigen Moleküle zu Säulen angeordnet, die wiederum hexagonal gepackt sind. Die jetzt beobachteten S_A -Phasen weisen darauf hin, daß die Verbände dieser Packung mit der Stapelung in diskotischen Flüssigkristallen ähnlich sind.

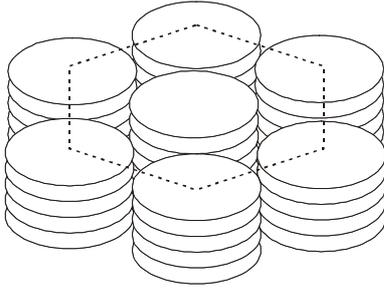


Abb. 37: Schematische Darstellung der columnar discotischen Mesophase (D_{hd})

Strukturell bekannte vergleichbare calamitische flüssigkristalline Komplexe sind die Aroylhydrazinderivate (Abb. 38) [90].

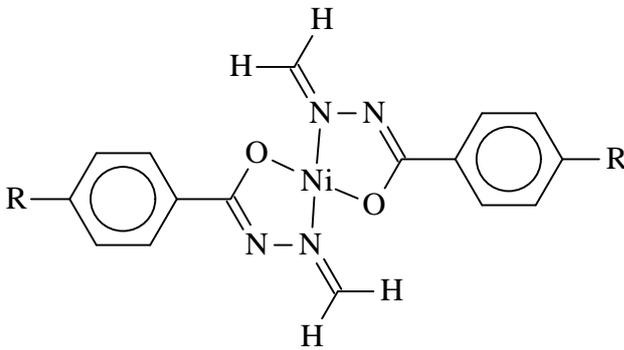


Abbildung 38: Aroylhydrazinatonicke(II) Komplex (R = Alkoxy)

Auch diese Verbindungen haben Nickel(II) als Zentralatom, welches mit zweizähligen Liganden Fünfringe bildet. Die Seitenkette ist über eine Etherfunktion an den aromatischen Ring gebunden. Die N-Methylen Gruppe verbreitert wie die OHO Brücke der Dioximkomplexe den zentralen Molekülteil. Die Phasensequenz für den Decyloxykomplex ist: 135 °C S_C 166 °C N 183,5 °C iso. Trotz struktureller Ähnlichkeit tritt keine S_A Phase auf. Dafür zeigt die Substanz aber eine nematische Phase. Die nematische Phase ist die am wenigsten geordnete flüssigkristalline Phase. Es tritt keine Positions- sondern nur eine Orientierungsordnung auf. Im Vergleich mit den Dioximkomplexen bedeutet das, daß keine analoge Assoziation des zentralen Teils des Moleküls vorliegt.

2.9 UV/VIS-Elektronenabsorptionsspektren der flüssigkristallinen Komplexe

Die Elektronenabsorptionsspektren der Nickelkomplexe wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die Lösungen der Komplexe sind stets gelb gefärbt, während die Komplexe als Kristall eine rote Farbe haben. In Abb. 39 sind die UV/VIS-Spektren des Bis-(4-de-

cyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II) im polykristallinen Zustand und in Lösung gegenübergestellt. Im Feststoff fällt die starke Absorption bei 552 nm (grün) auf, die für die Farbe des Komplexes verantwortlich ist (Komplementärfarbe: Purpur). Diese Absorptionsbande fehlt in der Lösung des Komplexes. Hier treten die Banden im blauvioletten Bereich des Spektrums in den Vordergrund, die als Komplementärfarbe Gelb ergeben. Das Spektrum des Komplexes in Methanol ist nahezu identisch mit dem Spektrum in Dichlormethan.

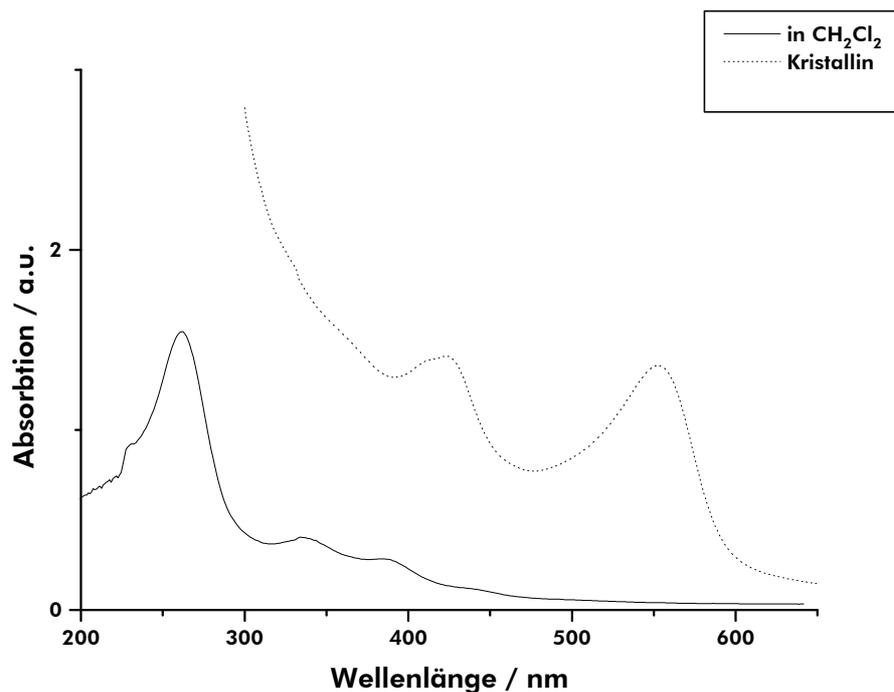


Abbildung 39: UV/VIS-Spektren (a.u. = Absorptionseinheit)

Die Ursache für den deutlichen Unterschied zwischen Feststoffspektrum und Lösungsspektrum ist mit einer Assoziation der Komplexe zu begründen [39, 91]. Der energieärmste Übergang bei 552 nm (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ für die Symmetrie D_{2h}) ist auf die vorgenannte Metall-Metall-Wechselwirkung zurückzuführen [92, 41].

In Tabelle 2 sind beispielhaft die gemessenen Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe Bis-(4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II) (1) und Bis-(3-brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II) (2) in Dichlormethanlösung zusammengefasst.

Tabelle 2: Daten der Lösungsspektren (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	
Komplex (1)	Komplex (2)
432,5 (900)	435,5 (1000)
383,5 (2050)	373,5 (2900)
333,5 (2950)	326,5 (3800)
261,5 (11200)	259,5 (16300)

Im Lösungsspektrum ist die langwellige Bande bei 432,5 nm bzw. 435,5 nm ($^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}$) gegenüber der Absorptionsbande bei 552 nm des Feststoffspektrums deutlich verschoben. Die grüne Absorptionsbande des Feststoffspektrums ist in der Lösung nicht mehr zu beobachten, was die Farbänderung von Rot nach Gelb zur Folge hat. Die Komplexe sind in Lösung nicht mehr assoziiert, so daß die Metall-Metall-Wechselwirkung aufgehoben wird.

Eine Schwächung der Assoziation läßt sich auch beim Erwärmen der Komplexe beobachten. Die rote Farbe der Festkörper hellt sich mit steigender Temperatur immer mehr auf und hat in der isotropen Schmelze eine gelbe Farbe angenommen. Dieser Farbwechsel ist reversibel. Der Grund für diesen thermochromen Effekt ist damit auf den Verlust einer intermolekularen Metall-Metall-Bindung bei steigender Temperatur zurückzuführen.

3 Experimenteller Teil

3.1.1 Analysen und Meßmethoden

Elementaranalysen: Die quantitative C-, H-, N-Bestimmung erfolgte im Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf dem Gerät AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard wurde Tetramethylsilan mit $\delta(\text{TMS}) = 0$ gesetzt. Alle Angaben der chemischen Verschiebung δ erfolgten in dimensionsloser Größe (ppm).

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 15 der Firma Perkin Elmer mit PC-Steuerung unter Verwendung der Software PECSS aufgenommen.

Polarisationsmikroskopie: Die Phasenübergangstemperaturen wurden mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (Mikroskop: Leitz SM Lux Pol) ermittelt. Die Proben wurden mittels eines heizstromstabilisierten Mettler Heiztisches FP5/52 temperiert.

3.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel:

Die folgenden Chemikalien wurden aus dem Fachhandel bezogen:

Fluka: Malonsäure, Undecanal, Natriumhydrid, Oxalsäurediethylester, Hydroxylammoniumchlorid, 4-Formylbenzoesäuremethylester, Malonsäuredimethylester, Bromdecan, Diacetyl, Lithiumbromid, Trimethylchlorsilan, Fumarsäurediethylester, Kupferacetat Monohydrat, 4-Hydroxypropiophenon, Thionylchlorid, 4-Hydroxybenzoesäureethylester, Chlorpropionsäuremethylester, Bromwasserstoffsäure (w (HBr) = 48 %), 4-Hydroxyphenylaceton, Benzylchlorid, Acetessigsäuremethylester, Aminobenzoesäureethylester, Dicyclohexylcarbodiimid, 4-Pyrrolidinopyridin, Bortrifluorid-Ethyletherat

Riedel-de Haën: Piperidin, Anisaldehyd, Natrium, Triethylamin, Fumarsäure, Brom, Natriumcarbonat Decahydrat, Natriumnitrit, Amidosulfonsäure, 4-Nitrobenzoylchlorid, Natriumacetat, Kupfersulfat Pentahydrat, Natriumsulfit, Nickelacetat Tetrahydrat, Kobaltchlorid Hexahydrat

Aldrich: Ioddecan, Dihydropyran, Trimethyliodsilan, Decanol, Palladium auf Aktivkohle (w (Pd) = 10 %), Paraformaldehyd

Eastman Kodac: p-Octyloxybenzaldehyd

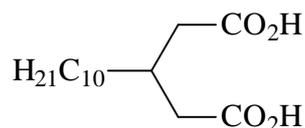
Die handelsüblichen Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden [80] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Zur dickschichtchromatographischen Trennung wurden Glasplatten mit 1 mm Gips-Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Fa. Merck) beschichtet. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet (Korngröße: 0,063- 0,2 mm). Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt.

3.2 Liganden mit einem Fünfring

3.2.1 3-Decylglutarsäure

Malonsäure (10,1 g, 97,2 mmol) und Undecanal (10 mL, 48,6 mmol) wurden mit Piperidin (500 mL) 19 h auf 100 °C erhitzt. Die nachfolgende Destillation im Vakuum lieferte nach einem geringen Vorlauf die Dicarbonsäure als farblose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit kristallisierte.

3-Decylglutarsäure:



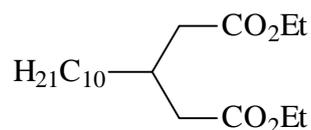
Ausb. 8,31 g (63 %), Sdp. 180 °C / 0,1 mbar

¹H-NMR (CDCl₃): 2,36 (m, 4 H, CH₂CO₂), 1,27 (m, 19 H, (CH₂)_nCH), 0,88 (t, 3 H, CH₃).

3.2.2 3-Decylglutarsäurediethylester

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Gasansatz, Gaseinleitrohr und Rückflußkühler wurde 3-Decylglutarsäure (8,3 g, 30 mmol) in 50 mL absolutem Ethanol gelöst. In die Lösung wurde 2 min Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es wurde 5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

3-Decylglutarsäurediethylester:



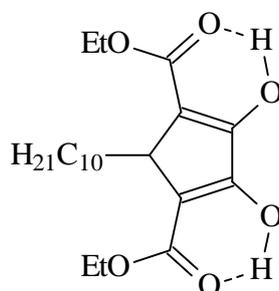
Ausb. 8,8 g (88 %), Sdp. 160 °C / 1 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,12 (q, $J = 7,1$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,32 (m, 4 H, CH_2CO_2), 1,24 (m, 25 H, $(\text{CH}_2)_n\text{CH}$, Ester- CH_3), 0,86 (t, $J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.2.3 Dieckmann Kondensation

Natriumhydrid (2,5 g, 105 mmol, mehrmals mit abs. Hexan gewaschen) wurde in 70 mL Hexan suspendiert und mit Oxalsäurediethylester (3,6 mL, 27 mmol) versetzt. 3-Decylglutarsäurediethylester (8,8 g, 27 mmol) in 20 ml Hexan wurde innerhalb 1 h zuge-
tropft. Anschließend wurde 19 h am Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf -20 °C abge-
kühlt und vorsichtig mit kalter verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Die Hexanphase wurde ab-
getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten or-
ganischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungs-
mittel am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

2-Decyl-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (Enolform):



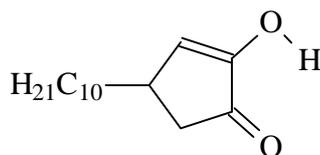
Ausb. 6,9 g (67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,33 (q, $^3J = 7,4$ Hz, 4 H, OCH_2), 3,57 (t, $^3J = 4,3$ Hz, 1 H, CH), 2,11 (m, 2 H, CHCH_2), 1,35 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1,26 (m, 16 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.2.4 Verseifung und Decarboxylierung

2-Decyl-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (6,9 g, 18 mmol) wurde in 50 mL verd. Schwefelsäure 19 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde viermal mit Ether extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

4-Decylcyclopentan-1,2-dion (Enolform):



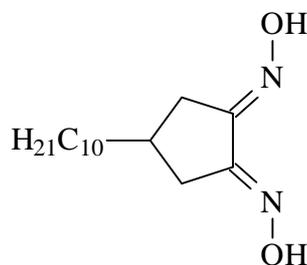
Ausb. 3,5 g (82 %), Sdp. 150 °C / 0,1 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,52 (d, $^3J = 2,9$ Hz, 1 H, C=CH), 2,62 (dd, $^2J = 19,2$ Hz, $^3J = 5,8$ Hz, 1 H, COCH), 2,43 (m, 1 H, CH), 2,06 (dd, $^2J = 19,2$ Hz, $^3J = 1,4$ Hz, 1H, COCH), 1,27 (m, 18 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.2.5 Darstellung des Dioxims

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin wurde aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (6,9 g, 100 mmol) und KOH (5,6 g, 100 mmol) in 100 mL Ethanol bereitet. Es wurde vom Kaliumchlorid abfiltriert und 4-Decylcyclopentan-1,2-dion (3,5 g, 15 mmol) zugefügt. Die Lösung wurde nach Zugabe eines Tropfens Essigsäure 30 min am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde nach mehreren Stunden bei -18 °C abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim:

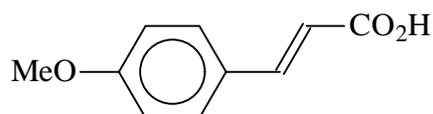


Ausb. 3,2 g (80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 2,89 (dd, $^2J = 17,6$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,14 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$, CH), 1,28 (m, 18 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.2.6 Knoevenagel Reaktion mit aromatischen Aldehyden

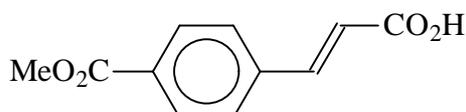
Malonsäure (24,8 g, 0,24 mol) wurde in 23 mL absolutem Pyridin gelöst und Anisaldehyd (25 mL, 0,21 mol) sowie Piperidin (1 mL, 10mmol) versetzt. Es wurde am Rückfluß auf 100 °C erhitzt, bis die CO_2 -Entwicklung beendet war (3 h). Nach dem Abkühlen wurde mit kalter verd. HCl versetzt und die Fällung im Kühlschrank vervollständigt. Es wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

4-Methoxyzimtsäure:

Ausb. 16,3 g (44 %) (Lit. [80] 50 %, Smp. 172 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,69 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 7,48 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,91 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,35 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 3,80 (s, 3 H, CH_3).

Analog wurde 4-Formylbenzoesäuremethylester (25 g, 0,15 mol) mit Malonsäure (15,9 g, 0,15 mol) in 15 mL Pyridin sowie 0,5 mL Piperidin umgesetzt.

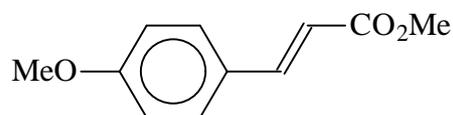
4-Methoxycarbonylzimtsäure:

Ausb. 23,8 g (77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,05 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,69 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 7,57 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,51 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 3,92 (s, 3 H, CH_3).

3.2.7 Veresterung der Zimtsäurederivate

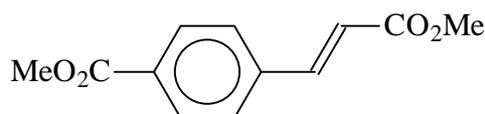
4-Methoxyzimtsäure (16,3 g, 0,09 mol) (4-Methoxycarbonylzimtsäure (23,8 g, 0,12 mol)) wurde in 20 mL abs. Methanol mit 2 mL konz. Schwefelsäure 5 h am Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es wurde mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 80 mL). Die organischen Phasen wurden mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert.

4-Methoxyzimtsäuremethylester:

Ausb. 15,6 g (89 %), Smp. 89 °C (Lit. [93] 90 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,63 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 7,44 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,87 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,29 (d, $^2J = 16$ Hz, 1 H, C=CH), 3,82 (s, 3 H, CH_3), 3,79 (s, 3 H, CH_3).

4-Methoxycarbonylzimtsäuremethylester:



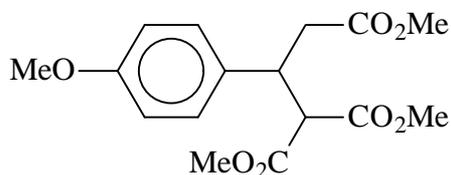
Ausb. 23 g (87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,14 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,74 (d, $^2J=16$ Hz, 1 H, C=CH), 7,61 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,54 (d, $^2J=16$ Hz, 1 H, C=CH), 3,92 (s, 3 H, CH_3), 3,82 (s, 3 H CH_3).

3.2.8 Michael Reaktion

Natriumhydrid (0,5 g, 21 mmol) wurde in Malonsäuredimethylester (16 mL, 0,14 mol) gelöst und mit 4-Methoxycarbonylzimtsäuremethylester (15,6 g, 0,08 mol) (4-Methoxycarbonylzimtsäuremethylester (23 g, 0,10 mol)) 19 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. HCl versetzt und mit Ether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abgedampft. Im Falle des Methyletherderivates wurde im Vakuum destilliert. Der niedrig siedende Vorlauf wurde verworfen.

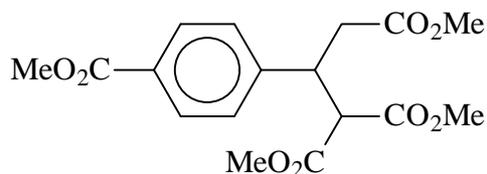
2-Methoxycarbonyl-3-(4-methoxyphenyl)pentandisäuredimethylester:



Ausb. 21,1 g, 81 %, Sdp. 130 °C / 0,1 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,13 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,77 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,89 (m, 1 H, Ar-CH), 3,72 (s, 6 H, CH_3), 3,66 (d, $^2J=10,3$ Hz, 1 H, CH), 3,46 (s, 6 H, CH_3), 2,70 (m, 2 H, CH_2).

2-Methoxycarbonyl-3-(4-methoxycarbonylphenyl)pentandisäuredimethylester:



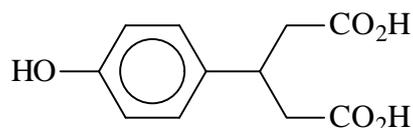
Ausb. 30,4 g (83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,93 (d, $^3J=8,2$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,31 (d, $^3J=8,2$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,91 (m, 1 H, Ar-CH), 3,87 (s, 3 H, CH_3), 3,74 (s, 3 H, CH_3), 3,72 (d, $^3J=10,2$ Hz, 1 H, CH), 3,47 (s, 6 H, CH_3), 2,70 (m, 2 H, CH_2).

3.2.9 Verseifung und Decarboxylierung zum Glutarsäurederivat

2-Methoxycarbonyl-3-(4-methoxyphenyl)pentandisäuredimethylester (21,1 g, 65 mmol) wurde mit KOH (24 g, 0,43 mol) in 100 mL Ethanol und 40 mL Wasser 4 h am Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wurde anschließend im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit 150 mL konz. Salzsäure* versetzt und 70 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether (5 x 80 mL) extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäure:



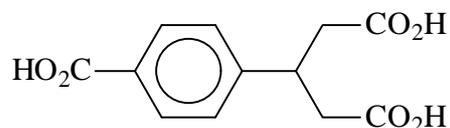
Ausb. 9,6 g (66 %).

¹H-NMR (CDCl₃): 7,09 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 6,73 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 3,58 (m, 1 H, CH), 2,67 (m, 4 H, CH₂).

* Mit verd. Schwefelsäure entstand 3-(4-Methoxyphenyl)-glutarsäure (¹H-NMR (CDCl₃): 3,76 (s, 3 H, CH₃)).

Analog wurde 2-Methoxycarbonyl-3-(4-methoxycarbonylphenyl)pentandisäuredimethylester (30,4 g, 86 mmol) mit KOH (40 g, 0,71 mol) in 150 mL Ethanol und 70 mL Wasser 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vakuum wurde mit 200 mL konz. HCl versetzt und 40 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Produkt mit Aceton ausgelaugt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

3-(4-Carboxyphenyl)glutarsäure:



Ausb. 9,8 g (45 %).

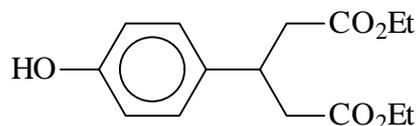
¹H-NMR (CDCl₃): 7,98 (d, ³J = 8,2 Hz, 2 H, Ar-H), 7,50 (d, ³J = 8,2 Hz, 2 H, Ar-H), 3,69 (m, 1 H, CH), 2,79 (m, 4 H, CH₂).

3.2.10 Veresterung der Arylglutarsäuren

3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäure (9,6 g, 43 mmol) (3-(4-Carboxyphenyl)-glutarsäure (9,8 g, 39 mmol)) wurde in 50 mL abs. Ethanol mit 5 mL konz. Schwefelsäure 19 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit

Eiswasser versetzt und mit Ether (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

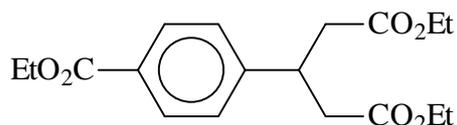
3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäurediethylester:



Ausb. 10,2 g (85 %), Sdp. 178°C / 0,1 mbar; das Produkt kristallisierte bei Zugabe eines Tropfens Chloroform aus.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,03 (d, ³J=8,5 Hz, 2 H, Ar-H), 6,62 (d, ³J=8,5 Hz, 2 H, Ar-H), 4,05 (q, ³J=7,1 Hz, 4 H, CO₂CH₂), 3,57 (m, 1 H, CH), 2,69 (dd, ²J=15,2 Hz, ³J=6,7 Hz, 2 H, CH₂), 2,59 (dd, ²J=15,2 Hz, ³J=8,6 Hz, 2 H, CH₂), 1,16 (t, ³J=7,1 Hz, 6 H, CH₃).

3-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-glutarsäurediethylester:



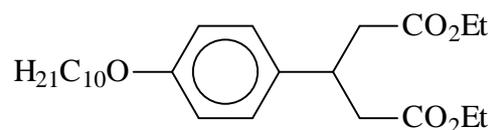
Ausb. 10,5 g (80 %), Sdp. 160 °C / 0,1 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,97 (d, ³J=8,4 Hz, 2 H, Ar-H), 7,30 (d, ³J=8,4 Hz, 2 H, Ar-H), 4,35 (q, ³J=7,1 Hz, 2 H, CH₂), 4,03 (q, ³J=7,2 Hz, 4 H, CH₂), 3,71 (m, 1 H, CH), 2,73 (dd, ²J=15,6 Hz, ³J=6,8 Hz, 2 H, CH₂), 2,63 (dd, ²J=15,6 Hz, ³J=8,3 Hz, 2 H, CH₂), 1,38 (t, ³J=7,1 Hz, 3 H, CH₃), 1,14 (t, ³J=7,2 Hz, 6 H, CH₃).

3.2.11 Veretherung des 3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäurediethylesters

Natrium (0,8 g, 35 mmol) wurde in 30 mL abs. Ethanol gelöst und β-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäurediethylester (7 g, 25 mmol) zugefügt. Nach Zugabe von Bromdecan (5,2 mL, 25 mmol) und Ioddecan (100 µL, 0,5 mmol) wurde 19 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es wurde mit Ether (2 x 50 mL) extrahiert mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der niedrig siedende Vorlauf wurde verworfen.

3-(4-Decyloxyphenyl)-glutarsäurediethylester:



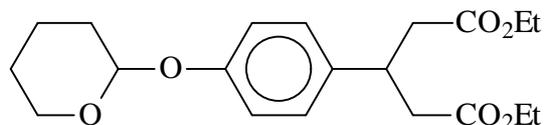
Ausb. 5,3 g (50 %), Sdp. 180 °C / 0,1 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,12 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 6,81 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 4,05 (q, ³J = 7,1 Hz, 4 H, CO₂CH₂), 3,91 (d, ³J = 6,6 Hz, 2 H, OCH₂), 3,59 (m, 1 H, CH), 2,69 (dd, ²J = 15,2 Hz, ³J = 6,7 Hz, 2 H, CH₂), 2,59 (dd, ²J = 15,2 Hz, ³J = 8,6 Hz, 2 H, CH₂), 1,76 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1,27 (m, 14 H, (CH₂)_n), 1,16 (t, ³J = 7,1 Hz, 6 H, CH₃), 0,88 (t, ³J = 6,7 Hz, 3 H, CH₃).

3.2.12 Schutz der phenolischen Hydroxygruppe als THP-Ether

3-(4-Hydroxyphenyl)-glutarsäurediethylester (3 g, 11 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und Dihydropyran (3 mL, 33 mmol) zugefügt. Nach Zugabe von Trimethyliodsilan (100 µL) wurde 19 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt.

3-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]pentandisäurediethylester:



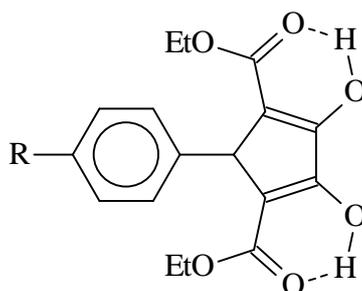
Ausb. 3,8 g (97 %).

¹H-NMR (CDCl₃): 7,13 (d, ³J = 8,7 Hz, 2 H, Ar-H), 6,98 (d, ³J = 8,7 Hz, 2 H, Ar-H), 5,37 (m, 1 H, OCHO), 4,04 (q, ³J = 7,1 Hz, 4 H, CO₂CH₂), 3,89 (m, 2 H, OCH₂), 3,60 (m, 1 H, CH), 2,69 (dd, ²J = 15,2 Hz, ³J = 6,7 Hz, 2 H, CH₂), 2,59 (dd, ²J = 15,2 Hz, ³J = 8,6 Hz, 2 H, CH₂), 1,55-1,91 (m, 6 H, Ring-CH₂), 1,15 (t, ³J = 7,1 Hz, 6 H, CH₃).

3.2.13 Dieckmann Kondensation der Arylglutarsäurederivate

Allgemeine Synthesevorschrift

Natriumhydrid (mehrmals mit abs. Hexan gewaschen) wurde in 30 mL THF suspendiert und mit Oxalsäurediethylester versetzt. 3-Arylglutarsäurediethylester in 20 ml THF wurde innerhalb 1 h zugetropft. Anschließend wurde 2 h am Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf -20 °C abgekühlt und vorsichtig mit kalter verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Es wurde mit Essigsäureethylester (3 x 50 mL) extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.



2-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (Enolform, $R = CO_2Et$):

3-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-glutarsäurediethylester (5 g, 14,9 mmol), Oxalsäurediethylester (2 mL, 14,9 mmol) und Natriumhydrid (0,81 g, 33,8 mmol) ergaben einen gelben Feststoff.

Ausb. 3,9 g (67 %), Smp. 127 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,92 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,18 (d $^3J = 8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,52 (s, 1 H, CH), 4,37 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 H, CO_2CH_2), 4,10 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 4 H, CO_2CH_2), 1,40 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3), 1,07 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

2-(4-Decyloxyphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (Enolform, $R = OC_{10}H_{21}$):

3-(4-Decyloxyphenyl)-glutarsäurediethylester (5,3 g, 12,6 mmol), Oxalsäurediethylester (1,7 mL, 12,6 mmol) und Natriumhydrid (0,73 g, 30,4 mmol) ergaben einen gelben Feststoff.

Ausb. 3,8 g (64 %).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,00 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,58 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,43 (s, 1 H, CH), 4,10 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 4 H, CO_2CH_2), 3,91 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,76 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2$), 1,28 (m, 14 H, $(CH_2)_n$), 1,11 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, CH_3), 0,89 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

2-(4-Hydroxyphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (Enolform, $R = OH$):

3-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]pentandisäurediethylester (3,8 g, 10,4 mmol), Oxalsäurediethylester (1,4 mL, 10,4 mmol) und Natriumhydrid (1 g, 42 mmol) ergaben einen gelben Feststoff.

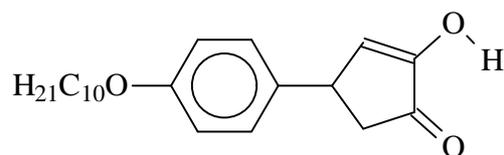
Ausb. 1,8 g (52 %), Smp. 200 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): 6,98 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,51 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,42 (s, 1 H, CH), 4,11 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 4 H, CO_2CH_2), 1,11 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

3.2.14 Verseifung und Decarboxylierung

2-(4-Decyloxyphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (3 g, 6,3 mmol) wurde in 50 mL verd. Schwefelsäure 19 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dion (Enolform):

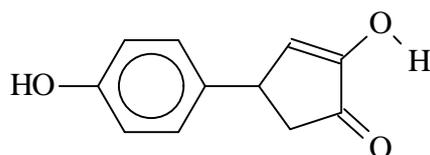


Ausb. 1,4 g (67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,09 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,86 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,55 (d, $^3J=2,3$ Hz, 1 H, C=CH), 3,98 (m, 1 H, Ph-CH), 3,94 (t, $^3J=6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,97 (dd, $^2J=19,4$ Hz, $^3J=6,3$ Hz, 1 H, COCH), 2,31 (dd, $^2J=19,4$ Hz, $^3J=1,8$ Hz, 1 H, COCH), 1,78 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

2-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (0,5 g, 1,3 mmol) bzw. 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,5-dioxocyclopentan-1,3-dicarbonsäurediethylester (0,5 g, 1,5 mmol) wurden in 10 mL Essigsäure mit 250 μL verd. Schwefelsäure 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether (50 mL) versetzt und mit verd. NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand am Ölpumpenvakuum getrocknet.

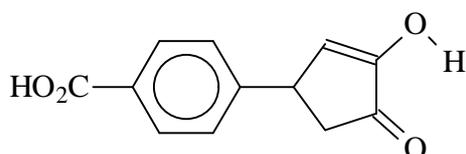
4-(4-Hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dion (Enolform):



Ausb. 0,16 g (56 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 7,09 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,86 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,45 (d, $^3J=2,1$ Hz, 1 H, C=CH), 3,96 (m, 1 H, Ph-CH), 2,97 (dd, $^2J=19,0$ Hz, $^3J=6,5$ Hz, 1 H, COCH), 2,14 (dd, $^2J=19,0$ Hz, $^3J=2,0$ Hz, 1 H, COCH).

4-(3,4-Dioxocyclopentyl)benzoesäure (Enolform):

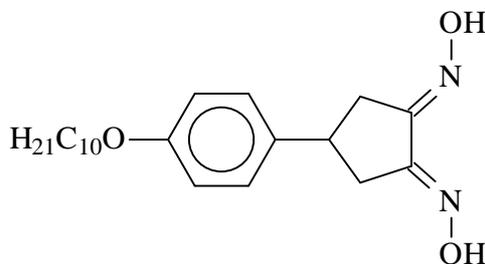


$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,96 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,22 (d $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,55 (d, $^3J=2,1$ Hz, 1 H, C=CH), 4,38 (m, 1 H, Ph-CH), 3,42 (dd, $^2J=18,5$ Hz, $^3J=6,3$ Hz, 1 H, COCH), 2,88 (dd, $^2J=18,5$ Hz, $^3J=1,8$ Hz, 1 H, COCH).

3.2.15 (4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-diondioxim

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin wurde aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (1,4 g, 20 mmol) und KOH (1,1 g, 20 mmol) in 50 mL Ethanol bereitet. Es wurde vom Kaliumchlorid abfiltriert und 4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dion (1,4 g, 4,2 mmol) zugefügt. Die Mischung wurde 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf 10 mL eingengt. Das Produkt kristallisierte im Eisfach aus. Es wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-diondioxim:



Ausb. 1,2 g (79 %).

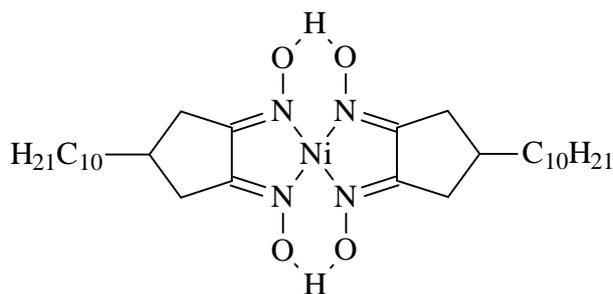
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,14 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,83 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,92 (t, $^3J=6,4$ Hz, 2 H, OCH_2), 3,16 (dd, $^3J=8,2$ Hz, $^2J=17,6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,65 (m, 1 H, CH), 2,54 (dd, $^3J=8,1$ Hz, $^2J=17,6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,74 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.3 Darstellung der untersuchten Komplexe

3.3.1 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)

4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim (1 g, 3,7 mmol) und Nickelacetat (0,46 g, 1,9 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der feste Rückstand in Chloroform gelöst, zur Abtrennung von ionischen Bestandteilen mit Wasser gewaschen und die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet. Zur Produktreinigung wurde das Chloroform mittels Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittelgemisch CHCl_3 / Ethanol / NH_3 konz. (50:2:0,5)). Die rote Fraktion wurde mit Aceton eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus Ethanol / Dichlormethan kristallisiert.

Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II):



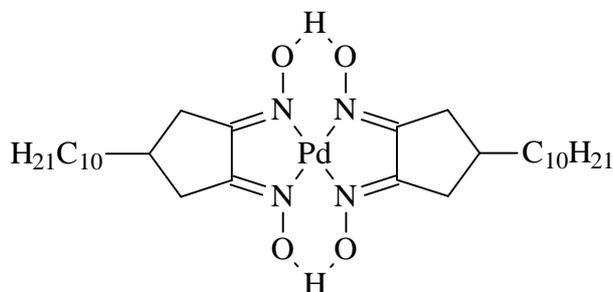
Ausbeute: 0,8 g (72 %), Smp. 196 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,72 (dd, $^3J=7,9$ Hz, $^2J=18,9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,48 (m, 2 H, CH), 2,05 (dd, $^3J=7,7$ Hz, $^2J=18,9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,44 (m, 4 H, CHCH_2), 1,27 (m, 32 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,5$ Hz, 6 H, CH_3).

3.3.2 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)palladium(II)

4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim (0,05 g, 0,18 mmol) und PdCODCl_2 (0,027 g, 0,09 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand dickschichtchromatographisch (Laufmittel Aceton / Hexan (1:2)) aufgearbeitet. Es resultierte ein gelber Feststoff.

Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)palladium(II)



Ausbeute: 0,04 g (67 %), Smp. 213 °C.

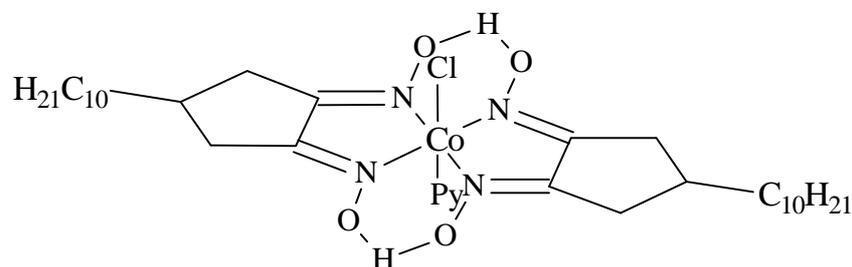
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,97 (dd, $^3J=7,8$ Hz, $^2J=19,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,59 (m, 2 H, CH), 2,05 (dd, $^3J=8,3$ Hz, $^2J=19,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,48 (m, 4 H, CHCH_2), 1,28 (m, 32 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

3.3.3 Chloropyridinbis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)cobalt(III)

Zu einer heißen alkoholischen Lösung von 4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim (0,2 g, 0,75 mmol) und Kobaltchlorid (Hexahydrat) (0,09 g, 0,38 mmol) wurde Pyridin (60 μL , 0,74 mmol) hinzugefügt. Durch die Lösung wurde 30 min Luft geblasen. Das Rohprodukt wurde nach Zugabe von wenig Wasser abfiltriert und getrocknet. Die Reinigung des

Produktes erfolgte dickschichtchromatographisch (Laufmittel Aceton / Hexan (1:2)). Das Produkt war ein brauner Feststoff.

Chloropyridinbis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)cobalt(III):



Ausbeute: 0,18 g (67 %), Smp. 215 °C (Zers.).

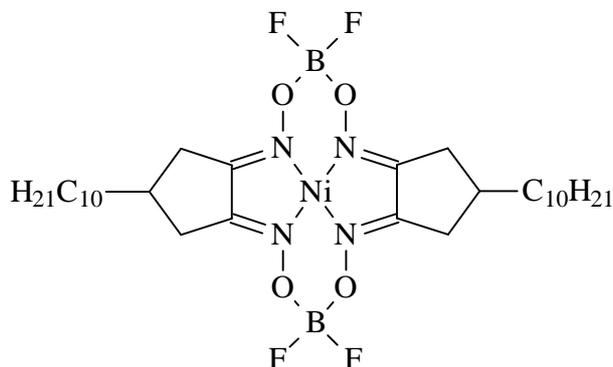
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,27 (d, $^3J=5,4$ Hz, 2 H, Py-H), 7,75 (m, 1 H, Py-H), 7,27 (m, 2 H*, Py-H), 3,18 (dd, $^3J=7,9$ Hz, $^2J=18,3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,98 (dd, $^3J=7,2$ Hz, $^2J=17,8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,66 (m, 1 H, CH), 2,55 (dd, 7,5 Hz, $^2J=17,8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,45 (m, 1 H, CH), 2,30 (dd, $^3J=7,8$ Hz, $^2J=18,3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,20-1,50 (m, 36 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J=6,2$ Hz, 6 H, CH_3).

*Das Signal fällt mit dem Lösungsmittelsignal zusammen.

3.3.4 Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) B_2F_4

Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) (0,1 g, 0,17 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan (10 mL) gelöst und Bortrifluoridetherat (100 μL , 80 mmol) zugegeben. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel zur Produktabtrennung abdestilliert und der feste Rückstand zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert.

Bis-(4-decylcyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) B_2F_4 :



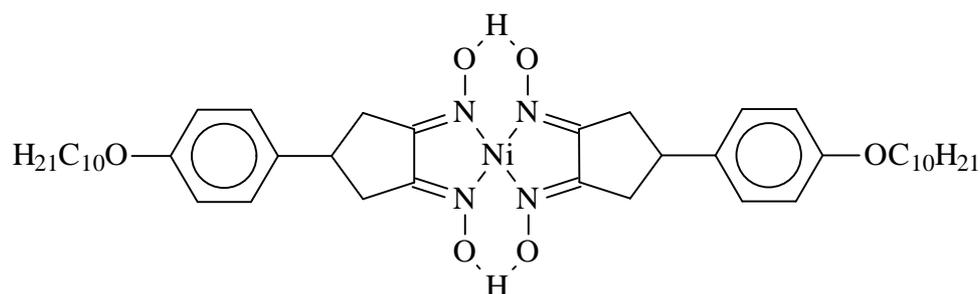
Ausbeute: 0,08 g (69 %), gelbe Kristalle, Smp. >250 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,92 (dd, $^3J=7,7$ Hz, $^2J=20,4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,69 (m, 2 H, CH), 2,28 (dd, $^3J=7,5$ Hz, $^2J=20,4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,26-1,60 (m, 36 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,8$ Hz, 6 H, CH_3).

3.3.5 Bis-(4-(4-decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)

4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioxim (0,1 g, 0,28 mmol) und Nickelacetat (0,035 g, 0,14 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Danach wurde der Alkohol zur Produktabtrennung abdestilliert, der feste Rückstand in Dichlormethan gelöst, zur Abtrennung von Nickelsalzen mit Wasser gewaschen und die Dichlormethanlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen von Dichlormethan hinterblieb das Produkt als roter Feststoff.

Bis(4-(4-decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioxim)nickel(II):



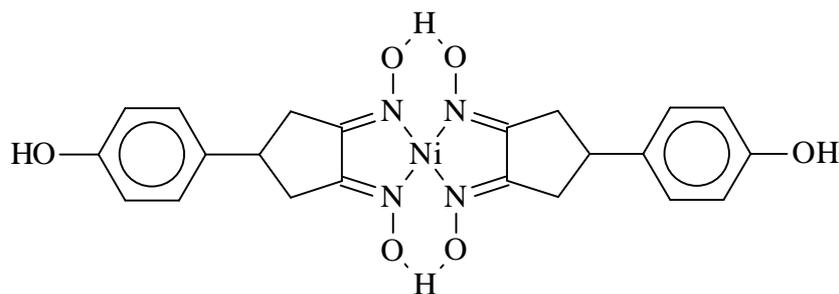
Ausbeute: 0,09 g (83 %), Smp. 208 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,11 (d, $^3J=8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,86 (d, $^3J=8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 3,94 (t, $^3J=6,4$ Hz, 4 H, OCH_2), 3,16 (dd, $^3J=8,2$ Hz, $^2J=17,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,66 (m, 2 H, CH), 2,53 (dd, $^3J=7,1$ Hz, $^2J=17,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 1,73 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,28 (m, 28 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J=6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

3.3.6 Bis-(4-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) und Bis-(4-(4-hydroxycarbonylphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)

Es wurde jeweils eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,28 g, 4 mmol) und KOH (0,22 g, 4 mmol) in 20 mL Ethanol bereitet. Das gebildete Kaliumchlorid wurde abfiltriert und dem jeweiligen Filtrat 4-(4-Hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dion (0,16 g, 0,84 mmol) beziehungsweise 4-(3,4-Dioxocyclopentyl)benzoesäure (0,12 g, 0,55 mmol) zugefügt. Nach Zugabe der äquimolaren Stoffmenge an Nickelacetat (105 mg bzw. 68 mg) wurde die Reaktionslösung 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf 10 mL eingengt. Die gebildeten Komplexe wurden abzentrifugiert und getrocknet.

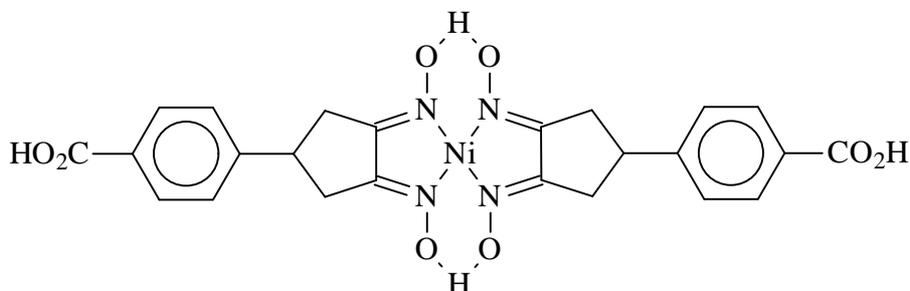
Bis-(4-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II):



Ausbeute: 0,16 g (77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton): 7,10 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,86 (d, $^3J = 8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 3,16 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2,66 (m, 2 H, CH), 2,53 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$).

Bis-(4-(4-hydroxycarbonylphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II):

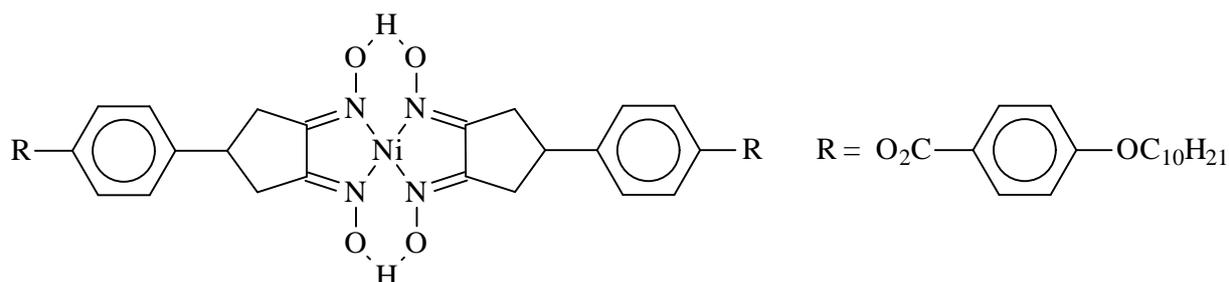


Ausbeute: 0,11 g (72 %).

3.3.7 Bis-(4-(4-(4-decyloxyphenylcarboxy)phenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II)

Zu einer Lösung von Bis-(4-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II) (0,16 g, 0,32 mmol) in Ether (50 mL) wurden 4-Decyloxybenzoesäure (0,18 g, 65 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimid (0,2 g, 1 mmol) gegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze des Katalysators 4-Pyrrolidinopyridin wurde die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß daran wurde überschüssiges DCC mit wenig Wasser hydrolysiert. Der farblose Dicyclohexylharnstoff wurde durch Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat dickschichtchromatographisch mit dem Laufmittel Aceton / Hexan 1 : 2 aufgetrennt. Es resultierte ein roter Feststoff.

Bis-(4-(4-(4-decyloxyphenylcarboxy)phenyl)-cyclopentan-1,2-dioximato)nickel(II):



Ausbeute: 0,20 g (61 %), Smp. 248 °C.

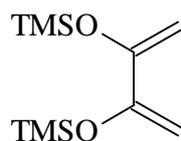
¹H-NMR (CDCl₃): 8,06 (d, ³J=8,9 Hz, 4 H, Ar-H), 7,11 (d, ³J=8,7 Hz, 4 H, Ar-H), 6,94 (d, ³J=8,9 Hz, 4 H, Ar-H), 6,86 (d, ³J=8,7 Hz, 4 H, Ar-H), 4,03 (t, ³J=6,6 Hz, 4 H, OCH₂), 3,16 (dd, ³J=8,2 Hz, ²J=17,5 Hz, 4 H, CH₂C=N), 2,66 (m, 2 H, CH), 2,53 (dd, ³J=7,1 Hz, ²J=17,5 Hz, 4 H, CH₂C=N), 1,78 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂), 1,29 (m, 28 H, (CH₂)_n), 0,88 (t, ³J=6,6 Hz, 6 H, CH₃).

3.4 Liganden mit einem Sechsring

3.4.1 Darstellung des Dienderivats 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien [94]

In einem 500 mL Einhalskolben mit Gasansatz wurde wasserfreies Lithiumbromid (30 g, 0,35 mol) in 120 mL absolutem THF gelöst. Die Salzlösung wurde auf -15 °C abgekühlt und mit Trimethylchlorsilan (36 mL, 0,29 mol), Diacetyl (8,6 mL, 0,1 mol), Triethylamin (40 mL, 0,29 mol) vereinigt. Danach wurde die Reaktionslösung 1 h bei -15 °C gerührt, dann für 48 h auf 40 °C erwärmt und nach dem Erkalten 120 mL absolutes Hexan zugegeben. Die dadurch ausgefallenen Salze wurden unter Schutzgas über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum von den Lösungsmitteln befreit und das Produkt danach durch Vakuumdestillation abgetrennt.

2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien:



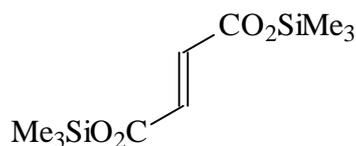
Ausb. 13 g (56 %), Sdp. 50 °C / 1 mbar (Lit. [94] Sdp. 84-86 °C / 8 mmHg).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,84 (s, 2 H, C=CH₂), 4,34 (s, 2 H, C=CH₂), 0,23 (s, 18 H, TMSO).

3.4.2 Darstellung des geschützten Dienophils Fumarsäure-bis(trimethylsilylester)

Fumarsäure (5 g, 43 mmol) und Trimethylchlorsilan (11 mL, 87 mmol) wurden in 50 mL Ether gelöst und mit Pyridin (6,9 mL, 85 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, über eine Umkehrfritte filtriert, der Ether abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Produkt kristallisierte nach Abkühlen des Destillats aus.

Fumarsäure-bis(trimethylsilylester):



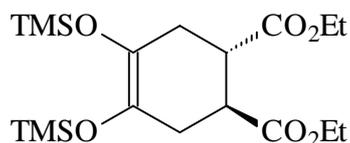
Ausb. 9,8 g (88%), Sdp. 70°C / 1 mbar, Smp. 40 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): 6,74 (s, 2 H, HC=CH), 0,33 (s, 18 H, SiMe₃).

3.4.3 Darstellung der funktionellen Sechsringe

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (8 mL, 30 mmol) und Fumarsäurediethylester (4,9 mL, 30 mmol) wurden 19 h am Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation abgetrennt.

4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurediethylester:

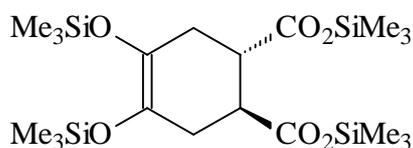


Ausb. 10 g (83 %), Sdp. 120 °C / 0,1 mbar, Lit. [70] Sdp. 145 °C / 0,02 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): 4,11 (q, ³J = 7,1 Hz, 4 H, CO₂CH₂), 2,91 (m, 2 H, CH), 2,32 (m, 4 H, CH₂), 1,22 (t, ³J = 7,1 Hz, 6 H, CH₃), 0,13 (s, 18 H, SiMe₃).

Analog wurden 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (3,45 mL, 13 mmol) und Fumarsäure-bis(trimethylsilylester) (3,45 g, 13 mmol) umgesetzt und das Produkt abgetrennt.

4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurebis(trimethylsilylester):



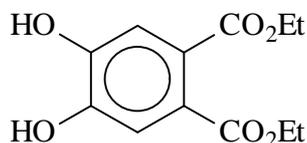
Ausb. 5,76 g (90 %), Sdp. 117 °C / 0,1 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,90 (m, 2 H, CH), 2,34 (m, 4 H, CH_2), 0,27 (s, 18 H, CO_2SiMe_3), 0,16 (s, 18 H, OSiMe_3).

3.4.4 Oxidation mit Kupferacetat

4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurediethylester (1 g, 2 mmol) und Kupfer(II)acetat Monohydrat (0,8 g, 4 mmol) wurden in 5 mL halbkonzentrierter Essigsäure 1 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung erfolgte der Zusatz von 20 mL Ether. Zur Produktabtrennung wurde das rotbraune Kupfer(I)oxid über Celite abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Ether gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

4,5-Dihydroxyphthalsäurediethylester:



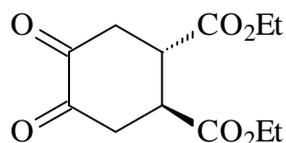
Ausb. 0,25 g (49 % bezogen auf das Diels Alder Produkt; 98 % bez. Kupfersalz), Sdp. 160 °C / 0,1 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,19 (s, 2 H, Ar-H), 4,30 (q, $^3J=7,1$ Hz, 4 H, CO_2CH_2), 1,32 (t, $^3J=7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

3.4.5 Oxidation mit Brom

Eine Lösung von Brom (0,4 g, 5 mmol) in 10 mL Tetrachlormethan wurde zu 4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurediethylester (1 g, 2 mmol) getropft. Nach 5 min wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt, wobei das Produkt hinterblieb.

1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester:

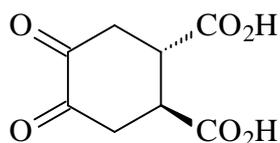


Ausb. 0,5 g (98 %), Keto- Enolform* (2 : 1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,07* (d, $^3J=4,2$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,18 (m, 4 H, CO_2CH_2), 2,04 - 3,35 (m, 6 H, Ring-H), 1,26 (m, 6 H, CH_3).

4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurebis(trimethylsilylester) (3 g, 6 mmol) wurde analog mit Brom (1 g, 6 mmol) umgesetzt und das Produkt wäßrig aufgearbeitet.

1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäure:



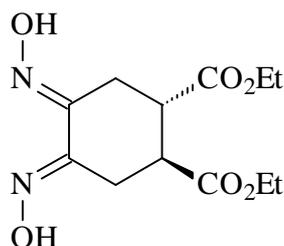
Ausb. 1,2 g (98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,28 (m, 2 H, CHCO_2), 2,30 - 2,59 (m, 4 H, CH_2).

3.4.6 Darstellung des Dioxims

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin wurde aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,3 g, 4,3 mmol) und KOH (0,24 g, 4,3 mmol) in 20 mL Ethanol bereitet. Das Kaliumchlorid wurde abfiltriert und 1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester (0,5 g, 2 mmol) zugefügt. Die Lösung wurde 5 min zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser (20 mL) versetzt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

1,2-Cyclohexandiondioxim-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester:

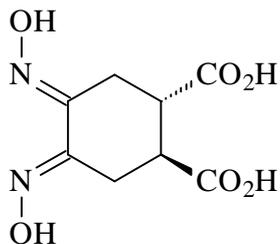


Ausb. 0,4 g (72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,12 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 4 H, CO_2CH_2), 3,39 (m, 2 H, CHCO_2), 3,02 (m, 4 H, CH_2), 1,23 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäure (0,5 g, 2,5 mmol) wurde mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,4 g, 5,8 mmol) und KOH (0,32 g, 5,7 mmol)) 5 min am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde stark eingengt und mit Ether (20 mL) versetzt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

1,2-Cyclohexandiondioxim-trans-4,5-dicarbonsäure:



Ausb. 0,34 g (59 %).

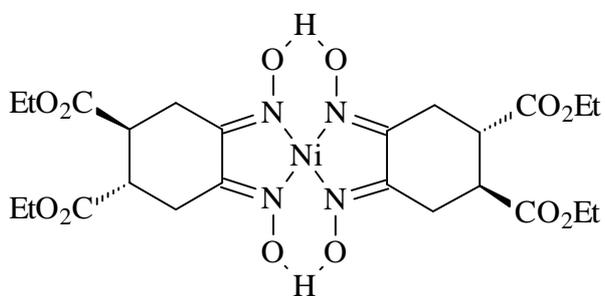
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 3,39 (m, 2 H, CHCO_2), 3,00 (m, 4 H, CH_2).

3.5 Komplexe mit einem Sechsring

3.5.1 Bis(cyclohexan-*trans*-4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioxim)nickel(II)

1,2-Cyclohexandiondioxim-*trans*-4,5-dicarbonsäurediethylester (0,1 g, 0,35 mmol) und Nickelacetat (0,044 g, 0,18 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Danach wurde der Alkohol zur Produktabtrennung abdestilliert, der feste Rückstand in Dichlormethan gelöst und zur Abtrennung ionischer Bestandteile mit Wasser gewaschen. Die Dichlormethanlösung wurde über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb das Produkt als roter Feststoff.

Bis(cyclohexan-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioxim)nickel(II):



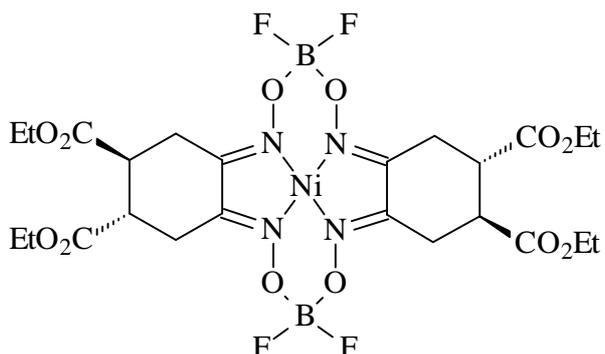
Ausbeute: 0,89 g (81 %), Smp. 205 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,18 (q, $^3J = 6,9$ Hz, 8 H, CO_2CH_2), 3,39 (m, 4 H, CHCO_2), 3,01 (m, 8 H, CH_2), 1,28 (t, $^3J = 6,9$ Hz, 12 H, CH_3).

3.5.2 Bis(cyclohexan-*trans*-4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioximato)nickel(II) B_2F_4

Bis(cyclohexan-*trans*-4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioximato)nickel(II) (0,1 g, 0,16 mmol) wurde in trockenem Chloroform (10 mL) gelöst und Bortrifluorid-Ethyletherat (250 μL , 2 mmol) zugefügt. Nach 1 h wurde zur Produktabtrennung das Lösungsmittel abdestilliert und zur Reinigung der resultierenden gelben Kristalle aus Aceton umkristallisiert.

Bis(cyclohexan-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester-1,2-dioximato)nickel(II) B_2F_4 :



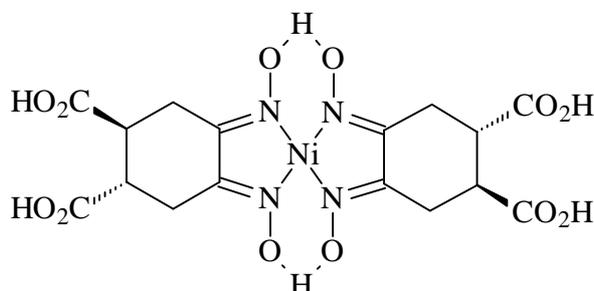
Ausbeute: 0,09 g (78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton): 4,18 (q, $^3J = 6,9$ Hz, 8 H, CO_2CH_2), 3,39 (m, 4 H, CHCO_2), 3,01 (m, 8 H, CH_2), 1,28 (t, $^3J = 6,9$ Hz, 12 H, CH_3).

3.5.3 Bis(cyclohexan-*trans*-4,5-dicarbonsäure-1,2-dioximato)nickel(II)

1,2-Cyclohexandiondioxim-*trans*-4,5-dicarbonsäure (0,1 g, 0,43 mmol) wurde in Methanol (20 mL) mit Nickelacetat Tetrahydrat (0,054 g, 0,22 mmol) 5 h in der Siedehitze umgesetzt. Zur Produktabtrennung wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung aufgelöst und durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure wieder ausgefällt. Der erhaltene rote Komplex wurde abzentrifugiert und getrocknet.

*Bis(cyclohexan-*trans*-4,5-dicarbonsäure-1,2-dioximato)nickel(II)*:



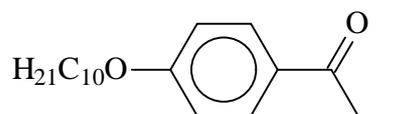
Ausbeute: 0,05 g (45 %).

3.6 Modifizierung von Phenylpropan-1,2-diondioxim

3.6.1 4-Decyloxypropiophenon

Natrium (0,8 g, 34,8 mmol) wurde mit Methanol (20 mL) zu NaOMe umgesetzt und 4-Hydroxypropiophenon (5 g, 33,3 mmol) hinzugefügt. Die entstandene Phenolatlösung wurde mit Bromdecan (6,8 mL, 32,9 mmol) und Ioddecan (100 μL , 0,5 mmol) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wurde anschließend abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt. Das Produkt wurde mit Ether extrahiert, das Extrakt mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das feste Produkt aus Hexan umkristallisiert.

4-Decyloxypropiophenon:



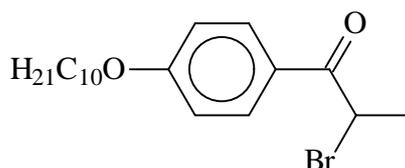
Ausbeute: 7,6 g (79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,95 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,92 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,02 (t, $^3J=6,6$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,95 (q, $^3J=7,3$ Hz, 2 H, COCH_2), 1,65 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 1,22 (t, $^3J=7,3$ Hz, 3 H, COCH_2CH_3), 0,89 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.2 2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on

4-Decyloxypropiophenon (1 g, 3,4 mmol) wurde in Dichlormethan (20 mL) gelöst und portionsweise mit einer Lösung von Brom (0,56 g, 3,5 mmol Br_2) in Dichlormethan umgesetzt. Nach 5 min wurde das Lösungsmittel abdestilliert wobei das Produkt hinterblieb.

2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on:



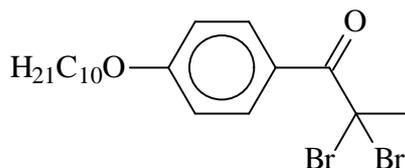
Ausbeute: 1,24 g (98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,99 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,93 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 5,26 (q, $^3J=6,6$ Hz, 1 H, CHBr), 4,02 (t, $^3J=6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,87 (d, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, COCHBrCH_3), 1,80 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,27 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.3 Bromierung von 2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on

2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on (0,31 g, 0,84 mmol) wurde in Chloroform (10 mL) gelöst und in der Siedehitze portionsweise mit einer Lösung von Brom (0,16 g, 1 mmol) in Chloroform umgesetzt. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde dickschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel Dichlormethan / Hexan (1:1)). Die Fraktion mit dem höchsten R_f Wert war das Produkt. Weitere Fraktionen waren Edukt und durch Etherspaltung entstandene Phenolderivate.

2,2-Dibrom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on:

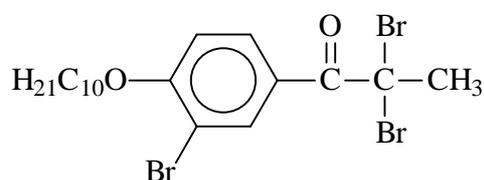


Ausbeute: 0,2 g (53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,42 (d, $^3J = 9,0$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,93 (d, $^3J = 9,0$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,05 (t, $^3J = 6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,75 (s, 3 H, CH_3), 1,82 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

2-Brom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on (0,53 g, 1,4 mmol) wurde in Thionylchlorid (10 mL) gelöst und nach Zugabe von Brom (0,5 g, 3,1 mmol) 3 h unter Rückfluß von Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Das Thionylchlorid wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert und das entstandene Rohprodukt dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel Dichlormethan / Hexan (1:3)). Das Hauptprodukt war die Fraktion mit dem höchsten R_f -Wert.

2,2-Dibrom-1-(3-brom-4-decyloxyphenyl)propan-1-on:



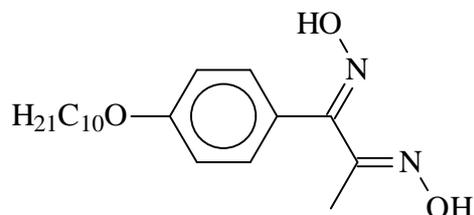
Ausbeute: 0,43 g (57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,59 (d, $^4J = 2,3$ Hz, 1 H, Ar-H), 8,42 (dd, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 2,3$ Hz, 1 H, Ar-H), 6,90 (d, $^3J = 8,8$ Hz, 1 H, Ar-H), 4,11 (t, $^3J = 6,4$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,73 (s, 3 H, CH_3), 1,87 (m, 2 H, CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.4 4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim

2,2-Dibrom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on (0,1 g, 0,22 mmol) wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid (0,1 g, 1,4 mmol) und Natriumcarbonat Decahydrat (0,6 g, 2,1 mmol) in Ethanol (10 mL) und Wasser (5 mL) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Dioxim abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde aus Methanol umkristallisiert.

4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim:

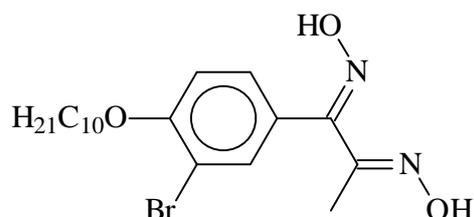


Ausbeute: 0,06 g (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,35 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,95 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,99 (t, $^3J = 6,2$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,04 (s, 3 H, CH_3CN), 1,79 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Zu einer Lösung von 2,2-Dibrom-1-(3-brom-4-decyloxyphenyl)propan-1-on (0,25 g, 0,48 mmol) in wäßrigem Ethanol wurden Hydroxylammoniumchlorid (0,2 g, 2,9 mmol) und Natriumcarbonat (1,1 g, 3,8 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluß der Lösungsmittel erhitzt. Das entstandene Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung des Dioxims wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

3-Brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim:



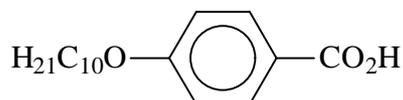
Ausbeute: 0,16 g (81 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,61 (s, 1 H Ar-H), 7,30 (d, $^3J=8,6$ Hz, 1 H, Ar-H), 6,90 (d, $^3J=8,6$ Hz, 1 H, Ar-H), 4,06 (t, $^3J=6,4$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,04 (s, 3 H, CH_3), 1,85 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.5 4-Decyloxybenzoesäure

Natrium (3,5 g, 0,15 mol) wurde mit wasserfreiem Methanol (100 mL) zu Natriummethanolat umgesetzt und 4-Hydroxybenzoesäureethylester (20 g, 0,12 mol) zugefügt. Danach erfolgte die Zugabe von Bromdecan (25 mL, 0,12 mol) und Ioddecan (100 μL , 0,5 mmol) mit nachfolgendem Erhitzen der Reaktionslösung über 19 h. Zur Verseifung des Esters wurden Kaliumhydroxid (20 g, 0,36 mol) und Wasser (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung in kalte verd. Salzsäure (200 mL) gegossen und 30 min gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit verd. Salzsäure gewaschen. Zur Reinigung des Produktes wurde aus Eisessig umkristallisiert.

4-Decyloxybenzoesäure:



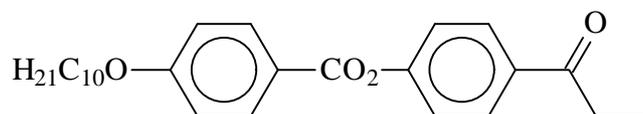
Ausbeute: 23 g (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,06 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,94 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,03 (t, $^3J=6,6$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,81 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.6 4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester

4-Decyloxybenzoesäure (1,1 g, 4,0 mmol) wurde in Thionylchlorid (5 mL, 69 mmol) mit DMF (100 μ L) als Katalysator 2 h bei 20 °C gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Das entstandene 4-Decyloxybenzoesäurechlorid wurde mit 4-Hydroxypropiophenon (0,5 g, 3,3 mmol) und Pyridin (1 mL, 12,4 mmol) versetzt und 19 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurde das überschüssige Säurechlorid durch Rühren mit Wasser (5 mL, 30 min) hydrolysiert. Die Mischung wurde mit 20 mL verd. Salzsäure versetzt und gerührt, bis ein feinkristalliner Niederschlag entstanden war. Das Produkt wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und durch Flashchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt.

4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester:



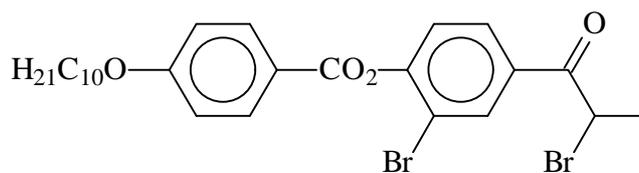
Ausbeute: 1,1 g (81%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,15 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 8,05 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,31 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,98 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,06 (t, $^3J=6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 3,02 (q, $^3J=7,3$ Hz, 2 H, COCH_2), 1,84 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 1,25 (t, $^3J=7,3$ Hz, 3 H, COCH_2CH_3), 0,90 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.7 Bromierung von 4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester

4-Decyloxybenzoesäure-4-propionylphenylester (0,25 g, 0,6 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und portionsweise Brom (0,1 g, 0,62 mmol) in Dichlormethanlösung zugesetzt. Die Lösung wurde noch 30 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der farblose Rückstand wurde in Chloroform gelöst und in der Siedehitze portionsweise mit einer Lösung von Brom (0,15 g, 0,9 mmol) in Chloroform umgesetzt. Nach der dickschichtchromatographischen Aufarbeitung (Laufmittel Dichlormethan / Hexan (1 : 1)) wurde nicht das erwartete Produkt isoliert. Es wurde der aromatische Kern bromiert. In α -Stellung zum Keton war nur das Monobromprodukt entstanden. Auch durch nochmalige Zugabe von Brom konnte kein α,α -Dibromprodukt dargestellt werden.

4-Decyloxybenzoesäure-2-brom-4-(2-brompropionyl)phenylester:



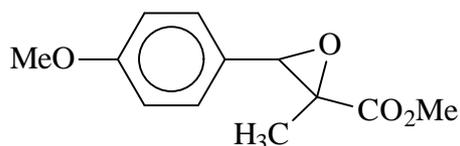
Ausbeute: 0,28 g (81 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,37 (d, $^4J=2,1$ Hz, 1 H, Ar-H), 8,10 (m, 3 H, Ar-H), 7,34 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,96 (d, $^3J=8,8$ Hz, 1 H, Ar-H), 5,24 (q, $^3J=6,6$ Hz, 1 H, CHBr), 4,12 (t, $^3J=6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,75 (d, 6,6 Hz, 3 H, CHCH_3), 1,89 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.8 Darzens-Claisen-Reaktion von Anisaldehyd

Natrium (0,69 g, 0,03 mol) wurde mit trockenem Methanol (30 mL) zu Natriummethanolat umgesetzt und bei -10 °C Chlorpropionsäuremethylester (3,2 mL, 0,03 mol) und Anisaldehyd (2,4 mL, 0,02 mol) zugegeben. Die Mischung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Wasser (30 mL) zugefügt. Nach Extraktion des Produktes mit Ether (2 x 30 mL) wurden die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und der Ether anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt enthielt das (2RS, 3SR) / (2RS, 3RS) Isomere im Verhältnis 1 : 1.

3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäuremethylester:



Ausbeute: 3,8 g (86 %).

$^1\text{H-NMR}^*$ (CDCl_3): 7,27 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,22 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,89 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,83 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,27 und 3,96 (s, je 1 H, CH), 3,81 (s, 2 x 3 H, OCH_3), 3,78 und 3,51 (s, je 3 H, CO_2Me), 1,70 und 1,32 (s, je 3 H, CH_3).

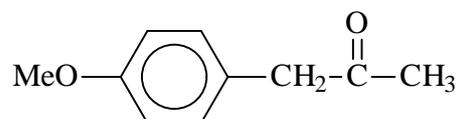
* Mischung der Isomeren

3.6.9 Verseifung des Glycidesters

3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäuremethylester (3,8 g, 17 mmol) wurde mit einer Lösung von Natriumhydroxid (3 g, 75 mmol) in Methanol (20 mL) und Wasser (20 mL) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit verd. Schwefelsäure (20 mL) angesäuert und für weitere 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde das Produkt mit Ether (2 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten

Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das Extraktionsmittel wurde entfernt wobei das flüssige Produkt hinterblieb.

4-Methoxyphenylaceton:



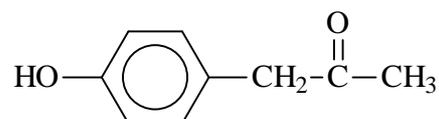
Ausbeute: 2,3 g (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,12 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,87 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,80 (s, 3 H, OCH_3), 3,64 (s, 2 H, CH_2), 2,14 (s, 3 H, CH_3).

3.6.10 Etherspaltung des 4-Methoxyphenylacetons

4-Methoxyphenylaceton (2,13 g, 13 mmol) wurde in einer Mischung aus Bromwasserstoffsäure (12 mL, w (HBr) = 48 %) und Eisessig (10 mL) 2 h am Rückfluß erhitzt. Zur Produktabtrennung wurde Wasser (20 mL) zugefügt und mit Ether (4 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abgedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und über Celite filtriert.

4-Hydroxyphenylaceton:



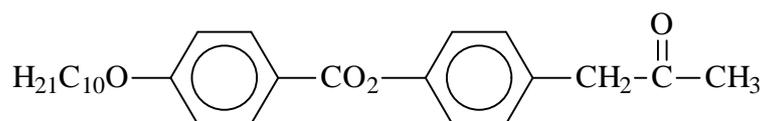
Ausbeute: 1,7 g (87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,06 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,79 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 5,47 (s, 1 H, OH), 3,64 (s, 2 H, CH_2), 2,16 (s, 3 H, CH_3).

3.6.11 Veresterung des 4-Hydroxyphenylacetons

4-Decyloxybenzoesäure (3,8 g, 14 mmol) wurde in Thionylchlorid (10 mL, 137 mmol) mit DMF (100 μL) als Katalysator 2 h bei 20 °C gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Dem entstandenen 4-Decyloxybenzoesäurechlorid wurde eine Lösung von 4-Hydroxyphenylaceton (1,7 g, 11 mmol) in Ether (5 mL) zugefügt. Nach Zugabe von Pyridin (1,6 mL, 20 mmol) wurde die Reaktionsmischung 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Säurechlorid durch Rühren mit Wasser (5 mL, 30 min) hydrolysiert. Der Mischung wurden 20 mL verdünnte Salzsäure zugefügt und das Produkt mit Ether (3 x 30 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether als Laufmittel.

4-Decyloxybenzoesäure-4-(2-oxopropyl)phenylester:



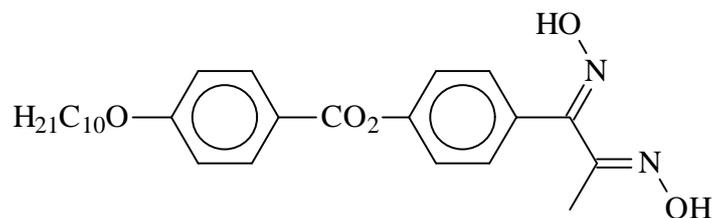
Ausbeute: 3,4 g (75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,14 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,26 (d $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,19 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,98 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,05 (t, $^3J=6,6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3,73 (s, 2 H, CH_2CO), 2,19 (s, 3 H, COCH_3), 1,81 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.12 Darstellung von 4-Decyloxybenzoesäure-4-(1,2-bishydroximinopropyl)phenylester

4-Decyloxybenzoesäure-4-(2-oxopropyl)phenylester (0,1 g, 0,24 mmol) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und mit verd. Salzsäure (1 mL) angesäuert. Eine Lösung von Natriumnitrit (0,017 g, 0,24 mmol) in Wasser (2 mL) wurde bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Spatelspitze Amidosulfonsäure versetzt, um überschüssiges Nitrosierungsmittel zu zerstören. Zur Bildung des Dioxims wurden Hydroxylamin-hydrochlorid (0,08 g, 1,2 mmol) und Natriumacetat (0,2 g, 2,4 mmol) zugefügt. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Dioxim wurde durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt.

4-Decyloxybenzoesäure-4-(1,2-bishydroximinopropyl)phenylester:



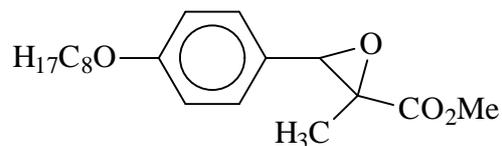
Ausbeute: 0,08 g (71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8,08 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,42 (d $^3J=8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,24 (d, $^3J=8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,92 (d, $^3J=8,8$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,03 (t, $^3J=6,4$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,06 (s, 3 H, CH_3CN), 1,83 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.13 Darzens-Claisen-Reaktion von p-Octyloxybenzaldehyd

Natrium (0,3 g, 13 mmol) wurde mit trockenem Methanol (20 mL) zu NaOMe umgesetzt und bei -10 °C Chlorpropionsäuremethylester (1,4 mL, 13 mmol) und p-Octyloxybenzaldehyd (2 mL, 8 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und das entstandene Natriumchlorid mit Wasser (20 mL) gelöst. Nach Extraktion mit Ether (2 x 20 mL) wurden die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt enthielt das (2RS, 3SR) / (2RS, 3RS) Isomere im Verhältnis 1 : 1.

3-(4-Octyloxyphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäuremethylester:



Ausbeute: 2,1 g (80 %).

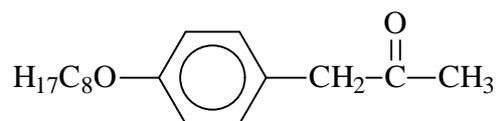
¹H-NMR* (CDCl₃): 7,25 (d, ³J = 8,7 Hz, 2 H, Ar-H), 7,19 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 6,89 (d, ³J = 8,6 Hz, 2 H, Ar-H), 6,83 (d, ³J = 8,7 Hz, 2 H, Ar-H), 4,26 (s, 1 H, CH), 3,95 (m, 2 x 2 H, OCH₂, 1 H, CH), 3,81 und 3,51 (s, je 3 H, CO₂Me), 1,78 (m, 2 x 2 H, OCH₂CH₂), 1,70 und 1,31 (s, je 3 H, CH₃), 1,29 (m, 2 x 10 H, (CH₂)_n), 0,88 (t, ³J = 6,6 Hz, 2 x 3 H, CH₃).

* Mischung der Isomeren

3.6.14 Verseifung des Glycidesters

3-(4-Octyloxyphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäuremethylester (2,1 g, 6,6 mmol) wurde mit einer Lösung von Natriumhydroxid (1 g, 25 mmol) in Methanol und Wasser (je 10 mL) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit verd. Schwefelsäure (20 mL) angesäuert und für weitere 2 h am Rückfluß erhitzt. Zur Produktabtrennung wurde mit Ether (2 x 20 mL) extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel.

4-Octyloxyphenylaceton:



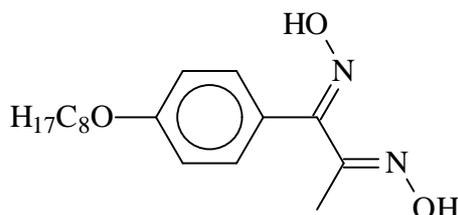
Ausbeute: 1,2 g (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,09 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,85 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,92 (t, $^3J=6,4$ Hz, 2 H, OCH_2), 3,60 (s, 2 H, CH_2CO), 2,11 (s, 3 H, COCH_3), 1,77 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 10 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,6$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.15 Darstellung von 4-Octyloxyphenylpropan-1,2-dioxim

Die Synthese erfolgte analog der Darstellung des 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)phenylpropan-1,2-dioxims mit 4-Octyloxyphenylaceton (0,1 g, 0,38 mmol) und Natriumnitrit (0,026 g, 0,38 mmol) mit nachfolgender Aufarbeitung des Produktes.

4-Octyloxyphenylpropan-1,2-dioxim:



Ausbeute: 0,08 g (68 %).

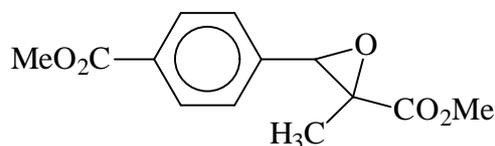
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,33 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,95 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 3,98 (t, $^3J=6,2$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,05 (s, 3 H, CH_3CN), 1,79 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 10 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Auf die gleiche Weise wurde 4-Methoxyphenylaceton (0,17 g, 1 mmol) mit Natriumnitrit (72 mg, 1 mmol) in salzsaurer alkoholischer Lösung nitrosiert und anschließend mit Hydroxylamin zum Dioxim umgesetzt. Die Lösung wurde direkt zur Bildung des Nickelkomplexes verwendet.

3.6.16 Darzens-Claisen-Reaktion von 4-Formylbenzoesäuremethylester

Natrium (0,5 g, 22 mmol) wurde mit trockenem Methanol (50 mL) zu NaOMe umgesetzt und bei -10 °C Chlorpropionsäuremethylester (2,5 mL, 23 mmol) und 4-Formylbenzoesäuremethylester (2,5 g, 15 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Wasser (20 mL) zugegeben. Nach Extraktion mit Ether (2 x 20 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt enthielt das (2RS, 3SR) / (2RS, 3RS) Isomere.

3-(4-Methoxycarbonylphenyl)-2-methyloxiran-2-carbonsäuremethylester:



Ausbeute: 3,2 g (84 %), Isomer A / B im Verhältnis 1:2.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

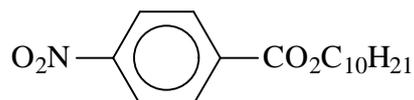
Isomer A: 8,04 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,38 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 4,37 (s, 1 H, CH), 3,92 (s, 3 H, ArCO_2CH_3), 3,82 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1,29 (s, 3 H, CH_3).

Isomer B: 7,98 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,42 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (s, 1 H, CH), 3,90 (s, 3 H, ArCO_2CH_3), 3,47 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1,74 (s, 3 H, CH_3).

3.6.17 Darstellung der langkettigen Amine

Zu einer Lösung von Decanol (2 mL, 10 mmol) in Pyridin (5 mL) wurde 4-Nitrobenzoylchlorid (2,6 g, 14 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde anschließend kalte verdünnte Salzsäure (40 mL) zugegeben und der gebildete Niederschlag über einen Glasfildertiegel abgetrennt. Der Filtrerrückstand wurde durch Flashchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

4-Nitrobenzoesäuredecylester:

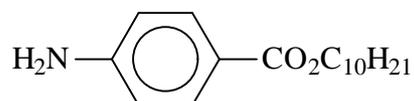


Ausbeute: 2,6 g (81 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,29 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 8,21 (d, $^3J=8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,37 (t, $^3J=6,7$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,79 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,27 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,88 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Eine Lösung von 4-Nitrobenzoesäuredecylester (2,6 g, 8,5 mmol) in Essigsäureethylester wurde nach Zugabe des Katalysators Palladium auf Aktivkohle (0,2 g, $w(\text{Pd}) = 10\%$) in einem Autoklaven bei 3 bar hydriert. Zur Isolierung des Produktes wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter Vakuumbedingungen entfernt.

4-Aminobenzoäuredecylester:



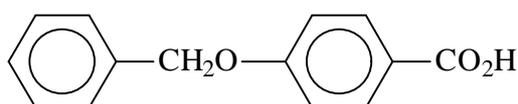
Ausbeute: 2,1 g (90 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,86 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,65 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,26 (t, $^3J=6,7$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,74 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzoesäureethylester (15 g, 90 mmol) in 60 mL Methanol wurden Kaliumhydroxid (5,4 g, 96 mmol) und Benzylchlorid (12 mL, 104 mmol) gegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze Kaliumiodid wurde die Mischung 2 h unter Rückfluß des

Lösungsmittels erwärmt. Anschließend erfolgte die Spaltung des Ethylesters durch Zugabe von Kaliumhydroxid (7,5 g, 134 mmol) und Wasser (15 mL). Die Mischung wurde für weitere 5 h unter Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (80 mL) ausgefällt und über einen Glasfildertiegel abfiltriert. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

4-Benzoyloxybenzoesäure:

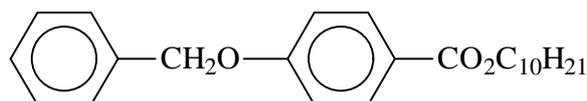


Ausbeute: 14,4 g (70 %), Smp: 190 °C (Lit. [95] Smp. 192 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,07 (d, $^3J = 8,9$ Hz, 2 H, Ar-H),

Aus 4-Benzoyloxybenzoesäure (6 g, 26 mmol) und Thionylchlorid (30 mL, 0,41 mol) sowie DMF (100 μL) wurde das Säurechlorid bereitet. Nach 5 h wurde überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand wurde Decanol (5 mL, 26 mmol) und Pyridin (20 mL, 0,25 mol) zugefügt. Danach wurde die Mischung für 5 h auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde 80 mL kalte verdünnte Salzsäure zugegeben. Das Produkt wurde durch Zugabe von Ether extrahiert. Danach wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand durch Flashchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

4-Benzoyloxybenzoesäuredecylester:

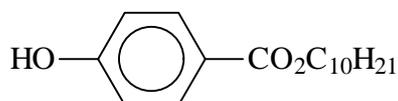


Ausbeute: 7,6 g (79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,01 (d, $^3J = 8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,43 (m, 5 H, Ar-H), 7,01 (d, $^3J = 8,9$ Hz, 2 H, Ar-H), 5,13 (s, 2 H, OCH_2), 4,29 (t, $^3J = 6,6$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,76 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Eine Lösung von 4-Benzoyloxybenzoesäuredecylester (7,6 g, 21 mmol) in Essigsäureethylester wurde nach Zugabe des Katalysators Palladium auf Aktivkohle (0,2 g, $w(\text{Pd}) = 10\%$) in einem Autoklaven bei 3 bar und 60 °C hydriert. Zur Isolierung des Produktes wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter Vakuumbedingungen entfernt.

4-Hydroxybenzoesäuredecylester:

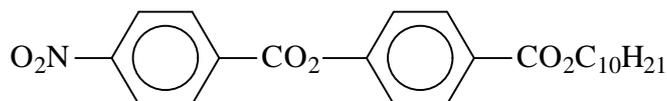


Ausbeute: 5,2 g (91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,99 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,98 (d, $^3J=8,4$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,33 (t, $^3J=6,5$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,78 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,91 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzoesäuredecylester (2 g, 7,2 mmol) in Pyridin (5 mL) wurde 4-Nitrobenzoylchlorid (1,5 g, 8,1 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde anschließend kalte verdünnte Salzsäure (40 mL) zugegeben und der gebildete Niederschlag über einen Glasfaltertiegel abgetrennt. Der Filtrückstand wurde durch Flashchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

4-(4-Nitrobenzoyloxy)benzoesäuredecylester:

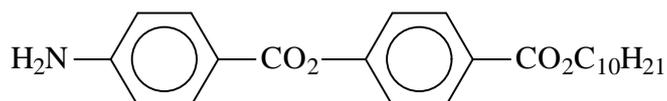


Ausbeute: 2,5 g (74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,39 (s, 4 H, Ar-H), 8,16 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,32 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,34 (t, $^3J=6,7$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,79 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

Eine Lösung von 4-(4-Nitrobenzoyloxy)benzoesäuredecylester (2,5 g, 5,9 mmol) in Essigsäureethylester wurde nach Zugabe des Katalysators Palladium auf Aktivkohle (0,2 g, $w(\text{Pd}) = 10\%$) in einem Autoklaven bei 3 bar hydriert. Zur Isolierung des Produktes wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter Vakuumbedingungen entfernt.

4-(4-Aminobenzoyloxy)benzoesäuredecylester:



Ausbeute: 2,0 g (85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,11 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 8,01 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,28 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,70 (d, $^3J=8,7$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,33 (t, $^3J=6,7$ Hz, 2 H, OCH_2), 1,78 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

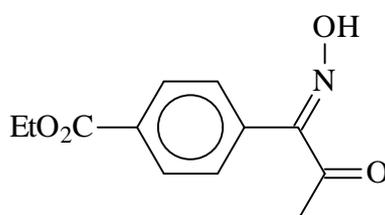
3.6.18 Kondensation der Diazoniumsalze mit Hydroxyiminoaceton [81]

Hydroxyiminoaceton. Acetessigsäuremethylester (13 mL, 0,13 mol) wurde mit einer kalten Lösung von Natriumhydroxid (5,2 g, 0,13 mol) in 40 mL Wasser 19 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur abdestilliert. Zu dem festen Rückstand wurde Natriumnitrit (8,7 g, 0,13 mol), 20 mL Wasser und 20 g Eis gegeben. Die Mischung wurde mit 80 mL kalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert wobei unter Kohlendioxidentwicklung das Hydroxyiminoaceton entstand.

Darstellung des Diazoniumsalzes. Eine Diazoniumsalzlösung wurde aus einer Mischung von Aminobenzoesäureethylester (16,5 g, 0,1 mol), konzentrierter Salzsäure (23 mL) und 23 g Eis durch Zugabe einer Lösung von Natriumnitrit (6,9 g, 0,1 mol) in 10 mL Wasser bereitet. Die Lösung wurde mit Natriumacetat (5,3 g) neutralisiert.

Die Diazoniumsalzlösung wurde mit der Lösung des Hydroxyiminoacetons vereinigt und nach Zugabe von Natriumacetat (70 g), Kupfersulfat (4,3 g) und Natriumsulfit (1,4 g) 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Stickstoffentwicklung bildete sich das Rohprodukt als hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Zur Darstellung des Dioxims wurde direkt das Rohprodukt verwendet.

4-(1-Hydroximino-2-oxopropyl)benzoesäureethylester:



Ausbeute: 16,5 g (70 %).

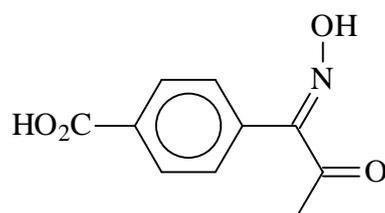
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8,02 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,35 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,41 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,46 (s, 3 H, COCH_3), 1,41 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3).

Die Amine 4-Aminobenzoesäuredecylester und 4-(4-Aminobenzoyloxy)benzoesäuredecylester wurden analog umgesetzt. Die daraus gewonnenen Diazoniumsalze waren schwerlöslich und zersetzten sich unter den Reaktionsbedingungen bevor sie mit dem Hydroxyiminoaceton reagierten.

3.6.19 Verseifung der Estergruppe und Bildung des Diketons

Das Rohprodukt 4-(1-Hydroximino-2-oxopropyl)benzoesäure (10 g, 43 mmol) wurde in einer Lösung von Natriumhydroxid (12 g, 0,3 mol) in 150 mL Wasser 1 h unter Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Die dunkelbraune Mischung wurde mit Aktivkohle geklärt und die resultierende gelbe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Produkt fiel in Form von gelben Kristallen aus und wurde abfiltriert und getrocknet.

4-(1-Hydroximino-2-oxopropyl)benzoesäure:

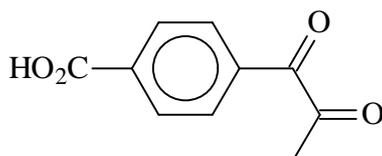


Ausbeute: 7,4 g (83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8,02 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,35 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 2,47 (s, 3 H, CH_3).

4-(1-Hydroximino-2-oxopropyl)benzoesäure (1 g, 4,8 mmol) und Paraformaldehyd (0,25 g, 8,3 mmol) wurden in 5 mL verdünnter Salzsäure 1 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das Produkt mit Ether extrahiert. Das Produkt hinterblieb nach Entfernen des Ethers in Form eines gelben Pulvers.

4-(1,2-Dioxopropyl)benzoesäure:

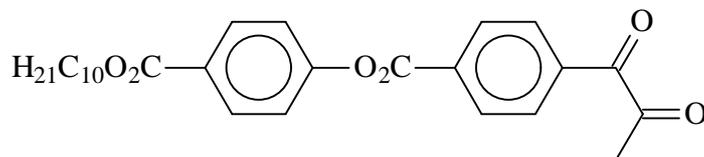


Ausbeute: 0,7 g (76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (D_6 Aceton): 8,19 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 8,12 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 2,55 (s, 3 H, CH_3).

4-(1,2-Dioxopropyl)benzoesäure (0,25 g, 1,3 mmol) und 4-Hydroxybenzoesäuredecylester (0,36 g, 1,3 mmol) wurden in 40 mL Ether gelöst. Nach Zugabe von 4-Pyrrolidinopyridin (1 mg) und Dicyclohexylcarbodiimid (0,3 g, 1,5 mmol) wurde die Reaktionsmischung 48 h gerührt. Überschüssiges Dicyclohexylcarbodiimid wurde anschließend durch Zufügen von Wasser hydrolysiert und der entstandene Dicyclohexylharnstoff durch Filtration abgetrennt. Die resultierende Lösung wurde zur Produktabtrennung durch Flashchromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan).

4-(2-Oxopropionyl)benzoesäure-4-decyloxycarbonylphenylester:



Ausbeute: 0,22 g (37 %).

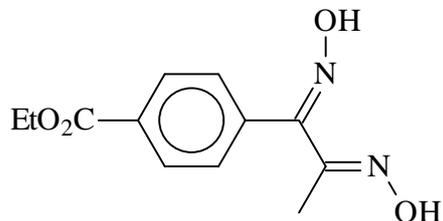
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,18 (m, 6 H, Ar-H), 7,32 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,36 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,55 (s, 3 H, CH_3), 1,79 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 14 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3).

3.6.20 Darstellung der Dioxime

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin wurde aus $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,7 g, 10 mmol) und KOH (0,56 g, 10 mmol) in 50 mL Ethanol bereitet. Es wurde vom Kaliumchlorid abfiltriert

und 4-(1-Hydroximino-2-oxopropyl)benzoesäureethylester (1 g, 4,3 mmol) zugefügt. Die Mischung wurde 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf 10 mL eingengt. Das Produkt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

4-(1,2-Dihydroxyiminopropyl)benzoesäureethylester:

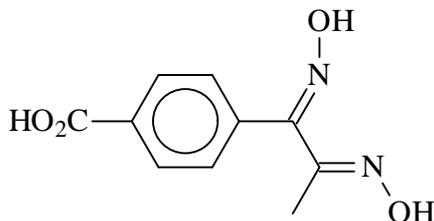


Ausbeute: 0,81 g (75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,98 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,29 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,40 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 H, OCH_2), 2,12 (s, 3 H, CH_3), 1,40 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3).

Die Darstellung von 4-(1,2-Dihydroxyiminopropyl)benzoesäure wurde analog durchgeführt. Zu der Lösung des Hydroxylamins wurde 4-Carboxyphenyl-1-hydroximinoacetone (1 g, 4,8 mmol) gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und getrocknet.

4-(1,2-Dihydroxyiminopropyl)benzoesäure:



Ausbeute: 0,88 g (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,99 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 7,29 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 2 H, Ar-H), 2,12 (s, 3 H, COCH_3).

4-(2-Oxopropionyl)benzoesäure-4-decyloxy-carbonylphenylester (0,22 g, 0,49 mmol) wurde ebenso zum Dioxim umgesetzt. Die alkoholische Lösung wurde direkt zur Herstellung des Komplexes verwendet.

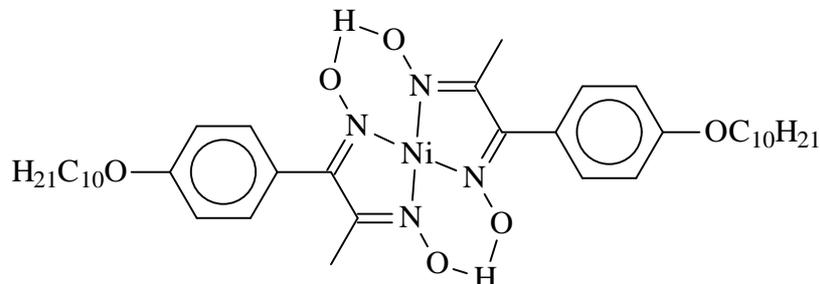
3.7 Komplexe aus den Phenylpropan-1,2-dioximderivaten

3.7.1 Bis-(4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II)

4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim (0,06 g, 0,18 mmol) und Nickelacetat (0,025 g, 0,1 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Der Alkohol wurde zur Produktabtrennung abdestilliert und der feste Rückstand in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde zur Abtrennung von Salz- und Säurespuren mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat

gewaschen. Die Chloroformlösung wurde über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Entfernen von Chloroform wurde der Rückstand zur Produktreinigung über Kieselgel säulenchromatographisch aufgetrennt (Laufmittelgemisch Aceton / Hexan (1 : 2)).

Bis-(4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II):



Ausbeute: 0,05 g (77%), Schmelzpunkt: 109,3 °C S_A 138,6 °C iso.

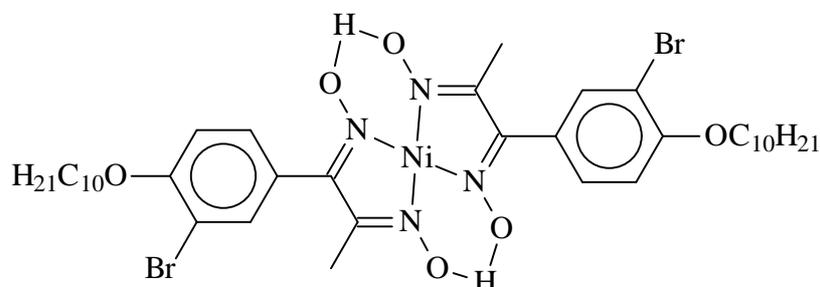
$C_{38}H_{58}N_4NiO_6$ (M = 724,37 g/mol): ber. C 62,90; H 8,06; N 7,72 gef. C 62,78; H 8,17; N 7,26.

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,33 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,92 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 4,02 (t, $^3J = 6,4$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,03 (s, 6 H, CH_3CN), 1,80 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 28 H, $(CH_2)_n$), 0,89 (t, $^3J = 6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

3.7.2 Bis-(3-brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II)

3-Brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim (0,08 g, 0,19 mmol) und Nickelacetat (0,05, 0,2 mmol) wurden in Methanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Der ausgefallene rote Komplex wurde mit Dichlormethan in Lösung gebracht. Die Lösung wurde zur Abtrennung von Salzen mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung des Produktes wurde die Dichlormethanlösung über eine Dickschichtchromatographieplatte aufgetrennt. Die rote Fraktion wurde eluiert und aus Dichlormethan / Methanol umkristallisiert.

Bis-(3-brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II):



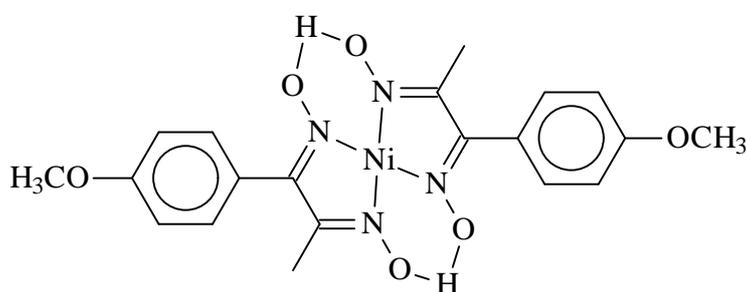
Ausbeute: 0,07 g (82 %), Schmelzpunkt: 155,6 °C S_A 177 °C iso.

$C_{38}H_{56}Br_2N_4NiO_6$ (M = 880,19 g/mol): ber. C 51,67; H 6,39; N 6,34 gef. C 51,59; H 6,53; N 6,15.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,61 (s, 2 H Ar-H), 7,31 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 6,92 (d, $^3J=8,6$ Hz, 2 H, Ar-H), 4,05 (t, $^3J=6,4$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,05 (s, 6 H, CH_3), 1,83 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 28 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

Die Darstellung der Komplexe Bis-(4-alkoxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II) mit Alkoxy = Methoxy und Octyloxy erfolgte analog der Synthese des Decyloxyderivates. Im einzelnen wurden 4-Methoxyphenylpropan-1,2-dioxim (1 mmol) und 4-Octyloxyphenylpropan-1,2-dioxim (80 mg, 0,26 mmol) jeweils mit Nickelacetat (0,13 g, 5 mmol bzw. 32 mg, 0,13 mmol) in alkoholischer Lösung umgesetzt. Die Komplexe wurden nach dickschichtchromatographischer Aufarbeitung (Laufmittel: Dichlormethan) in Form von roten Feststoffen erhalten.

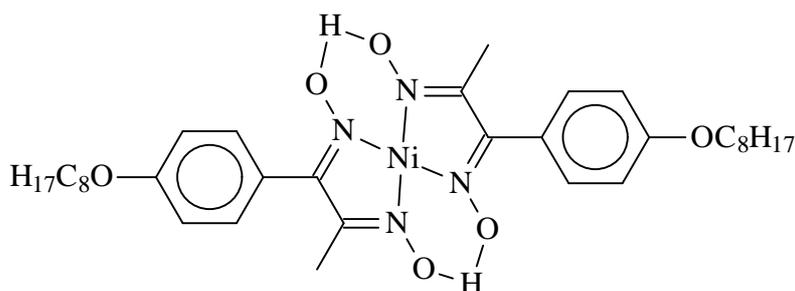
Bis-(4-methoxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II):



Ausbeute: 0,17 g (72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,36 (d, $^3J=8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,99 (d, $^3J=8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 3,98 (s, 6 H, OCH_3), 2,05 (s, 6 H, CH_3CN).

Bis-(4-octyloxyphenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II):



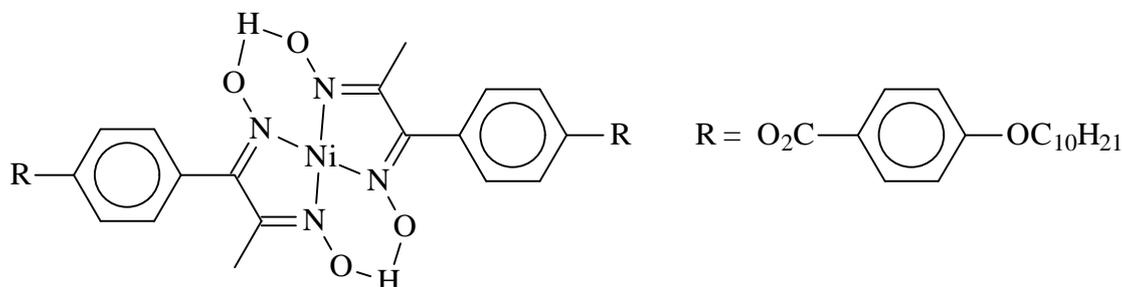
Ausbeute: 50 mg (58 %), Schmelzpunkt: 123,6 °C S_A 139,1 °C iso.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,32 (d, $^3J=8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,94 (d, $^3J=8,6$ Hz, 4 H, Ar-H), 4,01 (t, $^3J=6,4$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,02 (s, 6 H, CH_3CN), 1,80 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 20 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

4-(4-Decyloxybenzoyloxy)phenylpropan-1,2-dioxim (80 mg, 0,18 mmol) und Nickelacetat (25 mg, 0,1 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Der Alkohol wurde zur Produktabtrennung abdestilliert und der feste Rückstand in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde zur Abtrennung von Salz- und Säurespuren mit Wasser und Natriumhydrogen-

carbonat gewaschen. Die Chloroformlösung wurde über Calciumchlorid getrocknet und zur Produktreinigung dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittelgemisch Aceton / Hexan (1 : 2)).

Bis-(4-(4-decyloxybenzoyloxy)phenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II):

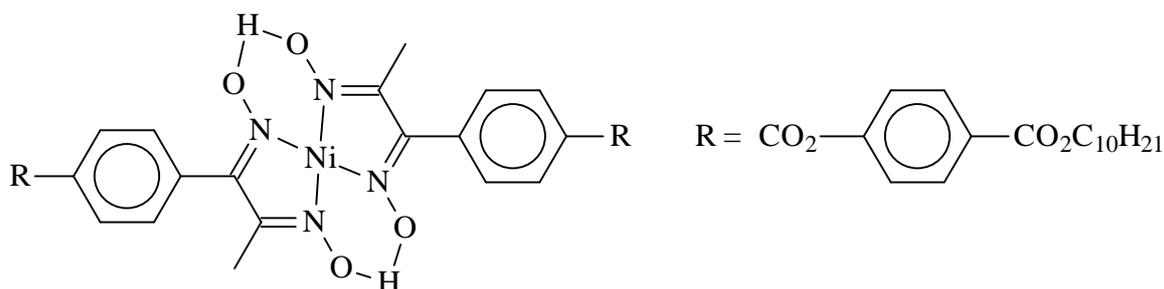


Ausbeute: 45 mg (53 %), Schmelzpunkt: 213 °C S_A 219 °C iso.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,11 (d, $^3J=8,8$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,46 (d, $^3J=8,5$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,31 (d, $^3J=8,5$ Hz, 4 H, Ar-H), 6,95 (d, $^3J=8,8$ Hz, 4 H, Ar-H), 4,05 (t, $^3J=6,6$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,09 (s, 6 H, CH_3CN), 1,83 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1,29 (m, 28 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,90 (t, $^3J=6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

Zu der alkoholischen Lösung des Dioxims aus der Umsetzung von 4-(4-(1,2-Diketopropyl)benzoyloxy)benzoesäuredecylester (0,22 g, 0,49 mmol) mit Hydroxylamin wurde Nickelacetat (61 mg, 0,25 mmol) gegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war analog zur vorherigen Vorgehensweise. Nach dickschichtchromatographischer Reinigung (Laufmittelgemisch: Aceton / Hexan (1 : 2)) wurde das Produkt in Form eines roten Feststoffes gewonnen.

Bis-[4-(1,2-Dihydroximino)propyl]benzoesäure-4-decyloxycarbonylphenylester]nickel(II):

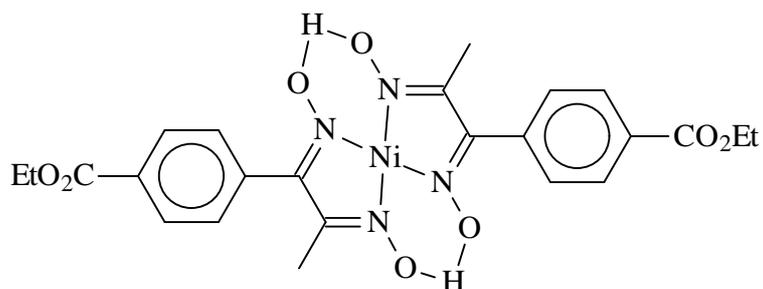


Ausbeute: 0,12 g (48 %), Schmelzpunkt: 224 °C S_A 230 °C iso.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,14 (d, $^3J=8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,98 (d, $^3J=8,5$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,42 (d, $^3J=8,5$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,30 (d, $^3J=8,7$ Hz, 4 H, Ar-H), 4,34 (t, $^3J=6,6$ Hz, 4 H, OCH_2), 2,13 (s, 6 H, CH_3CN), 1,79 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1,28 (m, 28 H, $(\text{CH}_2)_n$), 0,89 (t, $^3J=6,7$ Hz, 6 H, CH_3).

4-(1,2-Dihydroxyiminopropyl)benzoesäureethylester (0,4 g, 1,6 mmol) und Nickelacetat (0,2 g, 0,8 mmol) wurden in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze umgesetzt. Der Alkohol wurde abdestilliert und der feste Rückstand in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde zur Produktreinigung dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittelgemisch Aceton / Hexan (1 : 1)).

Bis-(4-ethoxycarbonylphenyl-1,2-propandioximato)nickel(II):



Ausbeute: 0,29 g (65 %), Schmelzpunkt > 280 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8,03 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 4 H, Ar-H), 7,44 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 4 H, Ar-H), 4,40 (q, $^3J = 7,1$ Hz, 4 H, OCH_2), 1,98 (s, 6 H, CH_3), 1,41 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 6 H, CH_3).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese von flüssigkristallinen Komplexen mit quadratisch planarer Komplexgeometrie am Nickel(II) über einen systematischen Aufbau von Oximderivaten als Liganden. So gelang erstmals die Synthese langkettiger zweizähliger Liganden, die zur Versteifung sowohl fünf- als auch sechsgliedrige Ringe enthalten. Als flexible Seitenketten für diese Liganden dienten langkettige Ester und Ether. Allerdings erforderte jede Variation der Seitenketten eine andere zumindest zeitlich sehr aufwendige Syntheseroute.

Im einzelnen wurde in einer fünfstufigen Synthese der Ligand 4-Decylcyclopentan-1,2-diondioxim ausgehend von Undecanal dargestellt. Aus dem Edukt wurde zunächst mit Malonsäure β -Decylglutarsäure hergestellt. Nach der Veresterung der Säuregruppen erfolgte eine Dieckmannkondensation mit Oxalsäurediethylester. Die saure Verseifung des Kondensationsproduktes lieferte 4-Decylcyclopentan-1,2-dion (Ausbeute 82 %), aus dem sich durch Umsetzung mit Hydroxylamin das obengenannte Dioxim ergab. Derivate des Dioxims wurden durch Verwendung von β -Arylglutarsäuren (Aryl = p-Hydroxyphenyl, 4-Carboxyphenyl), die nach Veresterung der Säuregruppen und Schutz der Hydroxygruppe ebenso mit Oxalsäurediethylester einer Dieckmannkondensation unterworfen wurden, zugänglich. Es waren die Liganden 4-(4-Decyloxyphenyl)-cyclopentan-1,2-diondioxim, 4-(4-Hydroxyphenyl)cyclopentan-1,2-diondioxim und 4-(4-Hydroxycarbonylphenyl)cyclopentan-1,2-diondioxim.

Die Generierung ähnlicher Liganden mit einem Sechsring ermöglichte die Anwendung des Prinzips einer DIELS-ALDER-Reaktion. Ausgehend von Diacetyl wurde das reaktive Dien 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan / Triethylamin dargestellt. Als Dienophile wurden sowohl Fumarsäurediethylester als auch Fumarsäurebis(trimethylsilylester) eingesetzt. Die dadurch erhaltenen Verbindungen 4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäurediethylester und 4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäure-bis(trimethylsilylester) wurden mit Brom weitgehend selektiv oxidiert und zu den Diketonen 1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäurediethylester und 1,2-Cyclohexandion-trans-4,5-dicarbonsäure umgesetzt. Die zugehörigen Oximliganden wurden durch die Reaktion dieser Diketone mit Hydroxylamin gewonnen.

Bei den bisher beschriebenen Liganden sind die Oximgruppen direkt an einem zyklischen System vorhanden. Weitere Liganden wurden auf der Basis des Phenylpropandiondioxims dargestellt. Dafür wurde zunächst 4-Decyloxypropiophenon durch Bromierung in 2,2-Dibrom-

1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on überführt. Durch untersuchte Variation der Reaktionsbedingungen konnte zusätzlich der aromatische Kern selektiv monobromiert werden. Das dabei gebildete 2,2-Dibrom-1-(3-brom-4-decyloxyphenyl)propan-1-on wurde nachfolgend ebenso wie das 2,2-Dibrom-1-(4-decyloxyphenyl)propan-1-on mit Hydroxylamin zu den Liganden 3-Brom-4-decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim und 4-Decyloxyphenylpropan-1,2-dioxim umgesetzt.

Im Hinblick auf die Darstellung der Zwischenstufen vom Typ der 1,2-Diketonderivate erwies sich die Umsetzung von Ketonen mit einem Nitrosierungsmittel als eine erfolgreiche Variante. Die Anwendung dieses Reagenzes ist jedoch sehr stark vom Typ des eingesetzten Ketons abhängig. So reagiert Propiophenon nur unzureichend, während sich das sowohl durch eine aromatische Gruppe als auch durch die Ketogruppe aktivierte Phenylaceton sofort mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung zu Phenylloximino-2-propanon umsetzte. Es wurden daher Derivate des Phenylacetons auf dem Wege der DARZENS-CLAISEN Reaktion und Umlagerung der dabei entstandenen Glycidester dargestellt. Im einzelnen wurden 4-Methoxyphenylaceton und 4-Octyloxyphenylaceton isoliert. Die Methylethergruppe des 4-Methoxyphenylacetons wurde mit Bromwasserstoffsäure gespalten und das entstandene Phenolderivat mit 4-Decyloxybenzoesäure verestert. Durch Nitrosierung des 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)phenylacetons bzw. des 4-Octyloxyphenylacetons und anschließender Umsetzung mit Hydroxylamin lagen die Liganden 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)phenylpropan-1,2-dioxim und 4-Octyloxyphenylpropan-1,2-dioxim vor. Diese Reaktionssequenz war jedoch zur Darstellung von entsprechenden Liganden mit elektronenziehenden Gruppen am aromatischen System ungeeignet. Verbindungen mit Carboxylgruppen wurden daher durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Oximinoaceton hergestellt. Auf diesem Weg waren die Liganden 4-(1,2-Dihydroximinopropyl)benzoesäureethylester und 4-(4-(1,2-Dihydroximinopropyl)benzoyloxy)benzoesäuredecylester zugänglich.

Mit Hilfe der bezeichneten Liganden konnten mit Nickel(II)-Salzen neue Komplexverbindungen dargestellt werden. Die luftstabilen Verbindungen mit guter Löslichkeit in handelsüblichen organischen Lösungsmitteln erwiesen sich im Falle der roten neutralen Festkörper als thermochrom. Solche Festkörper änderten ihre Farbe beim Erhitzen von Rot nach Gelb. Die gelbe Farbe konnte auch bei Lösungsspektren beobachtet werden.

Für die beobachteten Metallomesogene wurden die Phasenübergänge mittels der Polarisationsmikroskopie bestimmt. Die langkettigen Derivate vom Typ der Bis-(phenylpropan-1,2-dioximato)nickel(II)-Komplexe wurden so als flüssigkristallin erkannt. Aus der Textur der

Flüssigkristalle ergab sich das Vorhandensein einer smektischen Phase A (S_A). Durch eine zusätzliche Phenylgruppe in der Seitenkette erhöhte sich die Phasenumwandlungstemperatur. Ein Einfluß der Liganden auf die Art der flüssigkristallinen Phase wurde nicht beobachtet. Durch die beobachteten flüssigkristallinen Phasen ist eine Anordnung der Moleküle vorgegeben, die auf Grund der Schichtstruktur zu interessanten Anwendungsgebieten führen könnte. Für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet empfiehlt es sich, für die jetzt dargestellten Liganden einen Austausch des Nickels gegen Palladium(II) und Platin(II) vorzunehmen, um den Einfluß des Metallatoms auf die flüssigkristallinen Eigenschaften zu studieren. Darüber hinaus ist die Untersuchung der Leitfähigkeit der flüssigkristallinen Verbindungen zweckmäßig, um deren Eignung als eindimensionaler Leiter zu untersuchen. Aus gleichem Grund ist die Darstellung von Derivaten mit fluoreszierenden Seitengruppen interessant, die erstmals Leuchtdioden auf Basis von Metallomesogenen ermöglichen könnten.

5 Anhang

5.1 Derivate des Camphers

Die Verwendung von Campher als Ausgangsmaterial zur Darstellung von potentiell flüssigkristallinen Verbindungen erschien sinnvoll, da Campher chiral und in seiner Konformation festgelegt ist. Chirale Flüssigkristalle mit einer getilteten smektischen Phase sind ferroelektrisch. Als Nachteil könnte sich das sperrige Gerüst des Camphers erweisen, da dieses eine intermolekulare Anordnung erschwert.

Zur Darstellung von flüssigkristallinen Derivaten des Camphers müssen langkettige Gruppen an einer geeigneten Position gebunden sein. Weiterhin müssen funktionelle Substituenten gebildet werden können, die mit Metallsalzen zu Komplexen umgesetzt werden.

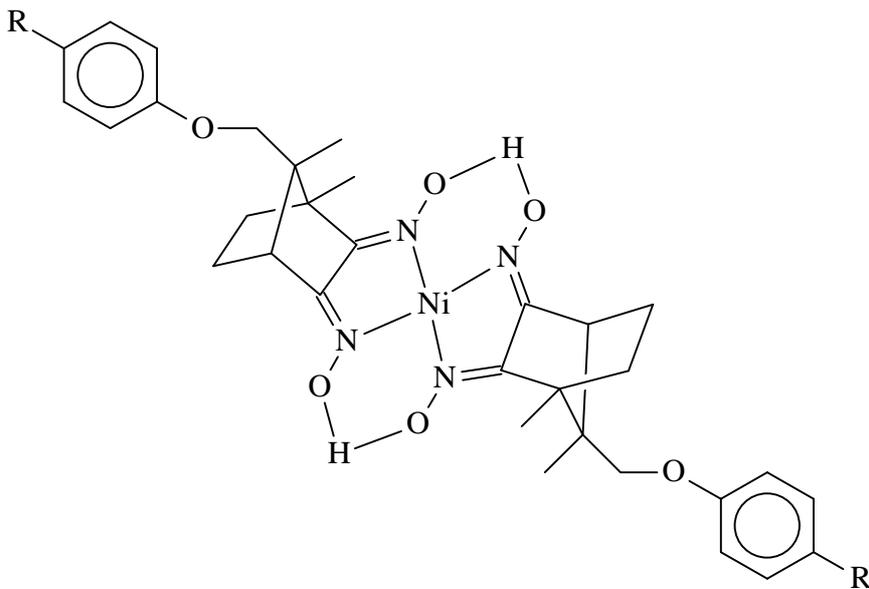


Abbildung 40: Beispiel eines Komplexes aus einem Campherderivat

In Abbildung 40 ist ein möglicher Zielkomplex dargestellt. Die Anordnung der Seitenkette ist auf Grund der Brücke des bityklischen Gerüsts festgelegt. Als komplexierende Gruppen wurden Oxime verwendet.

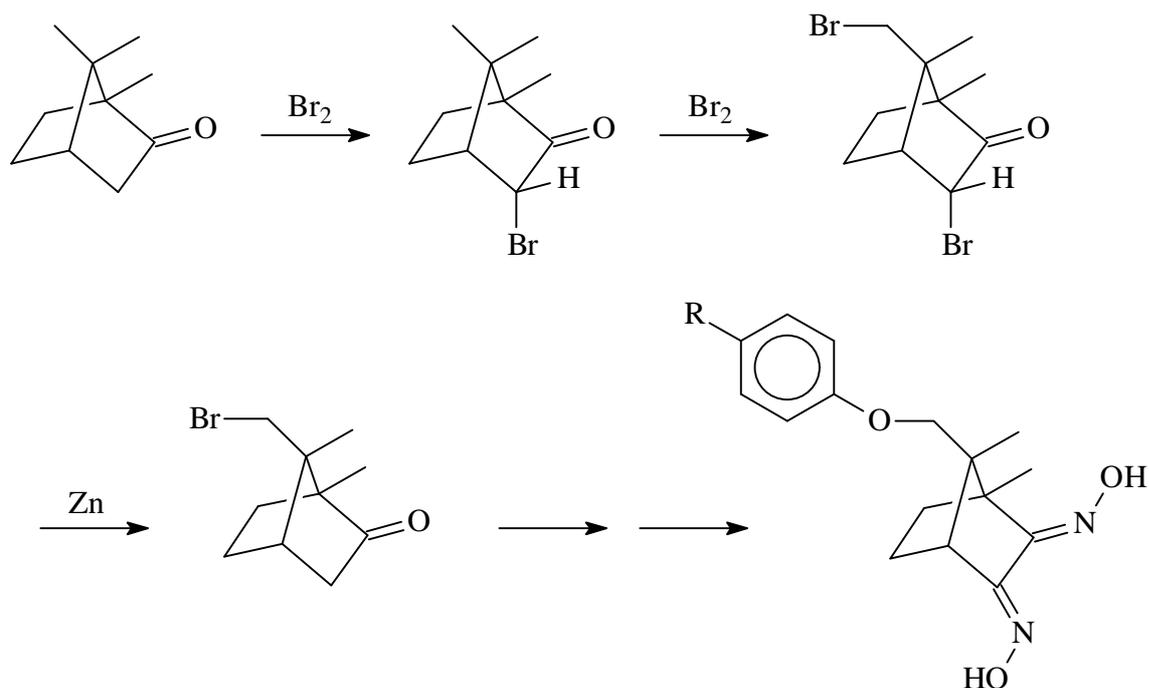


Abbildung 41: Reaktionsschema zur Modifizierung des Camphers

In Abbildung 41 ist ein möglicher Reaktionsweg zur Darstellung eines Liganden skizziert. Zunächst wurde Campher mit Brom zu 3-Bromcampher umgesetzt. Das Brom dient hier als Schutzgruppe, die einen weiteren Angriff nach Position 9 dirigiert, so daß selektiv 3,9-Dibromcampher entsteht. Dieses Produkt wurde durch Zugabe von 3-Bromcampher zu einer Lösung von Brom in Chlorsulfonsäure erhalten. Die Schutzgruppe wurde durch die Reaktion mit Zink und Essigsäure abgetrennt. Das dabei entstandene Produkt 9-Bromcampher ist erstaunlich stabil. So gelang es nicht, das Brom mittels einer WILLIAMSON-Ethersynthese zu substituieren. Lediglich in einer Schmelze eines Carbonsäuresalzes in seiner Carbonsäure führte zu einer WILLIAMSON-analogen Reaktion (Abbildung 42).

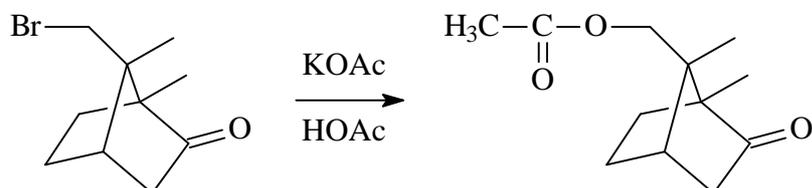


Abbildung 42: Bildung eines Esters aus 9-Bromcampher

Die Bildung eines langkettigen Esters mit zusätzlichen aromatischen Gruppen gelang jedoch nicht. Daher wurde der Ester zunächst wieder verseift. Die dabei gebildete Alkoholgruppe konnte mit Alkylhalogeniden und Basen nicht zu den gewünschten Ethergruppen umgesetzt werden. Es wurden stets die Edukte zurückgewonnen.

5.2 Oximderivate des Cholesterins

Zahlreiche organische Derivate des Cholesterins sind flüssigkristallin und weisen meist die cholesterische Phase auf. Daher war es interessant zu untersuchen, ob auch Komplexverbindungen auf der Basis von Cholesterinderivaten flüssigkristallin sind.

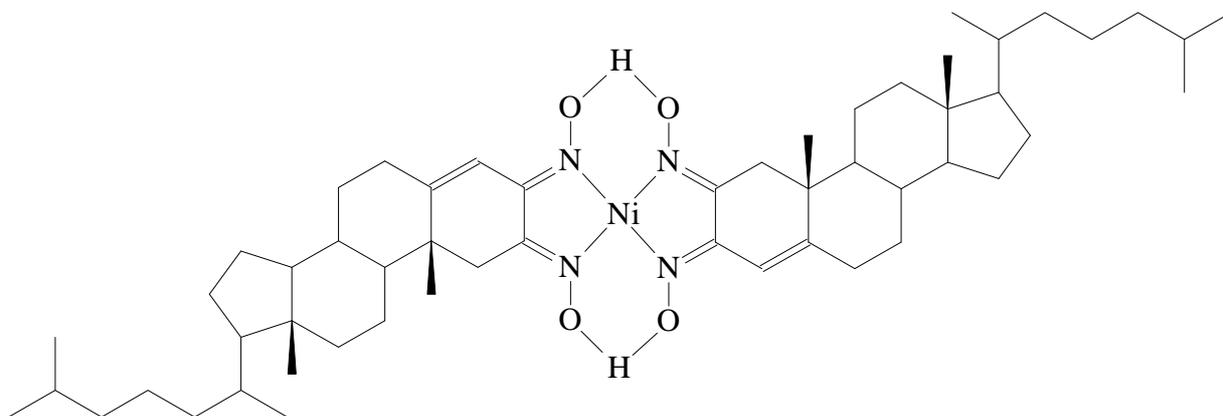


Abbildung 43: Nickeloximkomplex auf der Basis eines Cholesterinderivates

In Abbildung 43 ist ein möglicher Komplex dargestellt. Die Doppelbindung im Ringsystem ist im Vergleich zu Cholesterin verschoben. Als Edukt wurde 4-Cholesten-3-on eingesetzt.

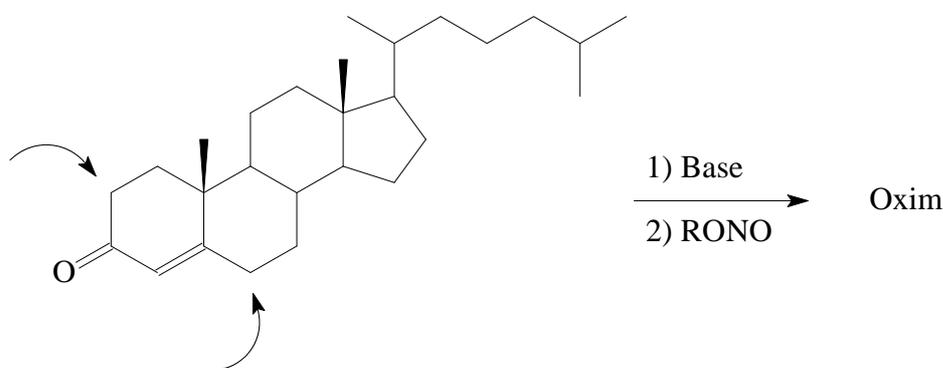


Abbildung 44: Reaktion des 4-Cholesten-3-on

Das 4-Cholesten-3-on wurde mit einer starken Base (LDA bzw. NaH) deprotoniert und anschließend mit Isopentylnitrit umgesetzt. In Abbildung 44 sind die aziden Zentren mit Pfeilen markiert. Nur die Reaktion an Position 2 führt zum gewünschten Produkt (oberer Pfeil). Es konnte jedoch trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsbedingungen keine Reinsubstanz erhalten werden.

Eine mögliche Variante stellt die Verwendung von 5-Cholesten-3-on dar. In dieser Verbindung ist die Doppelbindung des Ringsystems verglichen mit Cholesterin nicht verschoben. Die azide Stelle befindet sich in dieser Verbindung an Position 4 (vgl. Abb. 46).

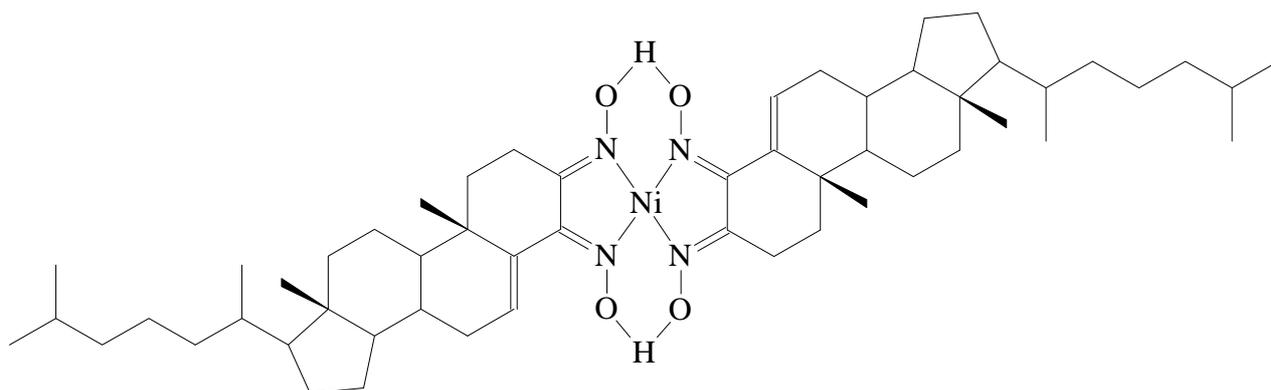


Abbildung 45: Nickelkomplex auf der Basis eines Cholesterinderivates

In Abbildung 45 ist der gewünschte Komplex veranschaulicht. Die Position der Oximgruppen und der Doppelbindung im Ring ist im Vergleich zum obigen Nickelkomplex verschoben. Die Darstellung des benötigten Eduktes 5-Cholesten-3-on ist schwierig, da bei der Oxidation von Cholesterin gleichzeitig die Doppelbindung verschoben wird. Mit speziellen Oxidationsmitteln (PCC auf dem Träger Al_2O_3) oder nach vorherigem Schutz der Doppelbindung konnte 5-Cholesten-3-on jedoch erfolgreich synthetisiert werden.

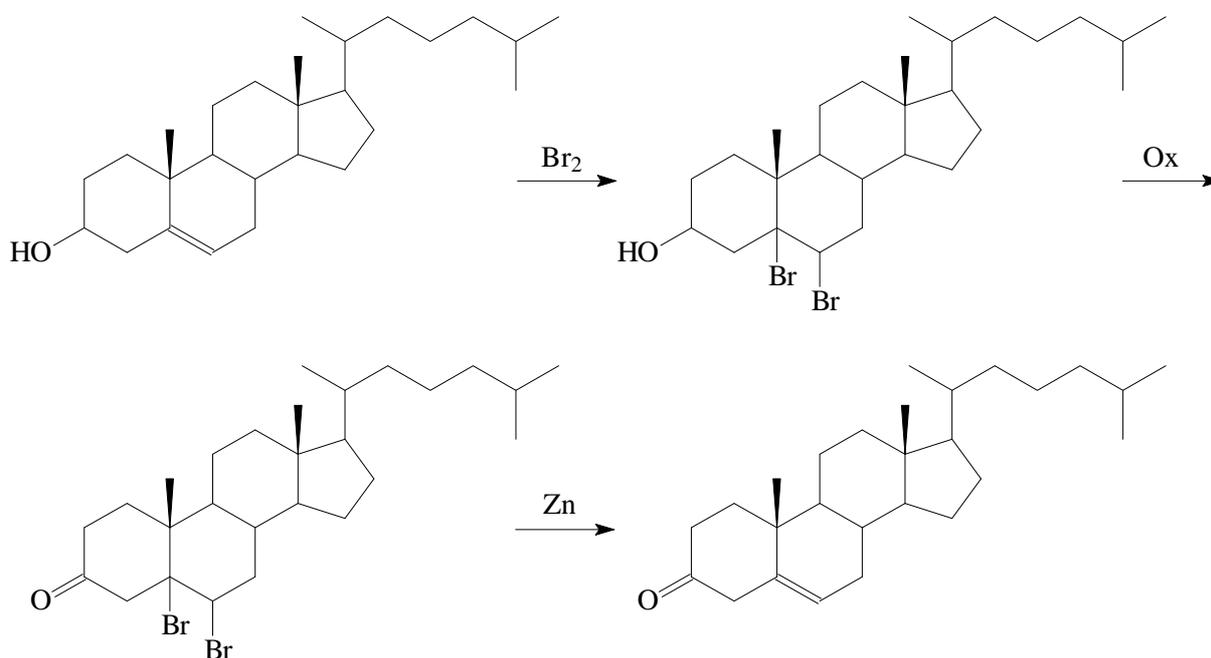


Abbildung 46: Darstellung von 5-Cholesten-3-on

In Abbildung 46 ist die Darstellung von 5-Cholesten-3-on skizziert. Dabei wurde die Doppelbindung zunächst bromiert. Die anschließende Oxidation mit Natriumdichromat in essigsaurer Lösung führte zu dem Keton. Die Schutzgruppe wurde schließlich durch die Reaktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entfernt.

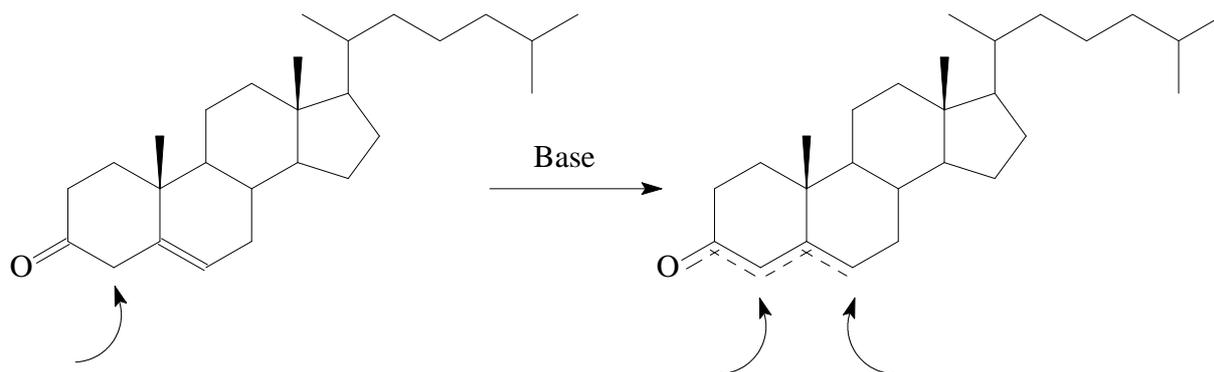


Abbildung 47: Reaktion des 5-Cholesten-3-on mit einer Base

Das 5-Cholesten-3-on wurde mit einer starken Base deprotoniert und anschließend mit Isopentylnitrit umgesetzt. Die Abspaltung des Protons geschieht selektiv (Abb. 47). Dabei entsteht jedoch ein konjugiertes System, das an zwei Positionen mit dem Nitrosierungsmittel reagieren kann. Die angestrebte Selektivität der Reaktion konnte nicht gewährleistet werden.

5.3 Komplexe der Hydroxamsäure

Hydroxamsäuren sind im Gegensatz zu Oximen nicht von Aldehyden und Ketonen sondern von Carbonsäuren abgeleitet. Die Komplexe der Hydroxamsäuren werden über die Sauerstoffatome gebildet.

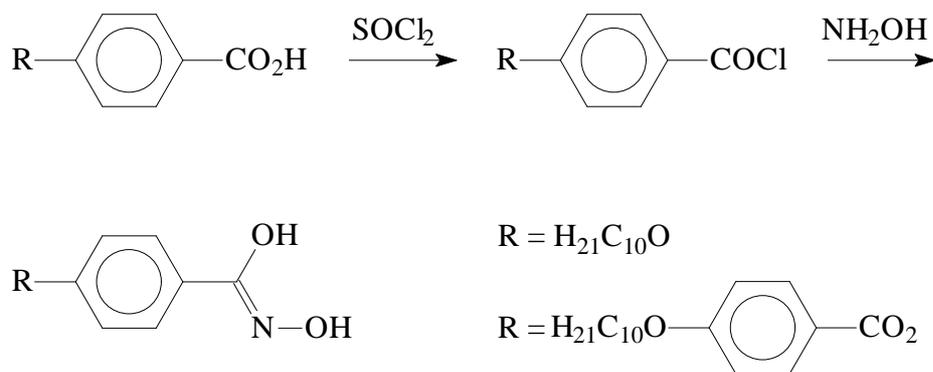


Abbildung 48: Synthese der Hydroxamsäuren

In Abbildung 48 ist die Darstellung der Hydroxamsäuren skizziert. Dabei wurde zunächst eine langkettige Carbonsäure mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid umgesetzt und dieses mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht. Die Liganden wurden schließlich in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat und Nickelacetat zu den Komplexen umgesetzt. Die dunkelgrünen Kupferkomplexe und die blaßgrünen Nickelkomplexe sind in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich und zersetzen sich beim Erhitzen auf 200 °C.

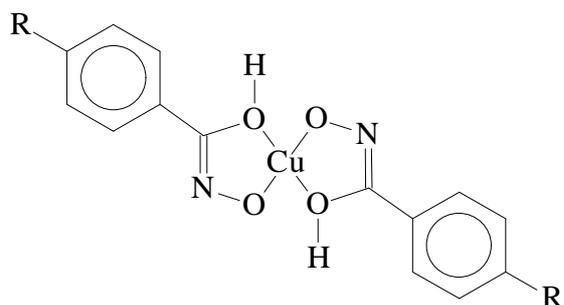


Abbildung 49: Kupferkomplex einer Hydroxamsäure

Ein Grund für die Schwerlöslichkeit könnten intermolekulare Wasserstoffbrücken der Komplexe sein. In Abbildung 49 wird deutlich, daß die OH-Funktion mit den Nachbarmolekülen wechselwirken kann. Die Substitution des Protons durch einen organischen Rest sollte daher zu löslichen Komplexen mit tieferem Schmelzpunkt führen.

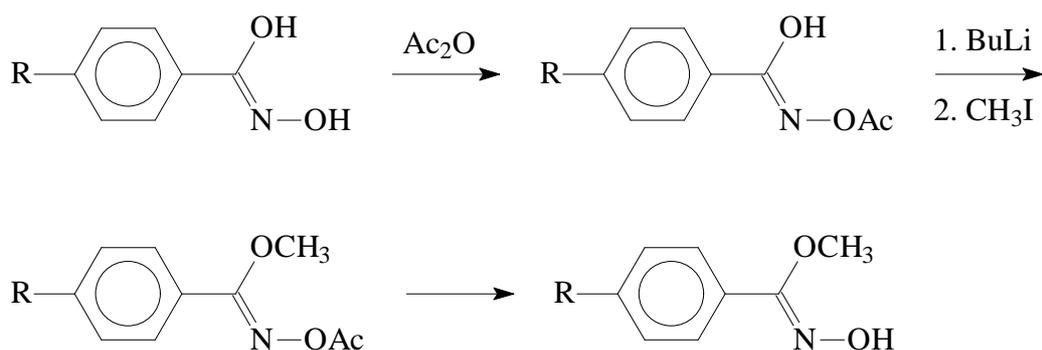


Abbildung 50: Darstellung von Hydroxamsäureestern

In Abbildung 50 ist die Synthese von Hydroxamsäureestern dargestellt. Die Oximfunktion muß zunächst geschützt werden, da ansonsten O-Alkyloxime entstehen. Als Schutzgruppe diente die Acetylfunktion die durch Umsetzung der Hydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid gebildet wurde. Anschließend wurde die OH-Gruppe in einer WILLIAMSON analogen Reaktion alkyliert. Das NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigte eine Vielzahl von Linien, die nicht eindeutig zuzuordnen sind, jedoch einen unspezifischen Reaktionsverlauf nahelegen.

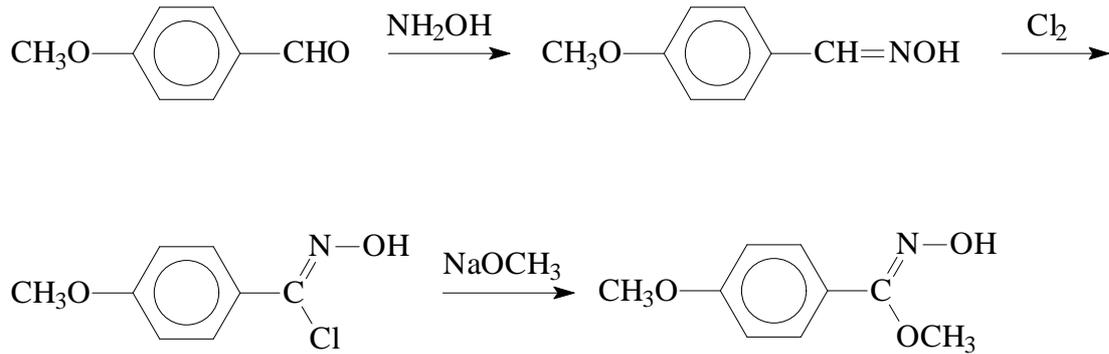


Abbildung 51: Variante zur Darstellung von Hydroxamsäureestern

Eine weitere Methode zur Darstellung von Hydroxamsäureestern stellt die Umsetzung von Hydroxamsäurechloriden mit Alkoholaten dar (Abbildung 51). Daher wurde zunächst aus einem Aldehyd das entsprechende Oxim dargestellt. Dieses wurde dann mit einer Lösung von Chlor in Chloroform oxidiert. Das nachfolgend aufgenommene NMR-Spektrum zeigt neben wenigen Signalen, die nicht zuzuordnen waren, die Signale des Eduktes und zurückgebildeten Aldehyd.

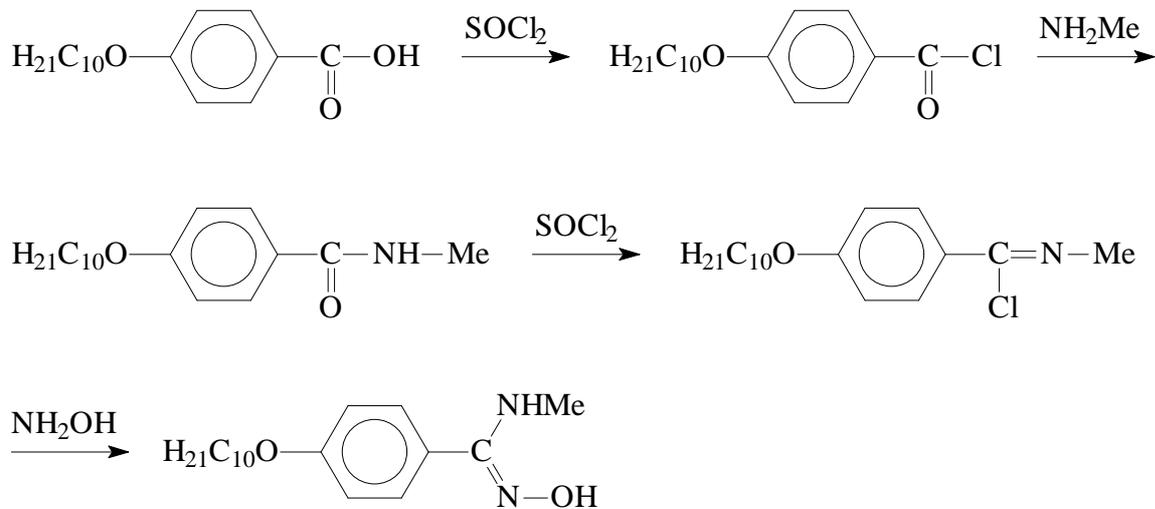


Abbildung 52: Darstellung eines Hydroxamsäureamids

Ein weiteres Derivat der Hydroxamsäure stellt das Hydroxamsäureamid dar. In dieser Verbindung ist die OH-Gruppe der Hydroxamsäure durch ein Amin substituiert. In Abbildung 52 ist die Synthese eines Hydroxamsäureamids dargestellt. Zunächst wurde eine Carbonsäure zum Säurechlorid umgesetzt und daraus das Carbonsäureamid dargestellt. Die Reaktion des Amids mit Thionylchlorid führte dann zum Imidochlorid, welches mit Hydroxylamin zum Produkt umgesetzt wurde.

Der Ligand wurde in ethanolischer Lösung mit Nickelacetat umgesetzt. Das resultierende Produkt wurde dickschichtchromatographisch gereinigt. Der erhaltene grüne Feststoff konnte strukturmäßig nicht identifiziert werden. Er zersetzte sich beim Erhitzen auf 230 °C.

5.4 Komplexe mit Schiffsbasen

Die Synthese optisch aktiver Metallomesogene ist von Interesse, da diese in getilten smektischen Flüssigkristallen eine spontane Polarisation zeigen. Dafür wurde zunächst (-)-1,2-Proplylendiamin über eine Racematspaltung mit Weinsäure hergestellt.

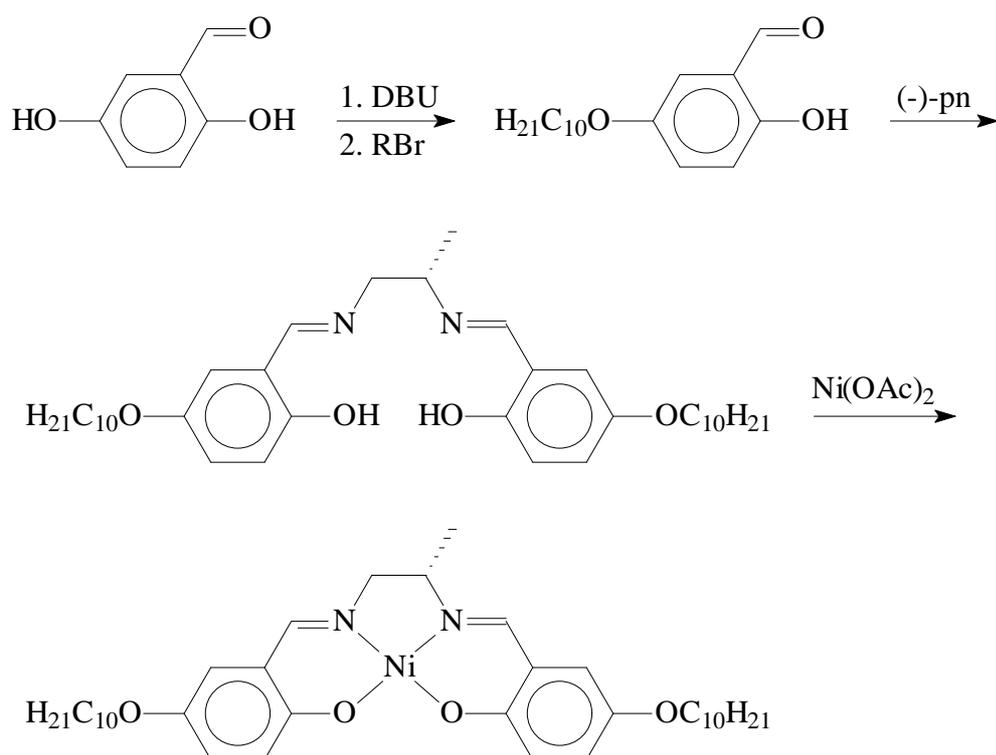


Abbildung 53: Synthese eines chiralen Schiffsbasen-Komplexes

Die Darstellung der Aldehydkomponente erfolgte durch die Umsetzung von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd mit DBU und Decylbromid in THF (Abbildung 53). Die Ausbeute dieser Reaktion betrug lediglich 11 %. Bei Verwendung anderer Basen und Lösungsmittel verringerte sich die Ausbeute noch weiter. Die ebenfalls durchgeführte Reaktion mit 2,4-Dihydroxyacetophenon (Abbildung 54) mit KOH und Decylbromid in Ethanol gelang hingegen in einer Ausbeute von 89 %.

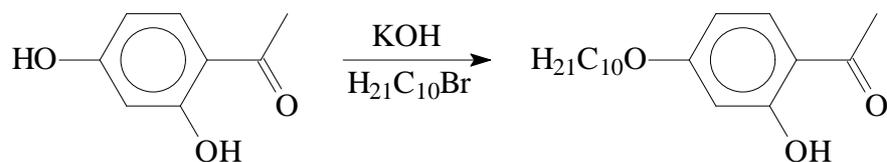


Abbildung 54: Veretherung von 2,4-Dihydroxyacetophenon

Der Grund für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten liegt in der Acidität der Hydroxygruppen, die stark von der Position der Carbonylgruppe abhängt. Durch Umsetzung der langkettigen Aldehyde mit dem chiralen Diamin (-)-1,2-Propylendiamin wurden die Schiffschen Basen gewonnen. Die Nickelkomplexe wurden daraus durch Umsetzung mit Nickelacetat in alkoholischer Lösung dargestellt. Der Komplex auf der Basis des 2,4-Dihydroxyacetophenons ist nicht flüssigkristallin, da die Seitenkette an Position 4 nicht zu einem gestreckten Molekül führt. Demgegenüber ist der auf der Basis des 2,5-Dihydroxybenzaldehyds dargestellte Komplex flüssigkristallin mit der Phasensequenz K 171,4 S_A 191,2 Iso. Die an Position 5 gebundene Decyloxygruppe führt zu einem stäbchenförmigen Molekül mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Eine spontane Polarisierung tritt jedoch nicht auf, da die S_A-Phase orthogonal ist.

In achiralen S_C-Phasen können ferroelektrische S_C^{*}-Phasen durch Dotierung mit chiralen Substanzen induziert werden [96]. Die Dotierung sollte auch mit Metallmesogenen möglich sein. Zur Untersuchung der ferroelektrischer Eigenschaften wurde handelsübliches NCB808 mit dem Komplex in unterschiedlichen Molenbrüchen dotiert. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung P_S und des Tiltwinkels Θ wurde vermessen.

5.4.1 Tiltwinkel

Die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels bei unterschiedlichen Molenbrüchen des Nickelkomplexes mit R=C10H₂₁ (G) in NCB808 (W) ist in Abb. 55(a)-(d) dargestellt.

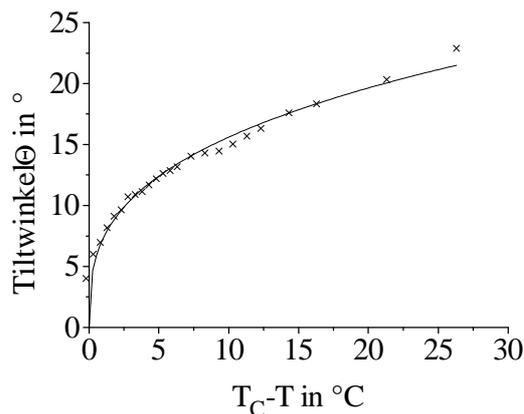


Abb. 55(a): Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels; $x_G = 10,4\%$

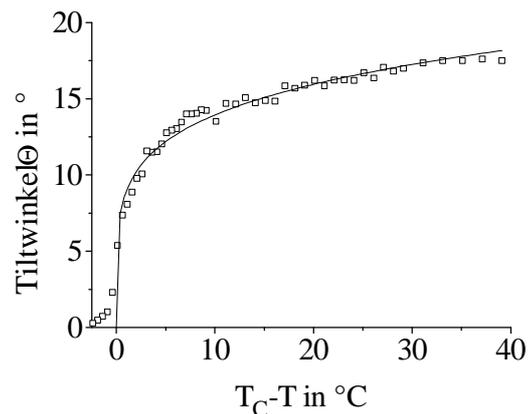


Abb. 55(b): Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels; $x_G = 14,3\%$

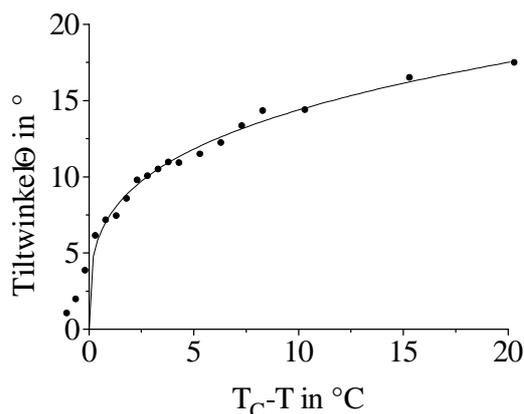


Abb. 55(c): Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels; $x_G = 19,7\%$

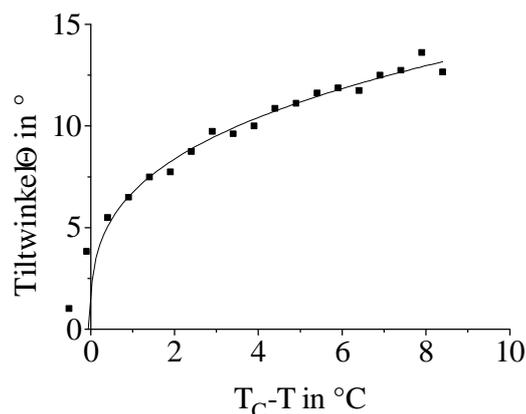


Abb. 55(d): Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels; $x_G = 24,8\%$

Die eingezeichneten Kurven sind angepaßte Funktionen nach der Formel: $\Theta = \Theta_0 (T_C - T)^\alpha$.

Die Abhängigkeit des Tiltwinkels vom Molenbruch wurde 5 °C unterhalb des Phasenübergangs S_C^*/S_A gemessen. Es zeigt sich mit steigendem Anteil Komplex eine leichte Tiltwinkeldepression.

5.4.2 Spontane Polarisation

Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation wurde mit den gleichen Molenbrüchen des Nickelkomplexes (G) in NCB808 (W) wie bei der Tiltwinkelmessung untersucht und ist in Abb. 56 dargestellt. Die eingezeichneten Kurven sind Fitfunktionen nach der Formel: $P_S = P_{S_0} (T_C - T)^\beta$. Bei großem Molenbruch an Komplex beträgt der Exponent $\beta = 0,5$. Dieses wird auch nach der Landau Theorie erwartet [97, 98]. Mit sinkendem Anteil an Komplex in der Mischung steigt β an, um bei $x_G = 10\%$ den Wert $\beta = 1$ anzunehmen. Dieses entspricht einem linearen Zusammenhang zwischen P_S und der Temperatur. Die Abhängigkeit der spontanen Polarisation vom Molenbruch wurde 5 °C unterhalb des Phasenübergangs S_C^*/S_A gemessen. Die spontane Polarisation steigt im gemessenen Bereich quadratisch mit dem Anteil Komplex an.

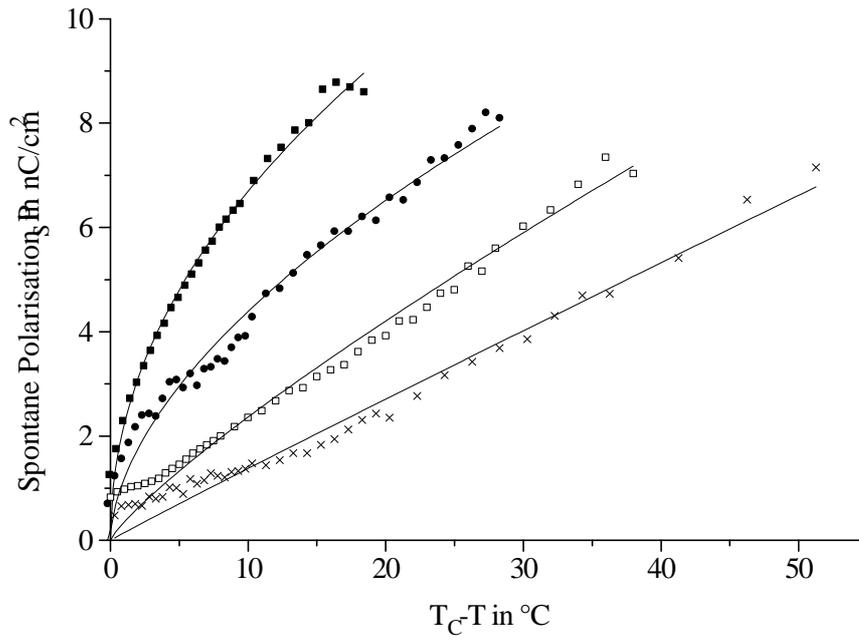


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation bei 10,4 % (x), 14,3 % (), 19,7 % (●) und 24,8 % (p)

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. M. Giroud-Godquin und P. M. Maitlis, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 370.
- [2] Vorländer D., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 43 (1910) 3120.
- [3] P. Espinet, A. Esteruelas, Oro, Serrano und Sola, *Coord. Chem. Rev.*, 117 (1992) 215.
- [4] S. Hudson und P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 862.
- [5] Bruce, D. W., *Inorganic Materials*, 1992.
- [6] L. Oriol und J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 348.
- [7] K. Otah und I. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 49 (1991) 486.
- [8] D. W. Bruce, D. A. Dunmur et al., *J. Mater. Chem.*, 1991 (1991) 857.
- [9] G. Cipparrone, C. Versace et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 212 (1992) 217.
- [10] Z. Belarbi, C. Sirlin et al., *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 8105.
- [11] D. A. Bruce, D. A. Dunmur et al., *J. Mater. Chem.*, 1991 (1991) 255.
- [12] W. J. Jackson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 169 (1989) 23.
- [13] D. G. McDonnell, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, 22 (1987) 120.
- [14] I. Sage, *Rep. Appl. Chem.*, 22 (1987) 64.
- [15] H. Stegemeyer und U. Müller, *VDI-Berichte*, 198 (1973) 29.
- [16] D. J. Broer, J. Boven et al., *Makromol. Chem.*, 190 (1989) 2255.
- [17] K. Geibel, A. Hammerschmidt und F. Stromer, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 107.
- [18] M. Hunziker, *EP-B 0162804*, (1987).
- [19] I. Yamamoto, K. Otah und H. Takatsu, *JP [89242566]*, (1990).
- [20] K. Nakayama, M. Ozaki und K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Chem.*, 37 (1998) 5379.
- [21] A. Leadbetter, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, 22 (1987) 1.
- [22] M. A. Osman, *Z. Naturforsch.*, 382 (1983) 693.
- [23] J. Simon, J. J. Andre und A. Skoulios, *New J. Chem.*, 10 (1986) 295.
- [24] D. Demus, *Liq. Cryst.*, 5 (1989) 75.
- [25] Demus, D., Demus, H.; Zschke, H., *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Leipzig, 1974.
- [26] Demus, D., Demus, H.; Zschke, H., *Flüssige Kristalle in Tabellen Band II*, Leipzig, 1974.
- [27] Kelker, H.; Hatz, R., *Handbook of Liquid Crystals*, Weinheim: Verlag Chemie, 1980.
- [28] J. Barberá, P. Espinet et al., *Liq. Cryst.*, 2 (1987) 833.
- [29] D. Singer, A. Liebmann et al., *Liq. Cryst.*, 14 (1993) 785.

- [30] B. Wunderlich und J. Grebowicz, *Adv. Polym. Sci.*, 60/61 (1984) 2.
- [31] R. Eidenschink, *Adv. Mater.*, (1989) 338.
- [32] R. Eidenschink, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101 (1989) 1454.
- [33] Gray, G. W., *Advances in Liquid Crystals, Vol. 2*, London: Academic, 1976.
- [34] G. J. D. Tiddy, *Phys. Rev.*, 57 C (1980) 1.
- [35] J. Chervolin und A. Tardieu, *Solid State Phys.*, Suppl. 14 (1978) 209.
- [36] Demus, D.; Richter, L., *Textures in Liquid Crystals*, Weinheim: Verlag Chemie, 1984.
- [37] Gray, G. W.; Goodby, J. W. G., *Smectic Liquid Crystals*, London, 1984.
- [38] R. B. Meyer, L. Liebert et al., *J. Phys. Lett.*, 36 (1975) L.
- [39] B. G. Anex und F. K. Krist, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1966) 6114.
- [40] L. E. Godycke und R. E. Rundle, *Acta Cryst.*, 6 (1953) 487.
- [41] C. V. Banks und D. W. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4767.
- [42] M. Megnamisi-Belombe, *J. Solid State Chemistry*, 22 (1971) 151.
- [43] H. Kitagawa, H. Okamoto et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228 (1993) 155.
- [44] A. E. Underhill und D. M. Watkins, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9 (1973) 1269.
- [45] R. Atencio, J. L. Serrano und F. J. Lahoz, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 11558.
- [46] H. Abiet, D. Guillon et al., *J. Phys.*, 49 (1988) 345.
- [47] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley et al., *Nature*, 349 (1990) 539.
- [48] D. Braun und A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 1982.
- [49] C. Hosokawa, N. Kawasaki et al., *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 2503.
- [50] H. Vestweber, A. Greiner et al., *Adv. Mater.*, 4 (1992) 661.
- [51] J. R. Sheats, H. Antoniadis et al., *Science*, 273 (1996) 884.
- [52] N. C. Greenham und R. H. Friend, *Solid State Phys.*, 49 (1995) 1.
- [53] C. Giebeler und H. Antoniadis, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 608.
- [54] I. H. Stapff, J. H. Wendorff et al., *Liq. Cryst.*, 23 (1997) 613.
- [55] S. R. Forrest, Burrows P. E. und Thompson M. E., *Chemistry & Industry*, (1998) 1022.
- [56] L. Tschugaeff, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 46 (1905) 144.
- [57] W. Klemm, H. Jakobi und W. Tilk, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 201 (1931) 19.
- [58] E. Knoevenagel, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 31 (1898) 2585.
- [59] W. Dieckmann, *Ber. d. D. chem. Gesellschaft*, 35 (1902) 3208.
- [60] Henecka, H., *Houben-Weyl. Bd. 8*, 1952.
- [61] R. Mukhopadhyay und B. Pathak, *J. Indian Chem. Soc.*, 48 (1971) 1129.
- [62] Green, T. W., *Protective Groups in Organic Chemistry*, John Wiley, 1981.

- [63] G. A. Olah, H. Husain und B. P. Dingh, *Synthesis*, (1985) 703.
- [64] K. Burger, I. Ruff und F. Ruff, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 27 (1965) 179.
- [65] G. N. Schrauzer, *Inorganic Syntheses*, 11 (1968) 61.
- [66] A. M. Giroud-Godquin und A. Rassat, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2*, 274 (1982) 241.
- [67] Schrauzer, *Ber. d. D. chem Gesellschaft*, 95 (1962) 1438.
- [68] Wollweber, H., *Diels-Alder-Reaktionen*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972.
- [69] Wollweber, H. in *Houben Weyl. Bd. 5/1c* 1970, 977.
- [70] M. T. Reetz und G. Neumeier, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2209.
- [71] P. Karrer und A. v Segesser, *Helv.*, 18 (1935) 273.
- [72] J. Wegmann und H. Dahn, *Helv.*, 29 (1946) 101.
- [73] A. Hassner, W. A. Wentworth und I. H. Pomerantz, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 304.
- [74] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, 437 (1924) 148.
- [75] Krönke und Timmler, *Ber. d. D. chem Gesellschaft*, (1936) 619.
- [76] Hesse, Meier, Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1987.
- [77] Hartung, Munch, Miller und Crossley, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 4149.
- [78] Rheinboldt und Schmitz-Dumont, *Liebigs Ann. Chem.*, 444 (1931) 130.
- [79] M. S. Newman und B. J. Magerlein, *Org. Reakt.*, 5 (1949) 413.
- [80] Becker, H. G. O., *Organikum*, 1993.
- [81] C. Philipp, *Liebigs Ann. Chem.*, 523 (1936) 285.
- [82] Püttner, R., *Houben-Weyl Bd. 10/3*, 1965.
- [83] A. Roe, *Org. Reakt.*, 5 (1949) 193.
- [84] W. F. Beech, *Soc.*, (1955) 3094.
- [85] Goodby, J. W., „Properties and Structures of FLCs“ in *Ferroelectric Liquid Crystals: principles, properties and applications*, 1991, 208.
- [86] Yoshino, K.; Sakurai, T., „Chemical and Electrical Properties“ in *Ferroelectric Liquid Crystals: principles, properties and applications*, 1991, 348.
- [87] K. Otah, H. Hasebe et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 208 (1991) 43.
- [88] K. Otah, H. Hasebe et al., *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 831.
- [89] B. Mohr, V. Enkelmann und G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 281 (1996) 215.
- [90] M. N. Abser, M. C. Bellwood et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993 (1993) 1062.
- [91] S. Yamada und R. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6351.
- [92] Y. Ohashi, I. Hanazaki und S. Nagakura, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2251.
- [93] Will, *Ber. d. D. chem Gesellschaft*, 20 (1887) 300.

-
- [94] L. Hansson und R. Carlson, *Acta Chem. Scand.*, 43 (1998) 304.
- [95] Tseng, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 55 (1935) 132.
- [96] W.Kuczynski, H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.*, 70 (1980) 123.
- [97] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V, Statistische Physik*, Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- [98] N.A. Clark und S. T. Lagerwall, *Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia 1991.