

**Polyendimere:**  
**Darstellung und spektroskopische**  
**Untersuchungen von Modellverbindungen**  
**zum Verständnis der Primär-Aggregation**  
**von Carotenoiden und verwandten**  
**Polyenverbindungen**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
**Sonja Christiane Jutta Köhn**  
aus Eschwege

**Düsseldorf 2004**

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Univ.-Prof. Dr. H.-D. Martin

Korreferent: Univ.-Prof. Dr. W. Stahl

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2005

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die Vergabe des Themas, für den mir gewährten Freiraum zur Gestaltung dieser Arbeit sowie seine Anregungen und stete Diskussionsbereitschaft.

*„In den kleinsten Dingen zeigt die Natur die  
allergrößten Wunder.“*

*Linné*

# Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz
$A_{xxx}$	Absorbanz bei xxx nm
$A_{CD}$	Amplitude beim CD-Couplet (Seite 76)
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
arom.	aromatisch
$C_{20}$ -Aldehyd	Retinal
$C_{25}$ -Aldehyd	2,7,11-Trimethyl-13-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)trideca-2,4,6,8,10,12-hexaenal ( $\beta$ -Apo-12'-carotenal)
$C_{30}$ -Aldehyd	2,6,11,15-Tetramethyl-17-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)heptadeca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaenal (( $\beta$ -Apo-8'-carotenal))
$C_{30}$ -Ester	1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureethylester
$C_{30}$ -Säure	1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure
$C_{33}$ -Säure	4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure
CD	Circular Dichroismus
CID	Circular Intensity Differential
CDMT	2-Chlor-4,6-dimethoxy-triazin
COSY	Correlated Spektroskopie (NMR)
d	dublett (NMR)
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
deform.	Deformation
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DIEA	Diisopropylethylamin
Dithranol	1,8-Dihydroxy-9-anthranol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMPC	Dimyristoylphosphatidylcholin
DPPC	Dipalmitoyl-sn-glycero-phosphatidylcholin
$\epsilon$	molarer Extinktionskoeffizient

FAB	Fast-Atom-Bombardement
HCCA	(4-Hydroxy-a-cyanocinnamic acid) 2-Cyan-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäure
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante (NMR)
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge eines Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum
konz.	Konzentriert
LHC I	Lichtsammlerkomplex I (Lightharvesting-Complex I)
LHC II	Lichtsammlerkomplex II (Lightharvesting-Complex II)
Lit.	Literatur
M	Molmasse
m	Multiplett (NMR)
max	maximal
MS	Massenpektrometrie, Massenspektrum
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o.o.p.	Out-of-plane (IR)
ppm	parts per milion
PS I	Photosystem I
PS II	Photosystem II
PyCloP	Chlortripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphat
q	Quartett (NMR)
$R_f$	Verzögerungszeit (retention factor)
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
V	Versuch
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
z. S.	zur Synthese

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Allgemeines über Carotenoide.....	1
1.2. Carotenoide in der Photosynthese.....	3
1.3. Carotenoide und ihre industrielle Verwendung.....	9
<b>2. Problemstellung.....</b>	<b>11</b>
<b>3. Hauptteil.....</b>	<b>13</b>
3.1. Allgemeine Syntheseplanung.....	13
3.2. Synthese und Charakterisierung.....	16
3.2.1. <i>Synthesen der Polyencarbonsäuren 14, 15 und 16</i> .....	16
3.2.1.1. Syntheseplanung der Endgruppe.....	17
3.2.1.1.1. <i>Synthese der <math>\alpha</math>-Brom-4-toluylsäure 26</i> .....	18
3.2.1.1.2. <i>Synthese des 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester 27</i> .....	18
3.2.1.1.3. <i>Synthese des Phosphonats 28</i> .....	19
3.2.1.1.4. <i>Synthese des Phosphoniumsalzes 29</i> .....	20
3.2.1.2. <b>Kupplung des Phosphonates 28 mit den Apocarotenoiden</b> .....	<b>20</b>
3.2.1.2.1. <i>Synthese der Polyencarbonsäureester 32a und 32b</i> .....	21
3.2.1.2.2. <i>Synthese der Polyencarbonsäureester 33 und der Polyencarbonsäureester 34</i> .....	24

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2.1.3. Umsetzung des Phosphoniumsalzes 29 mit dem Retinal 5.....	24
3.2.1.4. Verseifung zu den entsprechenden Säuren.....	25
3.2.2. <i>Synthese von 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa- deca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure 36.....</i>	28
3.2.3. <i>Synthesen der Modellverbindungen.....</i>	29
3.2.3.1. Verwendete Kupplungsreagenzien.....	30
3.2.3.2. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit Cyclohexandiamin.....	33
3.2.3.3. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit Aminocyclohexan.....	45
3.2.3.4. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit L-Cystindimethylester.....	50
3.2.3.5. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit mit den beiden Diolen 18 und 20.....	54
3.3. Grundlagen der Aggregation von Farbstoffmolekülen, des Excitonenmodells und der CD-Spektroskopie.....	70
3.3.1. <i>Aggregatbildung.....</i>	70
3.3.2. <i>Excitonenmodell.....</i>	70
3.3.3. <i>Grundlagen der CD-Spektroskopie.....</i>	73
3.3.4. <i>Untersuchungen von Carotenoid-Aggregaten.....</i>	77
3.4. Spektroskopische Untersuchungen.....	81
3.4.1. <i>UV/Vis- und CD-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln.....</i>	81
3.4.1.1. UV/Vis-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln.....	82
3.4.1.2. CD-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln.....	122



## Inhaltsverzeichnis

---

3.4.1.2.1. CD-Spektren verschiedener Modellsysteme im Vergleich mit den UV/Vis-Spektren.....	122
3.4.1.2.2. Untersuchungen der CD-Spektren einiger verschiedener Modellsysteme auf Konzentrationsabhängigkeit.....	141
3.4.1.3. UV/Vis und CD-spektroskopische Untersuchungen der Carotenoid-Aggregation in Wasser/Aceton-Gemischen und in Lipid-Doppelschichten.....	149
3.4.2. Diskussion und Ergebnisse der UV/Vis und CD-Spektroskopie.....	166
3.5. Darstellung von Mini-7 77.....	188
4. Zusammenfassung.....	192
5. Experimentalteil.....	200
5.1. Allgemeines.....	200
5.2. Chemikalien.....	202
5.3. Versuchsdurchführungen.....	203
5.3.1. V1: $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure 26.....	203
5.3.2. V2: Methyl- $\alpha$ -brom-4-toluolat 27.....	204
5.3.3. V3: Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat 28.....	205
5.3.4. V4: [4-(Methoxycarbonyl)benzyl]triphenylphosphoniumbromid 29.....	206
5.3.5. V5: Methyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32a (I) und Ethyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32b (II) (60:40).....	207
5.3.6. V6: Methyl/Ethyl-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoat (I/II) 33a/b (1:1).....	210

## Inhaltsverzeichnis

5.3.7. V7 Methyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoat (I) und Ethyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoat (II) 34a/b.....	213
5.3.8. V8 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäureethylester 33b.....	216
5.3.9. V9 Methyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32a.....	217
5.3.10. V10: 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure 15.....	219
5.3.11. V11: 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure 14.....	221
5.3.12. V12: 7'-Apo-7'-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]- $\beta$ -carotin oder 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure 16.....	224
5.3.13. V13: 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureethylester 36.....	226
5.3.14. V14: 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure 17.....	228
5.3.15. V15: 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin 41.....	229
5.3.16. V16: N-((1R,2R)-2-Aminocyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid 46.....	230
5.3.17. V17: N-((1R,2R)-2-Aminocyclohexyl)-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzamid 47.....	233

## Inhaltsverzeichnis

---

5.3.18. V18a und V18b: <i>trans</i> -(1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 12.....	235
5.3.19. V19: (1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 48.....	238
5.3.20. V20: (1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 49.....	240
5.3.21. V21: (1R,2R)-N,N'-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]-1,2-diaminocyclohexan 50.....	242
5.3.22. V22: <i>trans</i> -(1S,2S)-N,N'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 51.....	245
5.3.23. V23: <i>cis</i> -N,N'-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-cyclohexandiamin 52.....	246
5.3.24. V24: <i>cis</i> -N,N'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 53...248	
5.3.25. V25: <i>cis</i> -N,N'-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]-1,2-diaminocyclohexan 54..	252
5.3.26. V26: N-Cyclohexyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzamid 55.....	254
5.3.27. V27: N-Cyclohexyl-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid 56.....	256

## Inhaltsverzeichnis

5.3.28. V28: <i>N</i> -Cyclohexyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzamid 57.....	259
5.3.29. V29: <i>N</i> -Cyclohexyl-1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureamid 58.....	262
5.3.30. V30: Bis-((2 <i>R</i> )-2-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohexy-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoylamino}-2-{methoxycarbonyl}ethyl)disulfid 59.....	265
5.3.31. V31: Bis-((2 <i>R</i> )-2-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoylamino}-2-{methoxycarbonyl}-ethyl)disulfid 60.....	267
5.3.32. V32: Bis-((2 <i>R</i> )-2-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoylamino}-2-{methoxycarbonyl}ethyl)disulfid 61.....	269
5.3.33. V33 Bis-{(2 <i>R</i> )-2-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonylamino]-2-(methoxycarbonyl)-ethyl}disulfid 62.....	271
5.3.34. V34: ((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoat 63.....	272
5.3.35. V35: ((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 64.....	275
5.3.36. V36 - V37 und V38: (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohexyl-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyloxy}cyclohexan 66.....	277
5.3.37. V39: (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <i>O</i> , <i>O</i> '-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]-1,2-cyclohexandiol 68.....	281

## Inhaltsverzeichnis

5.3.38. V40: (1R,2R)-1,2-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyloxy}cyclohexan 69.....	283
5.3.39. V41: (1R,2R)-1,2-Bis-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoyloxy}cyclohexan 70.....	285
5.3.40. V42: Dimethyl-(2R,3R)-2O,3O-bis{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}tartrat 71.....	288
5.3.41. V43 Dimethyl-(2R,3R)-2O,3O-bis{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}tartrat 72.....	290
5.3.42. V44: Dimethyl-(2R,3R)-2O,3O-bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]tartrat 73 .....	292
5.3.43. V45 $\beta$ -Cyclocitral]] 83 und $\alpha$ -Cyclocitral 83a.....	294
5.3.44. V46 $\beta$ -Cyclogeraniol]] 84 und $\alpha$ -Cyclogeraniol 84a.....	295
5.3.45. V47: 1-Brommethyl-2,6,6-trimethylcyclohex-1-en 85.....	296
5.3.46. V48: Triphenyl-[(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)methyl]phosphonium bromid 86.....	297
5.3.47. V49: 3,8-Dimethyl-1,10-bis-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaen (Mini-7) 77.....	299
<b>6. Anhang.....</b>	<b>302</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>cccv</b>



# 1. Einleitung

## 1.1. Allgemeines über Carotenoide

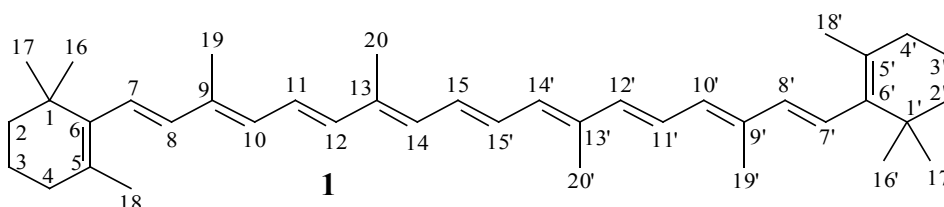
In der Natur existieren zur Farbgebung lebender Materie eine Vielzahl von Verbindungen. Zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten gehören ohne Zweifel die fettlöslichen Carotenoide. Diese findet man sowohl in Fauna als auch in Flora.<sup>[1]</sup>

Neben den Carotenoiden existieren noch weitere wichtige natürliche Farbstoffklassen: z. B. Anthocyane, die eine Rotfärbung vieler Blumen und Früchte bewirken, Flavonoide und Chinonfarbstoffe, die häufig eine gelbe bis orange Färbung zeigen und Porphyrine, deren bekanntesten Vertreter die Chlorophylle sind.<sup>[2][3]</sup>

In der Flora kommen Carotenoide vor allem in den Blättern, Früchten, Sprossen und Wurzeln höherer Pflanzen vor. In den Blättern sind ihre gelben bis roten Farben meist durch das Grün des anwesenden Chlorophylls überdeckt. So werden sie erst im Herbst sichtbar, wenn sich das Laub der Bäume gelb bis rot verfärbt, da das Chlorophyll schneller abgebaut wird und die Carotenoidfarbe nicht länger verdecken kann.<sup>[4]</sup>

Carotenoide können nur in der Pflanzenwelt synthetisiert werden und gelangen erst durch die Nahrungskette in das Tierreich und zum Menschen.<sup>[5]</sup> Dort üben sie durch Färbung einiger Fische, Vögel und Insekten Signal- bzw. Schutzwirkungen aus.

Die meisten Carotenoide gehören zu der Klasse der Tetraterpene und sind Strukturverwandte des  $\beta$ -Carotins **1** (Provitamin A). Dieses wurde im Jahre 1831 erstmals von WACKENRODER aus Karotten (*Daucus carota*), von denen sich auch der Begriff Carotenoid bzw. Caroten<sup>[a]</sup> ableitet, extrahiert.<sup>[6]</sup> Nach der semisystematischen IUPAC-Carotenoidnomenklatur<sup>[b]</sup> gilt folgende Numerierung<sup>[7]</sup> für **1**:



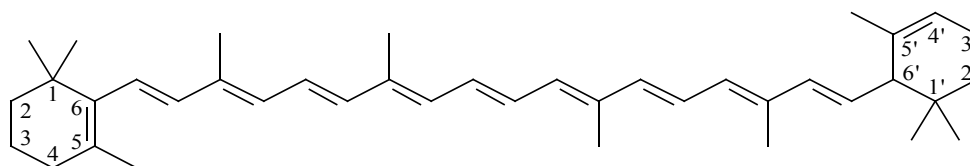
**Abb. 1:** Numerierungs Schema für Carotenoide nach IUPAC<sup>[b]</sup> am Beispiel von  $\beta$ -Carotin **1**.

<sup>[a]</sup> früher auch Carotinoid und Carotin<sup>[4]</sup>

<sup>[b]</sup> Siehe auch: [www.chem.qmul.ac.uk/iupac/carot/](http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/carot/)

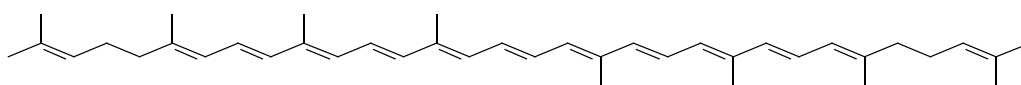
## Einleitung

Die meisten natürlichen Carotenoide lassen sich durch Verknüpfung von acht Isopreneinheiten aufbauen, wobei es sich außer im Zentrum um Kopf-Schwanz-Verknüpfungen handelt. Diesen formalen Zusammenhang haben WILLSTÄTTER und MIEG im Jahre 1907 entdeckt.<sup>[8]</sup> Charakteristisch für diese Farbstoffklasse ist eine Polyenkette, die meist von cyclischen Endgruppen gesäumt ist. Ein bekanntes Strukturisomer zu **1** ist  $\alpha$ -Carotin **2**, welches als Endgruppe je einen  $\beta$ -Iononring und einen  $\alpha$ -Iononring enthält, im letzteren ist die Doppelbindung an der 5'-Position nach 4' verschoben.



**2**

Es existieren aber auch Carotenoide mit acyclischen Endgruppen, wie z. B. das Lycopin **3**, welches den Tomaten die typische rote Färbung verleiht.

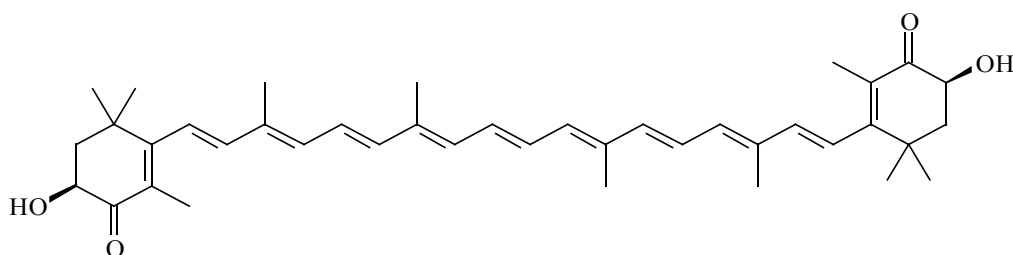


**3**

Oft wird Lycopin **3** auch als der Prototyp der Carotenoide bezeichnet, da sich die anderen Strukturisomere formal durch Cyclisierung der Endgruppen daraus ableiten lassen.<sup>[1]</sup>

Die Carotenoide werden in die einfachen Carotene, die reine Kohlenwasserstoffe sind, und in sauerstoffhaltige Derivate, die man als Xanthophylle bezeichnet, unterteilt. Zu den Xanthophyllen gehört Astaxanthin **4**, welches im Hummer gebunden an das Protein Crustacyanin vorliegt. Zusammen bilden sie einen blau gefärbten Protein-Komplex, der durch Kochen irreversibel denaturiert. Infolge der Freisetzung des Carotenoids aus diesem Protein-Komplex verändert sich die Farbe des Hummers von blau nach orangerot.<sup>[9]</sup>

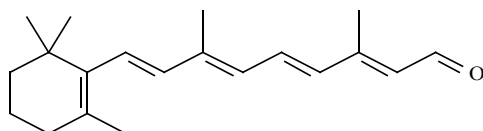




4

Dieser starke bathochrome Shift im Protein-Komplex interessiert Wissenschaftler schon seit mehr als 50 Jahren und wird noch immer eingehend untersucht. Dabei zeigen aufgenommene CD-Spektren Excitonen-Splitting, was darauf hinweist, daß zwei Astaxanthine im Protein chiral gestört und helical angeordnet sind. Untersuchungen zeigen auch, daß die beiden Astaxanthine am zentralen Teil der Polyenkette nur ca. 7 Å voneinander entfernt angeordnet sind. Die starke Verschiebung der Absorption wird auf verschiedene Faktoren zurückgeführt. Als ein wichtiger Faktor wird die Coplanarität des Ringes im Proteinkomplex angeführt, wodurch die Länge des konjugierten Systems wächst.<sup>[10]</sup>

Apocarotenoide sind Carotenoidderivate mit verkleinertem Kohlenstoffgerüst. Sie können



5

durch oxidative Spaltung von Carotenoiden entstehen und besitzen folglich nur eine typische Carotenoidendgruppe. Zu diesen Derivaten gehört das Retinal **5** (Vitamin-A-Aldehyd), das im Sehprozeß eine wichtige Rolle einnimmt.<sup>[11]</sup>

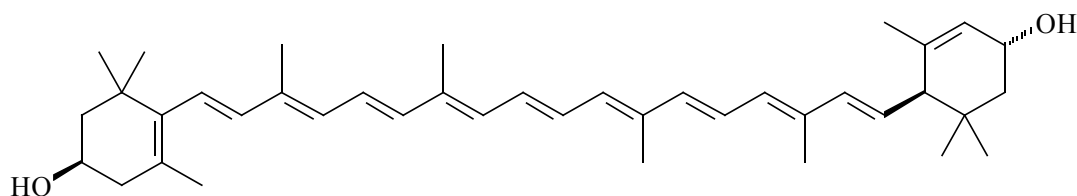
## 1.2. Carotenoide in der Photosynthese

Carotenoide werden in den Pigment-Proteinkomplexen von Algen und allen höheren Pflanzen gefunden. Sie sind innerhalb der Chromatophoren (in Algen) bzw. Chloroplasten (in höheren Pflanzen), den Organellen der Photosynthese, angeordnet.<sup>[12]</sup>

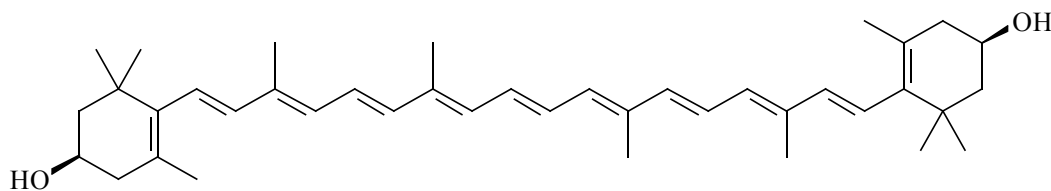
## Einleitung

Sie kommen dort sowohl im Photosystem I (PS I) als auch im Photosystem II (PS II) vor. Es wird vermutet, daß sie in beiden Photosystemen ähnliche Funktionen erfüllen, diesbezüglich wurde bisher aber nur das PS II genauer untersucht.

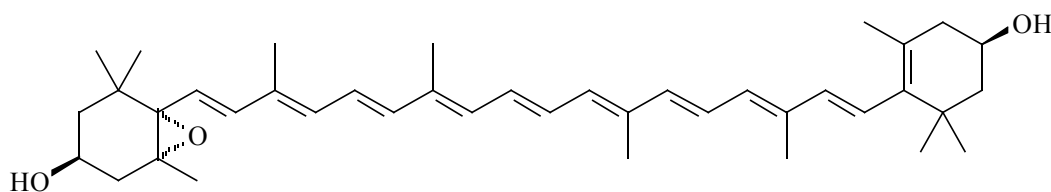
Das PS II setzt sich zusammen aus dem Lichtsammlersystem II (LHC II), bestehend aus verschiedenen Chlorophyll a/b-Proteinkomplexen, die das Antennensystem bilden, und dem Kern-(Core)-Komplex mit dem Reaktionszentrum und dem sauerstoffentwickelnden Komplex. Carotenoide kommen sowohl im Kern-Komplex als auch im LHC II vor, wobei sie sich dort in ihren Zusammensetzungen stark unterscheiden. Im Kern-Komplex findet man hauptsächlich  $\beta$ -Carotin **1**, dagegen überwiegen Xanthophylle im Antennensystem. Zu den wichtigsten Xanthophyllen im PS II gehören Lutein **6**, Zeaxanthin **7**, Antheraxanthin **8**, Violaxanthin **9** und 9-*cis*-Neoxanthin **10**.



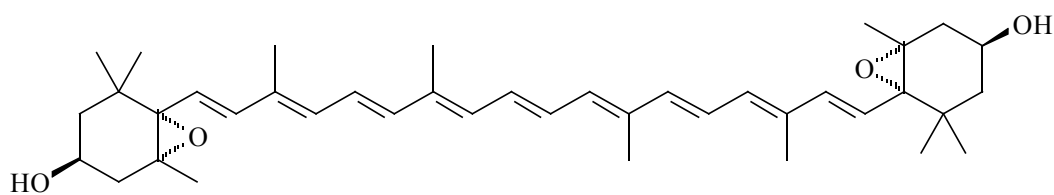
**6**



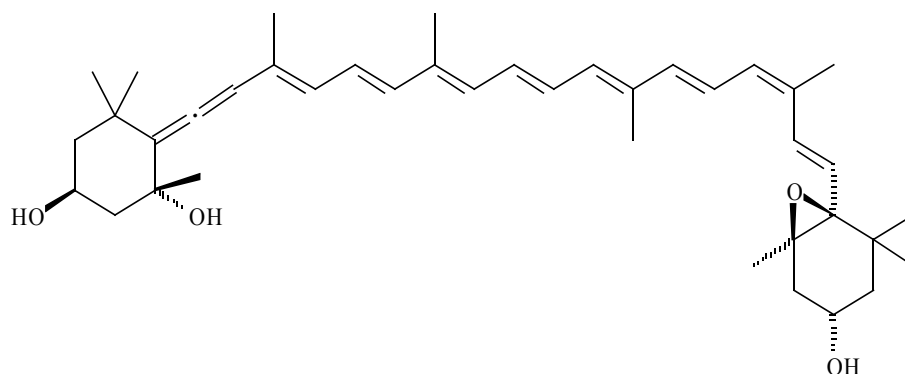
**7**



**8**



9



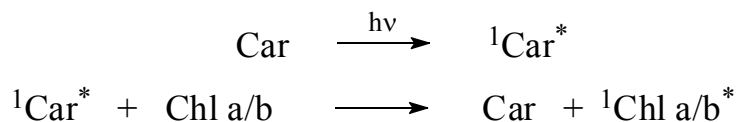
10

Die Carotenoide scheinen im primären Photoprozeß nicht unmittelbar beteiligt zu sein, deshalb bezeichnet man sie häufig nur als ein „Accessoire“ der Photosynthese. Mit dieser Bezeichnung wertet man jedoch die Bedeutung der Carotenoide innerhalb aller Photosynthese betreibenden Organismen ab. Vielmehr scheinen sie dort durch ihre vielfältigen Funktionen unentbehrlich zu sein. Im LHC II übernehmen die Carotenoide neben den Chl a/b-Proteinkomplexen Lichtsammlerfunktion. Außerdem regulieren sie die Effizienz des PS II bei hohen Lichtintensitäten und schützen vor Photooxidation im LHC II und im Reaktionszentrum.<sup>[13]</sup>

Im Lichtsammlerkomplex ergänzen die Carotenoide die Absorption um den Teil des Spektrums, der von den Chlorophyllen trotz ihrer Blau-Absorption nur ungenügend absorbiert werden kann. Dadurch können Pflanzen, die an Standorten mit geringen Lichtintensitäten wachsen, einen größeren Bereich des Sonnenspektrums ausnutzen.<sup>[14]</sup> Die Anwesenheit von Carotenoiden in allen Lichtsammlerkomplexen führte zur Suche nach Beweisen, ob Carotenoide auch eine Rolle beim Energietransfer spielen.<sup>[13]</sup> Untersuchungen von SONG ET AL.<sup>[15]</sup> und SIEFERMANN ET AL.<sup>[16]</sup> zeigen, daß der Energietransfer zwischen Lutein 6 und Peridin zu Chlorophyll eine Effizienz von 100 % aufweist.

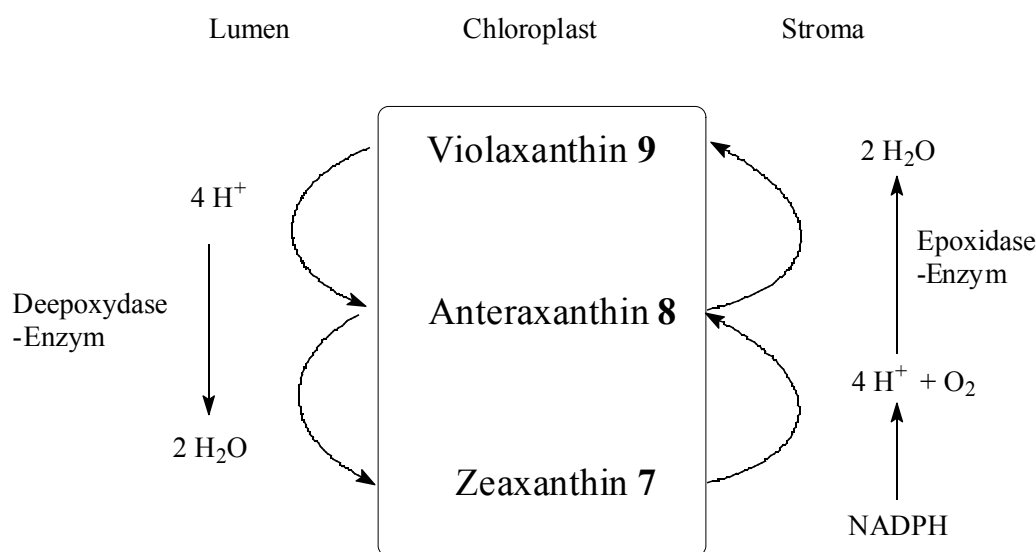
## Einleitung

Dieser Energietransfer findet vermutlich über Singulett-Singulett-Energie-Übertragungen statt (siehe *Schema 1*), wohingegen in der Photoprotektion Triplett-Triplett-Wechselwirkungen eine Rolle spielen.<sup>[17]</sup>



*Schema 1: Energietransfer durch Carotenoide.*

Dagegen müssen Pflanzen, die sehr hohen Lichtintensitäten ausgesetzt sind, die überschüssige Lichtmenge entweder abfangen oder, wenn diese bereits absorbiert wurde, durch einfache Prozesse desaktivieren. Zu diesen Prozessen gehört die strahlungslose Desaktivierung von Energie durch Zeaxanthin **7** und Antheraxanthin **8**, zwei Carotenoiden aus dem Xanthophyll-Zyklus.<sup>[18]</sup> Der Xanthophyll-Zyklus beschreibt die Umwandlung von Zeaxanthin in Antheraxanthin bis hin zum Violaxanthin **9**, in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Versorgung mit molekularem Sauerstoff, der Wellenlänge und der Intensität des eingestrahlt Lichtes.



*Schema 2: Xanthophyll-Zyklus im Transmembransystem höherer Pflanzen.*

Die lichtinduzierte Deepoxidation verläuft mittels Enzymen und Ascorbat. Dagegen verläuft die Epoxidierung als Dunkelreaktion mit Enzymen und NADPH.<sup>[12][19]</sup>

Durch die strahlungslose Desaktivierung im PS II wird die eigentliche photochemische Effizienz heruntergeregelt. Diese Reduzierung hilft, die PS II-“Fallen“ offen zu halten, und schützt so vor Überreduktion des PS II, welche zu Photoinhibierung führen würde.<sup>[20][21]</sup>

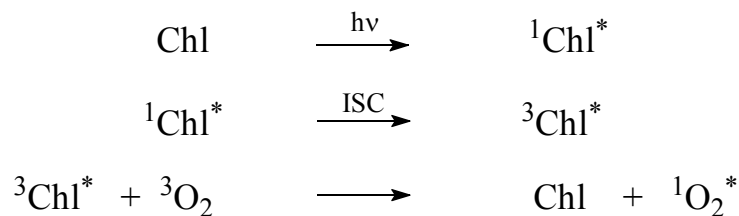
---

## Einleitung

---

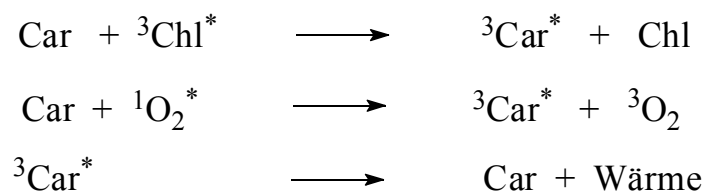
Die Carotenoide des Xanthophyll-Zyklus sind zwischen dem Minor-Proteinkomplex und dem LHC II angeordnet. Ihre dortige Lage und Anordnung ist ein weiteres Indiz für die vermutete Funktion.<sup>[22]</sup>

Der benötigte Schutz vor Photooxidation erklärt die Anwesenheit von Carotenoiden in allen Organismen, die Photosynthese betreiben. Durch Licht können Chlorophylle in den ersten angeregten Singulettzustand angeregt werden. Von dort können sie in einer unerwünschten Nebenreaktion durch „*Intersystem-crossing*“ in den relativ langlebigen Triplettzustand gelangen. Diese Triplett angeregten Chlorophylle können jetzt ihre Energie auf vorhandenen Sauerstoff übertragen, so daß Singulett-Sauerstoff entsteht (*Schema 3*). Singulett-Sauerstoff wirkt stark oxidativ und ist für Zellen toxisch.



**Schema 3:** Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch Chlorophylle.

Carotenoide mit mehr als 9 konjugierten Doppelbindungen können den Triplettzustand von Chlorophyllen quenchen. Dieser Vorgang schützt vor Photooxidation, indem die Bildung von Singulett-Sauerstoff verhindert wird. Auch bereits gebildeter Singulett-Sauerstoff kann direkt gequencht werden (*Schema 4*).<sup>[13]</sup>



**Schema 4:** Physikalisches quenchen durch Carotenoide.

Die Anwesenheit von Carotenoiden in der Photosynthese ist folglich unter aeroben Bedingungen unentbehrlich.

Untersuchungen von isolierten Reaktionszentren haben gezeigt, daß bei milden Präparationsbedingungen die Stöchiometrie der Farbstoffe wie folgt aussieht: 6 Chlorophylle a, 2 Pheophytine und 2  $\beta$ -Carotine.<sup>[23][24][25]</sup> In früheren isolierten Präparaten fand man oft nur 1  $\beta$ -Carotin pro Reaktionszentrum.<sup>[26]</sup>

---

## Einleitung

---

Die beiden  $\beta$ -Carotine zeigen in den aufgenommenen Absorptionsspektren Excitonenwechselwirkungen und liegen aggregiert vor. Untersuchungen von NEWELL ET AL.<sup>[27]</sup> zeigen, daß zwei spektral verschiedene Formen von  $\beta$ -Carotin existieren, wenn die Konzentration des Puffers (TX-100) niedrig ist.<sup>[27]</sup> Durch milde Präparationsbedingungen konnten BARBER ET AL.<sup>[28]</sup> je ein  $\beta$ -Carotin aus den Reaktionszentren entfernen. Diese Versuche zeigen, daß sich das erste der beiden  $\beta$ -Carotine leichter aus dem Reaktionszentrum entfernen läßt.

Isolierte Reaktionszentren, die normalerweise über zwei  $\beta$ -Carotine verfügen, zeigen nur sehr geringe Quantenausbeuten an Triplet Carotenoiden (ca. 0.03). Die Unfähigkeit von  $\beta$ -Carotin  $^3P\ 680^{[c]}$  zu quenchen, das durch Ladungstrennung und anschließende Rekombination entstehen kann, scheint für das Reaktionszentrum charakteristisch zu sein. Der Abstand zwischen P 680 und  $\beta$ -Carotin ist vermutlich größer als der Van-der-Waals-Abstand, so daß die wichtigere Funktion das Quenchen des entstehenden Singulett-Sauerstoffs und nicht das Quenchen des  $^3P\ 680$  zu sein scheint.<sup>[29][30][31]</sup>

Bei intensiverer Belichtung schützen die beiden  $\beta$ -Carotine das PS II-Reaktionszentrum durch Redoxreaktionen mit dem entstehenden  $P\ 680^+$  für den Fall, daß keine Elektronendonator von Wasser mehr stattfinden kann. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß die Oxidation der beiden Carotenoide stufenweise erfolgt. Das erste Carotenoid gibt mit  $t_{1/2} = 0.6$  min relativ schnell ein Elektron ab. Das zweite  $\beta$ -Carotin wird mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 6$  min sehr viel langsamer oxidiert. Reaktionszentren, die durch die Isolierungsmethode nur noch ein  $\beta$ -Carotin enthalten, werden mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 2.5$  min oxidiert.<sup>[28]</sup> Neuere Untersuchungen und Diskussionen von TRACEWELL und BRUDVIG liefern Hinweise dafür, daß sich im Reaktionszentrum des PS II zwei spektroskopisch unterschiedliche redoxaktive  $\beta$ -Carotine befinden.<sup>[32]</sup>

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Carotenoide trotz ihrer Bezeichnung als „Accessoire“ eine Vielzahl wichtiger Aufgaben in der Photosynthese erfüllen, wobei eine bestimmte Anordnung zueinander und innerhalb des Photosynthesystems essentiell zu sein scheint.

---

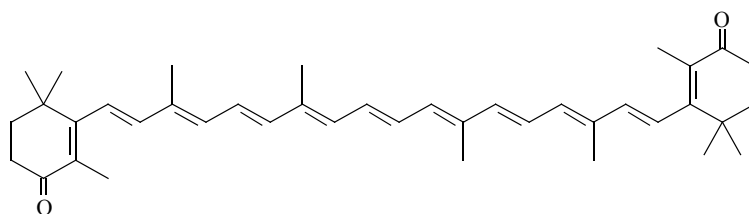
<sup>[c]</sup> Im Reaktionszentrum vorliegendes spezielles Chlorophyll a, das wegen seiner charakteristischen Absorption als Pigment 680 (P 680) bezeichnet wird.<sup>[12]</sup>

### 1.3. Carotenoide und ihre industrielle Verwendung

Carotenoide werden in der heutigen Zeit häufig als Zusatzstoffe für Kosmetikprodukte und insbesondere als Lebensmittelfarbstoffe eingesetzt, da sie in der Natur weit verbreitet sind und als toxikologisch unbedenklich gelten.<sup>[33]</sup>

Teilweise werden die Lebensmittel direkt durch die Beimischung von Carotenoiden gefärbt. Hier sind Margarine, Butter und Limonaden als die bekanntesten Beispiele zu nennen. Teilweise werden die Nahrungsmittel indirekt pigmentiert, indem man Carotenoide als Futtermittelzusatz verwendet. So werden mit Hilfe von Canthaxanthin **11** und Astaxanthin **4** Eidotter, Geflügel, Fische und Krustentiere angefärbt. Dadurch lassen sich gezielt Tierprodukte und Gewebe, den jeweils nationalen Bedürfnissen entsprechend, anfärben. Dies ist von großer Bedeutung, da die optische Erscheinung der Nahrungsmittel für den Verbraucher ein entscheidender Faktor in der Beurteilung der Lebensmittelqualität ist und damit das Kaufverhalten der Konsumenten beeinflusst.<sup>[34][35]</sup>

Obwohl es mehr als 600 bekannte, natürlich vorkommende Carotenoide<sup>[36]</sup> gibt, werden bisher nur wenige industriell hergestellt. Zur Zeit sind Astaxanthin **4**,  $\beta$ -Carotin **1** und Canthaxanthin **11** die industriell am meisten produzierten Carotenoide.



**11**

Carotenoide sind in wässrigen Medien sehr schwer löslich, und ein direktes Anfärben von Getränken mit reinen Carotenoiden ist somit nicht möglich. Daher unterwirft man sie einem speziellen Formulierungsverfahren. Durch den Zusatz von Schutzkolloiden, z. B. Gelatine oder Stärke, während des Formulierungsprozesses, werden die fettlöslichen Farbstoffe in eine wasserlösliche Form gebracht. Es werden nanometergroße (im Bereich von 120 - 250 nm) Carotenoidpartikel formuliert, die aus einer Schutzkolloidschale und aus einem mit unterschiedlich stark aggregierten Carotenoidmolekülen bestehendem Kern aufgebaut sind. In Abhängigkeit der Fällungsbedingungen während dieses Prozesses lassen sich mit einer

## **Einleitung**

---

Carotenoid-Art verschiedene Farbeindrücke einstellen, was auf eine unterschiedliche Aggregation der Farbstoffmoleküle im Partikel und eine damit verbundene Änderung der Absorptionseigenschaften zurückgeführt werden kann.<sup>[37][38][39]</sup>

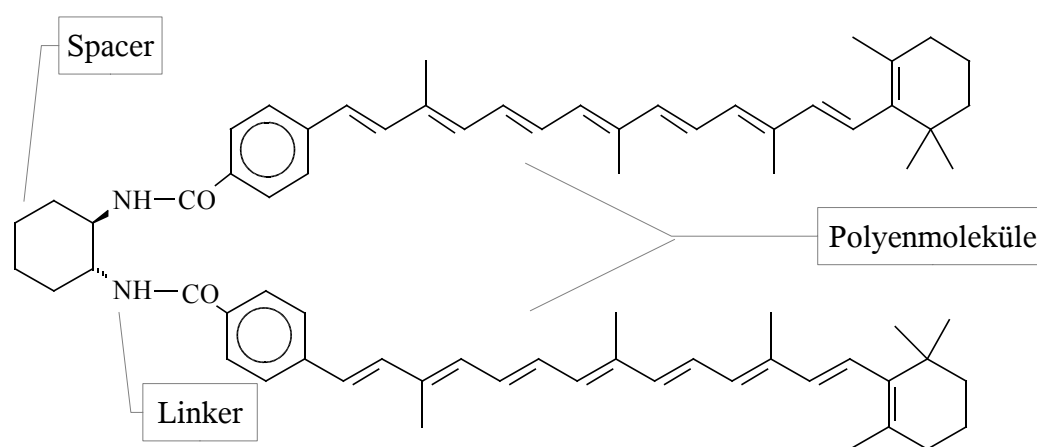


## 2. Problemstellung

Aggregation von Carotenoiden spielt, wie in der Einleitung beschrieben, sowohl in der Natur, z. B. im Photosyntheseprozess, als auch in der industriellen Anwendung, z. B. bei der Lebensmittelfärbung, eine wichtige Rolle. Durch die Aggregation der Carotenoide ändern sich einige ihrer physikalischen Eigenschaften, wie das Absorptionsverhalten.

Die im Reaktionszentrum des PS II gefundenen Excitonenwechselwirkungen sind vermutlich auf nur zwei aggregierte Carotenoide zurückzuführen. Außerhalb der isolierten Reaktionszentren des PS II ist es jedoch schwierig die Eigenschaften *dimerer* Carotenoidaggregate zu untersuchen.

Es wurden bereits viele Untersuchungen bezüglich des Aggregationsverhaltens von Carotenoiden in wässrigen Lösungsmittelsystemen durchgeführt, unter anderem von BUCHWALD ET AL.<sup>[40]</sup> und von HAGER<sup>[41]</sup>. Allerdings ist hier davon auszugehen, daß es sich in wässrigen Lösungsmittelsystemen um oligomere und polymere Aggregate handelt. Es ist nicht möglich mittels der zur Aggregation genutzten Verfahren gezielt Primäraggregation, d. h. kleine Aggregationsgrade, wie *Dimere*, zu erhalten und genauer zu untersuchen. In dieser Arbeit soll daher das Aggregationsverhalten, insbesondere das primäre Aggregationsverhalten, der Carotenoide an Modellverbindungen untersucht werden. In meiner Diplomarbeit<sup>[42]</sup> konnte bereits die Modellverbindung **12** (Abb. 2) dargestellt werden, in der zwei Polyenmoleküle (als Modell für Carotenoidmoleküle) über einen Mittelbaustein, der aus einem Linker und einem Spacer besteht, durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.



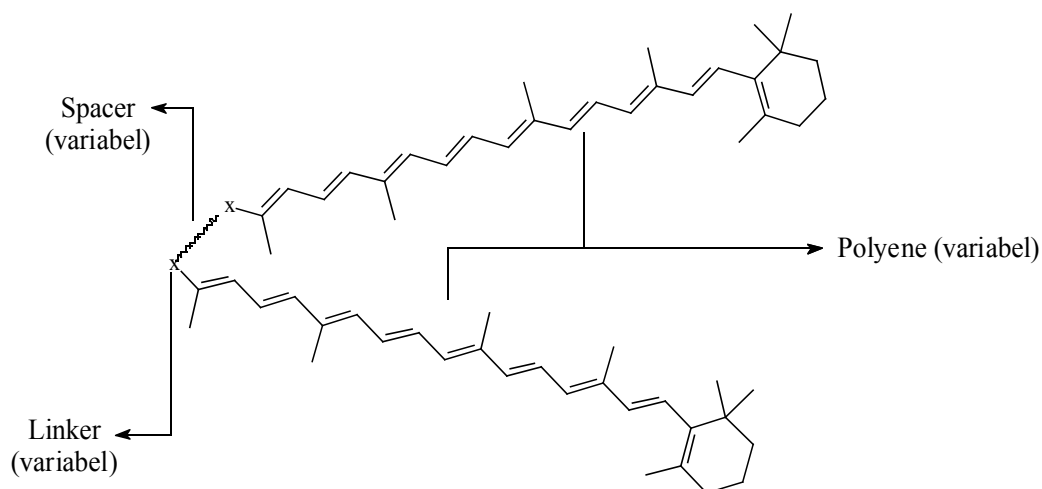
**12**

**Abb. 2:** (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis-*{*4-*[*3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl*}*-1,2-diaminocyclohexan **12**.

## Problemstellung

Durch die kovalente Bindung über den Spacer soll eine definierte Anordnung mit geringen Abständen der Chromophore realisiert werden.

Gegenstand dieser Arbeit ist der Aufbau eines Pools von Modellverbindungen, die sowohl aus verschiedenen Polyengruppen (Carotenoiden) als auch aus verschiedenen Spacermolekülen aufgebaut sind. Diese Modellverbindungen sollen dem allgemeinen Schema, welches in *Abb. 3* dargestellt ist, entsprechen.



**Abb. 3:** Schematische Darstellung der angestrebten "Dimer-Modelle" bei dem zwei Polyengruppen über eine Kupplungsstelle (Linker) mit einem geeigneten Spacer verbunden sind.

Der UV/Vis-spektroskopische Vergleich dieser Verbindungen mit ihren analogen *Monomeren* in aprotischen Lösungsmitteln, in protischen Lösungsmittelgemischen und in Membransystemen soll Aufschlüsse über das Aggregationsverhalten der „Polyengruppen“ geben. Durch Verwendung chiraler Linker/Spacer-Gruppen soll auch die CD-Spektroskopie spektroskopische Daten liefern, die zur Diskussion der räumlichen Anordnung der Chromophore in den *Dimer*-Modellen genutzt werden können. Zur Strukturmodifikation sollen dabei die Kettenlänge der Polyengruppen und die Art der Bindung bei der Kupplung mit dem Spacer/Linker-System variiert werden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Carotenoide sollen Polyengruppen, die einen endständigen  $\beta$ -Iononring tragen, verwendet werden.

### 3. Hauptteil

#### 3.1. Allgemeine Syntheseplanung

Ziel der Dissertation ist die Synthese von Polyendimeren, die über einen Spacer miteinander verbunden sind. An diesen Modellsystemen sollen Untersuchungen hinsichtlich der primär Aggregation der Carotenoide untersucht werden. Hierfür eignen sich eine Reihe spektroskopischer Verfahren. Von besonderem Nutzen kann die CD-Spektroskopie sein, vorausgesetzt die Systeme sind chiral. Das Molekül **12** erfüllt diese Voraussetzungen und konnte in eigener früherer Arbeit <sup>[42]</sup> ausgehend von *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13** und 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptenyl]benzoesäure **14**, welche mir von INCEKARA-FLECK <sup>[43]</sup> zur Verfügung gestellt wurde,

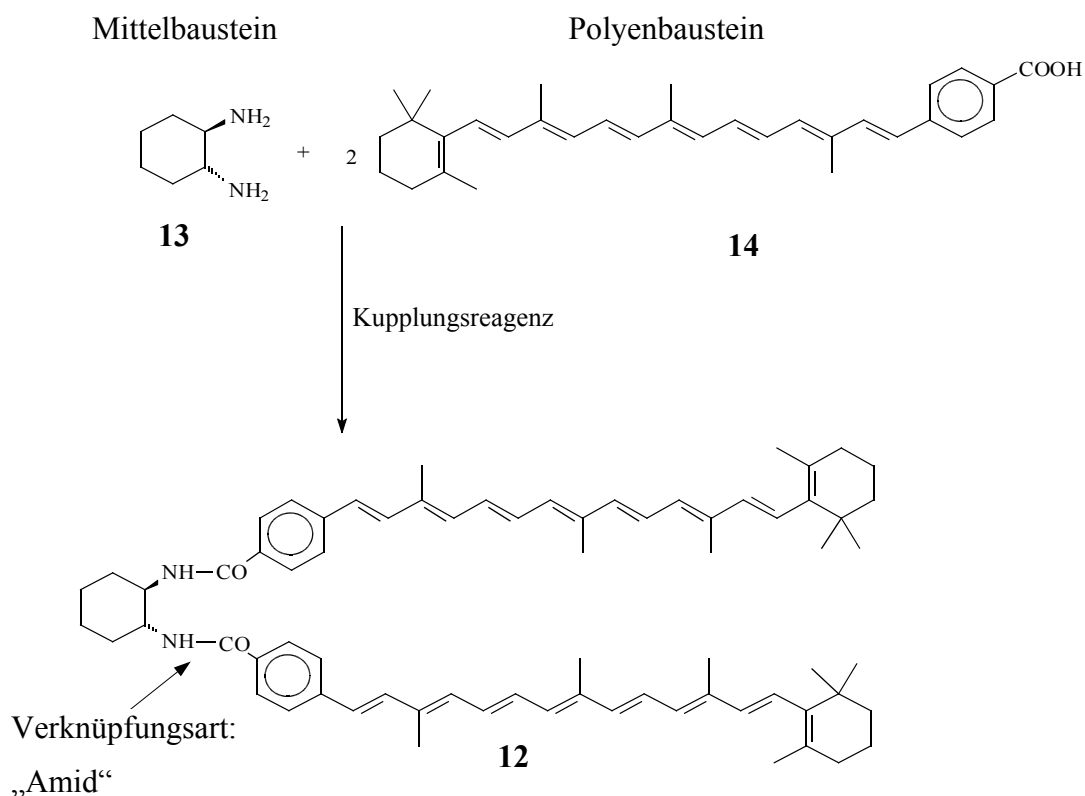


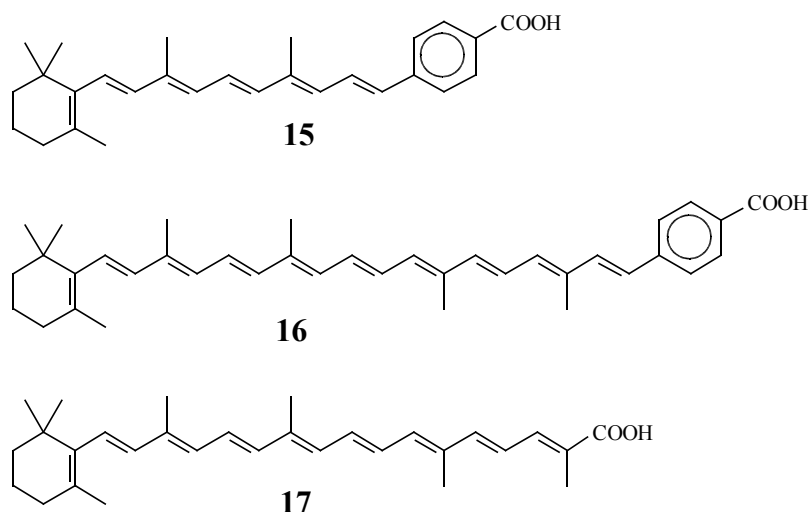
Abb. 4: Syntheschema der Modellverbindung **12**.

mittels eines Kupplungsreagenzes<sup>[d]</sup> aus der Peptidchemie in geringen Mengen dargestellt werden.

Ausgehend von Modellverbindung **12**, lassen sich Derivate ableiten, die

1. andere Mittelbausteine als Spacer besitzen,
2. andere Polyenbausteine als Chromophore enthalten oder
3. über andere funktionelle Gruppen miteinander verknüpft sind.

Die Synthese von chiralen, enantiomerenreinen Carotenoidderivaten ist sehr aufwendig und es empfiehlt sich daher, wie in Verbindung **12**, achirale Polyene, die relativ einfach zugänglich sind, zu verwenden. Die Chiralität läßt sich dann durch Verwendung chiraler Spacermoleküle einfacher einführen, da solche Spacermoleküle enantiomerenrein kommerziell erhältlich sind. So lassen sich neben der Polyencarbonsäure **14** auch die um eine Isopreneinheit verkürzte Polyencarbonsäure **15** und die um eine Isopreneinheit verlängerte Verbindung **16** einsetzen. Daneben ist es sinnvoll, noch einen Polyenchromophor zu verwenden, welcher keine rigidisierende aromatische Gruppe trägt. Hierzu wurde die Polyencarbonsäure **17** ausgewählt.



**Abb. 5:** Weitere Polyenbausteine zur Dimer-Synthese.

<sup>[d]</sup> PyCloP (Chlortripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphat)

Neben dem *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13** bieten sich folgende Verbindung als chirale Mittelbausteine an:

*trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Cyclohexandiol **18**, *L*(+)-Weinsäuredimethylester **20**, *L*-Cystindimethylester **21** und *trans*-(1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan **19**.

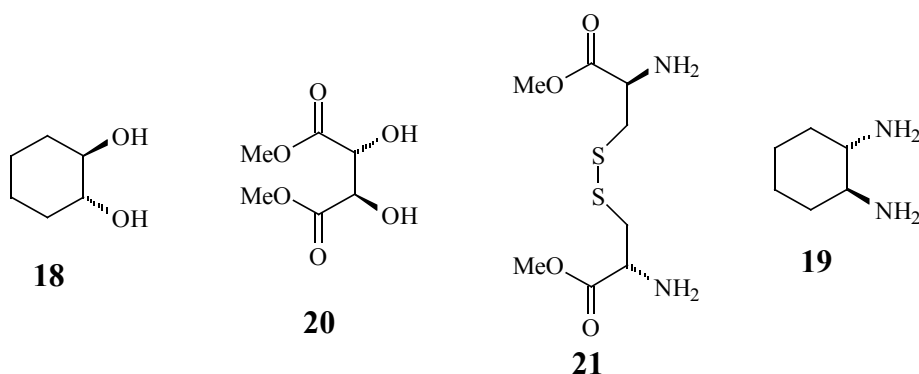
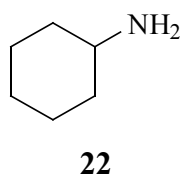


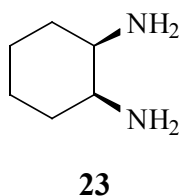
Abb. 6: „Chirale Spacer-Moleküle“, die sich neben Verbindung **13**, anbieten.

Die Amine **21** und **19** können, wie die Modellverbindung **12**, über eine Amidbindung unter zu Hilfenahme von Kupplungsreagenzien mit den Polyencarbonsäuren **14** - **17** umgesetzt werden. Veresterungen mit den Alkoholen **18** und **20** können unter Verwendung von ent-



sprechenden Polyensäurechloriden oder auch unter Verwendung von Kupplungsreagenzien mit den Polyencarbonsäuren umgesetzt werden. Um bei der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung entsprechende *Monomere* als Vergleichssubstanz heranziehen zu können, sollen die Polyencarbonsäuren auch mit Cyclohexylamin **22** zu den entsprechenden Monoamiden durchgeführt werden. Adäquate

Monoester müssen nicht separat synthetisiert werden, da die Polyensäuren bei ihrer Synthese meist aus ihren Estern freigesetzt werden.



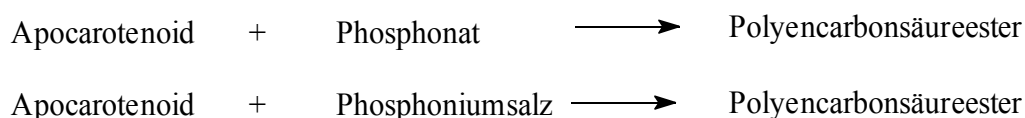
Um den Einfluß der *trans* Anordnung der Chromophore bei Verwendung von *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13** UV/Vis-spektroskopisch zu untersuchen, sollen zusätzlich einige Referenzsubstanzen synthetisiert werden, deren Chromophore am Ring *cis* angeordnet sind. Dazu eignet sich eine Umsetzung der Polyencarbonsäuren mit *cis*-1,2-Diaminocyclohexan **23**.

## 3.2. *Synthese und Charakterisierung*

### 3.2.1. *Synthesen der Polyencarbonsäuren 14, 15 und 16*

Die Polyencarbonsäuren **14**, **15** und **16** lassen sich analog der allgemein angewendeten Syntheserouten zum Aufbau von Carotenoiden synthetisieren. Dabei werden die Polyenkette und die Carotenoidendgruppen zunächst in getrennten Synthesen hergestellt und erst zuletzt z. B. durch eine Wittig-Reaktion zu dem gewünschten Produkt umgesetzt.<sup>[44]</sup> In der Regel werden die Endgruppen als Phosphoniumsalze oder Phosphonate und die Polyenkette als Dialdehyd eingesetzt.

Da alle geplanten Polyencarbonsäuren auf einer Seite der Polyenkette eine  $\beta$ -Carotin-Endgruppe tragen und die entsprechenden Apocarotenoide im Arbeitskreis vorhanden sind, wird nur noch jeweils eine zweite funktionalisierte und geschützte Endgruppe mittels einer Wittig-Reaktion bzw. Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion eingeführt.



*Abb. 7: Syntheseprinzip von Polyencarbonsäureester.*

Die Polyencarbonsäure **16** wurde von GUST<sup>[45]</sup> und MOMENTEAU<sup>[46]</sup> und die Polyencarbonsäure **14** von INCEKARA-FLECK<sup>[43]</sup> über das Phosphoniumsalz **29** eines Benzoessäureesters dargestellt. Die Estergruppen wurden nach Kupplung mit dem Apocarotenoid zur freien Säure verseift. Phosphonate lassen sich genau wie Phosphoniumsalze relativ einfach darstellen, der Vorteil der Phosphonate ist, daß sie sich destillativ reinigen lassen.

3.2.1.1. Synthesepfung der Endgruppe

Ausgehend von *p*-Toluylsäure **24** gibt es mehrere Synthesewege, um die entsprechenden Endgruppen darzustellen (Abb. 8).

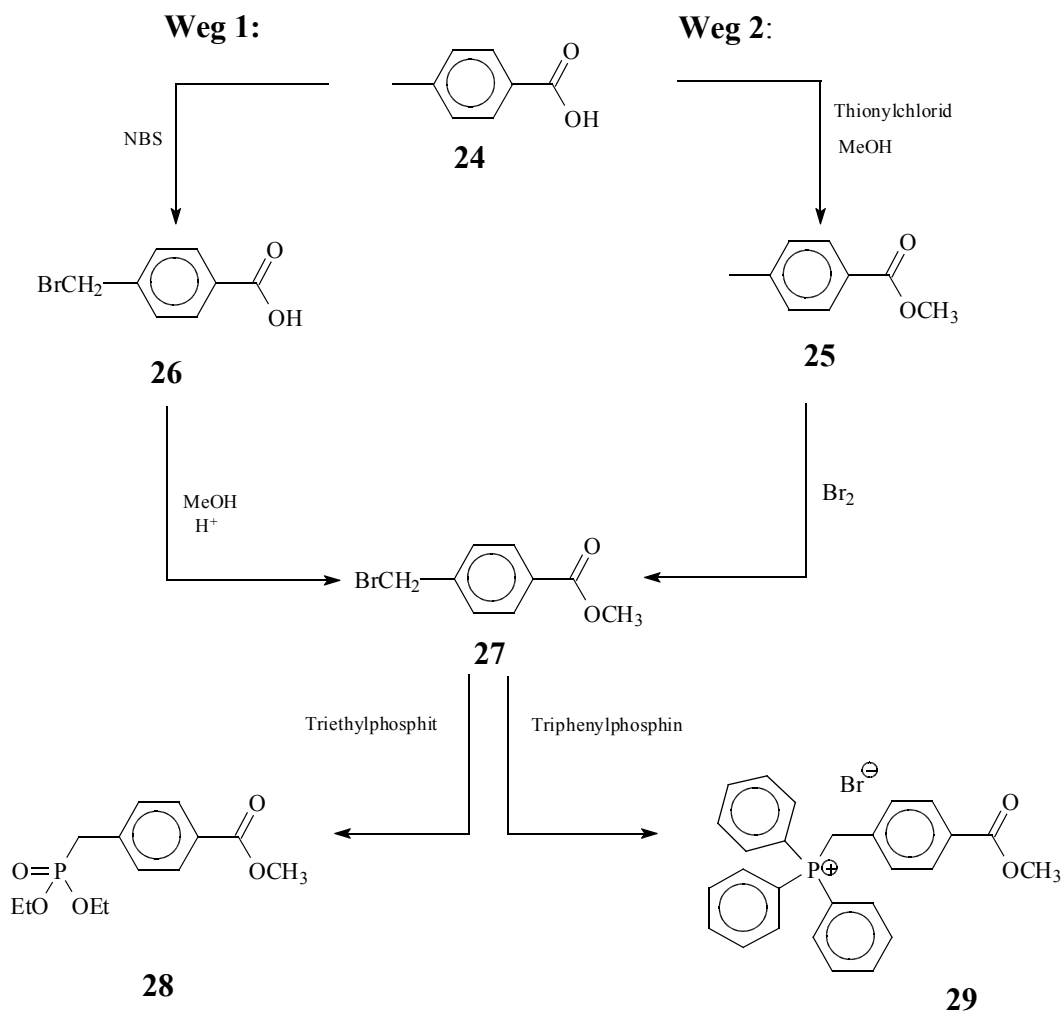


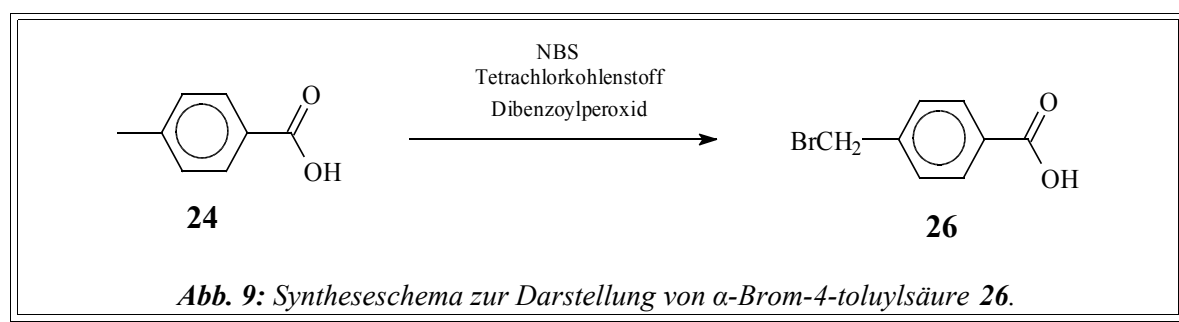
Abb. 8: Synthesepfung der funktionalisierten Endgruppen als Phosphonat **28** bzw. als Phosphoniumsalz **29**.

Zum einen kann man **24** mit Hilfe einer Wohl-Ziegler-Bromierung in  $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure **26** überführen und diese anschließend unter Einwirkung von Schwefelsäure mit Methanol zum 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester **27** verestern (Weg 1). Zum anderen kann man die *p*-Toluylsäure **24** unter Verwendung von Thionylchlorid verestern und dann anschließend durch eine radikalische Bromierung in den Ester **27** überführen (Weg 2). Dieser

zweite Weg wurde von WAGENER<sup>[47]</sup> während ihrer Staatsarbeit durchgeführt, da sich die saure Veresterung von **26** bei Studenten als schlecht reproduzierbar erwies.

Dabei zeigte sich, daß bei WAGENER die Gesamtausbeute von **27** über den *Weg 1* wesentlich größer ist, als die Gesamtausbeute über den *Weg 2*, da die Bromierung dort nur mit 36 % erfolgt. In neueren Veröffentlichungen ist diese Bromierung jedoch optimiert worden und kann nun mit guten Ausbeuten von 86 % durchgeführt werden, so daß *Weg 2* jetzt eine größere Gesamtausbeute liefert.<sup>[48]</sup> Der bromierte Ester **27** kann dann entweder mit Triethylphosphit in einer Arbusov-Reaktion zum Phosphonat **28** oder mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz **29** umgesetzt werden.

### 3.2.1.1.1. *Synthese der $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure 26*

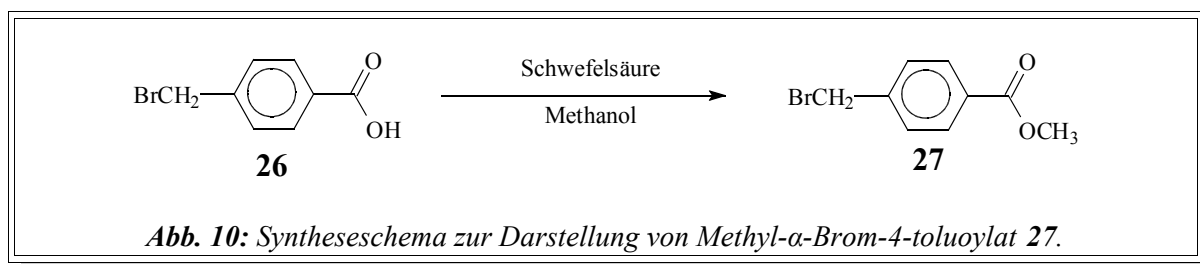


Nach einer Synthesevorschrift von TULEEN und HESS, JR.<sup>[49]</sup> wird die *p*-Toluylsäure **24** in Tetrachlorkohlenstoff mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Verwendung von Dibenzoylperoxid umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Ethanol/Essigsäureethylester (2:1) umkristallisiert. Das Reinprodukt wird in Form von feinen farblosen Nadeln in guter Ausbeute (79 %) erhalten.

### 3.2.1.1.2. *Synthese des 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester 27*

Die  $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure **26** wird nach einer Vorschrift von CODINGTON und MOSETTIG mit Methanol unter Einwirkung von Schwefelsäure als Katalysator zu Methyl- $\alpha$ -brom-4-toluolat **27** verestert.<sup>[50]</sup>



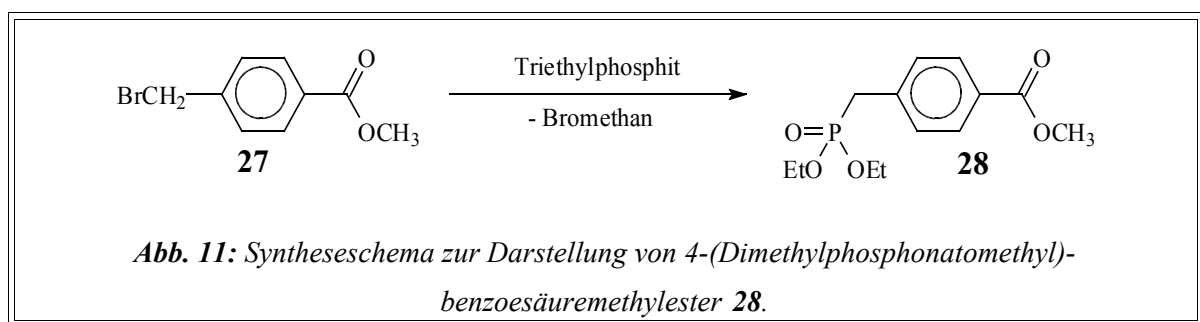


V2

Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden unter Rückfluß erhitzt wird, wird es eingengt und in Wasser gegeben. Bei der Umkristallisation aus Methanol kann es zu hohen Ausbeuteverlusten kommen, da sich das Produkt relativ gut in Methanol löst. Deshalb ist es besser, daß Rohprodukt im Vakuum fraktionierend zu destillieren. Das viskose Destillat kristallisiert nach einiger Zeit aus und wird als farbloser Feststoff in relativ guter Ausbeute (67 %) erhalten.

### 3.2.1.1.3. Synthese des Phosphonats **28**

Die Synthese von Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat **28** wird in Anlehnung an KITAZUME ET AL. <sup>[51]</sup> durchgeführt. Dazu wird eine Mischung aus Verbindung **27** und Triethyl-

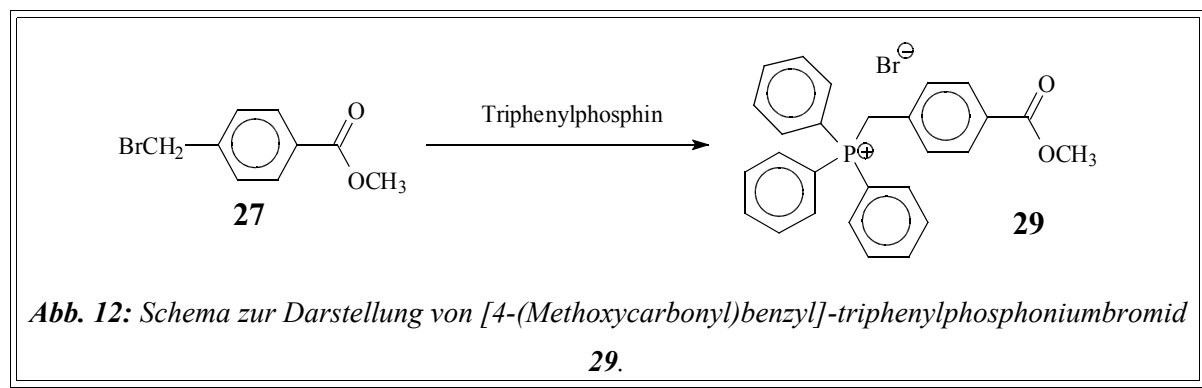


V3

phosphit auf 140 °C erhitzt. Im Gegensatz zur Literatur wird das entstehende Bromethan abdestilliert, um eine Auto-Arbusov-Reaktion zu vermeiden und die Ausbeute zu steigern. Das überschüssige Triethylphosphit und leichter flüchtige Nebenprodukte werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Im Anschluß daran wird das Rohprodukt noch im Ölpumpenvakuum unter Verwendung einer Feststoffbrücke fraktionierend destilliert. Es wird eine klare, zähe Flüssigkeit, die im Kühlschrank zu einem farblosen Feststoff auskristallisiert, in 71 % Ausbeute erhalten.

### 3.2.1.1.4. Synthese des Phosphoniumsalzes 29

Die Darstellung von [4-(Methoxycarbonyl)benzyl]-triphenylphosphoniumbromid **29** erfolgt nach einer Synthesevorschrift von GUST ET AL. [45], die in unserem Arbeitskreis auch schon von INCEKARA-FLECK [43] verwendet wurde. Es wird ein Reaktionsgemisch aus dem Ester **27** und Triphenylphosphin in Toluol vier Stunden zum Rückfluß erhitzt und dann über Nacht stehen



gelassen. Das ausgefallene Phosphoniumsalz **29** wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wird in einer Ausbeute von 75 % ein farbloses Pulver erhalten.

### 3.2.1.2. Kupplung des Phosphonates 28 mit den Apocarotenoiden

Die Umsetzung der Apocarotenoide mit dem Phosphonat in einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion erfolgt nach folgendem Schema (*Abb. 13*).

n = 0:

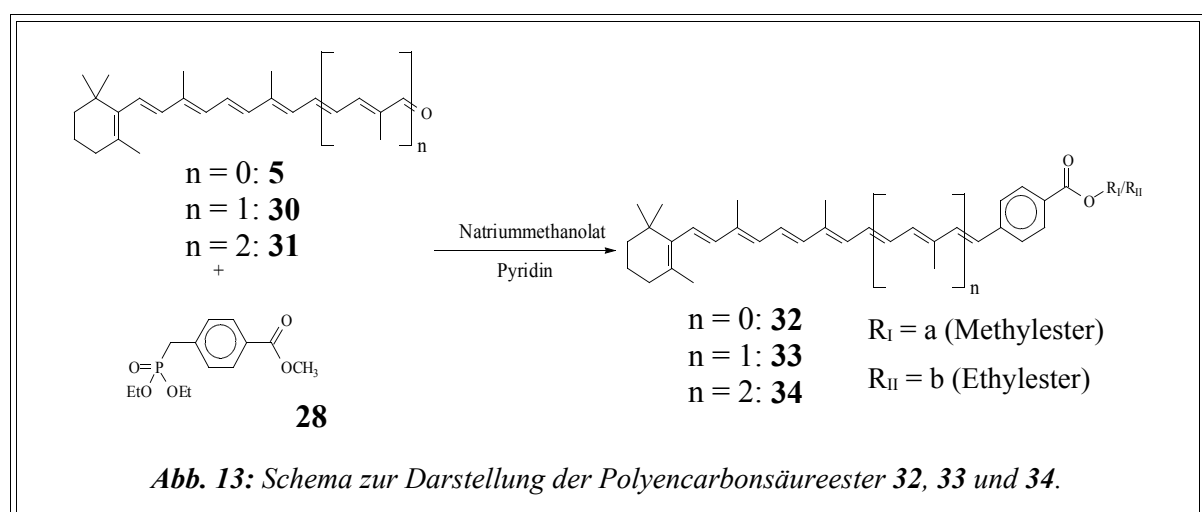
V5

n = 1:

V6

n = 2:

V7



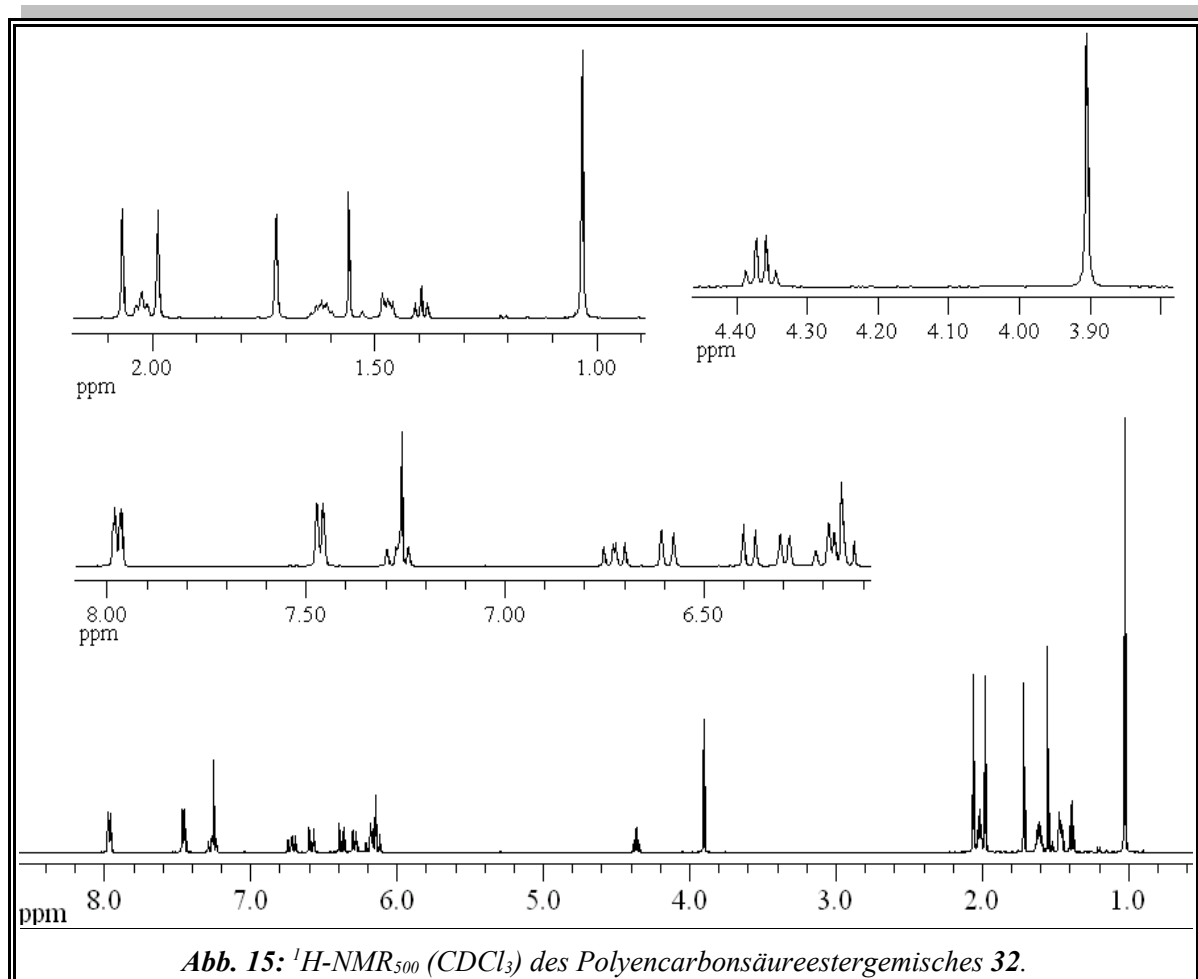
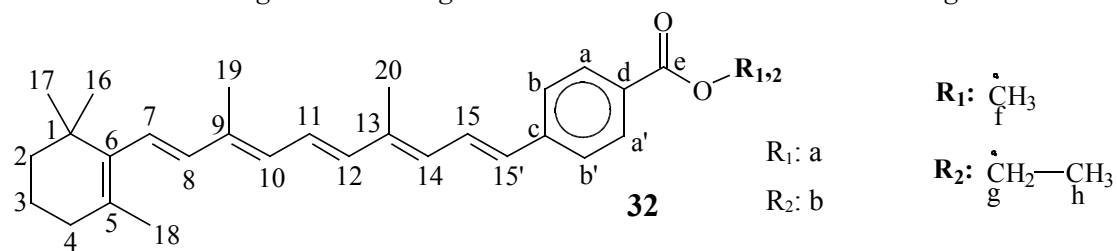
Verwendet wird Pyridin als Lösungsmittel und käuflich erworbenes Natriummethanolat als Base. Es zeigte sich allgemein, daß die Umsetzung im wesentlichen von der Qualität des eingesetzten Natriummethanolates abhängt. Es kommt zu großen Ausbeuteverlusten, wenn dieses von geringerer Qualität ist.

### 3.2.1.2.1. *Synthese der Polyencarbonsäureester 32a und 32b*

Zur Darstellung des Polyencarbonsäureesters **32** (**V5**, *Abb. 13*) wird zunächst das Phosphonat **28** in getrocknetem Pyridin mit Natriummethanolat bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb der ersten Stunden gelb bis rötlich. Dann wird eine Lösung von Retinal **5** in Pyridin dazugegeben und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mittels DC-Kontrolle kann die Umsetzung verfolgt werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch mehrfache Extraktion mit Dichlormethan oder Chloroform unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 86 % erhalten. Im Massenspektrum des Produktes findet man sowohl den  $M^+$ -Peak für den Ethylester ( $m/z$ : 430) als auch den  $M^+$ -Peak für den entsprechenden Methylester ( $m/z$ : 416). Auch anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (*Abb. 15*) läßt sich zeigen, daß das Produkt ein Gemisch aus **Methyl-** und **Ethyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32 a/b** ist. Die Numerierung zur Zuordnung der Protonen im NMR-Spektrum ist in *Abb. 14* wiedergegeben. So wird das Signal der Methyl-Gruppe (f) des Methylester als Singulett bei 3.91 ppm gefunden, das Signal der Methyl-Gruppe (h) des Ethylesters bei 1.40 ppm als Triplett und die dazugehörige Methylen-Gruppe (g) als Quartett bei 4.37 ppm. Einen direkt sichtbaren Einfluß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum üben die unterschiedlichen Estergruppe nur noch auf die aromatischen Protonen, deren Signale nochmals leicht aufgespalten sind. Eine genauere Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen ist in *Tabelle 1* aufgeführt.

## Hauptteil

**Abb. 14:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  von Verbindung **32a** und **32b**.



## Hauptteil

**Tabelle 1:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{500}$  ( $\text{CDCl}_3$ )-Signale des Polyencarbonsäureestergemisches **32**.

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.03	6H	s		16-H und 17-H
1.40	3H (40 %)	t	$^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$	h-H
1.45 - 1.48	2H	m		2-H
1.60 - 1.64	2H	m		3-H
1.72	3H	s		18-H
1.99	3H	s		19-H
2.03	2H	breites triplett		4-H
2.08	3H	s		20-H
3.91	3H (60 %)	s		f-H
4.37	2H (40 %)	q	$^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$	g-H
6.14	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 16.0 \text{ Hz}$	8-H
6.16	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}$	10-H
6.20	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 16.2 \text{ Hz}$	7-H
6.30	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 11.3 \text{ Hz}$	14-H
6.39	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$	12-H
6.59	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.3 \text{ Hz}$	15'-H
6.73	1H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}} = 11.4 \text{ Hz}$	11-H
7.27	1H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 15.3 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}} = 11.4 \text{ Hz}$	15-H
7.45 - 7.48	2H	m (2* [AB] <sub>2</sub> - System)		b-H und b'-H
7.96-7.98	2H	m (2* [AB] <sub>2</sub> - System)		a-H und a'-H

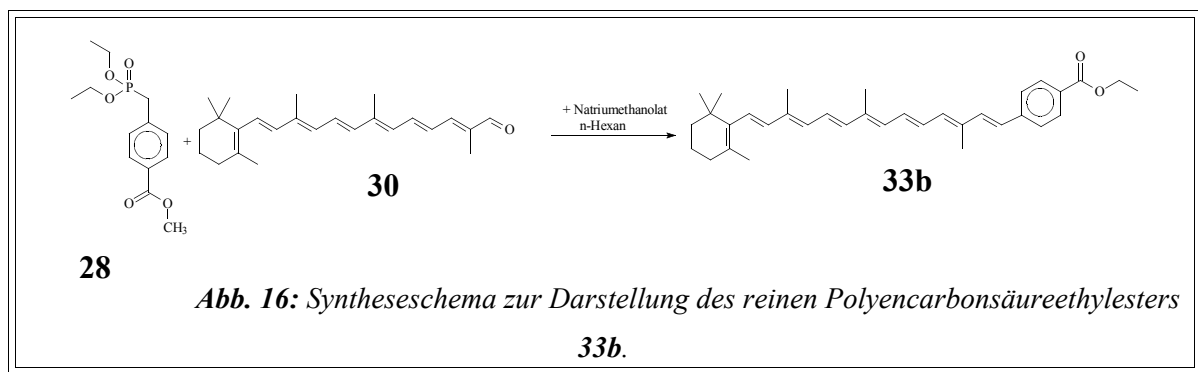
Die Zusammensetzung des Gemisches hängt im wesentlichen von der Länge der Reaktionszeit ab, da ein Austausch zwischen dem eingesetzten Methanolat und Ethylphosphonatrestes stattfindet. Die Gemische liegen hier meist im Verhältnis von 40:60 bis 60:40 (Methyl- und Ethylester) vor.

3.2.1.2.2. *Synthese der Polyencarbonsäureester 33 und der Polyencarbonsäureester 34*

Die Umsetzungen der Aldehyde **30** und **31** (V6 - V7, Abb. 13) mit dem Phosponat **28** erfolgen entsprechend der Durchführung, die für Retinal **5** in V5 beschrieben wurde. Nach Aufarbeitung und Reinigung kann hier im ersten Fall ein orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 87 % isoliert werden, welcher wieder als Gemisch aus Methyl- und Ethylester von **33** vorliegt. Im zweiten Fall kann ein dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 88 % isoliert werden, bei dem es sich ebenfalls um ein Gemisch aus Methyl- und Ethylester von **34** handelt.

Wird die Reaktionsvorschrift V5 ein wenig abgewandelt, indem anstelle Natriummethanolat frisch hergestelltes Natriummethanolat und anstelle Pyridin n-Hexan als Lösungsmittel verwendet wird, erhält man den reinen Ethylester **33b**, hier in 52 % Ausbeute (V8, Abb. 16).

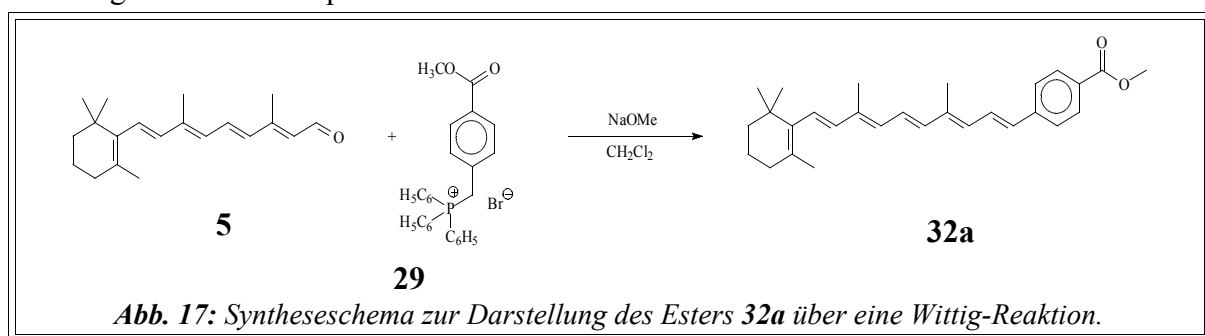
V8



3.2.1.3. *Umsetzung des Phosphoniumsalzes 29 mit dem Retinal 5*

Die Umsetzung des Apocarotenoids **5** mit dem Phosphoniumsalz **29** erfolgte in Anlehnung an MOMENTEAU<sup>[46]</sup> und INCEKARA-FLECK<sup>[43]</sup> mit Natriummethanolat in Dichlormethan. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt zunächst aus n-Hexan umkristallisiert.

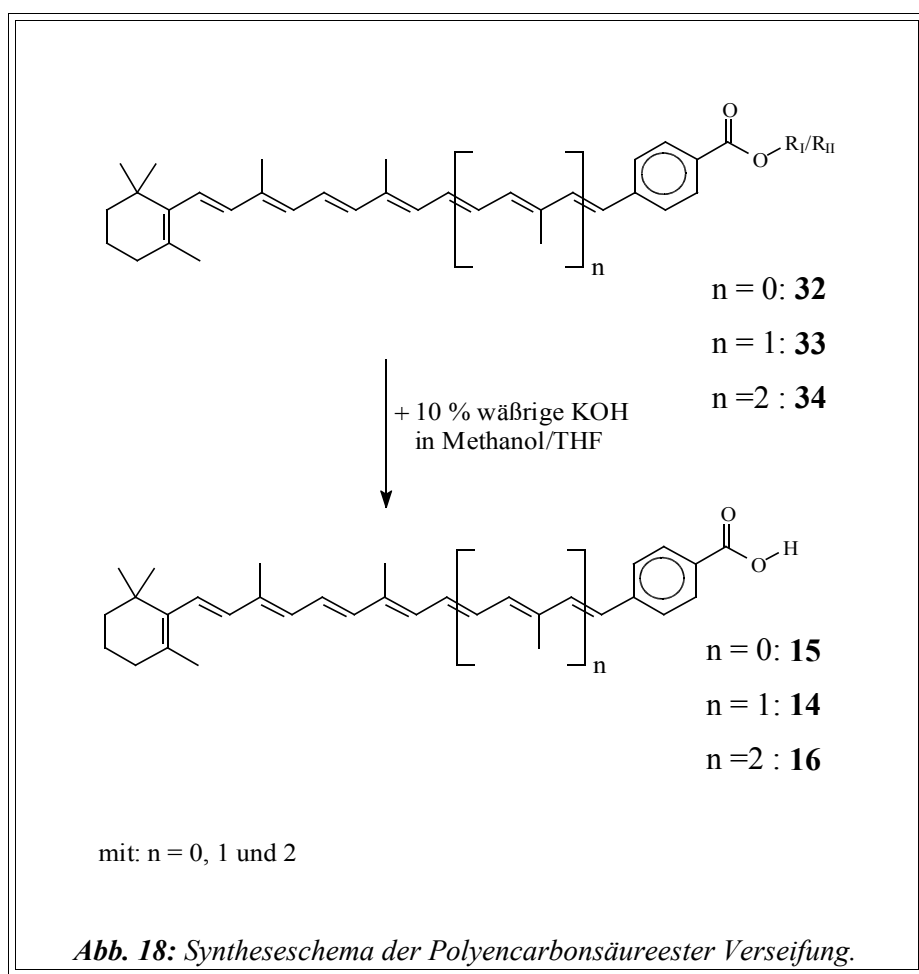
V9



Durch die Umkristallisation ließ sich das entstandenen Triphenylphosphinoxid nicht vollständig entfernen, daher wurde noch eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan durchgeführt. Der reine Methylester **32a** konnte hiernach in einer Ausbeute von 85 % als gelber Feststoff erhalten werden.

### 3.2.1.4. Verseifung zu den entsprechenden Säuren

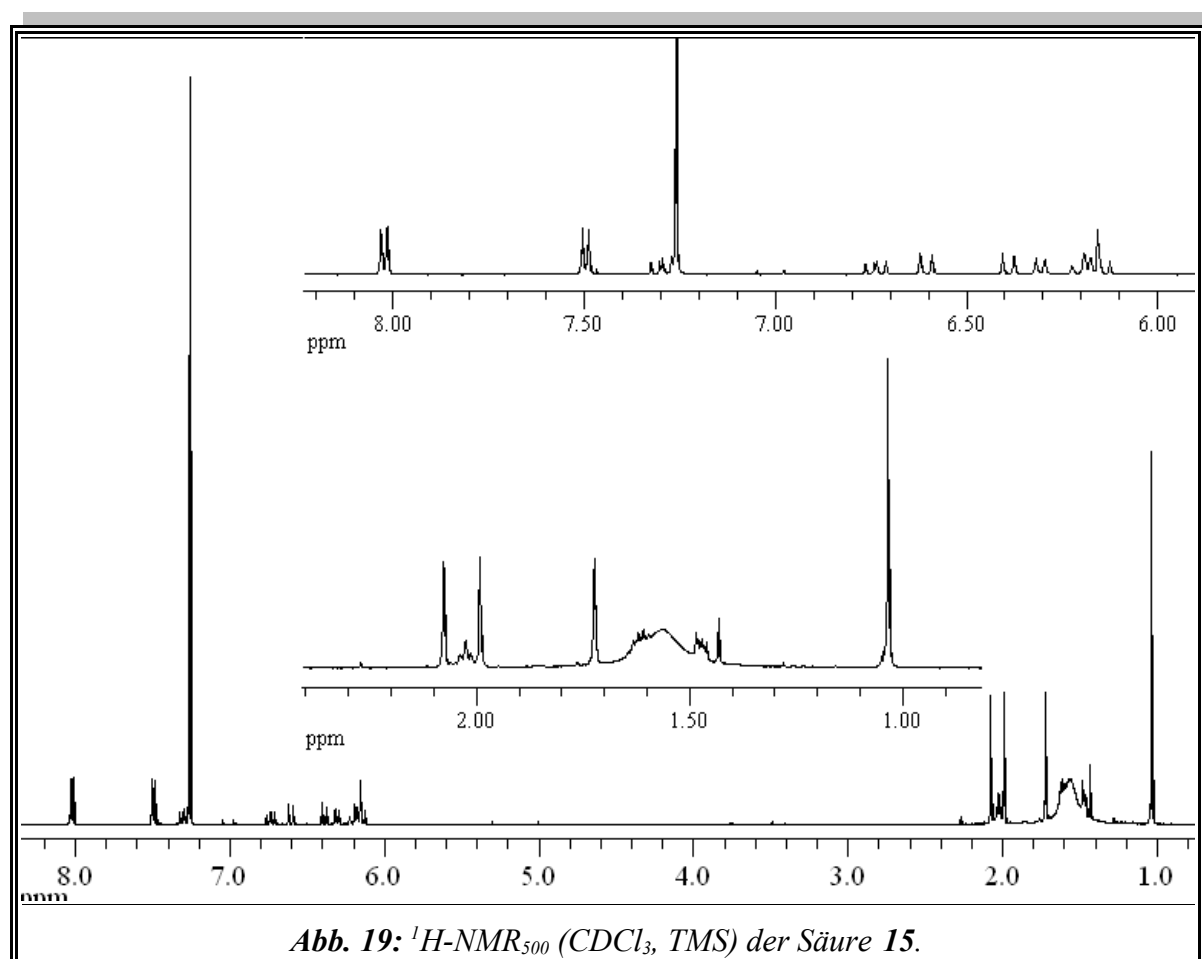
Die Polyencarbonsäureester werden in Anlehnung an GUST ET AL. <sup>[45]</sup> in einem Lösungsmittelgemisch THF/Methanol 3:1 unter Einwirkung von wäßriger, 10%iger Kaliumhydroxid-Lösung bei Raumtemperatur verseift (**V10 - V12**). Nach Zugabe der Kaliumhydroxidlösung werden die Reaktionslösungen zunächst durch ausfallenden Ester trübe. Zum Ende der Reaktionen werden die Lösungen wieder klar, weil die Salze der freien Säuren im Lösungsmittelgemisch löslich sind. Zur Reaktionskontrolle werden die Reaktionen gegen Ende mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt.



## Hauptteil

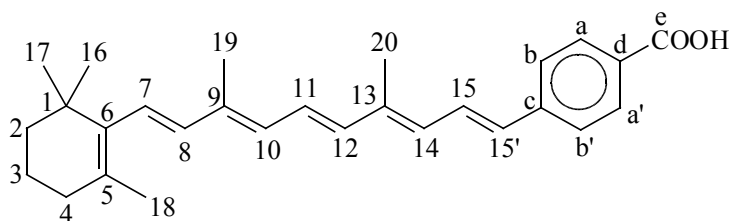
Nach einer Reaktionszeit von ein bis zwei Tagen, wenn dünnschichtchromatographisch kein Ester mehr zu erkennen ist, werden die Reaktionsgemische mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und direkt mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, und die Rückstände werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Verbindungen **14**, **15** und **16** sind so ohne weitere Reinigung in guten Ausbeuten (zwischen 93 % - 97 %) darstellbar.

Exemplarisch ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15** in *Abb. 19* wiedergegeben und die Zuordnung der Signale in *Tabelle 2* aufgeführt.





## Hauptteil



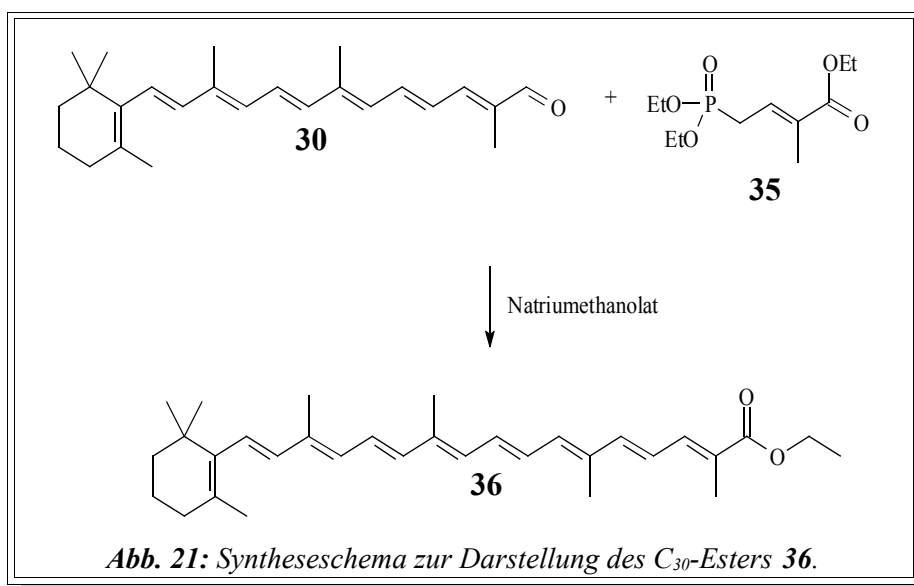
**Abb. 20:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Säure **15**.

**Tabelle 2:** Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR<sub>500</sub> ( $\text{CDCl}_3$ )-Signale der Säure **15**.

<i>Chem. Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.03	6H	s		16-H und 17-H
1.43 - 1.65		breites Resonanzsignal überlagert nächsten zwei Signale		-COOH und Wasser aus Lösungsmittel
1.43 - 1.48	2H	m		2-H
1.60 - 1.64	2H	m		3-H
1.72	3H	s		18-H
1.99	3H	s		19-H
2.00 - 2.04	2H	breites triplett		4-H
2.08	3H	s		20-H
6.14	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 16.1 \text{ Hz}$	8-H
6.17	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 11.6 \text{ Hz}$	10-H
6.21	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 16.3 \text{ Hz}$	7-H
6.31	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 11.4 \text{ Hz}$	14-H
6.39	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$	12-H
6.61	1H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.1 \text{ Hz}$	15'-H
6.74	1H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 15.2 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}} = 11.4 \text{ Hz}$	11-H
7.30	1H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 15.4 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}} = 11.5 \text{ Hz}$	15-H
7.45 - 7.51	2H	m (2* [AB] <sub>2</sub> -System)		b-H und b'-H
8.01 - 8.03	2H	m (2* [AB] <sub>2</sub> -System)		a-H und a'-H

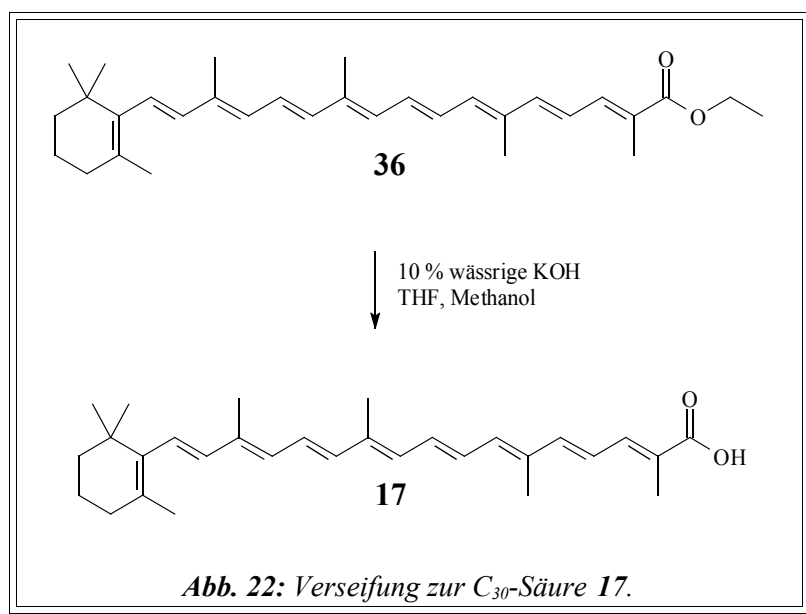
### 3.2.2. Synthese von 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure 36

Die Polyensäure **17** kann durch Verseifen des 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureethylester ( $C_{30}$ -Esters) **36** erhalten werden. Der  $C_{30}$ -Ester selber war im Arbeitskreis nicht vorhanden, aber dessen Vorstufen standen zur Verfügung. So wurde zunächst der  $C_{30}$ -Ester **36** nach einer PATENTVORSCHRIFT<sup>[52]</sup> ausgehend vom Aldehyd **30** synthetisiert.



Das Apocarotenoid **30** wird in n-Hexan suspendiert und mit dem Phosphonat **35** versetzt. Frisch hergestelltes Natriumethanolat in Ethanol wird langsam zu der Reaktionslösung getropft und bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt. Ausgefallenes Produkt wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das restliche Reaktionsgemisch wird direkt nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organische Lösung wird mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der  $C_{30}$ -Ester **36** wird in guter Ausbeute als *cis/trans* Gemisch in Form eines dunkelrotbraunen Pulvers erhalten.

Dieser wird analog zu den Versuchen **V10 - V12** nach GUST ET AL. [45] mit 10%iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus THF/Methanol (3:1) zur 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octenylcarbonsäure ( $C_{30}$ -Säure) **17** verseift. Das Produkt wird nach Aufarbeitung in guter Ausbeute als dunkelrotbraunes fast schwarzes Pulver erhalten.



**V14**

### 3.2.3. Synthesen der Modellverbindungen

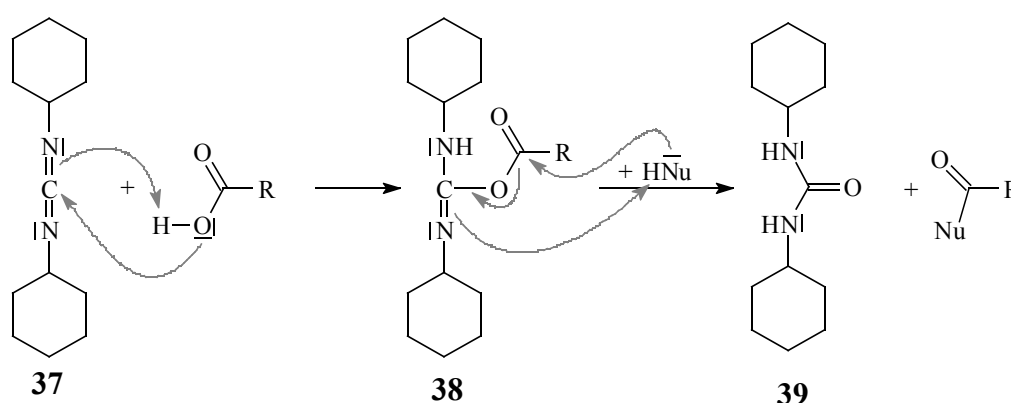
Wie bereits erwähnt, wurde bereits in der Diplomarbeit mit PyCloP ein erster Erfolg bei der Kupplung von Polyencarbonsäure und Diaminocyclohexan erzielt.<sup>[42]</sup>

Da zu Beginn dieser Arbeit keine Bestände der Kupplungsreagenz PyCloP mehr im Arbeitskreis vorrätig waren und es bei der Bestellung sowohl dieses Reagenzes als auch der zur Synthese der benötigten Edukte Lieferschwierigkeiten gab, wurden auch andere aus der Peptidchemie bekannte Kupplungsreagenzien, wie DCC und CDMT, zur Synthese geeigneter Modellverbindungen eingesetzt. In dem folgendem Unterkapitel werden diese Kupplungsreagenzien im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit und Wirkungsweise näher beschrieben.

### 3.2.3.1. Verwendete Kupplungsreagenzien

#### A) DCC (*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid)

Als erstes wird der Einsatz von DCC **37** getestet, welches häufig zur Kupplung der Amidbindungen in der Peptidchemie eingesetzt wird. Mit einer Säure reagiert DCC zunächst zu einem *O*-acylierten Harnstoff **38**, welcher leicht unter Abspaltung eines dialkylierten Harnstoffes **39** mit Nucleophilen reagiert.<sup>[53]</sup> Als Nucleophile kommen neben den Aminen auch Alkohole oder Thiole zum Einsatz.



**Abb. 23:** Reaktionsschema zur Kupplung von Säuren mit Nucleophilen unter Verwendung von DCC; mit  $\text{HNu} = \text{HO-R}, \text{H}_2\text{N-R}, \text{HS-R}$ .

Im Allgemeinen wird den Reaktionen neben DCC auch noch ein Acylierungskatalysator zugesetzt. Dabei wird meist 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) verwendet, es ist aber auch der Gebrauch anderer Reagenzien wie 4-Pyrrolidinopyridin möglich.<sup>[54]</sup> NEISES ET. AL. fanden heraus, daß durch Zugabe von DMAP die durch DCC aktivierte Veresterung beschleunigt wird. Außerdem werden weniger Nebenprodukte gebildet und auch sterisch anspruchsvolle Ester können in genügend hohen Ausbeuten erhalten werden.<sup>[55]</sup>

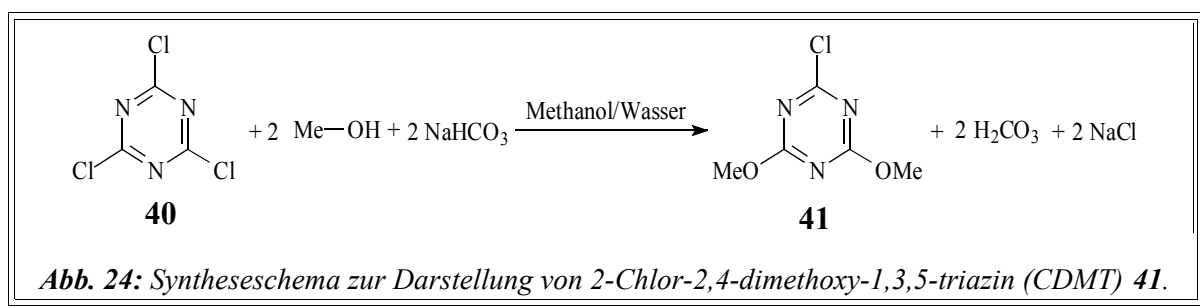
Anwesendes DMAP kann mehrere Funktionen übernehmen: Es kann den *O*-Acylester **38** durch einen nucleophilen Angriff unter Bildung eines *N*-Acylpyridiniums angreifen. Dieses trägt eine extrem gute Abgangsgruppe und ist daher hoch reaktiv. Der Angriff eines Nucleophils wird dadurch stark begünstigt. Außerdem kann das DMAP als Base ( $\text{pK}_s = 9.79$ ) fungieren und als solche eine Deprotonierung des Nucleophils erleichtern.<sup>[54]</sup>

DMAP ist somit in Verbindung mit DCC ein starkes Acylierungsmittel, es begünstigt aber leider oft auch Racemisierungen von chiralen Carbonsäuren. Die Racemisierung ist abhängig

von den eingesetzten Verbindungen und erhöht sich im allgemeinen bei größerer sterischer Hinderung. Durch Einsatz geringer Mengen DMAP, Durchführung bei niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten, ist es möglich, eine solche Racemisierung zu unterdrücken.<sup>[54]</sup>

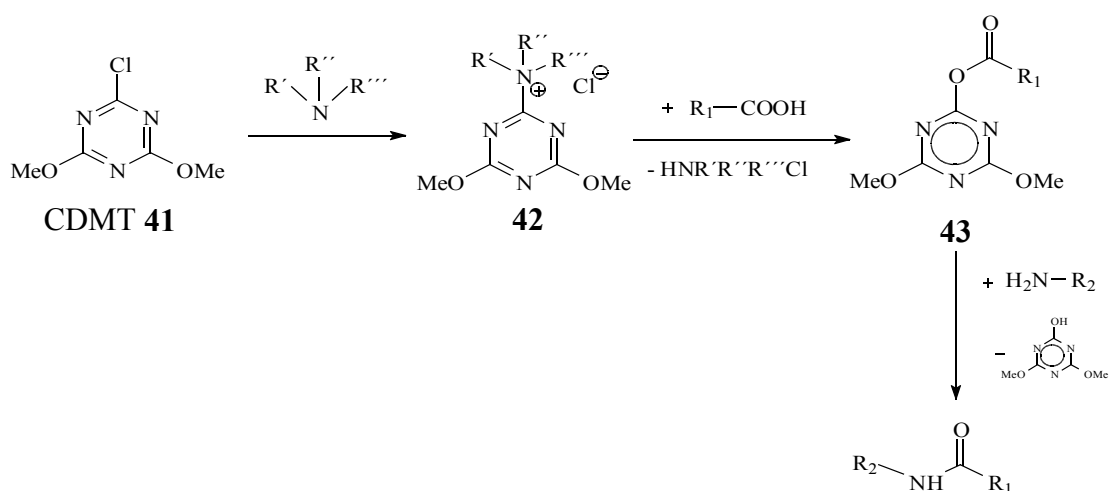
### B) 2-Chlor-2,4-dimethoxy-1,3,5-triazin (CDMT)

Nach KAMIŃSKI<sup>[56]</sup> lassen sich auch unter Verwendung von 2-Chlor-2,4-dimethoxy-1,3,5-triazin (CDMT) **41** aus Carbonsäuren und entsprechenden Nucleophilen in guten Ausbeuten zwischen 64 - 98 % Ester, Amide, Säureanhydride und Peptide präparieren. Das CDMT selbst kann leicht aus Cyanurchlorid **40** und Methanol nach WEBER ET AL.<sup>[57]</sup> hergestellt werden.



V15

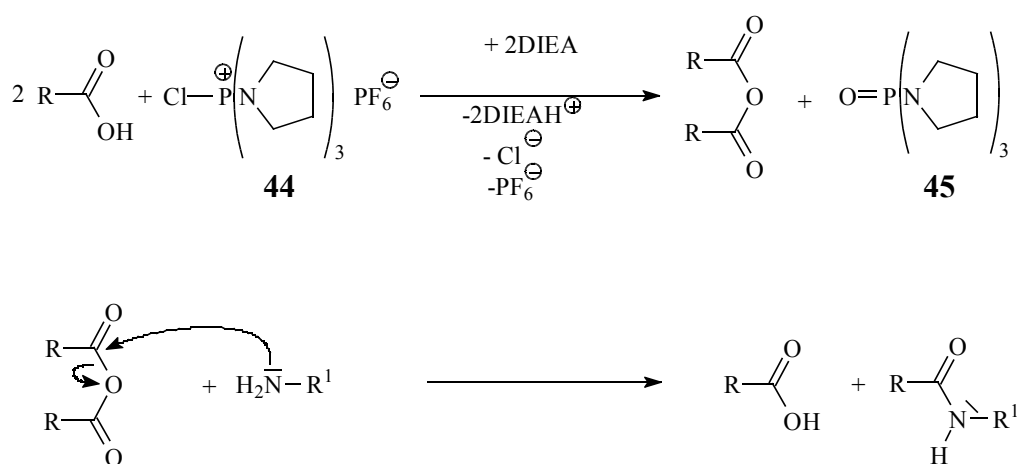
Da CDMT ein äußerst effektives Kupplungsreagenz zur Bildung von Peptiden, insbesondere auch sterisch gehinderten Substraten, ist, wurden von KAMIŃSKI ET AL.<sup>[58]</sup> genauere Untersuchungen des Mechanismus durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß die Anwesenheit von tertiären Aminen, nicht aber die Anwesenheit von Natrium-, Silber oder quaternären Ammoniumsalzen der Carbonsäuren, im Reaktionsmedium zur erfolgreichen Aktivierung der Carbonsäuren mit CDMT notwendig ist. Als Intermediat bildet sich nicht wie anfangs angenommen ein Carbonsäurechlorid, sondern zunächst ein quaternäres Triazinylammoniumsalz **42** aus dem CDMT und einem tertiären Amin. Mit zunehmender sterischer Hinderung der tertiären Amine wird die Bildung dieses Zwischenproduktes verhindert und die Aktivierung der Carbonsäuren nimmt ab. Aus dem Intermediat **42** bildet sich mit Carbonsäuren ein 2-Acyloxy-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin **43**, welches ein starkes Acylierungsreagenz ist. Dieses kann, wie in *Abb. 25* gezeigt, mit einem Amin zu einem Amid weiter reagieren. Alkohole können analog zu Estern und Carbonsäuren analog zu Anhydriden umgesetzt werden.<sup>[56][58][59]</sup>



**Abb. 25:** Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus bei Umsetzung mit CDMT.

### C) PyCloP (Chlortripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphat) 44

Diese Kupplungsreagenz wird, wie bereits erwähnt, im Arbeitskreis seit Jahren erfolgreich zur Knüpfung von Amidbindungen eingesetzt. Zunächst nahm man an, daß das Kupplungsreagenz mit Säuren unter Anwesenheit der Base DIEA (Diisopropylethylamin) zuerst ein (Acyloxy)-phosphoniumsalz als Intermediat bildet. Jedoch konnten COSTE ET AL. <sup>[60]</sup> dieses Intermediat nur bei der sterisch gehinderten 2,4,6-Trimethylbenzoesäure nachweisen. Im all-



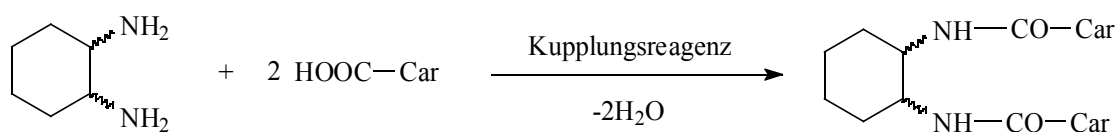
**Abb. 26:** Vermuteter Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Säuren mit Nucleophilen, wie Amine, unter Verwendung von PyCloP als Kupplungsreagenz.

gemeinen bilden sich direkt das Tripyrrolidinophosphinoxid **45** und die aktivierte Säure, hier vermutlich ein symmetrisches Anhydrid. Das Amin kann dann nucleophil an eine Carbonyl-

funktion des Säureanhydrids angreifen, wodurch ein Amid entsteht und ein Molekül Säure wieder freigesetzt wird.

### 3.2.3.2. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit Cyclohexandiamin

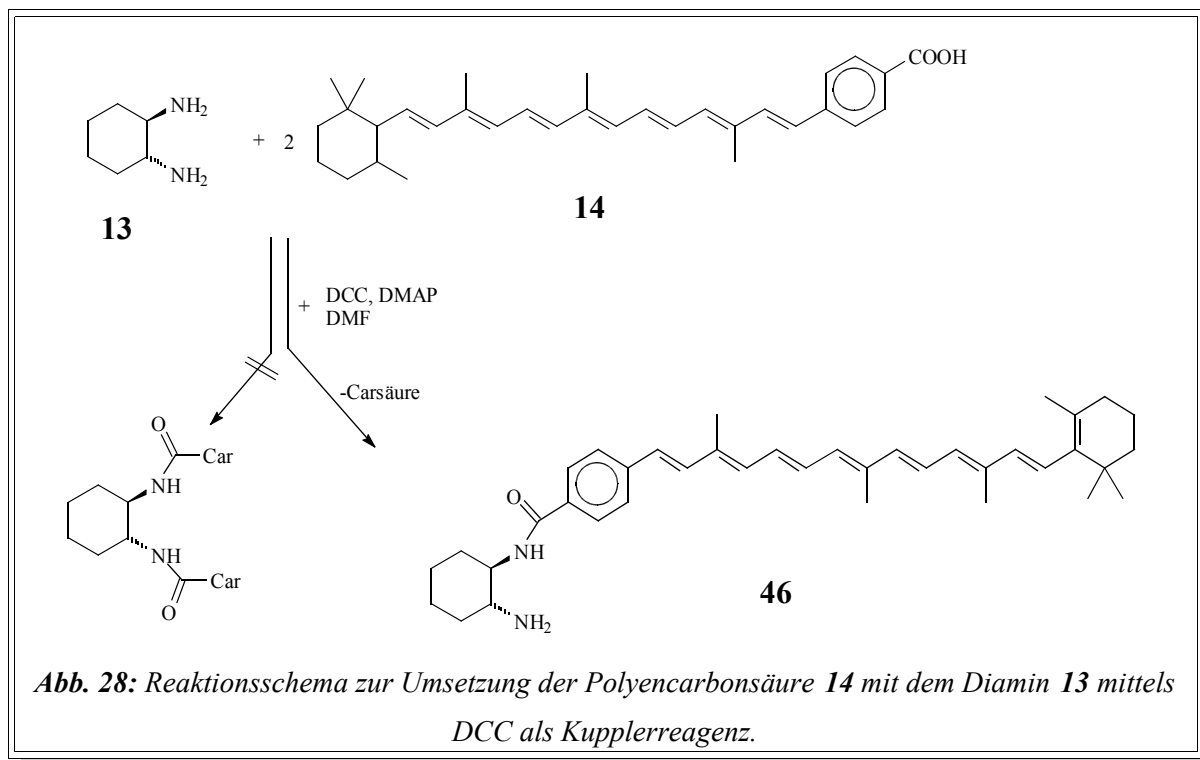
Eine Umsetzung der Polyencarbonsäure mit einem 1,2-Diaminocyclohexan unter Verwendung von Kupplungsreagenzien verläuft nach dem in *Abb. 27* dargestellten allgemeinem Syntheschema.



*Abb. 27: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der Modellverbindungen mit 1,2-Diaminocyclohexan als Spacermolekül unter Verwendung von Kupplungsreagenzien.*

Als erstes Kupplungsreagenz wird DCC untersucht. Dazu wird unter Argonatmosphäre die Polyensäure **14** in wenig Dimethylformamid vorgelegt und nacheinander mit dem Diamin **13**, DCC und DMAP versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei den ersten Versuchen zunächst bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Hierbei wird mittels DC-Kontrolle (bei Verwendung unterschiedlicher Laufmittelgemische) keine Umsetzung festgestellt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird es mit Ammoniumchloridlösung neutralisiert und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether (20/1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird so ein orangefarbener Feststoff erhalten. Hierbei handelt es sich aber nicht um das Diamid, sondern, wie aus dessen Massenspektrum ( $M^+$ -Peak 551) ersichtlich wird, um das Monoamid **46**.

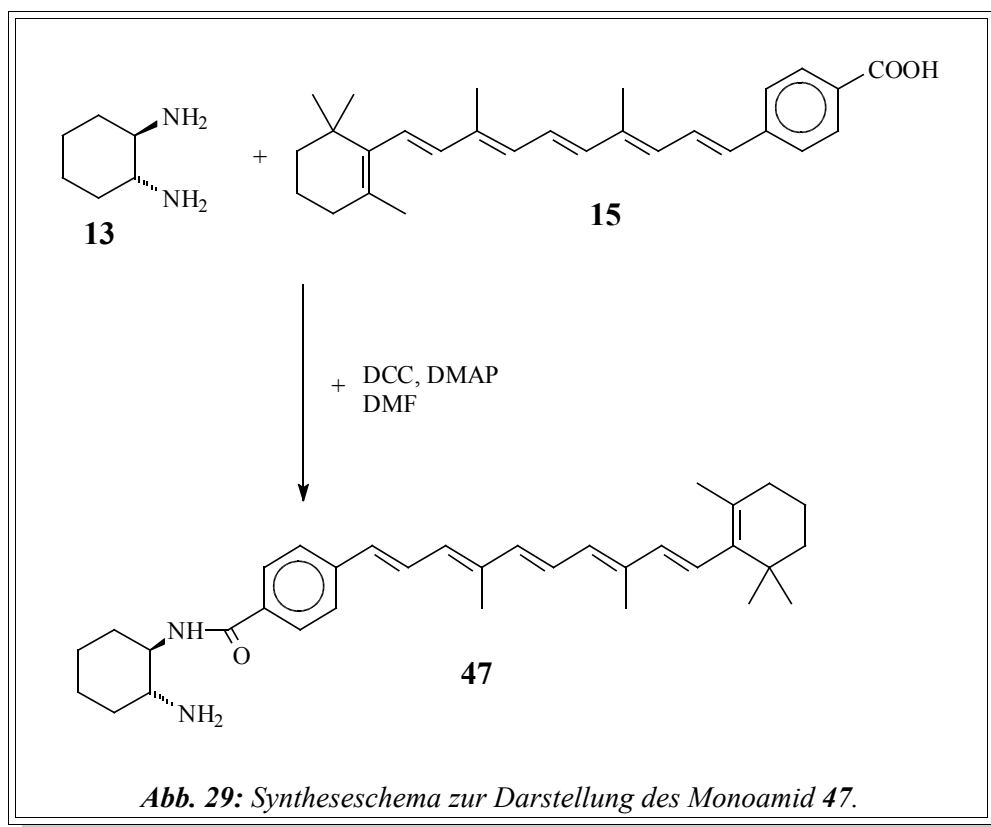
V16



Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit konnte kein Diamid isoliert werden. Obwohl die Polyencarbonsäure gegenüber dem Diamin im Überschuß eingesetzt wird, wird mit DCC-Aktivierung lediglich das Monoamid synthetisiert. Es wird zwar mit dieser Methode nicht das gewünschte Produkt erhalten, aber mit *N*-((1*R*,2*R*)-2-Aminocyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid **46** steht nun eine gut zugängliche chirale Vergleichssubstanz zur Verfügung.

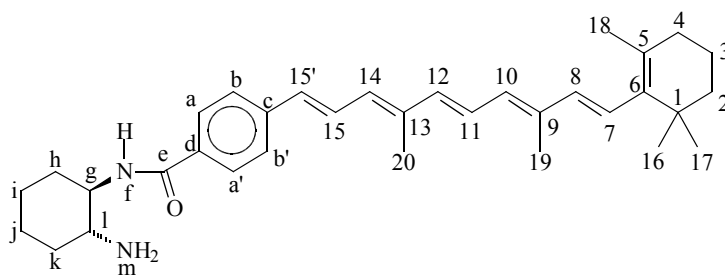
Auch die Polyencarbonsäure **15** wird mit dem Diamin **13** unter Verwendung von DCC analog Versuch **V16** in **V17** zu dem Monoamid **47** umgesetzt. Dabei wird lediglich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches abgeändert, da sich zeigt, daß durch den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure statt Ammoniumchloridlösung und der Einsatz von Dichlormethan statt Chloroform die Extraktion optimiert werden kann. Um Reste der Schwefelsäure in der organische Phase zu entfernen, wird diese mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Diethylether (20/1) gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Ölpumpenvakuum wird ein gelber Feststoff in sehr guter Ausbeute erhalten. Wie sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Abb. 31*) ergibt, handelt es sich auch bei diesem Produkt um das Monoamid **47**.





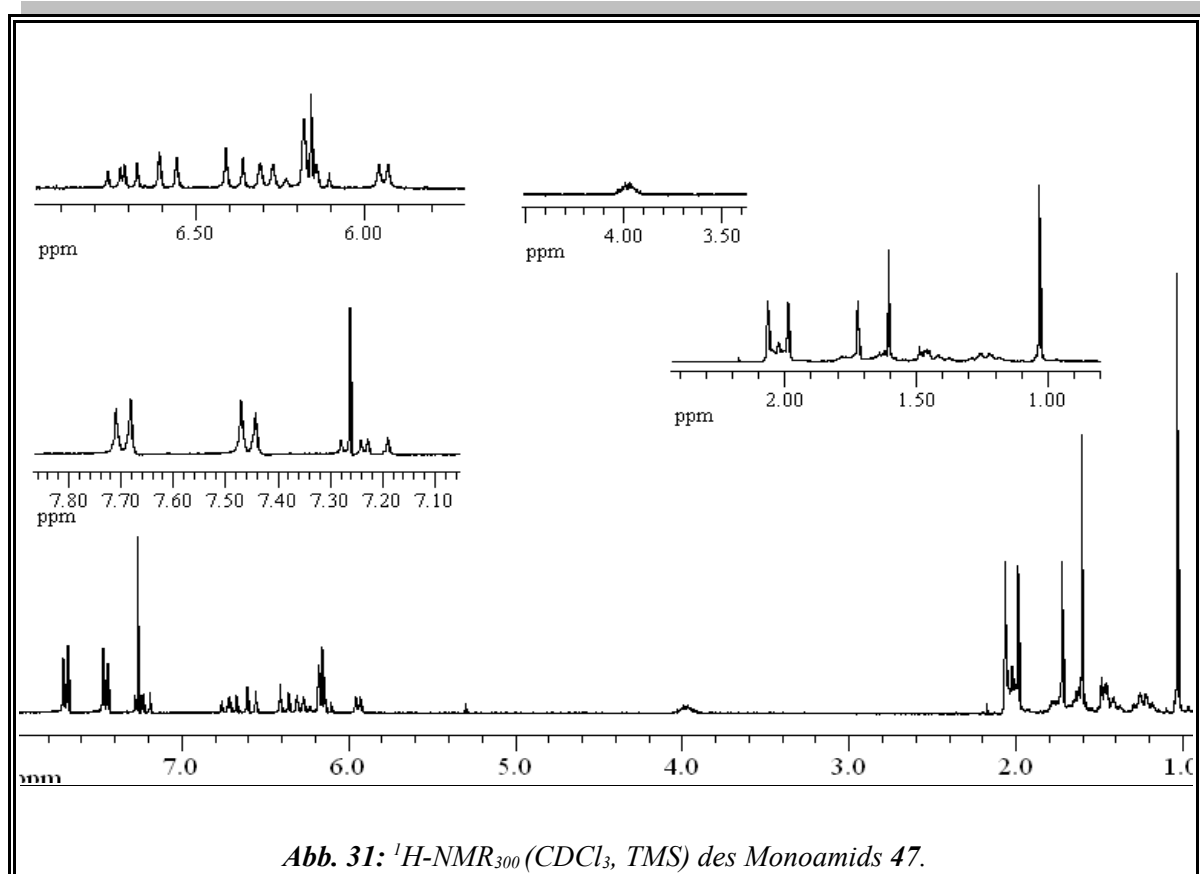
V17

Die Zuordnung der Protonen der Verbindung **47** zu den Signalen aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in *Tabelle 3* zusammengefaßt.



**Abb. 30:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  von Verbindung **47**.

## Hauptteil



**Tabelle 3:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{300}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale des Monoamids 47.

<b>Chem. Verschiebung [ppm]</b>	<b>Intensität</b>	<b>Multiplizität</b>	<b>Kopplung HH</b>	<b>Zuordnung</b>
1.03	6H	s		16-H und 17-H
1.17 - 1.37	4H	m		Cyclohexanring <sup>[e]</sup>
1.42 - 1.50	4H	m		2-H und Cyclohexanring <sup>[e]</sup>
1.58 - 1.78	3H	m		3-H und l-H
1.72	3H	s		18-H
1.7 - 1.8	2H	m		Cyclohexanring <sup>[e]</sup>
1.99	3H	s		19-H
2.02 - 2.05	4H	m		4-H und m-H

<sup>[e]</sup> Die folgenden Protonen des Cyclohexanringes lassen sich anhand der aufgenommenen Spektren nicht eindeutig zuordnen, zumal die axialen und äquatorialen Positionen sich unterscheiden: h-H, i-H, j-H und k-H.

## Hauptteil

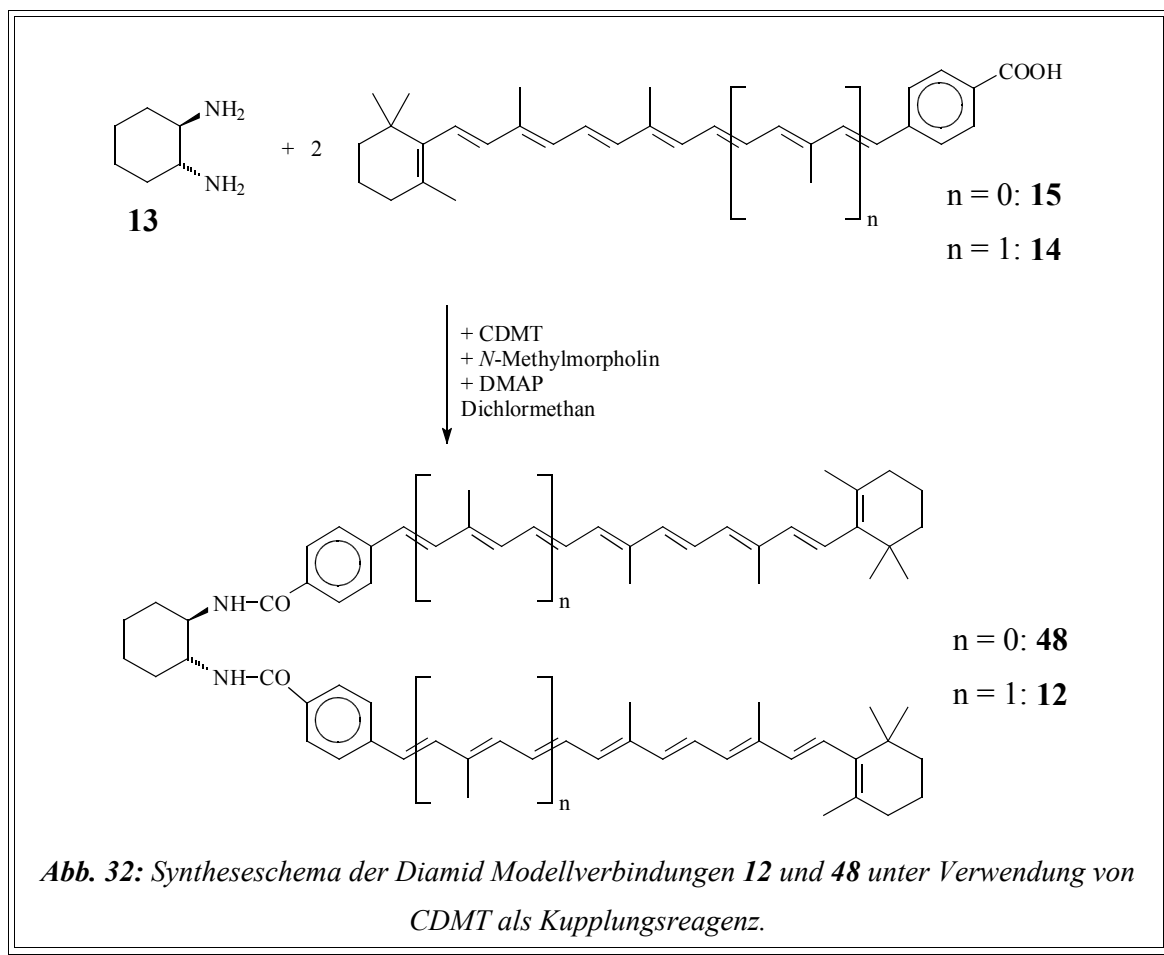
<i>Chem.</i> <i>Verschiebung</i> <i>[ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
2.06	3H	s		20-H
3.90 - 4.45	1H	m		g-H
5.95	1H	d (breites)	$^3J_{HH} = 8.1 \text{ Hz}$	f-H
6.13	1H	d	$^3J_{HH} = 16.0 \text{ Hz}$	8-H
6.16	1H	d	$^3J_{HH} = 11.4 \text{ Hz}$	10-H
6.21	1H	d	$^3J_{HH} = 16.0 \text{ Hz}$	7-H
6.29	1H	d	$^3J_{HH} = 11.7 \text{ Hz}$	14-H
6.39	1H	d	$^3J_{HH} = 14.9 \text{ Hz}$	12-H
6.58	1H	d	$^3J_{HH} = 15.3 \text{ Hz}$	15'-H
6.72	1H	dd	$^3J_{HH} = 11.4 \text{ Hz}$ $^3J_{HH} = 15.0 \text{ Hz}$	11-H
7.23	1H	dd	$^3J_{HH} = 11.4 \text{ Hz}$ $^3J_{HH} = 15.3 \text{ Hz}$	15-H
7.44 - 7.47	2H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
7.68 - 7.71	2H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H

Mittels DCC können nur die Vergleichsverbindungen **46** und **47** synthetisiert werden. Zur Darstellung der angestrebten Bichromophore müssen andere Kupplungsreagenzien verwendet werden.

OSUKA ET AL.<sup>[61]</sup> beschreiben die erfolgreiche Umsetzung der Polyencarbonsäure **16** mit einem aminfunktionalisierten Porphyrin mit CDMT als Kupplungsreagenz. So wird in Anlehnung an diese Versuchsvorschrift versucht, die Polyencarbonsäuren mit den Diaminen umzusetzen. Dabei werden die Polyencarbonsäure **14**, das Diamin **13** und das CDMT zusammen mit *N*-Methyl-morpholin und DMAP in einen Zweihalskolben unter Argonatmosphäre eingewogen und mit wenig Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit verdünnter Schwefelsäure, Dichlormethan und ge-

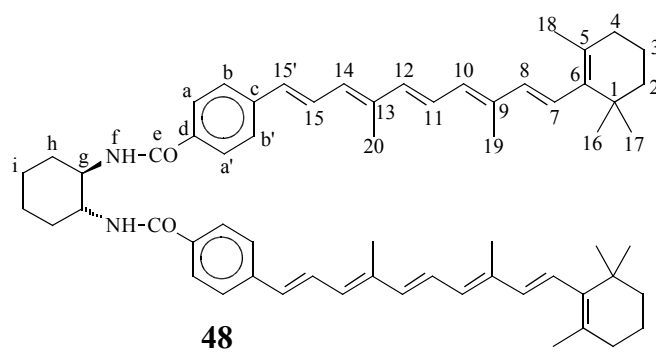
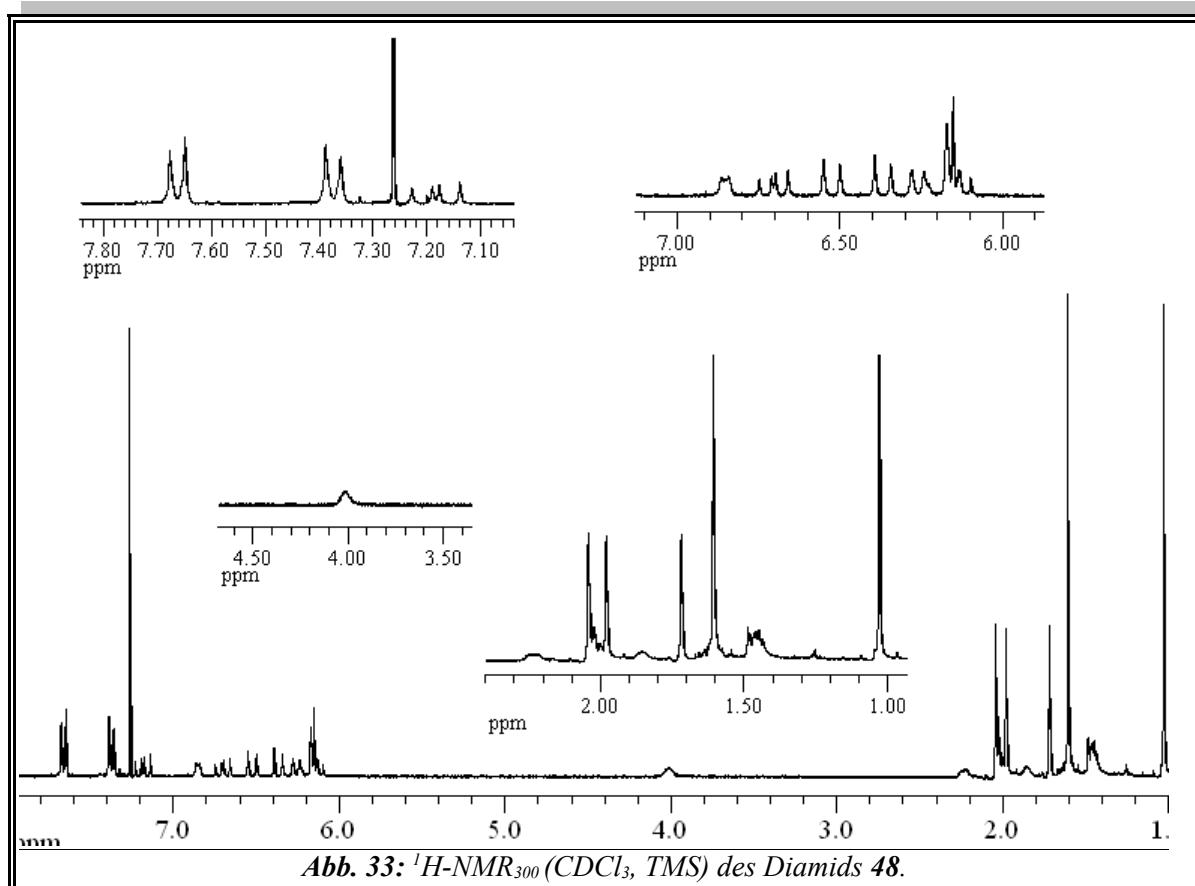
sättigter Natriumchloridlösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Diethylether (11:1) gereinigt. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Diamid **12** in guter Ausbeute als orangeroter Feststoff erhalten, dessen Massenspektrum einen  $M^+$  Peak bei 1015 (m/z) zeigt und dessen NMR-Spektren mit denen der in der Diplomarbeit<sup>[42]</sup> hergestellten Substanz übereinstimmen.

n = 1:  
**V18a**  
n = 0:  
**V19**



Analog wird die Polyencarbonsäure **15** mit dem Diamin **35** zu dem Diamid **48** umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan **48** als gelben Feststoff in guter Ausbeute. Das zu Verbindung **48** zugehörige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist in *Abb. 33* und die Numerierung zur Zuordnung der Protonen ist in *Abb. 34* abgebildet. Eine genaue Zuordnung ist in *Tabelle 4* aufgeführt.

## Hauptteil



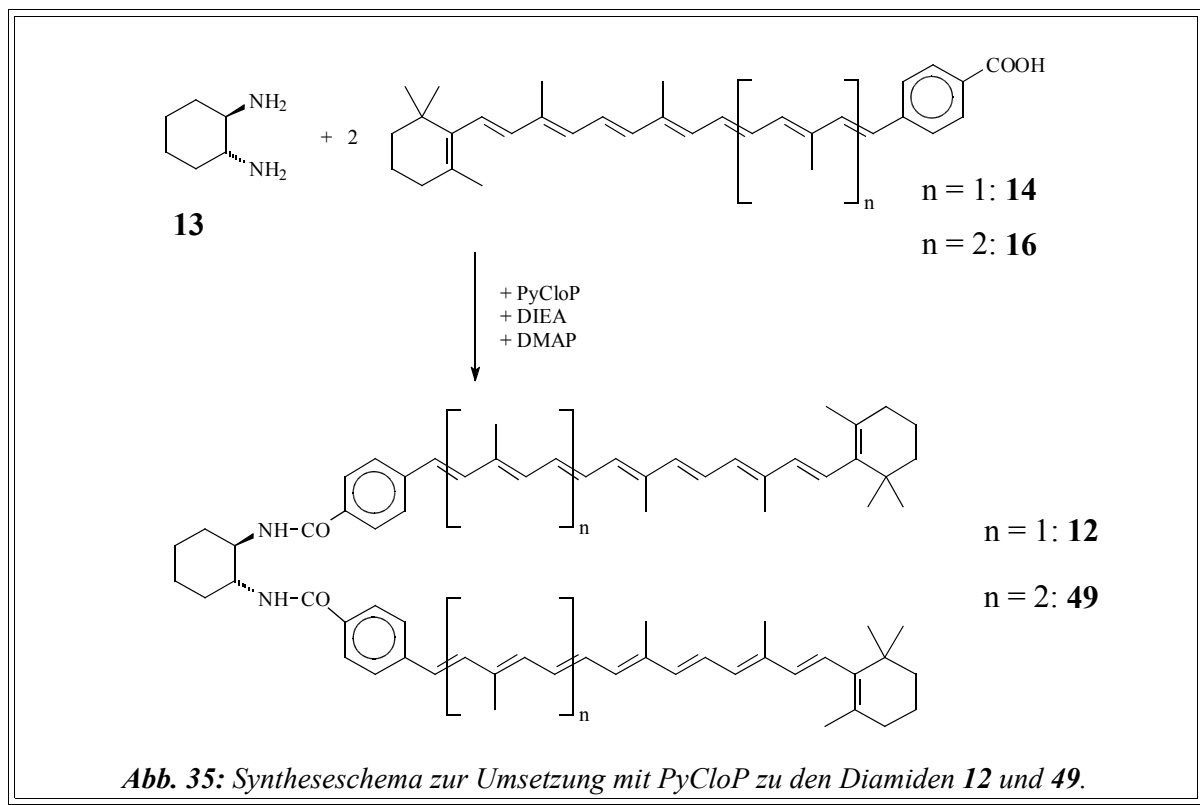
**Abb. 34:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **48**.

## Hauptteil

**Tabelle 4:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{300}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale des Diamids **48**.

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.03	12H	s		16-H und 17-H
1.45 - 1.49	8H	m		2-H und i-H
1.58 - 1.65	4H	m		3-H
1.72	6H	s		18-H
1.84 - 1.87	2H	m		$h_{\text{ax}}$ -H
1.98	6H	s		19-H
2.00 - 2.04	4H	m		4-H
2.04	6H	s		20-H
2.21 - 2.25	2H	m		$h_{\text{äq}}$ -H
4.00 - 4.03	2H	m		g-H
6.12	2H	d	$^3\text{J} = 16.0 \text{ Hz}$	8-H
6.15	2H	d	$^3\text{J} = 11.3 \text{ Hz}$	10-H
6.20	2H	d	$^3\text{J} = 16.3 \text{ Hz}$	7-H
6.26	2H	d	$^3\text{J} = 11.8 \text{ Hz}$	14-H
6.37	2H	d	$^3\text{J} = 14.9 \text{ Hz}$	12-H
6.52	2H	d	$^3\text{J} = 15.1 \text{ Hz}$	15'-H
6.70	2H	dd	$^3\text{J} = 11.4 \text{ Hz}$ $^3\text{J} = 15.0 \text{ Hz}$	11-H
6.84 - 6.86	2H	m		f-H
7.18	2H	dd	$^3\text{J} = 11.5 \text{ Hz}$ $^3\text{J} = 15.4 \text{ Hz}$	15-H
7.36 - 7.39	4H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
7.65 - 7.68	4H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H

Neben CDMT wird auch das Kupplungsreagenz PyCloP nochmals verwendet, obwohl die Ausbeuten in der Diplomarbeit<sup>[42]</sup> mit 34 % relativ gering waren (*Abb. 35 - 36*). Hierbei zeigt sich, daß durch einen vierfachen Überschuß an Polyencarbonsäure und eine veränderte Aufarbeitung eine Ausbeutesteigerung auf ca. 80 % möglich ist. Damit ist eine Umsetzung mit PyCloP genauso praktikabel und effektiv wie mit CDMT. Die Umsetzung mit PyCloP



n = 1:

**V18b**

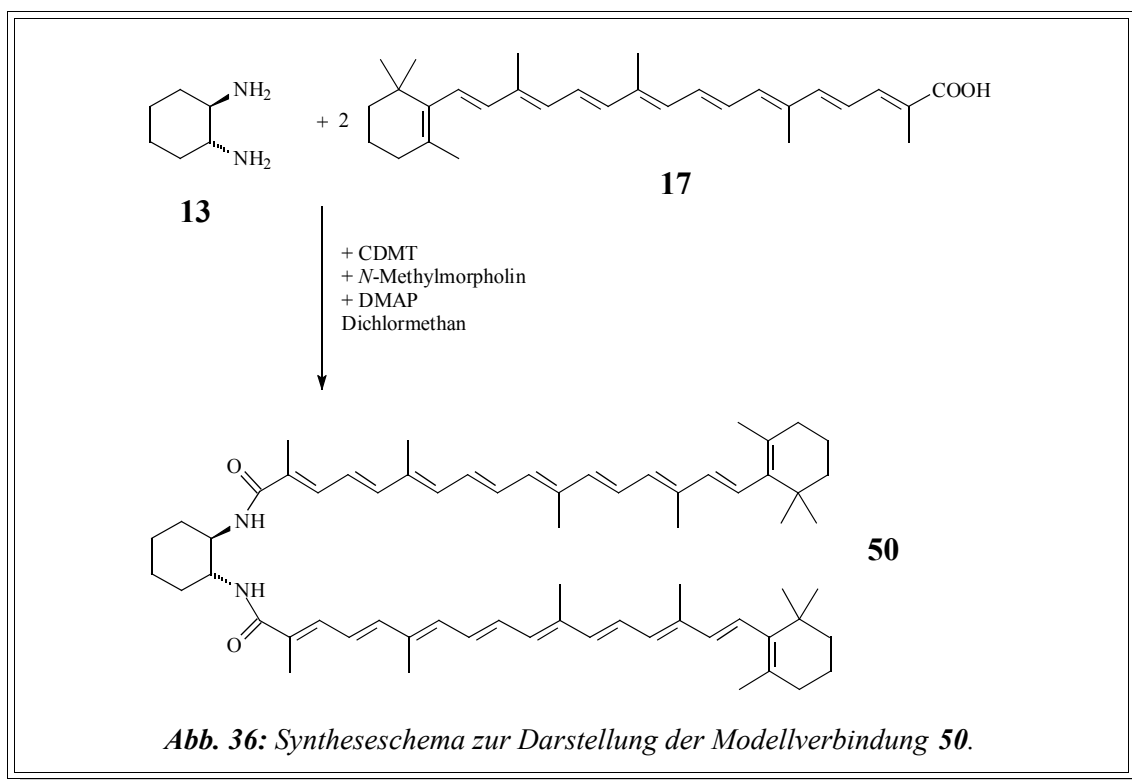
n = 2:

**V20**

erfolgte in Anlehnung an Synthesen von COSTE ET AL.<sup>[60]</sup>. Unter Argonatmosphäre werden das Diamin **13**, die vierfache Menge an der jeweiligen Polyencarbonsäure **14** und **16**, das Kupplungsreagenz PyCloP und DIEA im leichten Überschuß eingewogen (**V18b**). Dieses Reaktionsgemisch wird mit wenig Dichlormethan versetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt. Die beiden Diamide **12** und **49** werden so in guten Ausbeuten (ca. 80 %) als orangeroter bzw. braunroter Feststoff erhalten.

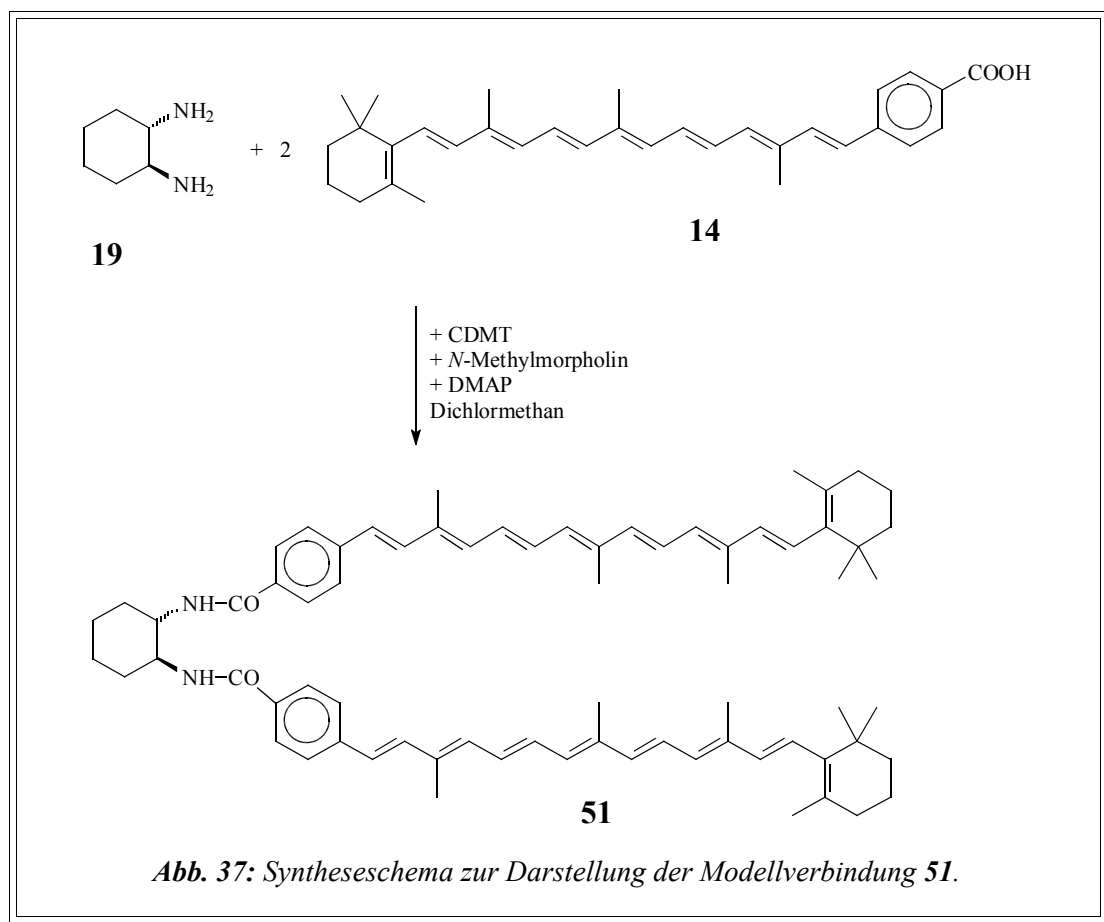
V21



Die Umsetzung der C<sub>30</sub>-Säure **17** mit dem Diamin **13** erfolgt in **V21** mit der Kupplungsreagenz CDMT ähnlich den Versuchen **V18a** und **V19**. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wird das Produkt (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]-1,2-diaminocyclohexan **50** in guter Ausbeute von 76 % als fast schwarzer Feststoff erhalten.

Die Umsetzung von (1*S*,2*S*)-1,2-Cyclohexandiamin **19** und der Polyencarbonsäure **14** wird wie in den Versuchen **V18a**, **V19** und **V21** mit CDMT durchgeführt (*Abb. 37*). Nach Reinigung wird *trans*-(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan **51** als ein orangefarbener Feststoff erhalten, dessen NMR-Daten mit dem Diamid **12** übereinstimmen.





V22

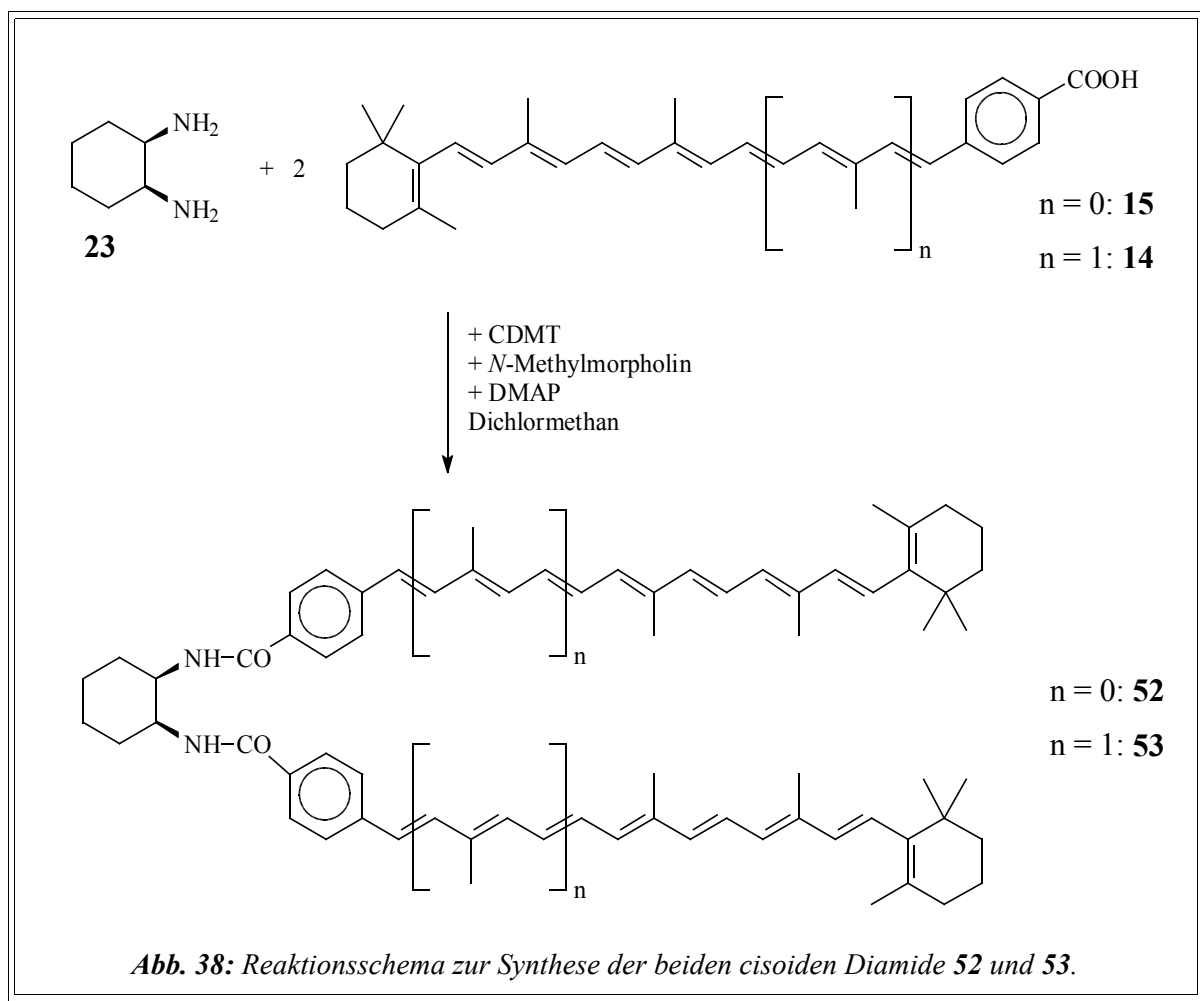
Die Umsetzung des *cis*-1,2-Cyclohexandiamins **23** mit den Polyencarbonsäuren **15**, **14** und **17** erfolgt mit CDMT. Dabei werden die Diamide 1,2-*cis*-*N,N'*-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-cyclohexandiamin **52** und *cis*-*N,N'*-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan **53** auch in mäßigen Ausbeuten (35 - 47 %) nach Aufarbeitung und Reinigung erhalten (Abb. 38, Seite 44). Das Diamid *cis*-*N,N'*-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]-1,2-diaminocyclohexan **54** konnte auf diesen Weg nicht dargestellt werden (Abb. 39, Seite 45). Auch nach Verlängerung der Reaktionszeit werden nur Zersetzungsprodukte und Nebenprodukte wie das Säureanhydrid gefunden.

n = 0:

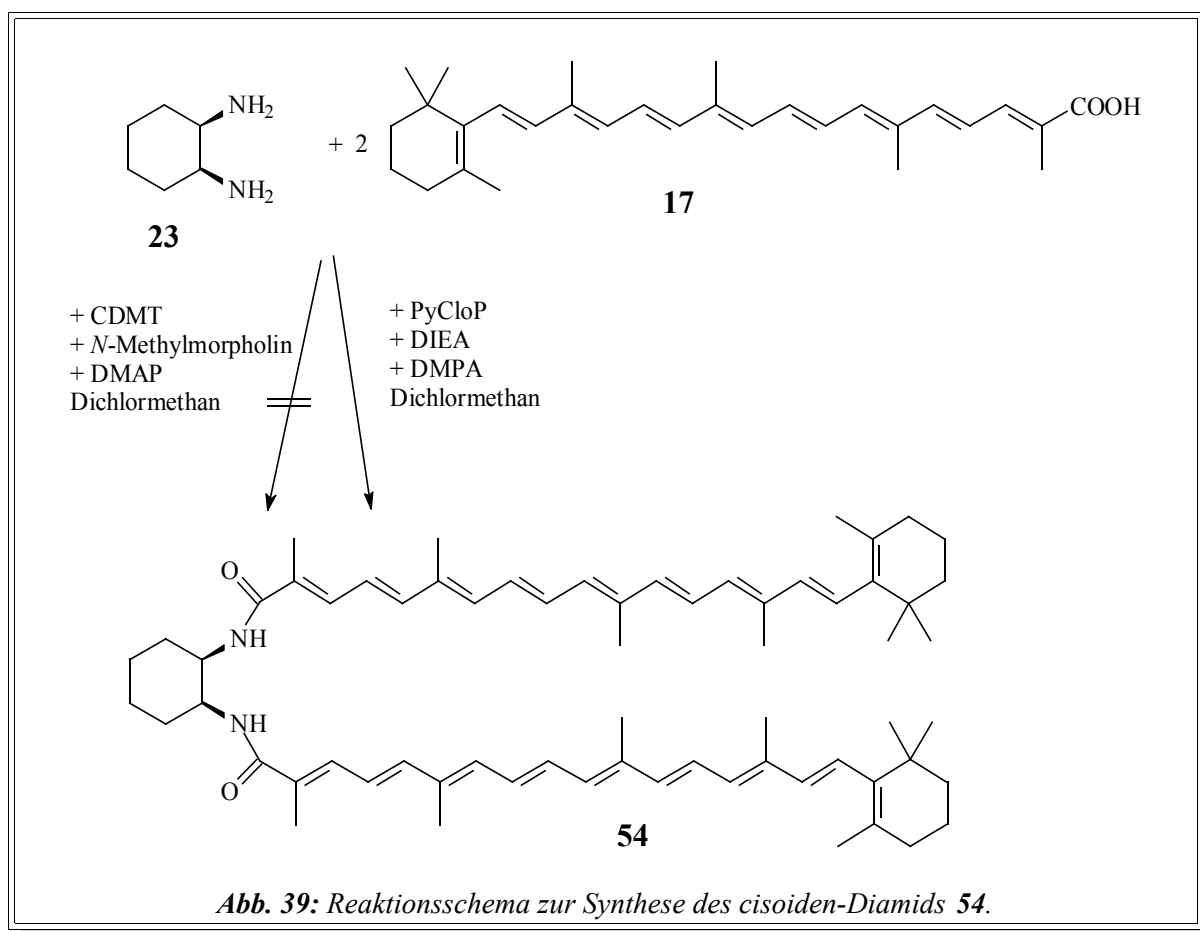
**V23**

n = 1:

**V24**



Daraufhin wurde in Versuch **V25** die Darstellung mittels PyCloP (*Abb. 39*) versucht. Hierzu werden analog der Versuche **V18b** und **V20**, die C<sub>30</sub>-Säure mit dem *cis*-1,2-Cyclohexandiamin unter Zugabe von PyCloP, DIEA, DMAP und Dichlormethan unter Argonatmosphäre zusammengegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure und Dichlormethan wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 zuerst mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 und dann noch mal mit n-Hexan / Essigsäureethylester 2:1 gereinigt. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Diamid **54** als dunkelrotbrauner Feststoff in mäßigen Ausbeuten von 25 % erhalten.



V25

### 3.2.3.3. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit Aminocyclohexan

Zur Darstellung der Referenzsubstanzen mit Cyclohexylamin **22** und den jeweiligen Polyensäuren können die gleichen Kupplungsreagenzien eingesetzt werden, die schon bei der Synthese der Diamide verwendet wurden. So werden die Polyencarbonsäuren **14**, **15**, **16** und **17** mit Cyclohexylamin unter Verwendung von CDMT wie in **V18a** und **V19** umgesetzt. Die Reaktionsgemische der Versuche **V26** und **V27** werden direkt ohne vorherige Extraktion säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 gereinigt. Da die Produkte nach der ersten Reinigung noch nicht den gewünschten Reinheitsgrad aufweisen, werden sie nochmals an Kieselgel 60, nun mit Dichlormethan/Diethylether 11:1, gereinigt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man *N*-Cyclohexyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzamid **55** als gelben Fest-

n = 0:

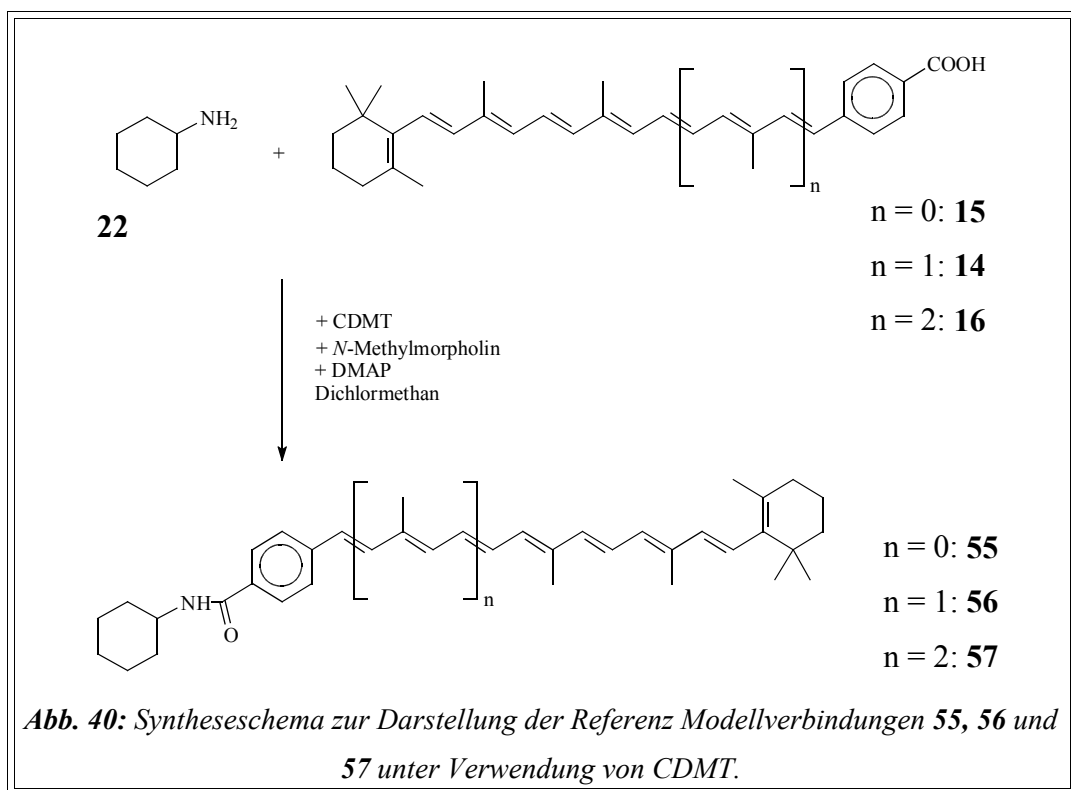
**V26**

n = 1:

**V27**

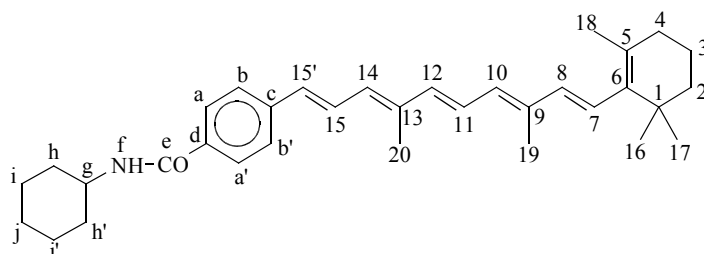
n = 2:

**V28**



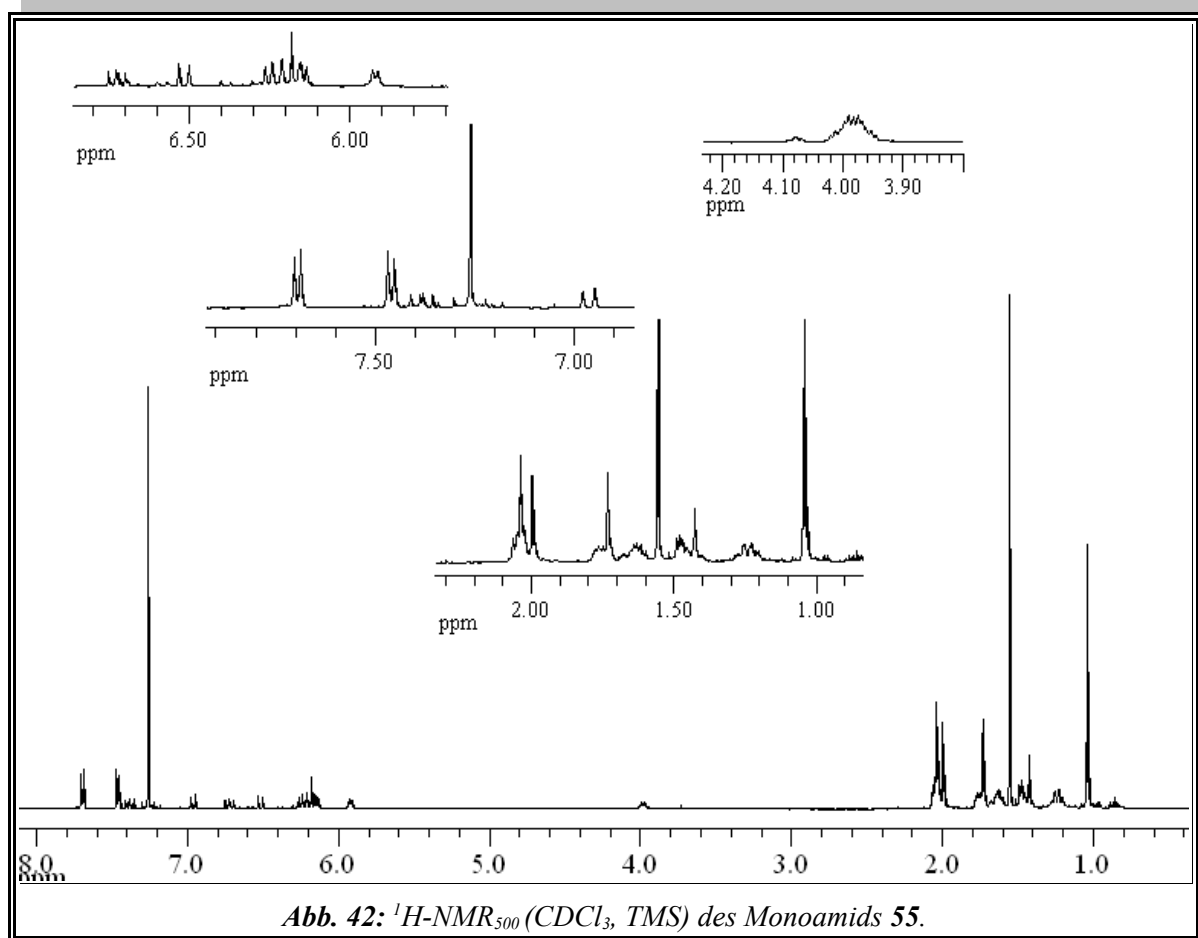
stoff und *N*-Cyclohexyl-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid **56** als orangefarbenen Feststoff in sehr guten Ausbeuten um die 90 %.

Durch die Synthese wird das Monoamid **55** als fast reines *all-trans* Isomer isoliert. Bei der Lagerung ist jedoch eine Isomerisierung nicht zu verhindern, so daß eine Probe von **55** mit zunehmender Lagerzeit zunehmende Mengen an cisoiden Isomeren enthält. In *Abb. 42* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Probe mit überwiegend *trans*-Isomer dargestellt. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen zeigt *Tabelle 5*.



**Abb. 41:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im <sup>1</sup>H-NMR der Verbindung **55**.

## Hauptteil



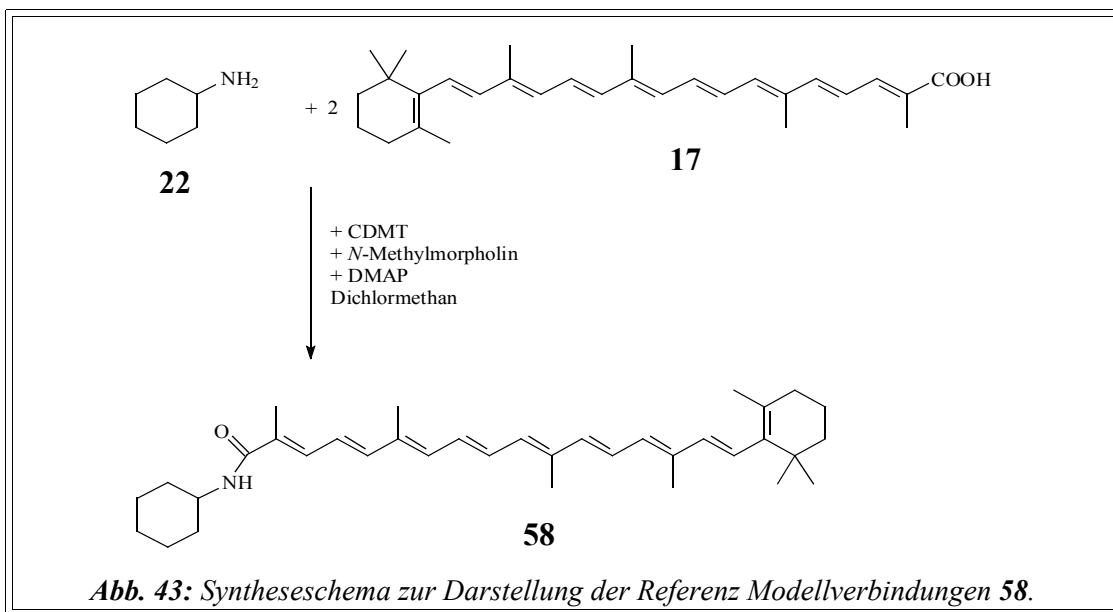
**Tabelle 5:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{500}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale des Monoamids 55.

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.04	6H	s		16-H und 17-H
1.20 - 1.28	3H	m		Je 1H von: j-H, h-H und h'-H
1.40 - 1.46	2H	m		Je 1H: i-H, i'-H
1.47 - 1.49	2H	m		2-H
1.60 - 1.70	3H	m		3-H und 1H von j-H
1.71 - 1.78	2H	m		Je 1H: i-H, i'-H

## Hauptteil

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.73	3H	s		18-H
1.99 - 2.07	4H	m		4-H, und je 1H von: h-H und h'-H
2.00	3H	s		19-H
2.04	3H	s		20-H
3.93 - 4.03	1H	m		g-H
5.92	1H	d		f-H
6.14	1H	d	<sup>3</sup> J = 10.7 Hz	10-H
6.17	1H	d	<sup>3</sup> J = 15.9 Hz	8-H
6.20	1H	d	<sup>3</sup> J = 15.5 Hz	7-H
6.25	1H	d	<sup>3</sup> J = 11.4 Hz	14-H
6.51	1H	d	<sup>3</sup> J = 15.1 Hz	15'-H
6.72	1H	dd	<sup>3</sup> J = 11.7 Hz <sup>3</sup> J = 15.1 Hz	11-H
6.96	1H	d	<sup>3</sup> J = 14.8 Hz	12-H
7.38	1H	dd	<sup>3</sup> J = 11.4 Hz <sup>3</sup> J = 15.1 Hz	15-H
7.44 - 7.47	2H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
7.68 - 7.70	2H	A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H

Da die zweifache säulenchromatographische Reinigung sehr zeitaufwendig ist, werden die Reaktionsgemische der Versuche **V28** und **V29** wie in **V18a** unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

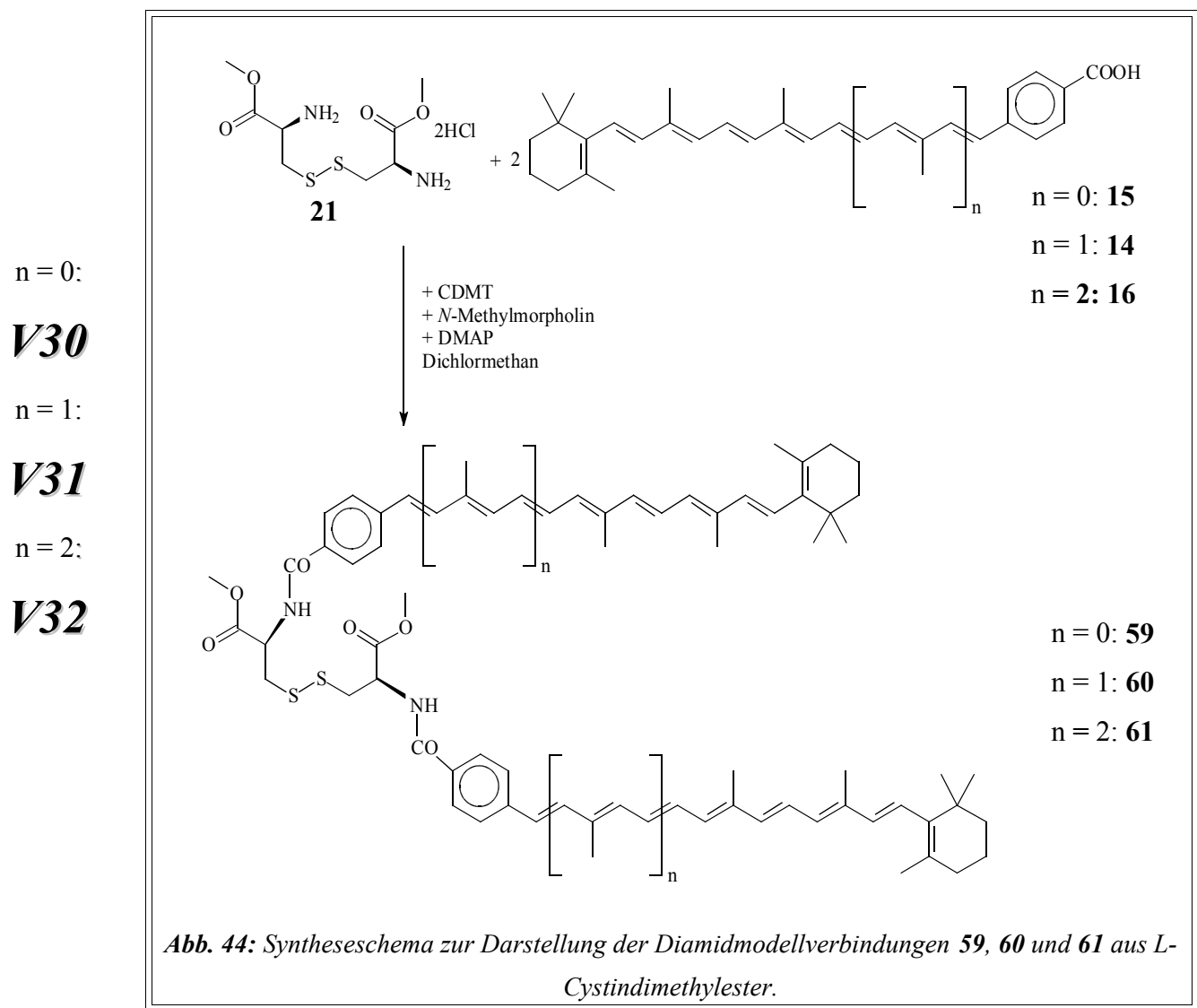


V29

Die Produkte werden dann durch einmalige säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 bzw. Dichlormethan rein erhalten und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. So werden *N*-Cyclohexyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octa-deca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzamid **57** und *N*-Cyclohexyl-1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureamid **58** als dunkelrote bis schwarze Feststoffe in guten Ausbeuten von 84 - 91 % erhalten.

### 3.2.3.4. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit L-Cystindimethylester

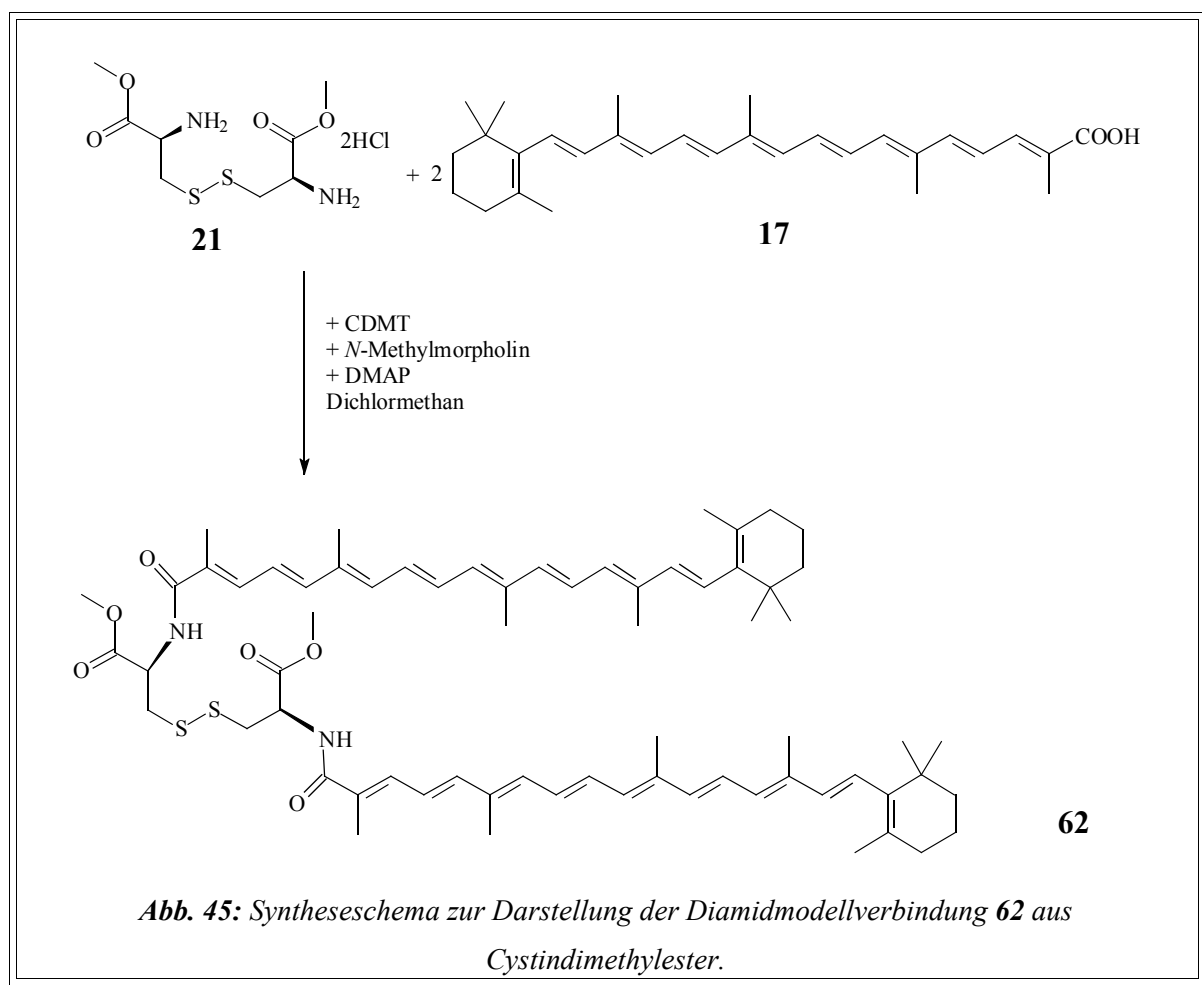
Die Umsetzung der Polyencarbonsäuren **15**, **14**, **16** und **17** mit L-Cystindimethylester Dihydrochlorid **21** zu *Dimeren*<sup>1</sup> erfolgt wie in den Versuchen **V18a** und **V19** mit CDMT in Dichlormethan (Abb. 44 und Abb. 45). Nach Einwaage aller Komponenten werden die Reaktionsansätze bei Raumtemperatur 10 - 24 Stunden unter Argonatmosphäre gerührt und anschließend durch Extraktion mit Dichlormethan unter Zugabe verdünnter Schwefelsäure



aufgearbeitet. Die organischen Phasen werden mittels gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden die Rohprodukte säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlor-

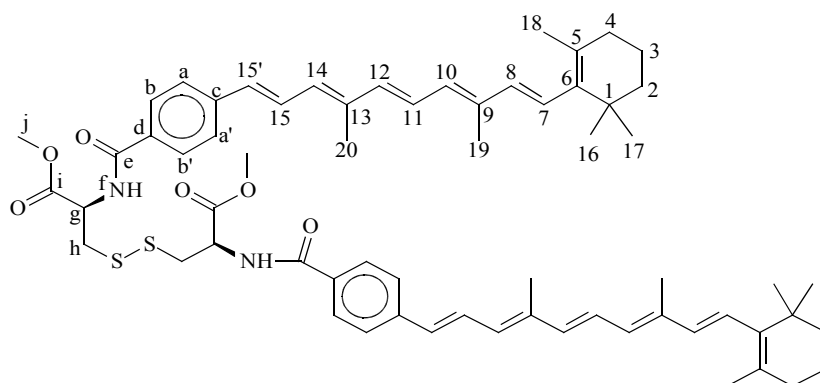
<sup>[1]</sup> *Dimere*: hier meist verwendet im Sinne von bichromophoren Verbindungen.





V33

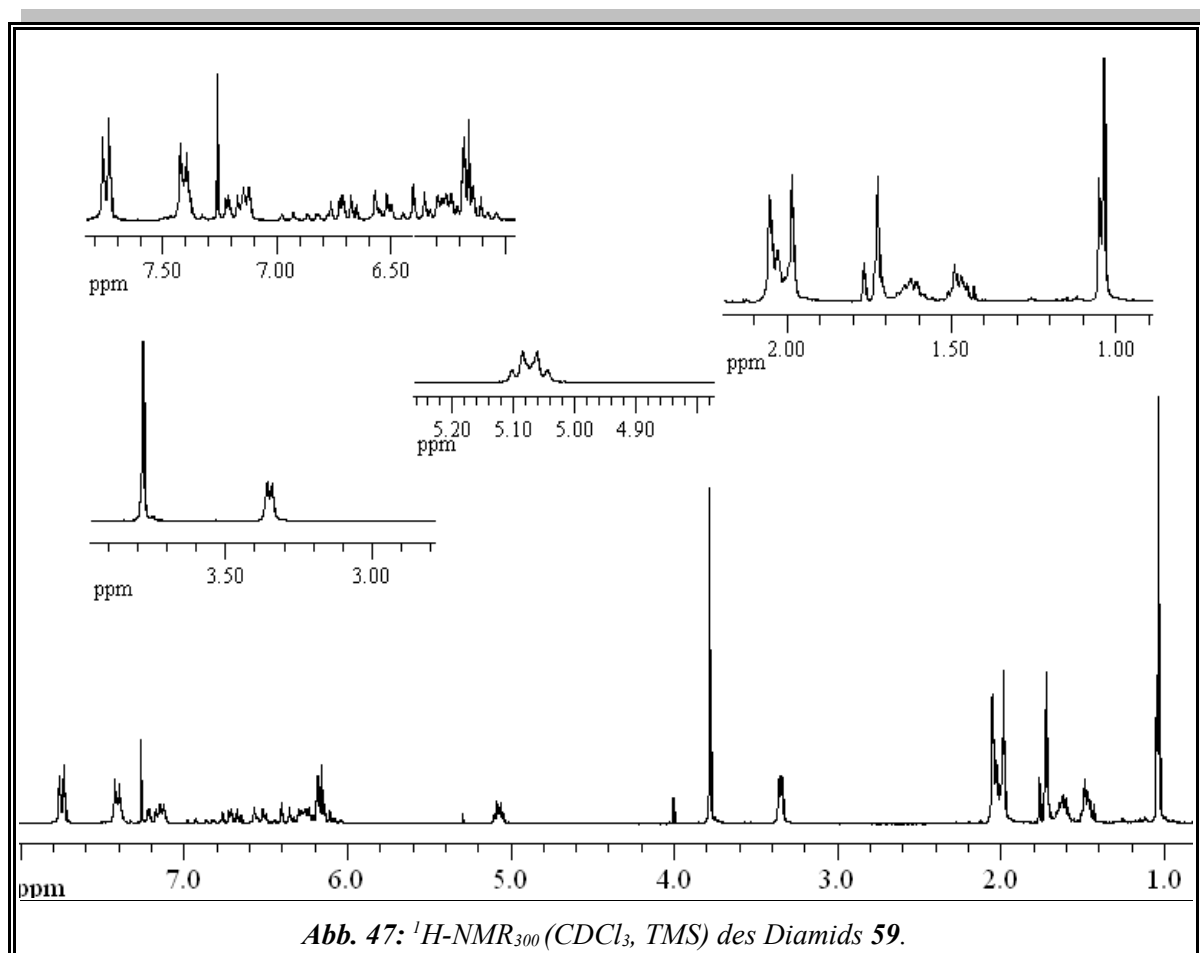
methan/Diethylether 11:1 gereinigt. Teilweise zeigen die Produkte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch Verunreinigungen, so daß sie nochmals säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt werden. Die Reinstoffe können so in guten Ausbeuten zwischen



**Abb. 46:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **59**.

## Hauptteil

60 - 80 % als gelber **59**, orangefarbener **60**, dunkelroter **61** und dunkelrotbrauner **62** Feststoff erhalten werden. Beispielhaft ist in *Abb. 47* ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis-(2*R*-2-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohexy-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoylamino}-2-{methoxycarbonyl}-ethyl)disulfid **59** abgebildet. Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist in *Tabelle 6* aufgeführt.



*Tabelle 6: Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{300}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ -Signale des Diamids **59**.*

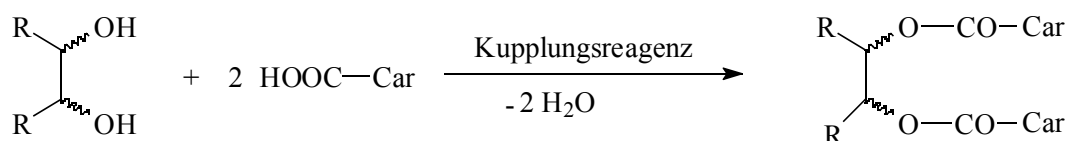
<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.04	12H	s		16-H und 17-H
1.43 - 1.51	4H	m		2-H
1.58 - 1.69	4H	m		3-H
1.72	6H	s		18-H
1.99	6H	s		19-H

## Hauptteil

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
2.00 - 2.23	4H	m		4-H
2.04	6H	s		20-H
3.35	4H	d	<sup>3</sup> J = 4.9 Hz	h-H
3.78	6H	s		j-H
5.07	2H	dt	<sup>3</sup> J = 4.9 Hz <sup>3</sup> J = 7.3 Hz	g-H
6.13	2H	d	<sup>3</sup> J = 16.1 Hz	8-H
6.16	2H	d	<sup>3</sup> J = 12.1 Hz	10-H
6.21	2H	d	<sup>3</sup> J = 16.3 Hz	7-H
6.28	2H	d	<sup>3</sup> J = 10.8 Hz	14-H
6.38	2H	d	<sup>3</sup> J = 14.8 Hz	12-H
6.54	2H	d	<sup>3</sup> J = 15.4 Hz	15'-H
6.72	2H	dd	<sup>3</sup> J = 11.4 Hz <sup>3</sup> J = 15.0 Hz	11-H
7.14	2H	d	<sup>3</sup> J = 7.3 Hz	f-H
7.22	2H	dd	<sup>3</sup> J = 11.4 Hz <sup>3</sup> J = 15.4 Hz	15-H
7.40 - 7.42	4H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
7.74 - 7.76	4H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H

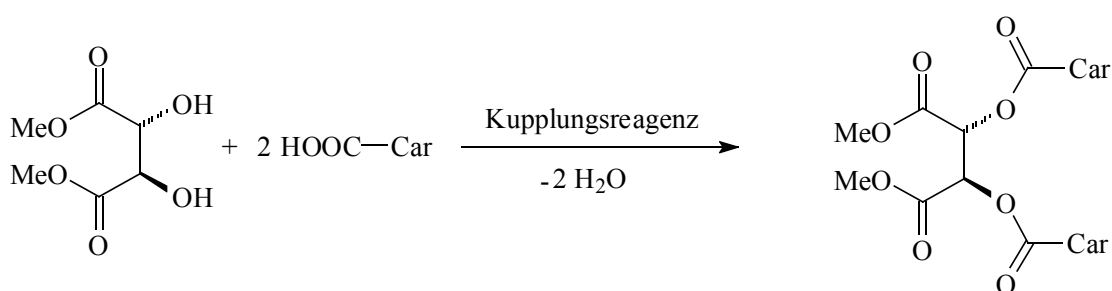
### 3.2.3.5. Kupplung der Polyencarbonsäuren mit mit den beiden Diolen 18 und 20

Schwieriger, als die zuvor beschriebenen Synthesen der Diamid-Modellverbindungen, gestaltet sich die Umsetzung der Polyencarbonsäuren mit einem Diol, wie *trans*-Cyclohexan-1,2-diol **18**, zu den entsprechenden Dipolyencarbonsäureester. Die meisten bisher beschriebenen Kupplungsreagenzien eignen sich laut Literatur im Prinzip auch zur Darstellung von Estern, so daß sich analog der Diamidsynthese das in *Abb. 48* dargestellte allgemeine Reaktionsschema ergibt.



*Abb. 48:* Allgemeines Syntheschema zur Umsetzung eines Diols mit den Polyencarbonsäuren zu einer Diester-Modellverbindung.

Zunächst wird versucht, die Polyencarbonsäure **14** und den *L*-Weinsäuredimethylester **20** mittels DCC analog der Versuche **V16** und **V17** zu koppeln. Dazu werden in einem Zweihalskolben die Polyencarbonsäure, der Diol, das DCC und DMAP eingewogen und mit wenig DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird ca. fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird es mit Dichlormethan und gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Das organische Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 gereinigt.

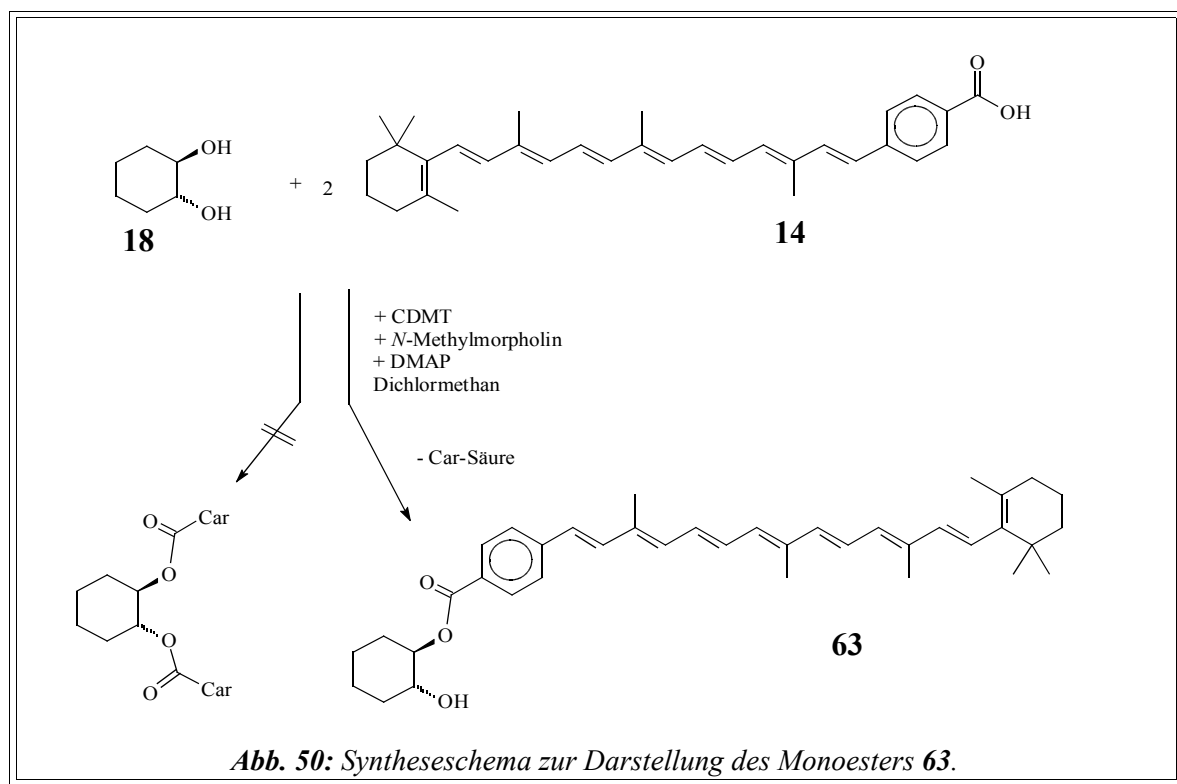


*Abb. 49:* Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von *L*-Weinsäuredimethylester **20** mit den Polyencarbonsäuren.

Dünnschichtchromatographisch ließen sich zwei Hauptfraktionen verfolgen mit den  $R_f$ -Werten: 0.66 und 0.32. Die Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser beiden Substanzen

ergibt jedoch, daß nur Neben- bzw. Zersetzungsprodukte erhalten wurden, da das charakteristische Signal der Methylestergruppe der Weinsäure bei ca. 4 ppm in allen Spektren fehlt. Auch eine Ausdehnung der Reaktionszeit auf 24 Stunden und zusätzliches Extrahieren mit verdünnter Schwefelsäure führte nicht zum Erfolg.

Da sich das Kupplungsreagenz CDMT bisher als sehr geeignetes Mittel zur Darstellung von Diamiden erwiesen hat, wird als nächstes versucht, mit diesem analog zu den Versuchen **V18a** und **V19** die Polyencarbonsäure **14** mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol **18** umzusetzen. Dazu wird unter Argonatmosphäre die Polyencarbonsäure **14** zunächst im zweifachen Überschuß zum Diol eingesetzt. Dann wird das Diol, das CDMT und DMAP eingewogen und mit wenig trockenem Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

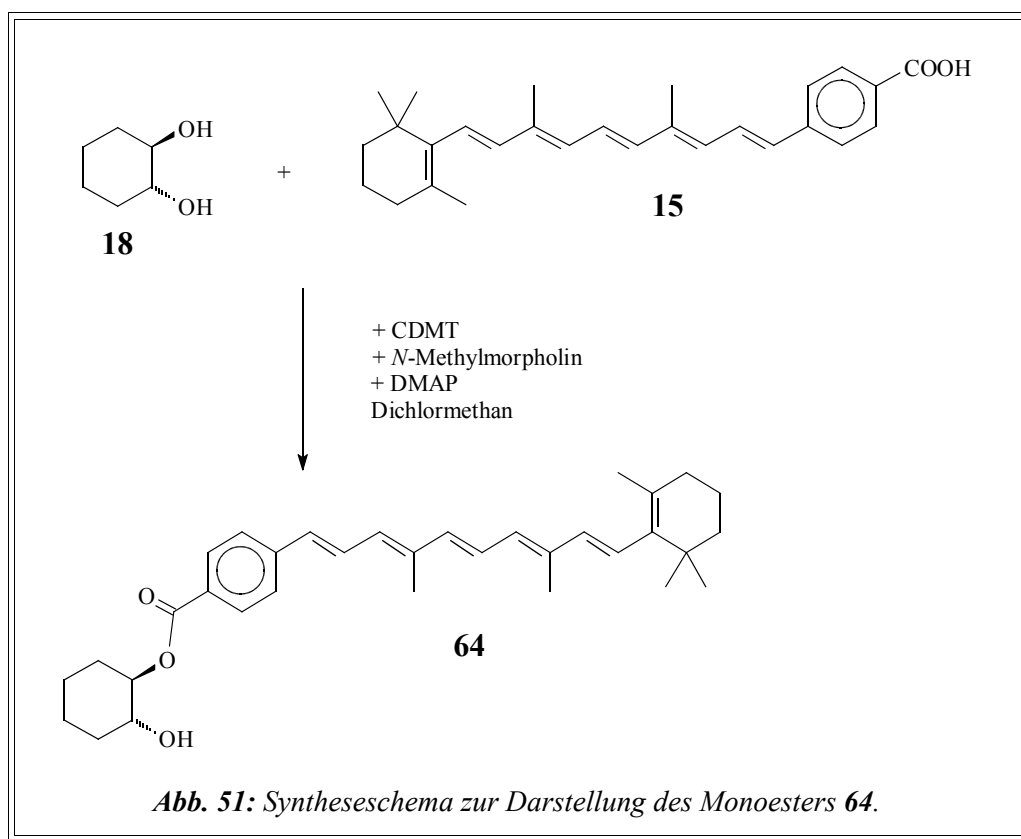


Bei den ersten Durchführungen wurde das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt direkt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt. So konnten zwei Hauptfraktionen isoliert werden. Die erste, die mit der Lösungsmittelfront läuft, ließ sich als das Polyencarbonsäureanhydrid charakterisieren und die zweite als einseitig umgesetztes Produkt mit leichten Verun-

reinigungen. Der Monoester **63** wird nochmals säulenchromatographisch an Kieselgel 60, dieses mal mit Dichlormethan/Diethylether 11:1, gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.62).

In den darauffolgenden Versuchen wurde das Verhältnis Polycarbonsäure und Diol **18** auf das vierfache und die Reaktionszeit auf bis zu 48 Stunden erhöht. Da direktes Auftragen des Rohproduktes auf die Säule bei größeren Ansätzen zur Zusetzung führte, wurden die Reaktionsansätze darauf mit Dichlormethan und verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Die organische Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittel wurde wie oben beschrieben die Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt. Aber auch nach Abwandlung der Versuchsvorschrift konnte nur das ((1*R*,2*R*)-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoat **63** in 96 % Ausbeute isoliert werden.

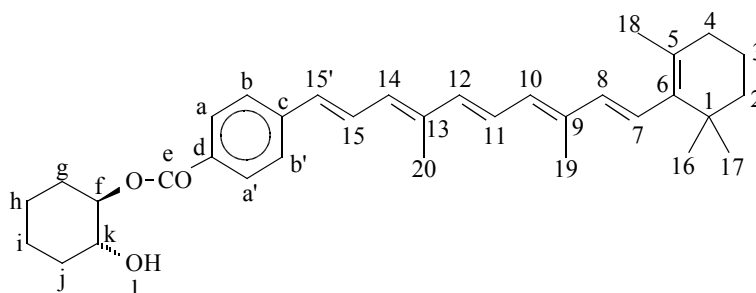
V35



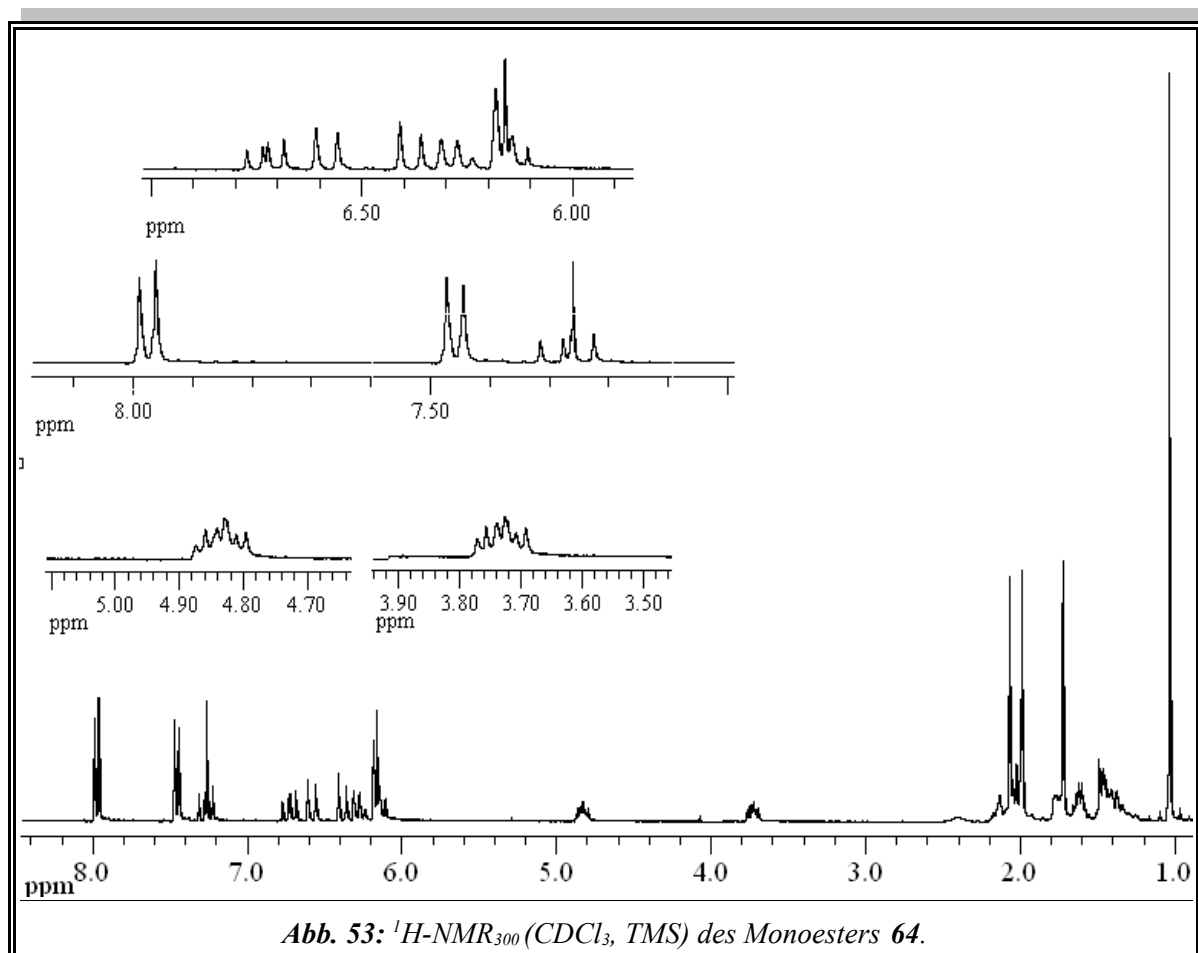
Auf gleiche Weise wird der Monoester ((1*R*,2*R*)-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat **64** in Versuch V35 aus dem Diol **18** und der Polycarbonsäure **15** unter Verwendung von CDMT dargestellt.

## Hauptteil

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monoesters **64** ist in *Abb. 53* wiedergegeben und die Zuordnung der Protonen ist in *Tabelle 7* aufgeführt.



*Abb. 52:* Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  von Verbindung **64**.



*Abb. 53:*  $^1\text{H-NMR}_{300}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) des Monoesters **64**.

## Hauptteil

**Tabelle 7:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{300}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale des Monoesters **64**.

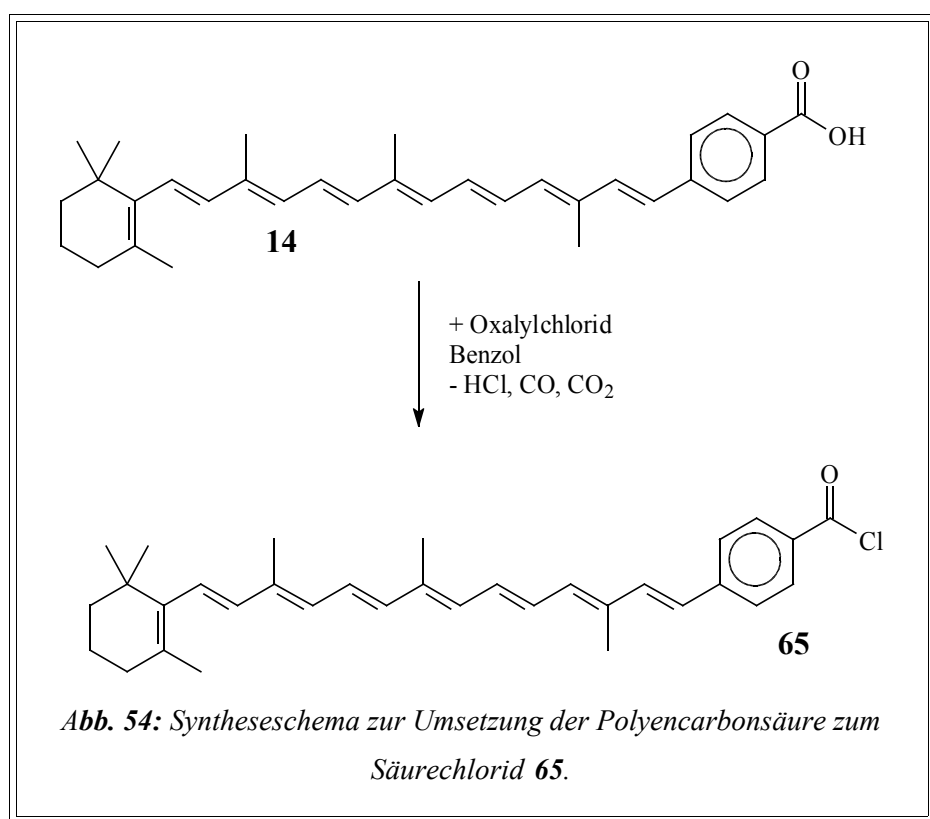
<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.03	6H	s		16-H und 17-H
1.34 - 1.49	6H	m		2-H, h-h; i-H
1.58 - 1.66	2H	m		3-H
1.72	3H	s		18-H
1.72 - 1.77	2H	m		Je 1H von: g-H und j-H
1.99	3H	s		19-H
2.00 - 2.04	2H	m		4-H
2.07	3H	s		20-H
2.08 - 2.17	2H	m		Je 1H von: g-H und j-H
2.40	ca. 1H			Resonanzsignal -OH
3.69 - 3.76	1H	m		k-H
4.02 - 4.86	1H	m		f-H
6.13	1H	d	$^3\text{J} = 16.0 \text{ Hz}$	8-H
6.16	1H	d	$^3\text{J} = 11.8 \text{ Hz}$	10-H
6.21	1H	d	$^3\text{J} = 16.5 \text{ Hz}$	7-H
6.29	1H	d	$^3\text{J} = 11.5 \text{ Hz}$	14-H
6.39	1H	d	$^3\text{J} = 14.9 \text{ Hz}$	12-H
6.58	1H	d	$^3\text{J} = 15.1 \text{ Hz}$	15'-H
6.73	1H	dd	$^3\text{J} = 11.3 \text{ Hz}$ $^3\text{J} = 14.9 \text{ Hz}$	11-H
7.27	1H	dd	$^3\text{J} = 11.5 \text{ Hz}$ $^3\text{J} = 15.3 \text{ Hz}$	15-H
7.43 - 7.48	2H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
7.95 - 8.00	2H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H



Nachdem mit den Kupplungsreagenzien DCC und CDMT keine Dipolyencarbonsäureester dargestellt werden konnten, wurde versucht, einen Dipolyencarbonsäureester konventionell direkt über ein Säurechlorid zu synthetisieren.

Als erstes muß die Polyencarbonsäure in das entsprechende Säurechlorid überführt werden. Dazu kann man die Säure mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid umsetzen. Da sich überschüssiges Oxalylchlorid unter milderer Bedingungen entfernen läßt, wurden zunächst Versuche mit diesem Reagenz unternommen.

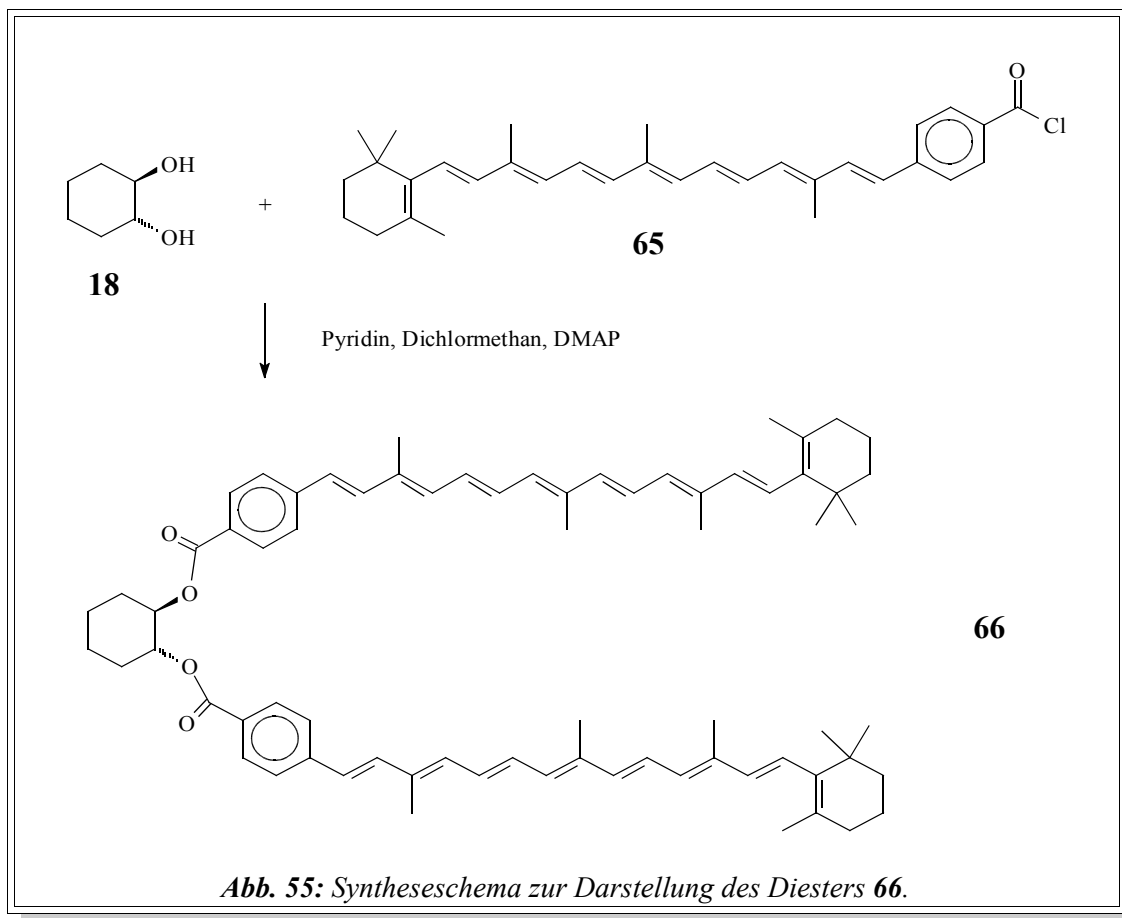
Die Polyencarbonsäure **14** wird in Benzol gelöst und langsam mit Oxalylchlorid versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun wird ein Tropfen DMF zugegeben und noch mal eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid abdestilliert.



V36

Das Rohprodukt **65** wird nicht isoliert, sondern direkt mit dem Diol **18** umgesetzt. Dazu wird der Diol in Pyridin und Dichlormethan vorgelegt und unter Eiskühlung langsam mit dem Säurechlorid, gelöst in Dichlormethan, versetzt. Nach Zugabe von geringen Mengen DMAP wird das Reaktionsgemisch noch 6 - 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis ge-

V37

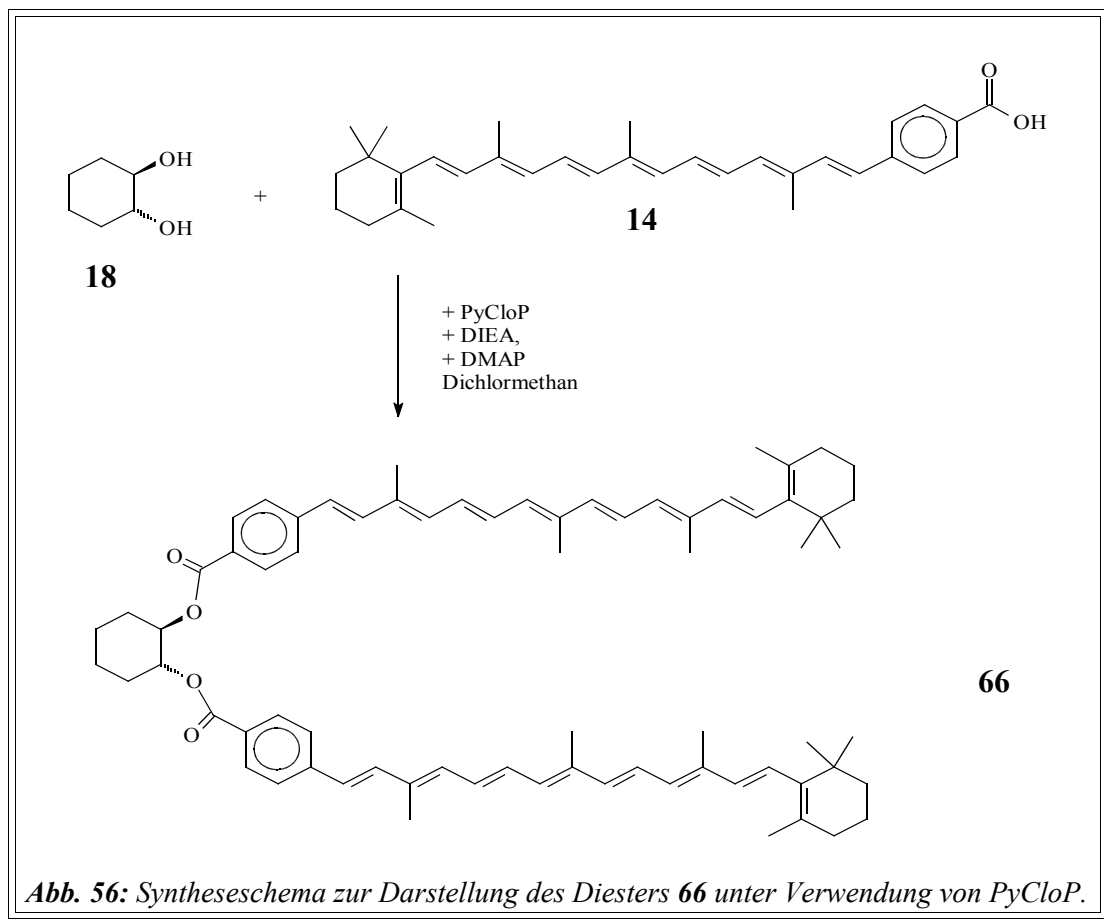


geben und mit Dichlormethan extrahiert. Zunächst wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt. Hierbei können zwei Hauptfraktionen erhalten werden (1.  $R_f$ -Wert: 0.85 und 2.  $R_f$ -Wert: 0.64). Beide Fraktionen sind jedoch verunreinigt und werden nochmals säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit reinem Dichlormethan gereinigt (1.  $R_f$ -Wert: 0.55 und 2.  $R_f$ -Wert: 0.25). Bei der ersten Fraktion handelt es sich um den Diester (1*R*,2*R*)-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyloxy}cyclohexan **66** und bei der zweiten um den Monoester **63**.

Analog zu den Versuchen **V36** und **V37** wurde versucht, die Polyencarbonsäure **17** mit dem Diol **18** umzusetzen. Es konnte jedoch nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan kein Produkt isoliert werden, sondern nur ein Teil der Polyensäure zurückgewonnen werden. Die  $C_{30}$ -Säure scheint zu unreaktiv zu sein, um mit dieser Methode zum Säurechlorid umgesetzt werden zu können.

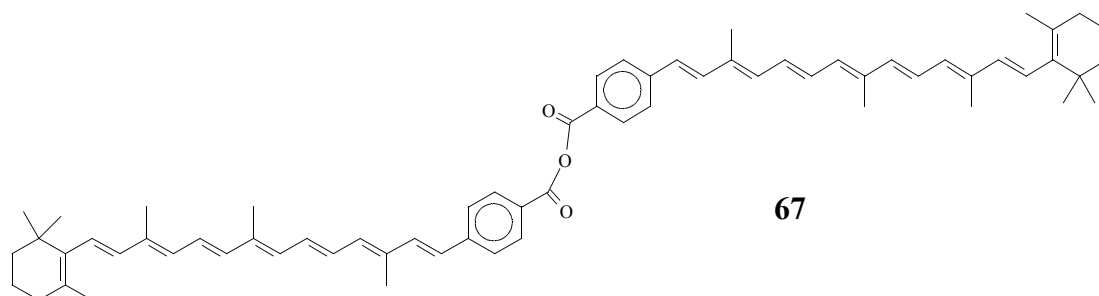
Daraufhin wurde versucht mittels dem Kupplungsreagenz PyCloP einen Diester darzustellen. In Anlehnung an die Diamidsynthesen der Versuche **V18b** und **V20** werden der Diol, die

Polyencarbonsäure, PyCloP, DMAP und DIEA unter Argonatmosphäre eingewogen und mit Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 24 - 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend direkt säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt.



Neben einer Fraktion, die unter diesen Bedingungen keine Mobilität zeigte, konnte eine Fraktion mit einem  $R_f$ -Wert: 0.85 isoliert werden. Doch es zeigt sich, daß man im IR nicht nur eine Bande für die C=O Valenz-Schwingung von Estern bei  $1716\text{ cm}^{-1}$ , sondern eher die für Anhydride typischen zwei intensiven Banden bei  $1779\text{ cm}^{-1}$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$  sieht.<sup>[8]</sup> Auch ein  $(M+Na)^+$ -Peak bei 942 im Massenspektrum deutet auf das Säureanhydrid hin.

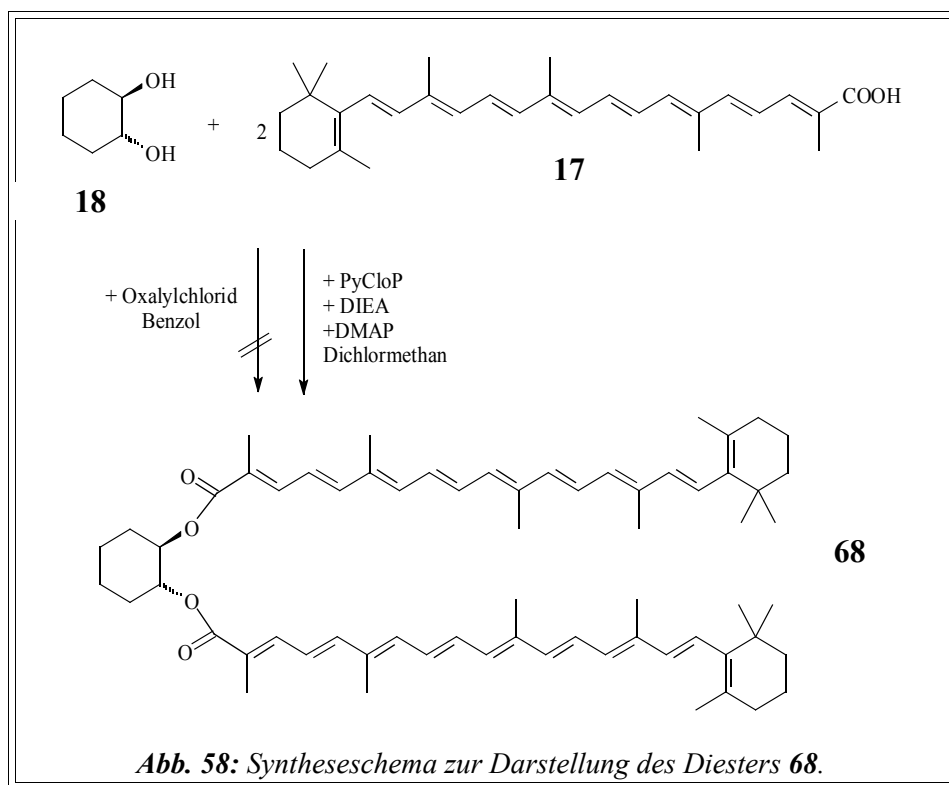
<sup>[8]</sup> IR (NaCl-Platten, Chloroformfilm)



**Abb. 57:** Das Säureanhydrid **67** wurde als Nebenprodukt der in Abb. 56 dargestellten Reaktion erhalten und charakterisiert.

Da sich die Retentionszeiten für das Säureanhydrid und den Diester in keinem getesteten Laufmitteln unterscheiden, war es nicht möglich anhand einer DC-Kontrolle den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Deshalb wurde zunächst die Reaktionszeit auf 6 Tage erhöht. Um noch vorhandenes Anhydrid zu entfernen, wird die Reaktionsmischung unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt. Der Diester **66** konnte so als orange-farbener Feststoff in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden.

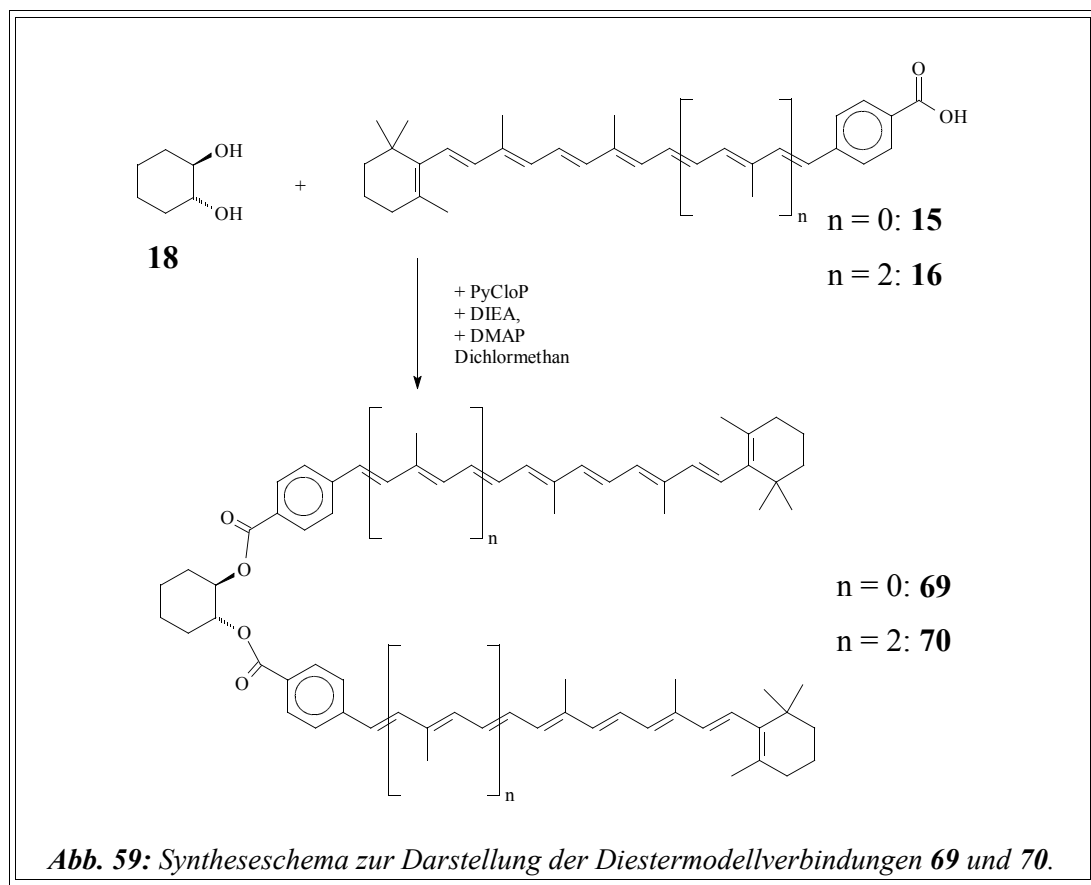
V39



**Abb. 58:** Syntheschema zur Darstellung des Diesters **68**.

## Hauptteil

Mit dieser Methode wurde nun auch versucht, die C<sub>30</sub>-Säure **17** zu einem Diester umzusetzen (Abb. 58). Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen und der Aufarbeitung konnte so der Diester in einer Ausbeute von 48 % erhalten werden. Analog wurden dann auch die Polyencarbon-säuren **15** und **16** mit dem Diol **18** zu den Diestern **69** und **70** umgesetzt (Abb. 59).



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 61) von (1*R*,2*R*)-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyloxy}cyclohexan **69** zeigt dabei neben den Signalen für das all-*trans* Produkt noch Signale, die einer *cis*-Komponente zugeordnet werden können. Das Mengenverhältnis der *cis/trans*-Polyenkette beträgt ca. 50:50. Eine Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale ist in *Tabelle 8* aufgeführt.

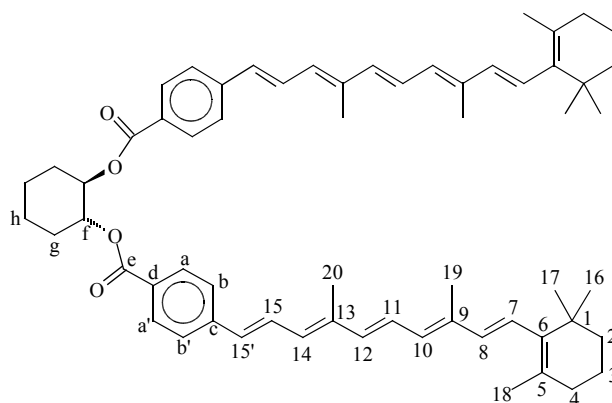
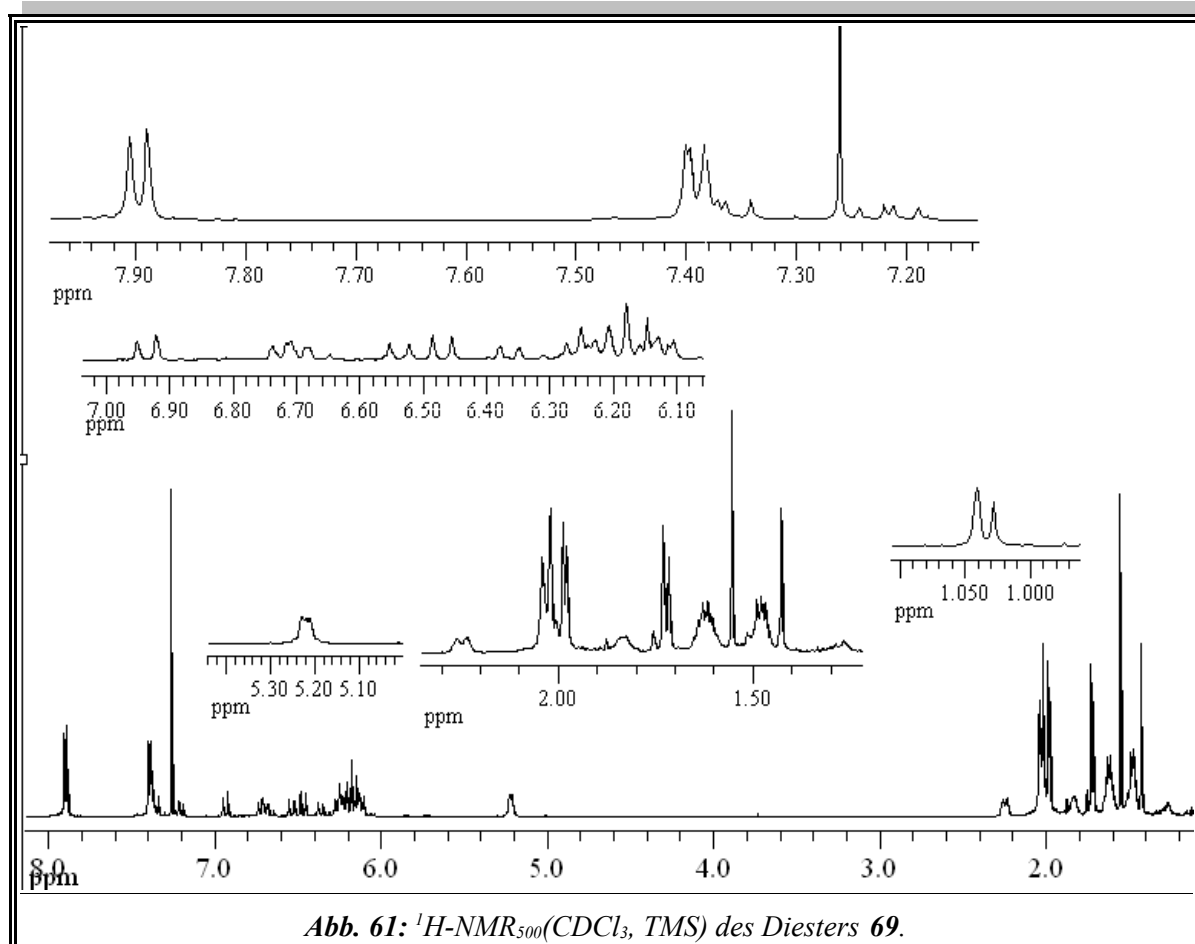


Abb. 60: Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 69.



## Hauptteil

**Tabelle 8:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{500}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale des Diesters **69**.

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>		
1.03	50 %	12H	s	16-H und 17-H		
1.04	50 %		s		trans cis	
1.45 - 1.52		6H	m	2-H und h-H <sub>(ax/äq)</sub>		
1.60 - 1.65		6H	m	3-H und g-H <sub>(ax/äq)</sub>		
1.72	50 %	6H	s	18-H		
1.73	50 %		s		trans cis	
1.80 - 1.87		2H	m	h-H <sub>(ax/äq)</sub>		
1.97 - 2.03		4H	(t)	4-H		
1.98	50 %	6H	s	19-H	trans	
1.99	50 %	6H	s	20-H	trans	
2.02	50 %	6H	s	19-H	cis	
2.04	50 %	6H	s	20-H	cis	
2.22 - 2.29		2H	m	g-H <sub>(ax/äq)</sub>		
5.19 - 5.23		2H	m	f-H		
6.12	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 11.8 \text{ Hz}$	14-H	cis
6.13		2H	d	$^3\text{J} = 16.4 \text{ Hz}$	8-H	
6.15	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 11.7 \text{ Hz}$	10-H	trans
6.16		2H	d	$^3\text{J} = 16.7 \text{ Hz}$	7-H	
6.22	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 10.9 \text{ Hz}$	10-H	cis
6.26	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 11.4 \text{ Hz}$	14-H	trans
6.34	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 15.0 \text{ Hz}$	12-H	trans
6.47	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 15.3 \text{ Hz}$	15'-H	
6.54	50%	2H	d	$^3\text{J} = 15.3\text{Hz}$	15'-H	cis
6.70		2H	dd	$^3\text{J} = 11.6 \text{ Hz}$	11-H	trans
				$^3\text{J} = 14.8 \text{ Hz}$		
6.94	50 %	2H	d	$^3\text{J} = 14.9 \text{ Hz}$	12-H	cis
7.22	50 %	2H	dd	$^3\text{J} = 11.5 \text{ Hz}$	15-H	trans
				$^3\text{J} = 15.3 \text{ Hz}$		
7.37	50 %	2H	dd	$^3\text{J} = 11.5 \text{ Hz}$	15-H	cis
				$^3\text{J} = 15.3 \text{ Hz}$		

## Hauptteil

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
7.38 - 7.41	4H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -System		b-H und b'-H
7.88 - 7.92	4H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -System		a-H und a'-H

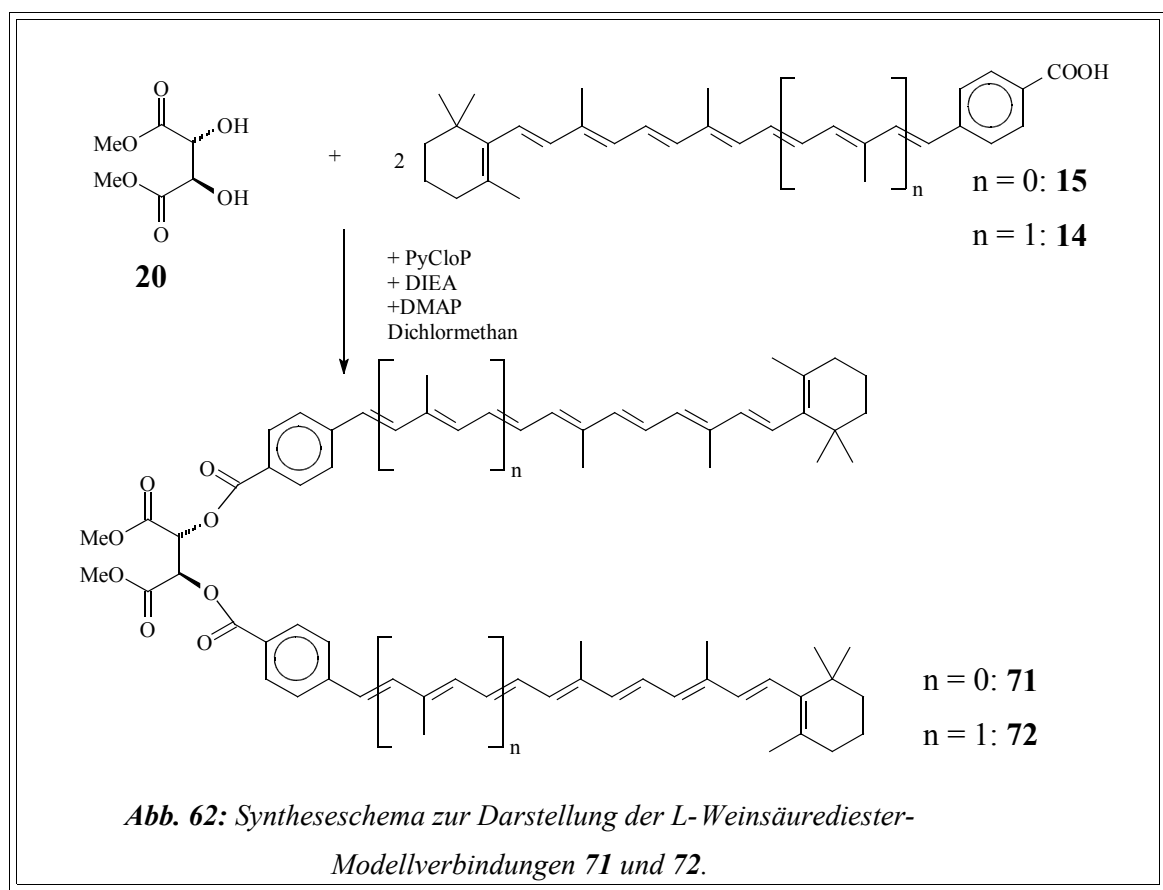
Da sich die in den Versuchen **V39** - **V41** angewendete Methode zur Darstellung von Diestern als gut geeignet erwies, wurden die Polyensäuren **14**, **15** und **16** auch mit dem Weinsäuredimethylester **20** umgesetzt (*Abb. 62 und Abb. 65*).

n = 0:

**V42**

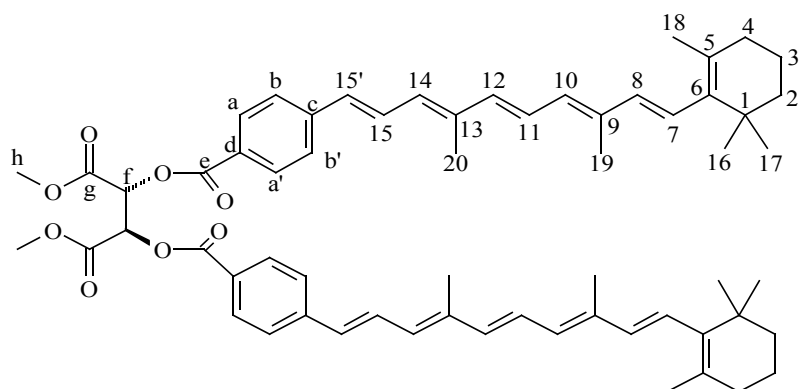
n = 1:

**V43**

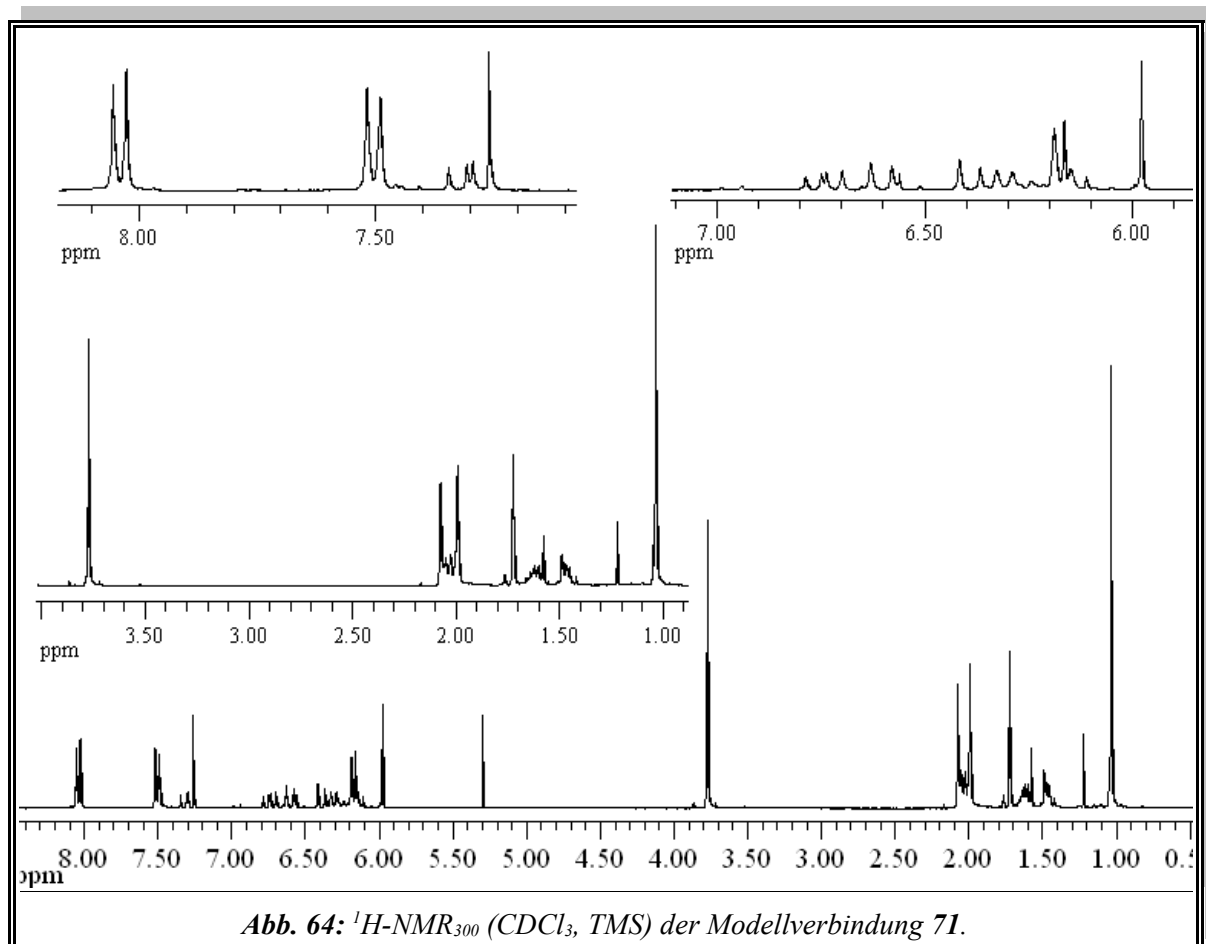


Nach Aufarbeitung wird der Diester Dimethyl-2*R*,3*R*-2*O*,3*O*-bis{-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}tartrat **71** in 83%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Abb. 67*) tauchen neben dem typischen Aufspaltungsmuster des Carotenoids auch zwei Signale des Spacers auf. Eine genaue Zuordnung ist in *Tabelle 9* dargestellt.





**Abb. 63:** Numerierung zur Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **71**.



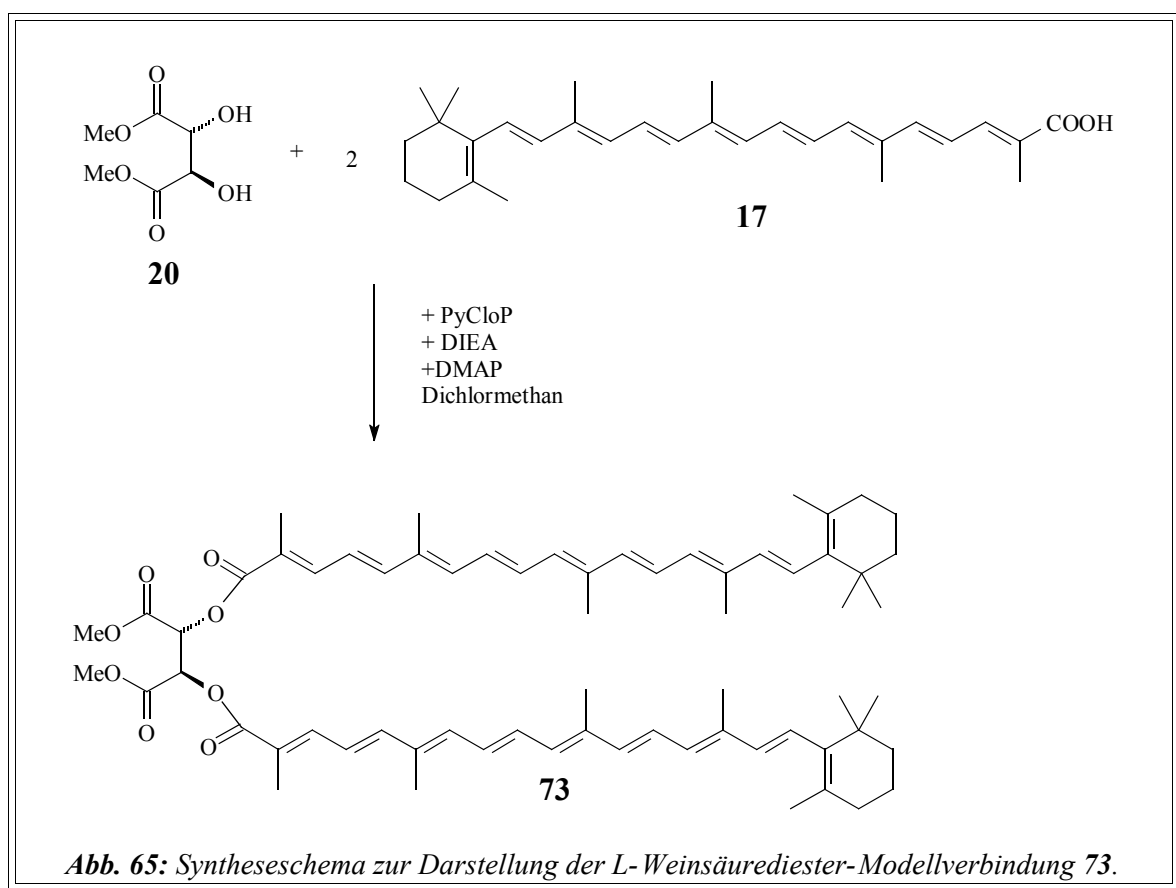
## Hauptteil

**Tabelle 9:** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}_{300}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)-Signale der Modellverbindung 71.

<i>Chem.</i> <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung</i> <i>HH</i>	<i>Zuordnung</i>
1.04	12H	s		16-H und 17-H
1.42 - 1.49	4H	m		2-H
1.58 - 1.66	4H	m		3-H
1.73	6H	s		18-H
1.99	6H	s		19-H
2.00 - 2.07	4H	m		4-H
2.08	6H	s		20-H
3.77	6H	s		h-H
5.98	2H	s		f-H
6.16	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.9 \text{ Hz}$	8-H
6.17	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 12.2 \text{ Hz}$	10-H
6.22	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 16.3 \text{ Hz}$	7-H
6.31	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}$	14-H
6.39	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.1 \text{ Hz}$	12-H
6.60	2H	d	$^3J_{\text{HH}} = 15.2 \text{ Hz}$	15'-H
6.74	2H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 11.3 \text{ Hz}$	11-H
			und	
			$^3J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$	
7.30	2H	dd	$^3J_{\text{HH}} = 11.4 \text{ Hz}$	15-H
			und	
			$^3J_{\text{HH}} = 15.2 \text{ Hz}$	
7.49 - 7.52	4H	m, B-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		b-H und b'-H
8.03 - 8.06	4H	m, A-Teil eines [AB] <sub>2</sub> -Systems		a-H und a'-H

## Hauptteil

Auch der Diester, Dimethyl-2*R*,3*R*-2*O*,3*O*-bis{-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}tartrat **72** (Abb. 62, Seite 66), konnte in 78%iger Ausbeute als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Die Umsetzung in Versuch V44 zu Dimethyl-2*R*,3*R*-2*O*,3*O*-bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonyl]tartrat **73** erfolgte nur in mäßigen Ausbeuten von 38 %.



V44

### ***3.3. Grundlagen der Aggregation von Farbstoffmolekülen, des Excitonenmodells und der CD-Spektroskopie***

#### **3.3.1. Aggregatbildung**

Die Bildung von Assoziaten, insbesondere auch von Farbstoffen, zu größeren Molekülverbänden, sogenannten Aggregaten, ist ein Phänomen, welches seit langer Zeit bekannt ist. SCHEIBE beobachtete diese Effekte zum erstenmal an Cyaninfarbstoffen.<sup>[62], [63], [64]</sup>

Im Absorptionsspektrum von Farbstoffaggregaten können signifikante Veränderungen auftreten. So kann die Intensität der Monomerenbande bedeutend abnehmen oder sogar ganz verschwinden. Gleichzeitig kann man die Bildung neuer Banden beobachten, die sowohl hypsochrom als auch bathochrom gegenüber der Monomerenbande verschoben sein können. Im allgemeinen bezeichnet man eine hypsochrom verschobene Bande als H-Bande (**H**ypsochrom) und eine bathochrom verschobene Bande als J-Bande (**J**ELLEY<sup>[h]</sup>).<sup>[62][65][66]</sup>

Als Ursache der Aggregation von Farbstoffmolekülen werden in erster Linie entropische Kräfte, wie hydrophobe Wechselwirkungen, aufgeführt. So lagern sich insbesondere hydrophobe Carotenoidmoleküle in hydrophilen Medien zu Aggregaten zusammen. Dabei wird ihre Oberfläche und damit auch die Kontaktfläche zum hydrophilen Medium minimiert. Es bildet sich eine neue Solvathülle um das Aggregat, wobei durch Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der Solvathülle, der einzelnen Farbstoffmoleküle, ein Entropiegewinn erhalten wird. Die freiwerdende Entropie hat eine Erniedrigung der freien Enthalpie  $\Delta G$  zur Folge, wodurch der Vorgang exergonisch abläuft. Als die wichtigsten auftretenden Wechselwirkungen bei der Aggregation von Molekülen werden van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt.<sup>[67] [68] [69][70][71]</sup>

#### **3.3.2. Excitonenmodell**

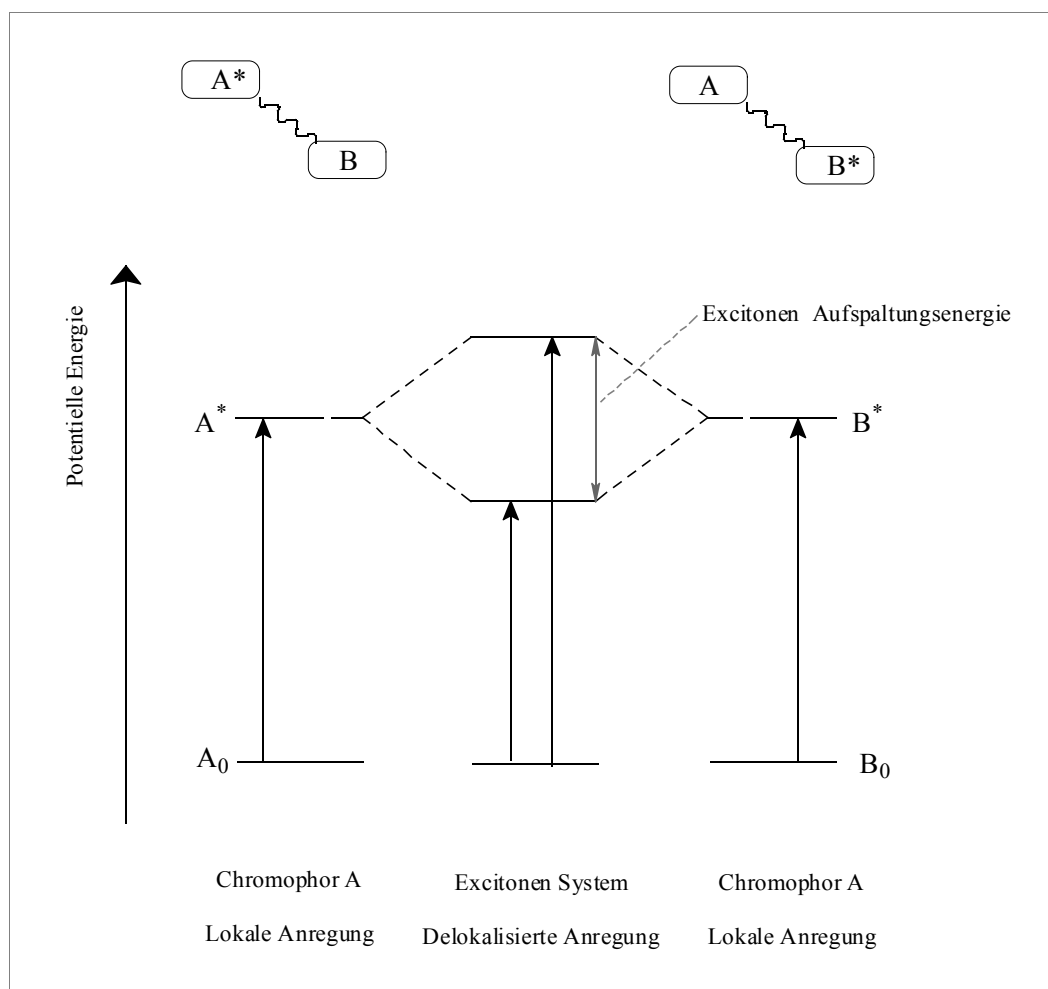
Die oben beschriebenen Verschiebungen der Absorptionsbanden lassen sich anhand des Excitonen-Modells nach DAVIDOV erklären. Bei Aggregation zweier oder mehrerer Chromophore kann eine Wechselwirkung ihrer Übergangsdipole stattfinden. Diese Dipol-Dipol Kopplung, der an den einzelnen Chromophoren lokalisierten angeregten Zustände, bewirkt eine Aufspaltung dieser Zustände und eine Delokalisierung der Anregung.

---

<sup>[h]</sup> nach dem Entdecker

## Hauptteil

In der schematischen Darstellung (Abb. 66) sind die Wechselwirkungen am Beispiel von zwei kovalent bzw. durch schwache intermolekulare Anziehungskräfte miteinander verbundenen Chromophoren A und B ( $A = B$ ) dargestellt. Möglich ist auch eine Kopplung unterschiedlicher Chromophore ( $A \neq B$ ). Doch mit zunehmendem Unterschied in den Anregungsenergien nimmt die Effektivität der Kopplung ab.



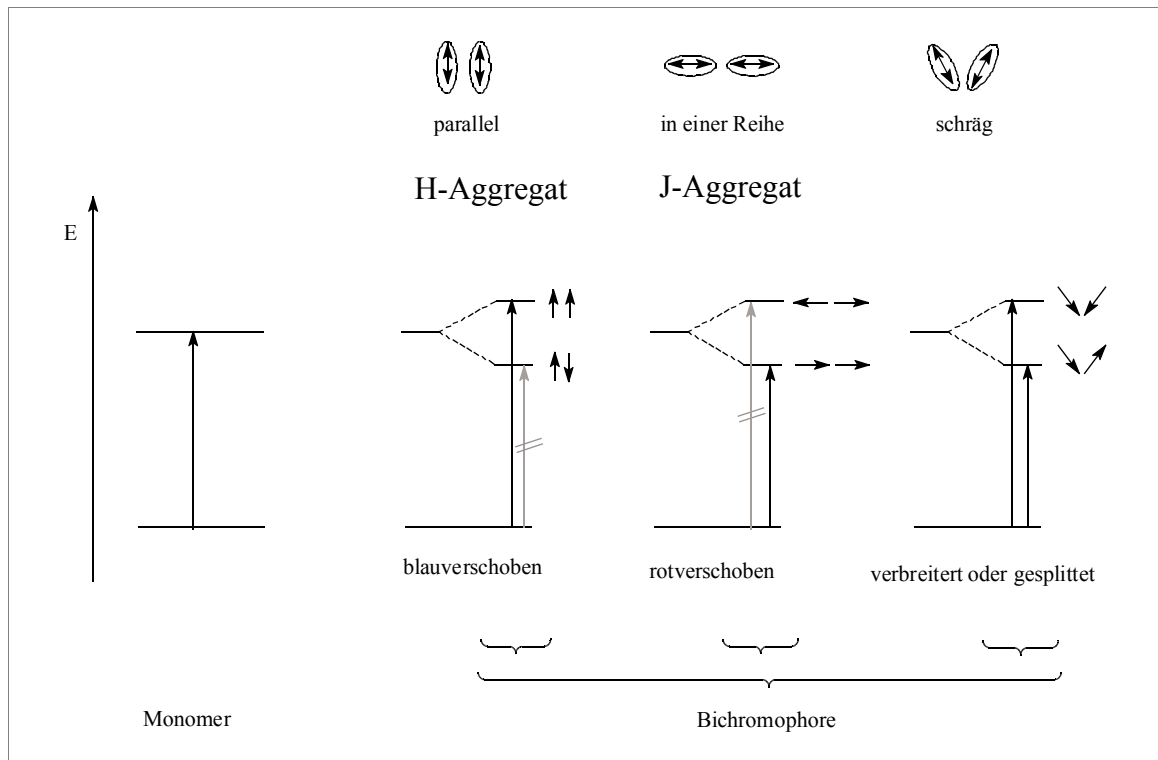
**Abb. 66:** Allgemeines vereinfachtes Schema zur Erklärung der Excitonen Aufspaltung an zwei miteinander verbundenen Chromophoren A und B (für den Fall  $A = B$ ).

Im UV/Vis-Spektrum findet man oft nur eine breite Absorptionsbande, die der Summe der beiden einzelnen Übergänge entspricht, wenn der Excitonen-Split nicht sehr groß ist und beide Übergänge erlaubt sind. Ist nur ein Übergang erlaubt, so sind im UV/Vis-Spektrum nur die einzelnen Absorptionsbanden zu finden, die entweder blau- oder rotverschoben sind.

Welche Übergänge erlaubt sind hängt im wesentlichen von der Lage und Ausrichtung der Übergangsdipolmomente und damit auch von der Stereochemie der Chromophore ab. Anhand

## Hauptteil

der drei prinzipiellen Anordnungen, dargestellt in *Abb. 67*, lassen sich die unterschiedlichen Spektren erklären.

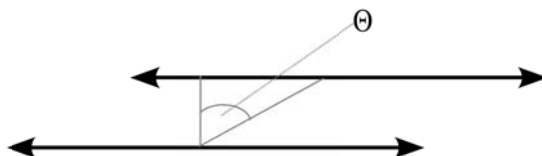


*Abb. 67: Darstellung der drei prinzipiellen Anordnungen der Übergangsdipolmomente und deren Auswirkung auf das Absorptionsverhalten.*

Richten sich die Übergangsdipolmomente in paralleler Anordnung zueinander aus, so ist nur der höhere Anregungszustand erlaubt, in dem beide Übergangsdipole parallel in die gleiche Richtung zeigen, da das resultierende Übergangsmoment bei erlaubten Absorptionen und Emissionen ungleich Null sein muß. Dagegen ist das resultierende Übergangsmoment bei exakt antiparalleler Ausrichtung Null und der somit Übergang verboten. Deshalb wird bei paralleler Anordnung, ähnlich eines Kartenstapels, eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums in bezug auf das *Monomer* beobachtet. Arrangieren sich die Übergangsdipolmomente in einer Reihe, ist nur der niedrigere Anregungszustand, dessen Übergangsdipolmoment durch die gleiche Richtung der Dipole ungleich Null ist, erlaubt. Dagegen ist hier der höher angeregte Zustand verboten, da das resultierende Übergangsdipolmoment bei genau entgegengesetzter Richtung Null ist. Es folgt somit eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Sind die Übergangsdipolmomente jedoch schräg zueinander ausgerichtet sind

beide Übergänge erlaubt und es werden je nach Split eine breite oder zwei einzelne Absorptionsbanden im Absorptionsspektrum sichtbar.<sup>[72][73]</sup>

Tatsächlich streben die meisten Moleküle bei einer Aggregation eine co-planare Anordnung an, bei der die Moleküle um den Scherwinkel  $\Theta$  gegeneinander verschoben sind (Abb. 68).



*Abb. 68: Co-planar verschobene Übergangsdipole mit Scherwinkel  $\Theta$ .*

Bei paralleler Anordnung mit einem Scherwinkel  $\Theta$  größer als  $54.7^\circ$ , beobachtet man neben der blauverschobenen Bande auch die rotverschobenen Bande.

Das vorgestellte Modell und dessen Aussagen können auch auf höhere Aggregatkomplexe übertragen werden. Erweitert man das Aggregat im einfachsten Fall auf N Moleküle eines linear angeordneten Polymers, so erhält man ein in N Anregungszustände aufgespaltenes Band. Dabei ist zu beachten, daß die Anregung bei H-Aggregaten nur in den höchsten und bei J-Aggregaten nur in den niedrigsten Zustand erlaubt ist.<sup>[74][75]</sup>

### 3.3.3. Grundlagen der CD-Spektroskopie

Chirale Moleküle kommen in zwei enantiomeren Formen vor, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden. Sie können nur durch Wechselwirkung mit einer chiralen Umgebung oder durch die Wechselwirkung mit polarisiertem Licht unterschieden werden.

Als Meßmethoden zur Untersuchung der Wechselwirkung von chiralen Molekülen mit polarisiertem Licht kommen folgende Methoden in Frage: Circulardichroismus (CD), optischen Rotationsdispersion (ORD), Elliptizität und Raman CID<sup>[i]</sup>. Sie alle gehören zu den chiroptischen Untersuchungsmethoden und zeichnen sich dadurch aus, daß für die beiden enantiomeren Meßwerte entgegengesetzte Vorzeichen erhalten werden.<sup>[76]</sup>

---

<sup>[i]</sup> CID (Circular Intensity Differential)

Circulardichroismus kann beobachtet werden, wenn im verwendeten Spektralbereich optisch aktive Absorptionsbanden vorhanden sind, und man definiert ihn als Differenz der molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten für links und rechts circular polarisiertes Licht (1).<sup>[77]</sup>  
[78]

(1)

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$$

$\varepsilon_L$  bzw.  $\varepsilon_R$  : molare dekadische Absorptionskoeffizienten für links bzw. rechtsdrehend polarisiertes Licht

$\Delta\varepsilon$ : differentielle dichroitische Absorption

Circulardichrotische-Effekte treten immer zusammen mit „anormalen ORD-Kurven“ auf, die sich dadurch auszeichnen, daß im Bereich von Absorptionsbanden zusätzlich zur normalen ORD-Kurve ein s-förmiger Anteil zu beobachten ist. Man bezeichnet beide Erscheinungen zusammen als „Cotton-Effekt“. Im CD ist dieser positiv, wenn  $\varepsilon_L > \varepsilon_R$  bzw. negativ, wenn  $\varepsilon_L < \varepsilon_R$  ist. Die positiven Cotton-Effekte im ORD zeichnen sich dadurch aus, daß der Gipfel der s-förmigen Kurve langwelliger ist, als das Tal (negative Cotton-Effekte entsprechend umgekehrt). Für gewöhnlich handelt es sich um Elektronenübergänge im UV/Vis-Bereich, aber auch innerhalb von Vibrationsbanden sind CD-Effekte beobachtet worden.<sup>[79] [?]</sup>

Nach MOFFIT<sup>[80]</sup> und MOSCOWITZ<sup>[81]</sup> werden zwei Klassen optisch aktiver Chromophore unterschieden:

- ◆ Klasse I: inhärent dissymmetrische (chirale) Chromophore
  - Bedingung: Fehlen der  $\sigma$ - oder  $i$ -Symmetrieelemente (z. B. Helicene)
- ◆ Klasse II: inhärent symmetrische (achirale) Chromophore
  - Chromophore sind zwar selber achiral, werden aber durch eine chirale Umgebung gestört (z. B. Carbonylchromophore in Nachbarschaft zu einem Stereozentrum)

Oft sind die Intensitäten der auftretenden Cotton-Effekte der Klasse II geringer als die der Klasse I, da die Molekülumgebung erst die Chiralität induzieren muß.

Das Auftreten eines Cotton-Effektes innerhalb einer Absorptionsbande ist an verschiedene Bedingungen geknüpft. So muß die Elektronenanregung neben einer Ladungstranslation auch mit einer Ladungsrotation verbunden sein. Die Anregung muß somit auf einem helicalen Weg



## Hauptteil

---

erfolgen. Durch den Kreisstrom wird ein Magnetfeld aufgebaut, welches durch ein magnetisches Moment beschrieben werden kann. Aus dem Produkt des magnetischen und des elektrischen Momentes erhält man die Rotationsstärke  $R$  (Gleichung (2)). Die ein Maß für die Stärke der optischen Aktivität darstellt.

$$R = \vec{\mu} \times \vec{m} = |\mu| \times |m| \times \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) \neq 0 \quad (2)$$

$R$  = Rotationsstärke;  $\vec{\mu}$  = elektrisches Moment;  $\vec{m}$  = magnetisches Moment

Magnetischer und elektrischer Moment dürfen, wie aus Gleichung (2) ersichtlich wird, nicht orthogonal zueinander stehen. Aus der Orientierung der beiden Momente lassen sich die Vorzeichen des Cotton-Effektes bestimmen. Schließen sie einen stumpfen Winkel ein, so wird das Vorzeichen negativ, und schließen sie einen spitzen Winkel ein, wird es positiv.<sup>[77][79]</sup>

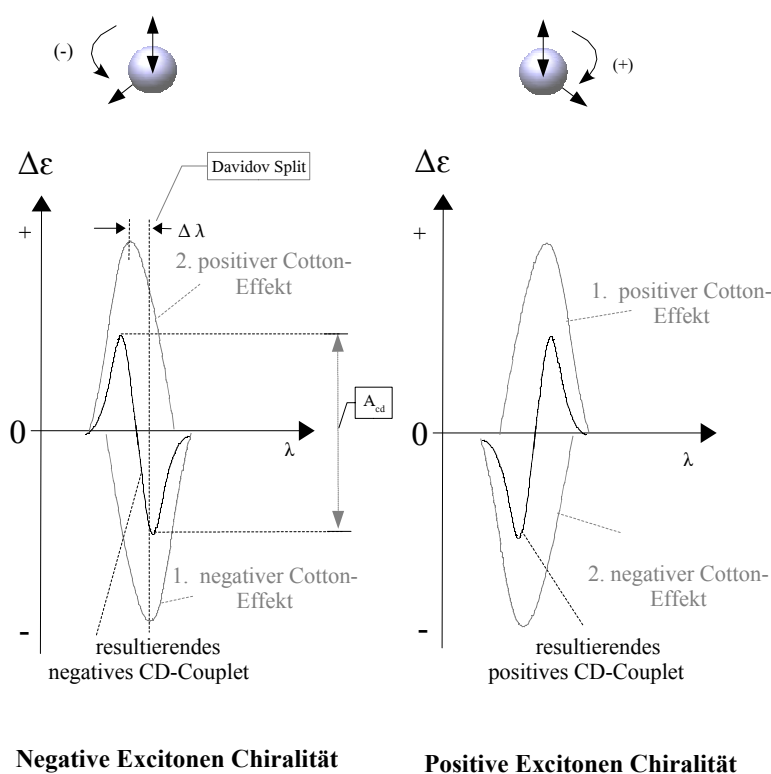
Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Regeln zur Klassifikation und Interpretation aufgenommener CD-Spektren, von denen die wichtigsten im folgenden aufgelistet werden.

- ◆ Moleküle mit zwei asymmetrisch substituierten Ringen, in denen je eine Doppelbindung mit einer Polyenkette konjugiert ist, zeigen ein konservatives CD-Spektrum mit fünf oder sechs scharfen Banden alternierenden Vorzeichens.
- ◆ Die Anwesenheit einer *cis*-Doppelbindung in einer Polyenkette einer solchen chiralen Verbindung bewirkt eine Vorzeichenumkehr.
- ◆ Moleküle, die selber keine chiralen Chromophore aufweisen aber chiral gestört werden, zeigen ein nicht konservatives CD-Spektrum (keine regelmäßige Vorzeichenänderung).
- ◆ Inhärent chirale Chromophore zeigen normalerweise intensive, schmale CD-Effekte, wogegen die meisten inhärent achiralen, die nur chiral gestört werden, schwächere, breite CD-Effekte aufweisen.

Wird die CD-Spektroskopie in die Betrachtung des oben beschriebenen Excitonen-Modells mit einbezogen, so zeigen sich hier nur bei einer schrägen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente CD-Effekte. Bei den anderen beiden Grenzfällen, in denen die Anordnung exakt parallel bzw. exakt linear erfolgt, wird kein CD-Effekt beobachtet, da in beiden Fällen keine helicale Anregung möglich ist. Der CD-Effekt bei schräger Anordnung der Übergangsdipolmomente zeichnet sich durch zwei aufeinander folgende Cotton-Effekte aus, deren Vor-

zeichen entgegengesetzt sind. Diesen Effekt bezeichnet man auch als CD-Couplet (bzw. Bi-signite CD). Es wird von einem negativen Couplet gesprochen, wenn von langwelligen zu kurzwelligen Bereichen zuerst der negative und dann der positive Cotton-Effekt auftritt. Liegt der umgekehrte Fall vor, spricht man von einem positiven Couplet. Neben der Amplitude ( $A_{CD}$ ), die die Höhendifferenz der Extrema wiedergibt und deren Vorzeichen abhängig vom ersten Cotton-Effekt angegeben wird, wird auch oft der Davidov Split aufgeführt, der sich aus der Differenz der Extrema der eigentlichen Cotton-Effekte ergibt (*Abb. 69*). Aus den beobachteten Couplets lassen sich stereochemische Rückschlüsse auf die chirale Orientierung der Übergangsdipole bzw. Chromophore ziehen.

Dazu stellten HARADA UND NAKANISHI <sup>[82][83]</sup> die Excitonen-Chiralitäts-Regel auf. Nach dieser Regel erwartet man für induzierte Übergangsdipole, die einen negativen Torsionswinkel oder



*Abb. 69: Schematische Darstellung der Excitonen Chiralitäts Regel, der Amplitude und des Davidov Splits.*

Helicität bilden, zu großen Wellenlängen hin einen negativen Cotton-Effekt und zu kleinen Wellenlängen hin einen positiven Cotton-Effekt, welche als negative CD-Couplets im CD-Spektrum auftreten (*Abb. 69*). Analog dazu erwartet man für einen positiven Torsionswinkel

bei großen Wellenlängen zuerst einen positiven Cotton-Effekt und dann bei kurzen Wellenlängen einen negativen Cotton-Effekt. Als Resultat ist ein positives CD-Couplet im Spektrum zu beobachten.

### **3.3.4. Untersuchungen von Carotenoid-Aggregaten**

Die ersten Untersuchungen speziell an Carotenoid-Aggregaten wurden bereits 1968 durchgeführt. Damals untersuchten BUCHWALD UND JENKS<sup>[40]</sup> die Verfärbung des Hummers beim Kochen von violett nach rot. Sie identifizierten zunächst den beteiligten Farbstoff als Astaxanthin **4**. Anschließend wurde dessen Aggregationsverhalten in wäßrigen Lösungen mit 10%igem Ethanolgehalt unter Zugabe verschiedener Salzlösungen UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

Im Jahre 1969 konnte HAGER<sup>[41]</sup> zeigen, daß die Carotenoide wie  $\beta$ -Carotin **1** und Zeaxanthin **7** in wäßrigen Systemen Aggregate bilden, die in einem Bereich um 370 nm absorbieren. Mit diesen Ergebnissen stellte er die bis dahin allgemein akzeptierte Vermutung, daß für die Blaulicht-abhängigen Vorgänge in der Photosynthese alleine die Flavine als Lichtakzeptoren verantwortlich sind, in Frage.

Nach diesen ersten bahnbrechenden Ergebnissen wuchs das Interesse an Carotenoid-Aggregaten und bis heute folgten viele weitere Untersuchungen. Unter anderem wurde das Aggregationsverhalten von verschiedenen Carotenoiden in wäßrigen Acetonlösungen 1977 von SALARES ET AL.<sup>[84]</sup> untersucht. Neben der UV/Vis-Spektroskopie wurde hier zum erstenmal auch die Raman-Spektroskopie verwendet.

Anfang der 90iger Jahre untersuchte GRUSZECKI ET AL.<sup>[85]</sup> die Aggregation von Zeaxanthin **7** und Violaxanthin **9** in wäßrigen ethanolischen Lösungen und beschäftigten sich insbesondere mit deren Fluoreszenzspektren. Anschließend versuchte GRUSZECKI<sup>[86]</sup> die Struktur der Violaxanthin-Aggregate durch Korrelation der spektroskopischen Eigenschaften mit der Kristallstruktur von  $\beta$ -Carotin **1** abzuleiten.

Die sechs wichtigsten Xanthophylle aus dem Lichtsammlerkomplex wurden von RUBAN ET AL.<sup>[87]</sup> 1993 auf ihre Aggregationstendenz in ethanolischen Lösungen mit unterschiedlichem Wasseranteilen geprüft. Dabei fanden sie heraus, daß die Polarität der Xanthophylle eine wichtige Rolle bei der Aggregationstendenz spielt. So hat das hier am wenigsten polare

Zeaxanthin **7** die höchste und Neoxanthin **10** als polarste Substanz die niedrigste Aggregationstendenz. Außerdem stellten sie fest, daß die Polaritäten der Carotenoide mit ihren langwelligsten Absorptionsbanden korrelieren.

Die ersten Untersuchungen an Xanthophyll-Aggregaten in Wasser-Alkohol Lösungen mittels kombinierter UV/Vis- und CD-Spektroskopie wurden von LEMATRE ET. AL.<sup>[88]</sup> anfang der 80iger Jahre durchgeführt. Beobachtet wurde die Aggregatebildung in Abhängigkeit des Wasseranteils (0 - 100 %) und der Zeit. Zusätzlich wurde auch die Abhängigkeit von der Temperatur und von der Detergentienzugabe untersucht. Hierbei wurden zum Teil starke Excitonenwechselwirkungen beobachtet.

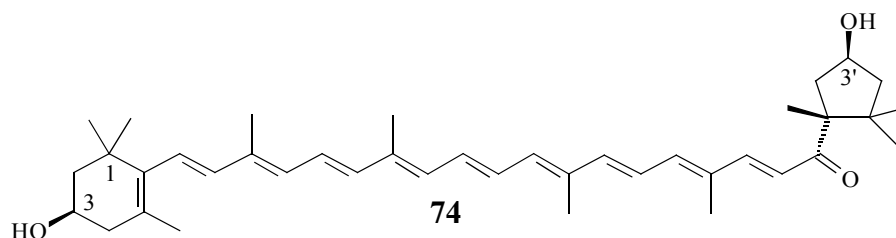
MORI ET AL. betrachteten die Temperaturabhängigkeit der Aggregation von Astaxanthin **4** in wäßrigem Medium mit einem Gehalt von 10 % Aceton bei Temperaturen zwischen 2 - 32 °C. Sie fanden heraus, daß sich die verschiedenen Anordnungen wie Kartenspiel-Stapelung und Kopf-Schwanz-Verknüpfung im Gleichgewicht befinden. Jedoch werden bei tiefen Temperaturen bevorzugt H-Aggregate (kartenspielartige Stapel) gebildet, während bei höheren Temperaturen ab 21 °C die J-Aggregation (Kopf-Schwanz-Verknüpfung) die stabilere Form darstellt.<sup>[89]</sup> Außerdem untersuchte MORI<sup>[90]</sup> Aggregate, dünne Filme und verschiedene Feststofftypen von unterschiedlichen Carotenoiden, um den molekularen Aufbau von Carotenoid-Feststoffen besser zu verstehen und auch kontrollieren zu können.

KÖPSEL<sup>[67]</sup> untersuchte verschiedene natürliche Carotenoide auf ihre Aggregationstendenz in Aceton-Wasser-Gemischen. Bei einigen ausgewählten Carotenoiden wurde das Aggregationsverhalten auch unter Einfluß von Emulgatoren untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten mit einer Vielzahl an spektroskopischen Techniken, neben UV/Vis-Spektroskopie, kam sowohl die Raman-Spektroskopie als auch die CD-Spektroskopie zum Einsatz. Der Einfluß von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken auf das Aggregationsverhalten wurde diskutiert. Allgemein konnte festgestellt werden, daß das Aggregationsverhalten weniger von sterischen Effekten als vielmehr von elektronischen Verhältnissen wie Polarität oder Art des Emulgators abhängt. Dies bestätigen auch Arbeiten von RUBAN<sup>[87]</sup>. Mittels Molecular-Modelling Rechnungen konnten Aggregatestrukturen ermittelt werden, die mit den Ergebnissen der spektroskopischen Messungen in Einklang stehen.<sup>[67]</sup>

Das Aggregationsverhalten von natürlichen und synthetischen polaren bzw. amphiphilen Carotenoiden in Aceton/Wasser-Gemischen wurde von BENADE<sup>[91]</sup> mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dabei fand er heraus, daß die Bereitschaft zur Aggregation mit Zunahme der Polarität abnimmt und daß bei Ausweitung des konjugierten  $\pi$ -Systems bevorzugt

H-Aggregate gebildet werden. Allgemein steigt die Tendenz der Aggregation mit wachsender Polykettenlänge. Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den Arbeiten von RUBAN<sup>[87]</sup> und KÖPSEL<sup>[67]</sup>.

Zahlreiche Untersuchungen wurden in neuerer Zeit von SIMONYI ET AL. an Carotenoid-Aggregaten in Wasser/Ethanol-Mischungen durchgeführt. Capsanthin **74**, Zeaxanthin **4**, Lutein **6**,  $\beta$ -Carotin **1** und eine Vielzahl ihrer Derivate, insbesondere Derivate von



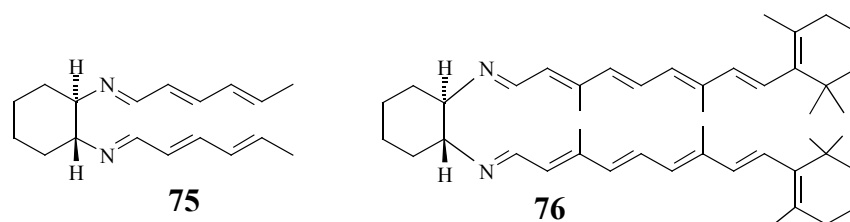
*Abb. 70: (3'S)-Capsanthin 74.*

Capsanthin **74**, wurden im Hinblick auf die Frage, inwieweit die Struktur der Carotenoide und eine chirale Proteinumgebung deren Aggregation beeinflusst, untersucht. Anhand der spektroskopischen Ergebnisse und Molecular-Modelling-Berechnungen wurden vermutete Aggregatestrukturen vorgestellt.<sup>[92][93][94][95][96][97][98]</sup>

Es existieren aber auch eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit Einlagerung von Carotenoiden und deren Aggregation in Membranen beschäftigen. Zu den wichtigsten gehören die Untersuchungen von MILON ET AL.<sup>[99]</sup>. Sie lagerten unter anderem Astaxanthin **4** und Zeaxanthin **7** in unilamillare DMPC-Vesikel<sup>[j]</sup> ein und untersuchten diese unter Verwendung von UV/Vis- und CD-Spektroskopie. Dabei betrachteten sie insbesondere die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Spektren und diskutierten die Effekte die oberhalb und unterhalb der Phasenübergangstemperatur (23 °C) auftreten. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur erhält man keine Hinweise auf eine Carotenoid-Aggregation, aber unterhalb gibt es sichtbare Veränderungen im Spektrum. Die Absorptionsmaxima unterliegen einer Verschiebung abhängig von der Carotenoidkonzentration und im CD-Spektrum werden Signale deutlich sichtbar, was auf ein Vorliegen von Aggregaten hinweist.<sup>[99]</sup>

Carotenoid-*Dimere*, ähnlich den in dieser Arbeit synthetisierten, sind bisher kaum untersucht worden. Anfang der 90iger Jahre beschäftigte sich eine Arbeitsgruppe um BUSS<sup>[100]</sup> mit Untersuchungen an bichromophoren Schiffbasen, aus (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin und 2,4-Hexadienal (**75**) bzw. Retinal (**76**).

<sup>[j]</sup> DMPC: Dimyristoylphosphatidylcholin



**Abb. 71:** Bischromophore Schiffbasen aus (1R,2R)-Cylcohexan-1,2-diamin und 2,4-Hexadienal **75** bzw. Retinal **76**.

Beide bischromophore Schiffbasen zeigen sowohl im UV/Vis-Spektrum als auch im CD-Spektrum bei Temperaturniedrigung eine Intensivierung der Banden und eine bathochrome Verschiebung. Die bischromophore Schiffbase **75** zeigt im CD-Spektrum bei langen Wellenlängen zuerst eine positive Bande und dann bei kurzen Wellenlängen eine negative Bande, analog zu den Biscyaninfarbstoffen, die zuvor von NAKANISHI ET AL.<sup>[101]</sup> untersucht wurden. Doch die Schiffbase des Retinals **76** zeigt ein genau umgekehrtes Muster im CD-Spektrum. Es wurde versucht, diesen Befund durch semi-empirische Berechnungen zu erklären. Die berechneten günstigsten Geometrie, die eine Z/ekliptische/bisäquatorial Anordnung<sup>[k]</sup> voraussetzen, geben jedoch nicht die gemessenen CD-Spektren wieder. Andere Geometrien erklären die Muster der aufgenommenen Spektren besser (für das Molekül **75** E/ekliptisch/bisäquatorial und für das Molekül **76** E/anti/bisäquatorial), doch die Energieunterschiede zwischen den einzelnen gefundenen Konformere sind sehr gering (weniger als 2.4 kcal/mol). Diese quantenmechanischen Berechnungen konnten aber nicht klären, warum die bischromophore Schiffbase des Retinals **76** ein umgekehrtes Signalmuster im CD-Spektrum zeigt.<sup>[100]</sup>

<sup>[k]</sup> Z-Konfiguration der CN Doppelbindung, ekliptische Stellung der CN-Doppelbindung in bezug auf die das  $\alpha$ -Wasserstoffatom am Cyclohexanring, die Substituenten am Cyclohexanring stehen bisäquatorial

### 3.4. Spektroskopische Untersuchungen

#### 3.4.1. UV/Vis- und CD-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln

Als erstes werden UV/Vis-Spektren verschiedener *Dimer*- und entsprechender *Monomerverbindungen* bei Raumtemperatur aufgenommen und analysiert. Dazu werden die entsprechenden Verbindungen in reinen Lösungsmitteln wie Chloroform und Aceton so gelöst, daß die Konzentrationen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$  mol/l liegen. Die Verbindungen lösen sich in Chloroform relativ gut, so daß es sich als Lösungsmittel für diese Untersuchungen gut eignet. Bei den verwendeten niedrigen Konzentrationen wird hier keine intermolekulare Aggregation erwartet. Um auch Vergleiche mit Meßreihen, die Aceton/Wasser-Gemische verwenden, ziehen zu können, wird zusätzlich das Lösungsmittel Aceton gewählt. Allerdings ist die Löslichkeit der untersuchten Verbindungen in Aceton im allgemeinen wesentlich schlechter als in Chloroform, so daß nicht alle Verbindungen in Aceton spektroskopisch untersucht werden können.

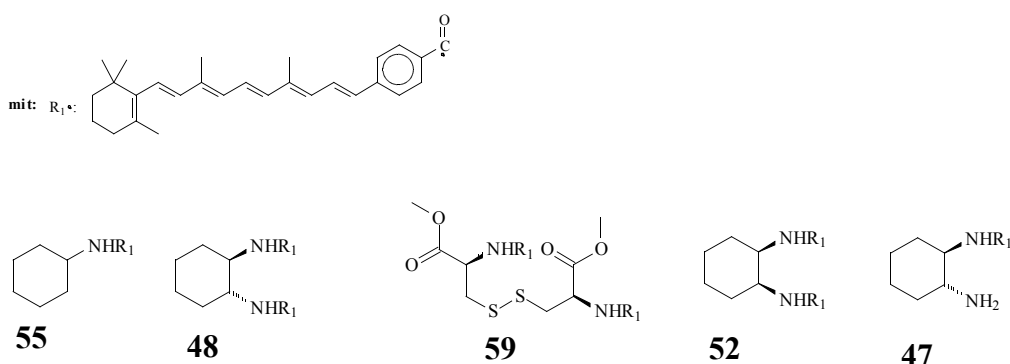
Neben den UV/Vis-Spektren werden gleichzeitig von einigen der chiralen Verbindungen CD-Spektren aufgenommen. Die Ausgabe der CD-Spektren erfolgt zunächst in Elliptizität gegen die Wellenlänge. Die Elliptizität läßt sich aber leicht anhand folgender Formel in die Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\Delta \epsilon$  [ $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] umrechnen.

$$\Delta \epsilon = \frac{\Theta \times 3.0319 \times 10^{-5}}{c \times d} \quad (3)$$

$\Theta$  = Elliptizität [mdeg],  $c$  = Konzentration [mol/l] und  $d$  = Schichtdicke [cm]

### 3.4.1.1. UV/Vis-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln

Betrachtet man zunächst die UV/Vis-Spektren der kurzkettigen Amidderivate (**47**, **48**, **52**, **55** und **59**), so ist im allgemeinen die Schwingungsfeinstruktur nicht sehr ausgeprägt. Wie bereits in Kapitel 3.2.3.3 erwähnt, ist das all-*trans*-Monoamid **55** nach einiger Zeit zu einer Mischung aus *cis/trans*-Produkt isomerisiert. In Chloroform zeigt diese Verbindung im UV/Vis-Spektrum neben der Absorptionsbande, die zu dem Übergang  $S_0 - S_2$  gehört, eine zusätzliche, sehr ausgeprägte zweite Absorptionsbande bei niedrigeren Wellenlängen, die bei

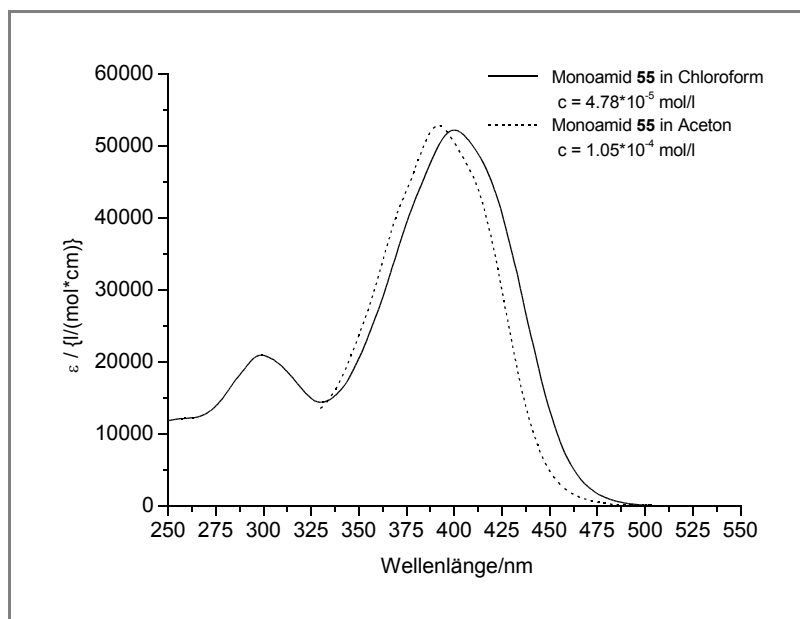


**Abb. 72:** Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere der kurzkettigen Amidderivate.

all-*trans*-Derivaten symmetrieverboten ist und nur bei *cis*-Derivaten auftritt (siehe *Abb. 73*). In Aceton kann diese zweite Absorptionsbande nicht beobachtet werden, da diese Bande im Bereich der Eigenabsorption des Acetons und damit außerhalb des Meßbereiches liegt. Es wird aber davon ausgegangen, daß auch hier Anteile an *cis*-Derivaten vorhanden sind, da die Spektren zeitnah aufgenommen wurden. Die UV/Vis-Spektren der Verbindung **55** (*Abb. 53*) eignen sich daher nicht gut, um *Monomer*- und *Dimer*-Spektren miteinander zu vergleichen. Ein Vergleich ist daher nur mit dem *Monomer* **47** sinnvoll.

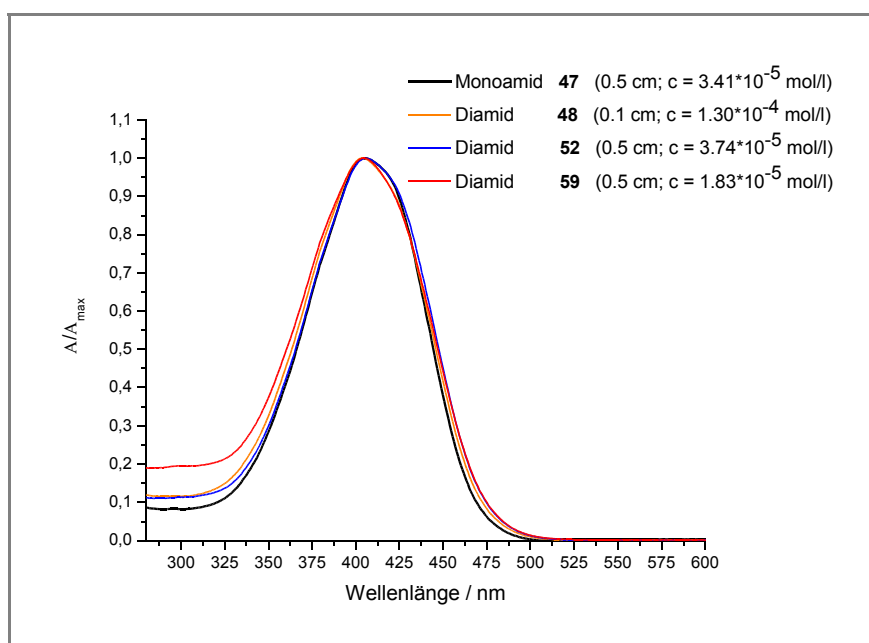


## Hauptteil



**Abb. 73:** Ausschnitt der UV/Vis-Spektren des Monoamids 55 in Chloroform und in Aceton.

Um die Vergleiche der UV/Vis-Spektren nicht mit dem zufälligen Fehler der Extinktionskoeffizienten, der durch die Einwaage von sehr geringen Substanzmengen bedingt ist, zu belasten, werden die Spektren im folgenden auf das Absorptionsmaximum normiert.



**Abb. 74:** Ausschnitt der UV-Spektren von dem Monoamid 47 und den Diamiden 48, 52 und 59 aufgenommen in Chloroform.

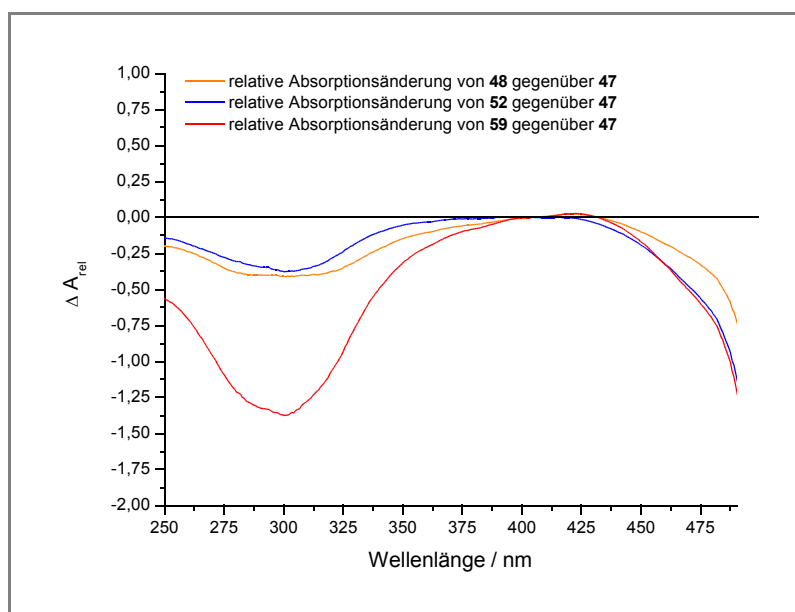
## Hauptteil

Vergleicht man die in Chloroform aufgenommenen Spektren des *Monomers* **47** und der *Dimere* **48**, **59** und **52** nach Normierung auf 1 ( $A/A_{\max}$ ), so ist keine signifikante Veränderung in Bandenform und -lage zu erkennen. Es wird lediglich eine geringe Verbreiterung der Absorptionsbande beobachtet (*Abb. 74*).

Deutlicher wird die Verbreiterung, wenn die relative Absorptionsänderung gegen die Wellenlänge aufgetragen wird. Die relative Absorptionsänderung wird durch folgende Gleichung (4) ausgedrückt:

$$(4) \quad \Delta A_{rel} = \frac{A_{n(mono)} - A_{n(di)}}{A_{n(mono)}}$$

$\Delta A_{rel}$  : relative Absorptionsänderung,  $A_{n(mono)}$  normierte Absorbanz des *Monomeren*,  
 $A_{n(di)}$  normierte Absorbanz des *Dimeren*

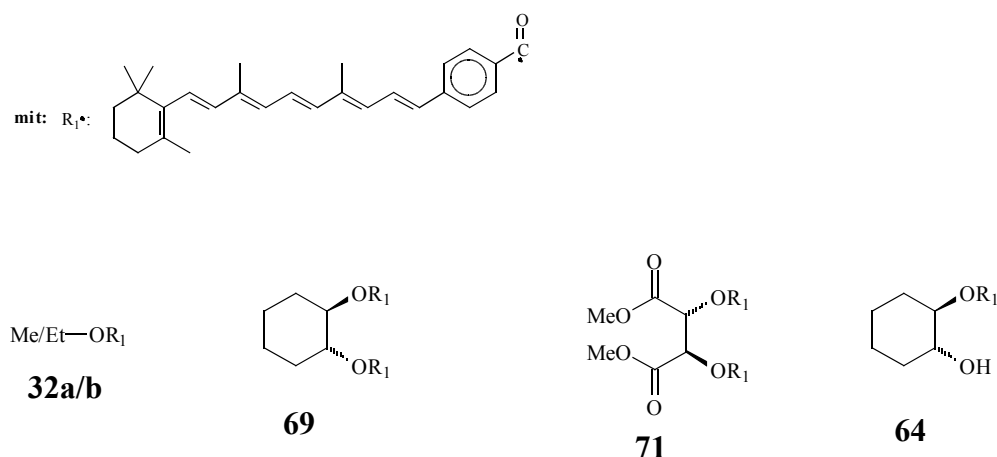


*Abb. 75: Auftragung der relativen Absorptionsänderung der Dimere **48**, **52** und **59** gegenüber dem Monomer **47** im Bereich von 250 - 500 nm (in Chloroform).*

Aus der Auftragung der relativen Absorptionsänderung in *Abb. 75* wird deutlicher sichtbar, daß gerade im Bereich der Flanken des Absorptionsmaximums, insbesondere im Bereich um 300 nm, die relative Absorption der *Dimere* größer ist. Ob es sich bei dieser geringen Verbreiterung der Absorptionsbande tatsächlich um einen Effekt, der durch Kopplung der Übergangsdipolmomente nach dem Excitonenmodell bei gewinkelter Anordnung der Dipole

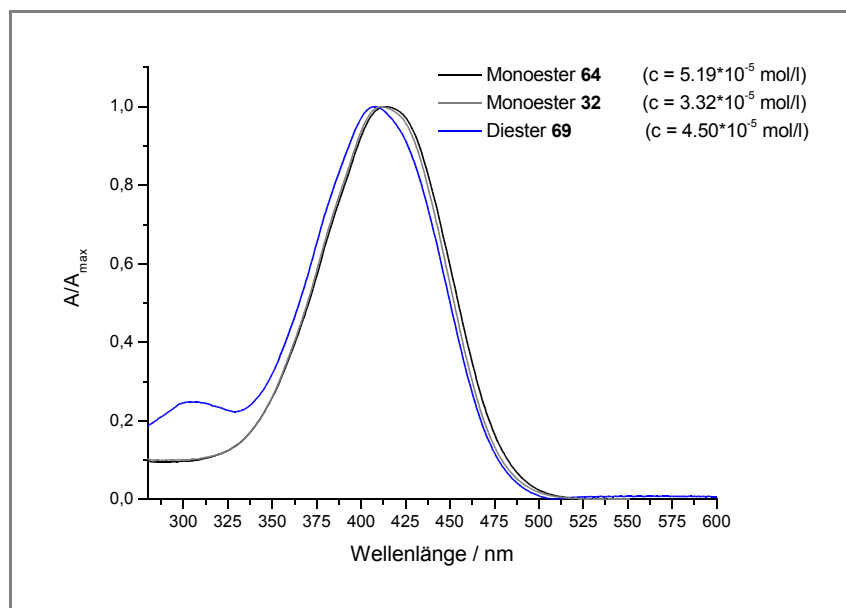
entsteht, handelt, kann hier nicht mit Gewißheit gesagt werden, da die Effekte sehr klein sind. Es kann aber ein erster Hinweis auf eine Excitonenwechselwirkung sein.

Eine sichtbare hypso- oder bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums selbst tritt dagegen nicht auf, so daß es keinen Hinweis auf eine parallele oder lineare Anordnung der Übergangsdipole und damit der Chromophore gibt.

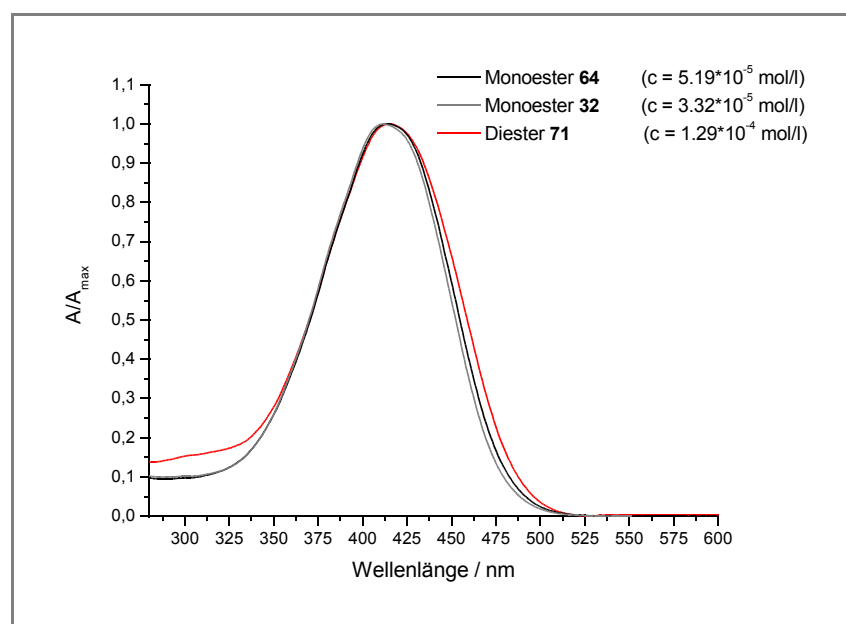


*Abb. 76: Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere der kurzkettingen Esterderivate.*

Betrachtet man nun die normierten UV/Vis-Spektren der kurzkettingen Ester **32**, **69**, **64** und **71**, so sieht man im UV/Vis-Spektrum in Chloroform (*Abb. 77*), daß der Diester **69** aus einem *cis/trans*-Gemisch besteht, da auch hier eine zweite Absorptionsbande bei 300 nm auftritt, die den *cis*-Isomeren zugeordnet wird. Im entsprechendem Spektrum in Aceton (*Abb. 80*) liegt diese Absorptionsbande außerhalb des Meßbereiches. Da die Verbindung **69** nach dem <sup>1</sup>H-NMR als *cis/trans*-Gemisch vorliegt, werden lediglich die UV/Vis-Spektren des Diesters **71** mit denen des Monoesters **32** und **62** verglichen. Bandenform und -lage des Monoesters und Diesters ähneln sich auch hier sehr.

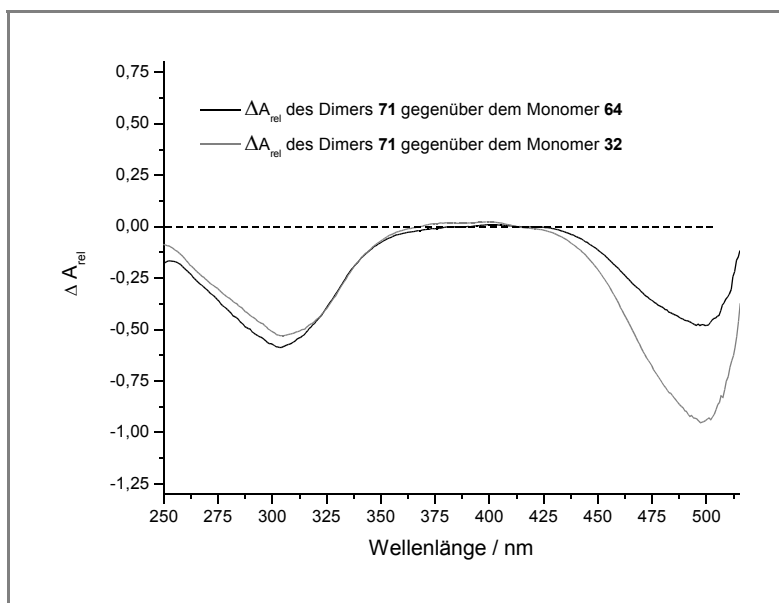


**Abb. 77:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) der **32** und **64** mit dem **Diester 69**.



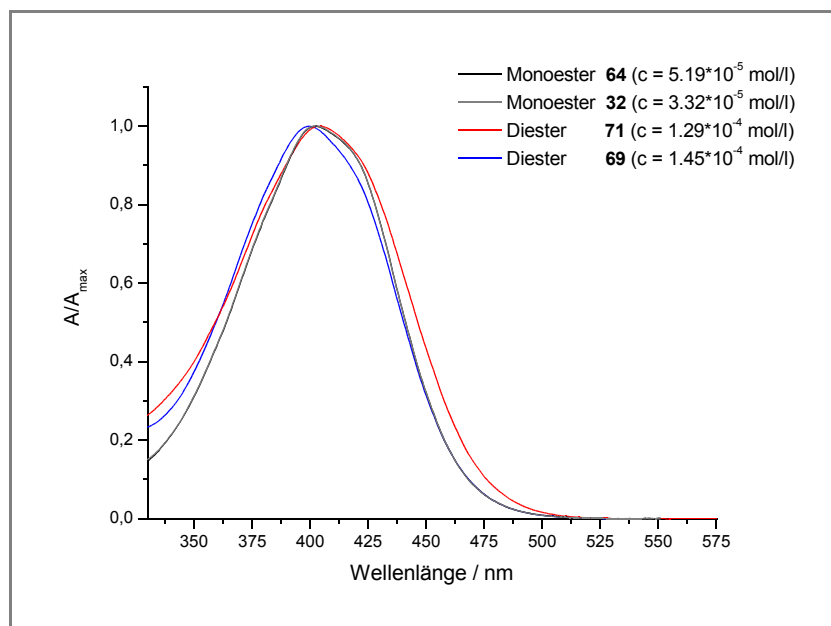
**Abb. 78:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) der Monoester **32** und **64** mit dem **Diester 71**.

In Chloroform (*Abb. 78*) beobachtet man nur eine leichte Verbreiterung auf der bathochromen Seite der Absorptionsbande, deutlicher wird dies nach Auftragung der relativen Absorptionsänderung gegen die Wellenlänge (*Abb. 79*). Auf der hypsochromen Seite ist auch eine Verbreiterung zu beobachten, die aber auch durch geringe Teile an *cis*-Produkt hervorgerufen

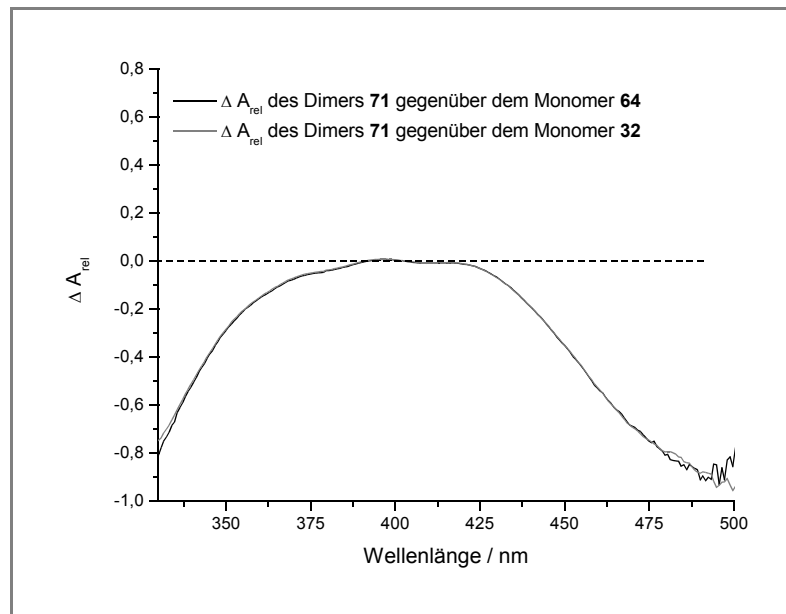


**Abb. 79:** Auftragung der relativen Absorptionsänderung des Dimers **71** gegenüber den Monomeren **64** und **32** im Bereich von 250 - 510 nm (in Chloroform).

worden sein kann. In Aceton sieht man dagegen beim Diester **71** eine offensichtliche Verbreiterung der Absorptionsbande (Abb. 80 und Abb. 81). Die Verschiebung des Absorptionsmaximums des Diesters **69** ist wieder auf einen hohen Anteil an *cis*-Komponente zurückzuführen und wird an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.



**Abb. 80:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) der Monoester **32** und **64** mit den Diestern **69** und **71**.



**Abb. 81:** Auftragung der relativen Absorptionsänderung des Dimers 71 gegenüber den Monomeren 64 und 32 im Bereich von 330 - 500 nm (in Aceton).

Die oben abgebildeten Spektren der vermessenen Lösungen unterscheiden sich stark in den Konzentrationen. Um auszuschließen, daß es sich bei der beobachtbaren geringen Verbreiterung um einen Konzentrationseffekt handelt, wird für einzelne Substanzen eine Konzentrationsreihe vermessen. Hierfür wird jeweils eine konzentrierte Stammlösung hergestellt. Die verdünnten Lösungen werden immer ausgehend von der Stammlösung angesetzt, so daß mindestens fünf verschiedene Konzentrationen zwischen  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l und  $c = 2 \cdot 10^{-6}$  mol/l UV/Vis-spektroskopisch untersucht werden können.

Als theoretische Grundlage dient hier das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung (5)), welches eine proportionale Beziehung zwischen der Absorbanz und dem Produkt aus Küvettenlänge und Probenkonzentration herstellt. Bei diesen Messungen müssen verschiedene Randbedingungen erfüllt sein:

- ◆ Die Konzentrationen sollte  $c \leq 10^{-4}$  mol/l sein, weil sich innerhalb dieses Bereiches keine größeren Aggregate bilden, wenn die betrachtete Substanz ausreichend gut löslich ist.
- ◆ Die Strahlung sollte monochromatisch sein und senkrecht auf die planparallel Fläche der Küvette auftreffen.
- ◆ Die Intensität des eingestrahlt Lichtes sollte über die Eintrittsfläche konstant sein.
- ◆ Die Intensität des eingestrahlt Lichtes darf nicht zu hoch sein.

## Hauptteil

Die Absorbanz selbst ist definiert als dekadischer Logarithmus des Quotienten der Intensität des auftreffenden Lichtes und der Intensität des durch die Probe durchgetretenen Lichtes.

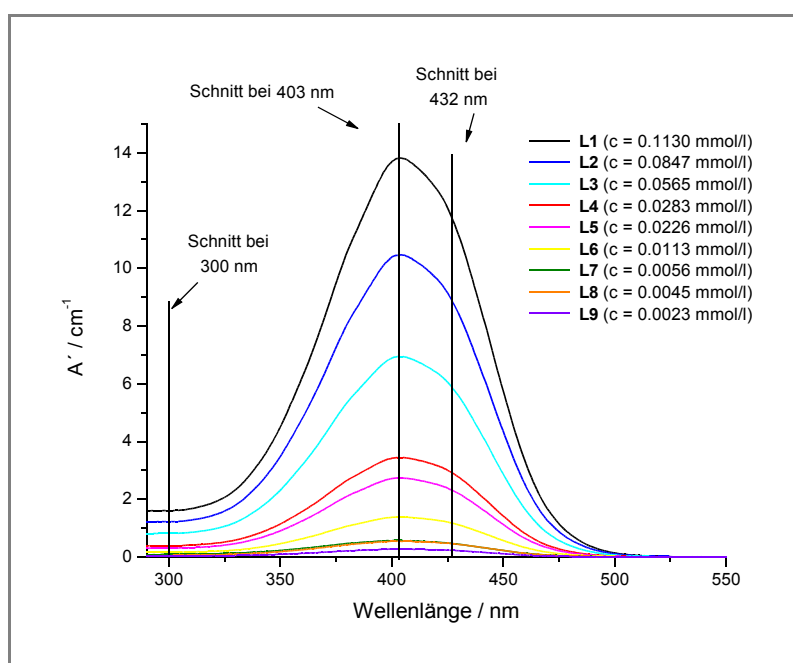
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times c \times d \quad (5)$$

A: Absorbanz,  $I_0$ : auf Probe auftreffendes Licht, I: Intensität des Lichtes die durch die Probe durchtritt,  $\varepsilon$ : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [ $l/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ], c: Konzentrationen [ $\text{mol/l}$ ], d: Küvettenlänge [ $\text{cm}$ ]

Zunächst wird eine Stammlösung des Diamids **48** in Chloroform hergestellt und die in *Tabelle 10* aufgeführten Verdünnungen werden angefertigt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit unterschiedlichen Küvetten, insbesondere unterschiedlich langen Küvetten aufgenommen, um den günstigen Meßbereich des Spektrometers (A: 0 - 2.5) optimal ausnutzen zu können. Daher müssen die Spektren „korrigiert“ werden, dies geschieht indem die gemessene Absorbanz durch die Küvettenlänge geteilt wird (siehe Gleichung (6)).

$$A' = \frac{A}{d} \quad (6)$$

A: Absorbanz, A': „korrigierte“ Absorbanz [ $\text{cm}^{-1}$ ], d: Küvettenlänge [ $\text{cm}$ ]



**Abb. 82:** UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Diamids **48** bei verschiedenen Konzentrationen.

## Hauptteil

**Tabelle 10:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 403 nm und 432 nm des Diamids **48** (Chloroform).

<b>Lösung</b>	<b>Küvettenlänge</b> $d$ [cm]	<b>Konzentration</b> $c$ [mmol/l]	$A'_{(300\text{ nm})}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$A'_{(403\text{ nm})}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$A'_{(432\text{ nm})}$ [cm <sup>-1</sup> ]
L1	0.1	0.113	1.601	13.801	10.643
L2	0.2	0.085	1.223	10.446	8.040
L3	0.2	0.057	0.816	6.943	5.321
L4	0.2	0.028	0.390	3.446	2.637
L5	0.2	0.023	0.304	2.735	2.092
L6	0.5	0.011	0.168	1.384	1.060
L7	1.0	0.006	0.087	0.572	0.420
L8	1.0	0.005	0.046	0.544	0.415
L9	1.0	0.002	0.037	0.270	0.206

Ist das Bouger-Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, so sollte eine Auftragung von  $A'$  gegen die Konzentration eine Gerade ergeben. Deshalb werden die „korrigierten“ Absorbanzen (Tabelle 10), jeweils einer bestimmten Wellenlänge, die in Abb. 82 durch die senkrechten Linien bei 300 nm, 403 nm und 432 nm angedeutet werden, gegen die Konzentration der jeweiligen Probe aufgetragen.

**Tabelle 11:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 10 aufgeführten Meßwerten des Diamids **48** in Chloroform mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

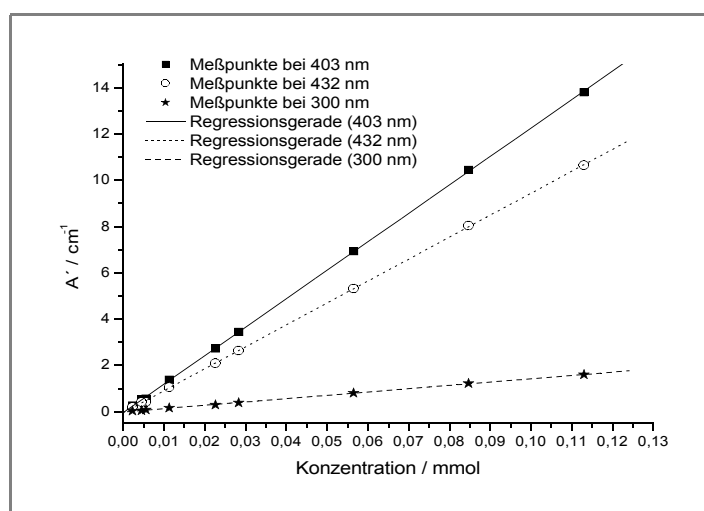
<b>Meßreihe bei</b>	$A_0$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[1]</sup>	$\varepsilon$ [l/(mol*cm)]	<b>R</b>
300 nm	-0.0035	14307	0.99974
403 nm	-0.0310	122930	0.99995
432 nm	-0.0378	94809	0.99995

Wird eine Regressionsgerade (Tabelle 11 und Abb. 83) für die jeweilige Meßreihe aufgestellt, so zeigt sich, daß die Meßpunkte jeweils sehr gut auf der Geraden liegen, damit kann eine Konzentrationsabhängigkeit des UV/Vis-Spektrums für das Diamid **48** innerhalb des Meßbereiches ausgeschlossen werden.

<sup>[1]</sup> Abweichungen hier lassen sich auf einen Verdünnungsfehler < 3 % zurückführen.



## Hauptteil



**Abb. 83:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 300 nm, 403 nm und 432 nm gegen die Konzentration des Diamids **48** gelöst in Chloroform.

Auch für das Monoamid **47** wurde eine Konzentrationsreihe in Chloroform gemessen. Die Meßwerte bei 404 nm und 449 nm sind in *Tabelle 12* und die Auswertung zur linearen Regression sind in *Tabelle 13* zusammengefaßt. Eine graphische Auftragung der Meßwerte und deren Regressionsgeraden sind in *Abb. 84* dargestellt.

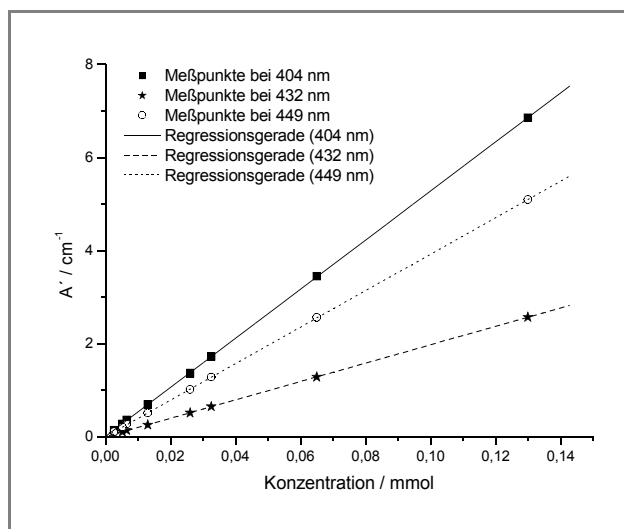
**Tabelle 12:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 404 nm, 432 nm und 449 nm des Monoamids **47** (Chloroform).

Lösung	Küvettenlänge:	Konzentration:	$A'$ (404 nm)	$A'$ (432 nm)	$A'$ (449 nm)
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.2	0.130	6.85	5.09	2.57
L2	0.2	0.065	3.45	2.56	1.28
L3	0.5	0.033	1.73	1.28	0.64
L4	0.5	0.026	1.36	1.01	0.51
L5	1	0.013	0.69	0.51	0.25
L6	1	0.007	0.36	0.26	0.13
L7	1	0.005	0.27	0.20	0.10
L8	1	0.003	0.14	0.10	0.05

## Hauptteil

**Tabelle 13:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 12 aufgeführten Meßwerten des Monoamids 47 in Chloroform mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	R
404 nm	0.0046	52763	0.99999
432 nm	0.0004	39224	0.99999
449 nm	-0.0013	19758	0.99999



**Abb. 84:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 404 nm, 432 nm und 449 nm gegen die Konzentration des Monoamids 47 gelöst in Chloroform.

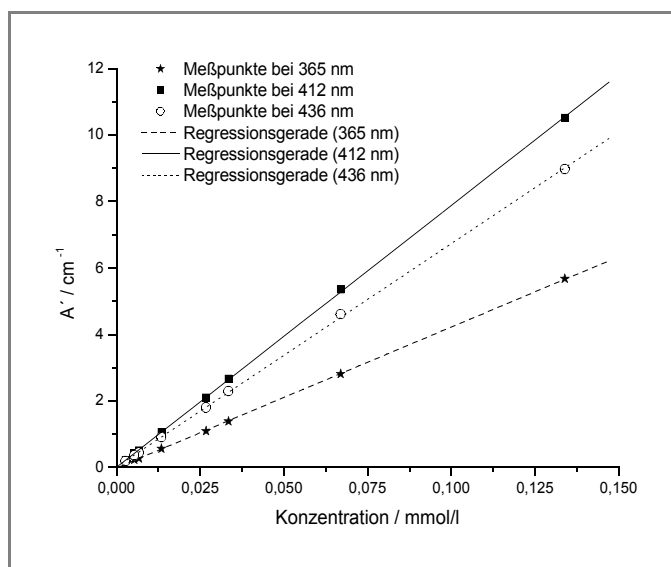
Für den Diester 71 wurden Konzentrationsreihen sowohl in Chloroform als auch in Aceton gemessen. Die Meßwerte der Chloroform-Reihe sind in *Tabelle 14* und die Daten der linearen Regression in *Tabelle 15* zusammengefaßt. Die graphische Darstellung der Meßwerte und deren Regressionsgeraden sind in *Abb. 85* wiedergegeben.

**Tabelle 14:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 365 nm, 412 nm und 436 nm des Diesters 71 (Chloroform).

Lösung	Küvettenlänge: $d$ [cm]	Konzentration: $c$ [mmol/l]	$A'$ (412 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'$ (365 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'$ (436 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.134	10.52	5.67	8.97
L2	0.2	0.067	5.35	2.81	4.60
L3	0.2	0.033	2.67	1.39	2.29
L4	0.2	0.027	2.10	1.10	1.80
L5	0.5	0.013	1.06	0.56	0.90

## Hauptteil

<i>Lösung</i>	<i>Küvettenlänge:</i> <i>d [cm]</i>	<i>Konzentration:</i> <i>c [mmol/l]</i>	<i>A' (412 nm)</i> <i>[cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>A' (365 nm)</i> <i>[cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>A' (436 nm)</i> <i>[cm<sup>-1</sup>]</i>
L6	0.5	0.007	0.51	0.27	0.44
L7	1	0.005	0.42	0.23	0.37
L8	1	0.003	0.22	0.12	0.19



**Abb. 85:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 412 nm, 365 nm und 436 nm gegen die Konzentration des Diesters 71 gelöst in Chloroform.

**Tabelle 15:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 14 aufgeführten Meßwerten des Diesters 71 in Chloroform mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

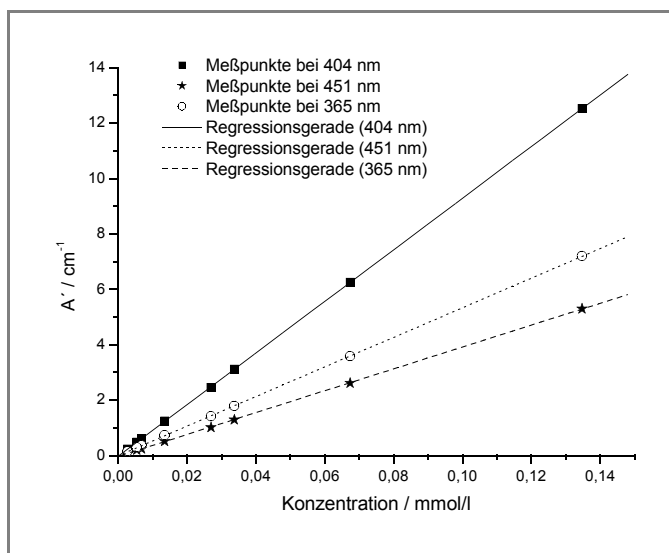
<i>Meßreihe bei</i>	<i>A<sub>0</sub> [cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>ε [l/(mol*cm)]</i>	<i>R</i>
412 nm	0.008	78754	0.99995
365 nm	0.014	67218	0.99991
436 nm	-0.013	42361	0.99996

Die Meßwerte der Aceton-Reihe sind in *Tabelle 16* und die Daten der linearen Regression in *Tabelle 17* zusammengefaßt. Die graphische Darstellung der Meßwerte und deren Regressionsgeraden sind in *Abb. 86* wiedergegeben.

## Hauptteil

**Tabelle 16:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 365 nm, 404 nm und 451 nm des Diesters **71** (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge: $d$ [cm]	Konzentration: $c$ [mmol/l]	$A'_{(365\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(404\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(451\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.135	7.20	12.53	5.30
L2	0.2	0.067	3.59	6.26	2.62
L3	0.2	0.034	1.79	3.12	1.29
L4	0.2	0.027	1.42	2.46	1.02
L5	0.5	0.013	0.73	1.24	0.51
L6	0.5	0.007	0.36	0.60	0.24
L7	1	0.005	0.29	0.49	0.20
L8	1	0.003	0.15	0.24	0.10



**Abb. 86:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 404 nm, 451 nm und 365 nm gegen die Konzentration des Diesters **71** gelöst in Aceton.

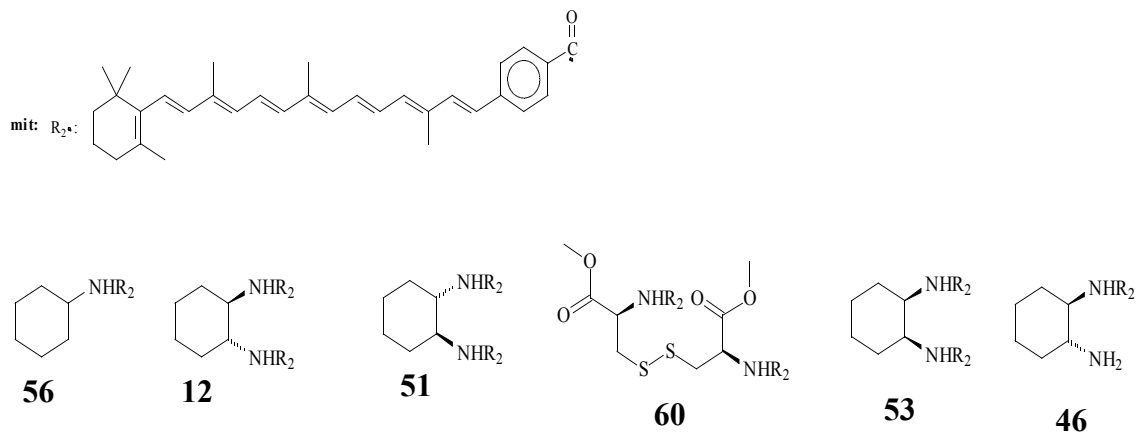
**Tabelle 17:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 16 aufgeführten Meßwerten des Diesters **71** in Aceton

mit  $A' = A_0 + \epsilon \times c$  .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
404 nm	-0.021	93151	1
451 nm	-0.002	53410	1
365 nm	-0.024	39441	1

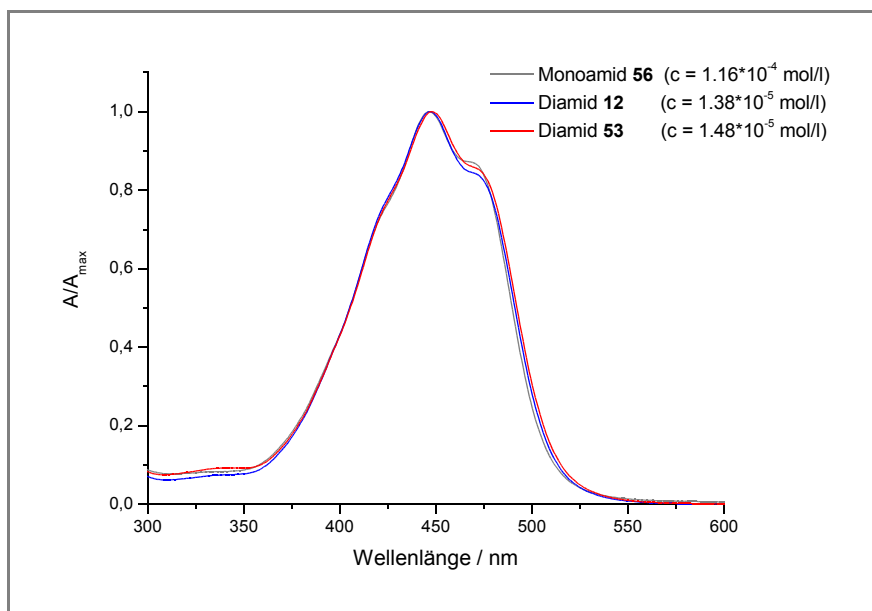
Sowohl für das Monoamid **47** als auch für den Diester **71** wird nach Auswertung der Meßdaten eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und korrigierter Absorbanz erhalten,

daß Bouger-Lambert-Beersche-Gesetz ist damit erfüllt und es gibt keinen Hinweis in der UV/Vis-Spektroskopie auf eine Konzentrationsabhängigkeit der untersuchten Verbindungen innerhalb der gemessenen Konzentrationsbereiche.



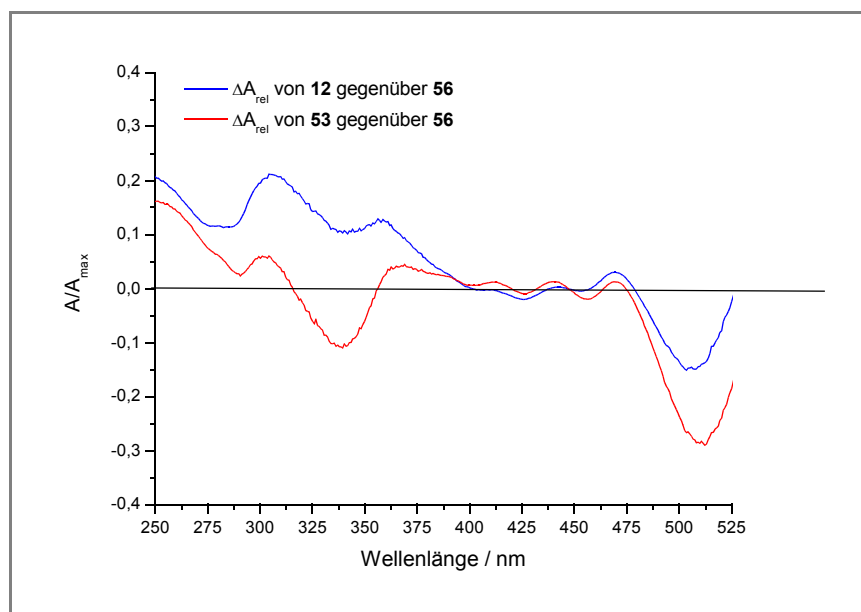
**Abb. 87:** Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere Amidderivate der Polyencarbonsäure **14**.

Die um den  $C_5$ -Baustein verlängerten Derivate der Polyencarbonsäure **14** lassen sich UV/Vis-spektroskopisch schlechter miteinander vergleichen, da hier unterschiedliche Gemische von *cis/trans*-Isomeren vorliegen. Auch bei dieser Kettenlänge ist die Schwingungsfeinstruktur wenig ausgeprägt. Betrachtet man nun wieder zuerst die UV/Vis-Spektren der Amid-



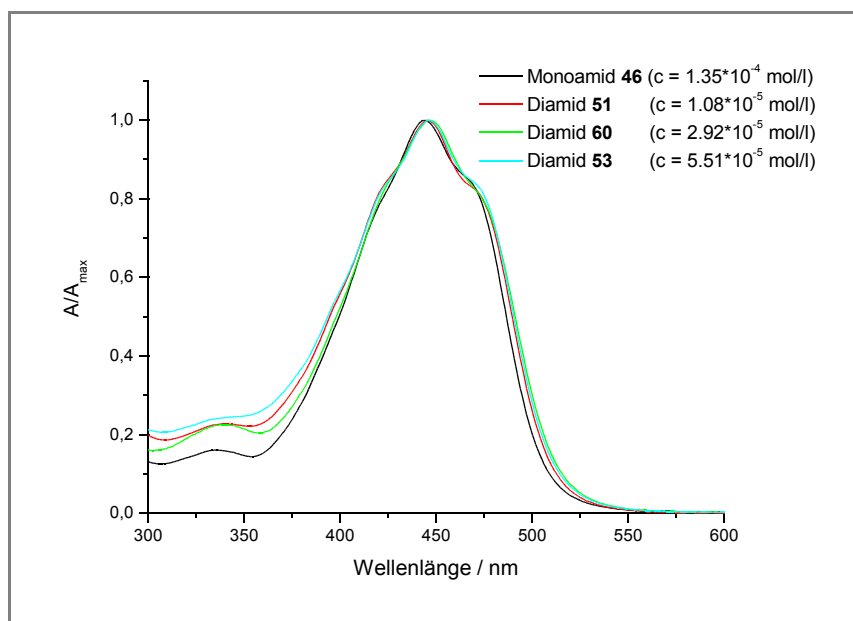
**Abb. 88:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoamids **56** und der Diamide **12** und **53**.

Derivate, so sieht man, daß lediglich das Monoamid **56** und ein Teil der Diamide **12** und **53** keinen wesentlichen Anteil an *cis*-Produkt aufweisen (*Abb. 88* und *Abb. 90*).



*Abb. 89:* Auftragung der relativen Absorptionsänderung der Dimere **12** und **53** gegenüber dem Monomer **56** im Bereich von 250 - 525 nm (in Chloroform).

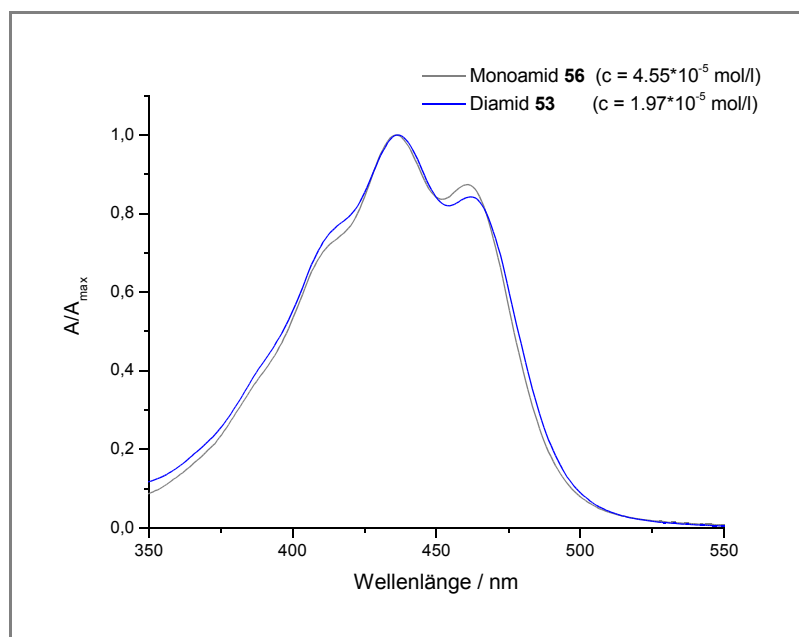
Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren in Chloroform (*Abb. 88*) ist wieder lediglich eine geringe Verbreiterung der bathochromen Flanke der Absorptionsbande des Diamids **12** und einem Teil des Diamids **53** gegenüber dem Monoamid **56** zu beobachten. Auf der hypsochromen Seite ist kaum ein Unterschied zu bemerken, teilweise liegen die  $A_{\text{max}}$ -Werte des Diamids **12** sogar unterhalb denen des Monoamids **56**. Die Darstellung in relativer Absorptionsänderung (*Abb. 89*) zeigt eine deutlich stärker Absorption der *Dimere* gegenüber dem *Monomeren* im langwelligem Bereich (um 500 nm). Im kurzwelligen Bereich absorbiert nur das *Dimer 53* stärker. Allerdings lassen sich die Spektren in diesem Bereich schlechter vergleichen, da schon geringe Anteile an *cis*-Komponenten und Zersetzungsprodukten an dieser Stelle absorbieren können. Wie schon in *Abb. 88* beobachtet, wird auch aus *Abb. 89* deutlich, daß die Schulter im Absorptionsspektrum bei 470 nm bei den *Dimeren* weniger intensiv ausgeprägt ist.



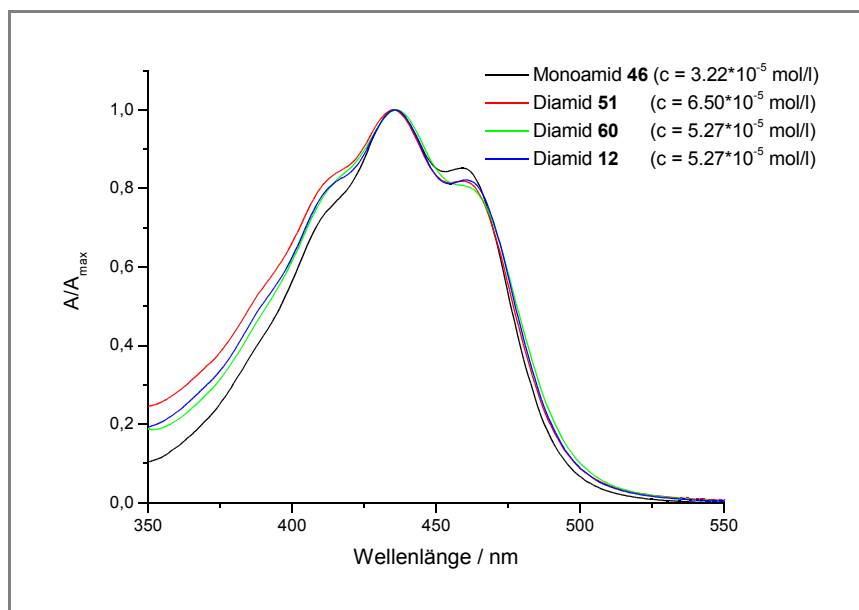
**Abb. 90:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoamids **46** und der Diamide **51**, **60** und **53**.

Das Monoamid **46** und die Diamide **51**, **54** und **60** weisen mehr *cis/trans*-Isomerisierung auf (Abb. 90) als die bisher betrachteten kurzkettigeren Derivate. Die Spektren der Diamide weisen gegenüber dem *Monomeren* eine geringe Verbreiterung auf, doch ob diese auf eine Wechselwirkung der Chromophore in den *Dimeren* zurückzuführen ist oder ob dies nur durch die unterschiedlichen Anteile an *cis*-Komponenten verursacht wird, kann auch hier anhand der UV/Vis-Spektren nicht gesagt werden. Betrachtet man nun noch die in Aceton gemessenen UV/Vis-Spektren, so wird auch hier im allgemeinen eine Verbreiterungen der Diamid-Spektren festgestellt, außer im Bereich um 459 nm, dort ist die Schwingungsfeinstruktur der Monoamide wieder ausgeprägter als die der Diamide.

## Hauptteil

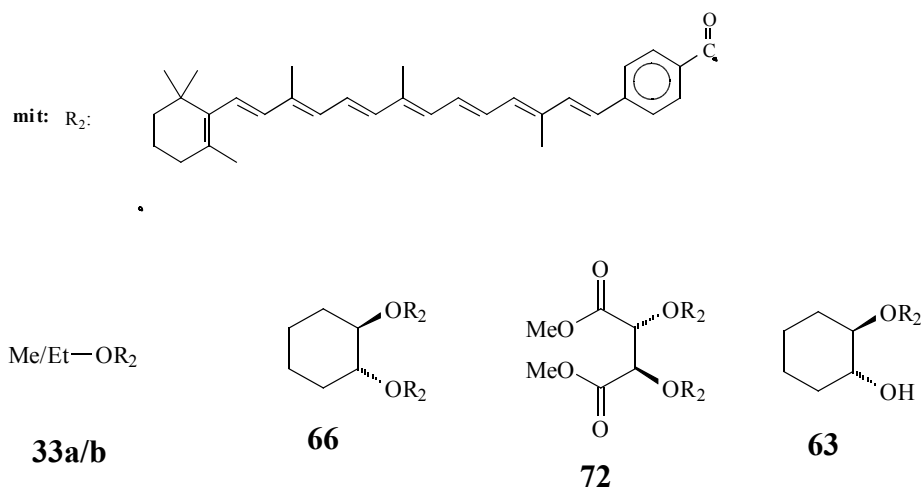


**Abb. 91:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) des Monoamids 56 und des Diamids 53.



**Abb. 92:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) des Monoamids 46 und der Diamide 51, 60 und 12.



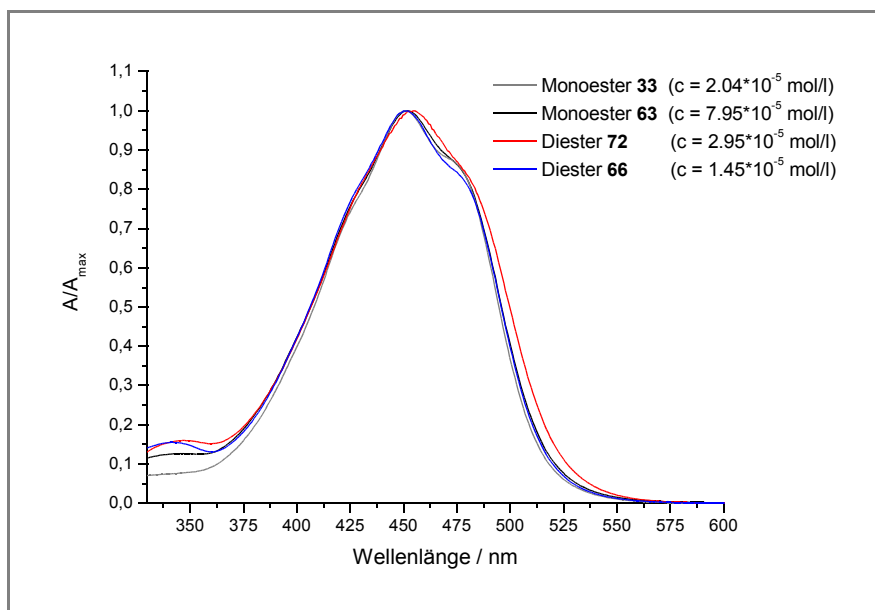


*Abb. 93: Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere der kurzkettingen Esterderivate.*

Bei Betrachtung der Monoester- und Diester-Spektren der Verbindungen **33a/b**, **63**, **66** und **72** gemessen in Chloroform fällt auf, daß ein Vergleich hier schwierig ist, da auch hier die Substanzen in unterschiedlichen Verhältnissen als *cis/trans*-Gemische vorliegen. Lediglich der Diester **72** zeigt eine nennenswerte Verbreiterung, dagegen verläuft das Absorptionsspektrum des Diesters **66** nahezu identisch mit dem Monoester **63**. Anhand der UV/Vis-Spektren kann hier also keine eindeutige Aussage über etwaige Excitonenwechselwirkung gemacht werden.

Um auch bei Derivaten dieser Kettenlänge einen Konzentrationseffekt ausschließen zu können, wurden auch hier einige konzentrationsabhängige Meßreihen durchgeführt. Als erstes wird die Konzentrationsreihe des Diamids **60** in Chloroform und anschließend in Aceton betrachtet, da hier die Verbreiterung des Absorptionsspektrums relativ stark ist. Trägt man die korrigierten Absorbanzen (in Chloroform gemessen) bei 341 nm und 446 nm des Diamids **60** gegen die Konzentration auf (*Tabelle 18*) und führt eine lineare Regression durch so erhält man die beiden in *Abb. 95* dargestellten Geraden.

## Hauptteil

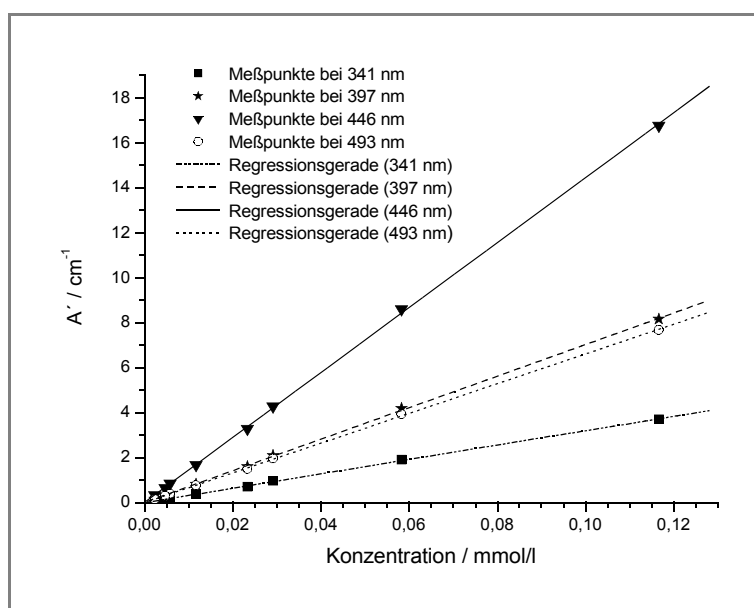


**Abb. 94:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) der Monoester **33** und **63** und der Diester **72** und **66**.

**Tabelle 18:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 341 nm, 397 nm, 446 nm und 493 nm des Diamids **60** (Chloroform).

<b>Lösung</b>	<b>Küvettenlänge:</b>	<b>Konzentration:</b>	$A'_{(341\text{ nm})}$	$A'_{(397\text{ nm})}$	$A'_{(446\text{ nm})}$	$A'_{(493\text{ nm})}$
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.117	3.70	0.82	16.78	7.67
L2	0.1	0.058	1.91	0.42	8.60	3.93
L3	0.1	0.029	0.97	0.21	4.28	1.95
L4	0.2	0.023	0.71	0.32	3.29	1.49
L5	0.5	0.012	0.37	0.41	1.67	0.76
L6	0.5	0.006	0.19	0.21	0.85	0.39
L7	1.0	0.005	0.13	0.31	0.65	0.29
L8	1.0	0.002	0.06	0.15	0.33	0.14

## Hauptteil



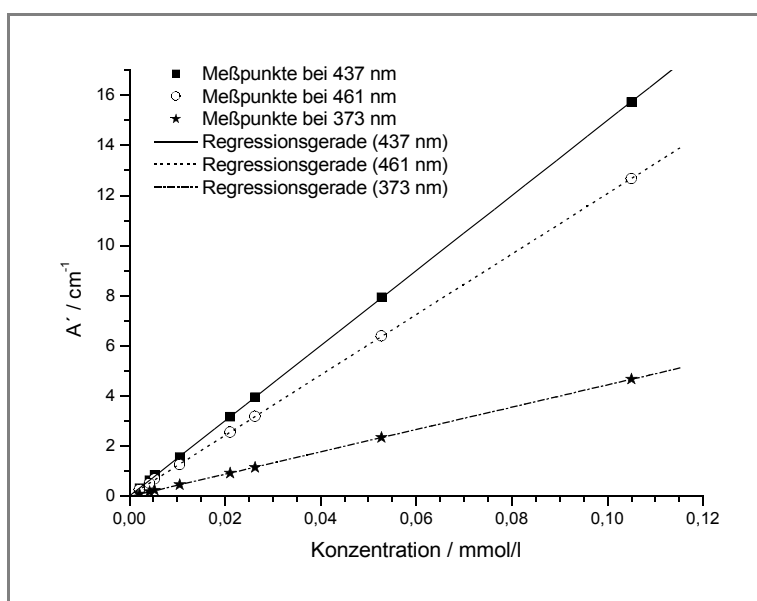
**Abb. 95:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 341 nm, 397 nm, 446 nm und 493 nm gegen die Konzentration des Diamids **60** gelöst in Chloroform.

**Tabelle 19:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 18 aufgeführten Meßwerten des Diamids **60** in Chloroform mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0 [\text{cm}^{-1}]$	$\varepsilon [\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$	$R$
341 nm	-0.0008	31976	0.9997
397 nm	0.0064	70266	0.9999
446 nm	0.0079	144480	0.9999
493 nm	-0.0043	66156	0.9999

Werden die korrigierten Absorbanzen (gemessen in Aceton) gegen die Konzentrationen aufgetragen, so erhält man die in *Abb. 96* darstellten Meßwerte und die entsprechenden Regressionsgeraden.

## Hauptteil



**Abb. 96:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 373 nm, 437 nm und 461 nm gegen die Konzentration des Diamids **60** gelöst in Aceton.

**Tabelle 20:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 373 nm, 437 nm und 461 nm des Diamids **60** (Aceton).

<b>Lösun</b>	<b>Küvettenlänge:</b>	<b>Konzentration:</b>	$A'$ (373 nm)	$A'$ (437 nm)	$A'$ (461 nm)
<b>g</b>	<b>d [cm]</b>	<b>c [mol/l]</b>	<b>[<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>[<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>[<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
L1	0.1	0.105	4.67	15.73	12.67
L2	0.2	0.053	2.34	7.95	6.40
L3	0.2	0.026	1.15	3.95	3.18
L4	0.2	0.021	0.93	3.18	2.56
L5	0.5	0.011	0.46	1.57	1.27
L6	0.5	0.005	0.25	0.86	0.69
L7	1.0	0.004	0.18	0.64	0.51
L8	1.0	0.002	0.09	0.33	0.26

## Hauptteil

**Tabelle 21:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 20 aufgeführten Meßwerten des Diamids **60** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
373 nm	-0.003	44501	0.99998
437 nm	0.024	149715	0.99999
461 nm	0.019	120572	0.99999

Auch für das Monoamid **46** und die Diamide **12** und **53** wurden UV/Vis-Spektren von Konzentrationsreihen in Aceton aufgenommen. Die jeweiligen Meßwerte und die Auswertung der Regressionsgeraden sind für das Monoamid **46** in den Tabellen 22 - 23 und in der Abb. 97, für das Diamid **12** in den Tabellen 24 - 25 und in der Abb. 98 und für das Diamid **53** in den Tabellen 26 - 27 und der Abb. 99 zusammengefaßt.

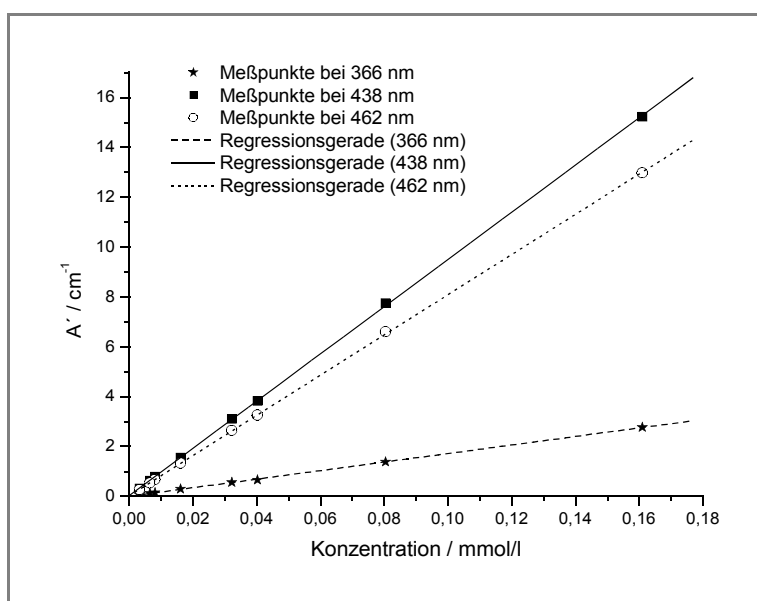
**Tabelle 22:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 373 nm, 437 nm und 461 nm des Monoamids **46** (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge : $d$ [cm]	Konzentration : $c$ [mmol/l]	$A'_{(366 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(438 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(462 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.161	2.77	15.24	12.97
L2	0.2	0.080	1.38	7.76	6.60
L3	0.2	0.040	0.66	3.82	3.25
L4	0.2	0.032	0.56	3.11	2.64
L5	0.5	0.016	0.29	1.56	1.33
L6	0.5	0.008	0.15	0.79	0.67
L7	1.0	0.006	0.12	0.63	0.54
L8	1.0	0.003	0.06	0.31	0.27

**Tabelle 23:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 22 aufgeführten Meßwerten des Monoamids **46** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
366 nm	0.007	17120	0.9999
438 nm	0.037	94711	0.99996
462 nm	0.031	80624	0.99996

## Hauptteil



**Abb. 97:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 366 nm, 438 nm und 462 nm gegen die Konzentration des Monoamids **46** gelöst in Aceton.

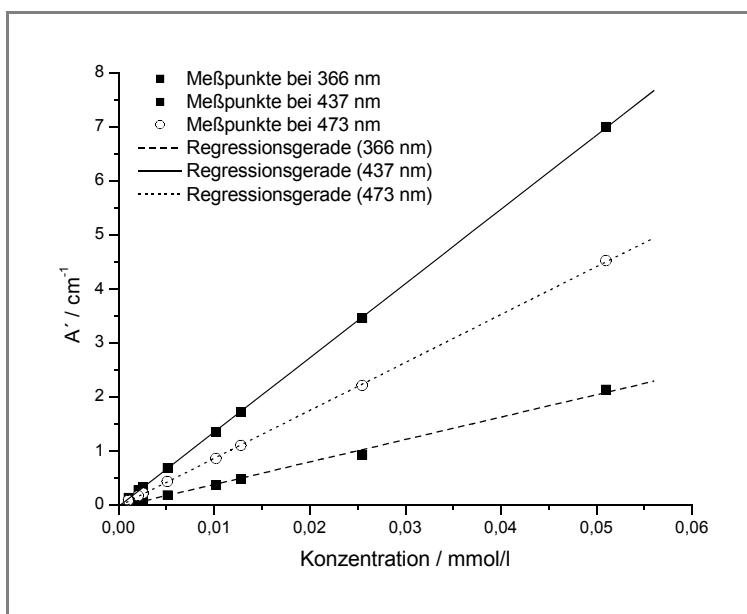
**Tabelle 24:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 366 nm, 437 nm und 473 nm des Diamids **12** (Aceton).

<b>Lösung</b>	<b>Küvettenlänge:</b> $d$ [cm]	<b>Konzentration:</b> $c$ [mmol/l]	$A'_{(366\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(437\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(473\text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.051	2.13	7.00	4.52
L2	0.2	0.026	0.93	3.46	2.20
L3	0.5	0.013	0.47	1.72	1.10
L4	0.5	0.010	0.37	1.35	0.86
L5	1.0	0.005	0.18	0.68	0.43
L6	1.0	0.003	0.09	0.33	0.21
L7	1.0	0.002	0.07	0.26	0.16
L8	1.0	0.001	0.03	0.13	0.08

**Tabelle 25:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 24 aufgeführten Meßwerten des Diamids **12** in Aceton mit  $A' = A_0 + \epsilon \times c$ .

<b>Meßreihe bei</b>	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
366 nm	-0.039	41541	0.9998
437 nm	-0.028	137418	0.99997
473 nm	-0.028	88758	0.99993

## Hauptteil



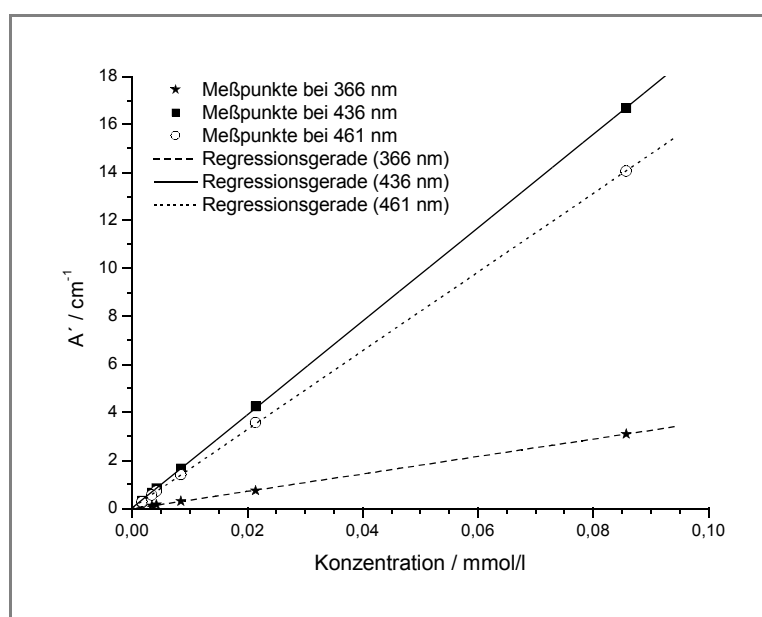
**Abb. 98:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 366 nm, 437 nm und 473 nm gegen die Konzentration des Diamids 12 gelöst in Aceton.

**Tabelle 26:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 366 nm, 436 nm und 461 nm des Diamids 53 (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge: $d$ [cm]	Konzentration: $c$ [mmol/l]	$A'$ (366 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	$A'$ (436 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	$A'$ (461 nm) [cm <sup>-1</sup> ]
L1	0.1	0.086	3.10	16.69	14.05
L2	0.2	0.021	0.74	4.25	3.57
L3	0.2	0.008	0.30	1.66	1.40
L4	0.2	0.004	0.16	0.85	0.71
L5	0.5	0.003	0.11	0.66	0.55
L6	0.5	0.002	0.05	0.32	0.27

**Tabelle 27:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 26 aufgeführten Meßwerten des Diamids 53 in Aceton mit  $A' = A_0 + \epsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [l/(mol*cm)]	$R$
366 nm	-0.012	36291	0.99994
436 nm	0.018	194662	0.999999
461 nm	0.013	163955	0.999999



**Abb. 99:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 366 nm, 436 nm und 461 nm gegen die Konzentration des Diamids **53** gelöst in Aceton.

Ebenso wurden für den Ester **63** und den Diester **72** Konzentrationsreihen in Aceton gemessen. Die Auswertung der Daten des Ester **63** erfolgt in den Tabellen 28 - 29 und in der Abb. 100 und die Auswertung des Diesters **72** ist in den Tabellen 30 - 31 und in der Abb. 101 aufgeführt.

**Tabelle 28:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 369 nm, 441 nm und 489 nm des Esters **63** (Aceton).

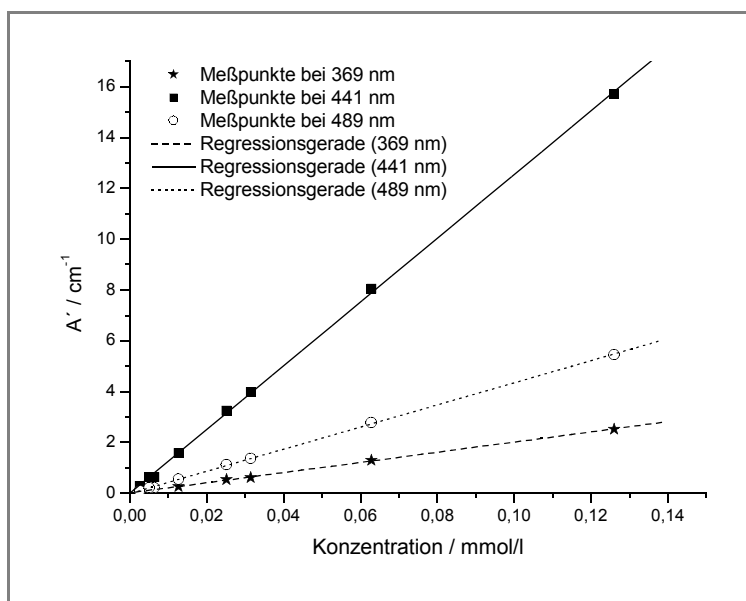
Lösung	Küvettenlänge: $d$ [cm]	Konzentration: $c$ [mmol/l]	$A'_{(369 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(441 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'_{(489 \text{ nm})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.126	2.52	15.70	5.45
L2	0.1	0.063	1.30	8.05	2.78
L3	0.2	0.031	0.62	3.97	1.36
L4	0.2	0.025	0.54	3.25	1.12
L5	0.5	0.013	0.26	1.58	0.54
L6	0.5	0.006	0.10	0.63	0.21
L7	1.0	0.005	0.13	0.63	0.21
L8	1.0	0.003	0.05	0.29	0.09



## Hauptteil

**Tabelle 29:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 28 aufgeführten Meßwerten des Esters **63** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
369 nm	0.008	20017	0.99963
441 nm	0.003	125424	0.9998
489 nm	-0.011	43556	0.99983



**Abb. 100:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 369 nm, 441 nm und 489 nm gegen die Konzentration des Esters **63** gelöst in Aceton.

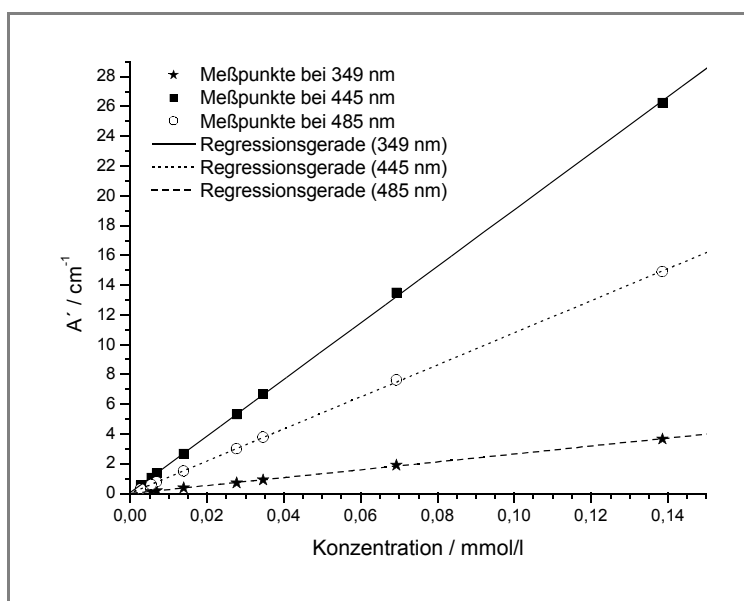
**Tabelle 30:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 349 nm, 445 nm und 485 nm des Diesters **72** (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge: $d$ [cm]	Konzentration: $c$ [mmol/l]	$A'$ (349 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'$ (445 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A'$ (485 nm) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.139	3.65394	26.26	14.89
L2	0.1	0.069	1.90822	13.50	7.62
L3	0.2	0.035	0.91233	6.67	3.77
L4	0.2	0.028	0.71343	5.32	3.00
L5	0.5	0.014	0.37134	2.67	1.50
L6	0.5	0.069	0.19141	1.36	0.77
L7	1.0	0.055	0.13911	1.06	0.59
L8	1.0	0.028	0.06485	0.53	0.30

## Hauptteil

**Tabelle 31:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 30 aufgeführten Meßwerten des Diesters **72** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
349 nm	0.001	26554	0.99972
445 nm	0.063	189976	0.99991
485 nm	0.023	107770	0.99993



**Abb. 101:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 349 nm, 445 nm und 485 nm gegen die Konzentration des Diesters **72** gelöst in Aceton.

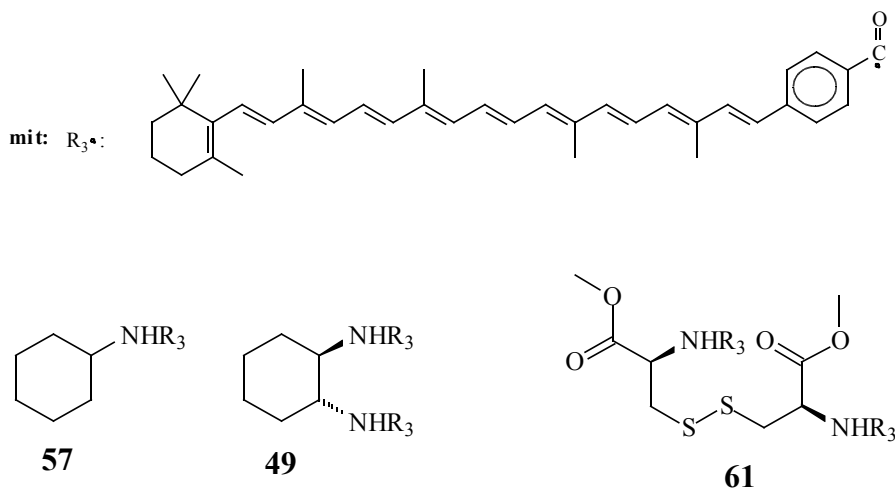
Bei allen untersuchten Konzentrationsreihen der  $\text{C}_{33}$ -Säure-Derivate erhält man nach Auftragung und Auswertung der Meßdaten gute Regressionsgeraden. Damit ist das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz auch hier erfüllt, und es kann davon ausgegangen werden, daß eine größere intermolekulare Aggregatbildung nicht stattfindet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im Trend auch die *Dimere*, der  $\text{C}_{33}$ -Säure-Derivate, im UV/Vis-Spektren leichte Verbreiterungen gegenüber den *Monomeren* Derivaten aufweisen. Dabei kann es sich aber nicht um Konzentrationseffekte handeln, da im gemessenen Bereich, daß Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist.

Auch die UV/Vis-Spektren der Amidderivate der langkettigsten Polycarbonsäure **16** (Abb. 102) lassen sich durch die unterschiedlichen Anteile an *cis*-Produkt nicht gut vergleichen.

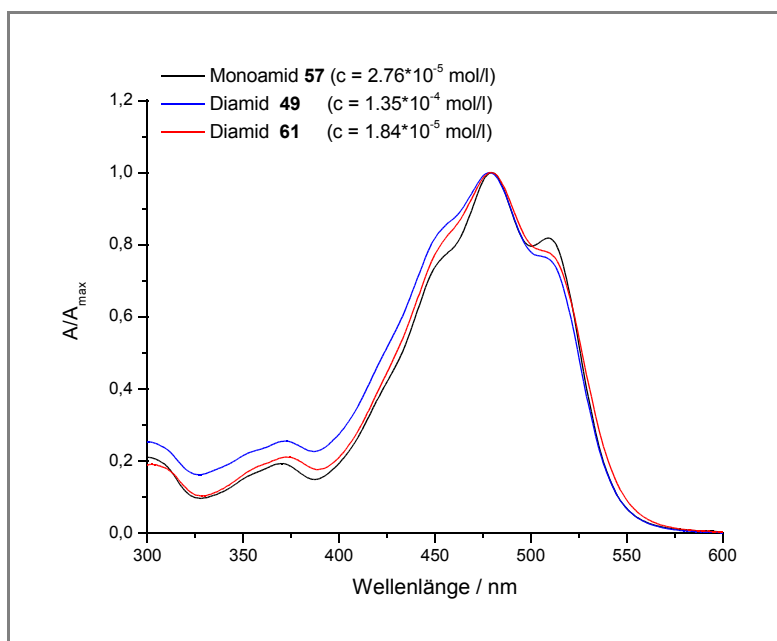
Im allgemeinen ist die Schwingungsfineinstruktur ausgeprägter, jedoch fällt auch hier auf, daß die Schwingungsfineinstruktur des Monoamids im langwelligen Bereich (um 500 nm) ausge-

prägender ist (Abb. 103 - 104). Sieht man von diesem Bereich ab und vernachlässigt man die unterschiedlichen Anteile an *cis/trans*-Produkten sind auch hier die Spektren der Diamide

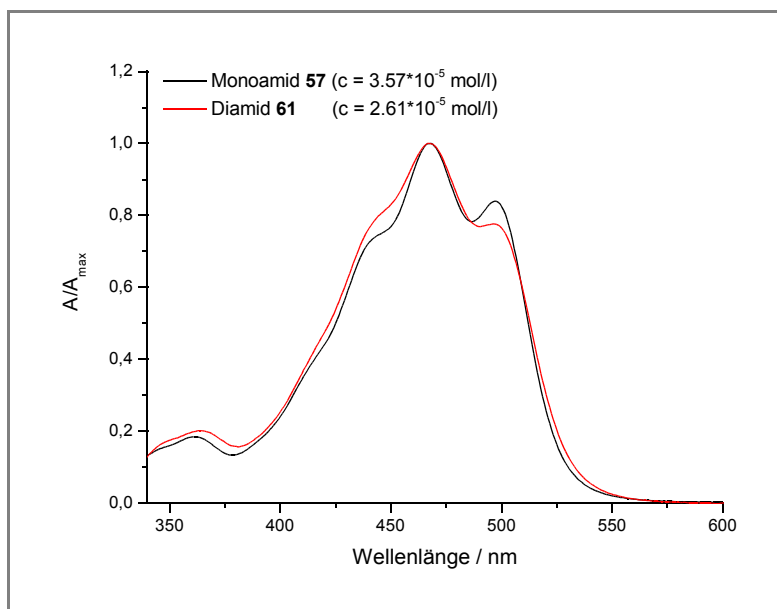


*Abb. 102: Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere der langkettigsten Amidderivate.*

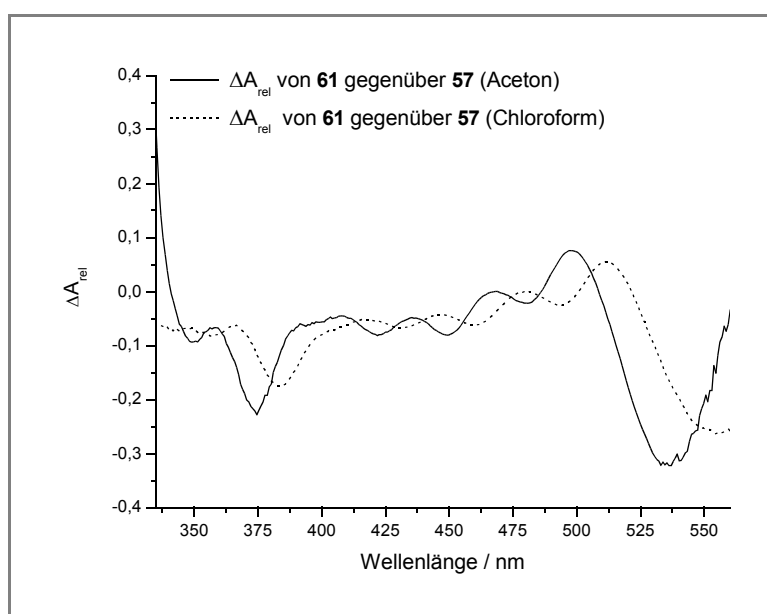
gegenüber dem Monoamid leicht verbreitert. Deutlicher wird der Effekt, wenn man die relativen Absorptionsänderungen (in Chloroform und Aceton) für das Diamid **61** gegenüber denen des Monoamid **57** aufträgt (Abb. 105). So ist die relative Absorptionsänderung von kleinen Wellenlängen bis zum Absorptionsmaximum hin negativ, d. h. die Absorption des Diamids ist stärker. Im Bereich der Schulter um 500 nm beobachtet man ein Maximum bei der relativen Absorptionsänderung, da die Absorptionsbande des Monoamids wesentlich ausgeprägter ist. Dagegen wird die relative Absorptionsänderung bei großen Wellenlängen (520 - 590 nm) negativ, in diesem Bereich ist die Absorption des Diamids wieder stärker als die des Monoamids.



**Abb. 103:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoamids 57 und der Diamide 49 und 61.



**Abb. 104:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) des Monoamids 57 und des Diamids 61.



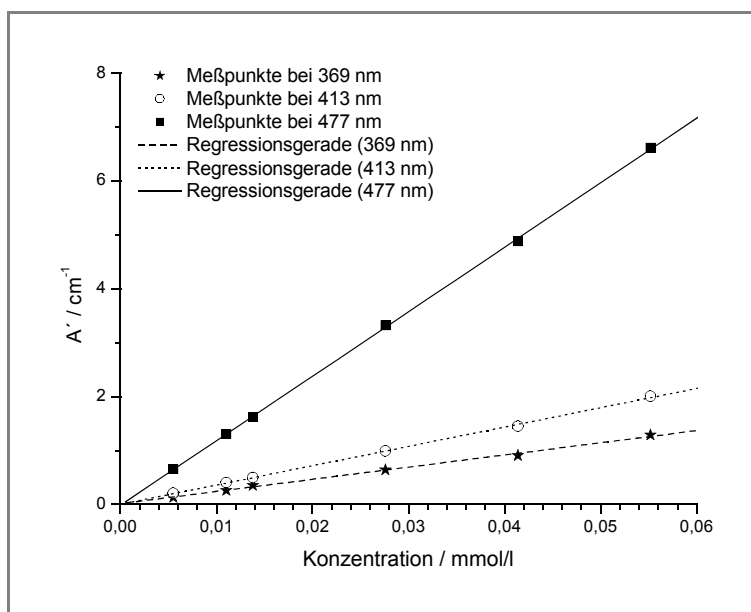
**Abb. 105:** Auftragung der relativen Absorptionsänderung des Dimeren **61** gegenüber dem Monomer **57** im Bereich von 335 - 560 nm (in Chloroform und Aceton).

Damit auch an dieser Stelle eine Konzentrationsabhängigkeit ausgeschlossen werden kann, wurden Konzentrationsreihen des Monoamids **57** in Chloroform und Aceton gemessen. Deren Auswertung ist in den *Tabelle 32 - 35* und den *Abb. 106 - 107* aufgeführt. Die Diamide konnten wegen Zersetzung der Substanzen bei der Lagerung nicht mehr genauer untersucht werden. In Analogie zu den bisherigen Ergebnissen kann jedoch davon ausgegangen werden, daß auch hier keine konzentrationsabhängige Veränderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtbar sind.

**Tabelle 32:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 369 nm, 413 nm und 477 nm des Monoamids **57** (Chloroform).

<b>Lösung</b>	<b>Küvettenlänge:</b>	<b>Konzentration:</b>	$A'_{(369\text{ nm})}$	$A'_{(413\text{ nm})}$	$A'_{(477\text{ nm})}$
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.055	1.29	2.00	6.61
L2	0.2	0.041	0.90	1.45	4.87
L3	0.5	0.028	0.64	0.99	3.32
L4	1.0	0.014	0.35	0.50	1.61
L5	1.0	0.011	0.26	0.40	1.31
L6	1.0	0.006	0.13	0.20	0.66

## Hauptteil



**Abb. 106:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 369 nm, 413 nm und 477 nm gegen die Konzentration des Monoamids 57 gelöst in Chloroform.

**Tabelle 33:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 32 aufgeführten Meßwerten des Monoamids 57 in Chloroform mit  $A' = A_0 + \epsilon \times C$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
369 nm	0.000	22579	0.99813
413 nm	0.002	35804	0.99961
477 nm	-0.014	119510	0.99989

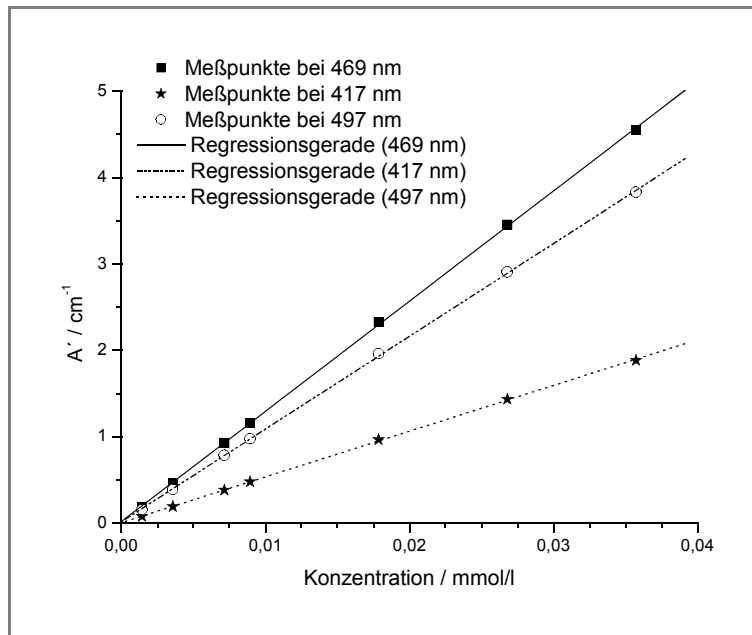
**Tabelle 34:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 417 nm, 469 nm und 497 nm des Monoamids 57 (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge: Konzentration:		$A'_{(417 \text{ nm})}$	$A'_{(469 \text{ nm})}$	$A'_{(497 \text{ nm})}$
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.5	0.036	1.88	4.55	3.83
L2	0.5	0.027	1.43	3.45	2.91
L3	1.0	0.018	0.97	2.33	1.96
L4	1.0	0.009	0.48	1.16	0.97
L5	1.0	0.007	0.38	0.93	0.78
L6	1.0	0.004	0.19	0.46	0.39
L7	1.0	0.001	0.08	0.19	0.16

## Hauptteil

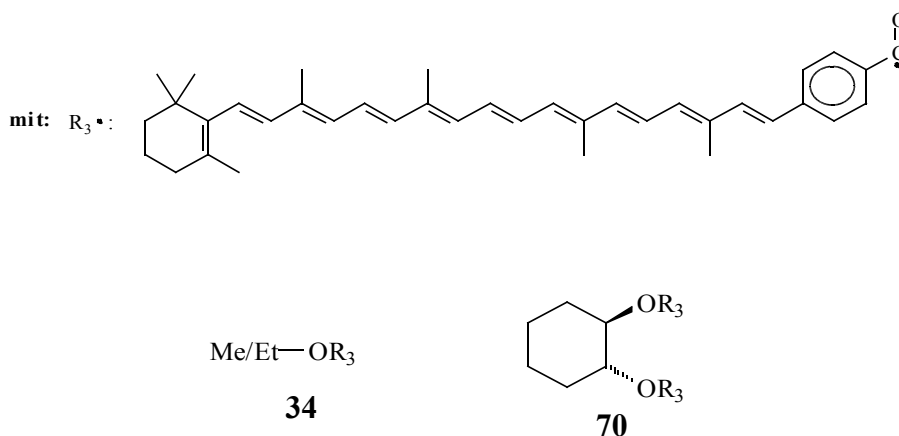
**Tabelle 35:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 34 aufgeführten Meßwerten des Monoamids **57** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
417 nm	0.006	52933	0.99991
469 nm	0.019	127535	0.99993
497 nm	0.015	107370	0.99993



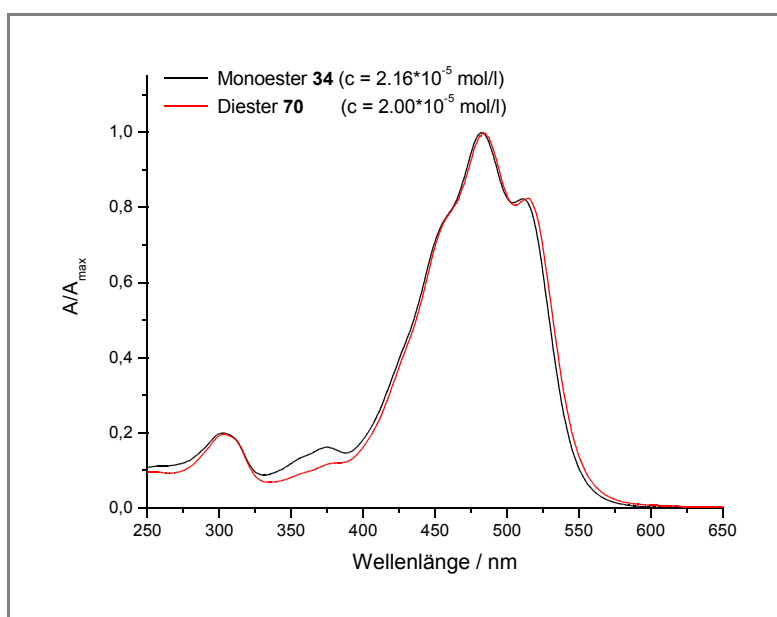
**Abb. 107:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 417 nm, 469 nm und 497 nm gegen die Konzentration des Monoamids **57** gelöst in Aceton.

Aus der Auswertung der Konzentrationsreihen kann für das *Monomer 57* ein Konzentrations-effekt ausgeschlossen werden, da auch hier das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist.



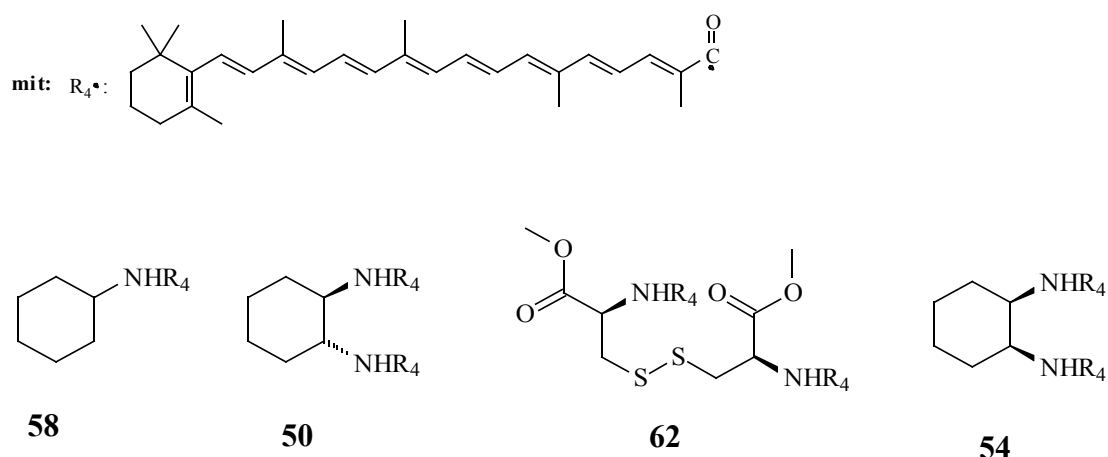
**Abb. 108:** Spektroskopisch untersuchtes Monomer und Dimer der langkettigsten Esterderivate.

Auch ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der langkettigsten Esterverbindungen zeigt, daß das *Dimer 70* im langwelligen Bereich eine verbreiterte Absorptionsbande gegenüber dem *Monomer 34* besitzt (*Abb. 109*). Im kurzwelligen Bereich ist die Absorptionsbande allerdings etwas schmaler, was aber auf größeren Anteile an *cis*-Produkten im *Monomer* zurückgeführt werden kann.



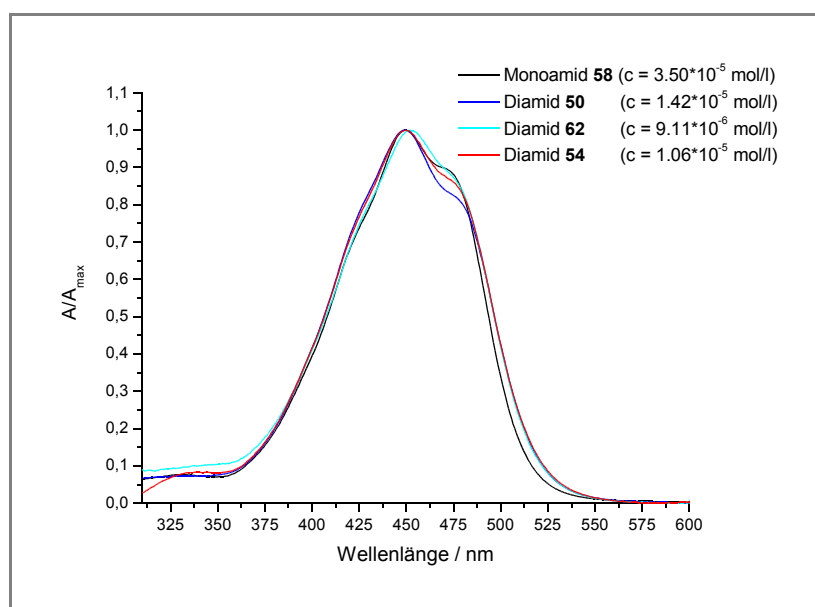
**Abb. 109:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoesters **34** und des Diesters **70**.



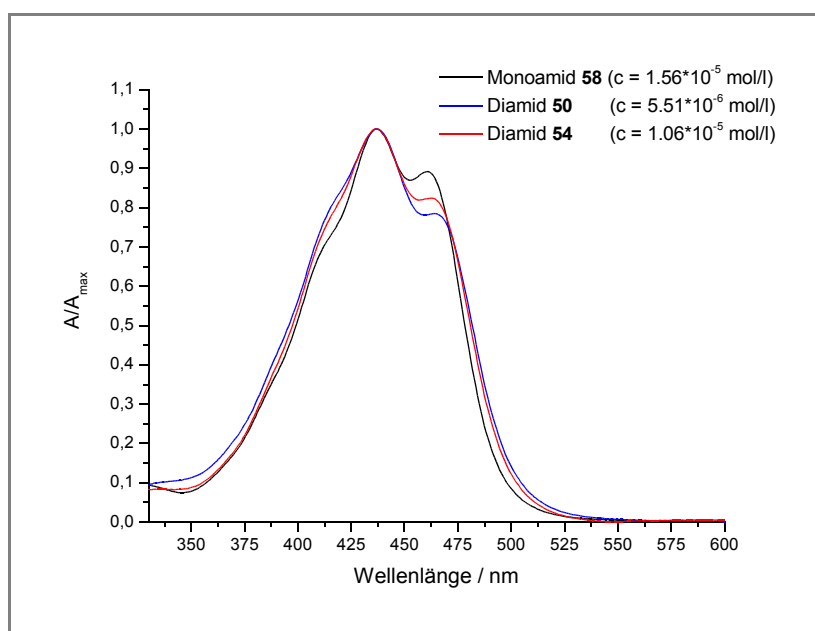


*Abb. 110: Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere Amidderivate der  $C_{30}$ -Säure.*

Die Diamid-Derivate der  $C_{30}$ -Säure (**50**, **62** und **54**) zeigen in Chloroform eine deutliche Verbreiterung der Absorptionsbande im langwelligeren Bereich und eine geringe Verbreiterung im kurzwelligen Bereich gegenüber dem Monoamid **58** (*Abb. 111*). Noch deutlicher wird dieses Phänomen bei den Messungen in Aceton (*Abb. 112*). In beiden Lösungsmitteln läßt sich insbesondere im Bereich der Schulter 470 nm (Chloroform) und 460 nm (Aceton) beobachten, daß die Schwingungsfeinstruktur der Diamide weniger ausgeprägt ist als bei dem Monoamid.

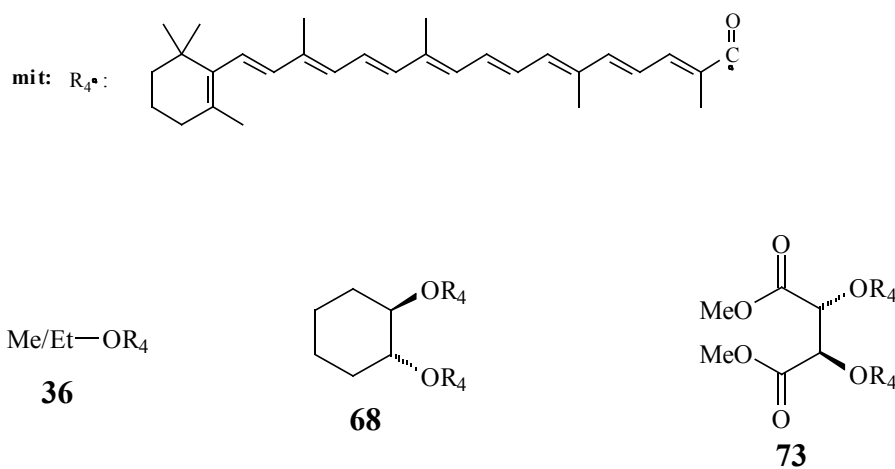


*Abb. 111: Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoamids **58** und der Diamide **50**, **62** und **54**.*

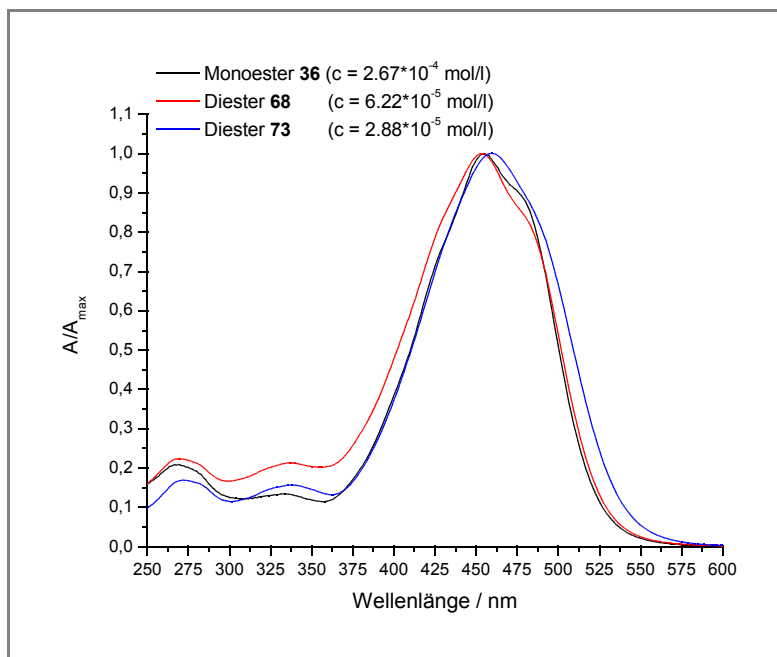


**Abb. 112:** Vergleich der auf normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) des Monoamids **58** und der Diamide **50** und **54**.

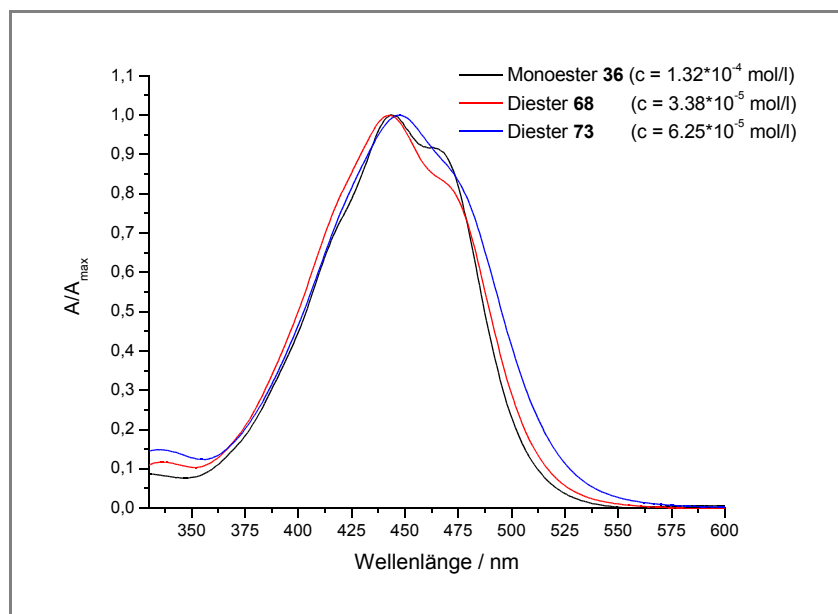
Die Ester-Derivate der C<sub>30</sub>-Säure lassen sich aufgrund verschiedener Anteile an *cis*-Produkt schlechter vergleichen als die Amid-Derivate (Abb. 114 - 115). In beiden Lösungsmitteln (Chloroform und Aceton) wird jedoch auch hier festgestellt, daß die Schwingungsfeinstruktur der *Dimere* weniger ausgeprägt ist als die des *Monomeren*. Der Kurvenverlauf des Diester **68** ist bis auf den Bereich der Absorptionsschulter gegenüber dem Kurvenverlauf des Monoesters **36** verbreitert, wobei dieser Effekt in Aceton größer ist als in Chloroform. Die Lage des



**Abb. 113:** Spektroskopisch untersuchte Monomere und Dimere Esterderivate der C<sub>30</sub>-Säure.



**Abb. 114:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Chloroform) des Monoesters **36** und der Diester **68** und **73**.

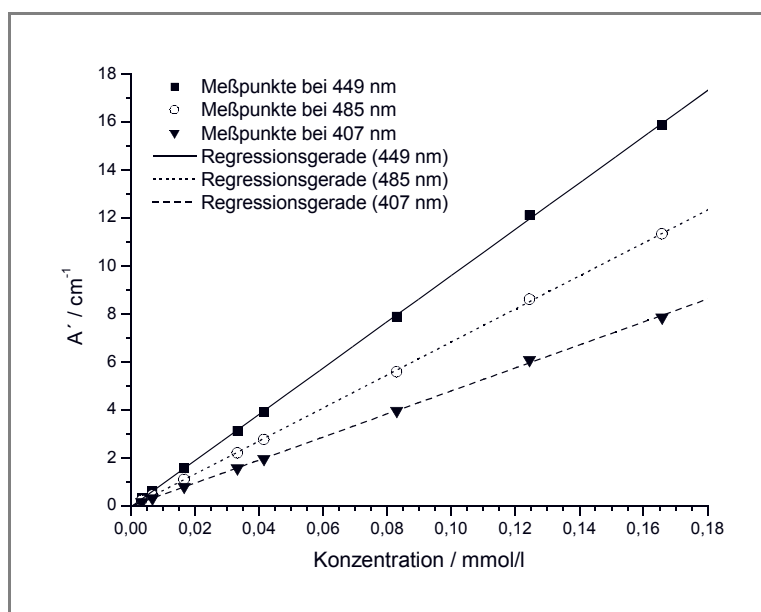


**Abb. 115:** Vergleich der auf  $A_{max}$  normierten UV/Vis-Spektren (Aceton) des Monoest **36** und der Diester **68** und **73**.

Absorptionsmaximums entspricht dem des *Monomeren*. Dagegen ist die Lage des Absorptionsmaximums des Diesters **73** um ca. 5 nm bathochromer und der Verlauf der Absorptionskurve wesentlich breiter insbesondere im Bereich der bathochromen Flanke.

## Hauptteil

Konzentrationsreihen der C<sub>30</sub>-Säure-Derivate wurden nur von dem Monoamid **58** und dem Diester **68** angefertigt.



**Abb. 116:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 407 nm, 449 nm und 485 nm gegen die Konzentration des Monoamids **58** gelöst in Chloroform.

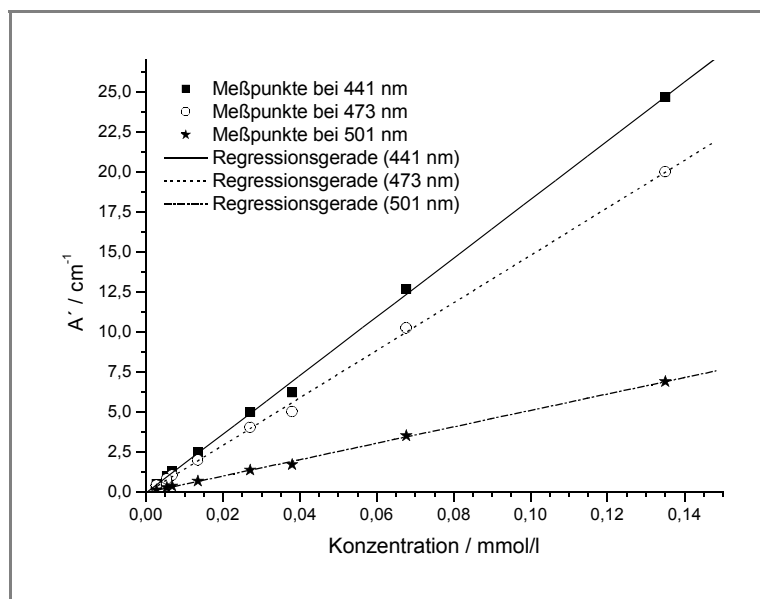
**Tabelle 36:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der A'-Werte bei den Wellenlängen 449 nm, 485 nm und 407 nm des Monoamids **58** (Chloroform).

Lösung	Küvettenlänge:	Konzentration:	A' (449 nm)	A' (485 nm)	A' (407 nm)
ng	d [cm]	c [mmol/l]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
L1	0.1	0.166	15.86	11.33	7.85
L2	0.1	0.124	12.11	8.60	6.08
L3	0.2	0.083	7.88	5.57	3.95
L4	0.2	0.041	3.91	2.76	1.96
L5	0.2	0.033	3.12	2.20	1.56
L6	0.5	0.017	1.56	1.10	0.79
L7	0.5	0.007	0.63	0.44	0.32
L8	1.0	0.003	0.31	0.22	0.16

## Hauptteil

**Tabelle 37:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 36 aufgeführten Meßwerten des Monoamids **58** in Chloroform mit  $A' = A_0 + \epsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
449 nm	-0.038	96314	0.99991
485 nm	-0.047	68723	0.99991
407 nm	-0.003	47856	0.99977



**Abb. 117:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 441 nm, 473 nm und 501 nm gegen die Konzentration des Diesters **68** gelöst in Aceton.

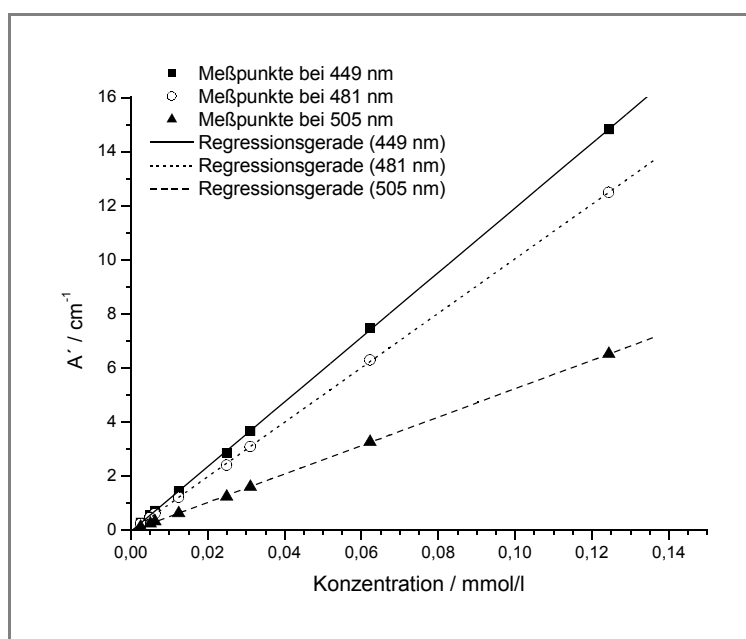
**Tabelle 38:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 441 nm, 473 nm und 501 nm des Diesters **68** (Aceton).

Lösung	Küvettenlänge:	Konzentration:	$A'$ (441 nm)	$A'$ (473 nm)	$A'$ (501 nm)
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.135	24.70	20.00	6.90
L2	0.1	0.068	12.70	10.25	3.52
L3	0.2	0.038	6.22	5.02	1.71
L4	0.2	0.027	4.99	4.02	1.37
L5	0.2	0.014	2.47	1.99	0.67
L6	0.5	0.007	1.29	1.04	0.36
L7	0.5	0.005	0.99	0.80	0.27
L8	1.0	0.003	0.51	0.41	0.13

## Hauptteil

**Tabelle 39:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 38 aufgeführten Meßwerten des Diesters **68** in Aceton mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

Meßreihe bei	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
441 nm	-0.059	183431	0.99936
473 nm	-0.058	148538	0.99936
501 nm	0.034	51289	0.99929



**Abb. 118:** Auftragung der korrigierten Absorbanzen bei den Wellenlängen 449 nm, 481 nm und 505 nm gegen die Konzentration des Diesters **68** gelöst in Chloroform.

**Tabelle 40:** Konzentrationsabhängige Absorbanzmessungen: Aufführung der  $A'$ -Werte bei den Wellenlängen 449 nm, 481 nm und 505 nm des Diesters **68** (Chloroform).

Lösung	Küvettenlänge:	Konzentration:	$A'$ (449 nm)	$A'$ (481 nm)	$A'$ (505 nm)
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L1	0.1	0.124	14.83	12.49	6.51
L2	0.1	0.062	7.47	6.29	3.26
L3	0.2	0.031	3.67	3.09	1.60
L4	0.2	0.025	2.85	2.40	1.24
L5	0.5	0.012	1.43	1.20	0.62
L6	0.5	0.006	0.72	0.60	0.31

## Hauptteil

<i>Lösung</i>	<i>Küvettenlänge:</i>	<i>Konzentration:</i>	$A'_{(449\text{ nm})}$	$A'_{(481\text{ nm})}$	$A'_{(505\text{ nm})}$
	$d$ [cm]	$c$ [mmol/l]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
L7	1.0	0.005	0.56	0.47	0.24
L8	1.0	0.002	0.28	0.24	0.12

**Tabelle 41:** Lineare Regressionen zu den in Tabelle 40 aufgeführten Meßwerten des Diesters **68** in Chloroform mit  $A' = A_0 + \varepsilon \times c$ .

<i>Meßreihe bei</i>	$A_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon$ [ $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]	$R$
449 nm	-0.044	119679	0.99996
481 nm	-0.041	100845	0.99996
505 nm	-0.029	52601	0.99996

Auch die Auswertung der letzten Konzentrationsreihen, die des Monoamids **58** und des Diesters **68**, zeigen keine Abweichung vom Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz. Somit konnten auch hier, wie schon in den vorher untersuchten Konzentrationsreihen, keine konzentrationsabhängigen Änderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden. Es wird aufgrund der großen Anzahl an Messungen davon ausgegangen, daß dies auf alle hier beschriebenen Modellverbindungen zutrifft.

### 3.4.1.2. CD-Spektroskopie in reinen Lösungsmitteln

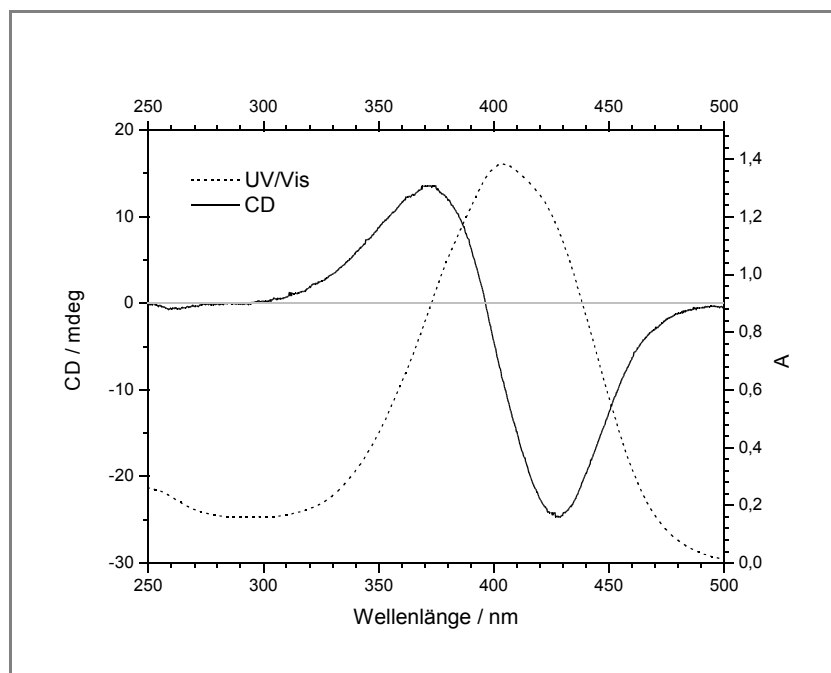
#### 3.4.1.2.1. CD-Spektren verschiedener Modellsysteme im Vergleich mit den UV/Vis-Spektren

Das letzte Kapitel 3.4.1.1. befaßte sich mit dem Vergleich der UV/Vis-Spektren von *Monomeren* und *Dimeren*. Dort wurde keine Verschiebung der Absorptionsbanden von *Dimer* zu *Monomer* beobachtet, lediglich geringe Verbreiterungen ließen sich bei vergleichbaren Spektren feststellen, welche als Anzeichen auf Excitonenwechselwirkungen gedeutet wurden. Durch Excitonenwechselwirkungen ändern sich die UV/Vis-Spektren. Wenn die Excitonenwechselwirkung allerdings gering ist, oder nur ein kleiner Teil der Moleküle Excimere bildet, sind die Änderungen im UV-Spektrum häufig nur sehr gering und daher kaum nachweisbar. In diesen Fällen ist die CD-Spektroskopie, wie in Kapitel 3.3. beschrieben, die empfindlichere Untersuchungsmethode, da hier im Falle von Excitonenwechselwirkungen ein Vorzeichenwechsel im Kurvenverlauf eintritt. Zusätzlich zeigen Excitonenwechselwirkungen in Aggregaten normalerweise große CD-Effekte, sind dagegen die Chromophore nur chiral gestört, so sind die CD-Effekte klein. Dies führt zu einer starken Veränderung des CD-Spektrums bei der Aggregation. Daher läßt sich die Aggregation chiral gestörter Chromophore mit der CD-Spektroskopie sehr empfindlich detektieren. Aus diesem Grund wurden neben den UV/Vis-Spektren von einigen geeigneten Proben gleichzeitig auch CD-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

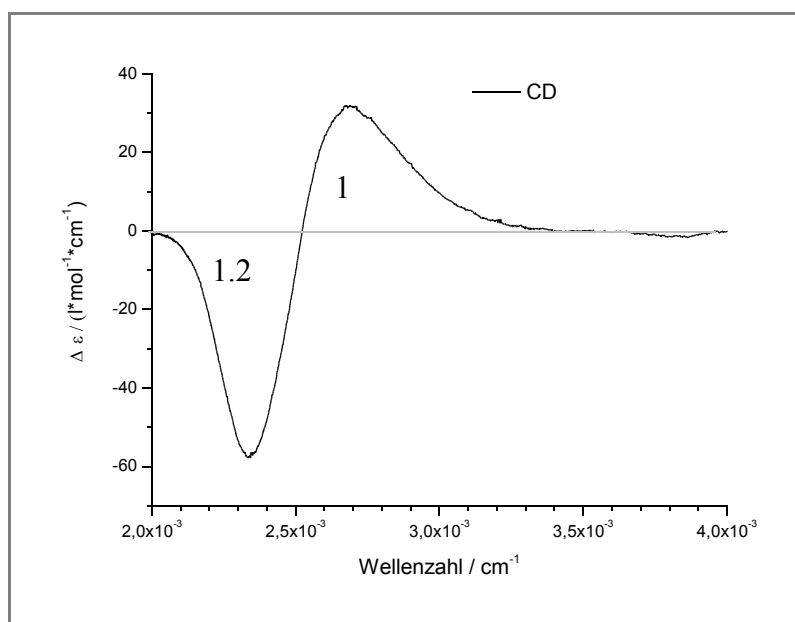
Die CD-Spektren der (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamidderivate **48**, **12**, **49** und **50** werden in Chloroform und teilweise in Aceton untersucht.

Das CD-Spektrum des kurzkettingsten Diamids **48** in Chloroform ist in *Abb. 119* wiedergegeben. Im CD-Spektrum sind zwei aufeinanderfolgende Cotton-Effekte mit einem Vorzeichenwechsel zu beobachten. Der Nulldurchgang befindet sich in der Nähe des Absorptionsmaximum bei 400 nm und die Extrema liegen bei 428 nm mit  $CD = -24.6$  mdeg und bei 372 nm mit  $CD = 13.6$  mdeg. Die Flächen unter den Extrema nach Auftragung des CD-Spektrums gegen die Wellenzahl sind mit 1:1.2 annähernd gleich groß (*Abb. 120*). Alle Hinweise deuten auf ein CD-Couplet hin, welches negativ ist. Nach den Helicitätsregeln wird daher eine links helicale Anordnung der Chromophore angenommen. Eine solche Anordnung wird im Prinzip auch durch die Geometrie des verwendeten Spacers **13** ((1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan) erwartet.





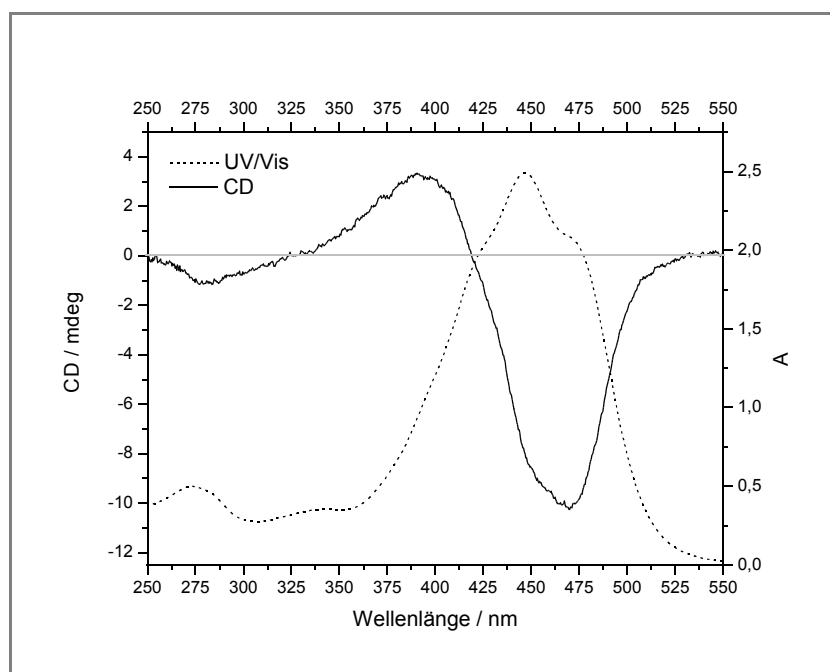
**Abb. 119:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **48** in Chloroform ( $c = 1.130 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Küvettenlänge 0.1 cm) aufgetragen gegen die Wellenlänge.



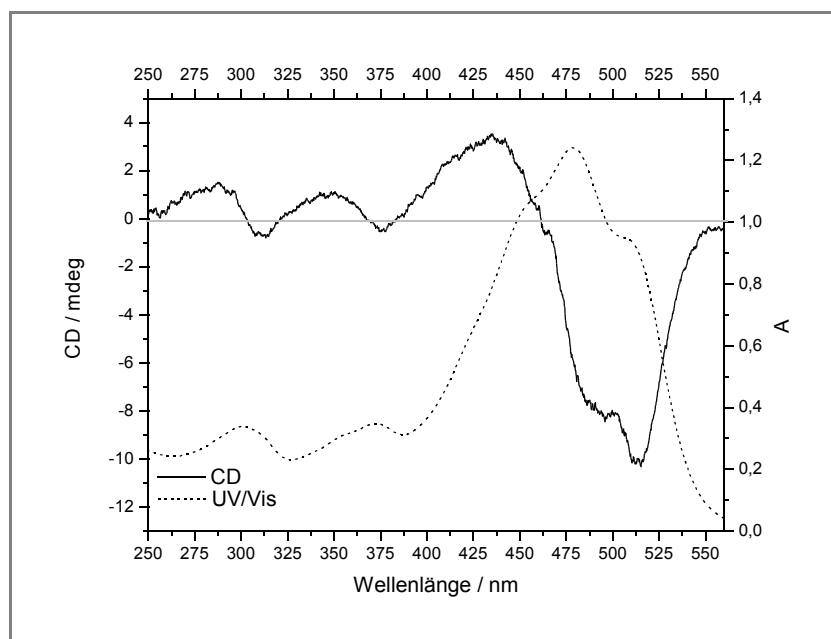
**Abb. 120:** CD-Spektrum des Diamids **48** in Chloroform ( $c = 1.130 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Küvettenlänge 0.1 cm) aufgetragen gegen die Wellenzahl.

Wie aus den Abb. 119 und 121 - 123 ersichtlich wird, haben die CD-Spektren (Chloroform) der längerkettigen Derivate eine sehr ähnliche Struktur wie das kurzketzige Amid **48**. Von großen Wellenlängen kommend beobachtet man zunächst negative Cotton-Effekte der zu

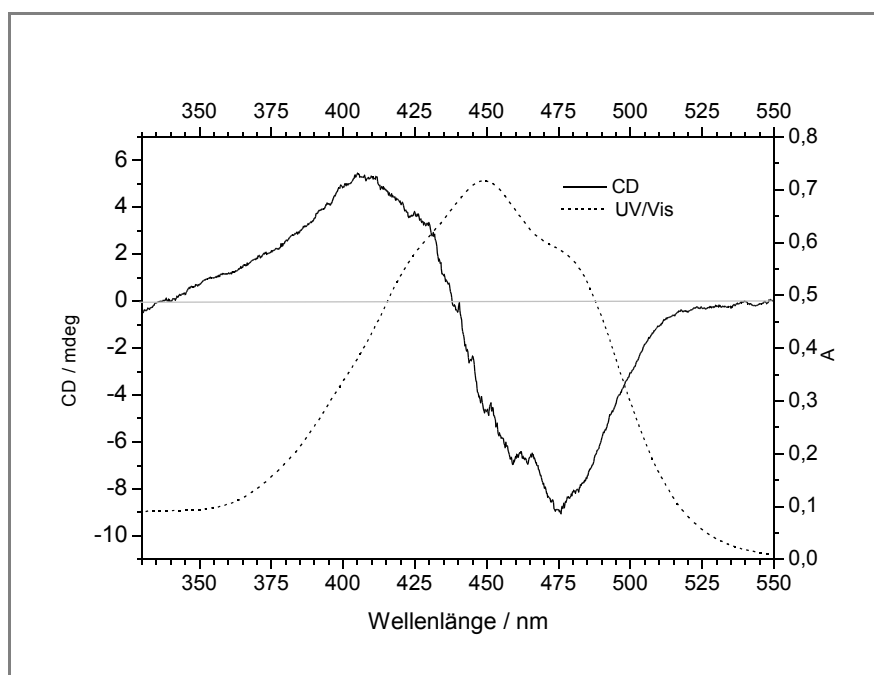
kürzeren Wellenlängen hin von einem positiven Cotton-Effekt abgelöst wird. So liegen die Extrema für das Diamid **12** (Abb. 121) bei 470 nm (-10.3 mdeg) und 390 nm (3.3 mdeg), für das Diamid **49** bei 515 nm (-10.3 mdeg) und 435 nm (3.5 mdeg) und das Diamid **50** bei 476 nm (-8.9 mdeg) und 405 nm (5.4 mdeg). Auch hier liegen die Nulldurchgänge jeweils in der Nähe der Absorptionsmaxima, aber meist hypsochrom verschoben. Neben den bereits erwähnten Extrema lassen sich im CD-Spektrum des Diamids **49** noch kleinere lokale Extrema bei niedrigeren Wellenlängen finden, die sich auf das vorhanden sein von größeren Anteilen an *cis*-Komponente zurückführen lassen.



**Abb. 121:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **12** in Chloroform ( $c = 3.15 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Küvettenlängen: 0.5 cm).



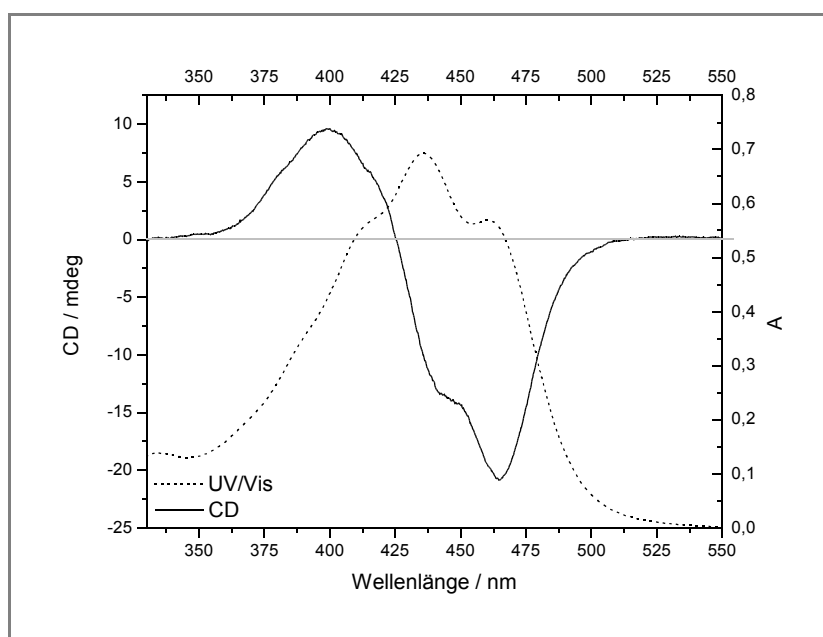
**Abb. 122:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **49** in Chloroform ( $c = 1.35 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Küvettenlängen: UV/Vis 0.1 cm und CD 0.5 cm).



**Abb. 123:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **50** in Chloroform ( $c = 7.8 \cdot 10^{-6}$  mol/l, Küvettenlängen: UV/Vis 0.5 cm und CD 2 cm).

Betrachtet man die CD-Spektren der Verbindungen **12** und **50** gemessen in Aceton (*Abb. 124 - 125*), so fällt auf, daß auch diese ähnliche Strukturen haben wie die bereits besprochenen, aber die Effekte wesentlich größer sind. So findet man von großen Wellenlängen kommend beim Diamid **12** zunächst den negativen Cotton-Effekt bei 465 nm (-20.9 mdeg) und dann den positiven Cotton-Effekt bei 399 nm (9.6 mdeg). Beim Diamid **50** werden die Extrema bei 469 nm (-24 mdeg) und 403 nm (15 mdeg).

Deutlicher wird dieser Effekt, wenn man die Werte der differentiellen dichroitischen Absorption ( $\Delta\varepsilon$ -Werte) gegen die Wellenlänge betrachtet (*Abb. 126 - 127*). Obwohl die Extinktion im UV/Vis-Spektrum, der in Chloroform gemessenen Verbindung **12**, sogar größer ist als die, der in Aceton gemessenen Probe, ist der Effekt der letzteren im CD-Spektrum wesentlich größer (*Abb. 126*).



*Abb. 124: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **12** in Aceton ( $c = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ , Küvettenlängen: UV/Vis 0.2 cm und CD 0.5 cm).*

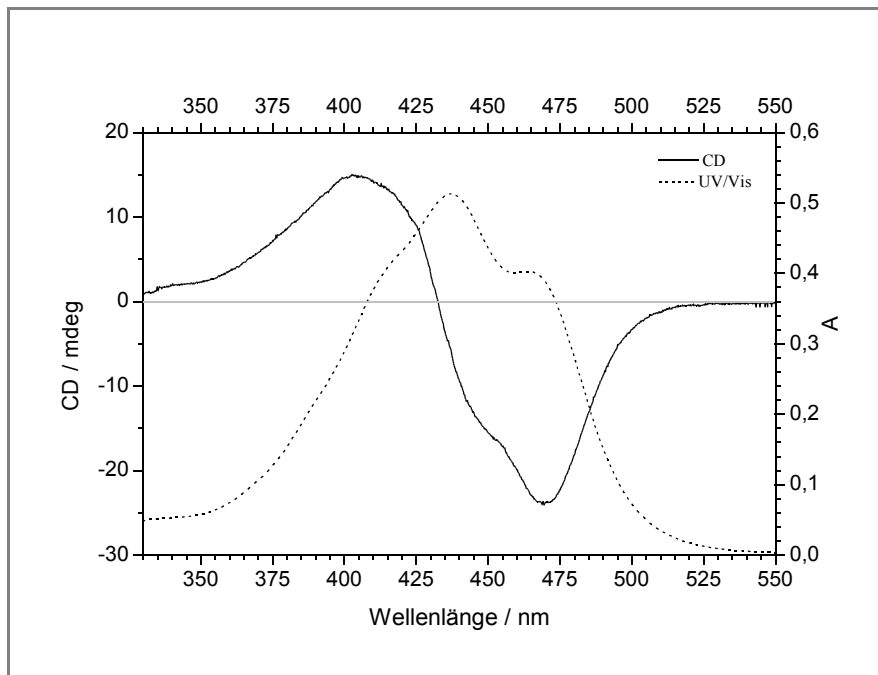


Abb. 125: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **50** in Aceton ( $c = 5.5 \cdot 10^{-6}$  mol/l, Küvettenlängen: UV/Vis 0.5 cm und CD 2 cm).

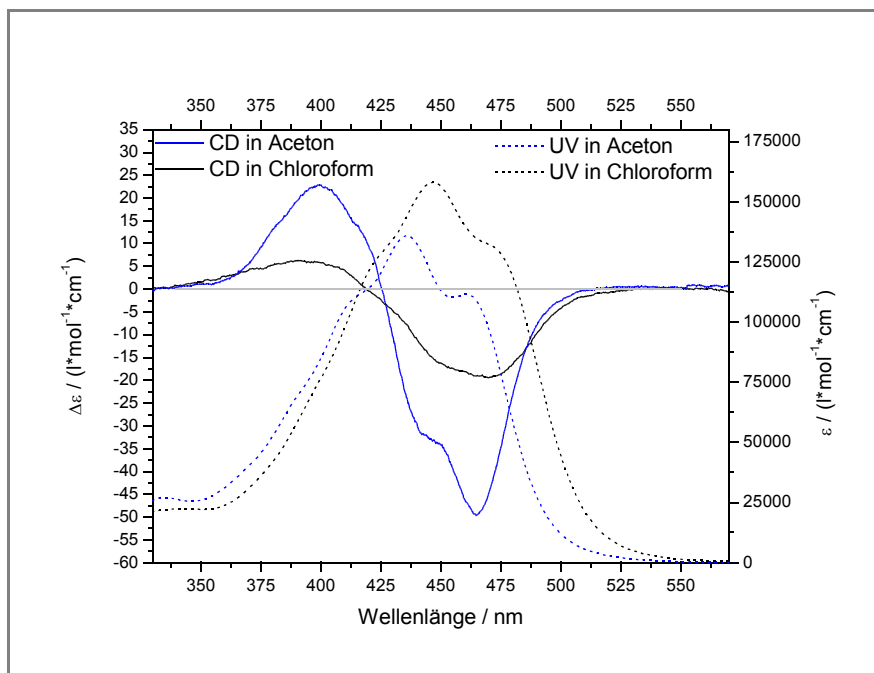


Abb. 126: Vergleich der CD- und UV/Vis-Spektren des Diamids **12** in Aceton ( $c = 2.55 \cdot 10^{-5}$  mol/l) und Chloroform ( $c = 3.15 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

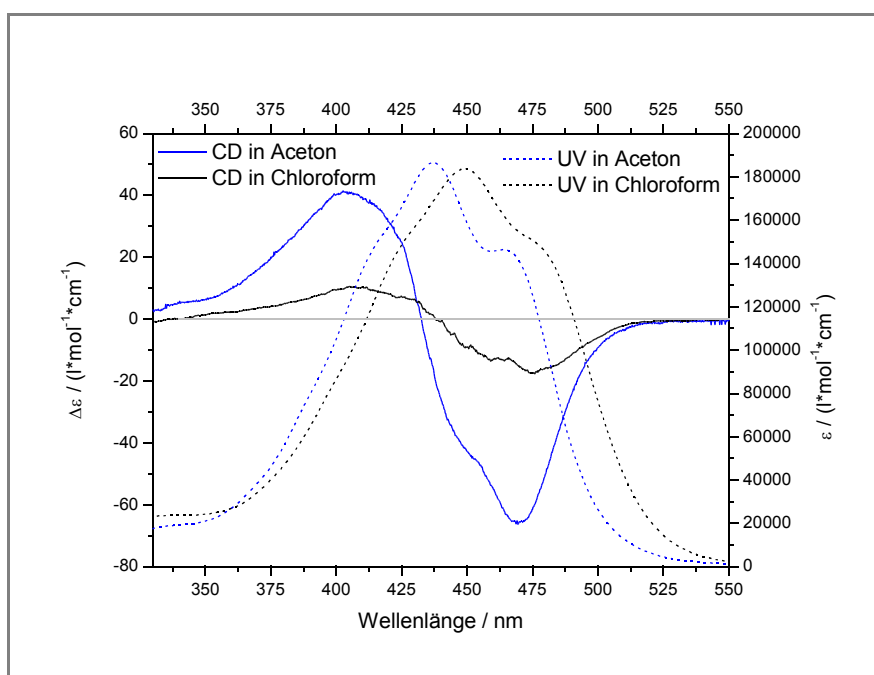
## Hauptteil

Die Extrema in Aceton liegen bei 464 nm ( $-49.3 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 399 nm ( $22.9 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ) und in Chloroform bei 470 nm ( $-19.4 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 394 nm ( $6.1 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ). Damit ergibt sich für den ersten Fall eine Amplitude von  $A_{\text{CD}} = -72.2 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  und für den zweiten Fall eine Amplitude von  $A_{\text{CD}} = -25.5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ . Damit ist die Amplitude in Chloroform um  $\frac{1}{3}$  kleiner als in Aceton.

In *Abb. 127* läßt sich ähnliches beobachten, obwohl hier die Extinktionen im UV beider Spektren ähnlich groß sind, sind die Auswirkungen im CD-Spektrum der Verbindung **50** gelöst in Aceton wieder wesentlich größer als gelöst in Chloroform. Die Extrema liegen in Aceton bei 468 nm ( $-65.5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 403 nm ( $41.1 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ) und in Chloroform bei 474 nm ( $-17.3 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 408 nm ( $10.1 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ). Damit ergeben sich folgende Amplituden:

- Aceton:  $A_{\text{CD}} = -106.6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$
- Chloroform:  $A_{\text{CD}} = -27.4 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$

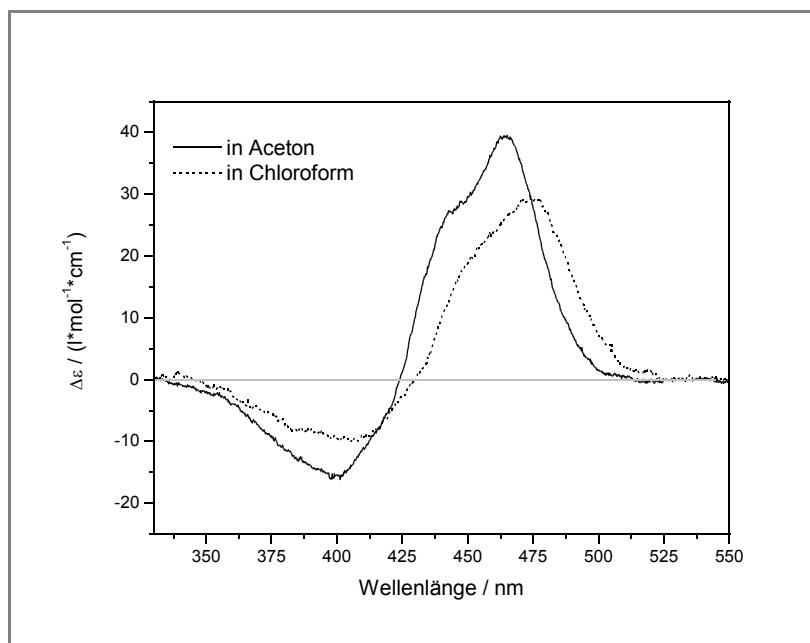
In Chloroform ist diese hier sogar um  $\frac{1}{4}$  kleiner als in Aceton.



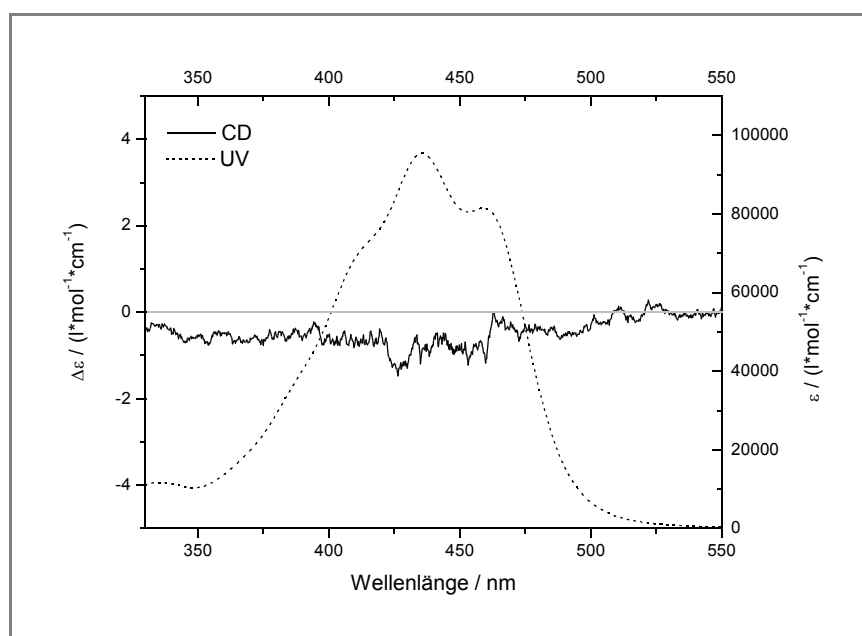
*Abb. 127: Vergleich der CD- und UV/Vis-Spektren des Diamids **50** in Aceton ( $c = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) und Chloroform ( $c = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).*

## Hauptteil

Wie erwartet, werden bei Betrachtung der CD-Spektren des Diamids **51** gegenüber dem Enantiomer **12** spiegelbildliche Kurvenverläufe beobachtet, so sind bei großen Wellenlängen die Maxima und bei kleine Wellenlängen die Minima zu finden (*Abb. 128*).



**Abb. 128:** Vergleich der CD-Spektren des Diamids **51** in Aceton ( $c = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) und Chloroform ( $c = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

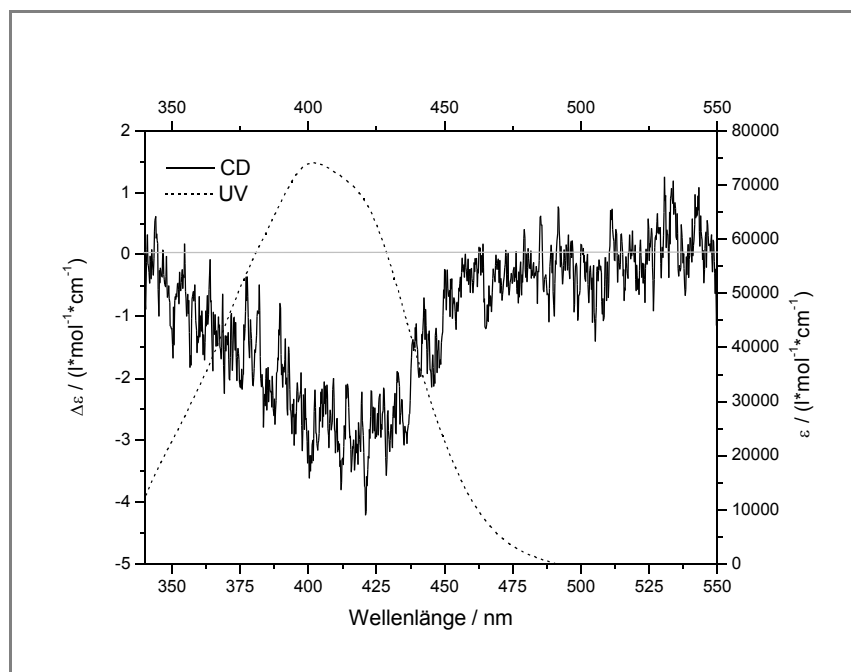


**Abb. 129:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Monoamids **46** in Aceton ( $c = 1.61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

Die Extrema des Aceton Spektrums liegen bei 464 nm ( $\Delta\epsilon$ : 39.2 l/(mol\*cm)) und 399 nm ( $\Delta\epsilon$ : -15.7 l/(mol\*cm)). Der dazugehörige Nulldurchgang befindet sich bei 424 nm. Die Extrema des Spektrums in Chloroform liegen bei 473 nm ( $\Delta\epsilon$ : 29.0 l/(mol\*cm)) und 402 nm ( $\Delta\epsilon$ : -9.3 l/(mol\*cm)) und der Nulldurchgang hier liegt bei 430 nm. Nach den Helicitätsregeln erhält man hier eine rechts helicale Anordnung der Chromophore, somit bleibt hier die Helicität, die durch den verwendeten Spacer **19** ((1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan) vorgegeben wird, erhalten.

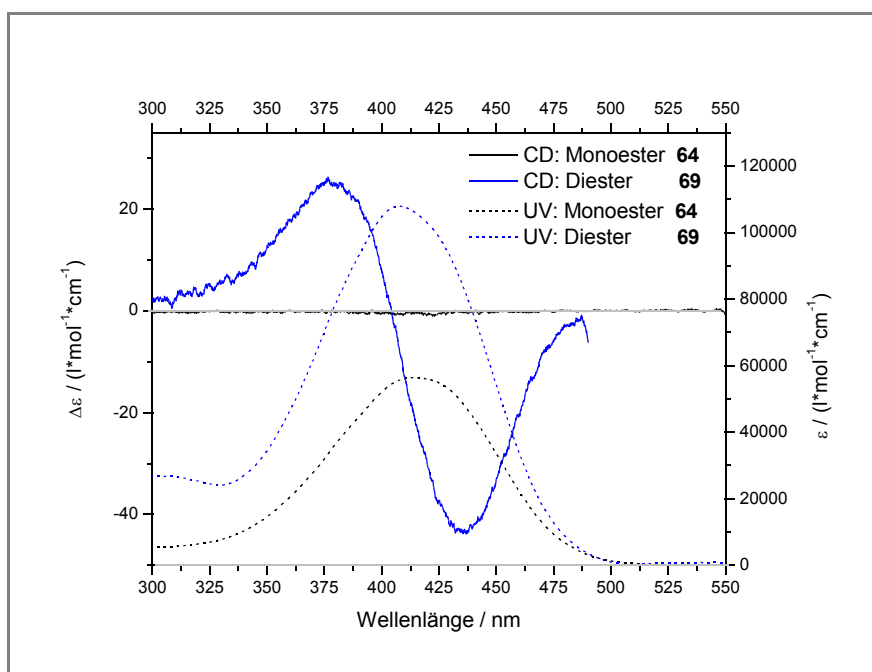
Dagegen werden im CD-Spektrum (*Abb. 129*) des Monoamids **46** nur im Bereich des Grundrauschens sehr kleine Signale beobachtet. Diese Tatsache ist ein weitere Hinweis darauf, daß es sich bei den beobachteten Effekten der *Dimer*-Moleküle um Excitonenwechselwirkungen handelt.

Im CD-Spektrum in *Abb. 130* und *Abb. 132* des kurzketigsten Monoesters **64** des (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diols, gemessen in Aceton, ist ein negativer Cotton-Effekt mit geringer Intensität innerhalb der gesamten Absorptionsbande zu beobachten. Die geringe Intensität ist typisch für lediglich chiral gestörte achirale Chromophore (optisch aktive Chromophore der Klasse II (Kapitel 3.3.3)). In Chloroform ist für den Monoester **64** lediglich ein erhöhtes Grundrauschen im Bereich der Absorptionsbande sichtbar (*Abb. 131*).

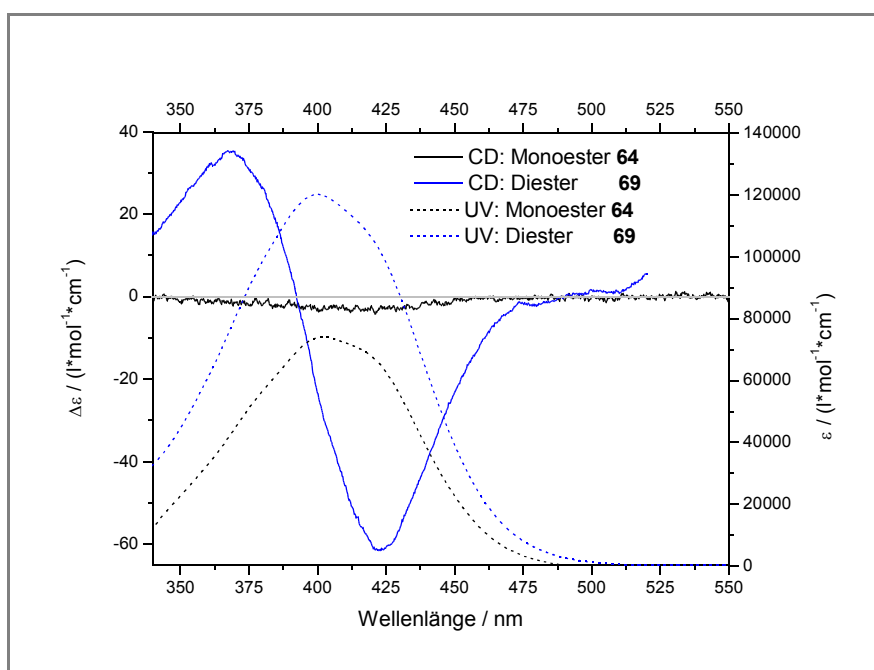


**Abb. 130:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Monoesters **64** in Aceton ( $c = 4.95 \cdot 10^{-6}$  mol/l).





**Abb. 131:** CD- und UV/Vis-Spektren des Monoesters **64** ( $c = 5.19 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) und des Diesters **69** ( $c = 4.52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) gemessen in Chloroform.



**Abb. 132:** CD- und UV/Vis-Spektren des Monoesters **64** ( $c = 4.95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) und des Diesters **69** ( $c = 3.87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) gemessen in Aceton.

## Hauptteil

Sowohl in Aceton als auch in Chloroform sind in den CD-Spektren des Diesters **69** intensive bisignate Cotton-Effekte zu sehen. Im Chloroform-Spektrum des Diesters **66** liegen die Extrema bei 435 nm ( $-43.4 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ) und 377 nm ( $25.6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), damit ergibt sich eine Amplitude von  $A_{\text{CD}} = -69 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ . Im Aceton-Spektrum liegen die Extrema bei 423 nm ( $-61.4 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ) und 368 nm ( $35.0 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ). Die Amplitude beträgt hier  $A_{\text{CD}} = -96 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ . Auch hier sind die Effekte im Lösungsmittel Aceton wesentlich größer als in Chloroform. Die Nulldurchgänge beider CD-Kurven liegen mit 404 nm (Chloroform) 392 nm (Aceton) jeweils in der Nähe des dazugehörigen Absorptionsmaximum. Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren ist erkennbar, daß die Extinktionskoeffizienten des Diesters fast doppelt so groß sind wie die des Monoesters, wie man bei zwei unabhängigen Chromophoren erwartet.

Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei den länger-kettigen Diesterderivaten **66**, **68** und **70** machen. So sind in den abgebildeten CD-Spektren dieser Derivate bisignate Cotton-Effekte zu beobachten, wobei diese unsymmetrischer wirken, besonders bei den Verbindungen **66** und **70** (Abb. 133 - 136). Die charakteristischen Daten dieser Spektren sind in Tabelle 42 aufgeführt.

**Tabelle 42:** Charakteristische Daten der Diester **66**, **68** und **70** aus den CD-Spektren der Abb. 133 - 136.

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> <i>(Nulldurchgang / nm)</i>	<i>Lage des</i> <i>Minimums /</i> <i>nm</i>	<i><math>\Delta\epsilon</math> des</i> <i>Minimums /</i> <i><math>\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})</math></i>	<i>Lage des</i> <i>Maximums /</i> <i>nm</i>	<i><math>\Delta\epsilon</math> des</i> <i>Maximums /</i> <i><math>\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})</math></i>	<i><math>A_{\text{CD}} /</math></i> <i><math>\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})</math></i>
<b>66</b>	Aceton (437)	473	-91.5	407	56.1	-147.6
<b>66</b>	Chloroform (445)	482	-69.3	416	35.9	-105.2
<b>68</b>	Aceton (439)	476	-108.0	410	69.8	-177.8
<b>70</b>	Aceton (460)	505	-53.8	429	21.5	-75.3

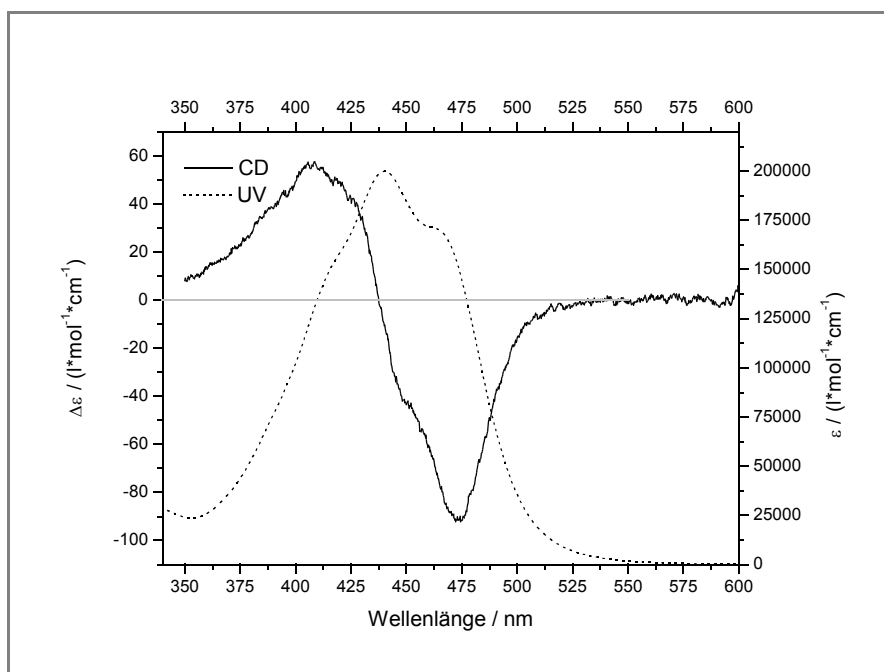


Abb. 133: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diesters **66** in Aceton ( $c = 6.33 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

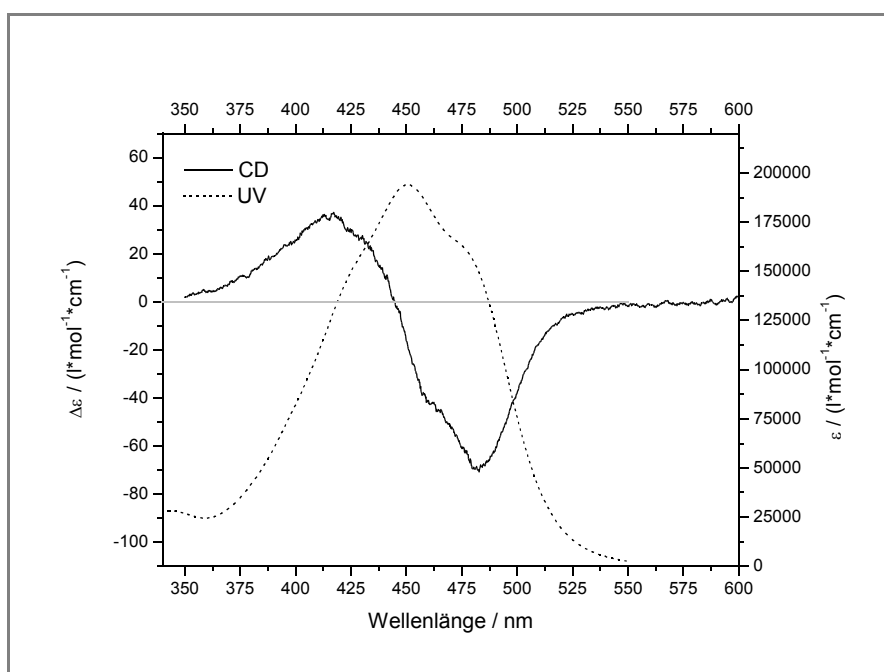


Abb. 134: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diesters **66** in Chloroform ( $c = 7.55 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

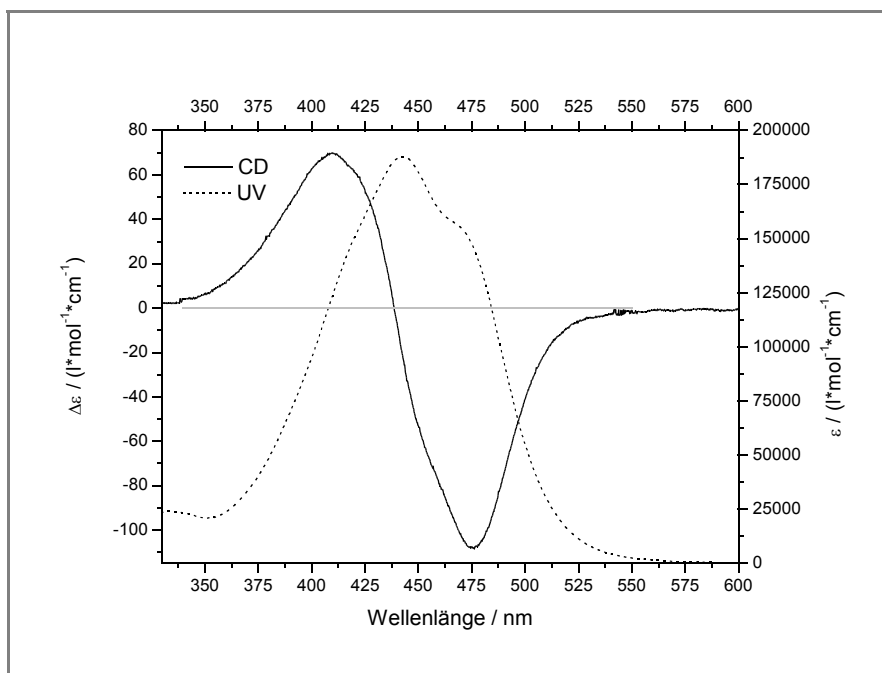


Abb. 135: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diesters **68** in Aceton ( $c = 6.77 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

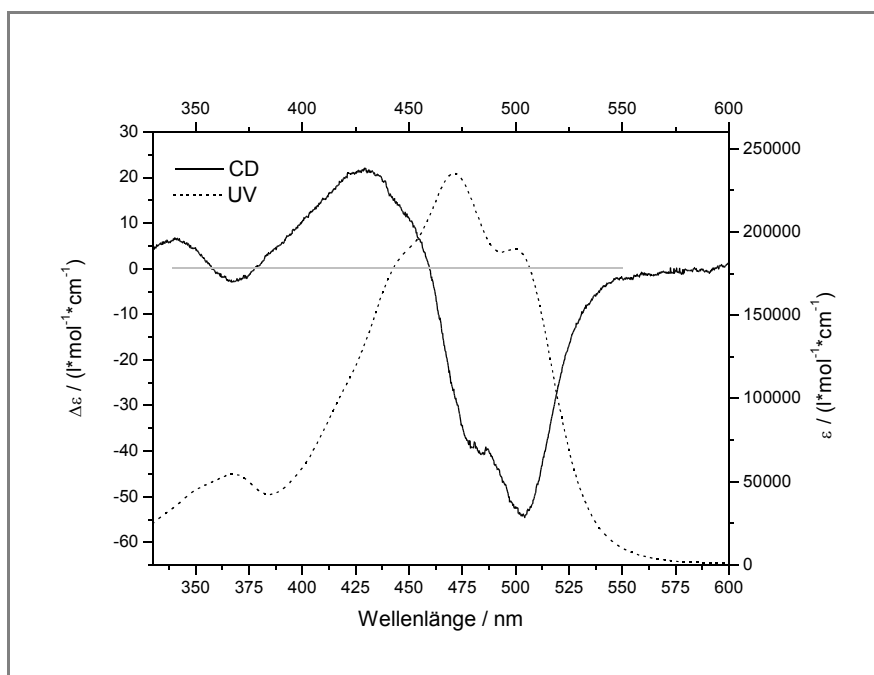
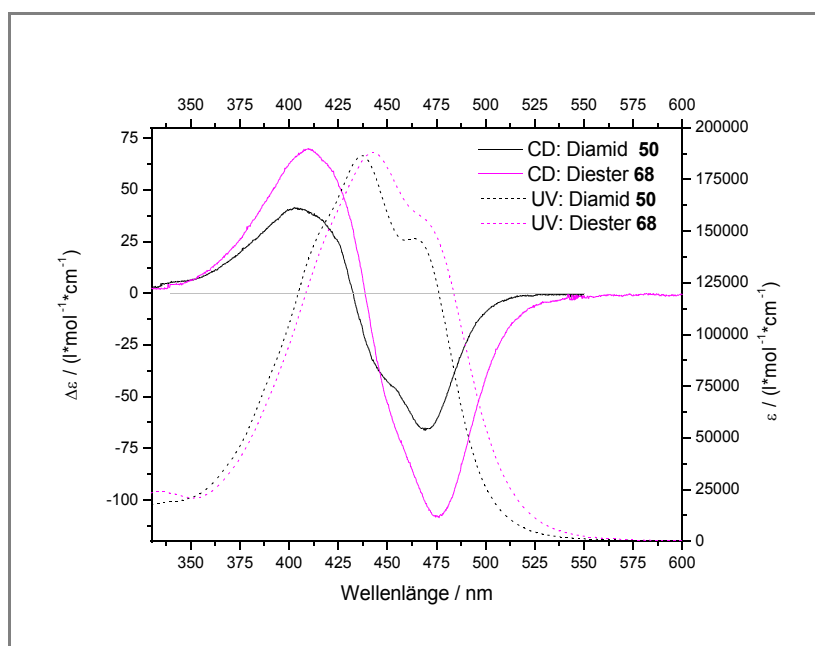


Abb. 136: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diesters **70** in Aceton ( $c = 5.36 \cdot 10^{-5}$  mol/l).



**Abb. 137:** CD- und UV/Vis-Spektren des Diamids **50** ( $c = 5.51 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) und des Diesters **68** ( $c = 6.77 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) in Aceton.

In der *Abb. 137* sind in die Aceton-Spektren des Diamids **50** und des Diesters **68**, beides Derivate der  $C_{30}$ -Säure, einander gegenüber gestellt. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht, daß die Effekte beim Diester wesentlich größer sind als beim Diamid.

In den folgenden Abbildungen (*Abb. 138 - 142*) sind Spektren verschiedener offenkettiger Cystindiamid-Derivate aufgeführt. Im Vergleich zu den bereits besprochenen 1,2-Diaminocyclohexan-Derivaten ist augenfällig, daß die Intensitäten der CD-Effekte hier wesentlich kleiner sind und sich teilweise ähnlich, wie bei dem bereits aufgeführten Monoamid und den Monoestern, im Intensitätsbereich des Grundrauschens befinden.

Wie auch schon bei den bereits besprochenen CD-Spektren sind die Intensitäten der CD-Kurve der Diamide **59** und **60** in Chloroform (*Abb. 138* und *139*) wesentlich geringer als in Aceton (*Abb. 140* und *141*), bei letzterem ist in Chloroform nur ein stärkeres Grundrauschen im Bereich des Absorptionsmaximums zu sehen.

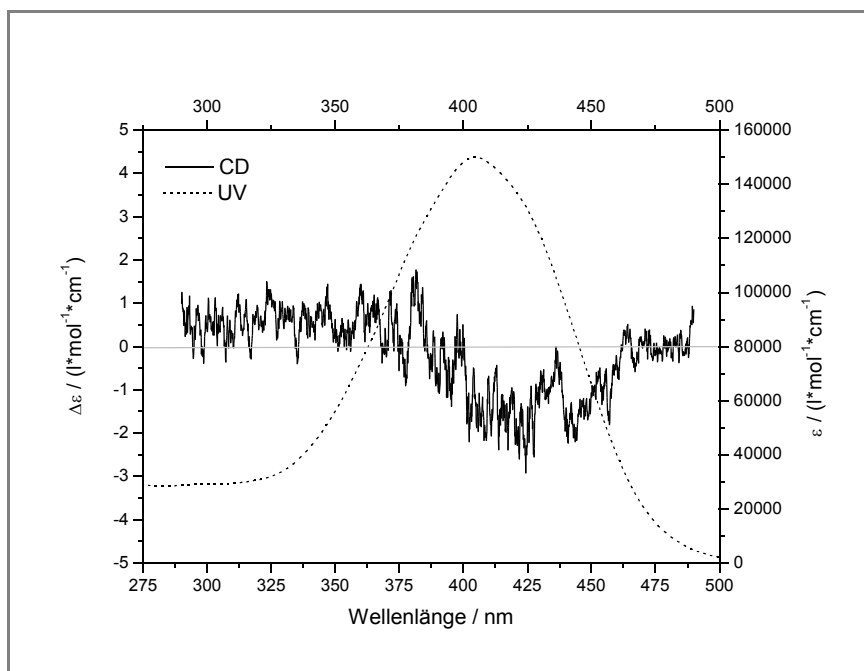


Abb. 138: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **59** ( $c = 1.83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) in Chloroform.

Aber auch die Effekte bei den Diamiden **59**, **60** und **61** die im Lösungsmittel Aceton beobachtet werden, sind wesentlich kleiner als bei den bisher besprochenen Diamiden und Diester. So ist die positive zweite Bande wenig ausgeprägt, und die negative erste Bande endet meist in der Nähe des Absorptionsmaximums.

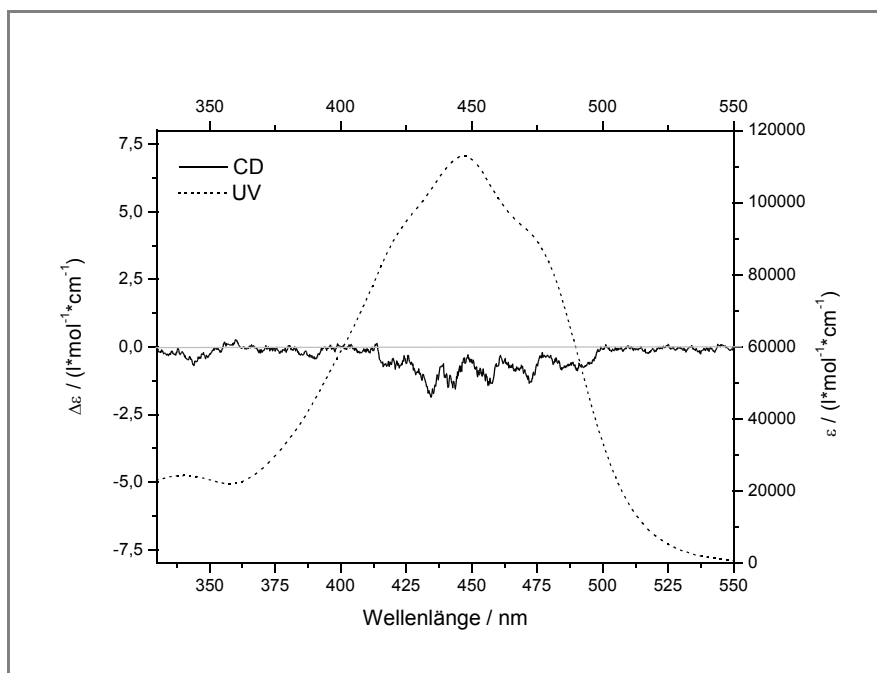


Abb. 139: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **60** ( $c = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) in Chloroform.

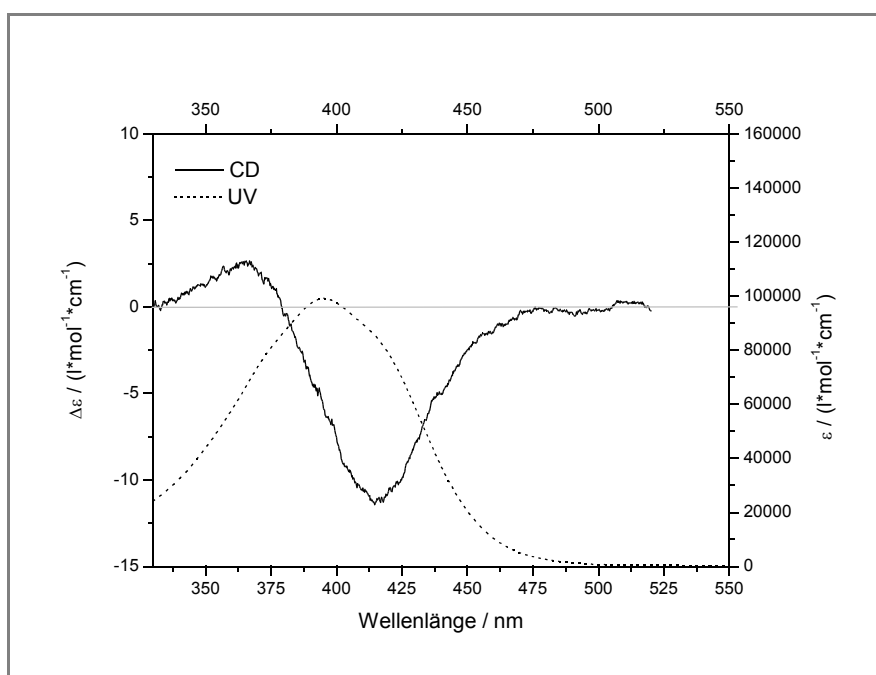


Abb. 140: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **59** ( $c = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) in Aceton.

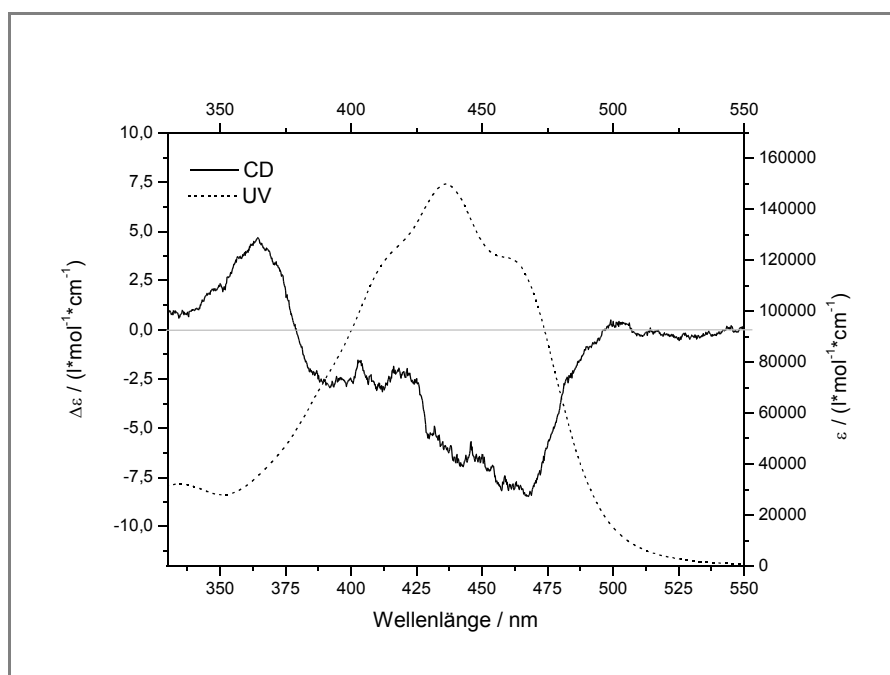


Abb. 141: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **60** ( $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) in Aceton.

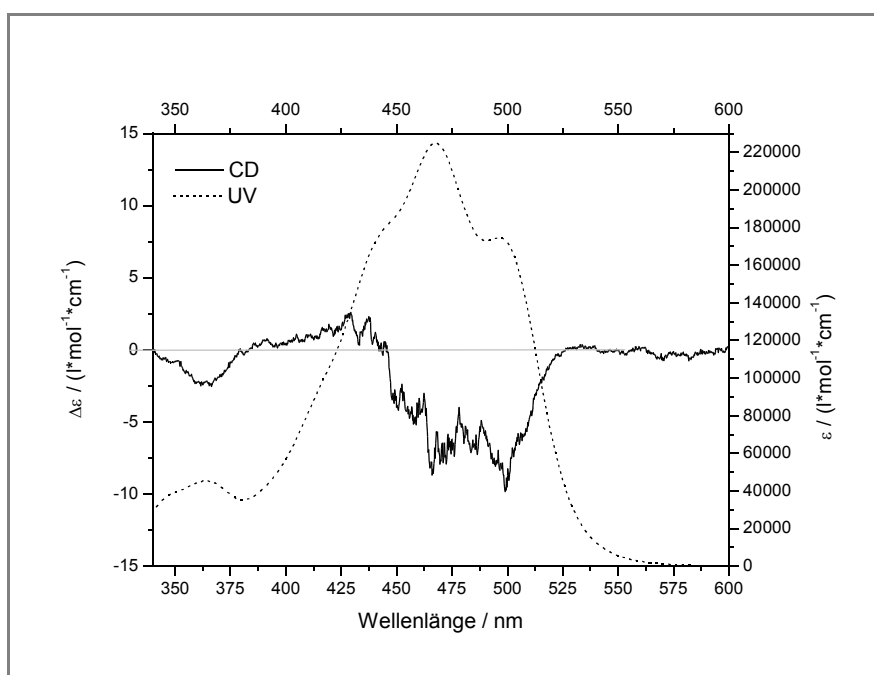


Abb. 142: CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **61** ( $c = 2.61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) in Aceton.

Bei den Diestern **71 - 73**, die als Spacer einen Weinsäuredimethylester besitzen, stehen wieder die bisignaten Cotton-Effekte hervor (Abb. 143 - 145). Besonders augenscheinlich ist, daß diese Effekte bei diesen Derivaten lösemittelunabhängig sind. Sie sind ähnlich groß, wenn man von den Schwankungen, die aber ähnliche Ausmaße im UV/Vis-Spektrum haben, absieht. Diese Schwankungen lassen sich auf Fehler zurückführen, die durch die geringe Einwaagemengen verursacht werden. Die charakteristischen Werte der CD-Kurven aus den Abb. 143 - 145 sind in der Tabelle 43 aufgeführt.

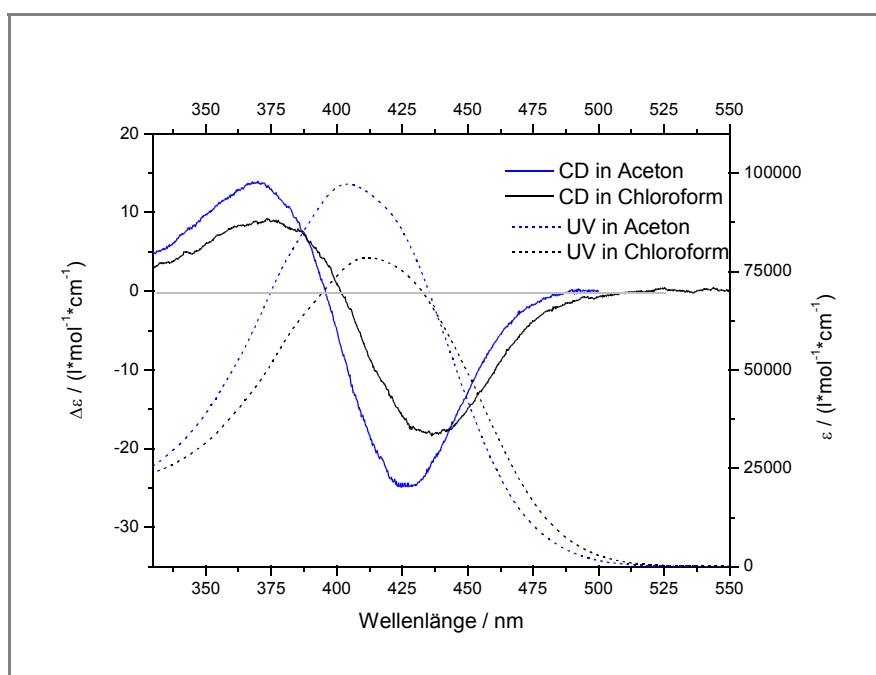
Tabelle 43: Charakteristische Daten der Diester **71 - 73** aus den CD-Spektren der Abb. 143 - 145.

Verbindung	Lösungsmittel (Nulldurchgang / nm)	Lage des Minimums / nm	$\Delta\epsilon$ des Minimums / $l(\text{mol} \cdot \text{cm})$	Lage des Maximums / nm	$\Delta\epsilon$ des Maximums / $l(\text{mol} \cdot \text{cm})$	$A_{CD} /$ $l(\text{mol} \cdot \text{cm})$
<b>71</b>	Aceton (395)	426	-24.4	370	14.0	-38.4
<b>71</b>	Chloroform (402)	434	-18.0	373	9.2	-27.2
<b>72</b>	Aceton (435)	472	-40.2	410	21.5	-61.7

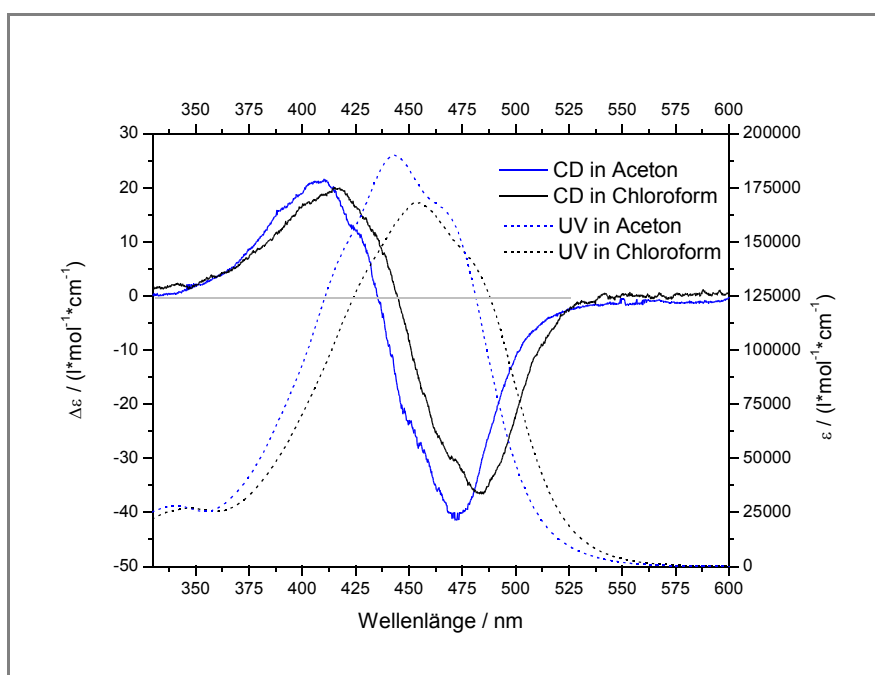


## Hauptteil

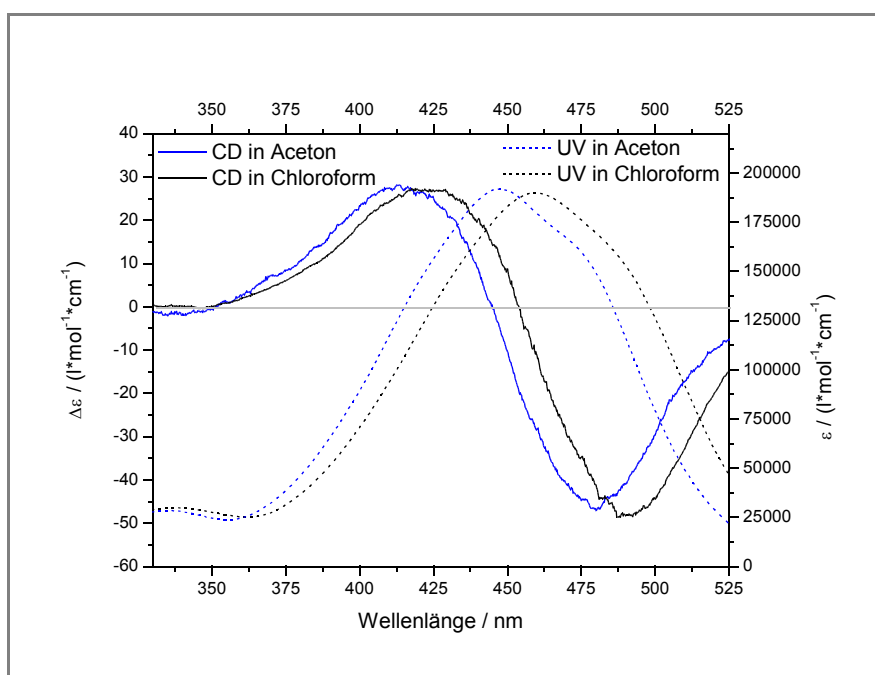
<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> ( <i>Nulldurchgang / nm</i> )	<i>Lage des Minimums / nm</i>	<i><math>\Delta\varepsilon</math> des Minimums / <math>l(\text{mol}^*\text{cm})</math></i>	<i>Lage des Maximums / nm</i>	<i><math>\Delta\varepsilon</math> des Maximums / <math>l(\text{mol}^*\text{cm})</math></i>	<i><math>A_{CD} / l(\text{mol}^*\text{cm})</math></i>
72	Chloroform (445)	485	-36.5	415	20.0	-56.5
73	Aceton (445)	480	-47.0	413	28.2	-75.2
73	Chloroform (454)	491	-48.1	422	27.1	-75.2



**Abb. 143:** CD- und UV/Vis-Spektren des Diesters 71 in Aceton ( $c = 1.35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) und in Chloroform ( $c = 1.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).



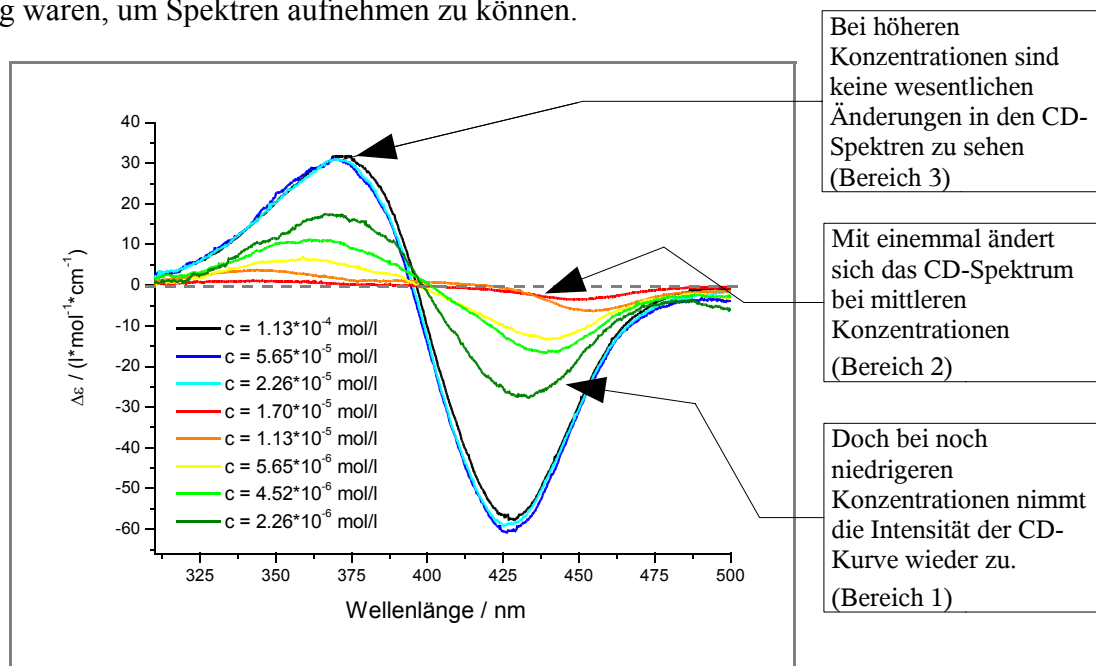
**Abb. 144:** CD- und UV/Vis-Spektren des Diesters **72** in Aceton ( $c = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) und in Chloroform ( $c = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).



**Abb. 145:** CD- und UV/Vis-Spektren des Diesters **73** in Aceton ( $c = 6.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) und in Chloroform ( $c = 2.88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

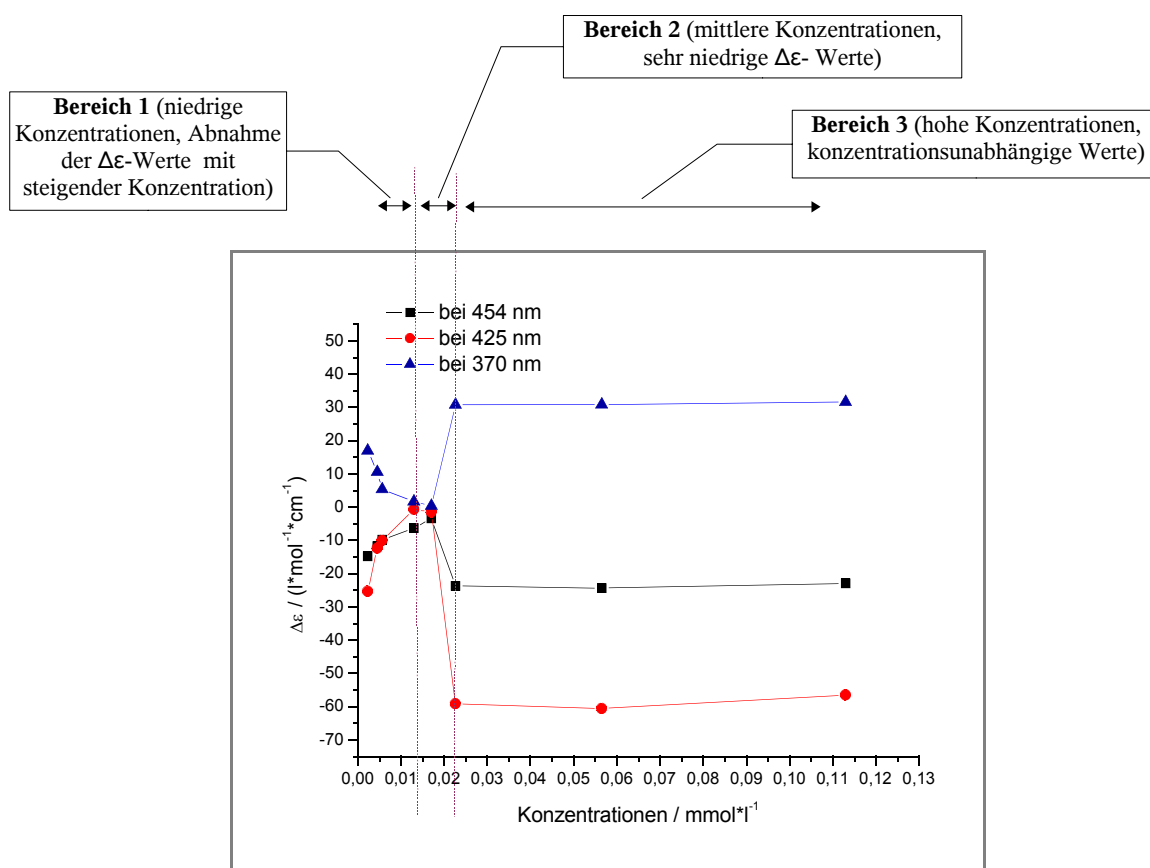
### 3.4.1.2.2. Untersuchungen der CD-Spektren einiger verschiedener Modellsysteme auf Konzentrationsabhängigkeit

Die Konzentrationen der bisher betrachteten Substanzen schwanken im Bereich zwischen  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  mol/l, daher wurde auch hier wie schon bei den UV/Vis-Spektren anhand einiger ausgewählter Verbindungen die Konzentrationsabhängigkeit der CD-Spektren überprüft. Dazu wurden die Lösungen, geeigneter chiraler Verbindungen, direkt im Anschluß an die Aufnahmen der UV/Vis-Spektren CD-spektroskopisch untersucht. Aus *Abb. 146* wird ersichtlich, daß die CD-Spektren des Diamids **48** nicht im gesamten Meßbereich konzentrationsunabhängig sind. Bei hohen Konzentrationen, in diesem Beispiel zwischen  $1.13 \cdot 10^{-4}$  -  $2.26 \cdot 10^{-5}$  mol/l sind die CD-Spektren (schwarz und blau) im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob die Intensitäten dann langsam mit geringerer Konzentration abnehmen, doch dies ist nicht der Fall. Vielmehr ist zu beobachten, daß bei der nächst niedrigeren Konzentration hier  $1.70 \cdot 10^{-5}$  mol/l die Intensität (rote Kurve) schlagartig abnimmt und die Extrema weiter auseinander liegen. Bei noch niedrigeren Konzentrationen nehmen die Intensitäten der CD-Effekte wieder zu. Ihr Aussehen nähert sich wieder an das Aussehen der CD-Spektren bei hohen Konzentrationen an, ob es wirklich die Gestalt wie bei hohen Konzentrationen annimmt konnte aus meßtechnischen Bedingungen nicht untersucht werden, da die Konzentrationen für die vorhandenen Küvetten zu gering waren, um Spektren aufnehmen zu können.



**Abb. 146:** CD-Kurven des Diamids **48** in Chloroform verschiedener Konzentrationen.

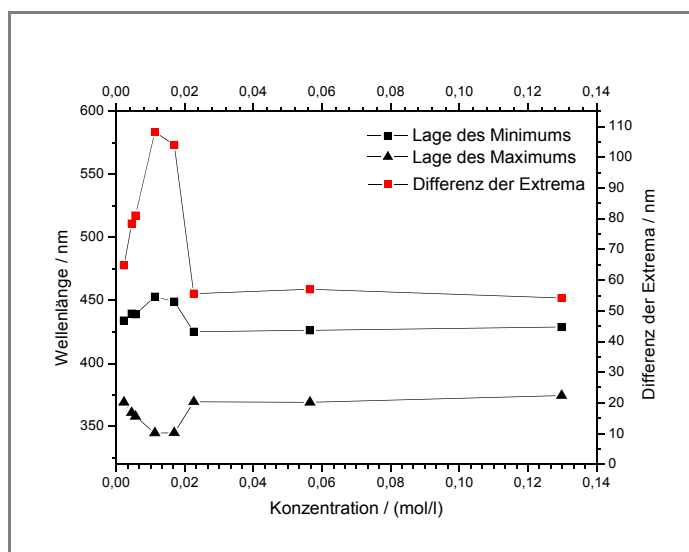
## Hauptteil



**Abb. 147:** Auftragung der differentiellen dichroitischen Absorption bei verschiedenen Wellenlängen gegen die Konzentration, der Chloroform Lösungen des Diamids **48** aus Abb. 146.

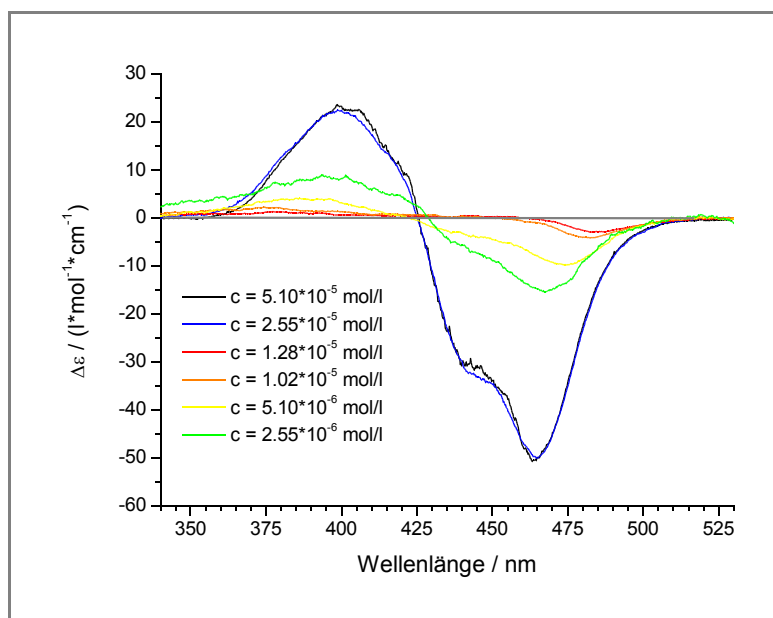
Deutlicher wird diese Konzentrationsabhängigkeit, wenn man die differentielle dichroitische Absorption ( $\Delta\varepsilon$ ) bei bestimmten Wellenlängen gegen die Konzentration aufträgt. Dies ist für die Wellenlänge 454 nm im langwelligen Flankenbereich und für die Wellenlängen 425 nm und 370 nm, wo bei hohen Konzentrationen die Extrema liegen, in Abb. 147 wiedergegeben. Bei hohen Konzentrationen ( $> 0.2$  mmol/l) wird in allen drei Kurvenverläufen eine Gerade mit einer Steigung von annähernd Null beobachtet (**Bereich 3**). Zu niedrigeren Konzentrationen nähern sich die Werte der differentielle dichroitische Absorption ( $\Delta\varepsilon$ ) schlagartig der Null (**Bereich 2**). Erst bei noch niedrigeren Konzentrationen steigen die Beträge der differentielle dichroitische Absorption wieder an (**Bereich 1**), dadurch ergeben sich bei dieser Auftragung im Bereich niedriger und mittlerer Konzentrationen Extrema, deren differentiellen dichroitischen Absorptionen sehr klein sind. Aus Abb. 148 wird ersichtlich, daß sich auch die Lage der Extrema verschiebt. Bei hohen Konzentrationen ist die Lage der Extrema noch konstant, dann verschieben sich diese ab einer bestimmten Konzentration so, daß die Differenz größer wird und zu noch kleineren Konzentrationen nimmt die Differenz

## Hauptteil



**Abb. 148:** Auftragung der Lage der Extrema und deren Differenz gegen die Konzentration (Diamid **48** in Chloroform).

wieder ab. Das entsprechende Monoamid **47** zeigt in Chloroform im gemessenen Konzentrationsbereich keine Signale und damit auch keine Veränderung. Wegen der sehr schlechten Löslichkeit des Diamids **48** in Aceton wurde auch keine Vergleichsmessung der Verbindung **47** in Aceton durchgeführt.



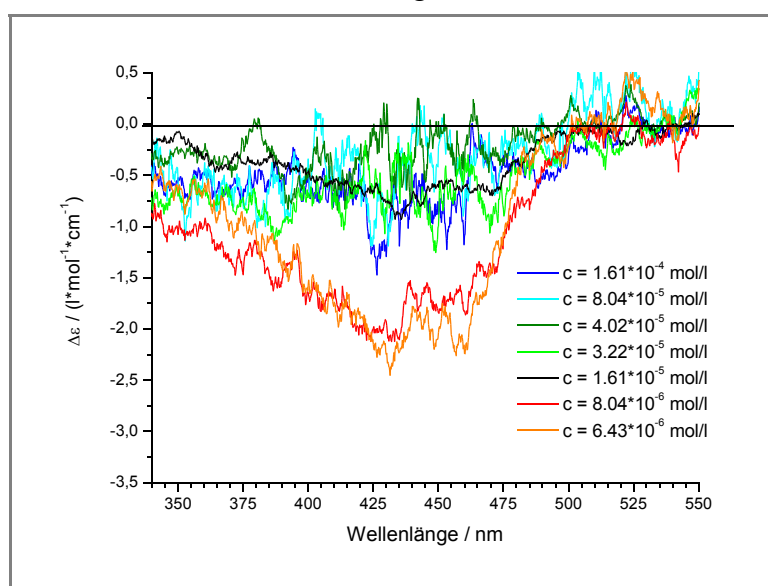
**Abb. 149:** CD-Kurven des Diamids **12** in Aceton verschiedener Konzentrationen.

Das gleiche Phänomen fällt bei den Spektren, gemessen in Aceton, des längerkettigen Diamids **12** auf (Abb. 149). Auch hier haben die Absorptionsbanden der konzentrierten Lösungen die gleiche Intensität und die gleiche Struktur. Zu niedrigeren Konzentrationen hin

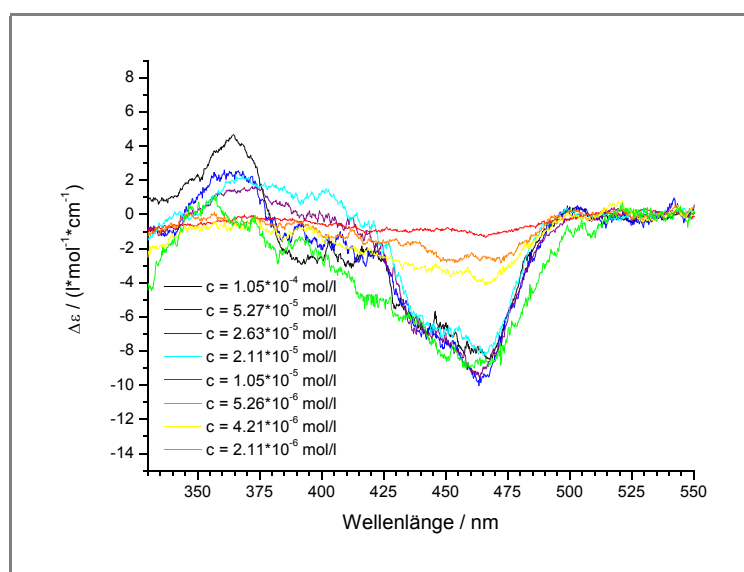
## Hauptteil

nimmt die Intensität der Banden schlagartig ab und die Extrema wandern weiter auseinander. Bei noch niedrigeren Konzentrationen werden die Banden wieder stärker und ihre Lage nähert sich der Bandenlage bei hohen Konzentrationen an.

Im Fall des Monoamids **46** wird erst bei sehr niedrigen Konzentrationen ein Cotton-Effekt sichtbar, die sich im hier meßbaren Bereich zu noch niedrigeren Konzentrationen hin nicht mehr verändert. Alle Werte der differentiellen dichroitischen Absorption, der gemessenen Konzentrationen, sind sehr klein und durch das Untergrundrauschen stark gestört, so daß eine Auftragung wie in *Abb. 147* für **48** hier nicht möglich ist.



*Abb. 150: CD-Kurven des Monoamids 46 in Aceton verschiedener Konzentrationen.*



*Abb. 151: CD-Kurven des Diamids 60 in Aceton verschiedener Konzentrationen (dagegen wird in Chloroform nur erhöhtes Grundrauschen beobachtet).*

## Hauptteil

Die CD-Spektren des offenkettigen Diamids **60** zeigen bei der Konzentrationsmeßreihe in Aceton ähnliche Tendenzen wie die Diamide **48** und **12**. Dagegen konnte in der Chloroform Meßreihe ein solcher Effekt nicht beobachtet werden, hier wurden nur verstärktes Rauschen unterhalb der UV/Vis-Absorptionsbande beobachtet, die sich nicht in Abhängigkeit mit der Konzentration verändert.

In den CD-Spektren der Aceton- und Chloroform-Meßreihe treten wieder deutlich konzentrationsabhängige Effekte auf (Abb. 152 - 153), die mit denen der untersuchten Diamide übereinstimmen.

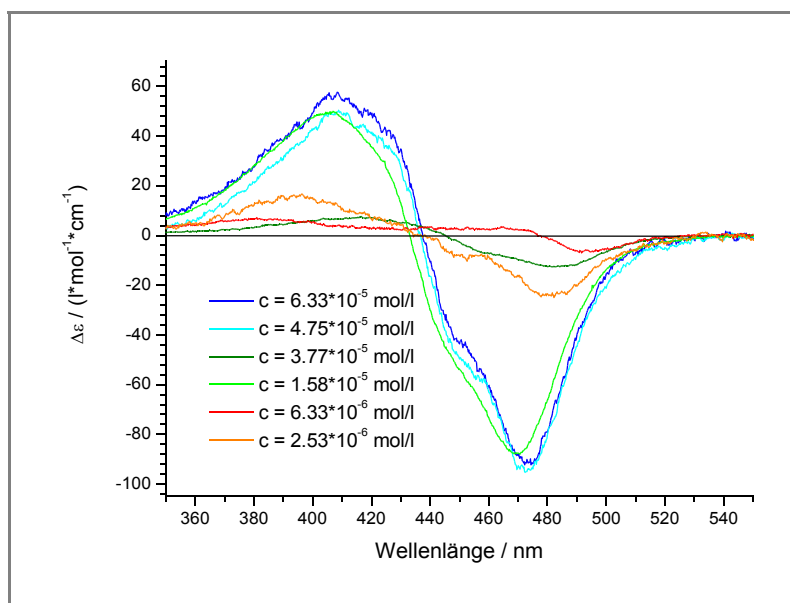


Abb. 152: CD-Kurven des Diesters **66** in Aceton verschiedener Konzentrationen.

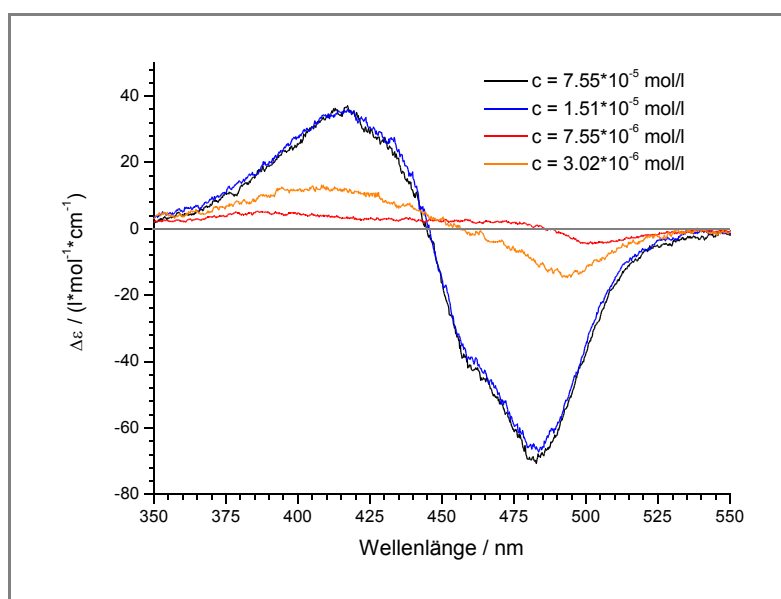


Abb. 153: CD-Kurven des Diesters **66** in Chloroform verschiedener Konzentrationen.

Dagegen sieht man in den CD-Spektren der Aceton-Meßreihe des analogen Monoesters **63** nur bei der niedrigsten Konzentration einen ausgeprägteren Cotton-Effekt, ähnlich wie bei den Spektren des Monoamids **46**.

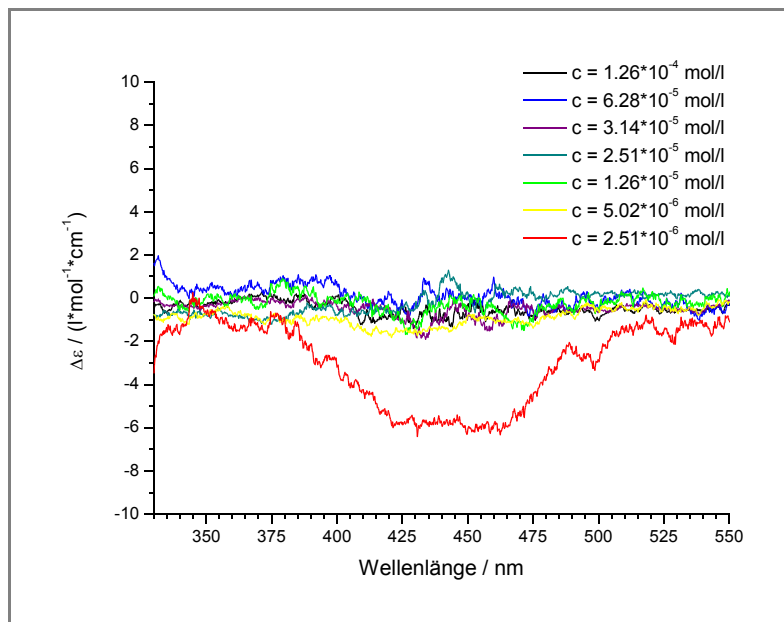


Abb. 154: CD-Kurven des Monoesters **63** in Aceton verschiedener Konzentrationen.

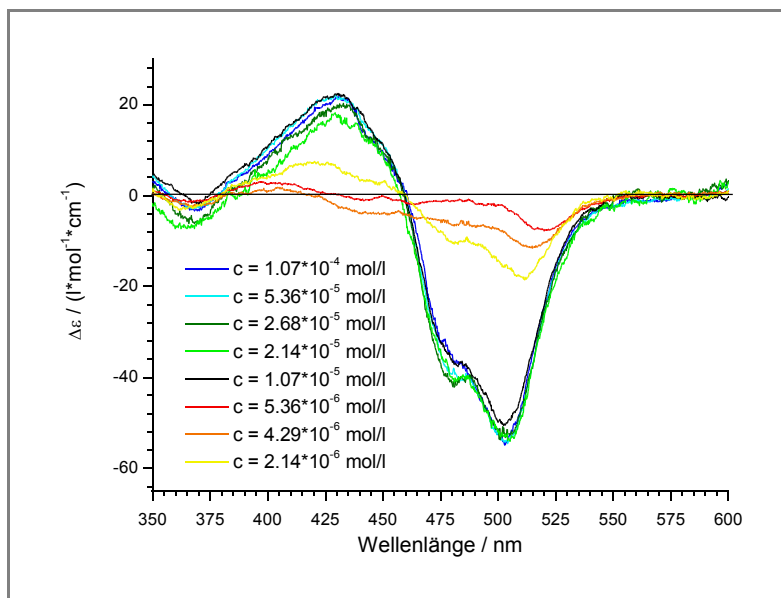


Abb. 155: CD-Kurven des Diester **70** in Aceton verschiedener Konzentrationen.



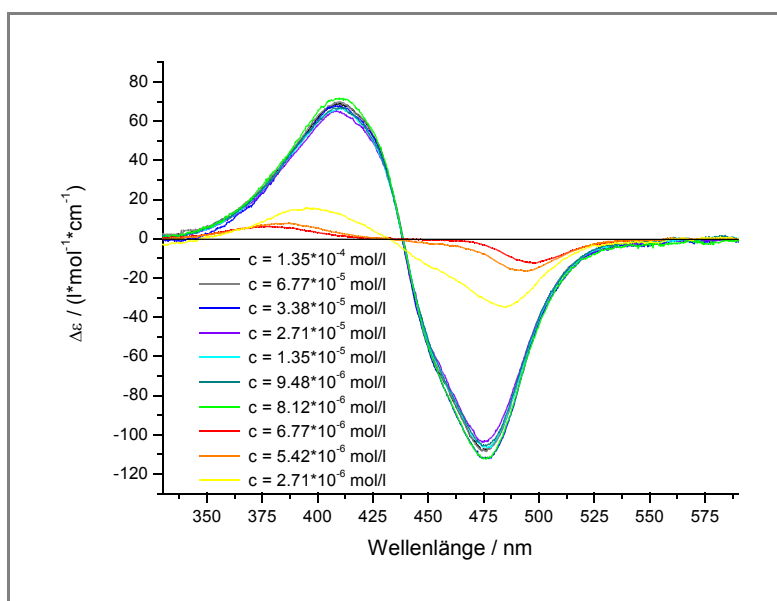


Abb. 156: CD-Kurven des Diester **68** in Aceton verschiedener Konzentrationen.

Auch von den strukturgleichen längerkettigen Diesterderivaten **70** und **68** wurden konzentrationsabhängige Meßreihen in Aceton durchgeführt. Wie erwartet ändert sich in den CD-Spektren im Bereich hoher Konzentrationen nichts. Erst hin zu niedrigeren Konzentrationen treten wieder drastische Veränderungen auf. Für den Diester **68** ist die Ver-

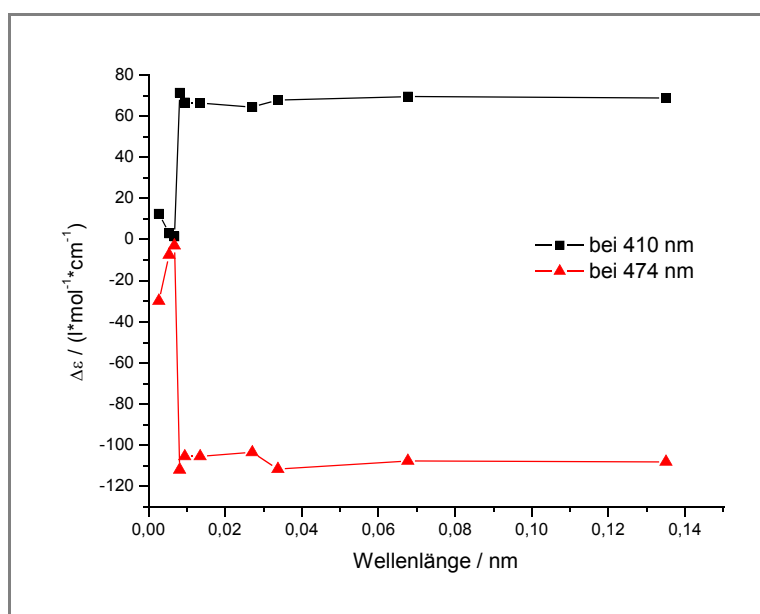
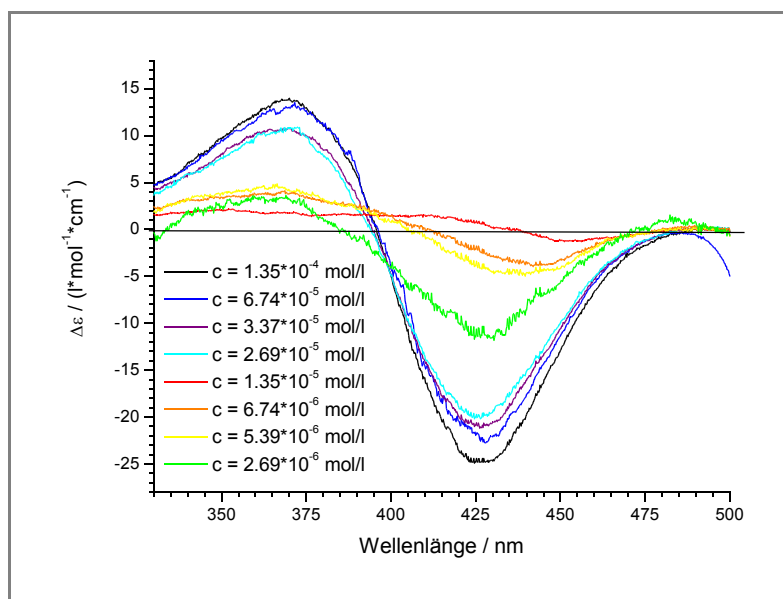
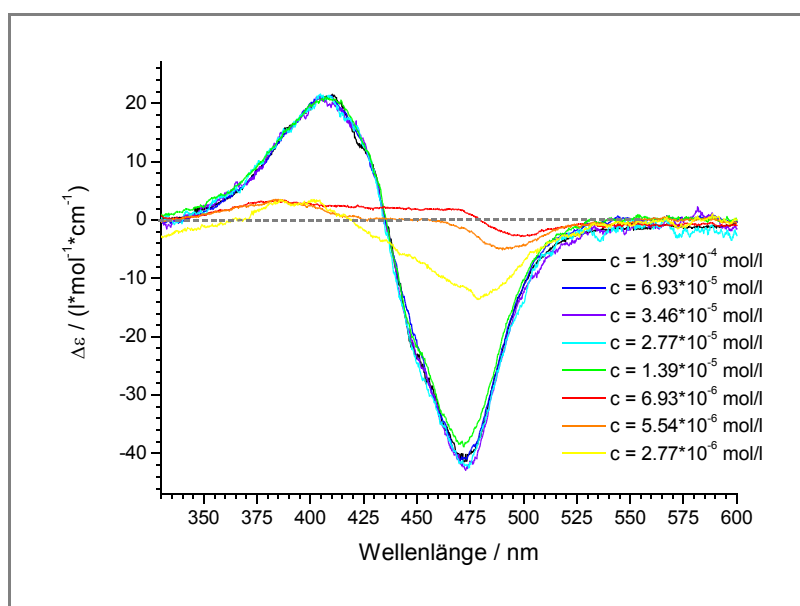


Abb. 157: Auftragung der differentiellen dichroitischen Absorption bei verschiedenen Wellenlängen gegen die Konzentration, der Aceton Lösungen des Diester **68** aus Abb. 156.

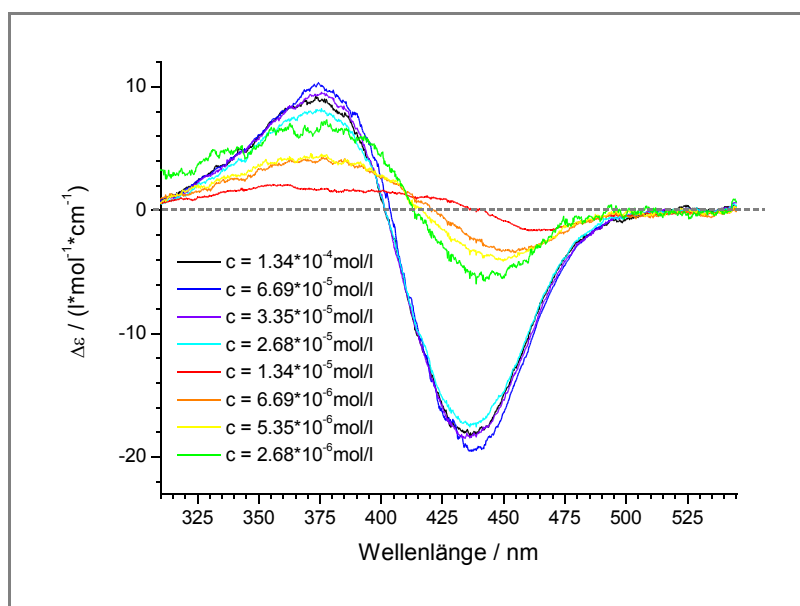
änderung nochmals durch eine Auftragung der differentiellen dichroitischen Absorption gegen die Konzentration bei den Wellenlängen 410 nm und 474 nm in *Abb. 157* verdeutlicht. Auch die *Dimere* der Weinsäureester **71** und **72** zeigen diese konzentrationsabhängigen Effekte. Die CD-Spektren des Diesters **71** der Aceton- und Chloroform-Meßreihen sind in den *Abb. 160 - 158* und die CD-Spektren des Diesters **72** der Aceton-Meßreihe in *Abb. 159* wiedergegeben.



*Abb. 158: CD-Kurven des Diester 71 in Aceton verschiedener Konzentrationen.*



*Abb. 159: CD-Kurven des Diester 72 in Aceton verschiedener Konzentrationen.*



**Abb. 160:** CD-Kurven des Diester **71** in Chloroform verschiedener Konzentrationen.

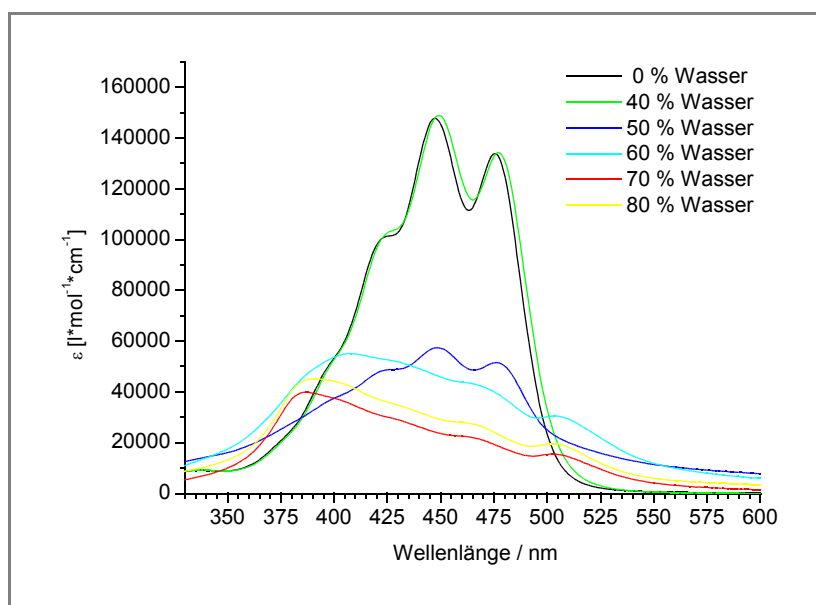
Alle untersuchten Konzentrationsreihen der *Dimere*, sowohl in reinem Aceton als auch in reinem Chloroform, zeigen bis zu einer maximalen Grenzkonzentration ausgeprägte, konzentrationsabhängige Effekte. Dagegen zeigen die untersuchten *Monomere* nur geringe Effekte im Lösungsmittel Aceton.

### 3.4.1.3. UV/Vis und CD-spektroskopische Untersuchungen der Carotenoid-Aggregation in Wasser/Aceton-Gemischen und in Lipid-Doppelschichten

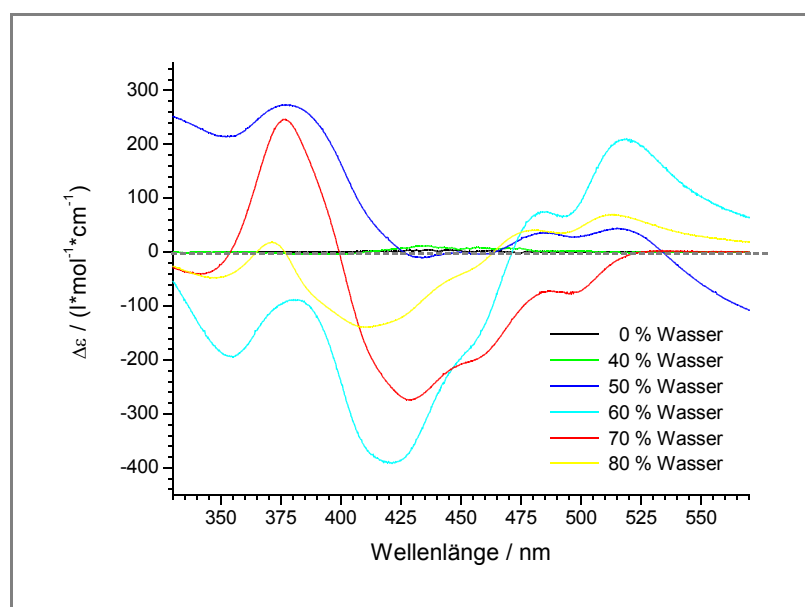
Es gibt, wie bereits erwähnt, eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich mit der Carotenoid-Aggregation in Wasser/Aceton- und Wasser/Ethanol-Lösemittelgemischen beschäftigt haben (Kapitel 3.3.1 und 3.3.4). Ab einem bestimmten Wassergehalt werden im UV/Vis-Spektrum Verschiebungen des Absorptionsmaximums beobachtet, welche je nach Aggregationstyp zu längeren oder zu kürzeren Wellenlängen hin erfolgt. Im Falle von chiralen Carotenoiden lassen sich dann im CD-Spektrum, abweichend von herkömmlichen CD-Spektren chiraler Carotenoide, sehr intensive Banden beobachten. Normalerweise zeigen Carotenoide nur kleine Effekte im CD-Spektrum, da es sich bei den meisten Carotenoiden nur um chiral gestörte Chromophore handelt. So zeigt das chirale Carotenoid Lutein **6** (*3R,3R',6R'-β,ε-Carotin-3,3'-diol*), welches auch von anderen Arbeitsgruppen (TAKAGI<sup>[102]</sup> und ZSILA<sup>[97]</sup>)

## Hauptteil

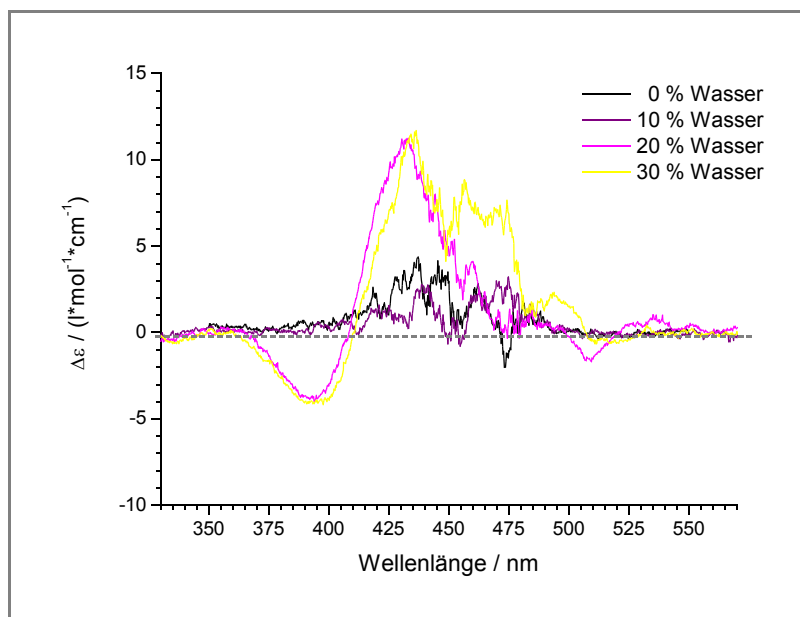
untersucht wurde, bei Anwendung dieser Aggregationsmethode bei großen Wasserkonzentrationen extrem starke Veränderungen, während es in niedrigen Wasserkonzentrationen kaum Unterschiede zu den Spektren in reinen Aceton gibt (Abb. 161 - 162).



**Abb. 161:** UV/Vis-Spektren des Luteins 6 in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen  
( $c = 1.88 \cdot 10^{-5} mol/l$ ).



**Abb. 162:** CD-Spektren des Luteins 6 in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen  
( $c = 1.88 \cdot 10^{-5} mol/l$ ).



**Abb. 163:** CD-Spektren des Luteins **6** bei verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen im Bereich kleiner CD-Effekte ( $c = 1.88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

Im UV/Vis-Spektrum des Luteins **6** werden, wie bei TAKAGI<sup>[102]</sup>, bis zu einer Konzentration von 40 % Wasser kaum Veränderungen gegenüber dem Kurvenverlauf in reinem Aceton beobachtet, so daß man hier von dem „*Monomeren*“-Spektrum<sup>[m]</sup> spricht. Erst bei einer Konzentration ab 50 % Wasser treten massive Veränderungen im Kurvenverlauf auf, die Intensität der Absorptionsbande nimmt um mehr als die Hälfte ab, der Extinktionskoeffizient sinkt im Bereich der Absorptionsflanken langsamer und geht im gemessenen Bereich nicht wieder auf Null. Letzteres Verhalten kann u.a. auf Lichtstreuung an relativ großen Aggregaten zurückgeführt werden. Bei noch höherem Wassergehalt verschwindet der typische Carotenoiddreizack und es wird ein Absorptionsmaximum bei 391 nm beobachtet, welches hypsochrom gegenüber dem *Monomeren*-Spektrum verschoben ist und zusätzlich taucht hier eine kleinere Absorptionsbande auf, die bathochrom verschoben ist. Bei noch höheren Wassergehalten nimmt die Intensität nur weiter ab, die Struktur des Kurvenverlaufs bleibt erhalten. Bei hohen Wasserkonzentrationen bildet sich entweder ein Gleichgewicht zwischen J- und H-Aggregaten aus und/oder es entstehen zum Teil gescherte Aggregate. Gleichzeitig beobachtet man bei hohem Acetongehalt nur sehr kleine Effekte im CD-Spektrum, während bei niedrigem Acetonanteil sehr viel stärkere Effekte auftreten (*Abb. 162 - 163*). Das es sich hier aller Voraussicht nach um verschiedene Aggregatstrukturen

<sup>[m]</sup> Monomer bezogen auf die Moleküle

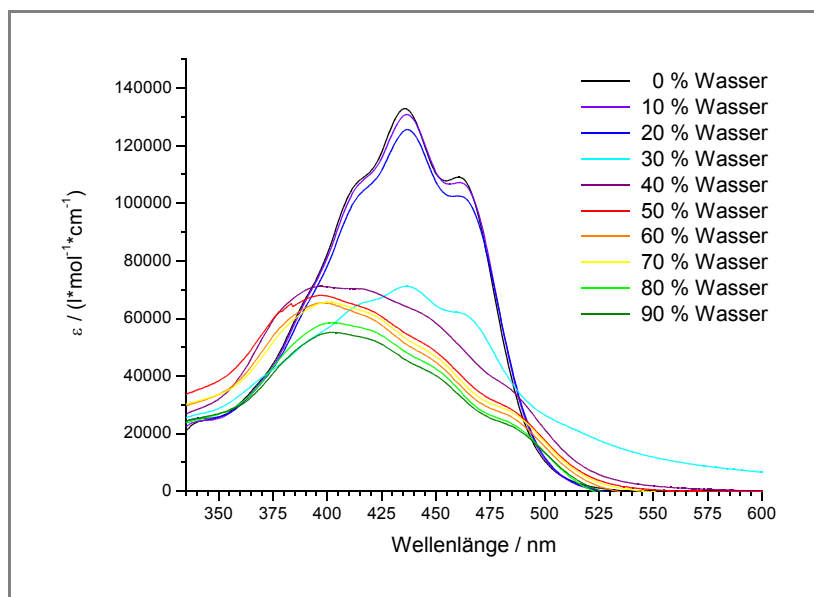
handelt, spiegeln auch die CD-Spektren höherer Wasserkonzentrationen wieder, da die Kurvenverläufe sehr komplex sind und sich stark voneinander unterscheiden.

Zur Bestimmung des Aggregationsverhalten in Aceton/Wasser-Gemischen wurden im Rahmen dieser Arbeit die Substanzen in Aceton gelöst, so daß ihre Konzentration um  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  mol/l liegt. Von dieser konzentrierten Stammlösung wird 1 ml in 9 ml des entsprechenden Aceton/Wasser-Gemisches gebracht. Dabei wird sukzessive der Anteil an Wasser (bidest.) in 10 % Schritten erhöht. Die so erhaltenen Lösungen liegen dann im Konzentrationsbereich um  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mol/l und werden in den meisten Fällen, sofern keine zeitabhängigen Untersuchungen durchgeführt wurden, frühestens eine Stunde nach Zugabe des Carotenoids UV/Vis- und gegebenenfalls CD-spektroskopisch untersucht.

Die Untersuchung des Aggregationsverhaltens an dem Diamid **12** in Wasser/Aceton-Gemischen wurde im UV/Vis auch zeitlich verfolgt. So wurden innerhalb der ersten Stunde, beginnend fünf Minuten nach dem Ansatz der Probe, zehn UV/Vis-Spektren aufgenommen. Zu Beginn der Messungen nahmen die Intensitäten zum Teil noch stark ab. Doch nach knapp einer Stunde bleiben diese nahezu konstant, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Aggregate sich während der Messung des UV/Vis-Spektrums und dem anschließenden CD-Spektrum in einem Gleichgewicht befinden und angenommen werden kann, daß sich die aufgenommenen Spektren innerhalb der nächsten Stunden nicht mehr markant ändern. Nach einigen Stunden können durch Zersetzung wieder geringfügige Änderungen beobachtet werden.

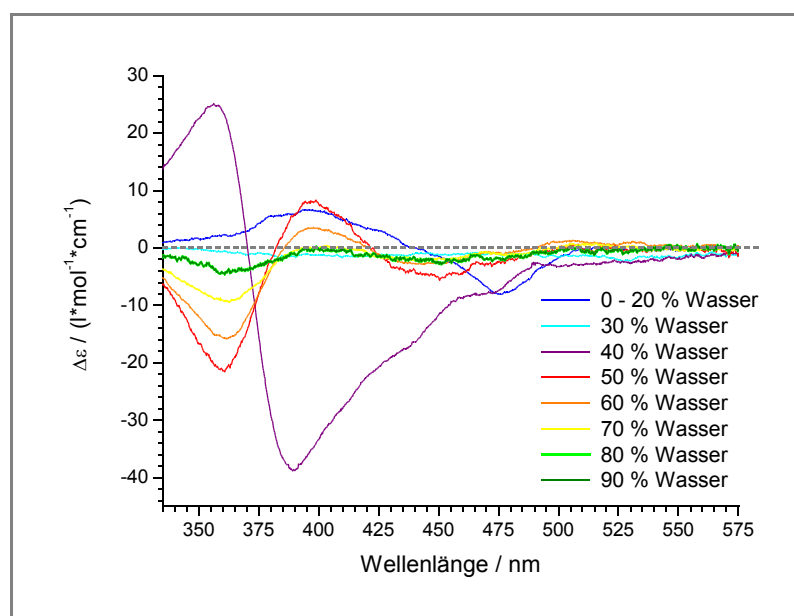
In *Abb. 164* sind die UV/Vis-Spektren des Diamids **12** in Aceton/Wasser-Gemischen unterschiedlicher Wasserkonzentrationen der jeweils letzten Messung (nach einer Stunde) abgebildet. Bei geringen Wasserkonzentrationen bis zu 20 % fällt auf, daß sich in den Kurvenverläufen außer einer geringen Intensitätsabnahme wenig ändert. Erst ab einer Konzentration von 30 % treten signifikante Veränderungen auf. Der Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximum nimmt etwa auf die Hälfte ab. Im langwelligen Bereich der Messung nimmt der Kurvenverlauf nicht mehr bis auf die Nulllinie ab. Dieser Effekt ist vermutlich wieder darauf zurückzuführen, daß eine Streuung an größeren Aggregaten stattfindet. Bei Anteilen von mehr als 30 % Wasser verschwindet die Dreizackstruktur nahezu, die Extinktionskoeffizienten bleiben gering und die Absorptionsmaxima sind gegenüber dem Molekülspektrum hypsochrom verschoben. Die Extinktionskoeffizienten nehmen mit Erhöhung des Wasseranteiles kontinuierlich ab und die Absorptionsmaxima verschieben sich ein wenig zu größeren Wellenlängen hin.

## Hauptteil



**Abb. 164:** UV/Vis-Spektren des Diamids **12** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 5.10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

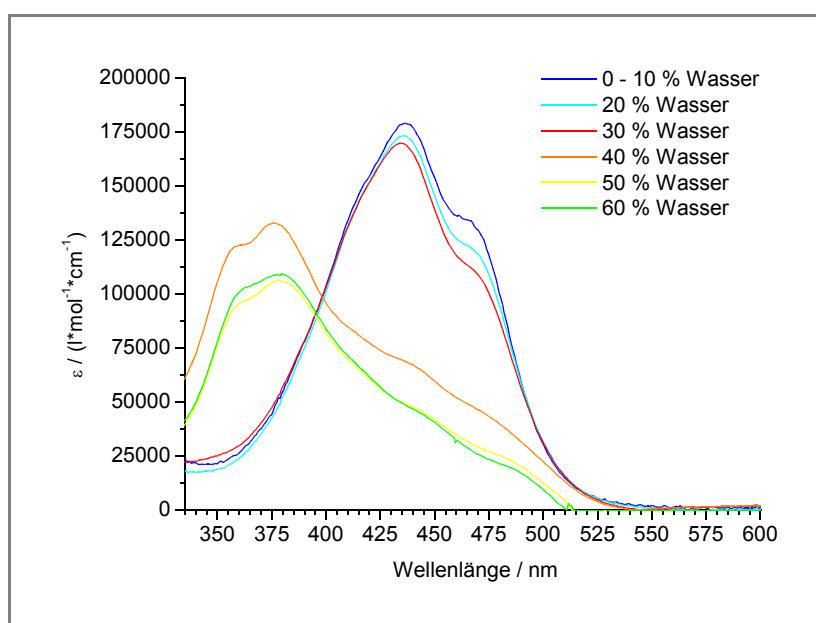
Bei geringen Wasseranteilen bis zu 20 % werden in den CD-Spektren nur die bereits bei den konzentrationsabhängigen Spektren beobachteten bisignaten Cotton-Effekte beobachtet, die



**Abb. 165:** CD-Spektren des Diamids **12** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 5.10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ).

hier im Konzentrationsbereich **1** liegen. Bei einem Wasseranteil von 30 % verschwinden diese bisignaten Cotton-Effekte und es ist kein Effekt mehr im CD-Spektrum sichtbar.

Dagegen wird bei einem Wasseranteil von 40 % wieder ein sehr ausgeprägter bisignater Kurvenverlauf sichtbar, dessen Nulldurchgang in der Nähe des Absorptionsmaximums liegt. Es handelt sich bei dieser Wasserkonzentration um einen negatives Couplet (die Extrema liegen bei 389 nm ( $\Delta\epsilon$ : -38.8 l/(mol\*cm)) und 356 nm ( $\Delta\epsilon$ : 25.1 l/(mol\*cm))), was den Rückschluß zuläßt, daß die Aggregate eine links helicale Überstruktur besitzen. Wird der Wasseranteil auf 50 % erhöht, tritt im Kurvenverlauf des CD-Spektrums ein Vorzeichenwechsel ein, anstelle des negativen Couplets taucht ein positives Couplet auf mit geringer Größe auf (die Extrema liegen bei 399 nm ( $\Delta\epsilon$ : 8.3 l/(mol\*cm)) und 361 nm ( $\Delta\epsilon$ : -21.5 l/(mol\*cm))). Die nun gebildeten Aggregate scheinen eine rechts helicale Struktur zu besitzen. Die Größe der CD-Effekte nimmt bei sukzessiver Erhöhung des Wasseranteils ab, dabei tritt aber kein erneuter Vorzeichenwechsel ein.

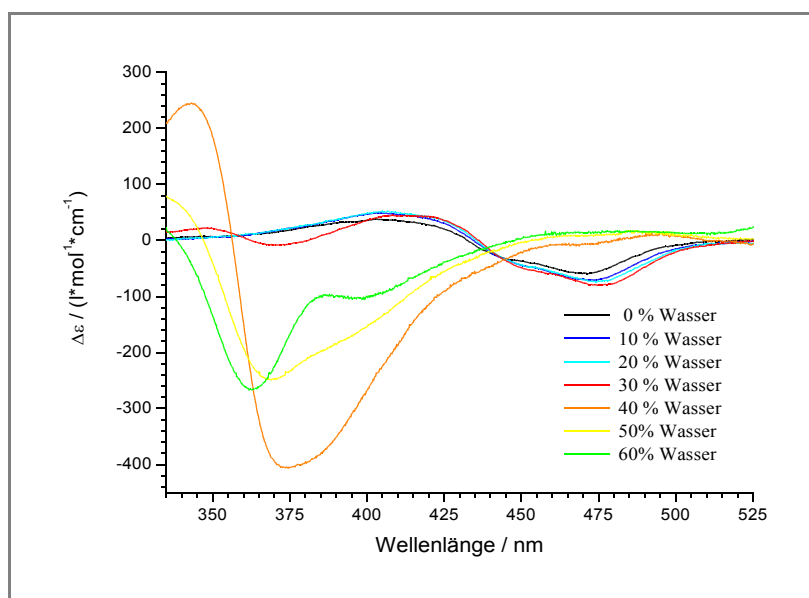


**Abb. 166:** UV/Vis-Spektren des Diamids **50** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

Wenn die Spektren des strukturell ähnlichen Diamids **50** betrachtet werden, so fällt auf, daß sie sich nur teilweise denen des Diamids **12** ähneln. Die Extinktionen im UV/Vis-Spektrum nehmen auch bei einem Wasseranteil von 0 % bis 30 % langsam ab. Ein Kurvenverlauf wie bei 30 % Wasser im UV/Vis-Spektrum des Diamids **12**, wo die Extinktion um ca. die Hälfte abnimmt aber die Schwingungsfeinstruktur noch erhalten ist, wird bei den gemessenen Wasserkonzentrationen beim Diamid **50** nicht beobachtet. Dagegen tritt bei der nächst höheren Wasserkonzentration (40 %) direkt eine stark hypsochrome Verschiebung von 60 nm auf. Das Absorptionsmaximum liegt nun bei 375 nm mit einer Schulter bei 358 nm. Bei

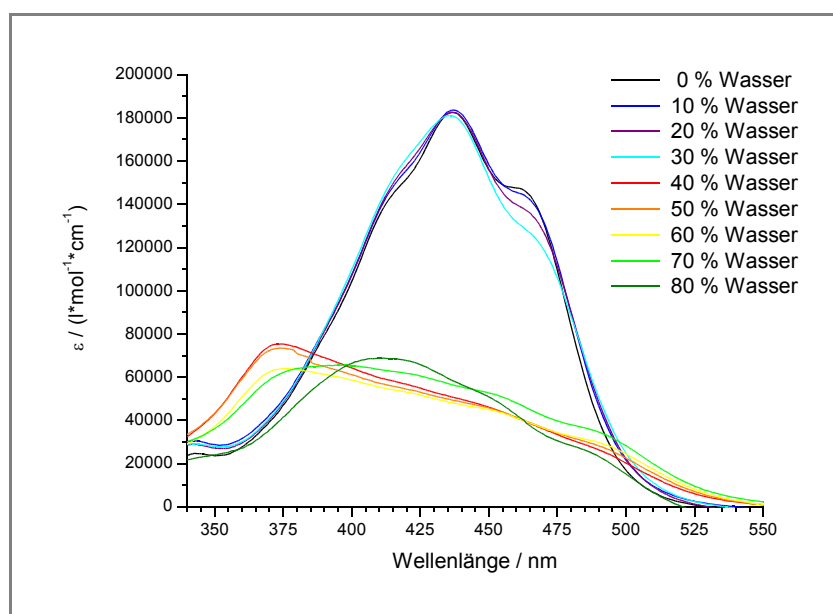


weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration ändert sich bis auf eine Abnahme der Extinktionen im UV/Vis-Spektrum nichts.



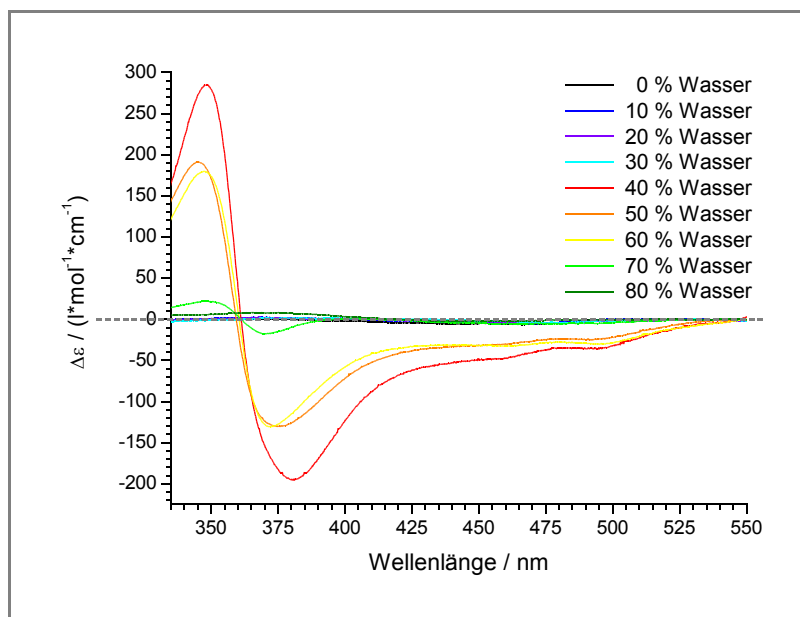
**Abb. 167:** CD-Spektren des Diamids **50** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 1.1 \cdot 10^{-6}$  mol/l).

Während im UV/Vis-Spektrum bei einem Wasseranteil von 30 % kaum einen Unterschied zu den anderen Spektren mit niedrigerem Wasseranteil zu beobachten ist, fällt im CD-Spektrum sofort auf, daß neben dem auch in reinen Lösungsmitteln wie Chloroform und Aceton auftretenden bisignaten Kurvenverlauf (die Extrema liegen bei 474 nm ( $\Delta\epsilon: -74.5$  l/(mol\*cm)) und 417 nm ( $\Delta\epsilon: 43.9$  l/(mol\*cm))) plötzlich weitere bisignate Cotton-Effekte bei niedrigen Wellenlängen auftreten (die Extrema liegen hier bei 370 nm ( $\Delta\epsilon: -8.4$  l/(mol\*cm)) und 350 nm ( $\Delta\epsilon: 22.7$  l/(mol\*cm))). Letztere sind bei einer Wasserkonzentration von 40 % maximal (die Extrema liegen bei 374 nm ( $\Delta\epsilon: -406.2$  l/(mol\*cm)) und 343 nm ( $\Delta\epsilon: 245.1$  l/(mol\*cm))), während der bisignate zwischen 480 - 400 nm verschwindet. Dies spricht für die Bildung eines H-Aggregates. Die CD-Spektren bei Wasserkonzentrationen zwischen 50 - 60 % besitzen komplexere Strukturen, eine Vorzeichenumkehr wie in den CD-Spektren des Diamids **12** wird hier nicht beobachtet.

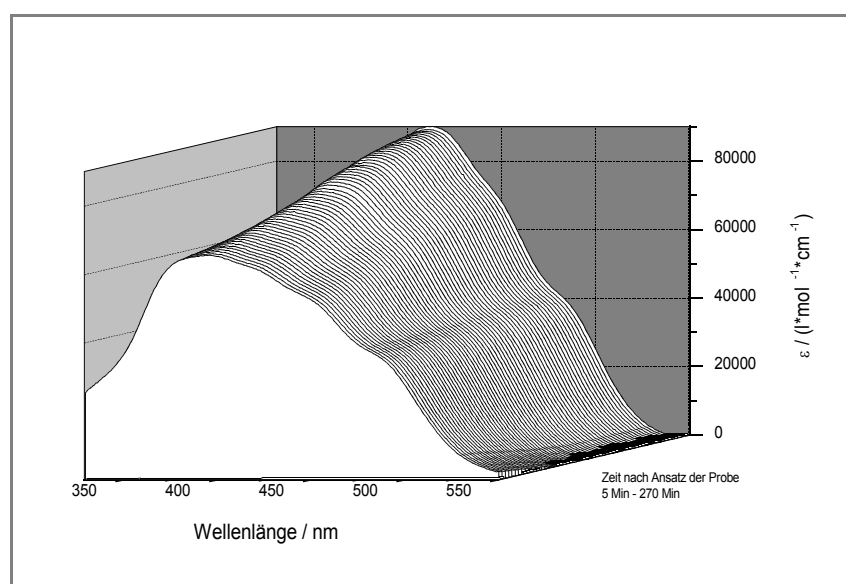


**Abb. 168:** UV/Vis-Spektren des Diamids **60** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 3.56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

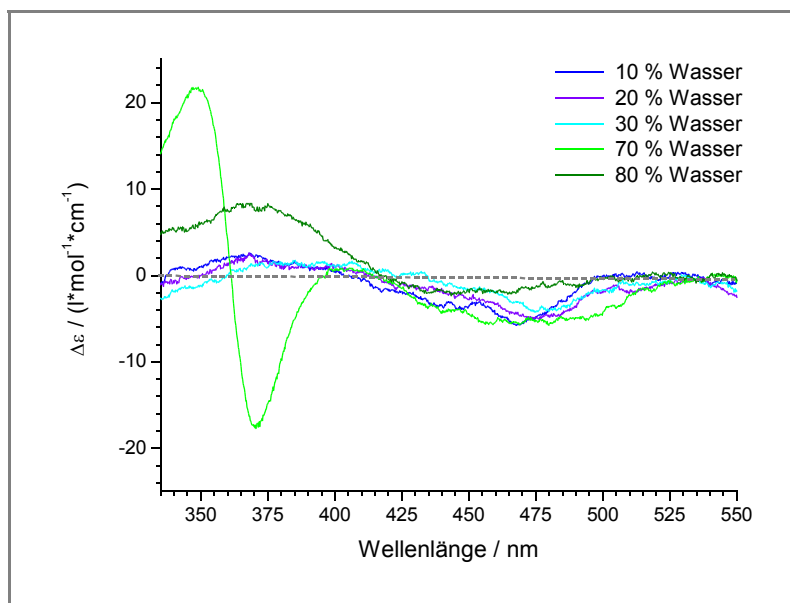
Betrachtet man die Spektren des offenkettigen Diamids **60** (Abb. 168 - 171), so wird wieder bis zu einer Konzentration von 30 % Wasser kaum eine Veränderung beobachtet. Erst bei einer Wasserkonzentration von 40 % nimmt die Extinktion gravierend ab und das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 437 nm um 63 nm auf 374 nm. Im CD-Spektrum läßt sich ein starker bisignater Kurvenverlauf beobachten (die Extrema liegen bei 380 nm ( $\Delta\epsilon: -195.3 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ) und 348 nm ( $\Delta\epsilon: 284.9 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ )). Im UV/Vis-Spektrum ändert sich bis zu einer Wasserkonzentration von 60 % kaum etwas, dagegen nehmen die differentielle dichroitische Absorption im CD-Spektrum stark ab. Während sich die Spektren bis 60 % Wasseranteil nach spätestens einer Stunde im Gleichgewicht befinden, dauert diese Gleichgewichtseinstellung bei 70 % Wasser mehr als vier Stunden. In dieser Zeit nimmt der Extinktionskoeffizient stark ab. Auch im CD-Spektrum sind die Intensitäten des Extrema relativ gering und nehmen mit der Zeit weiter ab (Abb. 170 - 172). Die Gleichgewichtseinstellung bei 80 % Wasser war nach einer Stunde abgeschlossen, die nächsten drei Stunden konnten keine Veränderungen beobachtet werden. Das Absorptionsmaximum (bei 412 nm) ist nicht so hypsochrom gegenüber dem „Monomeren“-Spektrum verschoben wie bei den Wasserkonzentrationen von 40 - 70 % Wasser. Das CD-Spektrum ähnelt bei dieser Wasserkonzentration auch eher denen mit niedrigen Wasseranteilen (Abb. 171).



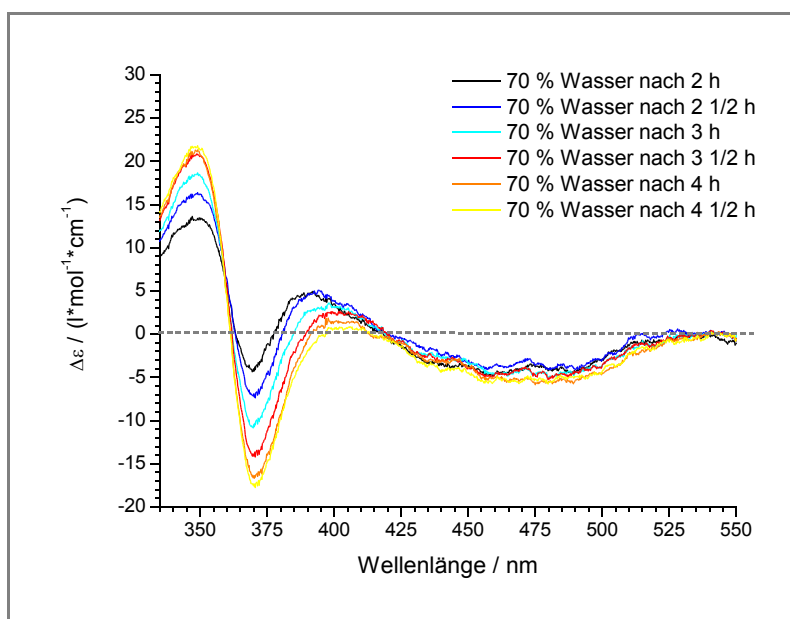
**Abb. 169:** CD-Spektren des Diamids **60** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).



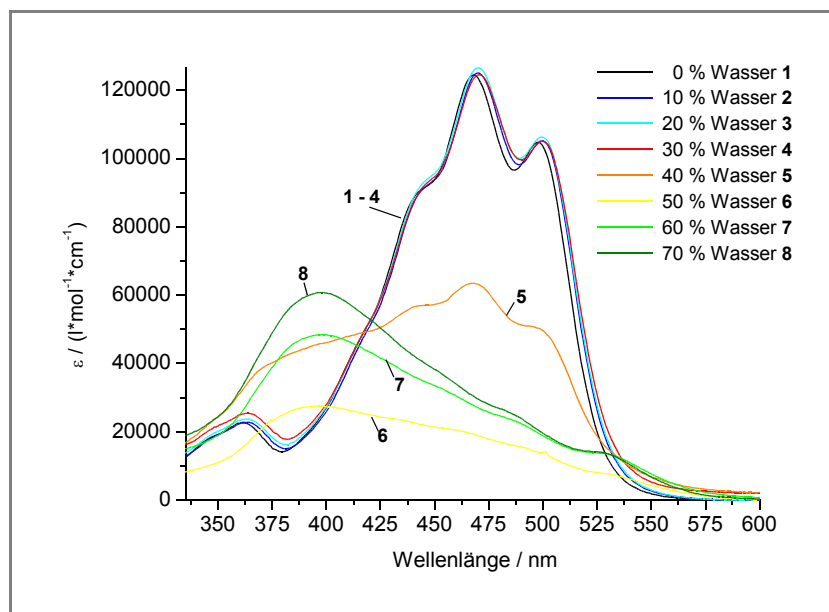
**Abb. 170:** Veränderung des UV/Vis-Spektren des Diamids **60** in Aceton mit 70 % Wasser ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) innerhalb der ersten 270 Minuten.



**Abb. 171:** CD-Spektren des Diamids **60** in Aceton mit niedrigen und hohen Anteilen Wasser ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).



**Abb. 172:** Veränderung in den CD-Spektren des Diamids **60** in Aceton mit 70 % Wasser ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) nach verschiedenen Zeiten.

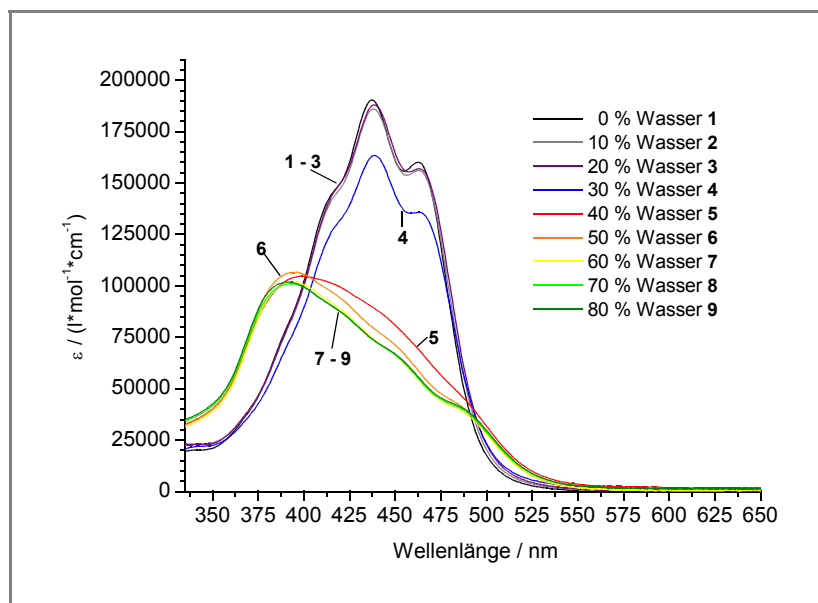


**Abb. 173:** UV/Vis-Spektren des Monoamids **57** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 3.12 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

Die UV/Vis-Spektren des Monoamids **57** ähneln bei niedrigen Wasserkonzentrationen stark dem etwas kurzkettigerem Diamid **12** (Abb. 173). Ab einer Konzentration von 40 % Wasser nimmt der Extinktionskoeffizient wieder auf die Hälfte ab, die Struktur des „Monomeren“-Spektrums bleibt bis auf die Bildung einer hypsochromen Absorptionsbande erhalten. Wird der Wasseranteil auf 50 % erhöht, verschwindet das „Monomeren“-Spektrum vollständig und es wird ein hypsochrom verschobenes Maximum bei 398 nm beobachtet. Während bei den bisher diskutierten Spektren die Extinktionskoeffizienten bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils normalerweise abnehmen, werden sie in dieser Meßreihe größer, wobei im Bereich um 530 nm eine kleinere Absorptionsbande deutlicher wird. Es bilden sich wohl auch hier H-Aggregate, die entweder im Gleichgewicht mit J-Aggregaten liegen bzw. gescherte Anteile besitzen.

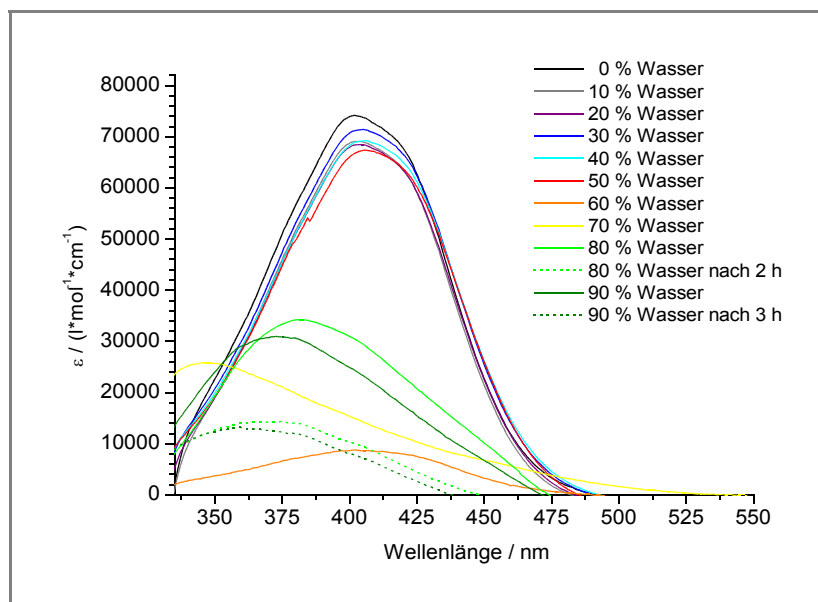
Werden die UV/Vis-Spektren des Diamids **53** betrachtet fällt auf, daß bis zu einer Konzentration von 30 % nur geringfügige Änderungen auftreten (Abb. 174). Erst ab 30 % Wasseranteil sinkt der Extinktionskoeffizient geringfügig. Dann tritt wieder ab einer Konzentration von 40 % Wasser unter Verringerung des Extinktionskoeffizienten eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande auf, die zu noch höheren Wasseranteilen weiter hypsochrom verschoben werden, deren Extinktionskoeffizienten sich aber im wesentlichen nicht ändern. Zusätzlich taucht bei Wasserkonzentrationen über 40 % noch eine Schulter um 500 nm auf, die bathochromer liegt als die Schulter des „Monomeren“-Spektrums. Auch hier

## Hauptteil



**Abb. 174:** UV/Vis-Spektren des Diamids **53** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 2.60 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

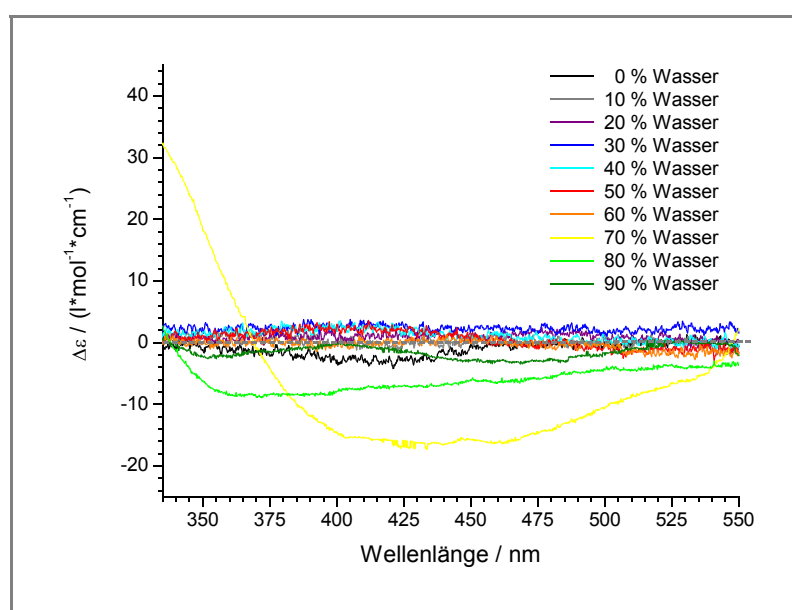
werden bevorzugt H-Aggregate gebildet, wobei diese wohl teilweise geschert sind oder im Gleichgewicht mit geringen Mengen J-Aggregaten stehen.



**Abb. 175:** UV/Vis-Spektren des Monoesters **64** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 4.95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

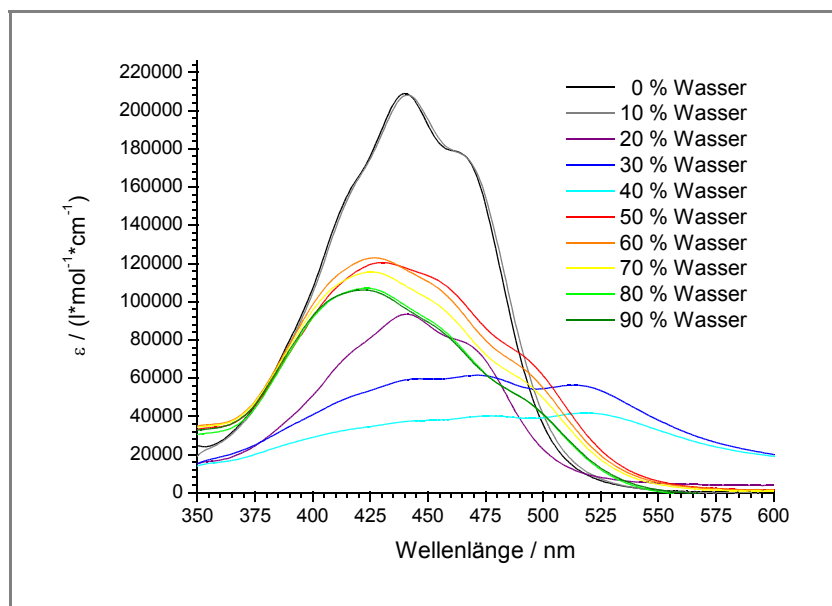
Im UV/Vis-Spektrum (Abb. 175) zeigt der Monoester **64** sogar bis zu einer Konzentration von 50 % Wasser kaum Veränderungen. Ab einer Konzentration von 60 % Wasser nimmt der Extinktionskoeffizient extrem ab, es tritt aber keine Verschiebung des Absorptionsmaximums auf. Bei 70 % Wasser wird plötzlich eine stark hypsochrome Verschiebung mit höherem Extinktionskoeffizienten beobachtet. Während bei Wasserkonzentrationen bis 70 % Wasser nach einer Stunde keine Veränderungen auftreten, sinken die Extinktionskoeffizienten bei 80 % und 90 % Wasser innerhalb von drei Stunden stark. Gegenüber dem *Monomeren*-Spektrum sind die beiden letzteren Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben, jedoch nicht so weit wie bei 70 % Wasser. In den CD-Spektren läßt sich nur bei 70 % und 80 % ein Effekt feststellen, bei allen anderen Wasserkonzentrationen liegen die Effekte im Bereich des Grundrauschens (Abb. 176).

Bei den bisher gezeigten UV/Vis-Spektren wird eine Aggregation erst bei einer Wasserkonzentration von mehr als 30 % beobachtet. Die meisten beobachteten Aggregationstypen



**Abb. 176:** CD-Spektren des Monoesters **64** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 4.95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

können den H-Aggregaten zugesprochen werden. Dagegen zeigt der Diester **66** schon ab einer Wasserkonzentration von 20 % den ersten Effekt, indem die Extinktion um mehr als die Hälfte abnimmt, die Struktur ähnelt ansonsten der des „*Monomeren*“-Spektrums. Bei den nächst höheren Wasserkonzentrationen von 30 - 40 % werden sehr breite bathochrom verschobenen Absorptionsbanden beobachtet, die noch etwas Schwingungsfeinstruktur besitzen



**Abb. 177:** UV/Vis-Spektren des Diesters **66** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 6.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

und im gemessenen langwelligen Bereich nicht mehr auf die Nulllinie zurückgehen. Bei diesen Wasserkonzentrationen scheinen sich große J-Aggregate zu bilden. Nach weiterer Erhöhung des Wasseranteils wird eine kleine hypsochrome Verschiebung beobachtet, die mit hohem Wasseranteil geringfügig größer wird bei kleineren Extinktionskoeffizienten.

In den CD-Spektren werden nur bei den Konzentrationen von 30 % und 40 % Wasser große Effekte beobachtet, die einer J-Aggregation zugeordnet werden können. Im gemessenen Bereich beginnt der Kurvenverlauf bei positiven Werten der differentiellen dichroitischen Absorption und endet bei negativen Werten, der Nulldurchgang befindet sich in der Nähe des Absorptionsmaximums. Bei kleineren Wasserkonzentrationen wird das normale CD-Spektrum (welches im Konzentrationsbereich 1) mit einer negativen Absorptionsbande bei 495 nm ( $\Delta\epsilon = -9.5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ) und einer positiven Absorptionsbande bei 382 nm ( $\Delta\epsilon = 4.7 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ) beobachtet. Die CD-Spektren bei höheren Wasserkonzentrationen ähneln denen bei sehr niedrigen Wasserkonzentrationen bzw. bei sehr niedrigen molaren Konzentrationen und zeigen auch eine negative und positive Absorptionsbande.



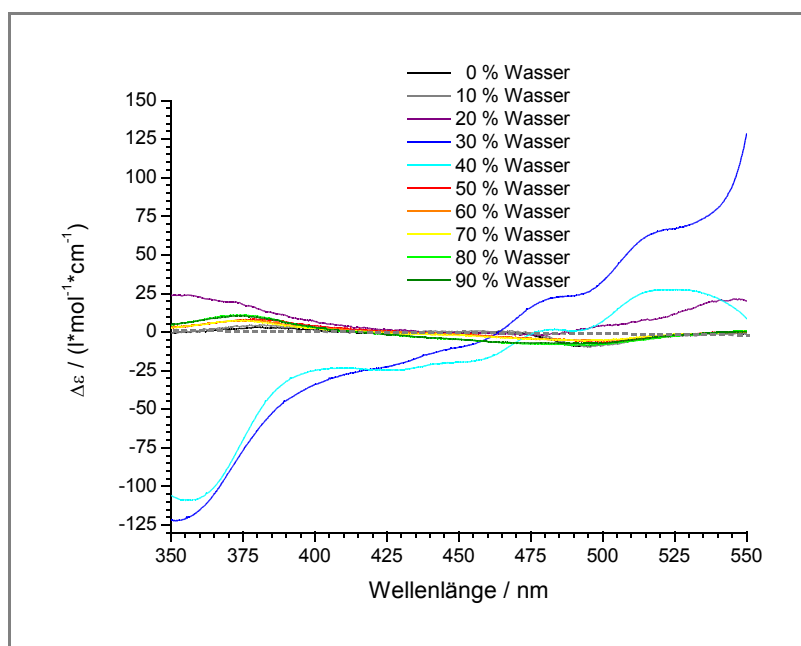


Abb. 178: CD-Spektren des Diesters **66** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser  
( $c = 6.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

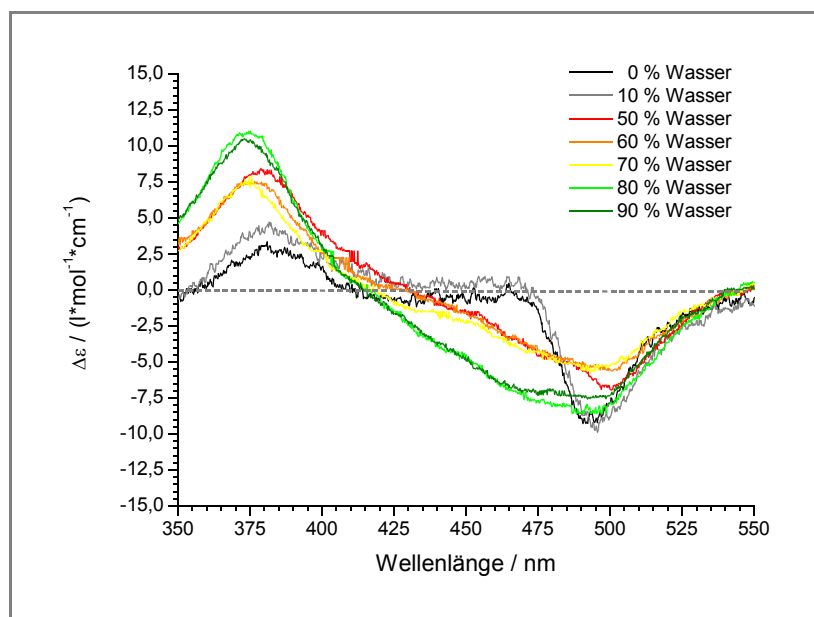
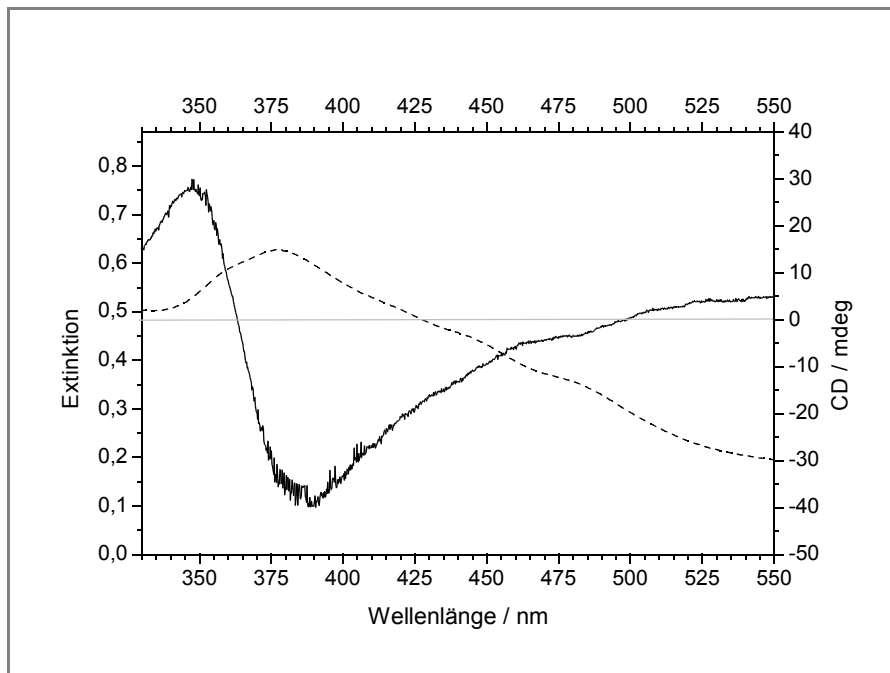
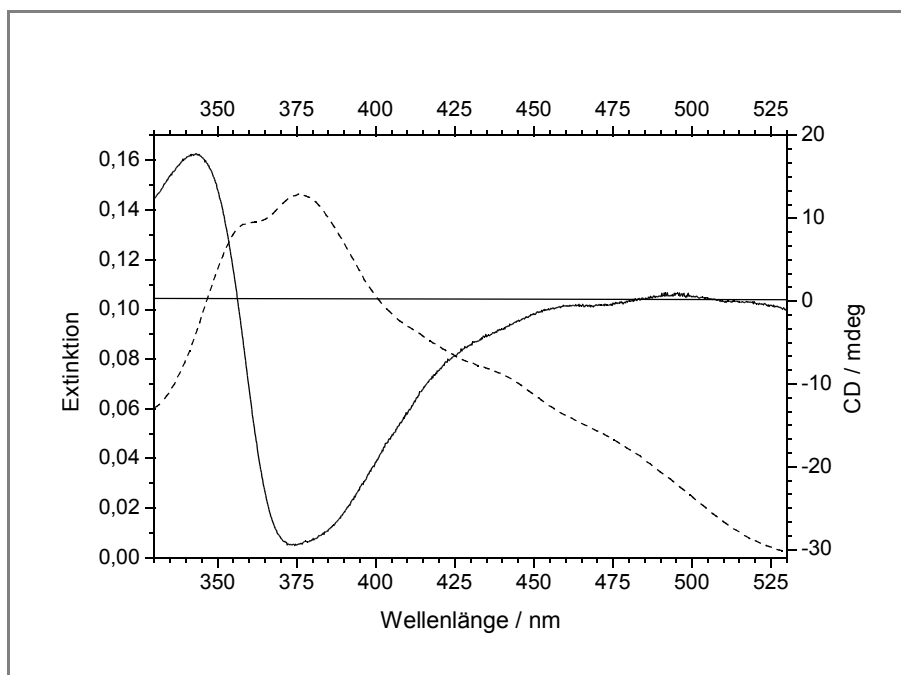


Abb. 179: CD-Spektren des Diesters **66** in Aceton mit unterschiedlichen Anteilen Wasser im Bereich kleiner Effekte ( $c = 6.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).



**Abb. 180:** CD- und UV/Vis-Spektrum des Diamids **50** in DPPC Vesikeln.

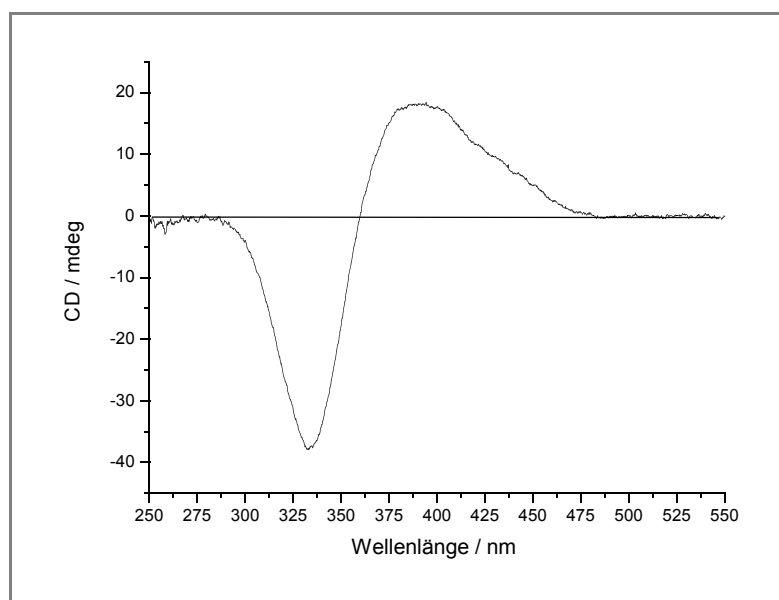


**Abb. 181:** CD- und UV/Vis-Spektrum in Aceton/Wasser des Diamids **50** in 60 % Aceton  
( $c = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ).

Von Interesse ist aber auch das Aggregationsverhalten der Carotenoide in Membranen. Deshalb lagerte KORGER<sup>[103]</sup> einige wenige Modellverbindungen mit der Extrusionsmethode<sup>[104]</sup> in unilamillare DPPC<sup>[n]</sup>-Vesikel ein. Das Diamid **50** ließ sich gut einlagern, die resultierenden

<sup>[n]</sup> DPPC: Dipalmitoyl-sn-glycero-phosphatidylcholin

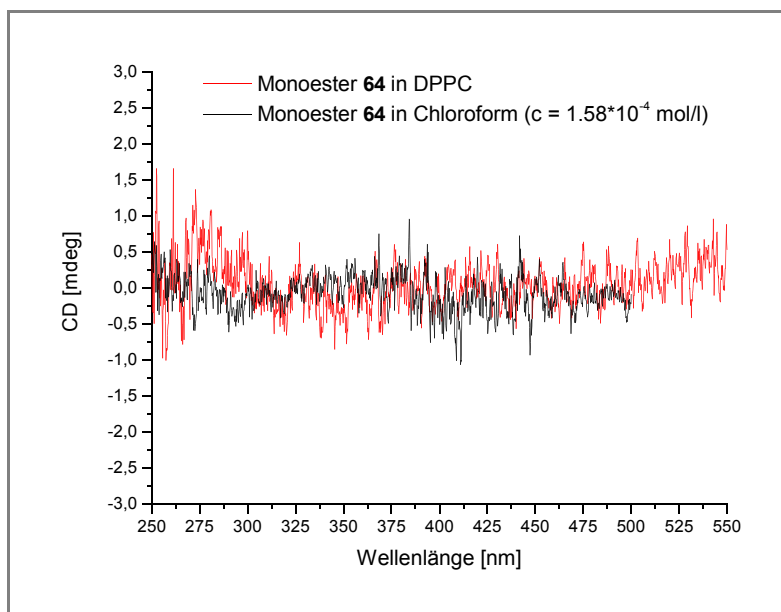
CD- und UV/Vis-Spektren sind in *Abb. 180* dargestellt. Es wird ein H-Aggregat beobachtet, welches sich im UV/Vis-Spektrum durch eine deutlich hypsochrom verschobene Absorptionsbande zeigt. Im CD-Spektrum ist unterhalb dieser Absorptionsbande ein negatives Couplet beobachtbar (bei 390 nm  $CD = -39.9$  mdeg und bei 347 nm  $CD = 29.96$  mdeg). Die Annahme, daß die Carotenoide wirklich in den Vesikeln eingelagert sind wird dadurch bestätigt, daß oberhalb der Phasenübergangstemperatur der Membran im UV/Vis-Spektrum anstelle des H-Aggregatbande das normale „Monomeren“-Spektrum des Diamid **50** wieder auftaucht. Bei einem Vergleich mit den Wasser/Aceton-Spektren (*Abb. 181*) fällt auf, daß es in der Struktur und der Ausprägung der CD-Kurve den Spektren in 40 % Wasser ähnelt. Es wird daher vermutet, daß sich in beiden Fällen ähnliche Aggregate ausbilden. Dagegen ließen sich die Diamide **12** und **49** überhaupt nicht in die Vesikel einlagern.



*Abb. 182: CD- Spektrum des Diamids 48 in DPPC Vesikeln.*

Die Vesikelsuspension des Diamids **48** bleibt nach der Präparation trüb, die Probe zeigt aber im Gegensatz zu den in Chloroform gemessenen CD-Spektren (*Abb. 182*) einen positiven Cotton-Effekt, dessen Nulldurchgang zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Ein Vergleich mit Wasser/Aceton-Spektren ist nicht möglich, da diese wegen zu geringer Löslichkeit der Modellverbindung nicht gemessen werden konnten. Im UV/Vis-Spektrum wird eine hypsochromverschobene Absorptionsbande beobachtet deren Maximum im Nulldurchgang der CD-Kurve liegt. Das gebildete H-Aggregat bleibt aber auch bei der Phasenübergangstemperatur des DPPC bestehen. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß es sich entweder um

größere Aggregate handelt, die außerhalb der Vesikel vorkommen oder sich als Aggregat im inneren der Vesikel befinden.



**Abb. 183:** CD-Spektren des Monoesters **64** in Chloroform und in DPPC-Vesikeln.

Die Vesikelsuspension des Monoesters **64** ließ sich gut präparieren. Im UV/Vis-Spektrum wird keine Veränderung gegenüber der *Monomerenbande* in normalen Lösungsmitteln wie Aceton gefunden. Es wird auch keine Veränderung mit Erreichen der Phasenübergangstemperatur sichtbar. Im CD-Spektrum wird genau wie bei der reinen Chloroform-Lösung kein Effekt beobachtet (*Abb. 183*). Der Monoester **64** scheint in Vesikeln keine größeren Aggregate zu bilden, deren Wechselwirkung mit diesen spektroskopischen Mitteln nachzuweisen sind.

### **3.4.2. Diskussion und Ergebnisse der UV/Vis und CD-Spektroskopie**

Sowohl die Verbreiterung der Absorptionsbanden der *Dimer-Modellverbindungen* gegenüber denen der *Monomere* in den UV/Vis-Spektren der reinen Lösungsmittel Aceton und Chloroform als auch die beobachteten bisignaten Kurvenverläufe der *Dimere* in den CD-Spektren sprechen für Excitonenwechselwirkung. Die wichtigsten Daten aus den UV-Spektren sind in den Tabellen 44 - 45 nochmals zusammengefasst. Die Extinktionskoeffizienten der *Dimeren* sind meist doppelt so groß wie die der *Monomeren*. Eine genaue Untersuchung ist nicht

## Hauptteil

möglich, da die Werte stark schwanken, was besonders bei mehrfach Messungen einer Substanz zu beobachten ist. Dies ist auf einen relativ großen Fehler bei der Einwaage von sehr geringen Substanzmengen zurückzuführen.

Tabelle 44: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der UV/Vis-Spektren gemessen in Chloroform.

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i> <i>(Küvettenlänge / cm)</i>	$\lambda_{max}$ <i>/ nm</i>	$\epsilon_{max}$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>log <math>\epsilon_{max}</math></i>
Monoamid <b>55</b>	4.75*10 <sup>-5</sup> (0.5)	299 401	21006 52235	4.32 4.72
Monoamid <b>55</b>	2.51*10 <sup>-5</sup> (1.0)	300 400	16513 45450	4.22 4.66
Monoamid <b>55</b>	9.51*10 <sup>-6</sup> (1.0)	299 402	18875 53301	4.28 4.73
Monoamid <b>47</b>	3.41*10 <sup>-5</sup> (0.5)	406	77705	4.89
Monoamid <b>47</b>	1.20*10 <sup>-5</sup> (1.0)	406	96147	4.98
Monoamid <b>47</b>	3.41*10 <sup>-5</sup> (0.5)	404	52216	4.71
Diamid <b>48</b>	5.65*10 <sup>-5</sup> (0.2)	404	123001	5.09
Diamid <b>48</b>	2.15*10 <sup>-5</sup> (0.5)	405	144874	5.16
Diamid <b>59</b>	1.83*10 <sup>-5</sup> (0.5)	406	149945	5.18
Diamid <b>52</b>	3.74*10 <sup>-5</sup> (0.2)	406	109050	5.04
Monoester <b>32</b>	3.32*10 <sup>-5</sup> (0.5)	412	79553	4.90
Monoester <b>64</b>	3.79*10 <sup>-5</sup> (0.2)	414	68470	4.84
Diester <b>69</b>	4.52*10 <sup>-5</sup> (0.1)	305 407	26814 107898	4.43 5.03
Diester <b>71</b>	3.23*10 <sup>-5</sup> (0.2)	415	122601	5.09
Diester <b>71</b>	1.27*10 <sup>-5</sup> (0.2)	416	154362	5.19

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i> <i>(Küvettenlänge / cm)</i>	$\lambda_{max}$ <i>/ nm</i>	$\epsilon_{max}$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>log <math>\epsilon_{max}</math></i>
Monoamid <b>56</b>	1.16*10 <sup>-4</sup> (0.1)	447	101413	5.01
Monoamid <b>46</b>	1.35*10 <sup>-4</sup> (0.1)	335 444	21316 132528	4.33 5.12
Diamid <b>12</b>	1.38*10 <sup>-5</sup> (1.0)	447	105432	5.02
Diamid <b>12</b>	3.15*10 <sup>-5</sup> (0.5)	447	158021	5.20
Diamid <b>51</b>	4.83*10 <sup>-5</sup> (0.1)	339 445	29037 107531	4.46 5.03
Diamid <b>60</b>	1.12*10 <sup>-4</sup> (0.1)	340 447	31811 144010	4.50 5.16
Diamid <b>60</b>	1.71*10 <sup>-5</sup> (0.5)	340 447	31146 157426	4.49 5.20
Diamid <b>53</b>	1.48*10 <sup>-5</sup> (0.5)	449	187932	5.27
Diamid <b>53</b>	5.51*10 <sup>-5</sup> (0.1)	338 447	23633 97550	4.37 4.99
Monoester <b>33</b>	2.04*10 <sup>-5</sup> (0.5)	452	104756	5.02
Monoester <b>33</b>	2.04*10 <sup>-5</sup> (0.5)	452	104756	5.02
Monoester <b>33</b>	4.14*10 <sup>-5</sup> (0.2)	452	103031	5.01
Monoester <b>63</b>	2.65*10 <sup>-5</sup> (1.0)	453	75205	4.88
Monoester <b>63</b>	7.94*10 <sup>-5</sup> (0.2)	451	99126	4.96
Diester <b>66</b>	1.45*10 <sup>-5</sup> (1.0)	342 450	25476 164269	4.41 5.22
Diester <b>72</b>	1.47*10 <sup>-4</sup> (0.1)	455	168091	5.23
Monoamid <b>57</b>	1.14*10 <sup>-5</sup> (0.5)	370 480	16018 90105	4.20 4.95
Diamid <b>49</b>	1.35*10 <sup>-4</sup> (0.1)	372 480	23976 93985	4.38 4.97

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i> <i>(Küvettenlänge / cm)</i>	$\lambda_{max}$ <i>/ nm</i>	$\epsilon_{max}$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>log <math>\epsilon_{max}</math></i>
Diamid <b>49</b>	3.83*10 <sup>-6</sup> (1.0)	372 479	40678 187131	4.60 5.27
Diamid <b>49</b>	1.48*10 <sup>-5</sup> (0.5)	372 480	45175 221149	4.65 5.34
Diamid <b>61</b>	1.84*10 <sup>-5</sup> (0.2)	374 480	56346 267960	4.75 5.42
Monoester <b>34</b>	2.19*10 <sup>-5</sup> (0.2)	483	128695	5.11
Diester <b>70</b>	2.00*10 <sup>-5</sup> (1.0)	484	142245	5.15
Monoamid <b>58</b>	8.29*10 <sup>-5</sup> (0.2)	331 449	9193 95057	3.96 4.98
Monoamid <b>58</b>	3.50*10 <sup>-5</sup> (0.2)	450	105243	5.02
Diamid <b>50</b>	1.42*10 <sup>-5</sup> (0.5)	449	200682	5.30
Diamid <b>62</b>				-
Diamid <b>54</b>	1.06*10 <sup>-5</sup> (1.0)	449	173557	5.24
Monoester <b>36</b>	2.67*10 <sup>-4</sup> (0.1)	334 455	8599 63805	3.93 4.80
Diester <b>68</b>	3.11*10 <sup>-5</sup> (0.2)	338 454	24698 119218	4.39 5.08
Diester <b>73</b>	2.88*10 <sup>-5</sup> (0.2)	340 460	29800 188029	4.47 5.27

## Hauptteil

Tabelle 45: Zusammenfassung der wichtigsten Daten der UV/Vis-Spektren gemessen in Aceton.

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i> <i>(Küvettenlänge / nm)</i>	<i>A<sub>max</sub></i> <i>/ nm</i>	<i>ε<sub>max</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>log ε<sub>max</sub></i>
Monoamid <b>55</b>	5.24*10 <sup>-5</sup> (0.2)	392	53960	4.73
Monoamid <b>47</b>	-	-	-	-
Diamid <b>48</b> <sup>[o]</sup>	-	-	-	-
Diamid <b>59</b>	7.81*10 <sup>-5</sup> (0.1)	396	101549	5.01
Diamid <b>52</b>	-	-	-	-
Monoester <b>32</b>	3.22*10 <sup>-5</sup> (0.5)	402	76714	4.88
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-5</sup> (0.5)	404	75237	4.88
Diester <b>69</b>	3.89*10 <sup>-5</sup> (0.5)	400	120222	5.08
Diester <b>71</b>	2.69*10 <sup>-5</sup> (0.2)	404	91365	4.96
Monoamid <b>56</b>	5.55*10 <sup>-5</sup> (0.1)	436	120170	5.08
Monoamid <b>46</b>	3.22*10 <sup>-6</sup> (1.0)	435	98568	4.99
Diamid <b>12</b>	1.28*10 <sup>-5</sup> (0.5)	435	133970	5.13
Diamid <b>51</b>	6.50*10 <sup>-5</sup> (0.1)	435	125871	5.10
Diamid <b>60</b>	1.02*10 <sup>-5</sup> (0.2)	436	189068	5.28
Diamid <b>60</b>	5.27*10 <sup>-5</sup> (0.2)	436	150906	5.18
Diamid <b>53</b>	1.97*10 <sup>-5</sup> (0.5)	437	209843	5.32
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-5</sup> (0.5)	462	189743	5.28
Monoester <b>33</b>	5.84*10 <sup>-5</sup> (0.5)	441	94207	4.97

<sup>[o]</sup> nicht löslich in Aceton



## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Konzentration</i> / mol*l <sup>-1</sup> (Küvettenlänge / nm)	<i>A<sub>max</sub></i> / nm	<i>ε<sub>max</sub></i> / l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup>	<i>log ε<sub>max</sub></i>
Monoester <b>63</b>	2.51*10 <sup>-5</sup> (0.2)	440	129449	5.11
Diester <b>66</b>	4.75*10 <sup>-5</sup> (0.1)	440	202593	5.31
Diester <b>72</b>	2.77*10 <sup>-6</sup> (1.0)	443	193035	5.29
Monoamid <b>57</b>	1.46*10 <sup>-5</sup> (0.5)	362 468	32603 149728	4.51 5.18
Monoamid <b>57</b>	1.43*10 <sup>-6</sup> (1.0)	468	131656	5.12
Diamid <b>49</b>	-			
Diamid <b>61</b>	2.61*10 <sup>-5</sup> (0.1)	364 468	45388 225621	4.66 5.35
Monoester <b>34</b>	-			
Diester <b>70</b>	2.68*10 <sup>-5</sup> (0.2)	472	236302	5.37
Monoamid <b>58</b>	1.56*10 <sup>-5</sup> (0.5)	438	95207	4.98
Diamid <b>50</b>	1.27*10 <sup>-5</sup> (0.2)	437	218740	5.34
Diamid <b>62</b>	-	-	-	-
Diamid <b>54</b>	1.06*10 <sup>-5</sup> (0.5)	438	225644	5.35
Monoester <b>36</b>	1.32*10 <sup>-4</sup> (0.2)	444	69415	4.84
Diester <b>68</b>	3.38*10 <sup>-5</sup> (0.2)	443	184427	5.27
Diester <b>73</b>	6.25*10 <sup>-5</sup> (0.1)	447	191876	5.28

Die wichtigsten Daten aus den CD-Spektren der *Monomere* und *Dimere* sind hier nochmals in *Tabelle 46* zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß die Kurvenverläufe der *Monomere* sich deutlich von denen der *Dimere* unterscheiden, da hier zum Teil nur wenig ausgeprägte monosignate Cotton-Effekte beobachtet werden und zum anderen Teil bei den gemessenen Konzentrationen keine sichtbaren Effekte neben dem erhöhten Grundrauschen im CD-Spektrum auftreten. Die *Dimere* dagegen zeigen im CD-Spektrum bis auf die Reihe der

## Hauptteil

Cystindiamide jeweils zwei direkt aufeinanderfolgende relativ intensive Cotton-Effekte mit Vorzeichenwechsel. Bei den offenkettigen Cystindiamiden wird ein solcher Kurvenverlauf nicht bei allen Derivaten beobachtet. Nur bei der Verbindung **61** (Tabelle 46) lassen sich zwei mit Vorzeichenwechsel aufeinanderfolgende Cotton-Effekte beobachten, die allerdings sehr geringe Intensitäten (kleinen Amplituden) haben. Bei den beiden Derivaten **59** und **60** deutet sich ein solcher Effekt nur durch ein erhöhtes Grundrauschen im Absorptionsbereich an. Eine solche Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß im allgemeinen mit wachsenden Abständen der Chromophore die Größe der Cotton-Effekte abnehmen.<sup>[72]</sup> Dies ist auch hier der Fall, die Chromophore sind durch den verwendeten offenkettigen Mittelbaustein (Cystindimethylester) weiter von einander entfernt als bei den anderen hier verwendeten Mittelbausteinen.

**Tabelle 46:** Zusammenfassung der wichtigsten Merkmale aus den CD-Spektren

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> ( <i>Nulldurchgang / nm</i> )	<i>Konzentration</i> <i>/ mol·l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup></i>
Diamid <b>48</b>	Chloroform (398)	2.26·10 <sup>-6</sup>	-27.7 (433 nm) 17.5 (366 nm)	-45.2
Diamid <b>12</b>	Aceton (425)	2.55·10 <sup>-5</sup>	-49.3 (464 nm) 22.9 (399 nm)	-72.2
Diamid <b>12</b>	Chloroform (422)	3.15·10 <sup>-5</sup>	-19.4 (470 nm) 6.1 (394 nm)	-25.5
Diamid <b>50</b>	Aceton (433)	7.8·10 <sup>-6</sup>	-65.5 (468 nm) 41.1 (403 nm)	-106.6
Diamid <b>50</b>	Chloroform (440)	5.5·10 <sup>-6</sup>	-17.3 (474 nm) 10.1 (408 nm)	-27.4
Diamid <b>51</b>	Aceton (424)	6.5·10 <sup>-5</sup>	39.2 (464 nm) -15.7 (399 nm)	54.9
Diamid <b>51</b>	Chloroform (430)	4.8·10 <sup>-5</sup>	29.0 (473 nm) -9.3 (402 nm)	38.3
Monoamid <b>46</b>	Aceton	1.61·10 <sup>-4</sup>	Kleine negative Bande im Bereich des Grundrauschens	-
Monoester <b>64</b>	Aceton	4.95·10 <sup>-6</sup>	-3.5 (ca. 400 nm)	-
Monoester <b>64</b>	Chloroform	5.19·10 <sup>-5</sup>	Kleine negative Bande im Bereich des Grundrauschens	-

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> <i>(Nulldurchgang / nm)</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diester <b>69</b>	Aceton	3.87*10 <sup>-5</sup>	-61.4 (423 nm)	-96.0
	(392)		35.0 (368 nm)	
Diester <b>69</b>	Chloroform	4.52*10 <sup>-5</sup>	-43.4 (435 nm)	-69.0
	(404)		25.6 (377 nm)	
Diester <b>66</b>	Aceton	6.33*10 <sup>-5</sup>	-91.5 (473 nm)	-141.6
	(437)		50.1 (407 nm)	
Diester <b>66</b>	Chloroform	7.55*10 <sup>-5</sup>	-69.3 (482 nm)	-105.2
	(445)		35.9 (416 nm)	
Diester <b>68</b>	Aceton	6.77*10 <sup>-5</sup>	-108.0 (476 nm)	-177.8
	(439)		69.8 (410 nm)	
Diester <b>70</b>	Aceton	5.36*10 <sup>-5</sup>	-53.8 (505 nm)	-75.3
	(460)		21.5 (429 nm)	
Diamid <b>59</b>	Aceton	1.95*10 <sup>-5</sup>	-11.4 (415 nm)	-14.0
	(380)		2.6 (365 nm)	
Diamid <b>59</b>	Chloroform	1.83*10 <sup>-5</sup>	Banden im Bereich des Grundrauschens	-
Diamid <b>60</b>	Aceton	1.05*10 <sup>-4</sup>	-8.0 (466 nm)	-12.6
			4.6 (364 nm)	
Diamid <b>60</b>	Chloroform	1.92*10 <sup>-5</sup>	Banden im Bereich des Grundrauschens	-
Diamid <b>61</b>	Aceton	2.61*10 <sup>-5</sup>	-8.0 (516-445 nm)	-10
	(445)		2.0 (445-405 nm)	
Diester <b>71</b>	Aceton	1.35*10 <sup>-4</sup>	-24.4 (426 nm)	-38.4
	(395)		14.0 (370 nm)	
Diester <b>71</b>	Chloroform	1.34*10 <sup>-4</sup>	-18.0 (434 nm)	-27.2
	(402)		9.2 (373 nm)	
Diester <b>72</b>	Aceton	1.39*10 <sup>-4</sup>	-40.2 (472 nm)	-61.7
	(435)		21.5 (410 nm)	
Diester <b>72</b>	Chloroform	1.47*10 <sup>-4</sup>	-36.5 (485 nm)	-56.5
	(445)		20.0 (415 nm)	
Diester <b>73</b>	Aceton	6.25*10 <sup>-5</sup>	-47.0 (480 nm)	-75.2
	(445)		28.2 (413 nm)	
Diester <b>73</b>	Chloroform	2.88*10 <sup>-5</sup>	-48.1 (491 nm)	-75.2
	(454)		27.1 (422 nm)	

## Hauptteil

Anhand der ausgewerteten UV/Vis-Spektren verschiedener Konzentrationen im Bereich  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  mol/l konnten keine Konzentrationsabhängigkeiten beobachtet werden. Dagegen wird ein konzentrationsabhängiger Effekt bei den meisten CD-Spektren beobachtet. Die wichtigsten Merkmale der CD-Spektren der Konzentrationsreihen in Aceton und Chloroform sind übersichtshalber nochmals in *Tabelle 47* zusammengefaßt. Während sich die CD-Spektren der *Dimere* innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches der jeweiligen Modellverbindung bei sehr niedrigen Konzentrationen sowohl in der Lage der Extrema als auch in den Werten der differentiellen dichroitischen Absorption noch stark verändern, bleiben diese Werte ab einer bestimmten Grenzkonzentration konstant. Besonders deutlich wird dies bei Betrachtung der Amplituden ( $A_{CD}$ ), deren Werte bei steigender Konzentration zunächst abnehmen, dann ab einer Grenzkonzentration nochmals stark zunehmen und dann aber mehr oder weniger konstant bleiben. Bei den CD-Spektren der beiden gemessenen *Monomere 46* und *63* wurden nur bei niedrigen Konzentrationen monosignate Cotton-Effekte beobachtet. Bei größeren Konzentrationen verschwindet dieser Kurvenverlauf wieder im Grundrauschen.

*Tabelle 47: Zusammenfassung der wichtigsten Merkmale aus den CD-Spektren der Konzentrationsreihen.*

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> ( <i>Nulldurchgang / nm</i> )	<i>Konzentration</i> / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	<i>Extrema:</i> $\Delta \epsilon_{(\text{Lage})}$ / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$A_{CD}$ / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Diamid <b>48</b>	Chloroform (398)	$2.26 \cdot 10^{-6}$	-27.7 (433 nm) 17.5 (366 nm)	-45.2
Diamid <b>48</b>	Chloroform (400)	$4.52 \cdot 10^{-6}$	-16.7 (439 nm) 11.2 (361 nm)	-27.9
Diamid <b>48</b>	Chloroform (397)	$5.56 \cdot 10^{-6}$	-13.4 (439 nm) 6.8 (359 nm)	-20.2
Diamid <b>48</b>	Chloroform (ca. 400)	$1.13 \cdot 10^{-5}$	-6.4 (455 nm) 3.8 (344 nm)	-10.2
Diamid <b>48</b>	Chloroform (ca. 400)	$1.70 \cdot 10^{-5}$	-3.4 (447 nm) 1.1 (342 nm)	-4.5
Diamid <b>48</b>	Chloroform (397)	$2.26 \cdot 10^{-5}$	-59.3 (425 nm) 31.0 (369 nm)	-90.3
Diamid <b>48</b>	Chloroform (397)	$5.65 \cdot 10^{-5}$	-60.8 (426 nm) 31.1 (369 nm)	-91.9
Diamid <b>48</b>	Chloroform (397)	$1.13 \cdot 10^{-4}$	-56.5 (426 nm) 31.6 (370 nm)	-88.1

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> <i>(Nulldurchgang / nm)</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diamid 12	Aceton (429)	2.55*10 <sup>-6</sup>	-15.3 (467 nm) 9.1 (393 nm)	-24.4
Diamid 12	Aceton (425)	5.10*10 <sup>-6</sup>	-9.8 (474 nm) 4.1 (385 nm)	-13.9
Diamid 12	Aceton (ca. 425)	1.02*10 <sup>-5</sup>	-4.1 (482 nm) 2.3 (375 nm)	-6.4
Diamid 12	Aceton (ca. 425)	1.28*10 <sup>-5</sup>	-2.9 (483 nm) 1.4 (377 nm)	-4.3
Diamid 12	Aceton (425)	2.55*10 <sup>-5</sup>	-49.6 (463 nm) 22.3 (399 nm)	-71.9
Diamid 12	Aceton (425)	5.10*10 <sup>-5</sup>	-49.6 (463 nm) 22.4 (399 nm)	-72.0
Monoamid 46	Aceton	1.61*10 <sup>-4</sup> 8.04*10 <sup>-5</sup> 4.02*10 <sup>-5</sup> 3.22*10 <sup>-5</sup> 1.61*10 <sup>-5</sup>	Kleine negative Bande im Bereich des Grundrauschens	-
Monoamid 46	Aceton	8.04*10 <sup>-6</sup> 6.43*10 <sup>-6</sup>	-2.4 (432 nm) (Kleine negative Bande im Bereich des Grundrauschens)	-
Diamid 60	Aceton	2.11*10 <sup>-6</sup>	-8.8 (458 nm) 1.0 (350 nm)	-9.8
Diamid 60	Aceton	4.21*10 <sup>-6</sup> 5.26*10 <sup>-6</sup> 1.05*10 <sup>-5</sup>	Kleine Banden im Bereich des Grundrauschens	-
Diamid 60	Aceton (ca. 402)	2.11*10 <sup>-5</sup> 2.63*10 <sup>-5</sup> 5.27*10 <sup>-5</sup> 1.05*10 <sup>-4</sup>	ca.: -9.0 (458 nm) 2.2 (365 nm)	ca. -11.2
Diester 66	Aceton (435)	2.53*10 <sup>-6</sup>	-24.9 (482 nm) 56.1 (396 nm)	-81.0

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> <i>(Nulldurchgang / nm)</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diester 66	Aceton	6.33*10 <sup>-6</sup>	-7.0 (492 nm) 7 (381 nm)	-14.0
Diester 66	Aceton (433)	1.58*10 <sup>-5</sup>	-88.0 (470 nm) 49.8 (407 nm)	-137.8
Diester 66	Aceton (437)	4.75*10 <sup>-5</sup>	-91.2 (473 nm) 50.3 (407 nm)	-141.5
Diester 66	Aceton (437)	6.33*10 <sup>-5</sup>	-91.5 (473 nm) 57.6 (407 nm)	-149.1
Diester 66	Chloroform (455)	3.02*10 <sup>-6</sup>	-14.0 (494 nm) 13.1 (408 nm)	-27.1
Diester 66	Chloroform	7.55*10 <sup>-6</sup>	-4.5 (500 nm) 5.3 (386 nm)	-9.8
Diester 66	Chloroform (446)	1.51*10 <sup>-5</sup>	-66.8 (482 nm) 36.0 (417 nm)	-102.8
Diester 66	Chloroform (446)	7.55*10 <sup>-5</sup>	-69.4 (483 nm) 36.0 (417 nm)	-105.4
Monoester 63	Aceton	2.51*10 <sup>-6</sup>	-5.7 (439 nm) breit	-
Monoester 63	Aceton	5.02*10 <sup>-6</sup>	Grundrauschen	-
		1.26*10 <sup>-5</sup>		
		2.51*10 <sup>-5</sup>		
		3.14*10 <sup>-5</sup>		
		6.28*10 <sup>-5</sup>		
		1.26*10 <sup>-4</sup>		
Diester 70	Aceton (458)	2.14*10 <sup>-6</sup>	-18.5 (512 nm) 7.5 (420 nm)	-26.0
Diester 70	Aceton (breit)	4.29*10 <sup>-6</sup>	-11.5 (515 nm) 1.8 (404 nm)	-13.3
Diester 70	Aceton (breit)	5.36*10 <sup>-6</sup>	-7.7 (520 nm) 3.1 (397 nm)	-10.8
Diester 70	Aceton (459)	1.07*10 <sup>-5</sup>	-50.5 (502 nm) 22.5 (430 nm)	-73.0
Diester 70	Aceton (459)	2.14*10 <sup>-5</sup>	-54.0 (505 nm) 18.2 (429 nm)	-72.2

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> ( <i>Nulldurchgang / nm</i> )	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diester 70	Aceton (459)	2.68*10 <sup>-5</sup>	-52.6 (501 nm) 20.2 (421 nm)	-72.8
Diester 70	Aceton (459)	5.36*10 <sup>-5</sup>	-54.5 (504 nm) 22.1 (429 nm)	-76.6
Diester 70	Aceton (459)	1.07*10 <sup>-6</sup>	-54.5 (504 nm) 22.1 (429 nm)	-76.6
Diester 68	Aceton (434)	2.71*10 <sup>-6</sup>	-34.9 (485 nm) 15.6 (395 nm)	-50.5
Diester 68	Aceton (439)	5.42*10 <sup>-6</sup>	-16.5 (494 nm) 7.9 (386 nm)	-24.4
Diester 68	Aceton (439)	6.77*10 <sup>-6</sup>	-12.4 (497 nm) 6.4 (377 nm)	-18.8
Diester 68	Aceton (439)	8.12*10 <sup>-6</sup>	-112.3 (476 nm) 71.6 (410 nm)	-183.9
Diester 68	Aceton (439)	9.48*10 <sup>-6</sup>	-105.7 (476 nm) 66.5 (410 nm)	-172.2
Diester 68	Aceton (439)	1.35*10 <sup>-5</sup>	-106.7 (477 nm) 66.5 (410 nm)	-173.2
Diester 68	Aceton (439)	2.71*10 <sup>-5</sup>	-103.7 (474 nm) 65.0 (408 nm)	-168.7
Diester 68	Aceton (439)	3.38*10 <sup>-5</sup>	-112.0 (477 nm) 67.7 (410 nm)	-179.7
Diester 68	Aceton (439)	6.77*10 <sup>-5</sup>	-108.4 (476 nm) 69.8 (410 nm)	-178.2
Diester 68	Aceton (439)	1.35*10 <sup>-4</sup>	-108.0 (474 nm) 68.8 (410 nm)	-176.8
Diester 71	Chloroform (414)	2.68*10 <sup>-6</sup>	-5.9 (439 nm) 7.3 (378 nm)	-13.2
Diester 71	Chloroform (415)	5.35*10 <sup>-6</sup>	-4.1 (450 nm) 4.6 (371 nm)	-8.7
Diester 71	Chloroform (420)	6.69*10 <sup>-6</sup>	-3.4 (455 nm) 4.6 (371 nm)	-8.0

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> <i>(Nulldurchgang / nm)</i>	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diester 71	Chloroform	1.34*10 <sup>-5</sup>	-1.6 (462 nm) 2.1 (356 nm)	-3.7
Diester 71	Chloroform (402)	2.68*10 <sup>-5</sup>	-17.3 (436 nm) 8.0 (371 nm)	-25.3
Diester 71	Chloroform (402)	3.35*10 <sup>-5</sup>	-18.5 (434 nm) 9.6 (376 nm)	-28.1
Diester 71	Chloroform (402)	6.69*10 <sup>-5</sup>	-19.5 (437 nm) 10.4 (374 nm)	-29.9
Diester 71	Chloroform (402)	1.34*10 <sup>-4</sup>	-18.4 (436 nm) 9.2 (373 nm)	-27.6
Diester 71	Aceton (389)	2.69*10 <sup>-6</sup>	-11.8 (430 nm) 3.4 (366 nm)	-15.2
Diester 71	Aceton (407)	5.39*10 <sup>-6</sup>	-5.0 (440 nm) 4.8 (366 nm)	-9.8
Diester 71	Aceton (408)	6.74*10 <sup>-6</sup>	-3.8 (441 nm) 4.1 (369 nm)	-7.9
Diester 71	Aceton	1.35*10 <sup>-5</sup>	-1.3 (451 nm) 2.1 (349 nm)	-3.4
Diester 71	Aceton (396)	2.69*10 <sup>-5</sup>	-20.2 (425 nm) 10.8 (368 nm)	-31.0
Diester 71	Aceton (396)	3.37*10 <sup>-5</sup>	-21.2 (426 nm) 10.7 (368 nm)	-31.9
Diester 71	Aceton (396)	6.74*10 <sup>-5</sup>	-22.4 (427 nm) 13.5 (372 nm)	-35.9
Diester 71	Aceton (396)	1.35*10 <sup>-4</sup>	-24.4 (426 nm) 14.0 (370 nm)	-38.4
Diester 72	Chloroform (396)	2.77*10 <sup>-6</sup>	-13.6 (479 nm) 3.5 (401 nm)	-17.1
Diester 72	Chloroform	5.54*10 <sup>-6</sup>	-5.0 (490 nm) 3.6 (386 nm)	-8.6
Diester 72	Chloroform	6.93*10 <sup>-6</sup>	-2.8 (499 nm) 3.4 (388 nm)	-6.2



## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i> ( <i>Nulldurchgang / nm</i> )	<i>Konzentration</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Extrema:</i> $\Delta\varepsilon_{(Lage)}$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diester 72	Chloroform (436)	1.39*10 <sup>-5</sup>	-38.8 (472 nm) 21.1 (407 nm)	-59.9
Diester 72	Chloroform (436)	2.77*10 <sup>-5</sup>	-42.5 (474 nm) 21.6 (405 nm)	-64.1
Diester 72	Chloroform (436)	3.46*10 <sup>-5</sup>	-42.9 (473 nm) 21.3 (404 nm)	-64.2
Diester 72	Chloroform (436)	6.96*10 <sup>-5</sup>	-41.3 (470 nm) 21.2 (405 nm)	-62.5
Diester 72	Chloroform (436)	1.39*10 <sup>-4</sup>	-41.4 (472 nm) 21.5 (410 nm)	-62.9

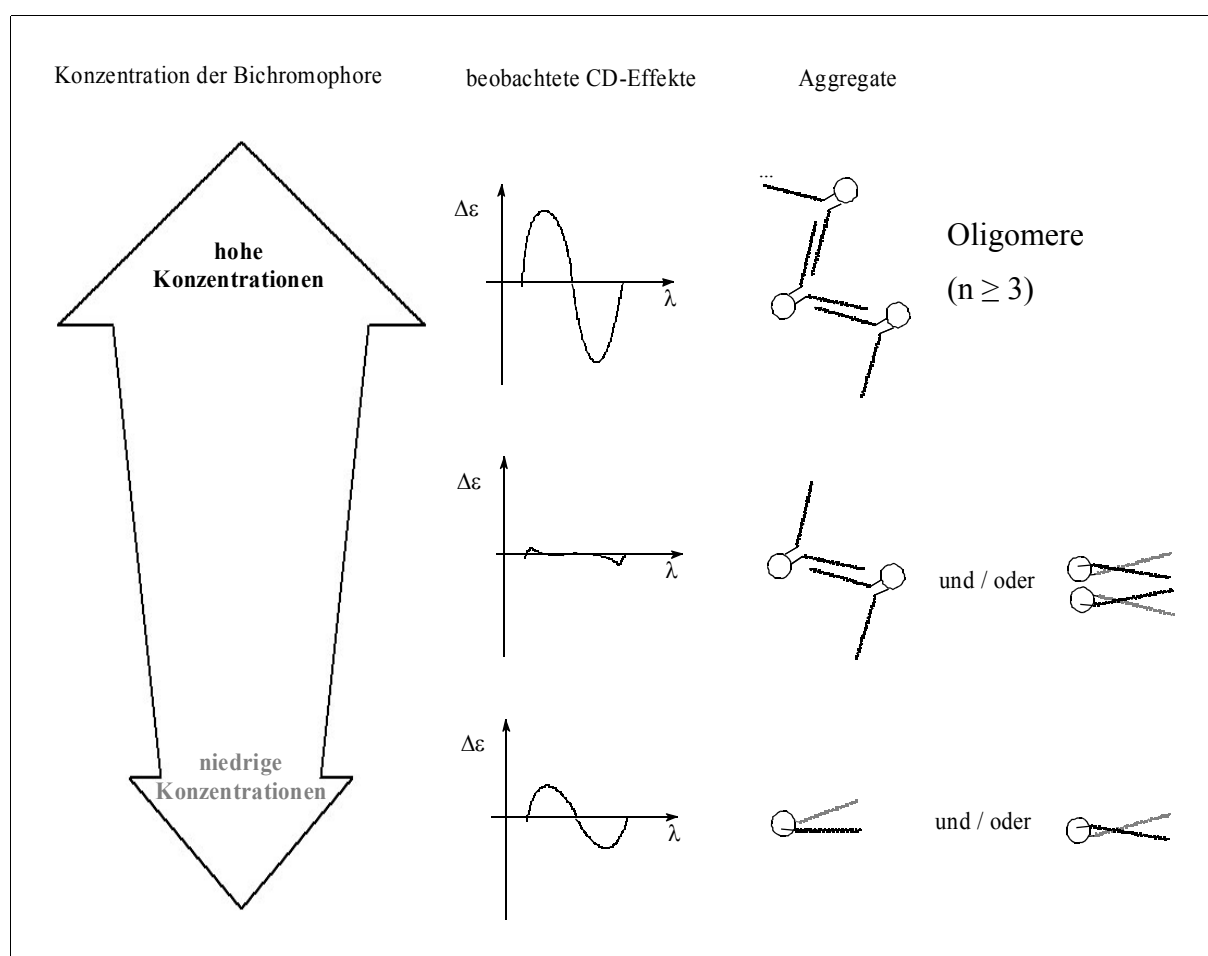
Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß hier zwar Excitonenwechselwirkungen vorliegen, es sich aber nicht in allen Konzentrationsbereichen um die gleichen Wechselwirkungen handelt und damit auch nicht die gleichen Aggregatstrukturen vorliegen. Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit müssen nicht nur intramolekulare, sondern auch intermolekulare Aggregationen, eine Rolle spielen. Das bedeutet, daß die Kurvenverläufe bei hohen Konzentrationen (Bereich 3) nicht eine Konformation des *Dimers* sondern vielmehr die Struktur eines höheren Aggregates widerspiegeln. Die mögliche Helicität eines solchen oligomeren Aggregates könnte hier für den beobachteten bisignaten Kurvenverlauf verantwortlich sein.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen dagegen, wenn Anteile der bichromophoren Verbindungen molekular gelöst vorliegen und keine Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen stattfinden können, werden in den CD-Spektren vermutlich hauptsächlich die Auswirkungen der Excitonenwechselwirkungen zwischen den beiden Einzelchromophoren des Bichromophores von den jeweiligen Konformeren beobachtet. Das heißt, daß sich nur bei sehr niedrigen Konzentrationen Auswirkungen von intramolekularen Aggregaten beobachten lassen. Das sichtbare Anwachsen dieser Effekte mit zunehmender Verdünnung (Bereich 1), liegt daran, daß der prozentuale Anteil an molekular gelösten Molekülen ansteigt.

Bei mittleren Konzentrationen gibt es weitere Aggregatstrukturen, die in Konkurrenz bzw. Gleichgewicht zu den beiden oben diskutierten Grenzfällen stehen und die nur geringe CD-Effekte zeigen. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier um kleine Aggregate handelt, die

## Hauptteil

z. B. aus lediglich zwei bichromophoren Molekülen bestehen. Dabei scheinen diese Aggregate, nur sehr geringe und/oder keine CD-Effekte zu bewirken (sichtbar in Konzentrationsbereich 2). Ein solches Phänomen ließe sich erklären, wenn es keine deutlich bevorzugte Anordnung für eine solche intermolekulare Aggregation gibt. Es spielen vielleicht sogar verschiedene Konformationen der Bichromophore eine Rolle bei deren Aufbau. Es ist auch denkbar, daß sich die Chromophore in einer pseudoracemischen Anordnung befinden, und damit in beiden Fällen die Summe der resultierenden CD-Effekte mehr oder weniger gleich Null ist, und/oder die Helicität dieser Aggregate einfach zu gering ist, um starke CD-Effekte zu verursachen.



**Abb. 184:** Schematische Darstellung verschiedener möglicher Aggregatstrukturen, die die beobachteten konzentrationsabhängigen Effekte in den CD-Spektren erklären können.

Anhand der bisher vorliegenden Untersuchungen läßt sich nicht genau sagen, wie die jeweiligen Aggregatstrukturen aussehen und welche prozentualen Anteile sie in den jeweiligen Konzentrationsbereichen ausmachen. Doch die schematische Darstellung in *Abb. 184* soll hier

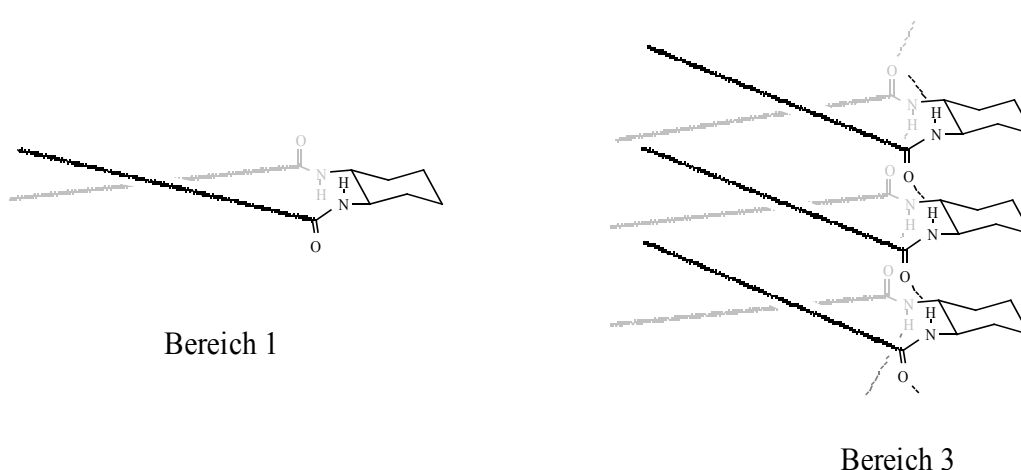
nochmals verdeutlichen, welche postulierten Aggregatstrukturen für die entsprechende CD-Effekte verantwortlich zu sein scheinen.

Üblicherweise zeigen Excitonenwechselwirkungen im CD-Spektrum große Effekte, während die Auswirkungen im UV/Vis-Spektrum klein sein können, insbesondere bei kleinen Davydov Splits, wie in Kapitel 3.3 erläutert wird.

Die Tatsache, daß in den UV/Vis-Spektren keine Konzentrationsabhängigkeit in den untersuchten Bereichen gefunden wird, aber insgesamt eine leichte Verbreiterung der Absorptionsbanden gegenüber den monochromophoren Verbindungen sichtbar ist, läßt vermuten, daß die „CD-inaktiven Aggregate“ den größten Anteil ausmachen und nur sehr geringe Mengen der jeweiligen CD-aktiven Spezies für die beobachteten CD-Effekte verantwortlich sind oder die resultierenden UV/Vis-Spektren der verschiedenen Aggregatspezies zufällig sehr ähnlich sind.

Von Bedeutung ist auch, daß sich die CD-Spektren in reinem Aceton und Chloroform der Diamide und der Diester in ihren Kurvenverläufen nicht wesentlich unterscheiden, so daß das Ausbilden von Wasserstoffbrücken hier nicht entscheidend zur Aggregatstruktur beiträgt. In *Abb. 184* sind die Aggregatstrukturen in einer einfachen Anordnung dargestellt, die keine Rücksicht auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe des Spacermoleküls

Mögliche CD-aktive Spezies der Grenzbereiche:



**Abb. 185:** Mögliche Modelle der Aggregatstrukturen der Konzentrationsbereiche 1 und 3 unter Berücksichtigung von intermolekularen Wasserstoffbrücken.

nimmt. Hier lagern sich die Chromophore in „lockeren Ketten“ allein durch van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinander. In *Abb. 185* ist für den Bereich 3 eine Aggregatstruktur vorgeschlagen, die die Bildung von Wasserstoffbrücken berücksichtigt. Diese Stapelung der *Dimeren* spiegelt in erster Linie Strukturvorschläge aus ähnlichen Diamid-Verbindungen wieder, die in der Literatur beschrieben sind. So wurden von HANABUSA ET. AL. <sup>[105]</sup>, ausgehend von *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan und Lauroylchlorid, Diamidverbindungen mit langen hydrophoben Ketten synthetisiert und auf ihre Gelbildung hin untersucht. Sie erhielten von den präparierten Gelen auch CD-Spektren mit ähnlichem Kurvenverlauf (allerdings im Bereich der Carbonylabsorption). Diese relativ großen Effekte nehmen mit Temperaturerhöhung ab und verschwinden, wenn das Gel bei 50 °C in eine isotrope Lösung übergeht. Aus diesem Grund wurde angenommen, daß die beobachtete Excitonenwechselwirkung nicht durch eine chirale Anordnung der Einzelchromophore im Bichromophor, sondern durch eine Anordnung der Chromophore im Aggregat hervorgerufen wird. Unter dem Elektronenmikroskop wurden chirale Überstrukturen gefunden. Es wird angenommen, daß die bandartigen Molekülaggregate durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Aber hier ist nochmals zu betonen, daß in reinen Lösungsmitteln wie Chloroform und Aceton keine Unterschiedlichen Effekte bei Diestern bzw. Diamiden beobachtet werden konnte, so daß, wenn eine solche gestapelte Struktur bevorzugt wird, nicht nur die Bildung von Wasserstoffbrücken die Triebkraft sein kann.

Komplexer wird die Betrachtung der Aggregatstrukturen noch, wenn die gemessenen Wasser/Aceton-Spektren, deren wichtigste Daten in *Tabelle 48* zusammengefaßt sind, zur Diskussion hinzugezogen werden.

## Hauptteil

**Tabelle 48:** Zusammenfassung der wichtigsten Merkmale aus den CD-Spektren und UV/Vis-Spektren der Wasser/Aceton-Meßreihen.

<i>Verbindung</i>	<i>c</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Wasseranteil an</i> <i>Wasser/Aceton-</i> <i>Gemischen</i> <i>(Nulldurchgang im CD</i> <i>/ nm)</i>	<i>ε</i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i> <i>(Lage)</i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε(Lage)</i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	0 % (440)	132968 (435 nm)	-8.1 (476 nm) 6.7 (394 nm)	-14.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	10 % (440)	130836 (436 nm)	-8.1 (476 nm) 6.7 (394 nm)	-14.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	20 % (440)	125618 (437 nm)	-8.1 (476 nm) 6.7 (394 nm)	-14.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	30 %	71223 (437 nm)	-	-
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	40 % (370)	71158 (397 nm)	-38.8 (389 nm) 25.1 (356 nm)	-63.9
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	50 % (382)	68056 (397 nm)	(-5.6 (450 nm)) 8.3 (399 nm) -21.5 (361 nm)	29.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	60 % (385)	65474 (398 nm)	3.5 (398 nm) -15.8 (362 nm)	19.3
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	70 % (393)	65613 (401 nm)	0.4 (403 nm) -9.4 (362 nm)	9.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	80 % (393)	58545 (403 nm)	0.2 (399 nm) -4.6 (361 nm)	4.8
Diamid 12	5.10*10 <sup>-5</sup>	90 % (393)	55200 (403 nm)	0.2 (399 nm) -4.6 (361 nm)	4.8
Diamid 50	1.1*10 <sup>-6</sup>	0 % (433)	179140 (436 nm)	-59.2 (471 nm) 38.2 (403 nm)	-97.4
Diamid 50	1.1*10 <sup>-6</sup>	10 % (435)	179140 (436 nm)	-71.1 (473 nm) 49.4 (403 nm)	-120.5
Diamid 50	1.1*10 <sup>-6</sup>	20 % (435)	173383 (436 nm)	-74.5 (474 nm) 52.2 (407 nm)	-126.7

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>c</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Wasseranteil an</i> <i>Wasser/Aceton-</i> <i>Gemischen</i> <i>(Nulldurchgang im CD</i> <i>/ nm)</i>	$\epsilon$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i> <i>(Lage)</i>	<i>Extrema:</i> $\Delta\epsilon_{(Lage)}$ <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Diamid <b>50</b>	1.1*10 <sup>-6</sup>	30 % (436) (362)	169913 <sub>(434 nm)</sub>	-79.9 <sub>(475 nm)</sub> 44.0 <sub>(412 nm)</sub> -8.4 <sub>(370 nm)</sub> 22.7 <sub>(350 nm)</sub>	-
Diamid <b>50</b>	1.1*10 <sup>-6</sup>	40 % (356)	133132 <sub>(376 nm)</sub>	-406.2 <sub>(374 nm)</sub> 245.1 <sub>(343 nm)</sub>	-651.3
Diamid <b>50</b>	1.1*10 <sup>-6</sup>	50 % (347)	106779 <sub>(378 nm)</sub>	-248.7 <sub>(369 nm)</sub> nicht meßbar	-
Diamid <b>50</b>	1.1*10 <sup>-6</sup>	60 %	109557 <sub>(380 nm)</sub>	-266.8 <sub>(363 nm)</sub>	-
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	0 %	182613 <sub>(436 nm)</sub>	-6.4 <sub>(467 nm)</sub> 0.7 <sub>(371 nm)</sub>	-7.1
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	10 %	183672 <sub>(437 nm)</sub>	-5.8 <sub>(468 nm)</sub> 2.6 <sub>(368 nm)</sub>	-8.4
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	20 %	182645 <sub>(436 nm)</sub>	-5.1 <sub>(476 nm)</sub> 2.6 <sub>(368 nm)</sub>	-7.7
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	30 %	181123 <sub>(436 nm)</sub>	-4.2 <sub>(475 nm)</sub> 1.7 <sub>(385 nm)</sub>	-5.9
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	40 % (362)	75377 <sub>(375 nm)</sub>	-195.3 <sub>(380 nm)</sub> 284.9 <sub>(348 nm)</sub>	-480.2
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	50 % (362)	73437 <sub>(374 nm)</sub>	-130.2 <sub>(375 nm)</sub> 191.0 <sub>(345 nm)</sub>	-321.2
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	60 % (363)	64052 <sub>(376 nm)</sub>	-130.6 <sub>(372 nm)</sub> 179.8 <sub>(347 nm)</sub>	-310.4
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	70 % (364)	65581 <sub>(396 nm)</sub>	-17.1 <sub>(371 nm)T</sub> 21.8 <sub>(349 nm)</sub>	-38.9
Diamid <b>60</b>	3.56*10 <sup>-6</sup>	80 %	68790 <sub>(412 nm)</sub>	-2.2 <sub>(465 nm)</sub> 8.3 <sub>(369 nm)</sub>	-10.5
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	0 %	124489 <sub>(468 nm)</sub> (22593 <sub>(362 nm)</sub> )	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	10 %	124556 <sub>(471 nm)</sub> (22593 <sub>(362 nm)</sub> )	-	-

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>c</i> <i>/ mol*l<sup>-1</sup></i>	<i>Wasseranteil an</i> <i>Wasser/Aceton-</i> <i>Gemischen</i> <i>(Nulldurchgang im CD</i> <i>/ nm)</i>	<i>ε</i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i> <i>(Lage)</i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε<sub>(Lage)</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>	<i>A<sub>CD</sub></i> <i>/ l*mol<sup>-1</sup>*cm<sup>-1</sup></i>
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	20 %	126563 (471 nm) (23743 (363 nm))	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	30 %	124556 (471 nm) (25438 (363 nm))	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	40 %	63522 (467 nm)	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	50 %	27575 (396 nm)	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	60 %	48508 (399 nm)	-	-
Monoamid <b>57</b>	3.12*10 <sup>-6</sup>	70 %	60808 (399 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	0 %	190356 (437 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	10 %	186013 (438 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	20 %	187978 (438 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	30 %	163391 (439 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	35 %	83499 (437 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	40 %	104402 (402 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	50 %	106680 (396 nm)	-	-
Diamid <b>53</b>	2.60*10 <sup>-6</sup>	60 %, 70 % und 80 %	101840 (390 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	0 %	74022 (404 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	10 %	69105 (404 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	20 %	68498 (404 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	30 %	71437 (405 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	40 %	69237 (406 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	50 %	67300 (407 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	60 %	8741 (402 nm)	-	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	70 %	25803 (347 nm)	-17.3 (434 nm))	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	80 %	14320 (370 nm)	-8.7 (372 nm)	-
Monoester <b>64</b>	4.95*10 <sup>-6</sup>	90 %	13163 (360 nm)	-	-
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	0 - 10 %	208999 (440 nm)	-9.3 (491 nm) 3.3 (381 nm)	(-12.6)
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	20 %	93464 (441 nm)	-9.3 (491 nm) 4.7 (382 nm)	(-14.0)

## Hauptteil

<i>Verbindung</i>	<i>c</i> / mol*l <sup>-1</sup>	<i>Wasseranteil an</i> <i>Wasser/Aceton-</i> <i>Gemischen</i> <i>(Nulldurchgang im CD</i> <i>/ nm)</i>	<i>ε</i> / l* <i>mol</i> <sup>-1</sup> * <i>cm</i> <sup>-1</sup> <i>(Lage)</i>	<i>Extrema:</i> <i>Δε</i> <sub>(Lage)</sub> / l* <i>mol</i> <sup>-1</sup> * <i>cm</i> <sup>-1</sup>	<i>A<sub>CD</sub></i> / l* <i>mol</i> <sup>-1</sup> * <i>cm</i> <sup>-1</sup>
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	30 %	61500 <sub>(471 nm)</sub> 56286 <sub>(513 nm)</sub>	- [P]	-
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	40 %	41698 <sub>(518 nm)</sub>	- [P]	-
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	50 % (431)	120537 <sub>(430 nm)</sub>	-7.0 <sub>(500 nm)</sub> 8.4 <sub>(379 nm)</sub>	-15.4
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	60 % (430)	122950 <sub>(426 nm)</sub>	-5.5 <sub>(497 nm)</sub> 7.5 <sub>(377 nm)</sub>	-13.0
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	70 %	115523 <sub>(426 nm)</sub>	-5.6 <sub>(493 nm)</sub> 7.8 <sub>(376 nm)</sub>	-13.4
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	80 %	107012 <sub>(424 nm)</sub>	-8.6 <sub>(490 nm)</sub> 11.0 <sub>(375 nm)</sub>	-19.6
Diester <b>66</b>	6.33*10 <sup>-6</sup>	90 %	106122 <sub>(423 nm)</sub>	-7.5 <sub>(493 nm)</sub> 10.5 <sub>(373 nm)</sub>	-18.0

Bei den konzentrationsabhängigen Messungen wurden keine signifikanten Verschiebungen der Absorptionsmaxima beobachtet, doch hier werden unter Einwirkung von Wasser große Verschiebungen festgestellt, was auf größere bzw. weniger lockere Aggregate hinweist. Während im Muster der CD-Spektren der Cyclohexandiamid- und Cyclohexandiester-Derivate in reinen Lösungsmitteln keine Unterschiede in den Strukturen der Kurvenverläufe festgestellt werden kann, so wird hier deutlich, daß die gemessenen Diamide **12**, **50**, **60** und **53** bevorzugt H-Aggregate bilden, während der Diester **66** bei Wasserkonzentrationen von 30 - 40 % zunächst als J-Aggregat und erst bei noch größeren Wasseranteilen als H-Aggregat vorliegt. Der Monoester **64** bildet zwar kein J-Aggregat, scheint aber auch keine einheitlichen H-Aggregate auszubilden, da sich das Absorptionsmaximum in Lage und Intensität im UV/Vis-Spektrum je nach Wasseranteil stark verändert. Auch das Monoamid **57** bildet bevorzugt H-Aggregate, die sich aber in Abhängigkeit mit der Wasserkonzentration verändern, wie aus den unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten im UV/Vis-Spektrum deutlich wird. Somit scheint die Möglichkeit in Wasser/Aceton-Gemischen Wasserstoffbrücken auszubilden, eine Bevorzugung der H-Aggregation auch bei relativ niedrigen Wasseranteilen zu be-

<sup>[P]</sup> Verschiedene Effekte

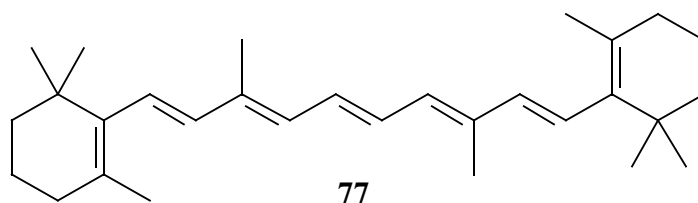


wirken. Die untersuchten Diester-Verbindungen können keine intermolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden und ordnen sich zunächst zu J-Aggregaten an. Erst bei hohen Wasserkonzentrationen bilden diese dann auch H-Aggregate. Das es sich aber nicht um einheitliche H-Aggregate handeln kann wird aus den Veränderungen der Absorptionsmaxima in den UV/Vis-Spektren aber vielmehr aus den Veränderungen in den CD-Spektren deutlich. In letzteren ändern sich zum Teil nicht nur die Intensitäten der Effekte, die meist mit zunehmender Wasserkonzentration kleiner werden, sondern auch die Struktur der Kurvenverläufe. So läßt sich bei dem Diamid bei einer Wasserkonzentration von 40 % in sehr intensives negatives Couplet um das Absorptionsmaximum beobachten, während bei der nächst höheren Wasserkonzentration von 50 % ein weniger intensives positives Couplet auftaucht.

Bei der Einlagerung der Modellverbindung in Vesikel konnte kein einheitliches Ergebnisse gefunden werden, da sich nur zwei Proben von fünf gut präparieren ließen. Die des Diamids **50**, die im CD-Spektrum einen ähnlichen Kurvenverlauf besitzt wie in Aceton/Wasser (60:40) und im UV/Vis-Spektrum eine hypsochrome Absorptionsbande besitzt, die mit der Phasenübergangstemperatur der Membran wieder auf das normale „*Monomeren*-Spektrum“ zurückgeht. Diese Effekte deuten auf eine Einlagerung in die Membran, wobei die Moleküle nah genug sein müssen, um Wechselwirken zu können. Als zweite Probe ließ sich der Monoester **64** gut präparieren, doch die Spektren zeigen keine Aggregation. Das Diamid **48** ließ sich schlecht präparieren und zeigte im CD-Spektrum einen umgekehrten Kurvenverlauf als in reinem Chloroform. Vergleichsmessungen in Aceton/Wasser-Gemischen konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht angefertigt werden. Da sich das UV/Vis-Spektrum hier nicht mit der Phasenübergangstemperatur der Membran verändert, wird angenommen, daß es sich um sehr große Aggregate handelt, die nicht in die Membran eingebaut sind, sondern vielmehr entweder außerhalb der Membranen oder in deren Inneren vorliegen. Die beiden anderen Diamide **12** und **49** ließen sich nicht präparieren, was eventuell auf die Molekülgröße zurückgeführt werden kann.

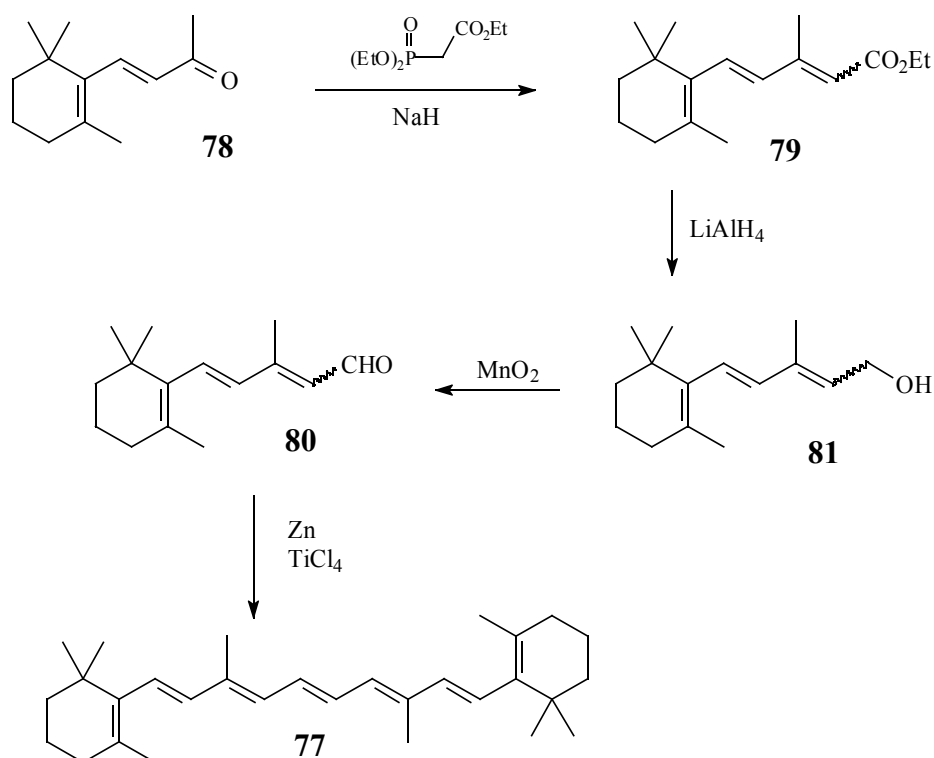
### 3.5. Darstellung von Mini-7 77

Des weiteren sollte im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von BETTERMANN<sup>[9]</sup> das bereits literaturbeschriebene Carotenoid **Mini-7** (3,8-Dimethyl-1,10-bis-(2,6,6-trimethyl-



**Abb. 186:** Mini-7.

cyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaen) **77** zur Verfügung gestellt werden. Bei **Mini-7** handelt es sich um ein kurzkettiges homologes zum  $\beta$ -Carotin. An dem WISSDORF<sup>[106]</sup><sup>[r]</sup> spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der niederenergetischen Elektronenzustände von Carotenoiden ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $S_1$ ) durchgeführt hat.



**Abb. 187:** Syntheschema zur Darstellung von Mini-7 **77** über eine McMurry-Reaktion.

<sup>[9]</sup> Institut Physikalische Chemie Düsseldorf

<sup>[r]</sup> Im Arbeitskreis H. Bettermann, Physikalische Chemie Düsseldorf

Nach GRÄF<sup>[107]</sup> läßt sich  $\beta$ -Ionon **78** über vier Syntheseschritte in Mini-7 überführen (Abb. 187). Dazu wird das Keton **78** zunächst in einer Horner-Emmons-Wadworths-Reaktion mit Essigsäureethylesterdiethylphosphonat zum Ester **79** umgesetzt. Dieser wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu dem Alkohol **81** reduziert, der anschließend mit Braunstein zu dem entsprechenden Apocarotenal **80** oxidiert wird. Dieser wird im letzten Schritt mittels einer McMurry-Reaktion zu Mini-7 **77** dimerisiert. Ein großer Nachteil dieser Reaktionssequenz ist, daß das Produkt mit einer Ausbeute von lediglich 33 % als E/Z-Gemisch isoliert wird.<sup>[107][108]</sup> Das Syntheseziel aber ist es, möglichst reines all-*trans*-Produkt zu isolieren. Das heißt, daß im Anschluß an die Reaktionssequenz eine Isomerisierung der Doppelbindungen oder eine Reinigungsmethode gefunden werden muß, mit der man das Gemisch auftrennen kann.

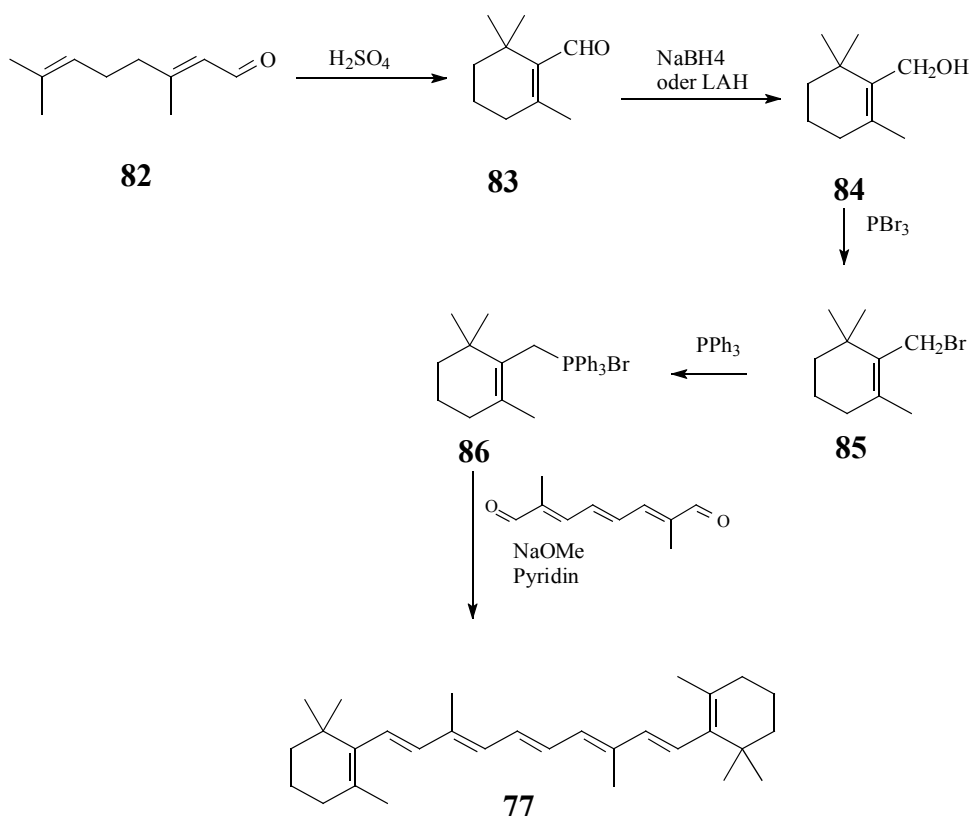
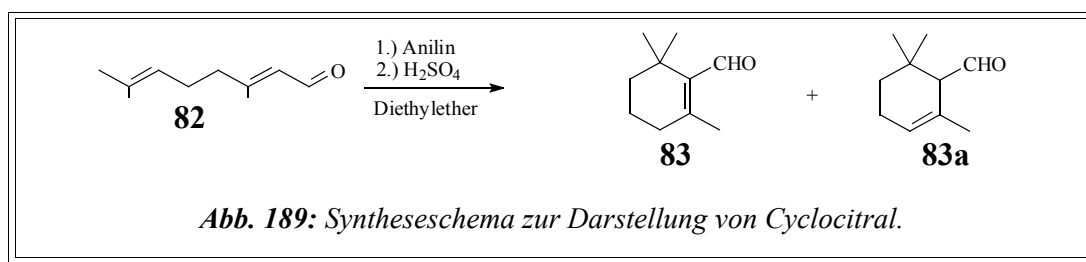


Abb. 188: Syntheschema zur Darstellung von Mini-7 **77** über eine Wittig-Reaktion.

Das Citral **82** wird zunächst nach einer Vorschrift von COLOMBI ET AL.<sup>[109]</sup> cyclisiert. Dazu wird es zunächst in Diethylether mit frisch destilliertem Anilin versetzt.

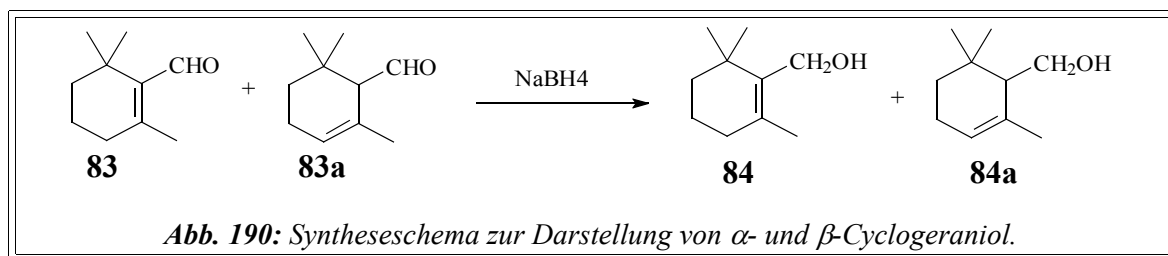
V45



Die entstandene Schiff'sche Base wird vom Reaktionswasser abgetrennt und langsam zu konz. Schwefelsäure, die auf  $-15$  bis  $-20$  °C gekühlt wird, getropft. Dann wird das Reaktionsgemisch auf viel Eis geschüttet und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Aufarbeitung und Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum über eine lange Vigreuxkolonne destilliert ( $100 - 110$  °C bei 25 mbar). Man erhält in 87%iger Ausbeute ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral (**83** und **83a**).

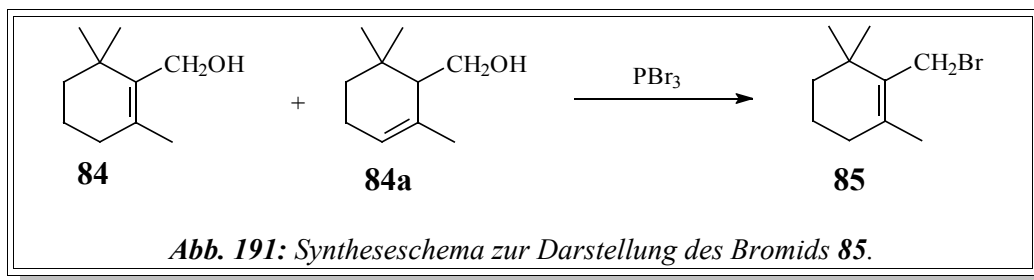
Anschließend wird das Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral in Anlehnung an die Vorschrift von BÜCHI UND WHITE<sup>[110]</sup> mittels Natriumborhydrid zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclogeraniol reduziert. Die Darstellung von Cyclogeraniol könnte aber auch über eine Meerwein-Ponndorf-Reduktion mit Aluminiumisopropylat nach einer Vorschrift von KUHN<sup>[111]</sup> oder einfach mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) als Reduktionsmittel nach einer Vorschrift von BEHR<sup>[112]</sup> erfolgen.

V46



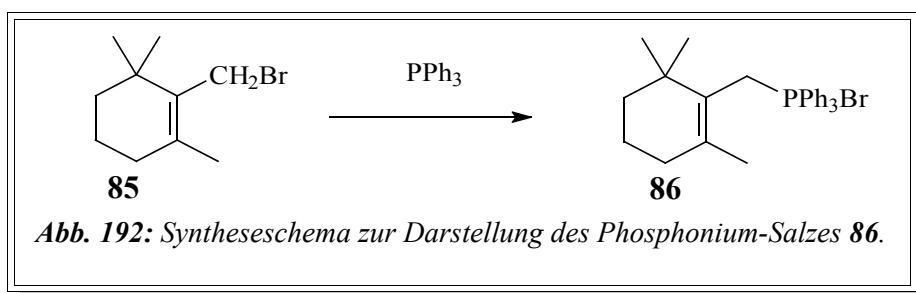
Die Umsetzung mit Natriumborhydrid erfolgt unter Eiskühlung in Isopropanol. Dagegen erfolgt die Umsetzung mittels LAH in abs. Diethylether bei  $0$  °C. Das reine  $\beta$ -Geraniol läßt sich säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan reinigen und isolieren. Dies ist aber nicht nötig, da bei dem nächsten Syntheseschritt eine Isomerisierung von  $\alpha$  nach  $\beta$  erfolgt.

Nach ANDREWES<sup>[113]</sup> werden die Alkohole **84** und **84a** mit Phosphortribromid in Pentan/Diethylether zu dem Bromid **85** umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird das Bromid durch fraktionierende Destillation gereinigt. Dabei spaltet sich

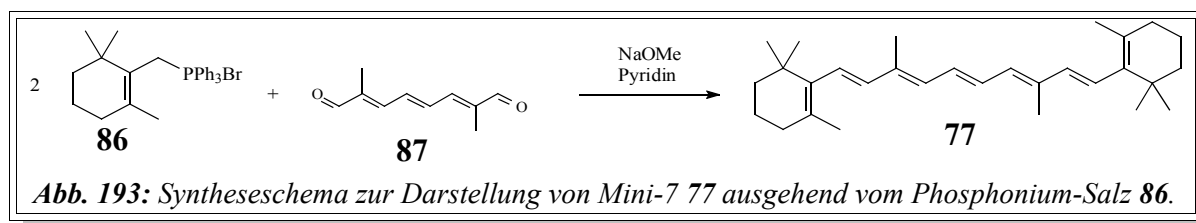


V47

leicht Bromwasserstoff ab. Um große Ausbeuteverluste zu verhindern, wird das Rohprodukt direkt mit Triphenylphosphin in Essigester in Anlehnung an die Vorschrift von ANDREWES<sup>[113]</sup> in das Phosphonium-Salz **86** überführt, welches anschließend mit 2,7-Dimethyl-2,4,6-octatrien-1,8-dial **87** in einer Wittig-Reaktion zu Mini-7 **77** umgesetzt werden kann.



V48

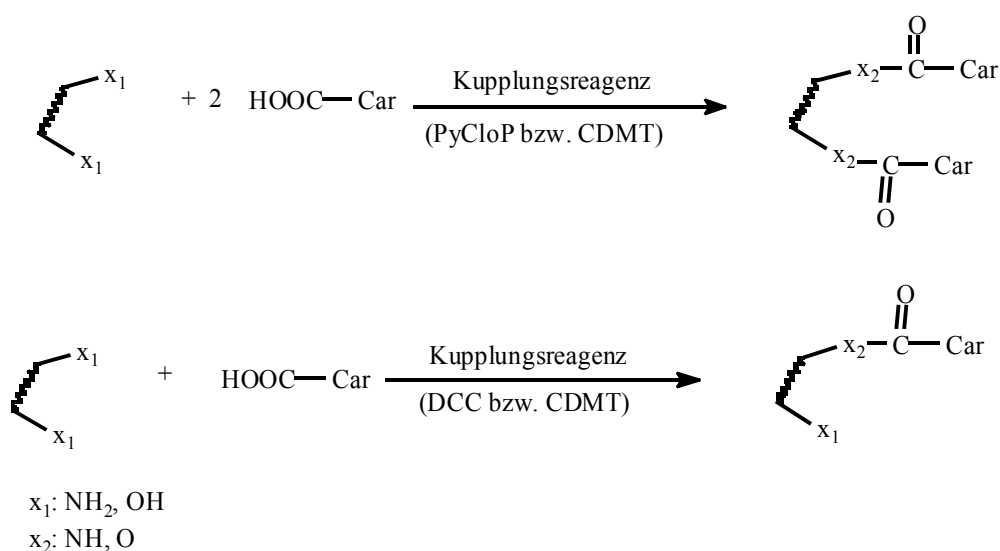


V49

Zunächst wurde eine Lösung aus Natriummethanolat in Pyridin vorgelegt und das Phosphonium-Salz **86**, gelöst in Pyridin, dazu getropft. Anschließend wurde langsam das Dialdehyd **87** ebenfalls gelöst in Pyridin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung mit gesättigter Natriumchloridlösung und Dichlormethan wurde das erhaltene Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zuerst mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 und dann mit n-Hexan. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein hellgelber Feststoff in guter Ausbeute (58 %) erhalten. Es ist anzunehmen, daß sich die Ausbeuten noch steigern lassen, indem Reaktionszeiten und/oder die Konzentrationen an Phosphonium-Salz erhöht werden, da beachtliche Mengen an einseitig umgesetzten Aldehyd isoliert wurden.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden unter Verwendung geeigneter Kupplungsreagenzien (PyCloP und CDMT), die auch aus der Peptidchemie bekannt sind, durch Umsetzung der Polyensäuren **14**, **15**, **16** und **17** mit den bifunktionalen chiralen Substanzen (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13**, (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan **19**, *L*-Cystindimethylester **21**, (1*R*,2*R*)-1,2-Cyclohexandiol **18** und *L*(+)-Weinsäuredimethylester **20**, erfolgreich 16 neue chirale *Dimer*-Modellverbindungen mit verschiedenen Kettenlängen dargestellt. Dabei handelt es sich um die neun Diamide **12**, **48**, **49**, **50**, **51**, **59**, **60**, **61** und **62** und die sieben Diester **66**, **68**, **69**, **70**, **71**, **72** und **73** (Abb. 195).

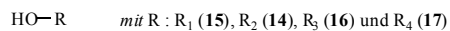


**Abb. 194:** Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung der Dimere und Monomere mittels Kupplungsreagenzien.

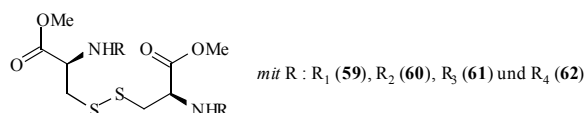
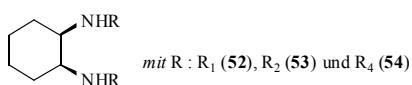
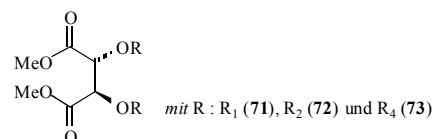
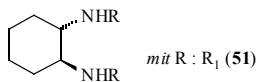
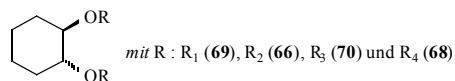
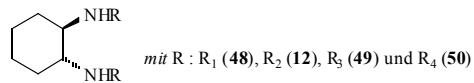
Zum Vergleich wurden auch die drei *Dimer*-Modelle **52**, **53** und **54** unter Verwendung des *cis*-1,2-Diaminocyclohexan als Mittelbaustein synthetisiert. Zusätzlich wurden als Referenzverbindungen mit den Kupplungsreagenzien DCC und CDMT vier ähnliche chirale *Monomere* aus *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13** und (1*R*,2*R*)-1,2-Cyclohexandiol **18** synthetisiert. Hier handelt es sich um die zwei Amide **46** und **47** und die zwei Ester **63** und **64**. Außerdem wurden die vier achiralen Amide **55**, **56**, **57** und **58** des Cyclohexylamins **22** dargestellt. Als weitere Vergleichsverbindungen zur spektroskopischen Untersuchung wurden die vier Ethyl/Methylester **32**, **33**, **34** und **36** dargestellt, aus denen auch die oben verwendeten Polyencarbonsäuren gewonnen wurden.

## Zusammenfassung

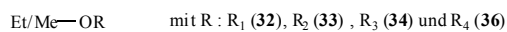
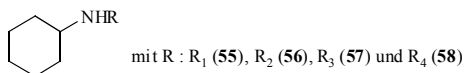
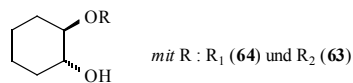
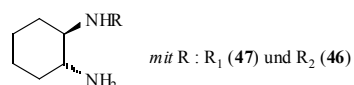
### Carotenoidsäuren:



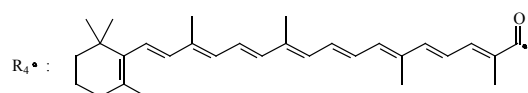
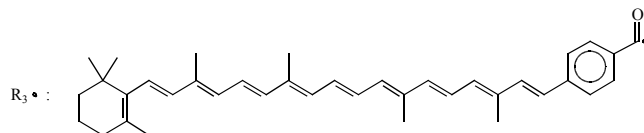
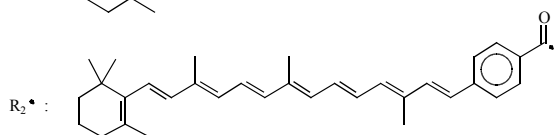
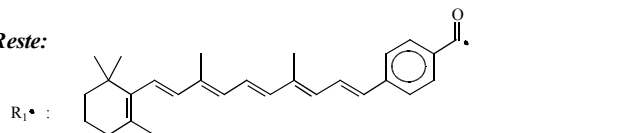
### Dimere:



### Monomere:

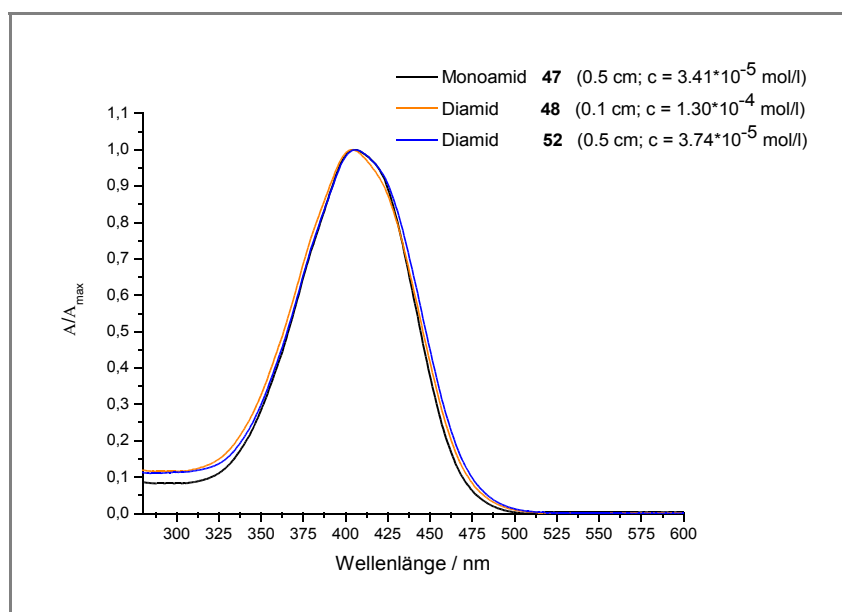


### Reste:



**Abb. 195:** Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Modellverbindungen.

Das Aggregationsverhalten der Modellverbindungen wurde UV/Vis- und teilweise auch CD-spektroskopisch in Chloroform, Aceton und Aceton/Wasser-Gemischen untersucht. Dabei wurden verschiedenen Effekte beobachtet. Die Extinktionskoeffizienten der *Dimere* sind nahezu doppelt so groß wie die der *Monomere*. Doch beim Vergleich der normierten UV/Vis-Spektren der *Dimere* wurden Verbreiterungen der Absorptionsbanden gegenüber den vergleichbaren *Monomeren* festgestellt, unabhängig von der Kettenlänge; hier nochmals am Beispiel der UV/Vis-Spektren der Diamide **48** und **52** und des Monoamids **47** in *Abb. 196* dargestellt.



*Abb. 196:* Beispiele für die Verbreiterung der UV/Vis-Spektren (Chloroform) im Bereich der Absorptionsflanken der *Dimere* gegenüber den *Monomeren*.

In den entsprechenden CD-Spektren beobachtet man für die *Dimere* **12**, **48**, **50**, **51**, **66**, **68**, **69**, **70**, **71**, **72** und **73** sowohl in Aceton als auch in Chloroform zwei intensive direkt aufeinanderfolgende Cotton-Effekte mit Vorzeichenwechsel, dagegen wird bei den chiralen *Monomeren* **46** und **64** lediglich ein erhöhtes Grundrauschen im Absorptionsbereich, bzw. ein monosignater Cotton-Effekt gefunden. Die CD-Spektren der *Dimere* **59**, **60** und **61** zeigen nur in Aceton bisignate Cotton-Effekte, allerdings mit sehr geringen Intensitäten, während in Chloroform nur ein erhöhtes Grundrauschen im Absorptionsbereich zu beobachten ist. Diese, im Gegensatz zu den oben beschriebenen, deutlich geringeren Cotton-Effekte stehen im Einklang mit dem aus der Literatur bekannten Phänomen, daß die Intensitäten der Cotton-Effekte mit zunehmendem Abstand der wechselwirkenden Chromophore abnehmen, da der hier



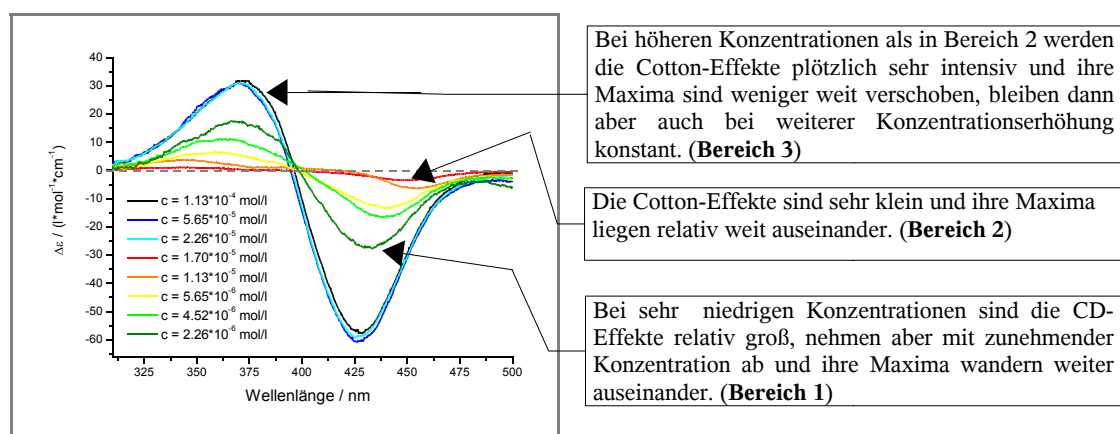
## Zusammenfassung

verwendete Mittelbaustein (Cystindimethylester) einen größeren Abstand der Chromophore bewirkt als die anderen verwendeten Mittelbausteine.

Sowohl die Verbreiterung der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren als auch die signifikanten Kurvenverläufe in den CD-Spektren werden auf das Vorhandensein von Excitonenwechselwirkung zurückgeführt.

Um ausschließen zu können, daß es sich hierbei um einen Konzentrationseffekt handelt, wurden Meßreihen der *Monomere* **46**, **57** und **63** in Aceton und **47** und **57** in Chloroform und der *Dimere* **12**, **53**, **60**, **68**, **71** und **72** in Aceton und **48**, **60**, **68** und **71** in Chloroform mit unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mol/l durchgeführt. Nach Auswertung dieser Meßreihen konnten in den UV/Vis-Spektren keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden, da bei allen untersuchten Verbindungen im Meßbereich das Bouguer-Lambert-Beer'sche-Gesetz erfüllt ist.

Daneben wurden auch von den Verbindungen **48**, **60**, **66** und **71** in Chloroform und **12**, **46**, **60**, **63**, **66**, **68**, **70**, **71** und **72** in Aceton Konzentrationsreihen CD-spektroskopisch vermessen. Dabei stellte sich heraus, daß zwar im UV/Vis-Spektrum keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wird, aber sich im CD-Spektrum die Kurvenverläufe in Abhängigkeit von der Konzentration stark ändern. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß Excitonenwechselwirkungen in Aggregaten meist große CD-Effekte bewirken. Dagegen lassen sich Aggregationseffekte im UV/Vis-Spektrum manchmal kaum nachweisen, insbesondere wenn es sich um schwache Excitonenwechselwirkung handelt oder nur ein kleiner Teil der Moleküle assoziiert. Damit stellte sich die CD-Spektroskopie für die untersuchten Modell-Systeme als die empfindlichere Untersuchungsmethode heraus. Es wurden drei verschiedene



**Abb. 197:** Beispiel für konzentrationsabhängige Effekte bei den CD-Kurven anhand der Spektren des Diamids **48** (Chloroform).

Bereiche definiert. So nimmt mit steigender Konzentration (im **Bereich 1**) die Intensität der Cotton-Effekte ab und ihre beiden Maxima wandern auseinander bis zu einer Grenzkonzentration (**Bereich 2**), bei der diese Maxima am geringsten sind und am weitesten auseinander liegen. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration (**Bereich 3**) werden die Cotton-Effekte schlagartig sehr intensiv und ihre Maxima liegen wieder näher zusammen. Dieser Kurvenverlauf bleibt auch bei weiterer Erhöhung der Konzentration erhalten. Die CD-Spektren und die Verdeutlichung des Effektes sind nochmals in *Abb. 197* anhand der Meßreihen des Diamids **48** in Chloroform aufgeführt.

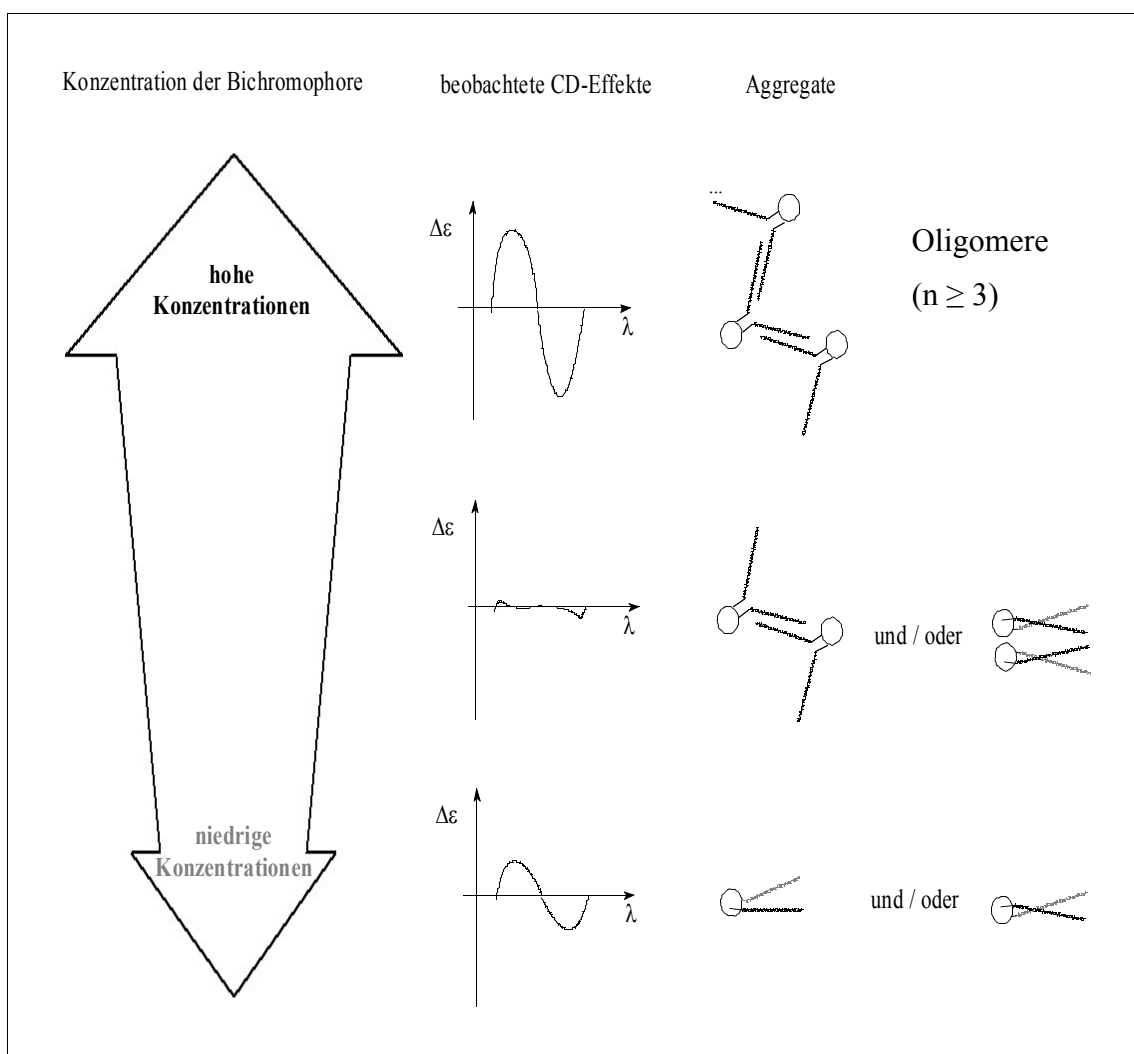
Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit kann angenommen werden, daß die Kurvenverläufe nicht nur die Konformation eines unabhängigen *Dimer*-Moleküls, sondern vielmehr auch eine helicale Aggregatstruktur widerspiegeln. Da in den UV/Vis-Spektren keine Konzentrationsabhängigkeit in den Aceton- oder Chloroform-Lösungen festgestellt wird, wird angenommen, daß sich nur ein sehr geringer Teil der Moleküle in den Bereichen 1 und 3 in einer „CD-aktiven“ Anordnung befindet. Es lassen sich anhand der spektroskopischen Ergebnisse verschiedene Aggregatstrukturen ableiten die in Konkurrenz und/oder im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Es wird angenommen, daß bei sehr niedrigen Konzentrationen (Bereich 1) die *Dimer*-Modelle molekular gelöst sind und die sichtbaren CD-Effekte aufgrund einer intramolekulare Wechselwirkung der Chromophore auftreten. Das sichtbare Anwachsen dieser Effekte mit zunehmender Verdünnung (Bereich 1), liegt daran, daß der prozentuale Anteil an molekular gelösten Molekülen ansteigt.

Bei sehr hohen Konzentrationen (Bereich 3) werden die starken bisignaten CD-Effekte vermutlich durch Auftreten größerer Aggregate mit helicalen Überstrukturen verursacht. Aufgrund der Tatsache, daß es einen Konzentrationsbereich (2) mit sehr kleinen CD-Effekten gibt wird angenommen, daß es noch weitere Aggregatstrukturen gibt, die in Konkurrenz bzw. im Gleichgewicht zu den beiden bereits diskutierten Grenzfällen stehen und die nur geringe CD-Effekte bewirken. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hierbei um kleine intermolekulare Aggregate handelt, die z. B. nur aus zwei Molekülen aufgebaut sind. Diese Aggregate scheinen entweder keine bevorzugte Anordnung bzw. Struktur zu besitzen oder die Chromophore sich in einer pseudoracemischen Anordnung befinden, so daß die Summe der CD-Effekte sehr gering ist oder deren Helicität ist nicht groß genug ist, um starke CD-Effekte zu verursachen. Die schematische Darstellung in *Abb. 198* soll hier nochmals verdeutlichen, welche postulierten Aggregatstrukturen für die entsprechenden CD-Effekte verantwortlich zu sein scheinen.

## Zusammenfassung

Anhand der bisher vorliegenden Untersuchungen läßt sich nicht genau sagen wie die jeweiligen Aggregatstrukturen aussehen und welche prozentualen Anteile sie in den jeweiligen Konzentrationsbereichen ausmachen.

Üblicherweise zeigen Excitonenwechselwirkungen im CD-Spektrum große Effekte, während die Auswirkungen im UV/Vis-Spektrum klein sein können, insbesondere bei kleinen Davydov Splits, wie in Kapitel 3.3 erläutert wird.



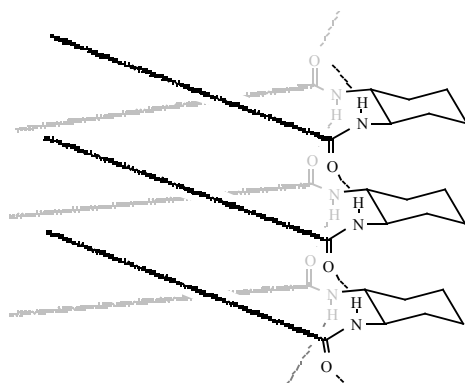
**Abb. 198:** Schematische Darstellung verschiedener möglicher Aggregatstrukturen, die die beobachteten konzentrationsabhängigen Effekte in den CD-Spektren erklären können.

Die Tatsache, daß in den UV/Vis-Spektren keine Konzentrationsabhängigkeit in den untersuchten Bereichen gefunden wird, aber insgesamt eine leichte Verbreiterung der Absorptionsbanden gegenüber den monochromophoren Verbindungen sichtbar ist, läßt aber vermuten, daß die „CD-inaktiven Aggregate“ oder die inaktiven Konformere der Einzelmoleküle den größten Anteil ausmachen und nur sehr geringe Mengen der jeweiligen CD-aktiven Spezies

## Zusammenfassung

für die beobachteten CD-Effekte verantwortlich sind oder die resultierenden UV/Vis-Spektren der verschiedenen Aggregatspezies zufällig sehr ähnlich sind.

In der schematischen *Abb. 198* sind Strukturvorschläge der Aggregate dargestellt, die keine Bildung von Wasserstoffbrücken einbeziehen, sondern lediglich eine Anziehung der Chromophore durch van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigen. Ein anderer Strukturvorschlag für die oligomeren Aggregate (Bereich 3) wird vorgestellt, der aus der Literatur<sup>[105]</sup> abgeleitet wurde. Dieser berücksichtigt besonders die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wobei sich die Dimere zu helicalen Ketten stapeln (*Abb. 199*).



*Abb. 199:* Strukturvorschlag der oligomeren Aggregate bei hohen Konzentrationen (Bereich 3) in reinen Lösungsmitteln

Da aber kein Unterschied im Kurvenverlauf der Diester und Diamide festgestellt werden konnte, wird angenommen, daß wenn es sich um eine solche Stapelung handelt diese auch durch gute van-der-Waals Wechselwirkungen begünstigt werden muß, da die Diester nicht in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden.

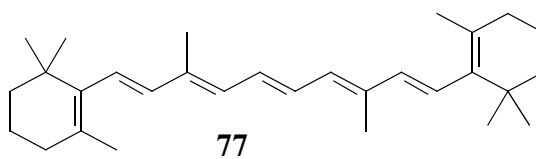
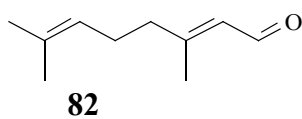
Die spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **12**, **50**, **53**, **57**, **60**, **64** und **66** in Wasser/Aceton-Gemischen zeigen, daß sich unter Einwirkung von Wasser andere Aggregate bilden. Während in den UV/Vis-Spektren in reinem Aceton und Chloroform keine Verschiebungen der Absorptionsmaxima beobachtet werden, werden hier teils drastische Verschiebungen sowohl zu niedrigeren als auch zu größeren Wellenlängen hin sichtbar. Es wird festgestellt, daß die H-Aggregation auch schon bei niedrigen Wasseranteilen bevorzugt wird, wenn intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung stattfinden kann. Dagegen werden bei Systemen ohne diese Möglichkeit (z. B. Diester **66**) bei Wasserkonzentrationen von 30 - 40 % zunächst J-Aggregate und erst bei noch größeren Wasseranteilen H-Aggregate gebildet. Allerdings handelt es sich dabei nicht um einheitliche H-Aggregate, da leichte Veränderungen in den UV/Vis-Spektren und teilweise große Veränderungen in den CD-Spektren mit zu-

## Zusammenfassung

nehmenden Wasseranteil auftreten. Dort werden Änderungen der Intensitäten und der Kurvenverläufe beobachtet, die aber für jede Substanz unterschiedlich ausfallen. Besonders deutlich wird eine solche Änderung bei der Betrachtung der Spektren des Diamids **12**. Ab einem Wasseranteil von 40 % wird eine stark hypsochrome Absorptionsbande eines H-Aggregates in den UV/Vis-Spektren beobachtet, die sich mit zunehmenden Wasseranteil nur wenig verändert. In den CD-Spektren dagegen werden drastische Veränderungen sichtbar. Bei einem Wasseranteil von 40 % sind die Intensitäten des negativen Couplets am größten. Doch schon ab einem Wasseranteil von 50 % wird ein Vorzeichenwechsel des Couplets beobachtet und die Intensitäten nehmen mit zunehmender Wasserkonzentration weiter ab.

Die spektroskopischen Untersuchungen an Einlagerungsversuchen in Vesikeln zeigten, daß sich die untersuchten Modellverbindungen **12**, **48**, **49**, **50** und **64** nicht einheitlich verhalten. Die Diamide **12** und **49** ließen sich nicht präparieren. Der Monoester **64** zeigt keine Bildung von Aggregaten. Das Diamid **48** befindet sich als großes Aggregat entweder innerhalb oder außerhalb der Vesikel. Lediglich in den Spektren des Diamids **50** lassen sich in die Membran eingebaute Aggregate feststellen, da diese eine Absorptionsbande besitzen, die nur unterhalb der Phasenübergangstemperatur der Membran hypsochrom verschoben ist. Die erhaltenen Spektren sind vergleichbar mit den Wasser/Aceton-Spektren, in denen der Wasseranteil 40 % beträgt.

Die im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis BETTERMANN benötigte Modellverbindung Mini-7 **77** konnte in einer Reaktionssequenz über fünf Stufen, ausgehend von Citral **82**, in guten Ausbeuten von 58 % als all-*trans*-Produkt dargestellt werden.



## 5. Experimentaltteil

### 5.1. Allgemeines

Folgende Materialien und Geräte wurden zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen eingesetzt:

<b>Dünnschichtchromatographie:</b>	DC-Alufolien Kieselgel 60 mit UV-Indikator F254, Fa. Merck
<b>Säulenchromatographie:</b>	Kieselgel 60 neutral, Fa. Merck
<b>Schmelzpunkte:</b>	Reichardt Thermovar (unkorrigiert) Büchi 510 (unkorrigiert)
<b>FT-IR-Spektroskopie:</b>	Bruker Vektor 22
<b>UV/Vis-Spektroskopie</b>	Perkin Elmer Lambda 19
<b>NMR-Spektroskopie:</b>	<i>Zur Auswertung der <math>^1\text{H}</math>-NMR- und <math>^{13}\text{C}</math>-NMR-Spektren wurden zum Großteil entsprechende COSY- und DEPT-Spektren herangezogen.</i>
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR-Spektroskopie<sup>[s]</sup>:</b>	200 MHz: Bruker Avance DRX 200 300 MHz: Varian VXR 300 500 MHz: Bruker Avance DRX 500
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR-Spektroskopie<sup>[s]</sup>:</b>	75 MHz: Varian VXR 300 125 MHz: Bruker Avance DRX 500
<b><math>^1\text{H}/\text{H}</math>-COSY und <math>^1\text{H},^{13}\text{C}</math>-COSY</b>	Varian VXR 300 Bruker Avance DRX 500
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR-Spektroskopie:</b>	81 MHz: Bruker Avance DRX 200

---

<sup>[s]</sup> Die Zuordnung der Signale erfolgte unter zu Hilfenahme entsprechender COSY-Spektren bzw. durch Vergleich der Signale mit ähnlichen Verbindungen.

---

## Experimentaltteil

---

### ***Massenspektroskopie:***

Varian MAT 311A, 70eV, 100  $\mu$ A, bis 300 °C  
Quelltemperatur

Finnigan MAT 8200, FAB (Matrix: NBA (3-Nitrobenzylalkohol, Argon als Stoßgas)

Bruker Ultraflex TOF, Maldi (als Matrix wurden verwendet: NBA, HCCA ((4-Hydroxy-a-cyanocinnamic acid) 2-Cyan-3-(4-hydroxyphenyl)acrylsäure), DHB (2,5-Dihydroxybenzoesäure) oder Dithranol (1,8-Dihydroxy-9-anthranol)

### ***CD-Spektroskopie***

JASCO J-600 Spectropolarimeter; Eichlösung 0.06 % (w/v) wäßrige Lösung von Ammonium-D-10-camphersulfonat

Alle CD-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen

### ***Danksagungen:***

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung bei folgenden Damen und Herren bedanken:

Frau I. Menzel für die Aufnahmen einiger UV/Vis-Spektren und den zahlreichen IR-Spektren.

Herrn Dr. P Tommes und Herrn R Bürgel für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Beuer, Herrn Behm und dem restlichen Serviceteam vom 500er für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Dr. E Lüddecke und Herrn Dr. H. Auweter (BASF AG, Ludwigshafen) für die Bereitstellung von Chemikalien, insbesondere dem Retinal, C<sub>25</sub>-Aldehyd und dem C<sub>30</sub>-Aldehyd.

Herrn Dr. S. Beutner und Herrn Dr. K. Schaper danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Dr. B. Mayer und Herrn M. Korger und für die gute Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft insbesondere im Bereich der Carotenoid-Aggregation.

Frau I. Reinhartz und Frau H. Webers für die vielen netten Gespräche und stets motivierenden Worte.

Frau C. Wagener für die gute Zusammenarbeit als Laborkollegin, insbesondere für die tatkräftige Unterstützung beim Ausprobieren von Versuchsvorschriften.

## Experimentaltteil

Meinen Kollegen insbesondere Frau Dr. Ines Hernandez-Blanco, Frau Dr. Susanne Frixel, Frau Christine Wagener, Herrn Dr. Jens Jablonski, Herrn Dr. Thomas Hoffmann, Herrn Roger Scherrers und Herrn Oszkar Keray für die Freundschaft und Hilfsbereitschaft.

Frau Dr. B. Incekara-Fleck und Dr. J. Benade für die Diskussionsbereitschaft bei Syntheseangelegenheiten.

Allen Kollegen der Anfängerpraktika für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Den Kollegen vom Sekundärgang für die freundliche Aufnahme in Eure lustige Runde (Trotz eigener Laborlage auf dem Primärgang!).

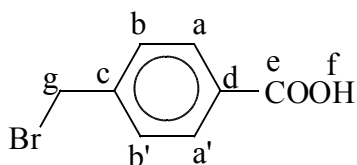
### 5.2. Chemikalien

C <sub>20</sub> -Aldehyd (Retinal)	BASF
C <sub>25</sub> -Aldehyd	BASF
C <sub>30</sub> -Aldehyd	BASF
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiamin	Fluka
Dichlormethan z. S.	Merck
4-Diethylphosphonato-2-methylbuta-2-ensäureethylester	BASF
DMAP	Aldrich
<i>L</i> (+)-Weinsäure	Fluka
Natriumborhydrid	J. T. Baker
<i>N</i> -Methylmorpholin	Merck
Oxalylchlorid	Merck
PyCloP	Fluka
Tetrachlorkohlenstoff	Bernd Kraft
<i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Cyclohexandiol	Aldrich
<i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Diaminocyclohexan	Fluka / Aldrich
<i>trans</i> -(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-Diaminocyclohexan	Fluka
Triethylphosphit	Fluka
Lösungsmittel ohne weitere Spezifikation: Reinheit techn. (wurden zur säulenchromatographischen Reinigung redestilliert).	



## 5.3. Versuchsdurchführungen

### 5.3.1. V1: $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure 26



26.0 g (0.191 mol) 4-Toluylsäure **24** und 35.0 g (0.197 mol) *N*-Bromsuccinimid werden in einem 1 l Einhalskolben mit 500 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0.130 g (0.537 mmol) Dibenzoylperoxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird solange unter

Rückfluß zum Sieden erhitzt bis sich die zwischenzeitlich braunorange gefärbte Reaktionslösung wieder entfärbt. Der Reaktionskolben wird im Eisbad gekühlt und der Feststoff wird abgesaugt und dreimal mit je 100 ml *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in ein großes Becherglas überführt und mit 300 ml Wasser versetzt und wenige Minuten gerührt, um das entstandene Succinimid herauszulösen. Der Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Reinprodukt erhält man durch Umkristallisieren aus Ethanol/Essigsäureethylester (2:1) in Form feiner weißer Kristalle.

$C_8H_7BrO_2$  (M = 215.04 g/mol)

**Ausbeute:** 32.3 g (0.150 mol) 79 % (Lit.<sup>[47]</sup>: 79 %)

**Schmelzpunkt:** 228 °C (Lit.<sup>[49]</sup>: 227.5 - 229 °C)

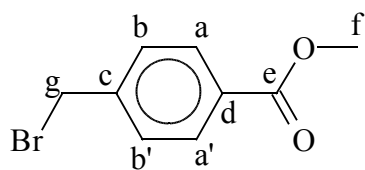
**IR** (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3600 - 2500 (O-H Valenz (Carbonsäure)), 2977, 2841 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-Valenz), 1706 (C=O Carbonsäure), 1610, 1577, 1509 (C=C Valenz), 1425 (-CH<sub>2</sub>-Deformation), 1290 (C-O Valenz), 860 (1,4-disubstituierte Aromat)

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, TMS):

$\delta$  [ppm] = 4.60 (s, Koaleszenzpeak des Säureprotons und Wasser, f-H), 4.91 (s, 2H, g-H), 7.50 - 7.53 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.97 - 8.01 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)

### 5.3.2. V2: Methyl- $\alpha$ -brom-4-toluoylat 27



In einem 1 l Einhalskolben wird ein Gemisch aus 42.0 g (0.195 mol)  $\alpha$ -Brom-4-toluylsäure **26**, 500 ml Methanol (z. S.) und 11 ml Schwefelsäure 5 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer auf ca. 70 ml eingengt und langsam unter rühren in 1.5 l Wasser gegeben. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wird anschließend im Ölpumpenvakuum bei 0.05 mbar destilliert.

$C_9H_9BrO_2$  (M = 229.07 g/mol)

**Ausbeute:** 30.0 g (0.131 mol) 67 %

(Lit.<sup>[50]</sup>: 70 - 76 %)

**Siedepunkt:** 89 °C bei 0.05 mbar

(Lit.<sup>[48]</sup>: 114 - 119 °C bei 0.6 mbar)

**Schmelzpunkt:** 54 °C

(Lit.<sup>[50][114]</sup>: 54 - 55 °C)

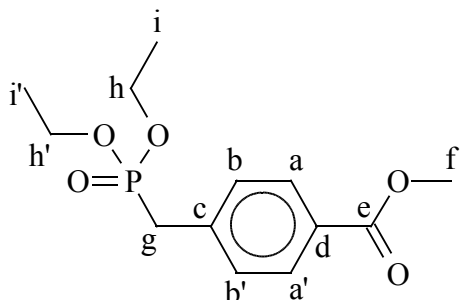
**IR** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3067, 3018 (Aryl-H), 2960, 2841 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1721 (C=O (Ester)), 1610, 1575, 1508 (C=C Valenz), 1433 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1310, 1110 (C-O Valenz (Benzoat)), 858 (1,4-disubstituierte Aromat)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 3.92 (s, 3H, f-H), 4.50 (s, 2H, g-H), 7.43 - 7.48 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.99 - 8.03 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)

**5.3.3. V3: Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat 28**



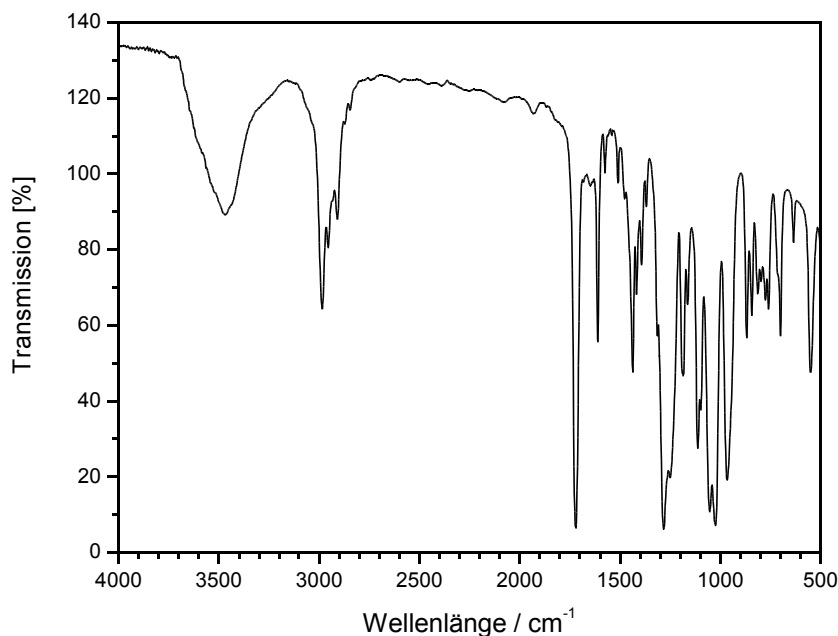
In einer Destillationsapparatur mit einer 20 cm Vigreuxkolonne werden 6.75 g (29.4 mmol) Methyl- $\alpha$ -brom-4-toluoylat **27** und 4.12 g (35.5 mmol) Triethylphosphit auf 140 °C erhitzt und das dabei entstehende Bromethan abdestilliert. Überschüssiges Triethylphosphit wird im Wasserstrahlvakuum

entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird über eine Feststoffbrücke im Ölpumpenvakuum bei 0.02 mbar destilliert.

$C_{13}H_{19}O_5P$  (M = 286.26 g/mol)

**Ausbeute:** 5.96 g (20.8 mmol) 71 % (Lit.<sup>[51][115]</sup>: 50 %, Lit.<sup>[47]</sup>: 89 %, Lit.<sup>[116]</sup>: 94 %)

**Siedepunkt:** 140 - 142 °C bei 0.02 mbar (Lit.<sup>[115]</sup>: 124 - 127<sub>0.15 mm</sub> °C)



**Abb. 200:** IR-Spektrum (Film) von Verbindung **28**.

**IR** (Film, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3000 (Aryl-H), 2985, 2909 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1721 (C=O (Ester)), 1611, 1576, 1510 (C=C Valenz), 1433 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1281 (P=O Valenz)

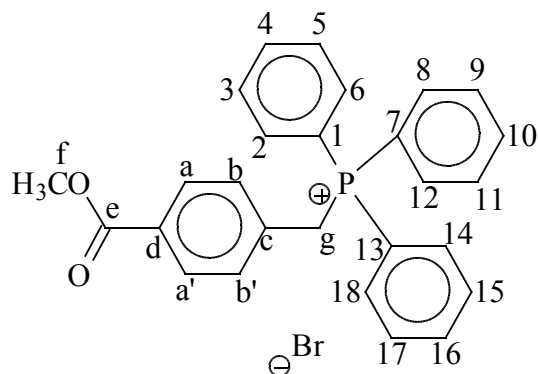
**<sup>1</sup>H<sub>200</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 1.16 - 1.19 (m, 6H, i-H und i'-H), 3.21 (d, <sup>2</sup>J = 22.2 Hz, 2H, g-H), 3.91 (s, 3H, f-H), 3.91 - 4.00 (m, 4 H, jeweils beide diastereotopen H von h-H und h'-H), 7.35 - 7.41 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, b-H und b'-H), 7.97 - 8.01 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, a-H und a'-H)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}<sub>81</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 26.42 (s)

#### **5.3.4. V4: [4-(Methoxycarbonyl)benzyl]triphenylphosphoniumbromid 29**



In einem 500 ml Einhalskolben werden 60.0 g (0.262 mol) Methyl- $\alpha$ -brom-4-toluoylat **27** und 68.7 g (0.262 mol) Triphenylphosphin, gelöst in 400 ml Toluol (trocken), 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallenen Feststoff wird abfiltriert, mit etwas Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>2</sub>P (M = 491.36 g/mol)

**Ausbeute:** 96.1 g (0.196 mol) 75 %

(Lit.<sup>[45]</sup>: 93 %)

**Schmelzpunkt:** 245 °C

(Lit.<sup>[45]</sup>: 238 °C, Lit.<sup>[117]</sup>: 235 - 236 °C)

**IR** (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3397 (-OH Substanz hygroskopisch), 3054 (=C-H Valenz), 2952, 2886, 2830, 2769 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1720 (C=O Valenz), 1608, 1587 (C=C Valenz), 1440 (P-Phenyl), 1278, 1109 (C-O)

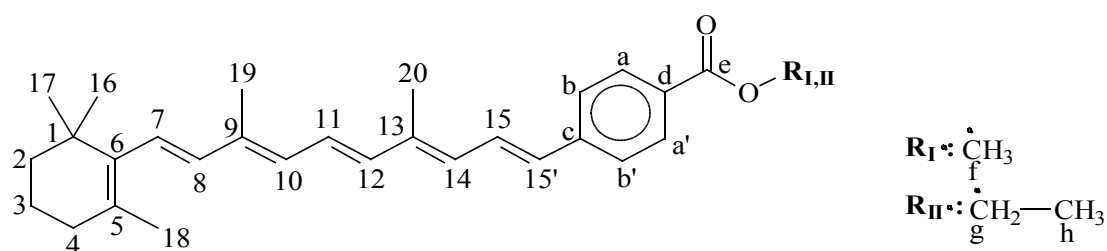
**<sup>1</sup>H<sub>200</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 3.80 (s, 3H, f-H), 5.59 (d, <sup>2</sup>J = 15.3 Hz, 2H, g-H), 7.17 - 7.24 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.50 - 7.78 (m, aus den Signalen 3\* AA'BB'M-System und dem A-Teil des [AB]<sub>2</sub>-System, 17H, a-H, a'-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H und 18-H)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}<sub>81</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 24.87 (s)

**5.3.5. V5: Methyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32a (I) und Ethyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32b (II) (60:40)**



Unter Argonatmosphäre werden 0.50 g (9.3 mmol) Natriummethanolat in 20 ml Pyridin (abs.) suspendiert. Bei Raumtemperatur wird zu dieser Suspension langsam eine Lösung aus 1.16 g (4.05 mmol) Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat **28** und 10 ml Pyridin (abs.) zuge tropft und anschließend 1 h weitergerührt. Dann wird langsam eine Lösung von 1.46 g (4.08 mmol) Retinal **5** in 20 ml Pyridin (abs.) zu der orangeroten Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird nochmals 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend drei-

## Experimententeil

mal mit Dichlormethan unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Die organische Phase wird dann einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.75). Der gelbe Feststoff wird mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Reinprodukt wird als Gemisch von Methyl- und Ethylester, hier im Verhältnis 60:40, erhalten.

$C_{29}H_{36}O_2$  ( $M = 416.60$  g/mol) und  $C_{30}H_{38}O_2$  ( $M = 430.63$  g/mol)

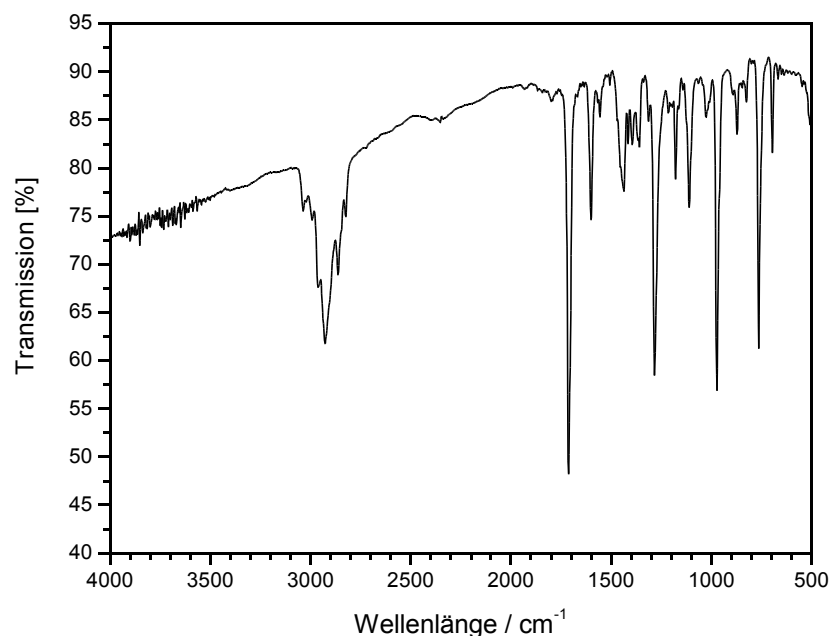
**Ausbeute:** 1.47 g (3.48 mmol) 86 %

**Schmelzpunkt:** 133 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 412 (4.90)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 402 (4.88)



**Abb. 201:** IR-Spektrum ( $Film_{Chloroform}$ ) des Ethyl/Methyl-Gemisches von **32a/b**.

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3036 (=C-H Valenz), 2927, 2862 (-CH<sub>3</sub> -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1713 (C=O Valenz), 1600, 1557, 1506 (C=C Valenz), 1437 (C-H Deformation), 1284 (C-O), 972 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

siehe *Abb. 15* Seite 22 und *Tabelle 1* Seite 23

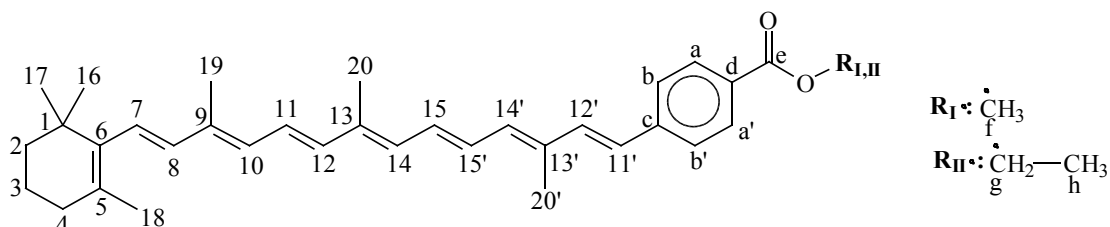
**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.79 (19-C<sub>III</sub>), 13.03 (20-C<sub>III</sub>), 14.35 (h-C<sub>II</sub>), 19.26 (3-C<sub>III</sub>), 21.77 (18-C<sub>III</sub>), 28.97 (16-C<sub>III</sub> und 17-C<sub>III</sub>), 33.10 (4-C<sub>III</sub>), 34.26 (1-C<sub>III</sub>), 39.62 (2-C<sub>III</sub>), 51.99 (f-C<sub>I</sub>), 60.82 (g-C<sub>II</sub>), 125.99 (11-C<sub>II</sub>), 126.03 (11-C<sub>I</sub>, b-C<sub>III</sub> und b'-C<sub>III</sub>), 127.05 (7-C<sub>III</sub>), 127.83 (15-C<sub>II</sub>), 127.92 (15-C<sub>I</sub>), 129.89 (a-C<sub>II</sub> und a'-C<sub>II</sub>), 129.94 (a-C<sub>I</sub> und a'-C<sub>I</sub>), 130.54 (10-C<sub>III</sub>), 131.10 (15'-C<sub>I</sub>), 131.17 (15'-C<sub>II</sub>), 131.19 (14-C<sub>I</sub>), 131.21 (14-C<sub>II</sub>), 136.79 (12-C<sub>I</sub>), 136.81 (12-C<sub>II</sub>), 137.65 (8-C<sub>III</sub>), 166.36 (e-C<sub>II</sub>), 166.83 (e-C<sub>I</sub>), 128.38, 129.89, 136.67, 137.83, 138.41 und 142.28 (5-C<sub>I</sub>, 6-C<sub>I</sub>, 9-C<sub>I</sub>, 13-C<sub>I</sub>, c-C<sub>I</sub>, d-C<sub>I</sub>), 128.75, 129.46, 136.65, 137.83, 138.34 und 142.17 (5-C<sub>II</sub>, 6-C<sub>II</sub>, 9-C<sub>II</sub>, 13-C<sub>II</sub>, c-C<sub>II</sub>, d-C<sub>II</sub>)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 150 °C**

**m/z (%)**: 432 (2) [M<sub>II</sub>+2]<sup>+</sup>, 431 (16) [M<sub>II</sub>+1]<sup>+</sup>, 430 (49) [M<sub>II</sub>]<sup>+</sup>, 418 (6) [M<sub>I</sub>+2]<sup>+</sup>, 417 (32) [M<sub>I</sub>+1]<sup>+</sup>, 416 (100) [M<sub>I</sub>]<sup>+</sup>, 415 (2), 385 (2), 293 (3), 208 (6), 177 (12), 143 (13), 133 (13), 119 (26), 105 (28), 69 (33)

**5.3.6. V6: Methyl/Ethyl-4-[3.8.12-trimethyl-14-(2.6.6-trimethylcyclohex-1-enyl)-tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoat (I/II) 33a/b (1:1)**



Unter Argonatmosphäre werden 0.30 g (5.6 mmol) Natriummethanolat in 10 ml Pyridin (abs.) suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird zu der Suspension langsam eine Lösung aus 1.60 g (5.59 mmol) Methyl-4-(diethylphosphonatomethyl)benzoat **28** und 10 ml Pyridin (abs.) zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 1.80 g (5.13 mmol) C<sub>25</sub>-Aldehyd **30** und 20 ml Pyridin (abs.) zu der orangeroten Reaktionslösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Zugabe von 200 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dann einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt (R<sub>f</sub>-Wert: 0.75). Das Reinprodukt wird als Gemisch des Methyl- und Ethylester, hier 50:50, erhalten.

C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (M = 482.71 g/mol) und C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (M = 496.73 g/mol)

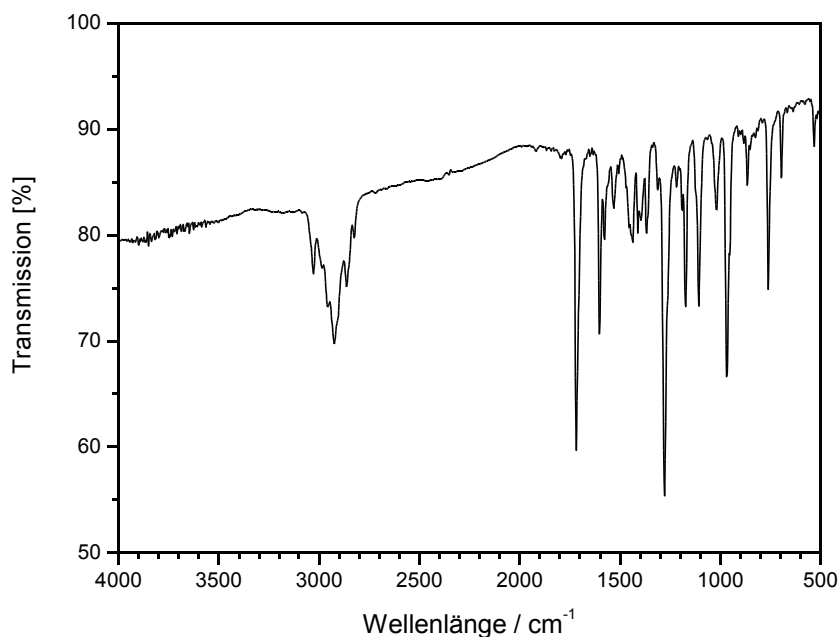
**Ausbeute:** 2.18 (4.45 mmol) 87 % (Lit.<sup>[47]</sup>: 67 %)

**Schmelzpunkt:** 153 - 156 °C (Lit.<sup>[43]</sup> (Methylester): 152 - 154 °C)

**UV/Vis:**

Chloroform: λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 452 (5.02)





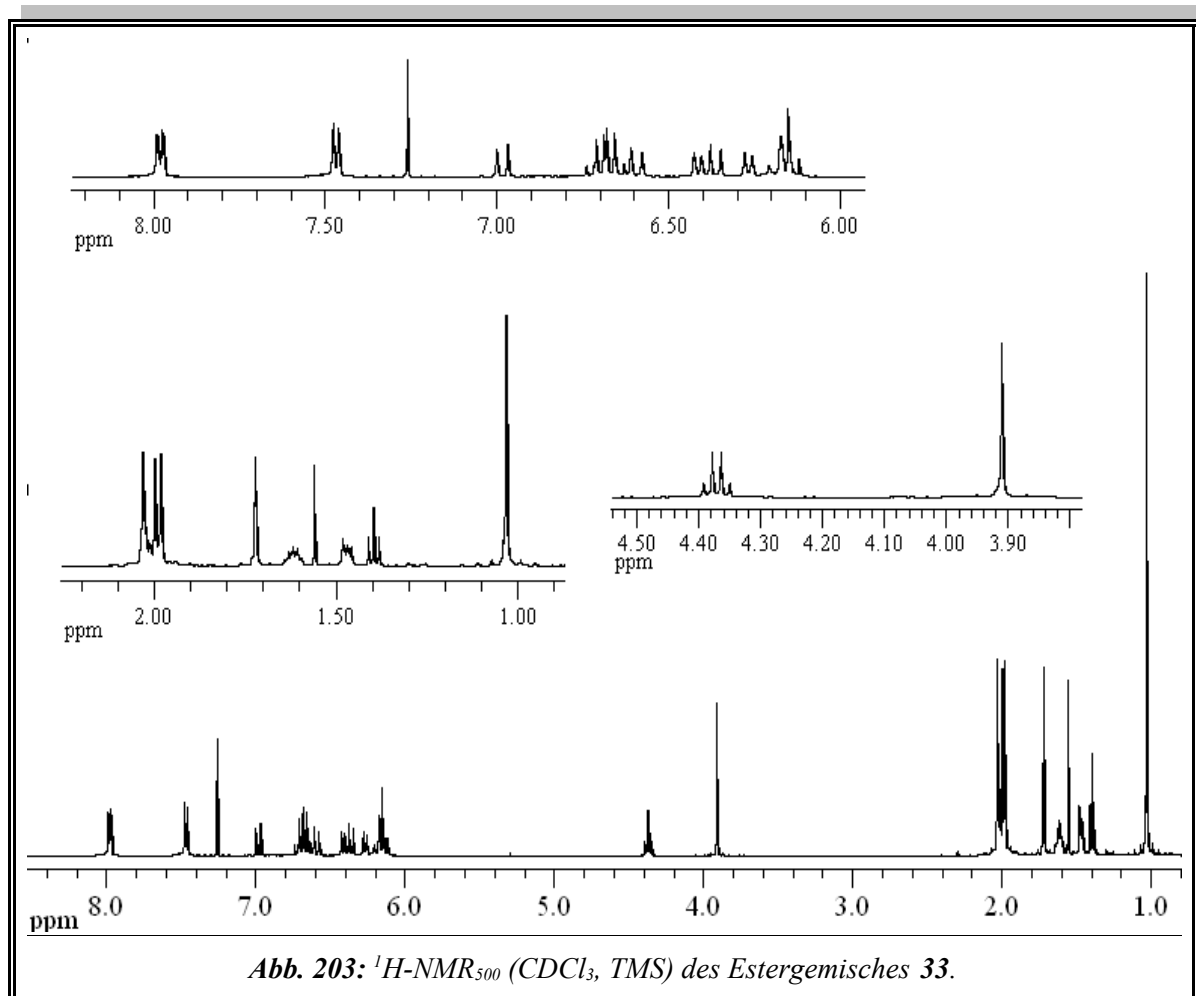
**Abb. 202:** IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) des Ethyl/Methyl-Gemisches von **33**.

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3029 (=C-H Valenz), 2925, 2985 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1719 (C=O Valenz), 1603, 1579, 1532 (C=C Valenz), 1437, 1368 (C-H Deformation), 1279 (C-O), 968 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>) siehe *Abb. 203*:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 50 % 3H, h-H), 1.45 - 1.48 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.65 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.98 (s, 3H, 19-H), 2.00 (s, 3H, 20-H), 2.01 - 2.04 (m, 2H, 4-H), 2.03 (s, 3H, 20'-H), 3.91 (s, 50 % 3H, f-H), 4.37 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 50 % 2H, g-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 14.9 Hz, 1H, 12-H), 6.42 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 1H, 14'-H), 6.59 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, 11'-H), 6.65 (dd, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz und <sup>3</sup>J = 14.1 Hz, 1H, 15'-H), 6.68 (dd, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz und <sup>3</sup>J = 15.5 Hz, 11-H), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz und <sup>3</sup>J = 14.4 Hz, 1H, 15-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, 12'-H), 7.45 - 7.49 (m, B-Teile der beiden [AB]<sub>2</sub>-Systeme (I und II), 2H, b-H und b'-H), 7.96 - 8.00 (m, A-Teile der beiden [AB]<sub>2</sub>-Systeme (I und II), 2H, a-H und a'-H)



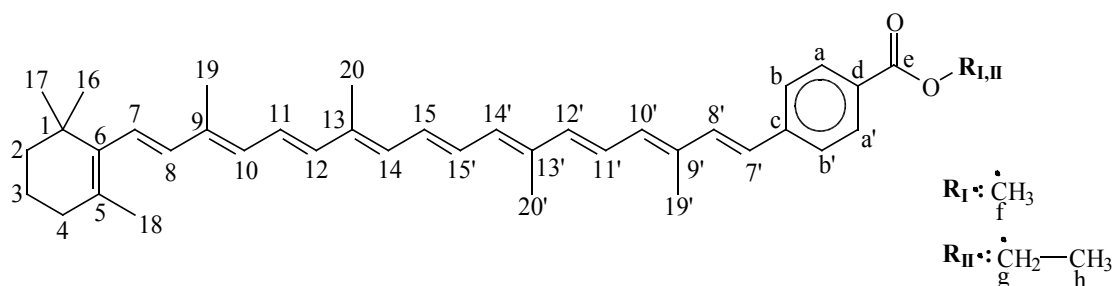
<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.75 (19-C<sub>VII</sub>), 12.79 (20-C<sub>VII</sub>), 12.89 (20'-C<sub>VII</sub>), 14.36 (h-C<sub>II</sub>), 19.26 (3-C<sub>VII</sub>), 21.77 (18-C<sub>VII</sub>), 28.98 (2\*, 16-C<sub>VII</sub> und 17-C<sub>VII</sub>), 33.12 (4-C<sub>VII</sub>), 34.28 (1-C<sub>VII</sub>), 39.65 (2-C<sub>VII</sub>), 52.02 (f-C<sub>I</sub>), 60.84 (g-C<sub>II</sub>), 125.53 (15'-C<sub>II</sub>), 125.55 (15'-C<sub>I</sub>), 126.02 (b-C<sub>II</sub> und b'-C<sub>II</sub>), 126.05 (b-C<sub>I</sub> und b'-C<sub>I</sub>), 126.35 (11'-C<sub>I</sub>), 126.41 (11'-C<sub>II</sub>), 126.90 (7-C<sub>VII</sub>), 129.47 (11-C<sub>VII</sub>), 129.94 (a-C<sub>II</sub> und a'-C<sub>II</sub>), 129.98 (a-C<sub>I</sub> und a'-C<sub>I</sub>), 130.73 (10-C<sub>VII</sub>), 131.25 (15-C<sub>II</sub>), 131.29 (15-C<sub>I</sub>), 132.06 (14-C<sub>VII</sub>), 134.62 (14'-C<sub>II</sub>), 134.67 (14'-C<sub>I</sub>), 135.91 (12'-C<sub>II</sub>), 136.00 (12'-C<sub>I</sub>), 137.05 (12-C<sub>VII</sub>), 137.72 (8-C<sub>VII</sub>), 166.47 (e-C<sub>II</sub>), 166.94 (e-C<sub>I</sub>), 128.30<sub>(I)</sub>, 128.67<sub>(II)</sub>, 129.48, 135.30<sub>(III)</sub>, 135.32<sub>(I)</sub>, 136.40, 137.38<sub>(III)</sub>, 137.41<sub>(I)</sub>, 137.90, 142.23<sub>(III)</sub> und 142.35<sub>(I)</sub> (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C und d-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 250 °C**

**m/z (%):** 496 (7) [M<sub>II</sub>]<sup>+</sup>, 169 (12), 167 (19), 157 (16), 156 (9), 155 (15), 154 (12), 145 (24), 131 (25), 129 (30), 119 (50), 117 (18), 107 (24), 105 (71), 69 (100), 59 (87)

**5.3.7. V7 Methyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoat<sup>[1]</sup> (I) und Ethyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoat (II) 34a/b**



Unter Argonatmosphäre werden 0.57 g (10.5 mmol) Natriummethanolat in 5 ml Pyridin (abs.) suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird zu der Suspension langsam eine Lösung aus 2.89 g (10.0 mmol) Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat **28** und 10 ml Pyridin (abs.) getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 3.50 g (8.40 mmol) C<sub>30</sub>-Aldehyd **31** und 20 ml Pyridin (abs.) zu der orangefarbenen Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Zugabe von 200 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dann einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt (R<sub>F</sub>-Wert: 0.75). Das Reinprodukt wird als Gemisch des Methyl- und Ethylester, hier 70:30 und (100:0), erhalten.

C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (M = 548.81 g/mol) und C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (M = 562.84 g/mol)

<sup>[1]</sup>7'-Apo-7'-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-β-carotin

## Experimentaltteil

**Ausbeute:** 4.05 g (7.37 mmol) 88 % (Lit. <sup>[47]</sup>: 30 %)

**Schmelzpunkt:** (Gemisch): 168 - 172 °C (Lit. <sup>[47]</sup>: 172 °C)

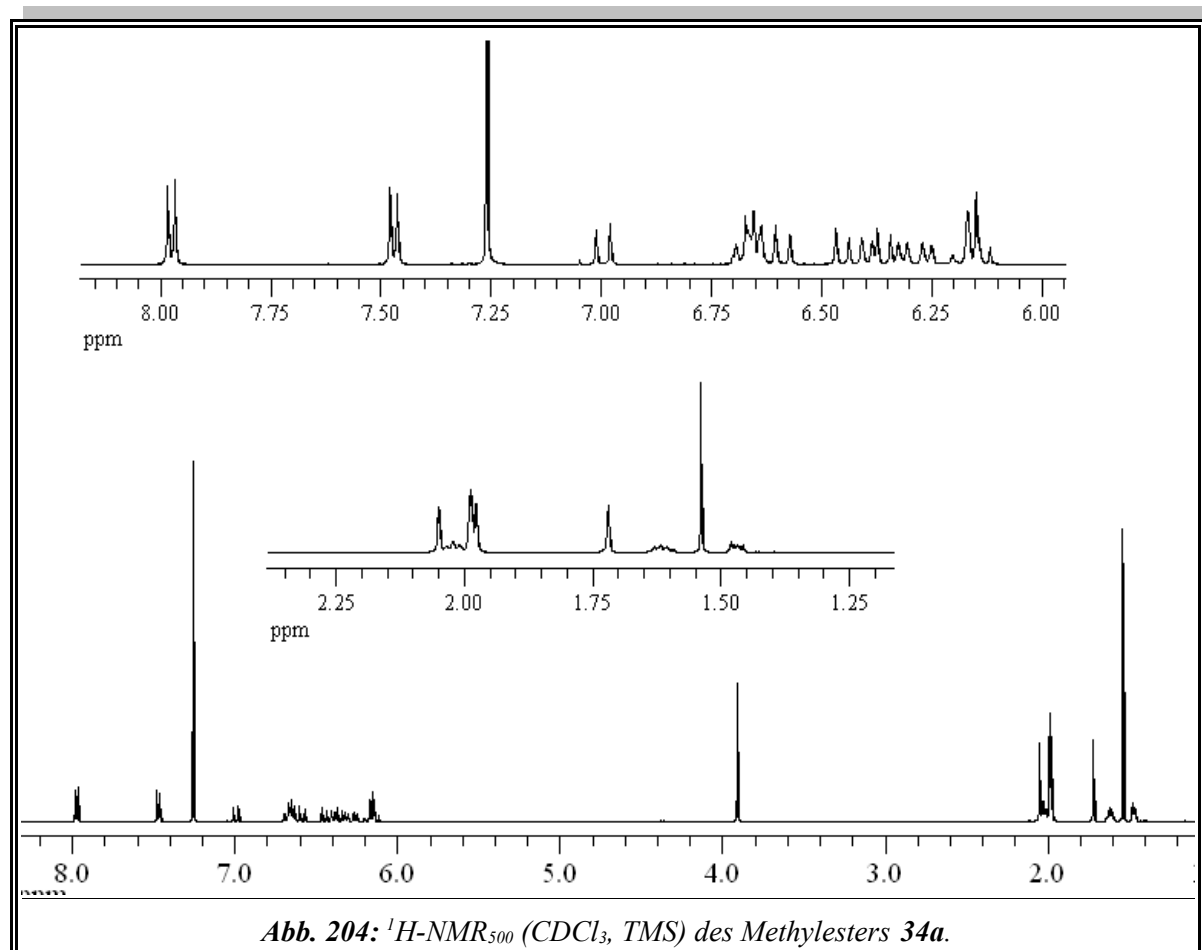
**Schmelzpunkt:** (Methylester): 175 °C (Lit. <sup>[45]</sup>: 168 - 170 °C)

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 483 (5.11)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3029 (=C-H Valenz), 2925, 2963 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1714 (C=O Valenz), 1603, 1530 (C=C Valenz), 1435 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1279 (C-O Valenz), 966 (=C-H o.o.p.)



## Experimentaltteil

**$^1\text{H}_{500}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) des Methylesters **34** siehe *Abb. 204* Seite 214:**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.48 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.64 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.96 - 2.10 (m, 14H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und 19'-H), 3.91 (s, 3H, f-H), 6.13 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 1H, 8-H), 6.15 (d,  $^3J = 12.7$  Hz, 1H, 10-H), 6.18 (d,  $^3J = 16.5$  Hz, 7-H), 6.26 (d,  $^3J = 10.0$  Hz, 1H, 14-H), 6.29 (d,  $^3J = 10.2$  Hz, 1H, 14'-H), 6.35 (d,  $^3J = 14.9$  Hz, 1H, 12-H), 6.39 (d,  $^3J = 11.6$  Hz, 1H, 10'-H), 6.45 (d,  $^3J = 14.8$  Hz, 1H, 12'-H), 6.58 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 1H, 7'-H), 6.60 - 6.75 (m, 4H, 11-H, 15-H, 15'-H und 11'-H), 6.99 (d,  $^3J = 15.9$  Hz, 1H, 8'-H), 7.45 - 7.49 (m, B-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.95 - 7.99 (m, A-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)

Beim Ethylester **34** sind alle Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fast identisch. Anstelle des Methylestersignals bei 3.91 ppm (s, 3H, f-H) liegen die Signale des Ethylesters bei 4.37 ppm (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, g-H) und 1.39 ppm (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, h-H).

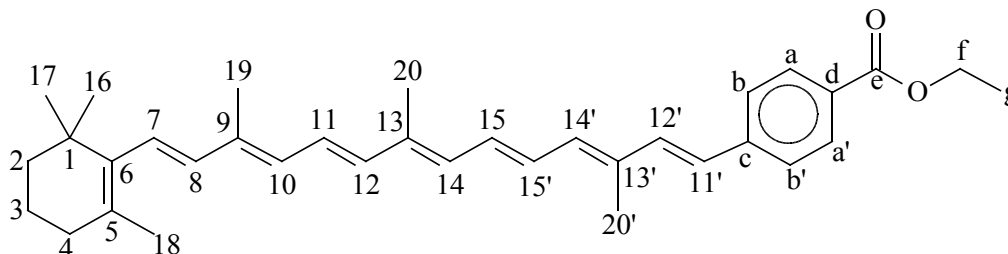
**$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) Methylester:**

$\delta$  [ppm] = 12.79 (2\*), 12.83 und 12.86 (19-C, 20-C, 20'-C und 19'-C), 19.29 (3-C), 21.77 (18-C), 29.00 (2\*, 16-C und 17-C), 33.14 (4-C), 34.30 (1-C), 39.70 (2-C), 52.00 (f-C), 124.63 (11'-C), 125.37 (11-C), 126.05 (2\*, b-C und b'-C), 126.13 (7'-C), 126.83 (7-C), 129.82 (15'-C), 130.00 (2\*, a-C und a'-C), 130.80 (15-C), 130.82 (10-C), 132.32 (14-C), 133.77 (14'-C), 134.85 (10'-C), 136.16 (8'-C), 137.15 (12-C), 137.75 (8-C), 139.29 (12'-C), 166.96 (e-C), 129.45 (5-C), 135.01 (9'-C), 136.18 (13'-C), 136.27 (9-C), 137.05 (13-C), 137.95 (6-C) 128.30 und 142.43 (c-C und d-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; 210 °C (Methylester):**

m/z (%): 550 (2)  $[\text{M}+2]^+$ , 549 (10)  $[\text{M}+1]^+$ , 548 (25)  $[\text{M}]^+$ , 243 (8), 221 (3), 209 (4), 203 (5), 195 (7), 189 (4), 171 (8), 170 (3), 169 (8), 167 (8), 159 (9), 157 (13), 149 (13), 145 (17), 143 (18), 131 (21), 121 (19), 119 (32), 107 (23), 106 (32), 105 (51), 91 (100), 69 (40)

**5.3.8. 1,3,5,7,9,11,13-Heptaenyl-2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyltetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenylbenzoesäureethylester 33b**



Es werden 0.10 g (4.3 mmol) Natrium zu 5 ml Ethanol abs. gegeben. Zu der so frisch hergestellten Natriumethanolatlösung werden 1.20 g (4.19 mmol) Methyl-4-(diethylphosphonomethyl)benzoat **28** in 2 ml Ethanol abs. getropft. Anschließend wird diese Reaktionslösung langsam zu einer Suspension aus 1.00 g (2.85 mmol) C<sub>25</sub>-Aldehyd **30** und 10 ml n-Heptan getropft. Dann wird das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und zunächst mit Dichlormethan und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt (R<sub>F</sub>-Wert: 0.75).

C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (M = 496.73 g/mol)

**Ausbeute:** 0.729 g (1.47 mmol) 52 %

**Schmelzpunkt:** 159 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 452 (5.01)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 441 (4.97), 463 (4.92)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3029 (=C-H Valenz), 2925, 2985 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1716 (C=O Valenz), 1603, 1579, 1532 (C=C Valenz), 1437 (C-H Deformation), 1275 (C-O), 967 (=C-H o.o.p.)

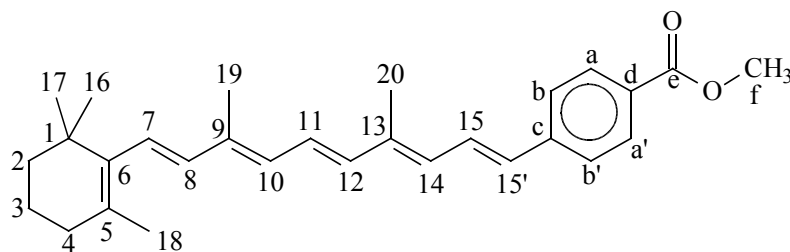
**$^1\text{H}_{300}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.40 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, g-H), 1.46 - 1.48 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.64 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.98 (s, 3H, 19-H), 2.00 (s, 3H, 20-H), 2.00 - 2.04 (m, 2H, 4-H), 2.03 (s, 3H, 20'-H), 4.37 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, f-H), 6.13 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d,  $^3J = 10.8$  Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d,  $^3J = 16.8$  Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d,  $^3J = 10.9$  Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d,  $^3J = 14.9$  Hz, 1H, 12-H), 6.42 (d,  $^3J = 10.8$  Hz, 1H, 14'-H), 6.59 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 1H, 11'-H), 6.65 (dd,  $^3J = 11.0$  Hz und  $^3J = 13.9$  Hz, 1H, 15'-H), 6.68 (dd,  $^3J = 11.0$  Hz und  $^3J = 15.4$  Hz, 1H, 11-H), 6.71 (dd,  $^3J = 10.9$  Hz und  $^3J = 14.6$  Hz, 1H, 15-H), 6.98 (d,  $^3J = 15.9$  Hz, 1H, 12'-H), 7.45 - 7.49 (m, B-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.96 - 8.00 (m, A-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)

**$^{13}\text{C}_{125}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.75 (19-C), 12.78 (20-C), 12.88 (20'-C), 14.36 (g-C), 19.25 (3-C), 21.76 (18-C), 28.97 (16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.27 (1-C), 39.64 (2-C), 60.83 (f-C), 125.52 (15'-C), 126.01 (2\*, b-C und b'-C), 126.40 (11'-C), 126.88 (7-C), 129.47 (11-C), 129.93 (2\*, a-C und a'-C), 130.72 (10-C), 131.25 (15-C), 132.06 (14-C), 134.61 (14'-C), 135.91 (12'-C), 137.04 (12-C), 137.71 (8-C), 166.46 (e-C), 128.66, 129.47, 135.31, 136.39, 137.37, 137.89, 142.22 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C, d-C)

**5.3.9. 19 Methyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 32a**



Unter Argonatmosphäre werden 3.6 g (0.013 mol) Retinal **5** und 9.0 g (0.018 mol) [4-(Methoxycarbonyl)benzyl]-triphenylphosphoniumbromid **29** in 25 ml Dichlormethan gelöst. Zur Lösung werden unter Rühren 1.0 g (0.019 mol) Natriummethanolat gegeben. Das

## Experimentaltteil

---

Reaktionsgemisch wird 24 h zum Rückfluß erhitzt und dann dreimal mit je 250 ml Dichlormethan unter Zugabe von 100 ml verd. Schwefelsäure extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis auf ca. 10 - 20 ml entfernt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 250 ml n-Hexan versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wird ein weißer Niederschlag von Triphenylphosphinoxid abgetrennt. Das Rohprodukt wurde aus n-Hexan umkristallisiert. Um restliches Triphenylphosphinoxid zu entfernen wird das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan ( $R_f$ -Wert: 0.75) gereinigt. Unter Zugabe von 20 ml n-Hexan wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum werden feine gelbe Kristalle erhalten.

$C_{29}H_{36}O_2$  (M = 416.60 g/mol)

**Ausbeute:** 4.65 g (0.011 mol) 85 %

**Schmelzpunkt:** 134 - 137 °C

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3036 (=C-H Valenz), 2927, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1715 (C=O Valenz), 1601 (C=C Valenz), 1437 (C-H Deformation), 1284 (C-O), 972 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.49 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.65 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.99 (s, 3H, 19-H), 2.01 - 2.05 (m, 2H, 4-H), 2.07 (s, 3H, 20-H), 3.91 (s, 3H, f-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz, 1H, 10-H), 6.20 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 1H, 7-H), 6.30 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 1H, 14-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz, 1H, 12-H), 6.59 (d, <sup>3</sup>J = 15.3 Hz, 1H, 15'-H), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz und <sup>3</sup>J = 15.0 Hz, 1H, 11-H), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J = 15.3 Hz und <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 1H, 15-H), 7.45 - 7.48 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.96 - 7.99 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)



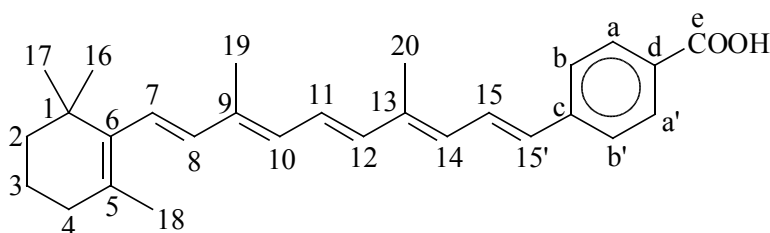
<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

δ [ppm] = 12.81 (19-C), 13.06 (20-C), 19.26 (3-C), 21.77 (18-C), 28.98 (16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.28 (1-C), 39.64 (2-C), 52.05 (f-C), 126.04 (11-C, b-C und b'-C), 127.12 (7-C), 127.99 (15-C), 129.98 (a-C und a'-C), 130.51 (10-C), 131.11 (15'-C), 131.17 (14-C), 136.77 (12-C), 137.67 (8-C), 166.93 (e-C), 128.43, 129.53, 136.80, 137.87, 138.49, 142.34 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, c-C, d-C)

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); EI; Pt 300 °C**

m/z (%): 418 (6) [M+2]<sup>+</sup>, 417 (32) [M+1]<sup>+</sup>, 416 (100) [M]<sup>+</sup>, 401 (6), 280 (5), 279 (13), 149 (15), 121 (11), 119 (13), 105 (16), 69 (11)

**5.3.10. V10: 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure 15**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 500 mg (1.18 mmol) Methyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat **32** in 50 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Methanol gelöst. Dann werden 25 ml 10%ige wäßrige Kaliumhydroxidlösung zugegeben und es wird solange bei Raumtemperatur gerührt bis bei einer Dünnschichtchromatographiekontrolle (Kieselgel 60, Dichlormethan/Diethylether 11:1) kein Ester mehr beobachtet wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 200 ml verdünnter Schwefelsäure viermal mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

## Experimentaltteil

$C_{28}H_{34}O_2$  (M = 402.57 g/mol)

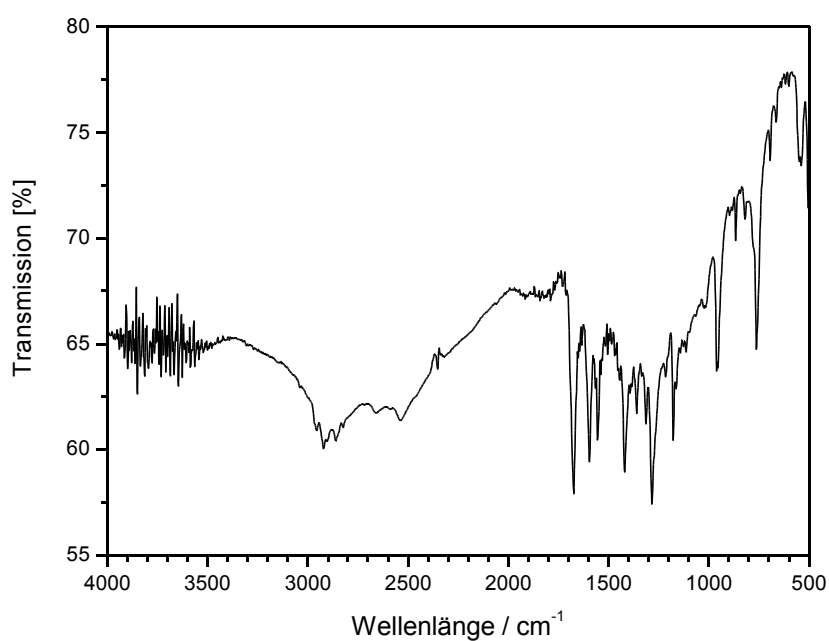
**Ausbeute:** 0.471 g (1.13 mmol) 96 %

**Schmelzpunkt:** 201 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 414 (4.60)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 401 (4.74)



**Abb. 205:** IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 15.

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3200 - 2250 (O-H Valenz), 2922, 2820 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1674 (C=O Valenz), 1596, 1556, 1505 (C=C Valenz), 1420 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1284 (C-O), 960 (=C-H o.o.p.)

**$^1\text{H}_{500}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**

siehe *Abb. 19* Seite 26 und *Tabelle 2* Seite 27

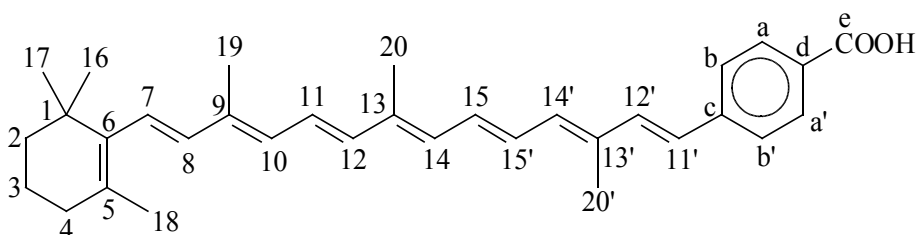
**$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.82 (19-C), 13.08 (20-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 28.98 (16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.28 (1-C), 39.63 (2-C), 126.13 (b-C und b'-C), 126.23 (11-C), 127.18 (7-C), 128.41 (15-C), 130.49 (10-C), 130.62 (a-C und a'-C), 130.97 (15'-C), 131.11 (14-C), 136.87 (12-C), 137.64 (8-C), 171.19 (e-C), 127.41, 129.55, 136.75, 137.85, 138.80, 143.19 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 190 °C**

**m/z (%)**: 404 (5)  $[\text{M}+2]^+$ , 403 (30)  $[\text{M}+1]^+$ , 402 (100)  $[\text{M}]^+$ , 388 (1), 387 (4), 317 (2), 281 (1), 265 (5), 181 (9), 155 (10), 145 (12), 105 (42.4), 95 (26), 93 (15), 91 (24), 69 (38)

**5.3.11. VII: 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure 14**



Unter Argonatmosphäre in einem Zweihalskolben werden 0.70 g (1.5 mmol) Methyl-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoat **33** in 50 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Methanol gelöst. Dann werden 14 ml 10%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange bei Raumtemperatur gerührt bis bei einer Dünnschichtchromatographiekontrolle (Kieselgel 60, Dichlormethan/Diethylether 11:1) kein Ester mehr beobachtet wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch nach Zugabe von schwefelsaurer wäßriger Lösung viermal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dann zweimal mit gesättigter Natrium-

## Experimentaltteil

chloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{33}H_{40}O_2$  (M = 468.68 g/mol)

**Ausbeute:** 0.64 g (1.4 mmol) 93 %

(Lit.<sup>[43]</sup>: 95 %, Lit.<sup>[47]</sup>: 67 %)

**Schmelzpunkt:** 213 °C

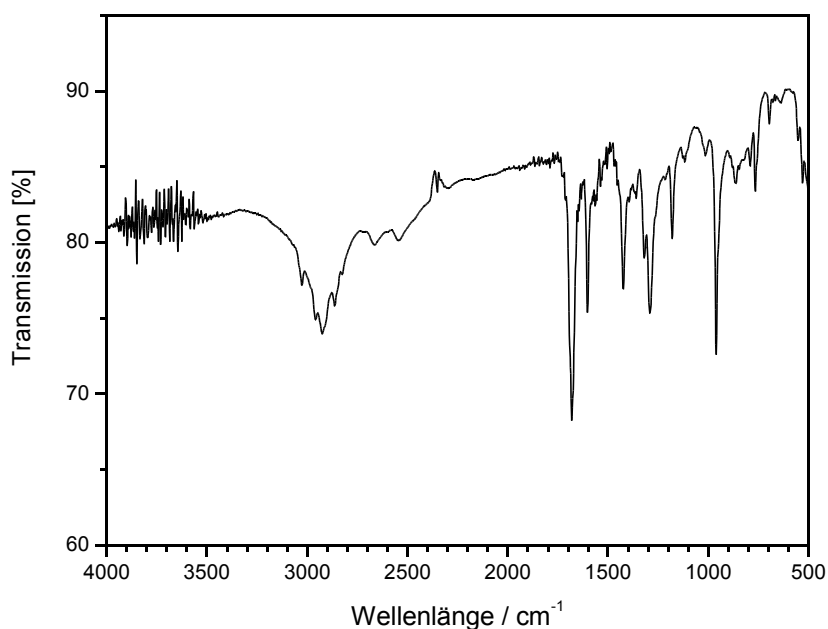
(Lit.<sup>[43]</sup>: 193 - 195 °C)

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 276 (4.10), 454 (4.83)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3100 - 2200 (OH Valenz), 3030 (=C-H Valenz), 2930,2830 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1671 (C=O Valenz), 1603, 1560 (C=C Valenz), 1424 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1320, 1289 (C-O), 962 (=C-H o.o.p.)

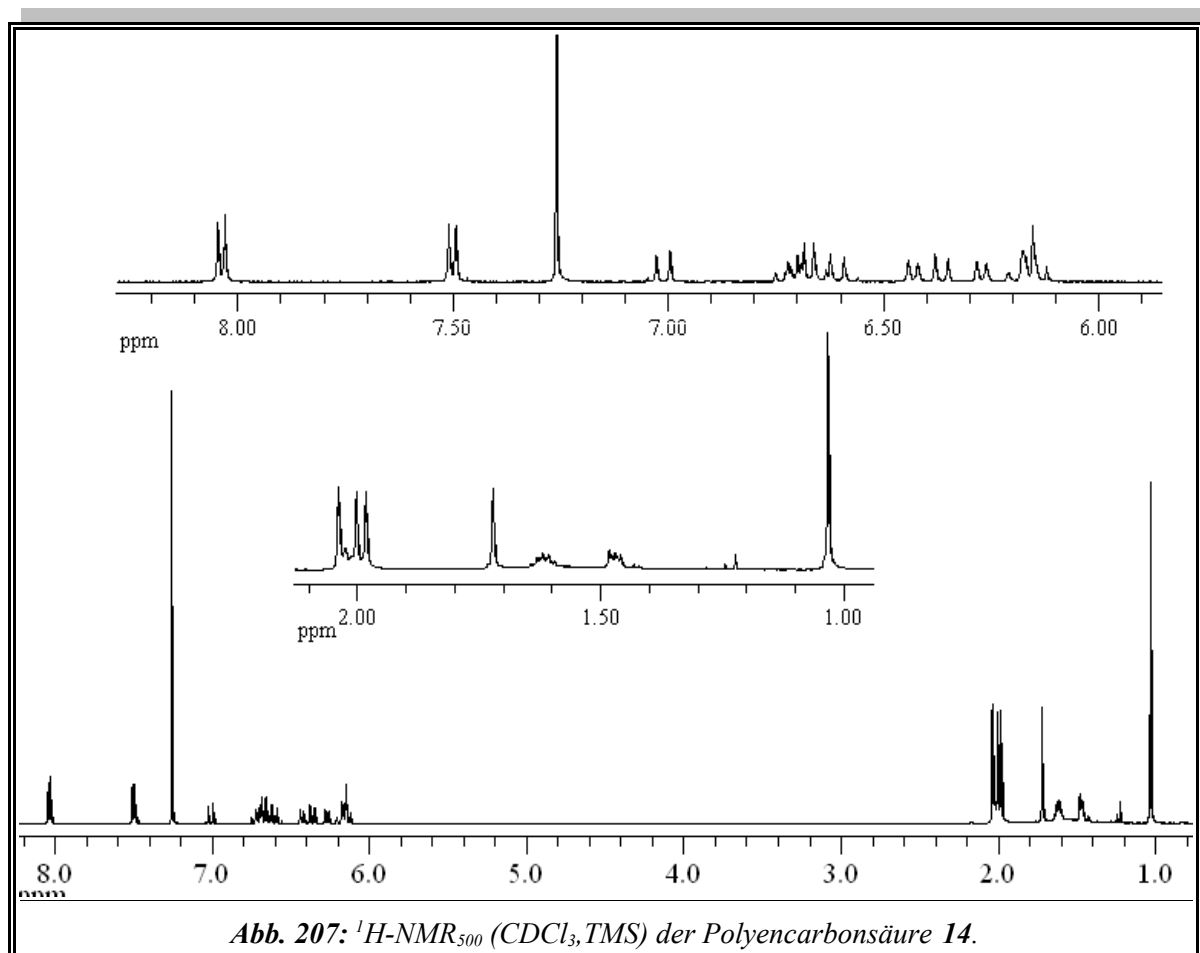


**Abb. 206:** IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 14.

## Experimentaltteil

### $^1\text{H}_{500}\text{-NMR (CDCl}_3\text{):$

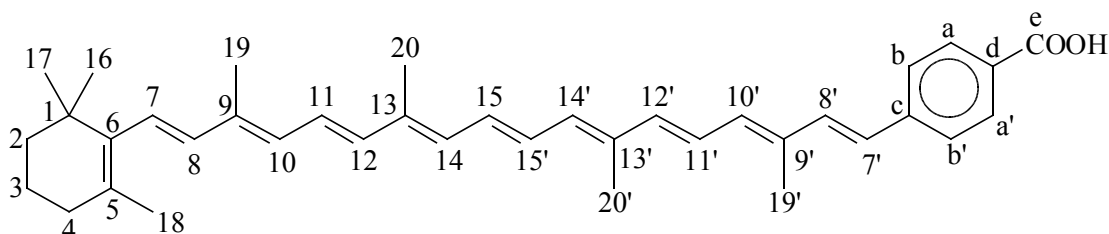
$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.49 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.64 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.98 (s, 3H, 19-H), 2.00 (s, 3H, 20-H), 2.04 (s, 3H, 20'-H), 2.00 - 2.05 (m, 2H, 4-H), 6.14 (d,  $^3J = 15.8$  Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d,  $^3J = 11.7$  Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d,  $^3J = 11.0$  Hz, 1H, 14-H), 6.37 (d,  $^3J = 14.8$  Hz, 1H, 12-H), 6.43 (d,  $^3J = 11.0$  Hz, 1H, 14'-H), 6.61 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, 11'-H), 6.66 (dd,  $^3J = 11.0$  Hz und  $^3J = 14.5$  Hz, 1H, 15'-H), 6.69 (dd,  $^3J = 11.4$  Hz und  $^3J = 14.8$  Hz, 1H, 11-H), 6.73 (dd,  $^3J = 11.0$  Hz und  $^3J = 14.2$  Hz, 1H, 15-H), 7.01 (d,  $^3J = 15.8$  Hz, 1H, 12'-H), 7.49 - 7.52 (m, B-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 8.02 - 8.06 (m, A-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)



**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200) EI; Pt 250 °C**

**m/z (%):** 470 (6) [M+2]<sup>+</sup>, 469 (36) [M+1]<sup>+</sup>, 468 (100) [M]<sup>+</sup>, 316 (19), 273 (13), 265 (12), 257 (10), 255 (10), 234 (25), 233 (27), 215 (20), 203 (25), 157 (21), 119 (51), 109 (27), 107 (45), 105 (51), 69 (51), 55 (27)

**5.3.12. V12: 7'-Apo-7'-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-β-carotin oder 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure 16**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 1.10 g (2.00 mmol) Methyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoat **34** in 120 ml Tetrahydrofuran und 80 ml Methanol gelöst. Dann werden 50 ml 10%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung dazugegeben und solange bei Raumtemperatur gerührt bis bei einer Dünnschichtchromatographiekontrolle (Kieselgel 60, Dichlormethan/Diethylether 11:1) kein Ester mehr beobachtet wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 200 ml verdünnter Schwefelsäure viermal mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird dann zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{38}H_{46}O_2$  (M = 534.78 g/mol)

**Ausbeute:** 1.03 g (1.93 mmol) 97 %

(Lit. <sup>[47]</sup>: 72 %; Lit. <sup>[47]</sup>: 91 %)

**Schmelzpunkt:** 217 °C

(Lit. <sup>[47]</sup>: 212 - 215 °C)

## Experimentaltteil

---

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 306 (4.32), 377 (4.32), 484 (5.03)

### IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3500 - 2400 (O-H Valenz), 3020 (=C-H Valenz), 2925, 2820 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1678 (C=O Valenz), 1604, 1562, (C=C Valenz), 1420 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1294 (C-O), 960 (=C-H o.o.p.)

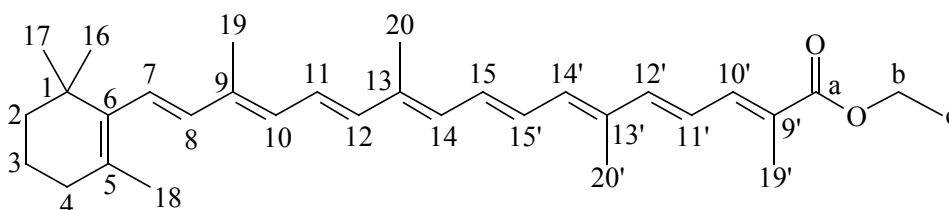
### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.48 (m, 2H, 2-H), 1.58 - 1.65 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 2H, 18-H), 1.91 - 2.08 (m, 14H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und 19'-H), 6.02 - 7.03 (m, 14H, 7-H, 8-H, 10-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 15'-H, 14'-H, 12'-H, 11'-H, 10'-H, 8'-H und 7'-H), 7.46 - 7.54 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.99 - 8.07 (A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)

### Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 250 °C

**m/z (%)**: 535 [M+H]<sup>+</sup>, 534 (63) [M]<sup>+</sup>, 242 (21), 209 (7), 203 (5), 190 (7), 177 (10), 176 (5), 175 (29), 174 (11), 159 (62), 157 (14), 156 (12), 147 (10), 145 (18), 119 (47), 109 (11), 107 (18), 106 (42), 105 (100), 95 (19), 91 (90), 69 (34)

**5.3.13. V13: 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-deca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureethylester 36**



Unter Argonatmosphäre werden zuerst 10.0 g (29.0 mmol) C<sub>25</sub>-Aldehyd **30** in 50 ml n-Heptan suspendiert und dann mit 8.00 g (30.0 mmol) 4-Diethylphosphonato-2-methylbut-2-ensäureethylester **35** versetzt. Zu diesem Reaktionsgemisch wird langsam, aus 0.84 g (37.0 mmol) Natrium und 20 ml Ethanol, frisch hergestellte Natriumethanolatlösung zugetropft. Anschließend wird der Reaktionsansatz noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 ml gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die vereinigten Rohprodukte säulenchromatographisch über Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird ein dunkelrotbraunes Pulver erhalten.

C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (M = 460.70 g/mol)

**Ausbeute:** 12.1 g (0.026 mol) 90 % (Lit.<sup>[52]</sup>: 85 %)

**Schmelzpunkt:** 118 - 119 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 455 (4.80)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 444 (4.84)

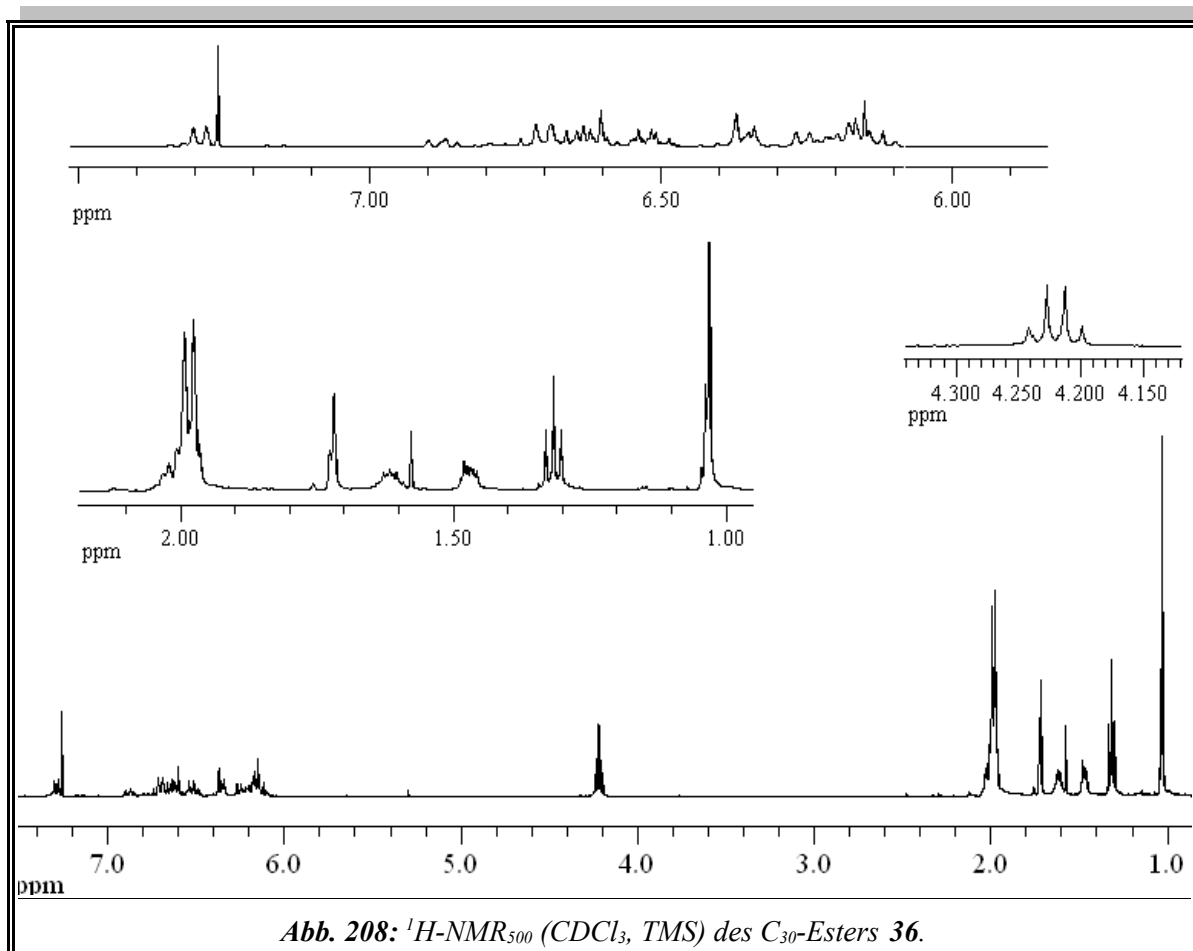


## Experimentaltteil

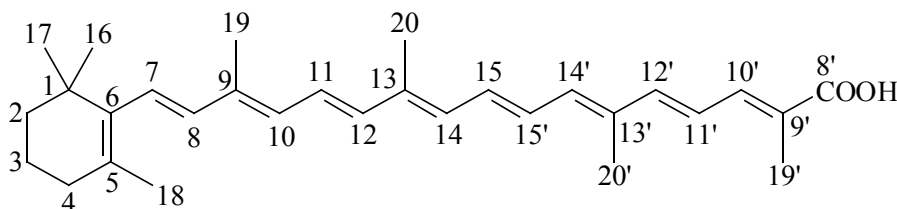
### $^1\text{H}_{500}\text{-NMR (CDCl}_3\text{):$

Gemisch aus *cis/trans* Isomeren, sichtbar an der Aufspaltung der Signale insbesondere der Singulets der Methylgruppen, doch eine genaue Zuordnung oder Bestimmung des Verhältnisses kann aufgrund der schlechten Auflösung des Spektrums nicht durchgeführt werden.):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.32 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H, c-H), 1.45 - 1.49 (m, 2H, 2-H), 1.59 - 1.65 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.96 - 2.05 (m, 14H, 19-H, 20-H, 19'-H, 20'-H und 4-H), 4.22 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, b-H), 6.10 - 6.90 und 7.27 - 7.31 (m, 12H, 7-H, 8-H, 10-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 15'-H, 14'-H, 12'-H, 11'-H und 10'-H)



**5.3.14. V14: 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure 17**



Unter Argonatmosphäre werden in einem Zweihalskolben 3.78 g (8.20 mmol) 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureethylester **36** gelöst in 200 ml THF vorgelegt. Dann werden nacheinander 120 ml Methanol und 80 ml 10%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung hinzugegeben und bei Raumtemperatur, bis mittels DC-Kontrolle kein Ester mehr nachgewiesen werden kann, gerührt (hier 60 h). Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{30}H_{40}O_2$  (M = 432.65 g/mol)

**Ausbeute:** 3.37 g (7.79 mmol) 95 %

**Schmelzpunkt:** 188 - 190 °C (Lit.<sup>[118]</sup> umkristallisiert aus Benzol: 189 - 190 °C)

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 460 (4.95)

**IR** (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3500 - 2400 (OH Valenz (Säure)), 3030 (=C-H Valenz), 2923, 2861 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-Valenz), 1667 (C=O Valenz), 1608, 1567 und 1521 (C=C Valenz), 1418 (-CH<sub>2</sub>-Deformation), 966 (=C-H o.o.p.)

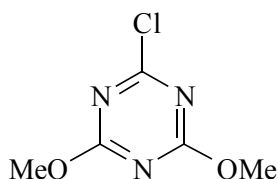
### $^1\text{H}_{500}\text{-NMR (CDCl}_3\text{):}$

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.40 - 1.50 (m, 3H, 2-H und b-H), 1.55 - 1.67 (m, 2H, 3-H), 1.65 (s, 3H, 18-H), 1.90 - 2.00 (m, 14H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und 19'-H), 6.14 (d,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d,  $^3\text{J} = 11.2$  Hz, 1H, 10-H), 6.20 (d,  $^3\text{J} = 16.2$  Hz, 1H, 7-H), 6.26 (d,  $^3\text{J} = 11.6$  Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d,  $^3\text{J} = 14.9$  Hz, 1H, 12-H), 6.39 (d,  $^3\text{J} = 11.6$  Hz, 1H, 14'-H), 6.52 (dd,  $^3\text{J} = 14.8$  Hz und  $^3\text{J} = 11.7$  Hz, 1H, 11'-H), 6.62 (dd,  $^3\text{J} = 14.1$  Hz und  $^3\text{J} = 11.0$  Hz, 1H, 15'-H), 6.66 (d,  $^3\text{J} = 13.9$  Hz, 1H, 12'-H), 6.70 (dd,  $^3\text{J} = 13.9$  Hz und  $^3\text{J} = 10.6$  Hz, 1H, 11-H), 6.74 (dd,  $^3\text{J} = 14.1$  Hz und  $^3\text{J} = 11.6$  Hz, 1H, 15-H), 7.41 (d,  $^3\text{J} = 11.4$  Hz, 1H, 10'-H)

### $^{13}\text{C}_{125}\text{-NMR (CDCl}_3\text{, TMS):}$

$\delta$  [ppm] = 12.53, 12.73, 12.82 und 12.93 (19-C, 20-C, 20'-C und 19'-C), 19.28 (3-C), 21.79 (18-C), 29.00 (16-C und 17-C), 33.15 (4-C), 34.30 (1-C), 39.67 (2-C), 122.94 (11'-C), 125.93 (11-C), 127.07 (7-C), 129.28 (15'-C), 130.70 (10-C), 131.99 (14-C), 132.41 (15-C), 136.52 (14'-C), 136.96 (12-C), 137.69 (8-C), 141.17 (10'-C), 145.10 (12'-C), 173.23 (a), 124.88, 129.54, 135.29, 136.68, 137.90, 138.15 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C und 9'-C)

### 5.3.15. V15: 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin 41



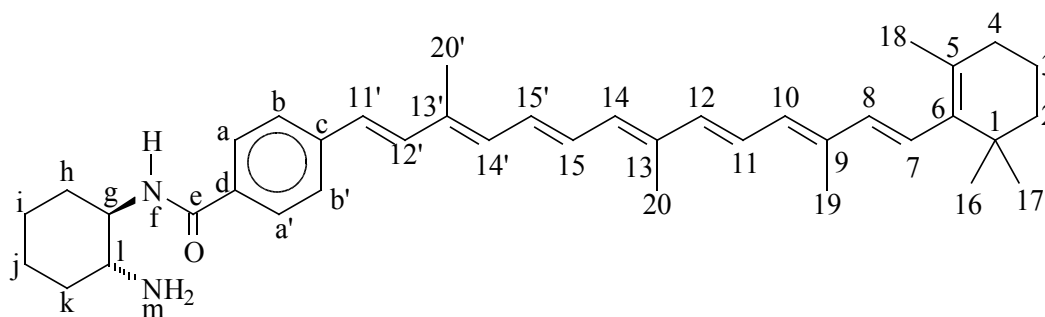
In einer Mischung aus 400 ml Methanol und 40 ml Wasser werden 134 g (1.60 mol) Natriumhydrogencarbonat suspendiert. Unter Eiskühlung werden dann langsam und vorsichtig 148 g (0.803 mol) Cyanurchlorid **40** in kleinen Portionen hinzugegeben (schäumt stark!). Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 7 h bei einer Temperatur von 30 °C gerührt. Dann wird es in 3 l Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Phase neutral ist. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus Petrolether 40 - 60 °C umkristallisiert.

$C_5H_6N_3O_3Cl$  (M = 175.57 g/mol)

**Ausbeute:** 112 g (0.640 mol) 80 %

**Schmelzpunkt:** 73 - 75 °C

**5.3.16. V16: N-((1R,2R)-2-Aminocyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid 46**



Unter Argonatmosphäre werden in einem Zweihalskolben 0.320 g (0.683 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14** in etwa 200 ml DMF (abs.) gelöst vorgelegt. Nacheinander werden 0.026 g (0.23 mmol) (1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin **13**, 0.150 g (0.73 mmol) DCC und eine Spatelspitze DMAP hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird es 3 h unter Rückfluß gekocht. Unter Zugabe von Ammoniumchloridlösung wird es dreimal mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 30:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.57).

$C_{39}H_{52}N_2O$  (M = 564.85 g/mol)

**Ausbeute:** 0.125 g (0.22 mmol) 96 %

**Schmelzpunkt:** 167 - 168 °C

## Experimentaltteil

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 272 (4.50), 335 (4.33), 444 (5.12)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 435 (4.99), 459 (4.90)

### IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3308 (N-H Valenz), 3030 (=C-H und Aryl-H Valenz), 2929, 2856 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1631 (C=O (Amid) Valenz), 1606 (C=C Valenz), 1538 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1500 (C=C Valenz), 1450 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)

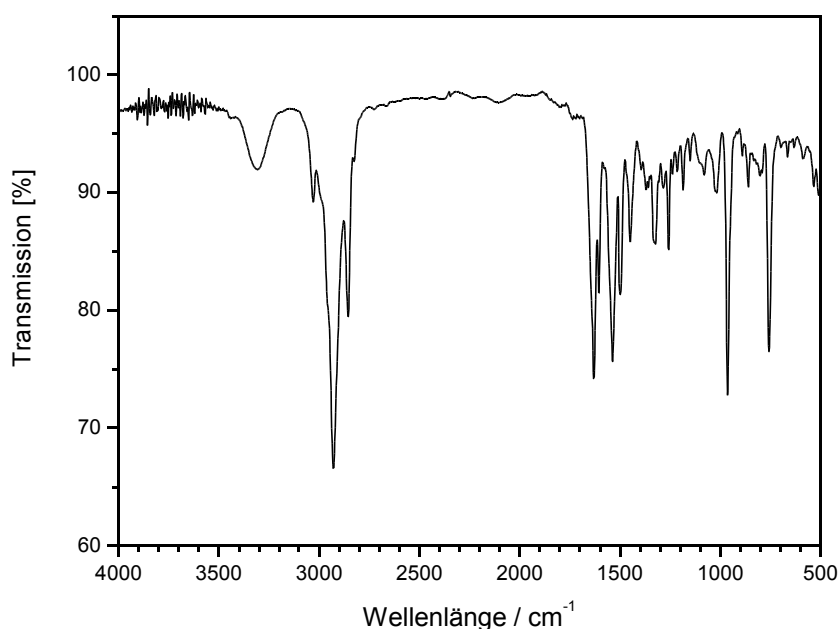


Abb. 209: IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 46.

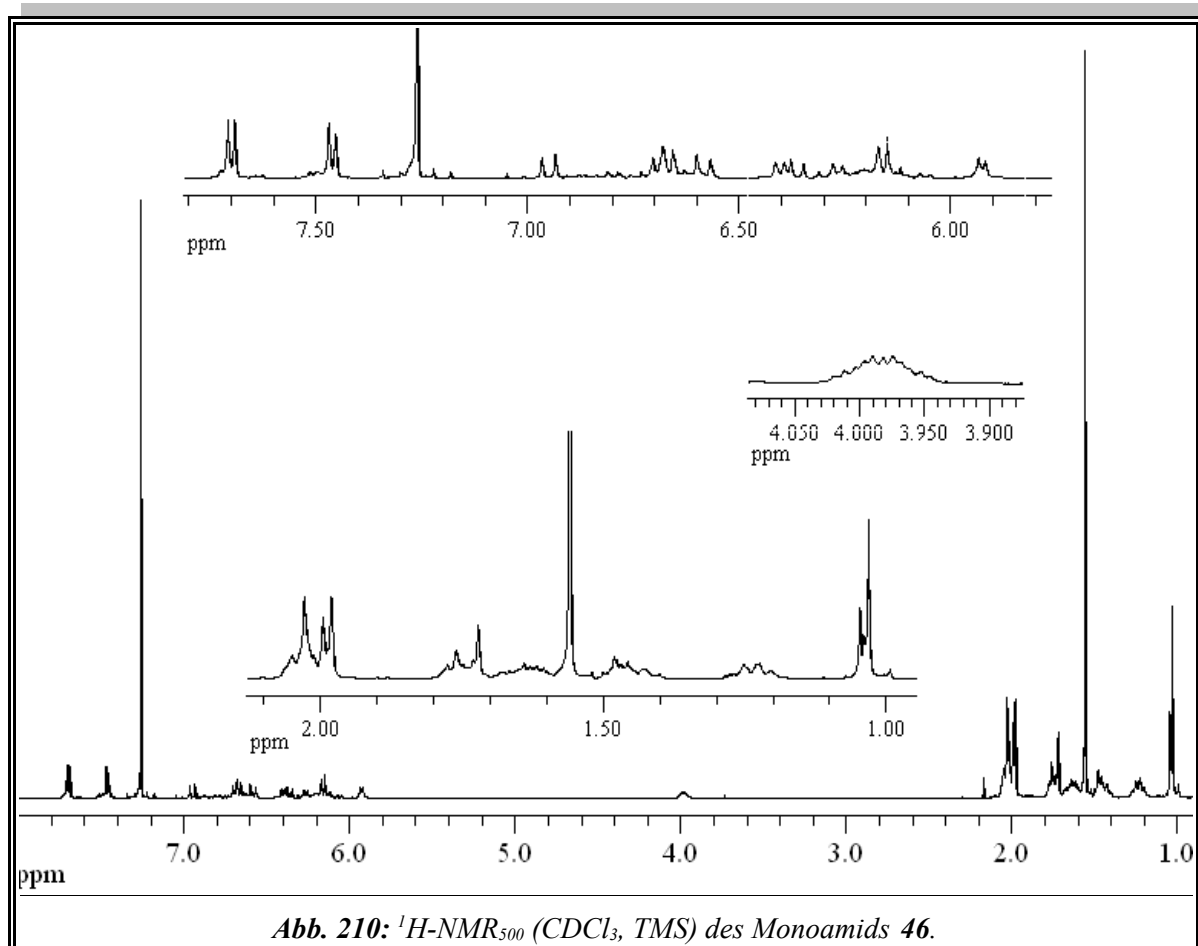
### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.19 - 1.29 (m, 4H, Cyclohexanring<sup>[u]</sup>), 1.40 - 1.50 (m, 4H, 2-H und Cyclohexanring<sup>[u]</sup>), 1.59 - 1.79 (m, 8H, 3-H, 18-H und Cyclohexanring<sup>[u]</sup>), 1.97 - 2.07 (m, 13H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und m-H), 3.94 - 4.02 (m, 1H, g-H), 5.91 - 5.95 (m, 1H, f-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 12.1 Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d,

<sup>[u]</sup> Die folgenden Protonen des Cyclohexanringes lassen sich anhand der aufgenommenen Spektren nicht eindeutig zuordnen: h<sub>ax</sub>-H, h<sub>äq</sub>-H, i<sub>ax</sub>-H, i<sub>äq</sub>-H, j<sub>ax</sub>-H, j<sub>äq</sub>-H, k<sub>ax</sub>-H, k<sub>äq</sub>-H und l-H.

## Experimentaltteil

$^3J = 15.9$  Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d,  $^3J = 10.9$  Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d,  $^3J = 14.9$  Hz, 1H, 12-H), 6.40 (d,  $^3J = 10.3$  Hz, 1H, 14'-H), 6.58 (d,  $^3J = 15.8$  Hz, 11'-H), 6.63 - 6.73 (m, 3H, 15'-H, 11-H, 15-H), 6.95 (d,  $^3J = 15.7$  Hz, 1H, 12'-H), 7.45 - 7.48 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-System, 2H, b-H und b'-H), 7.68 - 7.72 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-System, 2H, a-H und a'-H)



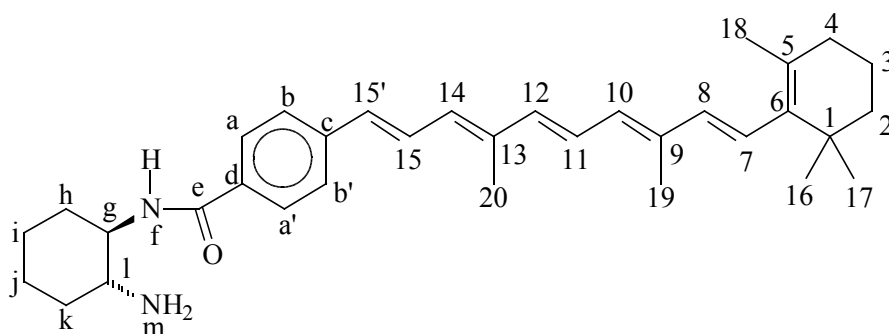
$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.77 (19-C), 12.79 (20-C), 12.88 (20'-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 33.12 (4-C), 34.29 (1-C), 39.64 (2-C), 125.49 (15-C), 126.24 (2\*, b-C und b'-C), 126.40 (11'-C), 126.88 (7-C), 127.25 (2\*, a-C und a'-C), 129.52 (15'-C), 130.75 (10-C), 131.10 (11-C), 132.10 (14-C), 134.32 (14'-C), 135.35 (12'-C), 137.08 (12-C), 137.73 (8-C), 166.23 (e-C), 129.46, 133.18, 135.35, 136.36, 137.27, 137.92 und 140.83 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C und d-C) und 24.93<sup>(2\*)</sup>, 25.59, 33.29<sup>(2\*)</sup>, 48.66 (g-H, h-H, i-H, j-H, k-H und l-H)

Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); EI; Pt 300 °C

m/z (%): 551

**5.3.17. V17: N-((1R,2R)-2-Aminocyclohexyl)-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzamid 47**



Unter Argonatmosphäre werden 0.100 g (0.248 mmol) der 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15** gelöst in 50 ml DMF (abs.) vorgelegt und mit 0.010 g (0.088 mmol) (1R,2R)-1,2-Cyclohexyldiamin **13**, 0.054 g (0.26 mmol) DCC und einer Spatelspitze DMAP versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird es mit 200 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird noch einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 ( $R_f$ -Wert: 0.60).

$C_{34}H_{46}N_2O$  (M = 498.75 g/mol)

**Ausbeute:** 0.043 g (0.086 mmol) 98 %

**Schmelzpunkt:** 193 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 406 (4.89)

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3297 (N-H Valenz), 3040 (=C-H Valenz), 2929, 2854 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1630 (C=O Valenz), 1605, 1501 (C=C Valenz), 1538 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1449 (-CH<sub>2</sub>- Valenz), 1327 (-CH<sub>3</sub> Valenz), 965 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 31* Seite 36 und *Tabelle 3* Seite 36

**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

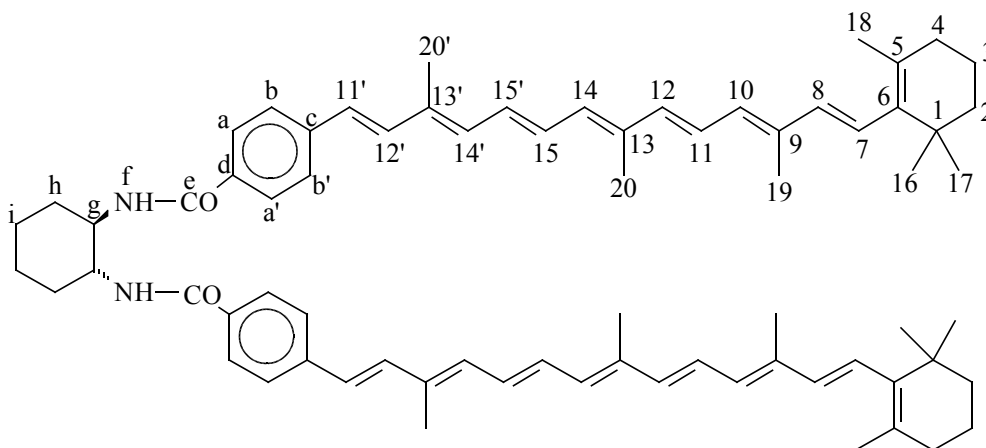
$\delta$  [ppm] = 12.80 (19-C), 13.05 (20-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 28.98 (16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.27 (1-C), 39.62 (2-C), 125.86 (11-C), 126.22 (b-C und b'-C), 127.02 (7-C), 127.23 (a-C und a'-C), 127.28 (15-C), 130.52 (10-C), 131.16 (15'-C), 131.22 (14-C), 136.85 (12-C), 137.67 (8-C), 166.16 (e-C), 129.48, 133.30, 136.61, 137.86, 138.05, 140.77 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C) und 24.93<sup>(2\*)</sup>, 25.59, 33.28<sup>(2\*)</sup> und 48.66 (g-H, h-H, i-H, j-H, k-H und l-H),

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); FAB+NBA**

**m/z (%)**: 500 (2) [M+2]<sup>+</sup>, 499 (1) [M+1]<sup>+</sup>, 485 (6), 484 (19), 483 (24), 307 (11), 231 (4), 230 (8), 229 (31), 211 (13), 210 (12), 157 (13), 156 (13), 155 (32), 154 (100), 136 (80)



**5.3.18. V18a und V18b: trans-(1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 12**



**Variante A (PyCloP):**

Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.230 g (0.491 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoesäure **14**, 0.014 g (0.12 mmol) (1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin **13**, 0.215 g (0.510 mmol) PyCloP, 0.162 g (1.25 mmol) DIEA eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 50 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.35). Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Variante B (CDMT):**

Unter Argonatmosphäre werden 0.150 g (0.320 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14**, 0.020 g (0.18 mmol) (1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin **13**, 0.063 g (0.36 mmol) CDMT, 0.045 g (0.44 mmol) N-Methylmorpholin und zwei Spatelspitzen DMAP (ca. 0.2 g) eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raum-

## Experimententeil

temperatur gerührt. Anschließend wird mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird noch mal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.35).

$C_{72}H_{90}N_2O_2$  (M = 1015.52 g/mol)

**Ausbeute Variante A:** 0.153 g (0.151 mmol) 84 %

**Ausbeute Variante B:** 0.095 g (0.094 mmol) 78 %

**Schmelzpunkt:** 158 - 159 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 274 (4.3), 447 (5.20)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 435 (5.13)

### IR (Film, NaCl-Platten):

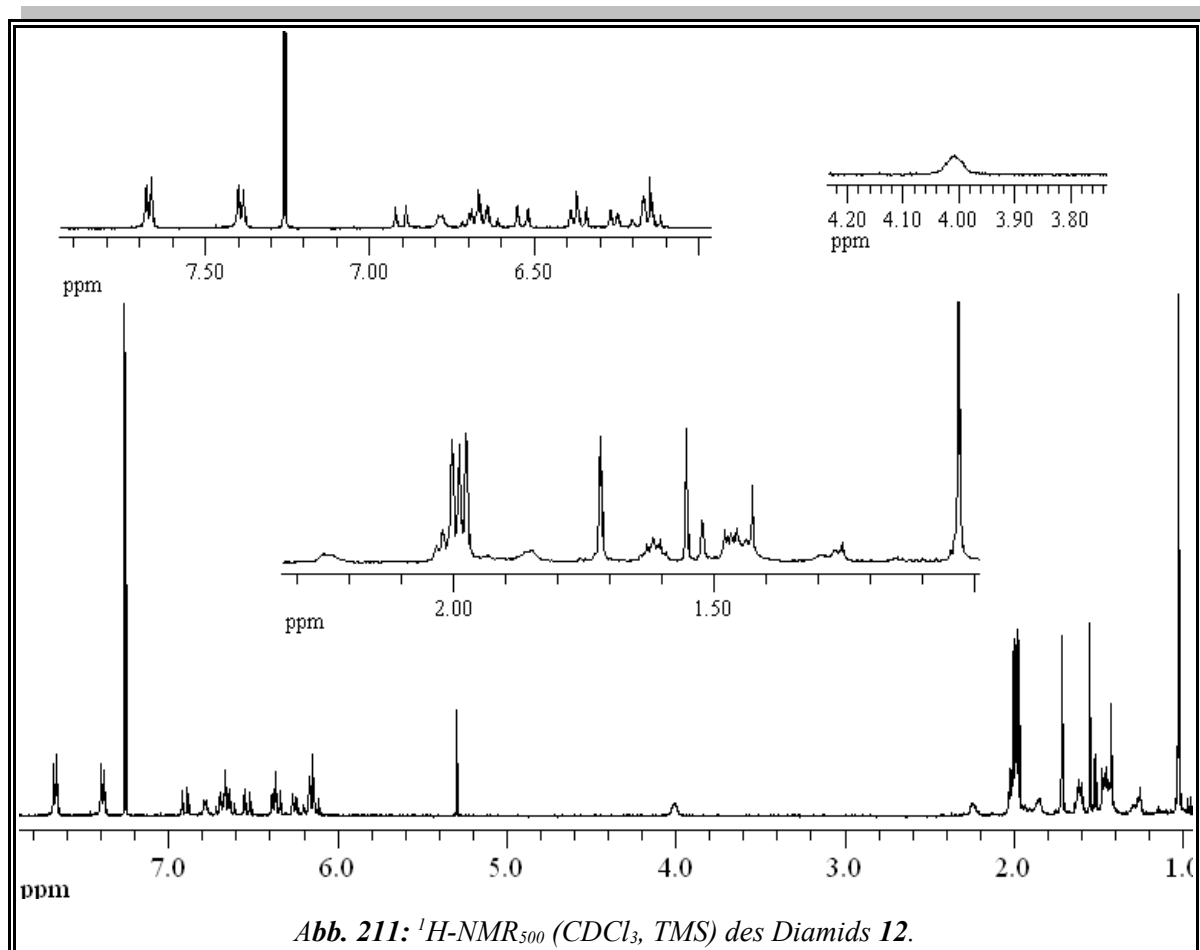
$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3281 (N-H Valenz), 3010 (=C-H Valenz), 2924, 2840 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-Valenz), 1625 (C=O Valenz), 1605, 1501 (C=C Valenz), 1531 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1360 (-CH<sub>3</sub> Valenz), 960 (=C-H o.o.p.)

### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>) siehe Abb. 211:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.40 - 1.52 (m, 8H, 2-H und i-H), 1.59 - 1.65 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.83 - 1.89 (m, 2H, h<sub>ax</sub>-H), 1.97 (s, 6H, 19-H), 1.99 (s, 6H, 20-H), 2.00 (s, 6H, 20'-H), 2.01 - 2.03 (m, 4H, 4-H), 2.20 - 2.27 (m, 2H, h<sub>äq</sub>-H), 3.98 - 4.04 (m, 2H, g-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 2H, 10-H), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, 2H, 7-H), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 14-H), 6.35 (d, <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 2H, 12-H), 6.38 (d, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 2H, 14'-H), 6.53 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 2H, 11'-H), 6.64 (dd, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz und <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 2H, 15'-H), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz und <sup>3</sup>J = 15.1 Hz, 2H, 11-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz und <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 2H, 15-H), 6.77 - 6.80 (m, 2H, f-H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz, 2H,

## Experimentaltteil

12'-H), 7.37 - 7.41 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, b-H und b'-H), 7.65 - 7.69 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, a-H und a'-H)



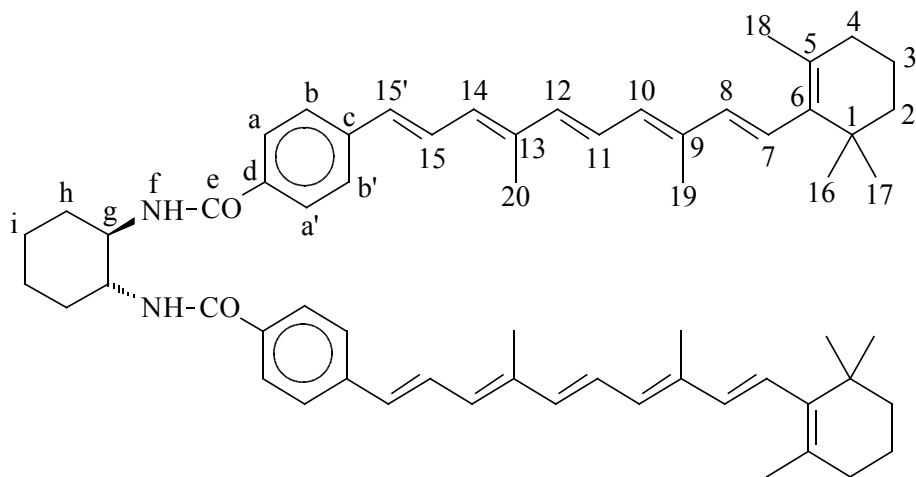
### <sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.70 (19-C), 12.78 (20-C), 12.89 (20'-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 24.98 (i-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 32.33 (h-C), 33.11 (4-C), 34.28 (1-C), 39.63 (2-C), 54.55 (g-C), 125.41 (15-C), 126.12 (2\*, b-C und b'-C), 126.33 (11'-C), 126.81 (7-C), 127.35 (2\*, a-C und a'-C), 129.57 (15'-C), 130.76 (10-C), 130.99 (11-C), 132.15 (14-C), 134.22 (14'-C), 135.23 (12'-C), 137.09 (12-C), 137.73 (8-C), 168.00 (e-C), 129.42, 132.25, 135.37, 136.28, 137.16, 137.89 und 140.78 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C und d-C)

### Massenspektrum (Maldi, Dithranol (CHCl<sub>3</sub>) 5:1):

$m/z$  : 1015.679 [M]<sup>+</sup>, (1031.662 [M+O]<sup>+</sup>)

**5.3.19. V19: (1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 48**



Unter Argonatmosphäre werden 0.101 g (0.251 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.010 g (0.088 mmol) *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Cyclohexyldiamin **13**, 0.050 g (0.28 mmol) CDMT, 0.051 g (0.50 mmol) *N*-Methylmorpholin und eine Spatelspitze DMAP eingewogen und mit 10 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.45).

$C_{62}H_{78}N_2O_2$  (M = 883.31 g/mol)

**Ausbeute:** 0.059 g (0.067 mmol) 76 %

**Schmelzpunkt:** 154 °C (Veränderung ab 130 °C)

**UV/Vis:**

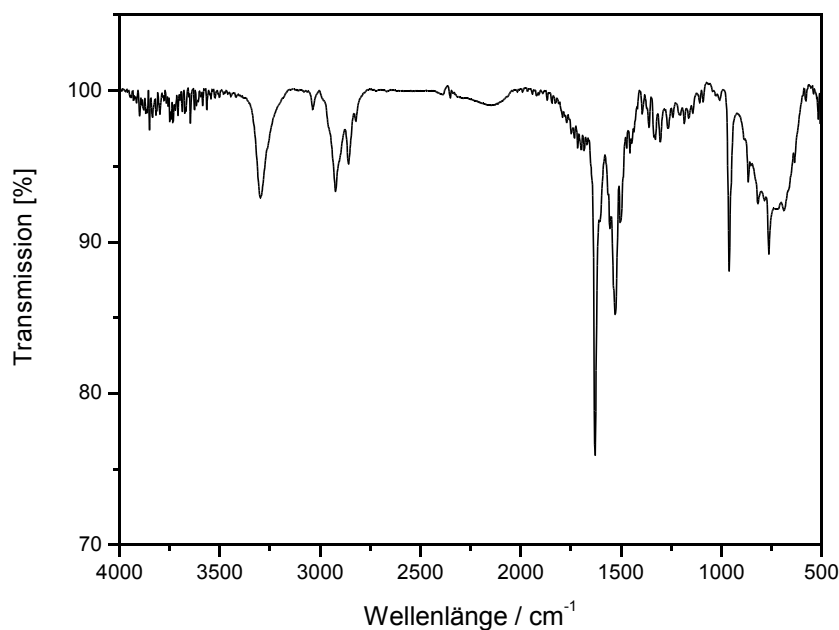
Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 405 (5.16)

Aceton: nicht löslich

## Experimentaltteil

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3298 (N-H Valenz), 3060 (=C-H Valenz), 2924, 2859 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1630 (C=O Valenz), 1600 (C=C Valenz), 1530 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1504 (C=C Valenz), 961 (=C-H o.o.p.)



*Abb. 212: IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 48.*

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 33* Seite 39 und *Tabelle 4* Seite 40

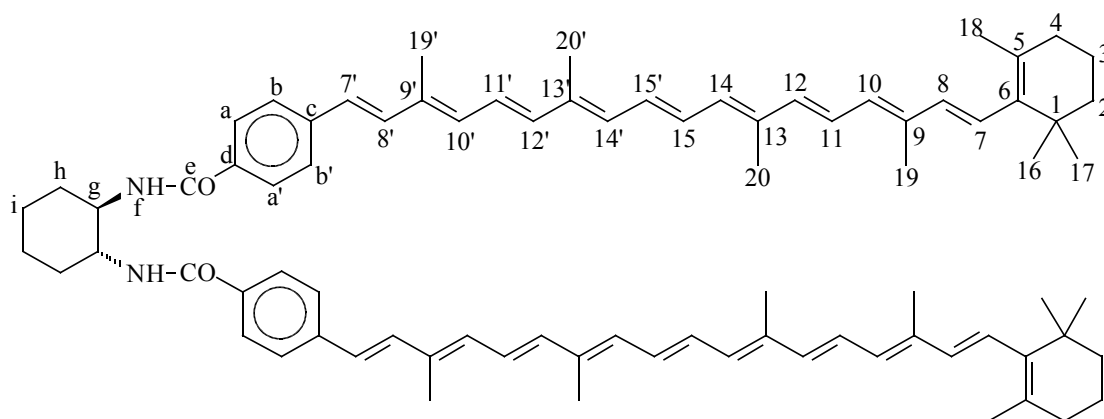
**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.80 (19-C), 13.03 (20-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 24.85 (i-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 32.41 (h-C), 33.11 (4-C), 34.28 (1-C), 39.63 (2-C), 54.58 (g-C), 125.85 (11-C), 126.24 (2\*, b-C und b'-C), 127.00 (7-C), 127.35 (3\*, 15-C, a-C und a'-C), 130.54 (10-C), 131.15 (15'-C), 131.26 (14-C), 136.87 (12-C), 137.69 (8-C), 167.86 (e-C), und 129.47, 132.38, 136.59, 137.87, 138.06 und 140.94 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 290 °C**

**m/z (%):** 884 (1) [M+1]<sup>+</sup>, 883 (1) [M]<sup>+</sup>, 693 (2), 692 (2), 602 (2), 600 (2), 482 (2), 481 (2), 386 (3), 385 (10), 261 (9), 249 (10), 233 (8), 196 (9), 195 (48), 181 (9), 175 (31), 174 (19), 160 (13), 159 (100), 105 (92), 98 (60), 95 (31)

**5.3.20. V20: (1R,2R)-N,N'-Bis-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 49**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.125 g (0.234 mmol) 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure **16**, 0.006 g (0.053 mmol) (1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin **13**, 0.120 g (0.285 mmol) PyCloP, 0.066 g (0.511 mmol) DIEA eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 50 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{82}H_{102}N_2O_2$  (M = 1147.72 g/mol)

## Experimentaltteil

---

**Ausbeute:** 0.045 g (0.039 mmol) 74 %

**Schmelzpunkt:** 150 - 152 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 301 (4.40), 372 (4.60), 479 (5.27)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 367 (4.71), 471 (5.35), 501 (5.28)

### IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3285 (N-H Valenz), 3031 (=C-H Aryl-H), 2925, 2859 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1625 (C=O Valenz), 1600 (C=C Valenz), 1530 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1500 (C=C Valenz), 1454 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 960 (=C-H o.o.p.)

### <sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS)<sup>[v]</sup>:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.43 - 1.51 (m, 8H, 2-H und i-H), 1.58 - 1.65 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.80 - 1.90 (m, 2H, h-H<sub>ax</sub>), 1.95 - 2.05 (m, 28H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und 19'-H), 2.21 - 2.26 (m, 2H, h-H<sub>äq</sub>), 3.99 - 4.05 (m, 2H, g-H), 6.11 - 6.92 (m, 30H, 7'-H, 8'-H, 10'-H, 11'-H, 12'-H, 14'-H, 15'-H, 15-H, 14-H, 12-H, 11-H, 10-H, 8-H, 7-H und f-H), 7.36 - 7.41 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, b-H und b'-H), 7.65 - 7.69 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, a-H und a'-H)

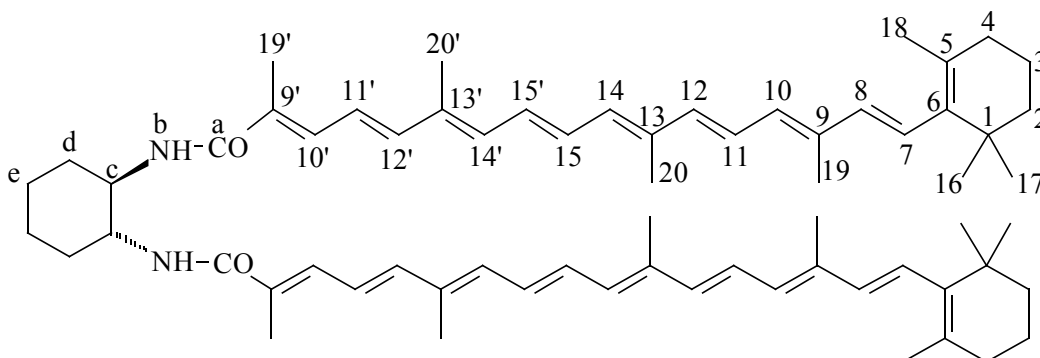
### <sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.79 und 12.87 (3\*) (19-C, 20-C, 20'-C und 19'-C), 19.27 (3-C), 21.79 (18-C), 24.97 (i-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 32.36 (h-C), 33.12 (4-C), 34.28 (1-C), 39.64 (2-C), 54.55 (g-C), 124.70 (11'-C), 125.30 (11-C), 126.11 (3\*, 8'-C, b-C und b'-C), 126.74 (7-C), 127.36 (2\*, a-C und a'-C), 129.85 (15'-C), 130.64 (15-C), 130.82 (10-C), 132.37 (14-C), 133.57 (14'-C), 134.40 (10'-C), 135.07 (7'-C), 136.93 (12-C), 137.16 (8-C), 137.90 (12'-C), 168.00 (e-C), 129.41, 132.17, 135.39, 136.19, 136.23, 137.75, 138.94, 140.86 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, 9'-C, c-C und d-C)

---

<sup>[v]</sup> Durch die schlechte Auflösung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgrund geringer Löslichkeit der Probe und Anteile an *cis*-Isomeren lassen sich die Polyenprotonen nicht genau mit Kupplungskonstanten zuordnen.

**5.3.21. V21: (1R,2R)-N,N'-Bis-[1.5.10.14-tetramethyl-16-(2.6.6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexadeca-1.3.5.7.9.11.13.15-octaenylcarbonyl]-1,2-diaminocyclohexan 50**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.378 g (0.874 mmol) Polyensäure **17**, 0.125 g (0.712 mol) CDMT und 0.090 g (0.89 mmol) *N*-Methylmorpholin eingewogen und mit 30 ml Dichlormethan versetzt. Dann werden 0.025 g (0.22 mmol) *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan **13** und 0.030 g (0.25 mmol) DMAP zu dem Reaktionsansatz gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von 250 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.30).

$C_{66}H_{90}N_2O_2$  ( $M = 943.45$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.157 g (0.166 mmol) 76 %

**Schmelzpunkt:** 166 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 266 (4.61), 448 (5.30)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 437 (5.34)



IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3327 (N-H Valenz), 3040 (=C-H Valenz), 2926, 2861 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1630 (C=O Valenz), 1523 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1500 (C=C Valenz), 1456 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 966 (=C-H o.o.p.)

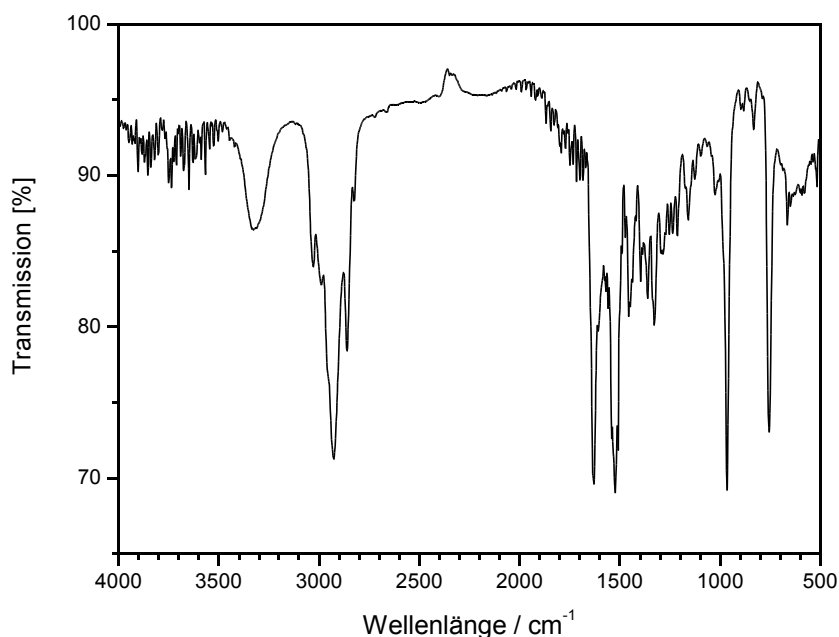


Abb. 213: IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 50.

<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.28 - 1.44 (m, 4H, e-H), 1.45 - 1.48 (m, 4H, 2-H), 1.59 - 1.64 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.77 - 1.75 (m, 2H, d-H<sub>ax</sub>), 1.94 (s, 6H, 20'-H), 1.95 (s, 6H, 19'-H), 1.96 (s, 12H, 19-H und 20-H), 2.00 - 2.03 (m, 4H, 4-H), 2.10 - 2.15 (m, 2H, d-H<sub>äq</sub>), 3.81 - 3.85 (m, 2H, c-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 8-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 10-H), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 2H, 7-H), 6.24 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 2H, 14-H), 6.31 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 2H, 14'-H), 6.34 (d, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, 2H, 12-H), 6.37 - 6.40 (m, 2H, b-H), 6.44 (dd, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz und <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 2H, 11'-H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz, 2H, 12'-H), 6.60 (dd, <sup>3</sup>J = 14.5 Hz und <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 2H, 15'-H), 6.66 (dd, <sup>3</sup>J = 15.1 Hz und <sup>3</sup>J = 11.0 Hz, 2H, 11-H), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J = 14.5 Hz und <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 15-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 10'-H)

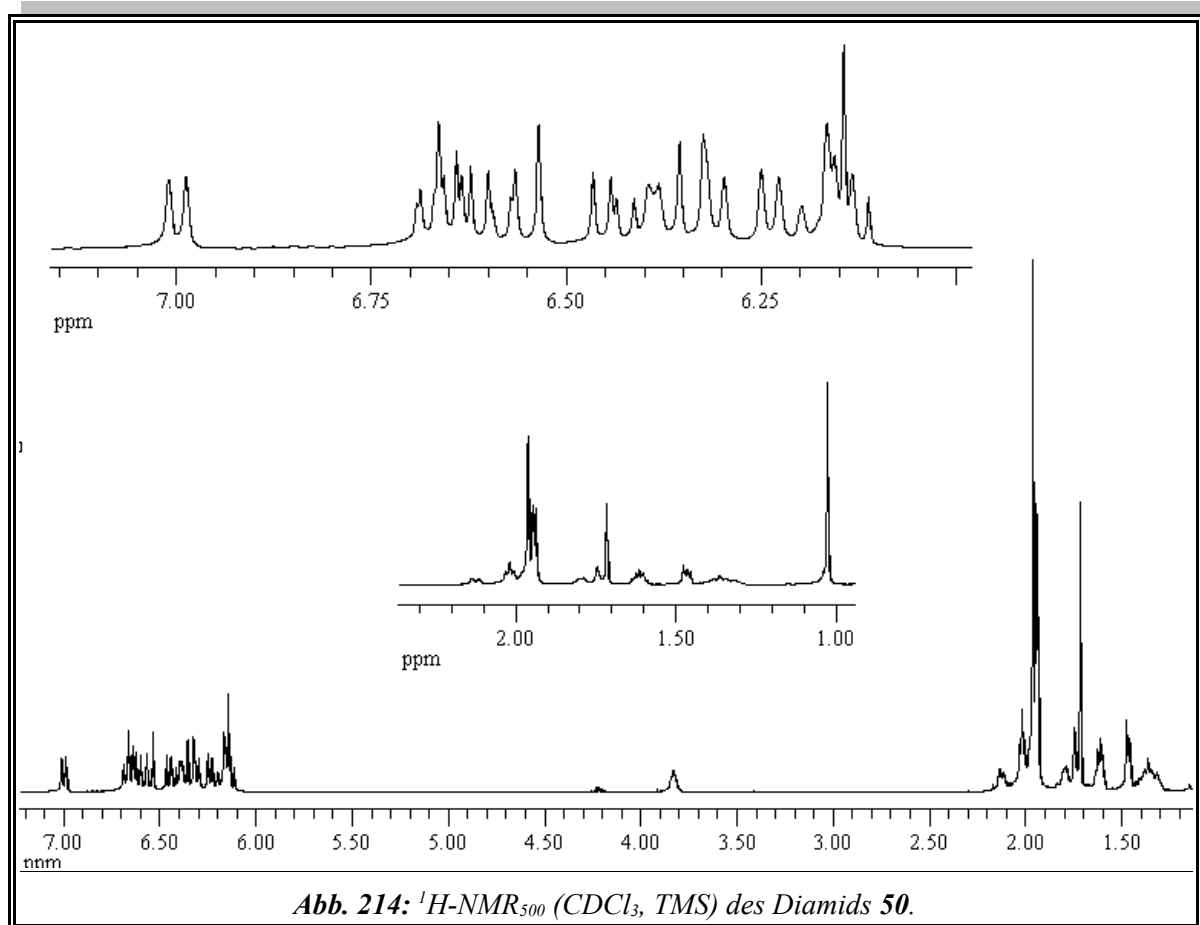


Abb. 214: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub> (CDCl<sub>3</sub>, TMS) des Diamids 50.

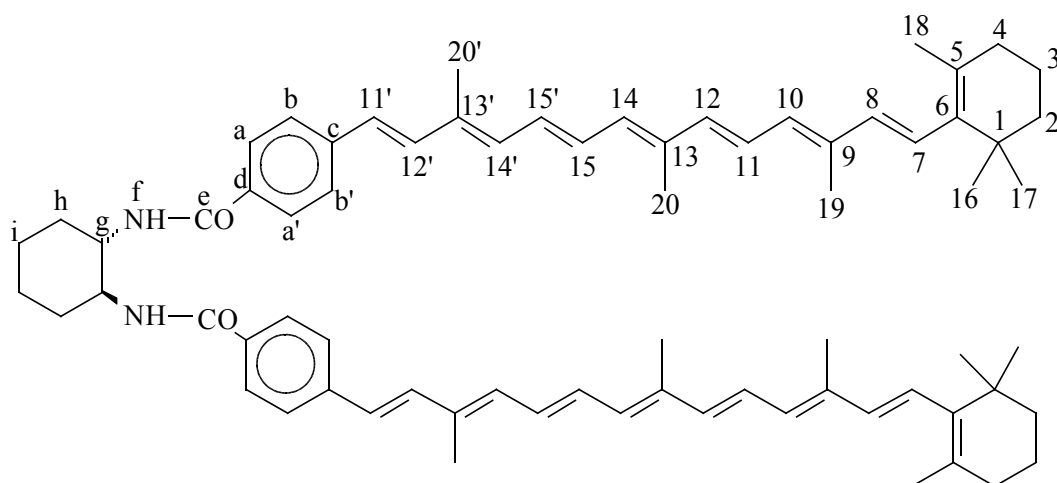
<sup>13</sup>C<sub>125</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.73 (19-C), 12.76 (20-C), 12.87 (20'-C), 12.99 (19'-C), 19.25 (3-C), 21.76 (18-C), 24.83 (e-C), 28.97 (16-C und 17-C), 32.41 (d-C), 33.11 (4-C), 34.27 (1-C), 39.64 (2-C), 54.33 (c-C), 123.10 (11'-C), 125.62 (11-C), 126.89 (7-C), 129.46 (15'-C), 130.72 (10-C), 131.58 (15-C), 132.10 (14-C), 134.83 (10'-C), 135.03 (14'-C), 137.02 (12-C), 137.71 (8-C), 142.86 (12'-C), 169.63 (a-C), 128.61, 129.46, 135.52, 136.43, 137.58, 137.89 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, 9'-C)

Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); FAB+NBA

m/z: 943 (2) [M+2]<sup>+</sup>

**5.3.22. V22: *trans*-(1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 51**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.200 g (0.427 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoesäure **14**, 0.020 g (0.18 mmol) *trans*-(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin **19**, 0.100 g (0.570 mmol) CDMT und 0.100 g (0.819 mmol) DMAP eingewogen. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 0.5 ml *N*-Methylmorpholin und 15 ml Dichlormethan versetzt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 50 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.45) und das erhaltene Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{72}H_{90}N_2O_2$  ( $M = 1015.52$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.142 g (0.140 mmol) 78 %

**Schmelzpunkt:** 158 - 160 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 339 (4.46), 445 (5.03)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 435 (5.10)

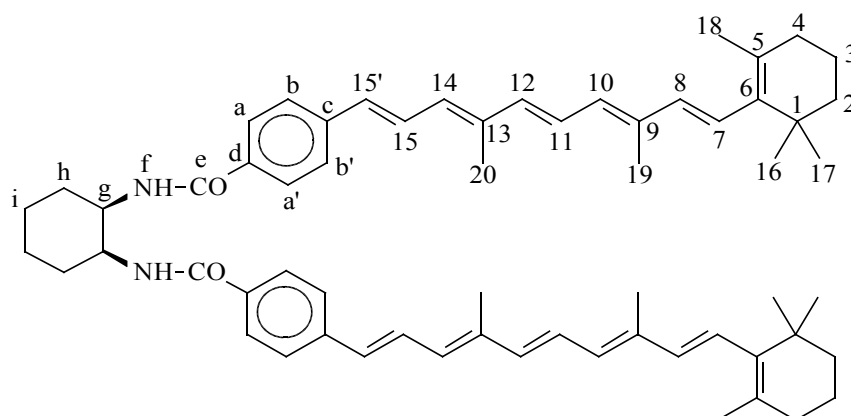
**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3288 (N-H Valenz), 3030 (=C-H Valenz), 2926, 2860 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1626 (C=O Valenz), 1600 (C=C Valenz), 1532 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1503 (C=C Valenz), 1468 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 963 (=C-H o.o.p.)

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); FAB+NBA**

**m/z (%)**: 1017 (11) [M+2]<sup>+</sup>, 1016 (17) [M+1]<sup>+</sup>, 1015 (17), [M]<sup>+</sup>, 451 (36), 423 (12)

**5.3.23. V23: cis-N,N'-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-1,2-cyclohexandiamin 52**



Unter Argonatmosphäre werden 0.122 g (0.303 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.015 g (0.14 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiamin **23**, 0.100 g (0.570 mmol) CDMT, 0.5 ml *N*-Methylmorpholin und eine Spatelspitze DMAP eingewogen und mit 10 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 150 ml Dichlormethan

## Experimentaltteil

---

extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.25).

$C_{62}H_{78}N_2O_2$  ( $M = 883.31$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.054 g (0.061 mmol) 44 %

**Schmelzpunkt:** 104 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 406 (5.04)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3325 (N-H Valenz), 3060 (=C-H und Aryl-H Valenz), 2929, 2863 (-CH<sub>3</sub> -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1630 (C=O Valenz), 1600 (C=C Valenz), 1530 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1504 (C=C Valenz), 961 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.49 (m, 4H, 2-H), 1.57 - 1.71 (m, 10H, 3-H und *Cyclohexanring*<sup>[w]</sup>-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.99 (s, 6H, 19-H), 2.00 - 2.04 (m, 4H, 4-H), 2.06 (s, 6H, 20-H), 2.07 - 2.15 (m, 2H, *Cyclohexanring*<sup>[w]</sup>-H), 4.27 - 4.34 (breites m, 2H, g-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 2H, 8-H), 6.17 (d, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz, 2H, 10-H), 6.20 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 7-H), 6.30 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 14-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz, 2H, 12-H), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, 2H, 15'-H), 6.72 (dd, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz und <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, 2H, 11-H), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 15.3 und <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, 2H, 15-H), 7.30 - 7.45 (m, 2H, f-H), 7.47 - 7.51 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, b-H und b'-H) 7.79 - 7.82 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, a-H und a'-H)

---

<sup>[w]</sup> Die folgenden Protonen lassen sich anhand der aufgenommenen Spektren nicht eindeutig zuordnen und werden insgesamt als *Cyclohexanring* bezeichnet: h-H und i-H.

**$^{13}\text{C}_{125}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):**

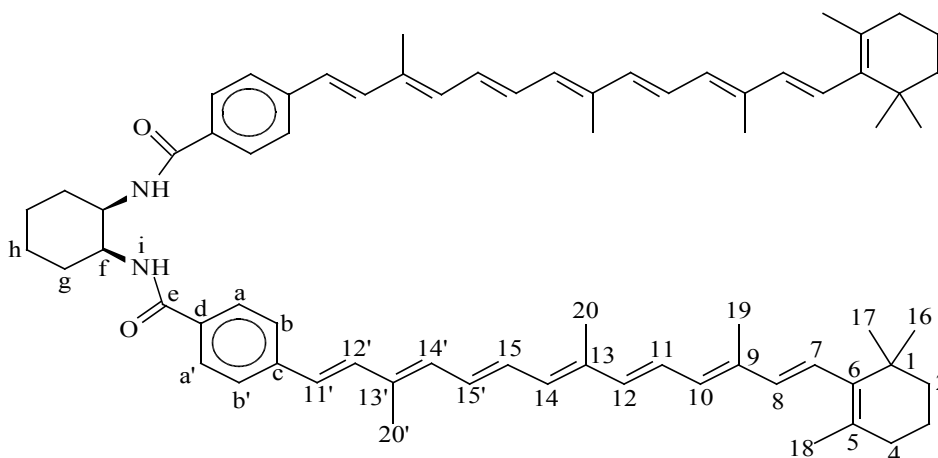
$\delta$  [ppm] = 12.81 (19-C), 13.06 (20-C), 19.27 (3-C), 21.78 (18-C), ca. 22.36 und 28.52 (h-H und i-H)<sup>[x]</sup>, 28.99 (16-C und 17-C), 33.12 (4-C), 34.29 (1-C), 39.65 (2-C), ca. 51.91 (g-C)<sup>[x]</sup>, 125.95 (11-C), 126.36 (2\*, b-C und b'-C), 127.07 (7-C), 127.53 (3\*, a-C, a'-C und 15-C), 130.54 (10-C), 131.15 (15'-C), 131.23 (14-C), 136.87 (12-C), 137.69 (8-C), 174.11 (e-C), 129.51, 132.51, 136.67, 137.89, 138.20, 142.17 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C)

**Massenspektrum (Maldi):**

**in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Matrix: HCCA:**

m/z: 921.61  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 905.64  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 882.65  $[\text{M}]^+$

**5.3.24. V24: cis-N,N'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-yl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}-1,2-diaminocyclohexan 53**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.440 g (0.939 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoesäure **14** 0.125 g (0.712 mmol) CDMT, 0.090 g (0.89 mmol) *N*-Methylmorpholin, 0.025 g (0.22 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiamin **23** und 0.100 g (0.819 mmol) DMAP eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 150 ml verdünnte Schwefelsäure hinzu und

<sup>[x]</sup> Die Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale von g-C und h-C und i-C sind sehr gering, breit und verschwinden fast im Untergrund!

## Experimentaltteil

---

extrahiert dreimal mit je 250 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt.

$C_{72}H_{90}N_2O_2$  (M = 1015.52 g/mol)

**Ausbeute:** 0.078 g (0.077 mmol) 35 %

**Schmelzpunkt:** 139 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 274 (4.49), 449 (5.27)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 437 (5.32), 462 (5.28)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3339 (N-H Valenz), 3029 (=C-H Aryl-H), 2928, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1622 (C=O Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1531 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1496 (C=C Valenz), 1467 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)<sup>[y]</sup>:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.44 - 1.50 (m, 4H, 2-H), 1.58 - 1.70 (m, 10H, 3-H und *Cyclohexanring*<sup>[z]</sup>-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.98 (s, 6H, 19-H), 2.00 (s, 6H, 20-H), 2.03 (s, 6H, 20'-H), überlagert von 1.97 - 2.15 (m, 6H, 4-H und *Cyclohexanring*<sup>[z]</sup>-H), 4.25 - 4.35 (m, 2H, f-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 2H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, 2H, 7-H), 6.27 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 2H, 14-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz, 2H, 12-H), 6.41 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 2H, 14'-H), 6.59 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 11'-H), 6.65 (dd, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz und <sup>3</sup>J = 14.1 Hz, 2H, 15'-C), 6.68 (dd, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz und <sup>3</sup>J = 14.2 Hz, 2H, 11-H), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz und <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 2H, 15-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 2H, 12'-H), 7.20 - 7.45 (m,

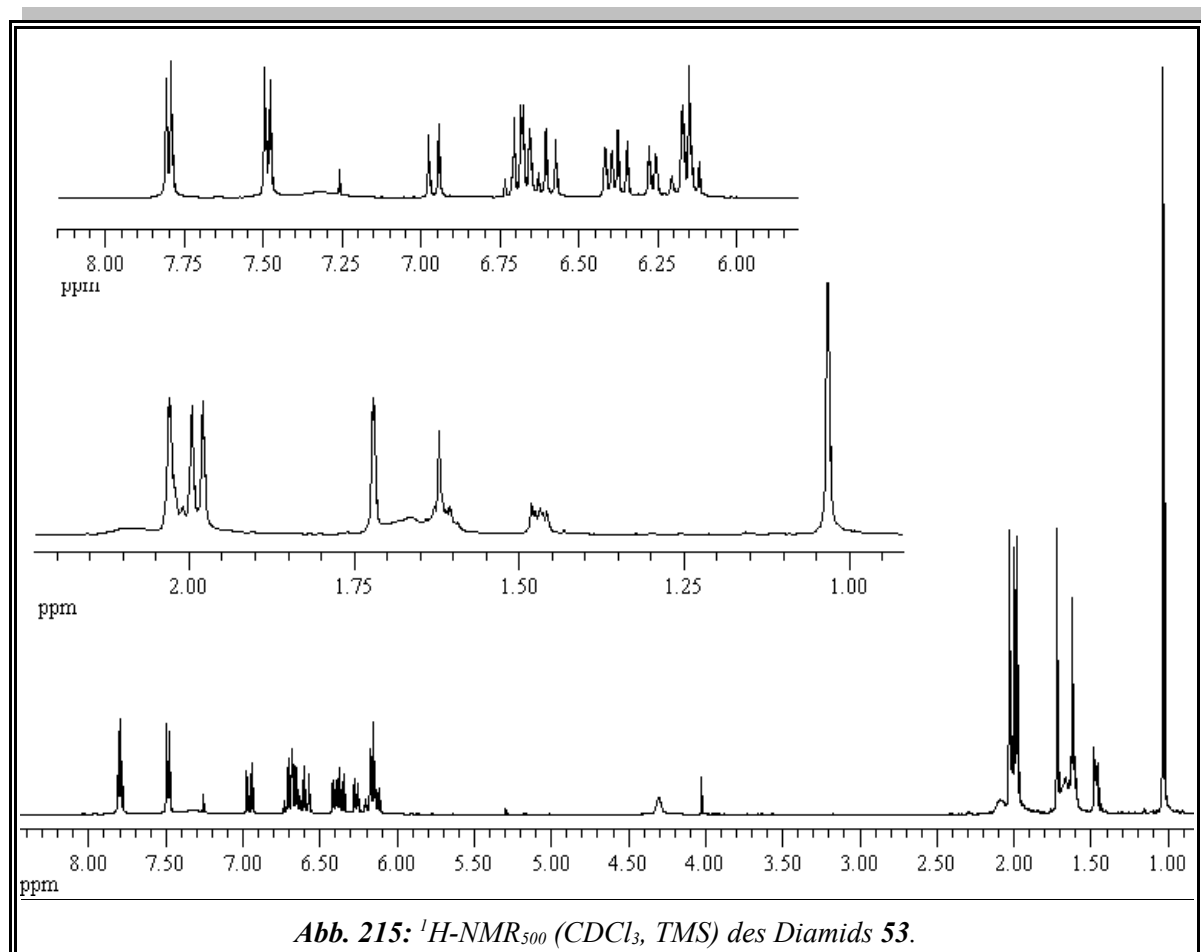
---

<sup>[y]</sup> Durch Ringinversion werden verbreiterte Signale für die axialen und äquatorialen Protonen (c, d und e) erhalten.

<sup>[z]</sup> Die folgenden Protonen lassen sich anhand der aufgenommenen Spektren nicht eindeutig zuordnen und werden insgesamt als *Cyclohexanring* bezeichnet: g-H und h-H.

## Experimententeil

2H, i-H), 7.46 - 7.51 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.77 - 7.83 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)



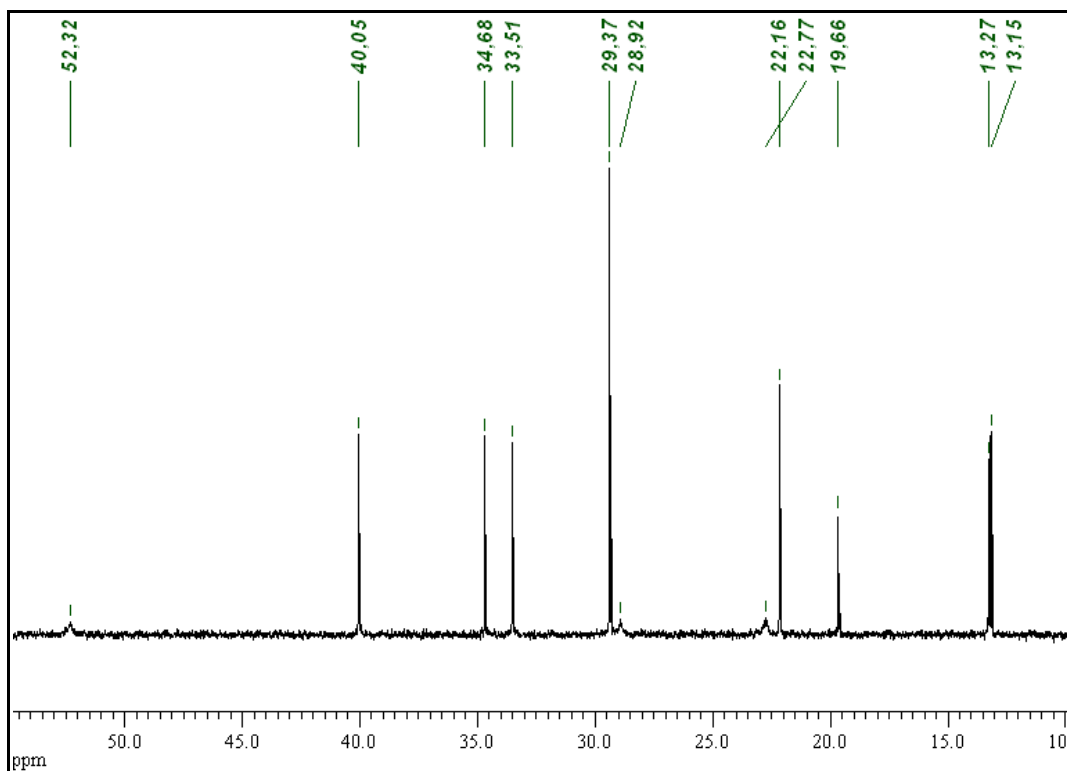
### <sup>13</sup>C<sub>125</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.75 (19-C), 12.77 (20-C), 12.87 (20'-C), 19.25 (3-C), 21.75 (18-C), 22.36 und 28.52 (g-C und h-C)<sup>[aa]</sup>, 28.97 (2\*, 16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.27 (1-C), 39.65 (2-C), 51.91 (f-C)<sup>[aa]</sup>, 125.50 (15-C), 126.34 (2\*, b-C und b'-C), 126.38 (11'-C), 126.88 (7-C), 127.54 (2\*, a-C und a'-C), 129.52 (15'-C), 130.74 (10-C), 131.15 (11-C), 132.10 (14-C), 134.41 (14'-C), 135.36 (12'-C), 137.08 (12-C), 137.72 (8-C), 167.92 (e-C), 129.46, 132.39, 135.52, 136.37, 137.29, 137.91, 141.16 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C und d-C)

<sup>[aa]</sup> Durch Linienverbreiterung sind die <sup>13</sup>C-Signale von f-C und g-C und h-C sehr schlecht zu sehen!



## Experimententeil

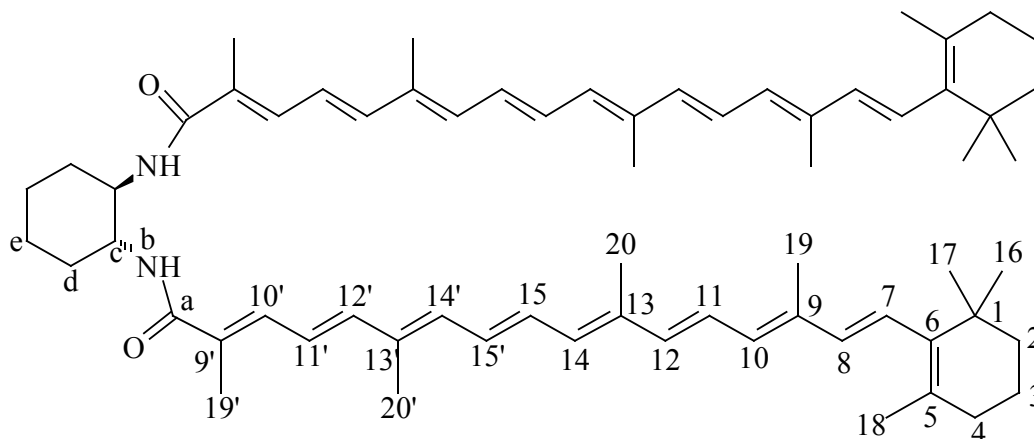


**Abb. 216:** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}_{125}$ -NMR's des Diamids 53 im Bereich der linienverbreiterten Signale des Cyclohexanringes.

### Massenspektrum (Finnigan MAT 8200) FAB+ NBA:

**m/z (%):** 1055 (2)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 1016 (10)  $[\text{M}+1]^+$ , 1015 (12)  $[\text{M}]^+$ , 733 (1), 548 (5), 547 (9), 546 (3), 545 (5), 481 (4), 451 (23), 424 (6), 423 (5), 422 (7), 331 (6), 330 (14), 329 (40), 315 (11), 309 (9), 308 (26), 307 (100)

**5.3.25. V25: cis-N,N'-Bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenyl]carbonyl]-1,2-diaminocyclohexan 54**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.200 g (0.462 mmol) 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäure **17**, 0.014 g (0.123 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiamin **23**, 0.320 g (0.759 mmol) PyCloP, 0.200 g (1.55 mmol) DIEA und 0.300 g (2.46 mmol) DMAP eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 100 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch zuerst an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 und dann ein zweites mal an Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester/n-Hexan 1:2 gereinigt. Das Produkt wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{66}H_{90}N_2O_2$  (M = 943.45 g/mol)

**Ausbeute:** 0.034 g (0.036 mmol) 29 %

**Schmelzpunkt:** 127 °C

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3339 (N-H Valenz), 3010 (=C-H Aryl-H), 2929, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1638 (C=O Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1522 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1496 (C=C Valenz), 1467 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 449 (5.24)

Aceton:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 438 (5.34)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.48 (m, 4H, 2-H), 1.52 - 1.70 (m, 10H, 3-H, und *Cyclohexanring*<sup>[abl]</sup>-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.95 - 2.05 (m, 30H, 4-H, 19-H, 20-H, 19'-H, 20'-H und *Cyclohexanring*<sup>[abl]</sup>-H), 4.09 - 4.17 (m, 2H, c-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, 2H, 10-H), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 2H, 7-H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz, 2H, 14-H), 6.34 (d, <sup>3</sup>J = 11.3 Hz, 2H, 14'-H), 6.35 (d, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, 2H, 12-H), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J = 15.0 Hz und <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 11'-H), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 14.9 Hz, 2H, 12'-H), 6.61 (dd, <sup>3</sup>J = 14.3 Hz und <sup>3</sup>J = 11.3 Hz, 2H, 15'-H), 6.66 (dd, <sup>3</sup>J = 14.9 Hz und <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 11-H), 6.68 (dd, <sup>3</sup>J = 14.3 Hz und <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 15-H), 6.78 - 6.89 (m, 2H, b-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 141.0 Hz, 2H, 10'-H)

**<sup>13</sup>C<sub>125</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.77 (2\*), 12.87, 13.12 (19-C, 20-C, 20-C und 19'-C), 19.27 (3-C), 21.78 (18-C), 22.41 und 28.47 (d-C und e-C)<sup>[ac]</sup> 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 33.13 (4-C), 34.28 (1-C), 39.65 (2-C), 51.39 (c-C), 123.07 (11'-C), 125.66 (11-C), 126.90 (7-C), 129.46 (15'-C), 130.74 (10-C), 131.67 (15-C), 132.09 (14-C), 134.97 und 135.13 (10'-C und 14'-C), 137.02 (12-C), 137.71 (8-C), 142.96 (12'-C), 169.60 (a-C), 128.74, 129.46, 135.47, 136.46, 137.65 und 137.89 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C und 9'-C)

---

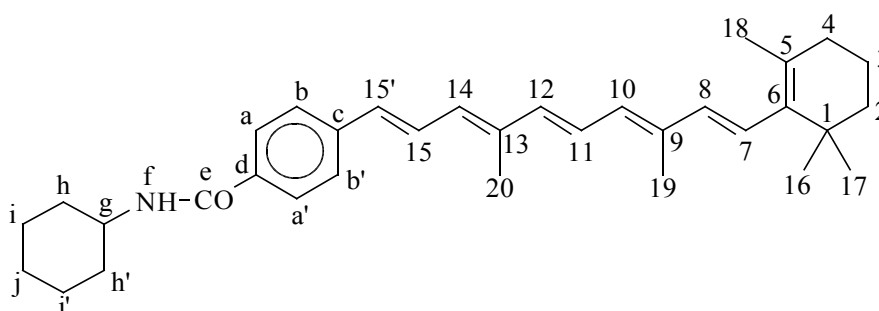
<sup>[abl]</sup> Die folgenden Protonen lassen sich anhand der aufgenommenen Spektren nicht eindeutig zuordnen und werden insgesamt als *Cyclohexanring* bezeichnet: d-H und e-H.

<sup>[ac]</sup> Die Intensitäten der <sup>13</sup>C-Signale von d-C und e-C und c-C sind relativ gering und breit!

**Massenspektrum (Maldi, Dithranol (CHCl<sub>3</sub>) 5:1):**

m/z: 943.670 [M]<sup>+</sup>, (959.671 [M+O]<sup>+</sup>)

**5.3.26. V26: N-Cyclohexyl-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzamid 55**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 0.120 g (0.683 mmol) CDMT, 0.090 g (0.89 mmol) *N*-Methylmorpholin, drei Spatelspitzen DMAP und 5 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.250 g (0.621 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15** gelöst in 15 ml Dichlormethan dazu gegeben. Anschließend werden 31 mg (0.31 mmol) Cyclohexylamin **22** gelöst in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel 60 zuerst mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 und anschließend mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 (*R<sub>F</sub>*-Wert. 0.8) gereinigt. Vor dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden noch 100 ml *n*-Hexan (dest.) zugegeben und das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>NO (M = 483.74 g/mol)

**Ausbeute:** 0.142 g (0.294 mol) 95 %

**Schmelzpunkt:** 98 - 99 °C

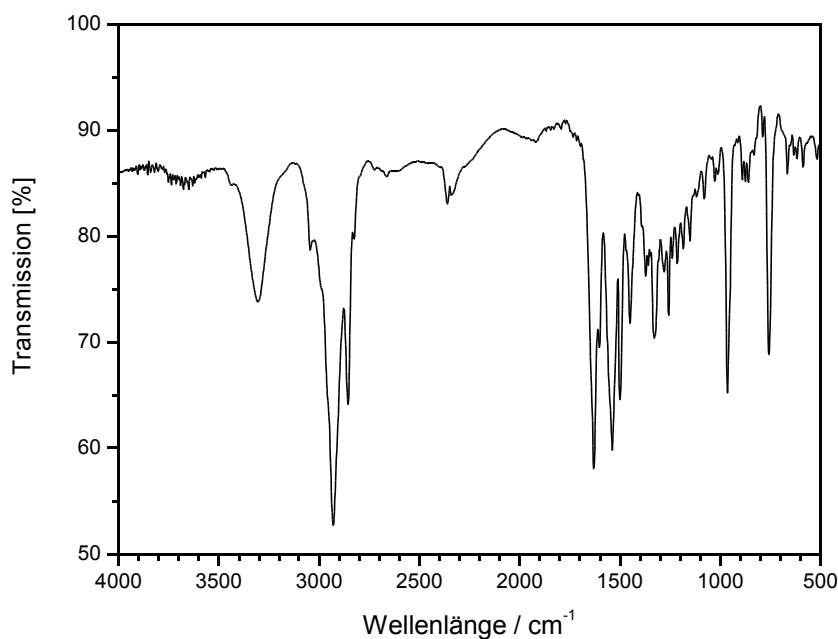
**UV/Vis:**

Chloroform: λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 299 (4.32), 400 (4.72)

Aceton: λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 392 (4.73)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3306 (N-H Valenz), 3060 (=C-H Valenz), 2930, 2855 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1631 (C=O (Amid) Valenz), 1602 (C=C Valenz), 1539 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1501 (C=C Valenz), 1450 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)



**Abb. 217:** IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 55.

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 42* Seite 47 und *Tabelle 5* Seite 47

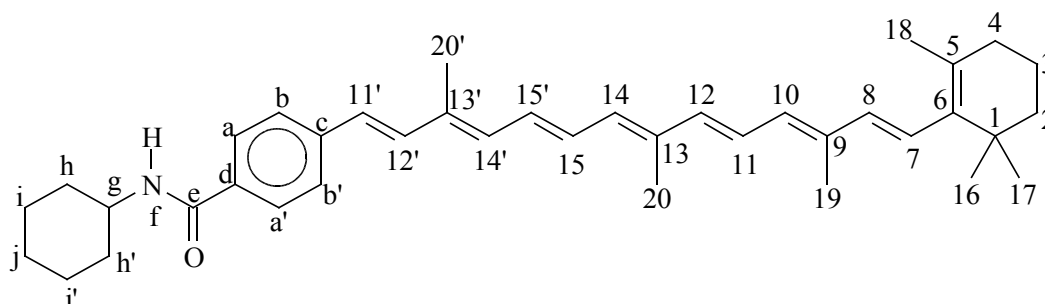
**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.84 (19-C), 19.28 (3-C), 20.85 (20-C), 21.77 (18-C), 24.95 (i-C und i'-C), 25.61 (j-C), 28.99 (16-C und 17-C), 33.14 (4-C), 33.29 (h-C und h'-C), 34.30 (1-C), 39.67 (2-C), 48.68 (g-C), 126.07 (15-C), 126.24 (b-C und b'-C), 127.16 (11-C), 127.25 (a-C und a'-C), 127.36 (7-C), 128.67 (12-C), 129.54 (10-C), 130.44 (15'-C), 130.54 (14-C), 137.58 (8-C), 166.20 (e-C), 129.64, 137.84, 133.34, 136.60, 137.32, 140.78 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, c-C und d-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 200 °C**

**m/z (%):** 485 (7) [M+2]<sup>+</sup>, 484 (38) [M+1]<sup>+</sup>, 483 (100) [M]<sup>+</sup>, 468 (5), 346 (5), 294 (3), 181 (4), 155 (2), 145 (5), 119 (13), 107 (6), 105 (12), 69 (9)

**5.3.27. V27: N-Cyclohexyl-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-yl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzamid 56**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 0.072 g (0.41 mmol) CDMT, 0.048 g (0.47 mmol) *N*-Methylmorpholin, 0.020 g (0.16 mmol) DMAP und 10 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.220 g (0.469 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14** gelöst in 25 ml Dichlormethan dazu gegeben. Anschließend werden 0.020 g (0.20 mmol) Cyclohexylamin **22** gelöst in 15 ml Dichlormethan dazu gegeben und 24 h unter Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel 60 zuerst mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 ( $R_f$ -Wert: 0.55) und anschließend mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.62). Vor dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden noch 100 ml *n*-Hexan dest. zugegeben und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{39}H_{51}NO$  (M = 549.84 g/mol)

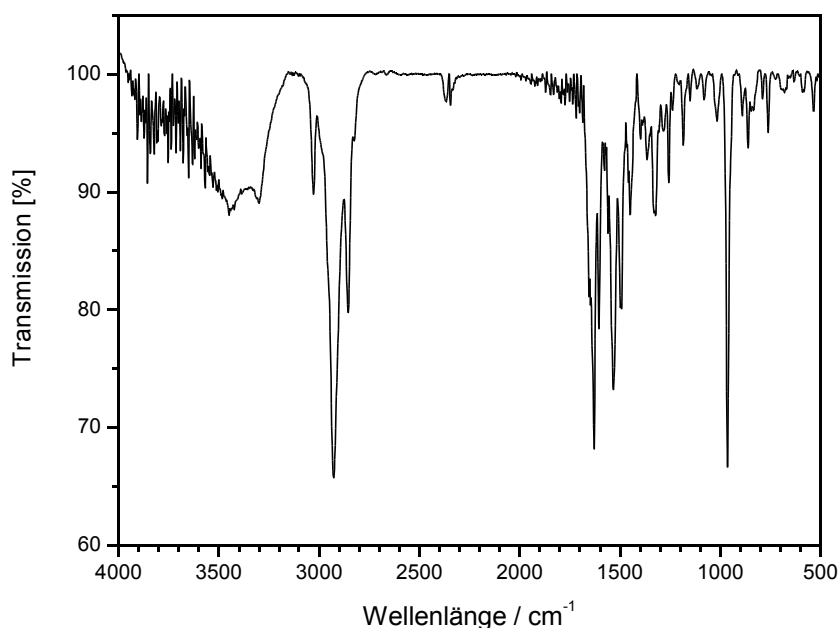
**Ausbeute:** 0.105 g (0.191 mmol) 96 %

**Schmelzpunkt:** 198 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 272 (4.29), 447 (5.01), 469 sh (4.90)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 436 (5.08), 461 sh (5.01)



**Abb. 218:** IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung **56**.

### IR (KBr-Preßling):

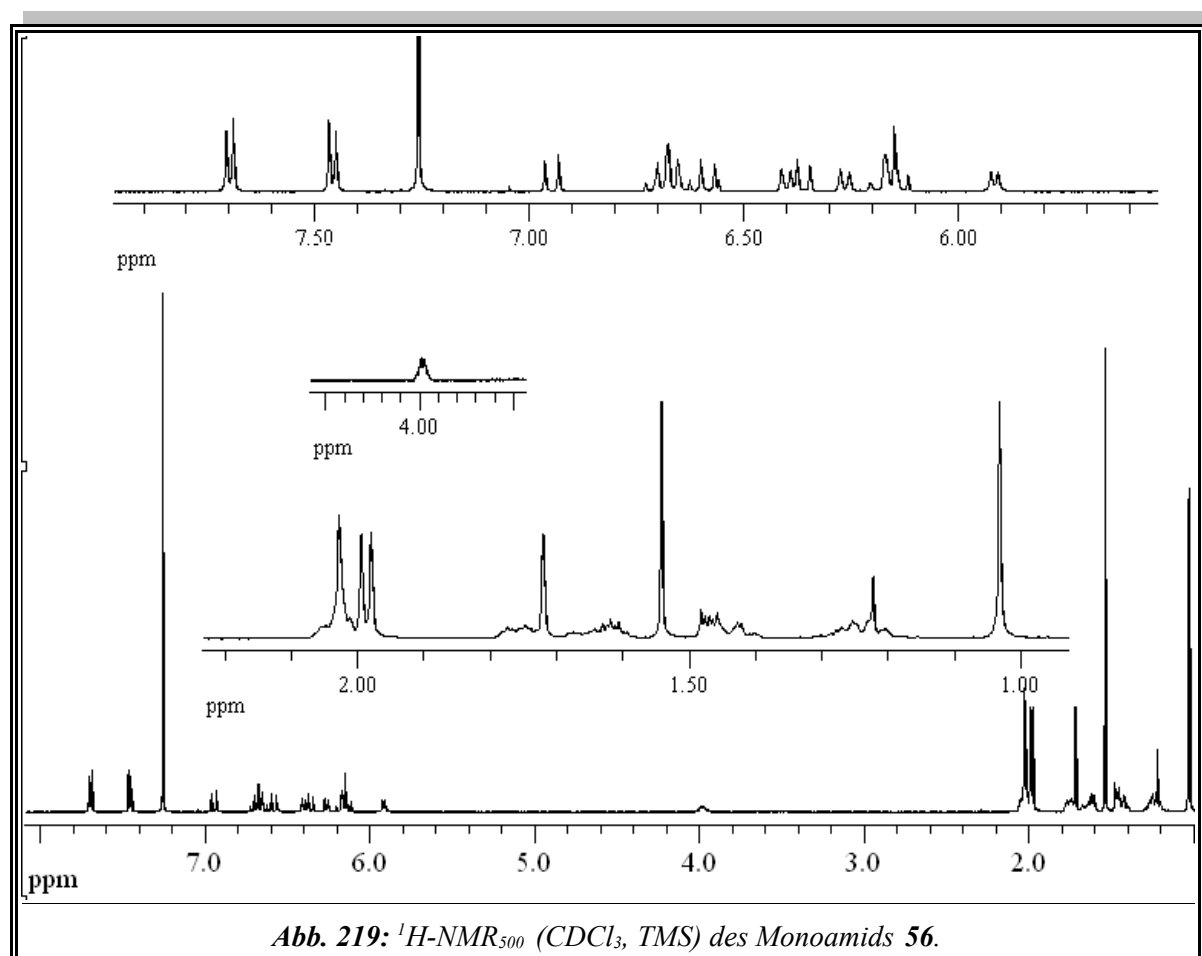
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3449 (Wasser aus KBr-Preßling) 3318 (N-H Valenz), 3028 (=C-H Valenz), 2928, 2856 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1629 (C=O Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1534 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1493 (C=C Valenz), 1449 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 964 (=C-H o.o.p.)

### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>) siehe Abb. 219:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.17 - 1.30 (m, 3H, je 1\*: j-H, h-H und h'-H), 1.39 - 1.48 (m, 4H, 2-H und je 1\* i-H und i'-H), 1.67 - 1.68 (m, 3H, 3-H und 1\*: j-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.73 - 1.78 (m, 2H, je 1\*: i-H und i'-H), 1.98 (s, 3H, 19-H), 2.00 (s, 3H, 20-H), 2.03 (s, 3H, 20'-H), überlagert von 1.97 - 2.07 (m, 4H, 4-H, je 1\*: h-H und h'-H), 3.94 - 4.02 (m, 1H, g-H), 5.92 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 1H, f-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d,

## Experimentaltteil

$^3J = 12.0$  Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d,  $^3J = 10.9$  Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d,  $^3J = 15.1$  Hz, 1H, 12-H), 6.40 (d,  $^3J = 10.5$  Hz, 1H, 14'-H), 6.58 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 1H, 11'-H), 6.65 (dd,  $^3J = 12.5$  Hz und  $^3J = 14.3$  Hz, 1H, 15'-H), 6.68 (dd,  $^3J = 10.3$  Hz und  $^3J = 12.5$  Hz, 1H, 11-H), 6.70 (dd,  $^3J = 12.5$  Hz und  $^3J = 14.2$  Hz, 1H, 15-H), 6.95 (d,  $^3J = 15.9$  Hz, 1H, 12'-H), 7.44 - 7.48 (m, B-Teil eines  $[AB]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.68 - 7.72 (m, A-Teil eines  $[AB]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)



$^{13}C_{75}$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.77 (19-C), 12.79 (20-C), 12.88 (20'-C), 19.28 (3-C), 21.78 (18-C), 24.94 (2\*, i-C und i'-C), 25.61 (j-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 33.13 (4-C), 33.30 (2\*, h-C und h'-C), 34.30 (1-C), 39.67 (2-C), 48.66 (g-C), 125.49 (11-C), 126.24 (2\*, b-C und b'-C), 126.40 (11'-C), 126.88 (7-C), 127.25 (2\*, a-C und a'-C), 129.53 (15'-C), 130.76 (10-C), 131.10



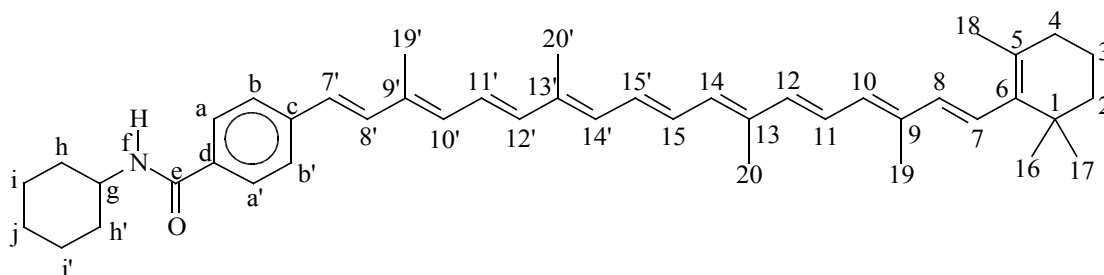
## Experimentaltteil

(15-C), 132.10 (14-C), 134.32 (14'-C), 135.34 (12'-C), 137.08 (12-C), 137.74 (8-C), 166.22 (e-C), 129.47, 133.19, 135.35, 136.36, 137.27, 137.92, 140.82 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C, d-C)

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); EI; Pt 300 °C**

**m/z (%):** 551 (6) [M+2]<sup>+</sup>, 550 (25) [M+1]<sup>+</sup>, 549 (56) [M]<sup>+</sup>, 537 (2), 536 (7), 534 (17), 412 (8), 373 (11), 348 (5), 347 (9), 346 (11), 294 (10), 282 (12), 235 (9), 234 (10), 183 (16), 177 (20), 169 (16), 119 (52), 120 (13), 121 (31), 109 (24), 107 (30), 106 (23), 105 (52), 92 (51), 91 (100), 83 (46), 69 (40)

### 5.3.28. V28: N-Cyclohexyl-4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzamid 57



Unter Argonatmosphäre werden in einen 50 ml Zweihalskolben nacheinander 0.120 g (0.683 mmol) CDMT, 0.090 g (0.89 mmol) *N*-Methylmorpholin und 0.100 g (0.819) DMAP eingewogen und mit 5 ml trockenem Dichlormethan versetzt. Dann werden nacheinander 0.330 g (0.62 mmol) 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure **16** und 0.031 g (0.31 mmol) Cyclohexylamin **22**, jeweils gelöst in 5 ml Dichlormethan hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dann mit Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert:

## Experimentaltteil

---

0.76). Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter Zugabe weniger Milliliter n-Hexan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{44}H_{57}NO$  ( $M = 615.94$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.173 g (0.281 mmol) 91 %

**Schmelzpunkt:** 170 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 370 (4.20), 480 (4.95), 509 (4.91)

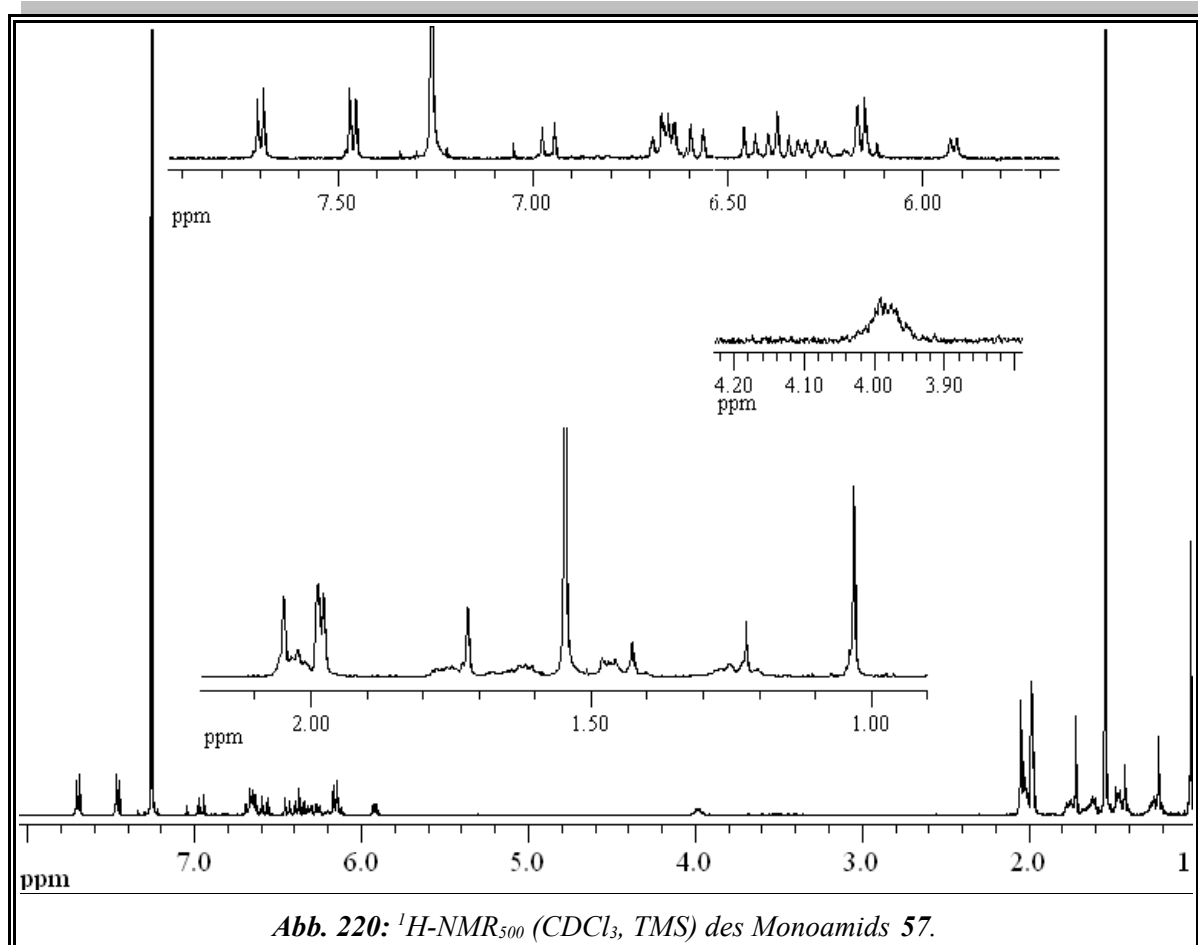
Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 362 (4.51), 469 (5.18), 498 (5.02)

### IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3297 (N-H Valenz), 3060 (=C-H Valenz), 2929, 2855 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1627 (C=O (Amid) Valenz), 1602 (C=C Valenz), 1539 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1506 (C=C Valenz), 1455 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 959 (=C-H o.o.p.)

### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>) siehe Abb. 220:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.15 - 1.39 (m, 3H, je 1\*: j-H, h-H und h'-H), 1.40 - 1.51 (m, 4H, 2-H und je 1\*: i-H und i'-H), 1.56 - 1.85 (m, 5H, 3-H und je 1\*: j-H, i-H und i'-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.94 - 2.11 (m, 16H, 19-H, 20-H, 20'-H, 19'-H, 4-H und je 1\*: h-H und h'-H), 3.89 - 4.09 (m, 1H, g-H), 5.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1H, f-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 1H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 1H, 10-H), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 1H, 7-H), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, 1H, 14-H), 6.31 (d, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, 1H, 14'-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 1H, 12-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 1H, 10'-H), 6.44 (d, <sup>3</sup>J = 14.5 Hz, 1H, 12'-H), 6.58 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 1H, 7'-H), 6.61-6.70 (m, 4H, 11-H, 11'-H, 15-H und 15'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz, 1H, 8'-H), 7.42 - 7.51 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.67 - 7.75 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)



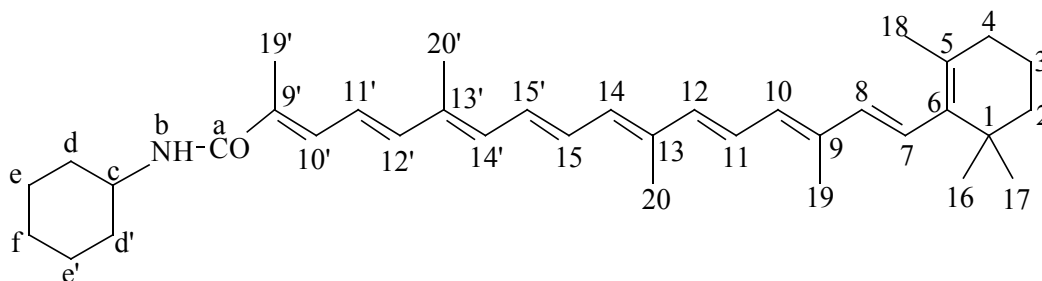
$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.80 (2\*, 19-C und 20-C), 12.85 (2\*, 20'-C und 19'-C), 19.28 (3-C), 21.78 (18-C), 24.93 (2\*, i-C und i'-C), 25.61 (j-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 33.14 (4-C), 33.30 (2\*, h-C und h'-C), 34.30 (1-C), 39.67 (2-C), 48.66 (g-C), 124.67 (11'-C), 125.34 (11-C), 126.17 (8'-C), 126.22 (2\*, b-C und b'-C), 126.82 (7-C), 127.25 (2\*, a-C und a'-C), 129.83 (15'-C), 130.71 (15-C), 130.82 (10-C), 132.33 (14-C), 133.62 (14'-C), 134.47 (10'-C), 135.06 (7'-C), 137.01 (12-C), 137.15 (8-C), 137.93 (12'-C), 166.23 (e-C), 129.46, 133.14, 135.46, 136.22, 136.26, 137.75, 139.05, 140.87 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, 9'-C, c-C und d-C)

**Massenspektrum (Varian MAT 311A) 70 eV; EI; Pt 150 °C**

**m/z (%):** 617 (1)  $[\text{M}+2]^+$ , 616 (4)  $[\text{M}+1]^+$ , 615 (8)  $[\text{M}]^+$ , 243 (7), 201 (6), 145 (10), 131 (12), 119 (15), 107 (13), 106 (49), 105 (38), 91 (100), 69 (17)

**5.3.29. V29: N-Cyclohexyl-1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenylcarbonsäureamid 58**



Unter Argonatmosphäre werden in einen 50 ml Zweihalskolben nacheinander 0.150 g (0.854 mmol) CDMT, 0.100 g (0.989 mmol) *N*-Methylmorpholin und 0.200 g (1.64 mmol) DMAP eingewogen und mit 5 ml trockenem Dichlormethan versetzt. Dann werden nacheinander 0.300 g (0.693 mmol) Polyencarbonsäure **17** und 0.034 g (0.343 mmol) Cyclohexylamin **22**, jeweils gelöst in 5 ml Dichlormethan hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dann mit Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 ( $R_f$ -Wert: 0.64) und anschließend mit Dichlormethan ( $R_f$ -Wert: 0.17) gereinigt. Nach entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter Zugabe weniger Milliliter *n*-Hexan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{51}NO$  ( $M = 513.80$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.151 g (0.294 mmol) 86 %

**Schmelzpunkt:** 199 - 200 °C

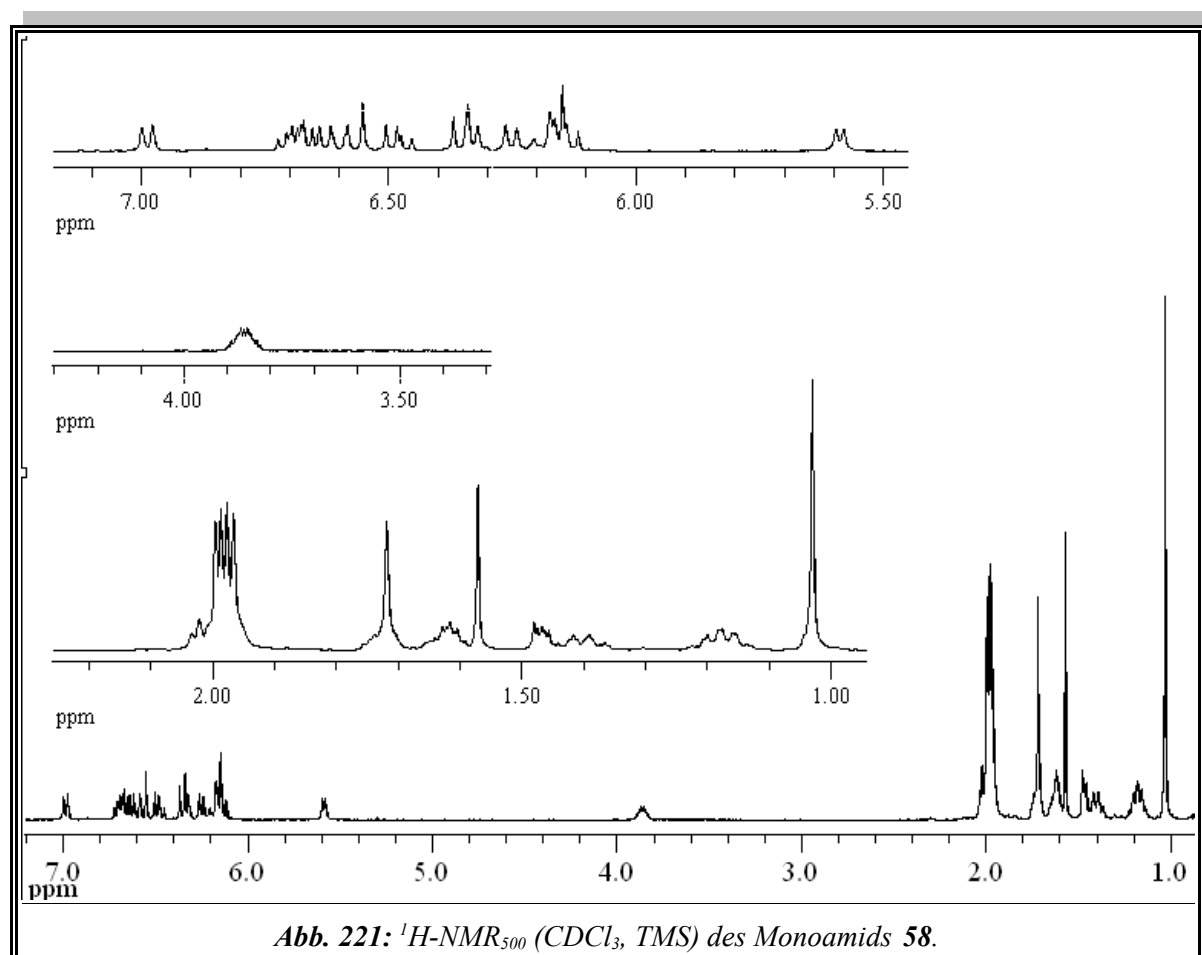
**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 450 (5.02)

## Experimententeil

IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3297 (N-H Valenz), 3060 (=C-H Valenz), 2926, 2855 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1624 (C=O (Amid) Valenz), 1602 (C=C Valenz), 1523 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1506 (C=C Valenz), 1456 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 959 (=C-H o.o.p.)



<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>) siehe Abb. 221:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.11 - 1.22 (m, 3H, je 1\*: h-H, h'-H und j-H), 1.35 - 1.43 (m, 2H, je 1\*: i-H und i'-H), 1.45 - 1.48 (m, 2H, 2-H), 1.58 - 1.65 (m, 3H, 3-H und 1\*: j-H), 1.68 - 1.75 (m, 2H, je 1\*: i-H und i'-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.97, 1.98, 1.99, 2.00 (4\* s, 12H, 19-H, 20-H, 19'-H, 20'-H), überlagert von 1.95 - 1.99 (m, 2H, je 1\*: h-H und h'-H) und 2.00 - 2.03 (breites t, 2H, 4-H), 3.81 - 3.90 (m, 1H, c-H), 5.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, b-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 11.3 Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, 1H, 7-H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, 1H, 14-H), 6.33 (d, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 1H, 14'-H), 6.35 (d,

## Experimentaltteil

---

$^3\text{J} = 14.5 \text{ Hz}$ , 1H, 12-H), 6.48 (dd,  $^3\text{J} = 11.1 \text{ Hz}$  und  $^3\text{J} = 15.0 \text{ Hz}$ , 1H, 11'-H), 6.57 (d,  $^3\text{J} = 15.1 \text{ Hz}$ , 1H, 12'-H), 6.61 (dd,  $^3\text{J} = 11.9 \text{ Hz}$  und  $^3\text{J} = 14.8 \text{ Hz}$ , 1H, 15'-H), 6.68 (dd,  $^3\text{J} = 11.3 \text{ Hz}$  und  $^3\text{J} = 15.0 \text{ Hz}$ , 1H, 15-H), 6.70 (dd,  $^3\text{J} = 11.4 \text{ Hz}$  und  $^3\text{J} = 14.2 \text{ Hz}$ , 1H, 11-H), 6.99 (d,  $^3\text{J} = 12.0 \text{ Hz}$ , 1H, 10'-H)

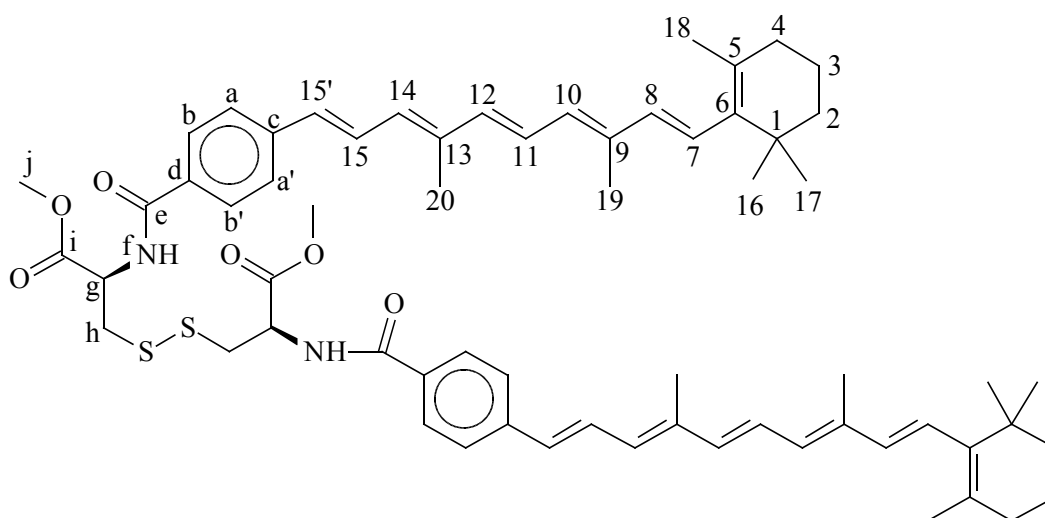
### $^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.75 (19-C), 12.79 (20-C), 12.88 (20'-C), 13.20 (19'-C) 19.27 (3-C), 21.78 (18-C), 24.91 (2\*, e-C und e'-C), 25.62 (f-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 33.13 (4-C), 33.28 (2\*, d-C und d'-C), 34.28 (1-C), 39.65 (2-C), 48.37 (c-H), 123.06 (11'-C), 125.62 (11-C), 126.93 (7-C), 129.43 (15'-C), 130.74 (10-C), 131.54 (15-C), 132.09 (14-C), 134.02 (10'-C), 134.92 (14'-C), 137.05 (12-C), 137.71 (8-C), 142.47 (12'-C), 168.06 (a-C), 129.36, 129.49, 135.47, 136.45, 137.54 und 137.91 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C und 9'-C)

### Massenspektrum (Finnigan MAT 8200):

**m/z (%)**: 515 (6)  $[\text{M}+2]^+$ , 514 (17)  $[\text{M}+1]^+$ , 513 (42)  $[\text{M}]^+$ , 498 (8), 322 (7), 256 (10), 251 (10), 245 (12), 244 (22), 243 (26), 242 (12), 237 (13), 225 (15), 211 (30), 159 (47), 145 (52), 133 (46), 119 (87), 109 (33), 105 (64), 91 (100), 55 (87)

**5.3.30. V30: Bis-((2R)-2-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoylamino}-2-{methoxycarbonyl}ethyl)disulfid 59**



Unter Argonatmosphäre werden 0.300 g (0.745 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.135 g (0.769 mmol) CDMT und 0.140 g (1.38 mmol) *N*-Methylmorpholin eingewogen und mit 5 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Dann werden 0.064 g (0.188 mmol) Cystindimethylester Dihydrochlorid **21** und 0.400 g (3.27 mmol) DMAP und weitere 5 ml Dichlormethan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Zugabe von Wasser dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.42).

$C_{64}H_{80}N_2O_6S_2$  (M = 1037.47 g/mol)

**Ausbeute:** 0.119 g (0.115 mmol) 61 %

**Schmelzpunkt:** 130 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 405 (5.18)

Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 396 (5.01)

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3311 (N-H Valenz), 3060 (=C-H Valenz), 2925, 2850 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1746 (C=O (Ester) Valenz), 1645 (C=O (Amid) Valenz), 1602 (C=C Valenz), 1539 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1497 (C=C Valenz), 1436 (-CH<sub>2</sub>- Deformation) 1215 (C-O (Ester) Valenz), 965 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 47* Seite 52 und *Tabelle 6* Seite 52

**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.80 (19-C), 13.06 (20-C), 19.27 (3-C), 21.77 (18-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.29 (1-C), 39.65 (2-C), 41.09 (h-C), 52.44 (g-C), 52.88 (j-C), 126.03 (11-C), 126.29 (2\*, b-C und b'-C), 127.09 (7-C), 127.66 (2\*, a-C und a'-C), 127.70 (15-C), 130.54 (10-C), 131.00 (15'-C), 131.19 (14-C), 136.71 (12-C), 166.71 (e-C), 171.01 (i-C), 137.68 (8-C) und 129.49, 131.55, 136.83, 137.88, 138.35, 141.50 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C)

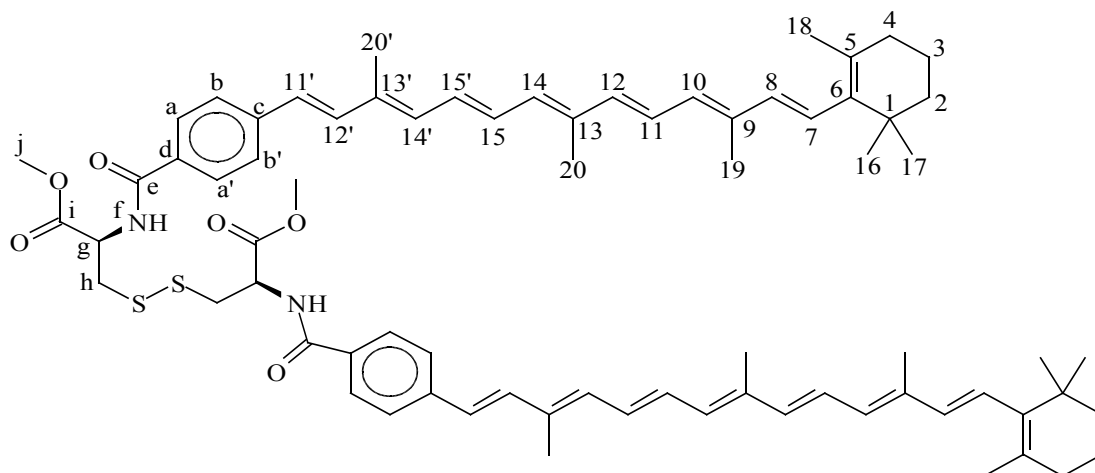
**Massenspektrum (Maldi):**

**in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Matrix: HCCA:**

**m/z:** 1075.55 [M+K]<sup>+</sup>, 1059.56 [M+Na]<sup>+</sup>, 1036.57 [M]<sup>+</sup>



**5.3.31. V31: Bis-((2*R*)-2-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-yl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzovlamino}-2-{methoxycarbonyl}ethyl)-disulfid 60**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.880 g (1.87 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoesäure **14**, 0.352 g (2.00 mmol) CDMT, 0.352 g (3.48 mmol) *N*-Methylmorpholin eingewogen und mit 30 ml Dichlormethan versetzt. Dann werden 0.176 g (0.516 mmol) Cystindimethylester Dihydrochlorid **21** und 0.700 g (5.73 mmol) DMAP zu dem Reaktionsansatz gegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von 250 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.47).

$C_{74}H_{92}N_2O_6S_2$  ( $M = 1169.67$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.501 g (0.428 mmol) 83 %

**Schmelzpunkt:** 135 °C

## Experimentaltteil

---

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 275 (4.51), 339 (4.49), 447 (5.20)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 435 (5.18)

### IR (KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3431 (N-H Valenz), 3029 (=C-H Valenz), 2924, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1743 (C=O (Ester) Valenz), 1655 (C=O (Amid) Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1528 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1492 (C=C Valenz), 1438 (-CH<sub>2</sub>- Deformation) 1213 (C-O (Ester) Valenz), 965 (=C-H o.o.p.)

### <sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.50 (m, 4H, 2-H), 1.59 - 1.66 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.96 - 2.07 (m, 22H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H), 3.34 - 3.38 (m, 4H, h-H), 3.79 (s, 6H, j-H), 5.06 - 5.10 (m, 2H, g-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 12.6 Hz, 2H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 7-H), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 2H, 14-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz, 2H, 12-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, 2H, 14'-H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 11'-C), 6.62 - 6.73 (m, 6H, 15'-H, 11-H und 15-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 2H, 12'-H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, f-H), 7.38 - 7.43 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.73 - 7.76 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 2H, a-H und a'-H)

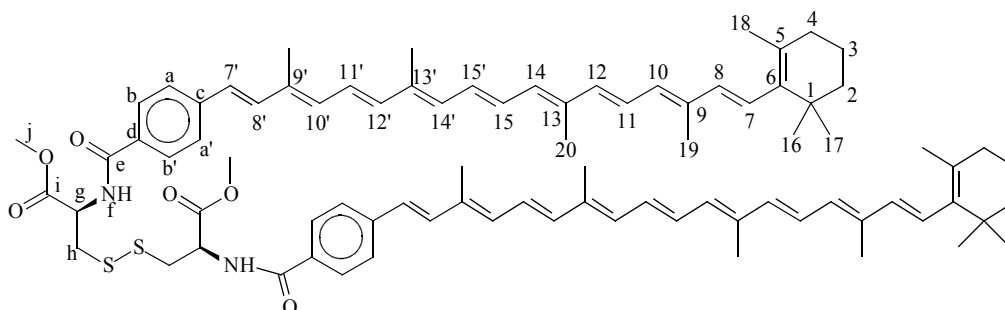
### <sup>13</sup>C<sub>125</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

$\delta$  [ppm] = 12.76 (19-C), 12.79 (20-C), 12.90 (20'-C), 19.27 (3-C), 21.78 (18-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 33.13 (4-C), 34.29 (1-C), 39.66 (2-C), 41.18 (h-C), 52.47 (g-C), 52.90 (j-C), 125.53 (15'-C), 126.20 (11'-C), 126.28 (b-C und b'-C), 126.89 (7-C), 127.66 (a-C und a'-C), 129.50 (11-C), 130.74 (10-C), 131.25 (15-C), 132.10 (14-C), 134.59 (14'-C), 135.29 (12'-C), 137.07 (12-C), 137.73 (8-C), 166.75 (e-C), 171.02 (i-C), 129.45, 131.41, 135.71, 136.39, 137.36, 137.91, 141.51 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C, d-C)

### Massenspektrum (Maldi):

**m/z:** 1207.75 [M+K]<sup>+</sup>, 1191.74 [M+Na]<sup>+</sup>,

**5.3.32. V32: Bis-((2*R*)-2-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzovlamino}-2-{methoxy-carbonyl}ethyl)disulfid 61**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.300 g (0.561 mmol) 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure **16**, 0.100 g (0.570 mmol) CDMT, 0.100 g (0.989 mmol) und *N*-Methylmorpholin eingewogen und mit 30 ml Dichlormethan versetzt. Dann werden 0.070 g (0.21 mmol) Cystindimethylester Dihydrochlorid **21** und 0.300 g (2.46 mmol) DMAP zu dem Reaktionsansatz gegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Zugabe von 250 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.42).

$C_{84}H_{104}N_2O_6S_2$  (M = 1301.88 g/mol)

**Ausbeute:** 0.243 g (0.187 mmol) 89 %

**Schmelzpunkt:** 151 - 152 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 303 (4.70), 374 (4.75), 479 (5.42) 508 sh (5.32)

Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 365 (4.66), 467 (5.35), 496 sh (5.22)

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3306 (N-H Valenz), 3050 (=C-H Aryl-H), 2925, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1746 (C=O (Ester) Valenz), 1634 (C=O (Amid) Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1531 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1492 (C=C Valenz), 1438 (-CH<sub>2</sub>- Deformation) 1215 (C-O (Ester) Valenz), 962 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

(25 % *cis*-Isomere es wurden hier nur *trans*-Signale ausgewertet, besonders im Polyenbereich läßt sich daher keine genaue Zuordnung mit Kopplungskonstanten (Überlagerung der Signale) vornehmen!)

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.49 (m, 4H, 2-H), 1.59 - 1.65 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.94 - 2.08 (m, 28H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H und 19'-H), 3.33 - 3.39 (m, 4H, h-H), 3.80 (s, 6H, j-H), 5.07 - 5.10 (m, 2H, g-H), 6.12 - 6.69 (m, 26H, 7-H, 8-H, 10-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 15'-H, 14'-H, 12'-H, 11'-H, 10'-H und 7'-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 2H, 8'-H), 7.10 - 7.12 (m, 2H, f-H), 7.38 - 7.41 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, b-H und b'-H), 7.73 - 7.75 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, a-H und a'-H)

**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

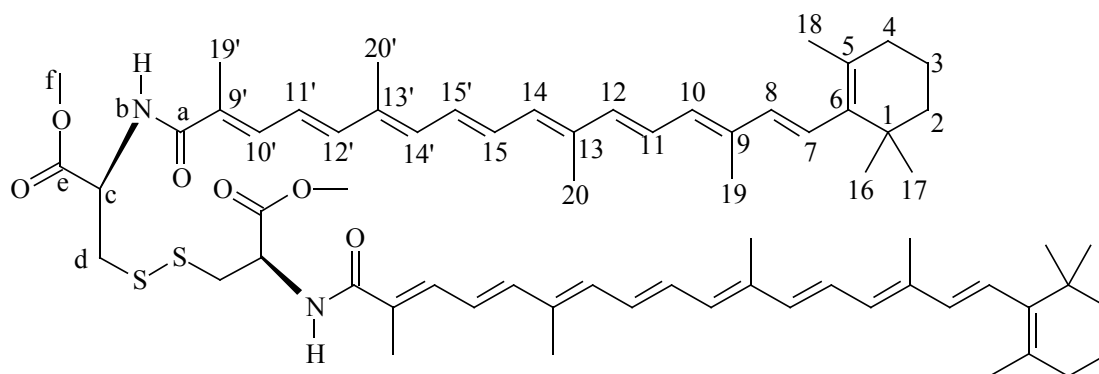
$\delta$  [ppm] = 12.78 (19-C), 12.80 (20-C), 12.84 (20'-C), 12.87 (19'-C), 19.28 (3-C), 21.79 (18-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 33.11 (4-C), 34.28 (1-C), 39.64 (2-C), 41.28 (h-C), 52.53 (g-C), 52.89 (j-C), 124.62 (11'-C), 125.34 (11-C), 125.97 (7'-C), 126.25 (2\*, b-C und b'-C), 126.80 (7-C), 127.67 (2\*, a-C und a'-C), 129.81 (15'-C), 130.75 (15-C), 130.81 (10-C), 132.34 (14-C), 133.73 (14'-C), 134.75 (10'-C), 135.82 (8'-C), 137.01 (12-C), 137.14 (8-C), 137.92 (12'-C), 166.79 (e-C), 171.01 (i-C), 129.42, 131.36, 134.97, 136.19, 136.25, 137.75, 139.19 und 141.54 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, 9'-C, c-C und d-C)

**Massenspektrum (Maldi):**

**Matrix: HCCA:**

**m/z:** 1339.72 [M+K]<sup>+</sup>, 1323.74 [M+Na]<sup>+</sup>, 1300.77 [M]<sup>+</sup>

**5.3.33. V33 Bis-[(2*R*)-2-[1.5.10.14-tetramethyl-16-(2.6.6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1.3.5.7.9.11.13.15-octaenylcarbonylamino]-2-(methoxycarbonyl)-ethyl]disulfid 62**



Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.216 g (0.500 mmol) C<sub>30</sub>-Säure **17**, 0.096 g (0.55 mmol) CDMT und 0.100 g (0.989 mmol) *N*-Methylmorpholin eingewogen und mit 10 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Dann werden 0.070 g (0.21 mmol) Cystindimethylester Dihydrochlorid **21** und 0.250 g (2.05 mmol) DMAP und weitere 10 ml Dichlormethan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt. Das erhaltene Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C<sub>68</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (M = 1097.60 g/mol)

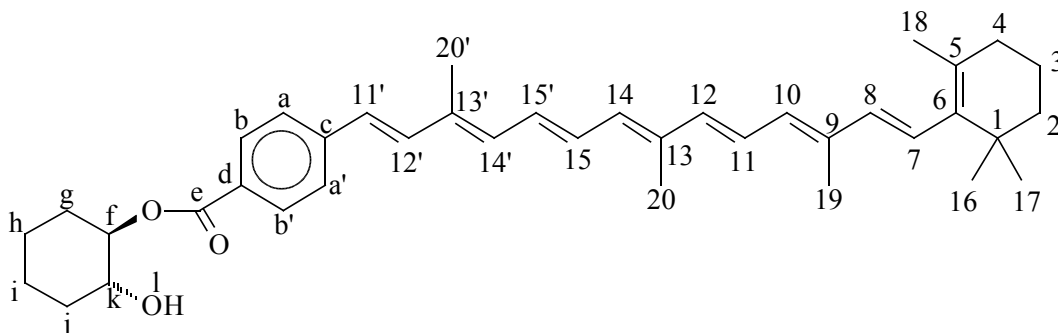
**Ausbeute:** 0.153 g (0.139 mmol) 66 %

**Schmelzpunkt:** 105 °C

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3340 (N-H Valenz), 3007 (=C-H Aryl-H), 2926, 2863 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-Valenz), 1745 (C=O (Ester) Valenz), 1645 (C=O (Amid) Valenz), 1605 (C=C Valenz), 1535 (C-N Valenz + CNH Deformation (Amid)), 1496 (C=C Valenz), 1467 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)

**5.3.34. V34: ((1R,2R)-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoat 63**



In einen 2-Halskolben werden unter Argonatmosphäre 0.068 g (0.15 mmol) 4-[3,8,12-Tri-methyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14**, 0.008 g (0.069 mmol) *trans*-(1R,2R)-1,2-Cyclohexandiol **18**, 0.030 g (0.171 mmol) CDMT, 0.025 g (0.247 mmol) *N*-Methylmorpholin und eine Spatelspitze DMAP eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter Zugabe von 100 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether (11:1) gereinigt ( $R_f = 0.6$ ).

$C_{39}H_{50}O_3$  (M = 566.82 g/mol)

**Ausbeute:** 0.031 (0.055 mmol) 80 %

**Schmelzpunkt:** 180 - 183 °C

**UV/Vis:**

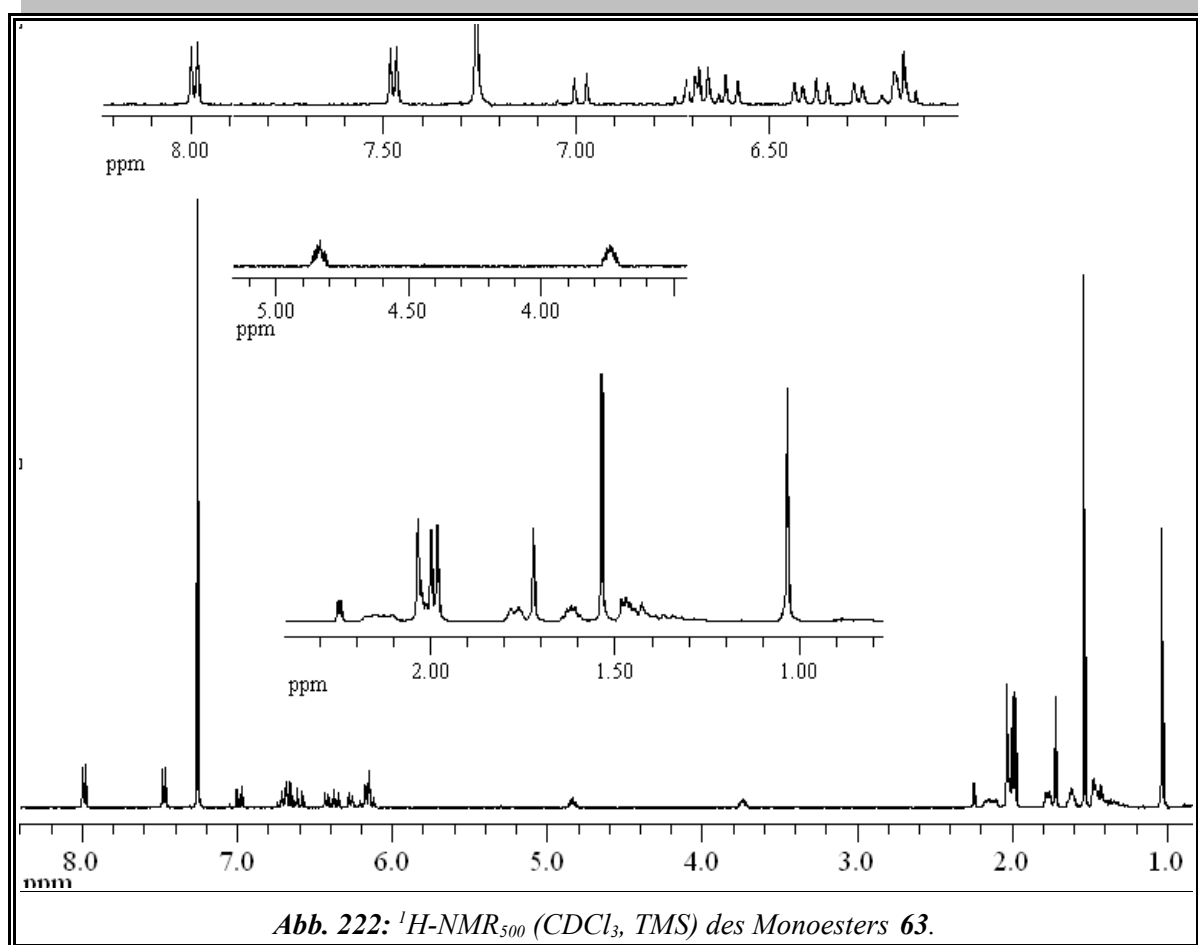
Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 275 (4.19), 452 (5.01)

Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 440 (5.11)

## Experimententeil

IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3026 (=C-H Valenz), 2959, 2927, 2859 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1722 (C=O Valenz), 1603 (C=C Valenz), 1462 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1278 und 1108 (C-O Valenz<sub>as</sub>) 966 (=C-H o.o.p)



## Experimententeil

**$^1\text{H}_{500}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) siehe Abb. 222:**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16-H und 17-H), 1.30 - 1.48 (m, 6H, 2-H und je 1\*: i-H, h-H, j-H und g-H), 1.58 - 1.66 (m, 2H, 3-H), 1.72 (s, 3H, 18-H), 1.74 - 1.80 (m, 2H, je 1\*: h-H und i-H), 1.98 (s, 3H, 19-H), 2.00 (s, 3H, 20-H), 2.03 (s, 3H, 20'-H), überlagert von 2.00 - 2.04 (m, 2H, 4-H), 2.08 - 2.19 (m, 2H; je 1\*: j-H und g-H), 2.25 (d,  $^3\text{J} = 3.9$  Hz, 1H, l-H), 3.70 - 3.78 (m, 1H, k-H), 4.81 - 4.87 (m, 1H, f-H), 6.14 (d,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz, 8-H), 6.16 (d,  $^3\text{J} = 11.7$  Hz, 1H, 10-H), 6.19 (d,  $^3\text{J} = 16.2$  Hz, 1H, 7-H), 6.27 (d,  $^3\text{J} = 10.7$  Hz, 1H, 14-H), 6.36 (d,  $^3\text{J} = 15.1$  Hz, 1H, 12-H), 6.42 (d,  $^3\text{J} = 11.2$  Hz, 1H, 14'-H), 6.60 (d,  $^3\text{J} = 15.9$  Hz, 1H, 11'-H), 6.66 (dd,  $^3\text{J} = 11.5$  Hz und  $^3\text{J} = 14.5$  Hz, 1H, 11-H), 6.68 (dd,  $^3\text{J} = 11.0$  Hz und  $^3\text{J} = 14.7$  Hz, 1H, 15'-H), 6.72 (dd,  $^3\text{J} = 11.0$  Hz und  $^3\text{J} = 14.8$  Hz, 1H, 15-H), 6.99 (d,  $^3\text{J} = 15.7$  Hz, 1H, 12'-H), 7.46 - 7.49 (m, B-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.49 - 8.01 (m, A-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)

**$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):**

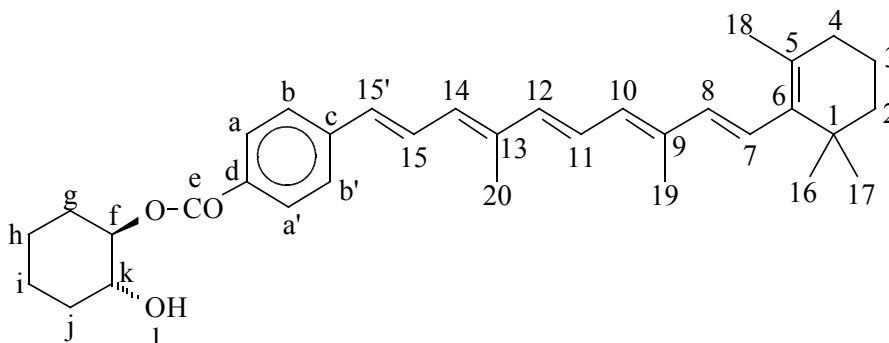
$\delta$  [ppm] = 12.75 (19-C), 12.79 (20-C), 12.88 (20'-C), 19.26 (3-C), 21.78 (18-C), 23.74 und 23.92 (h-C und i-C), 28.98 (2\*, 16-C und 17-C), 30.04 32.99 (g-C und j-C), 33.12 (4-C), 34.28 (1-C), 39.63 (2-C), 72.86 (k-C), 78.65 (f-C), 125.56 (15'-C), 126.03 (2\*, b-C und b'-C), 126.30 (11'-C), 126.89 (7-C), 129.46 (11-C), 130.07 (2\*, a-C und a'-C), 130.73 (10-C), 131.33 (15-C), 132.06 (14-C), 134.77 (14'-C), 136.07 (12'-C), 137.04 (12-C), 137.70 (8-C), 166.59 (e-C), 128.35, 129.46, 135.26, 136.40, 137.42, 137.88, 142.50 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C und d-C) 129.46

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200) FAB+NBA:**

**m/z (%):** 589 (5)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 567 (24)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 566 (24)  $[\text{M}]^+$ , 468 (4), 451 (6), 429 (2), 329 (6), 307 (14), 299 (7), 289 (10), 203 (20), 201 (18), 197 (12), 176 (24), 157 (24), 156 (13), 155 (36), 154 (100), 145 (26), 137 (51), 136 (84), 119 (45), 105 (65), 69 (43)



**5.3.35. V35: ((1R,2R)-2-Hydroxycyclohexyl)-4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoat 64**



In einen 2-Halskolben werden unter Argonatmosphäre 0.125 g (0.311 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.014 g (0.12 mmol) *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Cyclohexandiol **18**, 0.050 g (0.28 mmol) CDMT, 0.034 g (0.34 mmol) *N*-Methylmorpholin und eine Spatelspitze DMAP eingewogen und mit 30 ml Dichlormethan (abs.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter Zugabe von 100 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.63).

$C_{34}H_{44}O_3$  ( $M = 500.72$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.036 g (0.072 mmol) 60 %

**Schmelzpunkt:** 160 °C

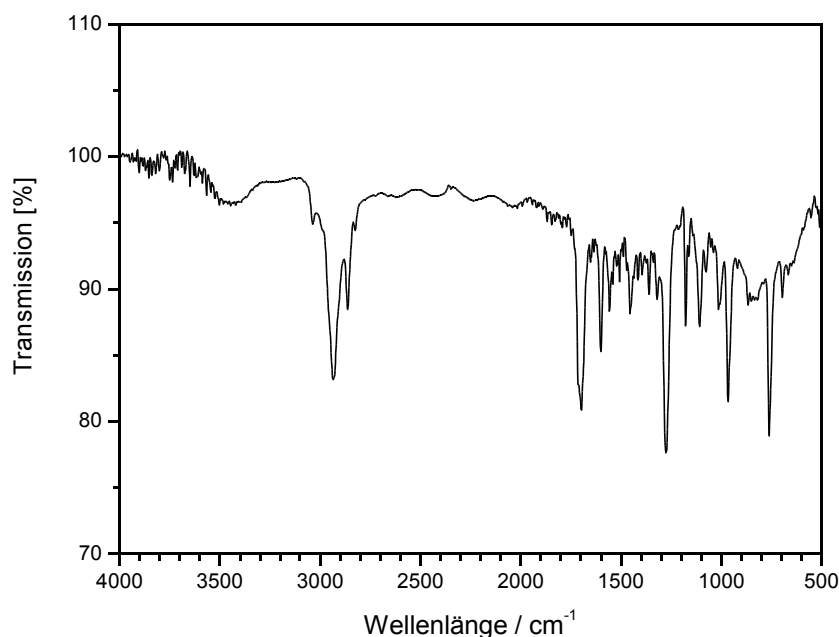
**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 414 (4.84)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 404 (4.88)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3400 (OH), 3060 (=C-H Valenz), 2936, 2865 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1698 (C=O Valenz), 1601, 1530, 1500 (C=C Valenz), 1450 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1276 (C-O), 966 (=C-H o.o.p)



**Abb. 223:** IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung **64**.

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 53* Seite 57 und *Tabelle 7* Seite 58

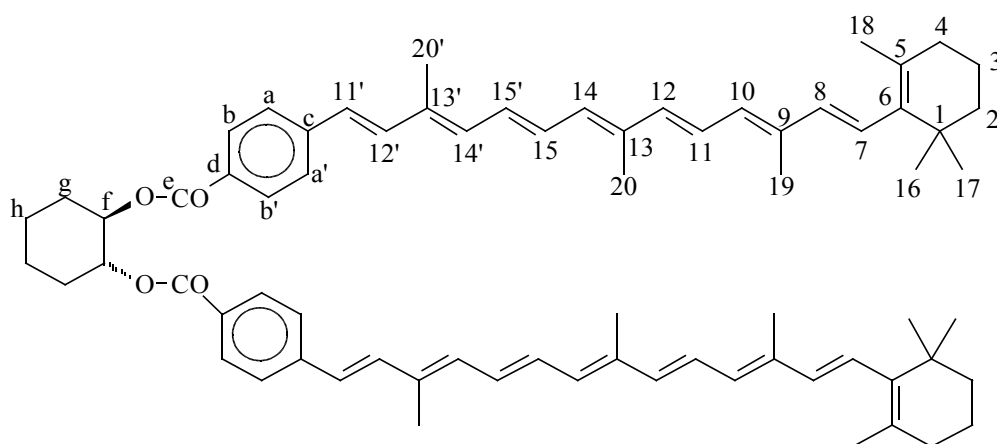
**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.81 (19-C), 13.07 (20-C), 19.25 (3-C), 21.78 (18-C), 23.73 und 23.90 (h-C und i-C), 28.97 (16-C und 17-C), 30.03 und 32.97 (g-C und j-C), 33.10 (4-C), 34.26 (1-C), 39.60 (2-C), 72.83 (k-C), 78.65 (f-C), 126.02 (2\*, b-C und b'-C), 126.10 (11-C), 127.11 (7-C), 128.02 (15-C), 130.05 (2\*, a-C und a'-C), 130.50 (10-C), 131.06 (15'-C), 131.15 (14-C), 136.77 ((2\*), 12-C), 137.64 (8-C), 166.55 (e-C) und 128.47 129.51, 136.77, 137.84, 138.55, 142.45 (d-C, 5-C, 6-C, c-C, 9-C und 13-C)

Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); EI; 220 °C

**m/z (%)**: 502 (8) [M+2]<sup>+</sup>, 501 (40) [M+1]<sup>+</sup>, 500 (100) [M]<sup>+</sup>, 402 (3), 401 (2), 385 (4), 364 (3), 363 (4), 221 (7), 161 (11), 145 (12), 120 (11), 119 (27), 109 (10), 105 (30), 91 (14), 55 (18)

**5.3.36. V36 - V37 und V38: (1R,2R)-1,2-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohexyl-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyloxy}cyclohexan<sup>ad</sup> 66**



**V36: 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzylchlorid 65**

Unter Argonatmosphäre werden 0.200 g (0.427 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14** in 5 ml vorgelegt und langsam und mit einem Tropfen DMF versetzt. Anschließend werden 0.07 g (0.552 mmol) Oxalylchlorid langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch solange bei Raumtemperatur gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid werden abdestilliert, am Ende dieser Destillation wird ein Wasserstrahlvakuum angelegt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung und Charakterisierung in Versuch **V37** zum Diester **66** weiter umgesetzt.

<sup>[ad]</sup> (1R,2R)-O,O'-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl} cyclohexan-1,2-diol

**V37: (1*R*,2*R*)-1,2-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyloxy}cyclohexan<sup>[ad]</sup> 66**

Unter Argonatmosphäre werden 0.012 g (0.103 mmol) *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diol **18** in 3 ml Pyridin und 5 ml Dichlormethan vorgelegt und mit einer Lösung aus 0.208 g (0.430 mmol) Säurechlorid **65** (Rohprodukt) und 5 ml Dichlormethan unter Eiskühlung langsam versetzt. Nach Zugabe von 0.039 g (0.319 mmol) DMAP wird das Reaktionsgemisch ca. 1 Woche gerührt. Nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wird es dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird zweimal säulenchromatographisch zunächst mit Dichlormethan/Diethylether 11:1 ( $R_f$ -Wert: 0.96) und dann mit Dichlormethan ( $R_f$ -Wert: 0.85) über Kieselgel 60 gereinigt. Nach entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Ölpumpenvakuum wird ein orangefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 0.060 g (0.059 mmol) 57 %

**V38: (1*R*,2*R*)-1,2-Bis-{4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyloxy}cyclohexan<sup>ad</sup> 66**

Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.170 g (0.363 mmol) 4-[3,8,12-Trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]-benzoesäure **14**, 0.017 g (0.146 mmol) *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diol **18**, 0.180 g (0.427 mmol) PyCloP, 0.090 g (0.696 mmol) DIEA eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird eine Spatelspitze DMAP zugegeben und das Reaktionsgemisch sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von 50 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.85). Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.118 g (0.115 mmol) 79 %

## Experimentaltteil

$C_{72}H_{88}O_4$  (M = 1017.49 g/mol)

**Schmelzpunkt:** 156 - 158 °C

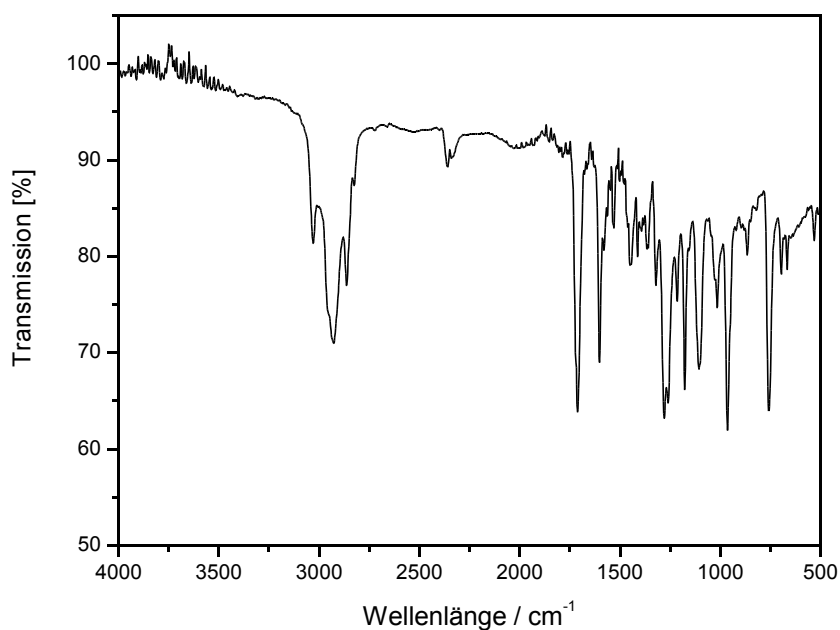
### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 276 (4.59), 342 (4.41), 450 (5.22)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 440 (5.31)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3030 (=C-H Valenz), 2927, 2863 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1712 (C=O Valenz), 1603 (C=C Valenz), 1450 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1280 und 1107 (C-O Valenz<sub>as</sub>), 965 (=C-H o.o.p)

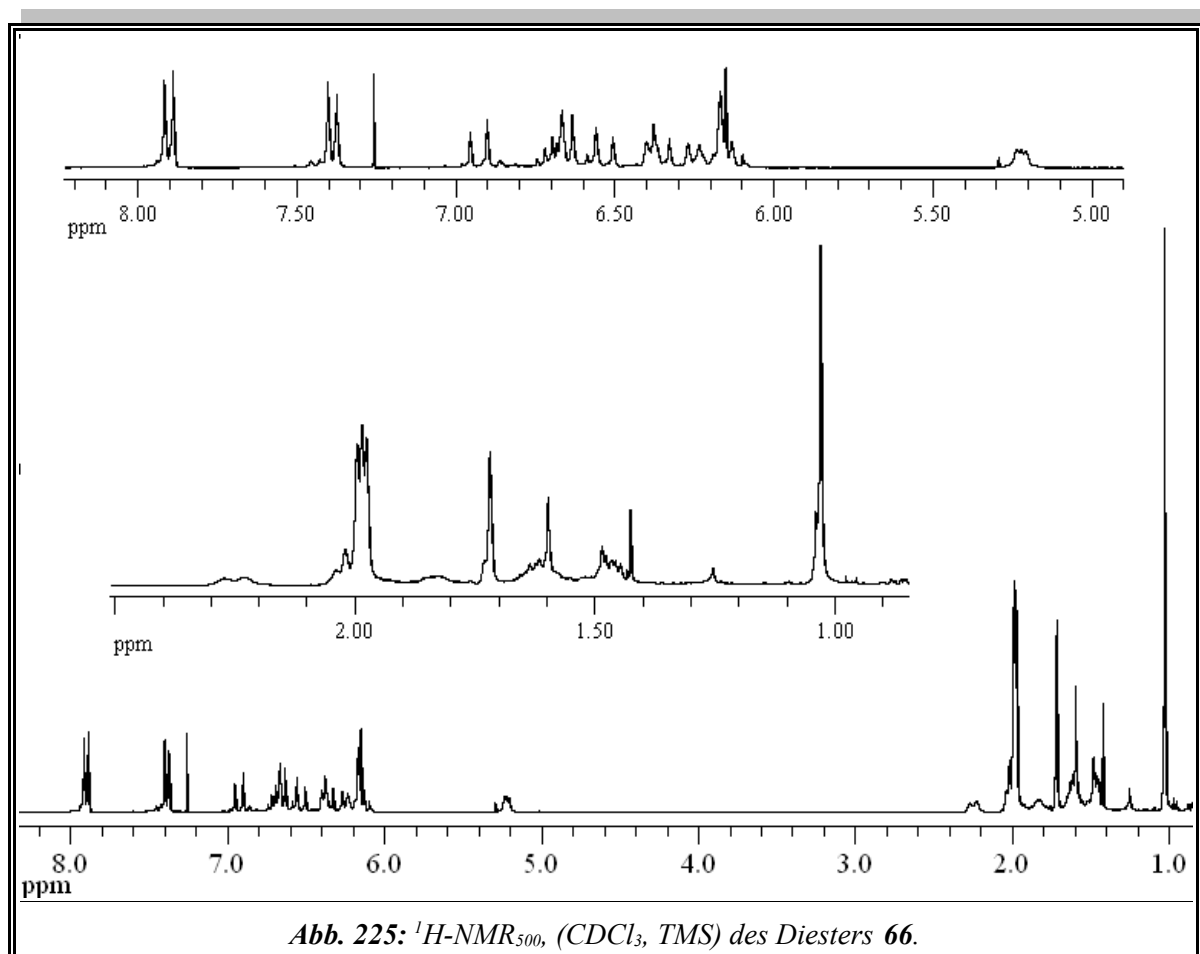


*Abb. 224: IR-Spektrum (Film<sub>Chloroform</sub>) der Verbindung 66.*

## Experimentaltteil

$^1\text{H}_{500}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) siehe *Abb. 225*:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.43 - 1.48 (m, 6H, 2-H und h- $\text{H}_{\text{ax/äq}}$ ), 1.58 - 1.66 (m, 6H, 3-H und g- $\text{H}_{\text{ax/äq}}$ ), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.81 - 1.86 (m, 2H, h- $\text{H}_{\text{ax/äq}}$ ), 1.97 (s, 6H, 19-H), 1.99 (s, 6H, 20-H), 2.00 (s, 6H, 20'-H), 2.01 - 2.03 (m, 4H, 4-H), 2.21 - 2.28 (m, 2H, g- $\text{H}_{\text{ax/äq}}$ ), 5.20 - 5.25 (m, 2H, f-H), 6.13 (d,  $^3\text{J} = 15.8$  Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d,  $^3\text{J} = 11.9$  Hz, 2H, 10-H), 6.19 (d,  $^3\text{J} = 15.8$  Hz, 2H, 7-H), 6.25 (d,  $^3\text{J} = 11.0$  Hz, 2H, 14-H), 6.35 (d,  $^3\text{J} = 15.0$  Hz, 2H, 12-H), 6.39 (d,  $^3\text{J} = 11.0$  Hz, 2H, 14'-H), 6.54 (d,  $^3\text{J} = 15.9$  Hz, 2H, 11'-H), 6.63 (dd,  $^3\text{J} = 10.9$  Hz und  $^3\text{J} = 14.1$  Hz, 2H, 11-H), 6.67 (dd,  $^3\text{J} = 11.6$  Hz und  $^3\text{J} = 14.5$  Hz, 2H, 15'-H), 6.70 (dd,  $^3\text{J} = 10.9$  Hz und  $^3\text{J} = 14.3$  Hz, 2H, 15-H), 6.93 (d,  $^3\text{J} = 15.9$  Hz, 2H, 12'-H), 7.37 - 7.41 (m, B-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, b-H und b'-H), 7.88 - 7.92 (m, A-Teil eines  $[\text{AB}]_2$ -Systems, 2H, a-H und a'-H)



**$^{13}\text{C}_{75}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.72 (19-C), 12.78 (20-C), 12.87 (20'-C), 19.28 (3-C), 21.77 (18-C), 26.93 (g-C), 28.99 (16-C und 17-C), 30.28 (h-C), 33.13 (4-C), 34.29 (1-C), 39.67 (2-C), 74.24 (f-C), 125.51 (15'-C), 125.99 (2\*, b-C und b'-C), 126.39 (11'-C), 126.87 (7-C), 129.44 (11-C), 130.01 (2\*, a-C und a'-C), 130.74 (10-C), 131.24 (15-C), 132.08 (14-C), 134.61 (14'-C), 135.92 (12'-C), 137.06 (12-C), 137.72 (8-C), 165.88 (e-C), 128.36, 129.48, 135.30, 136.35, 137.34, 137.90, 142.31 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, c-C, d-C)

**Massenspektrum (Maldi):**

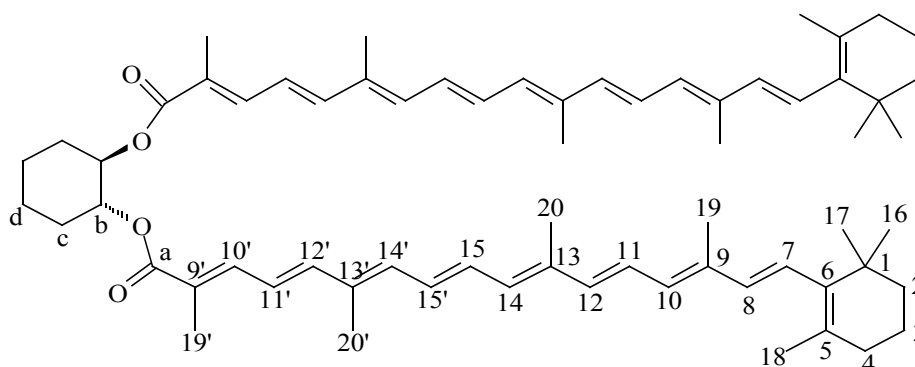
**Matrix: HCCA:**

**m/z:** 1055.63  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 1040.67  $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$ , 1039.66  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1017.67  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1016.66  $[\text{M}]^+$ , 1015.64  $[\text{M}-\text{H}]^+$

**Matrix: DHB:**

1055.62  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 1039.65  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1016.65  $[\text{M}]^+$

**5.3.37. V39: (1R,2R)-O,O'-Bis-[1.5,10,14-tetramethyl-16-(2.6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenyl]carbonyl-1,2-cyclohexandiol 68**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.20 g (0.46 mmol)  $\text{C}_{30}$ -Säure **17**, 0.023 g (0.20 mmol) *trans*-(1R,2R)-1,2-Cyclohexandiol **18**, 0.24 g (0.57 mmol) PyClop, 0.12 g und (0.28 mmol) DIEA eingewogen und eine Spatelspitze DMAP dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in 15 ml Dichlormethan (getrocknet) gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das es unter Zugabe von 100 ml verd.

## Experimentaltteil

---

Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.85).

$C_{66}H_{88}O_4$  ( $M = 945.42$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.090 mg (0, 095 mmol) 48 %

**Schmelzpunkt:** 130 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 269 (4.52), 338 (4.39), 454 (5.08)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 443 (5.27)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3028 (=C-H Valenz), 2927, 2863 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1697 (C=O Valenz), 1613, 1571, 1527 (C=C Valenz), 1448 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1234, 1097 (C-O), 967 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.41 - 1.54 (m, 8H, 2-H d-H<sub>ax/äq</sub> und c-H<sub>ax/äq</sub>), 1.58 - 1.64 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.73 - 1.80 (m, 2H, d-H<sub>ax/äq</sub>), 1.93 (s, 6H, 19'-H), 1.94 (s, 6H, 20'-H), 1.97 (s, 6H, 19-H), 1.99 (s, 6H, 20-H), 2.00 - 2.05 (m, 4H, 4-H), 2.09 - 2.17 (m, 2H, c-H<sub>ax/äq</sub>), 4.94 - 5.00 (m, 2H, b-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 2H, 7-H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz, 2H, 14-H), 6.32 - 6.38 (m, 4H, 12-H und 14'-H), 6.45 (dd, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz und <sup>3</sup>J = 15.1 Hz, 2H, 11'-H), 6.59 (d, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz, 2H, 12'-H), 6.62 - 6.75 (m, 6H, 15'-H, 11-H und 15-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 10'-H)



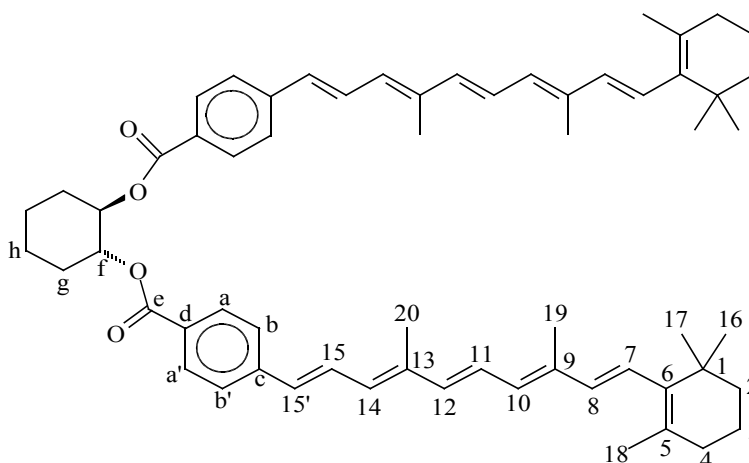
<sup>13</sup>C<sub>125</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):

δ [ppm] = 12.70, 12.80, 12.82 und 12.92 (19-C, 20-C, 20'-C und 19'-C), 19.28 (3-C), 21.78 (18-C), 26.93 (c-C), 28.99 (2\*, 16-C und 17-C), 30.29 (d-C), 33.14 (4-C), 34.29 (1-C), 39.67 (2-C), 74.01 (b-C), 123.15 (11'-C), 125.77 (11-C), 126.99 (7-C), 129.42 (15'-C), 130.72 (10-C), 131.97 (14-C), 132.06 (15-C), 135.79 und 136.56 (12-C und 14'-C), 137.71 (8-C), 139.23 (10'-C), 144.11 (12'-C), 168.03 (a-C), 125.97, 129.51, 135.47, 137.01, 137.85 und 137.91 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C und 9'-C)

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); FAB + NBA + NaI**

**m/z (%)**: 968 (53) [M+Na+H]<sup>+</sup>, 967 (74) [M+Na]<sup>+</sup>, 946 (6) [M+H]<sup>+</sup>, 945 (8) [M]<sup>+</sup>, 649 (4), 499 (8), 476 (15), 349 (24), 348 (18), 330 (16), 329 (75), 327 (15), 326 (100), 323 (21), 301 (13), 245 (12), 242 (11), 215 (12)

**5.3.38. V40: (1R,2R)-1,2-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-yl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyloxy}cyclohexan<sup>[ac]</sup> 69**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben nacheinander 0.190 g (0.472 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.023 g (0.20 mmol) *trans*-(1R,2R)-1,2-Cyclohexandiol **18**, 0.240 g (0.569 mmol) PyCloP und 0.120 g (0.928 mmol) DIEA eingewogen und eine Spatelspitze DMAP wird

<sup>[ac]</sup> (1R,2R)-*O,O'*-Bis-{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}-cyclohexan-1,2-diol

## Experimentaltteil

---

dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in 15 ml Dichlormethan gelöst und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch nach Zugabe von 50 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.8).

$C_{62}H_{76}O_4$  ( $M = 885.28$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.066 g (0.075 mmol) 38 %

**Schmelzpunkt:** 100 - 101 °C

### UV/Vis:

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 305 (4.43), 407 (5.03)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 400 (5.08)

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3040 (=C-H Valenz), 2930, 2863 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1715 (C=O Valenz), 1600, 1558, 1506 (C=C Valenz), 1455 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1279 (C-O-C), 956 (=C-H o.o.p)

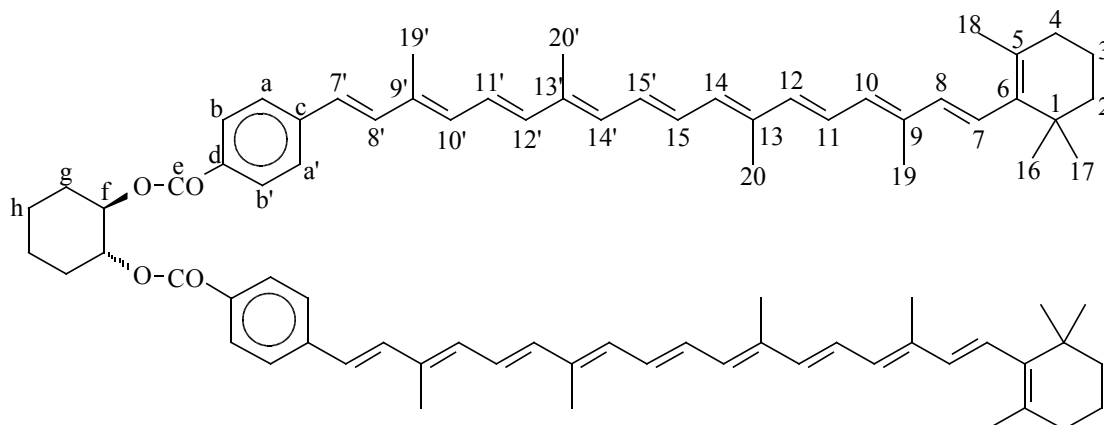
**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** ca. 50 % *cis* Polyenchromophor!

siehe *Abb. 61* Seite 64 und *Tabelle 8* Seite 65

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200) FAB+NBA+NaI:**

**m/z (%):** 910 (23) [M+Na+H]<sup>+</sup>, 909 (69) [M+Na+H]<sup>+</sup>, 908 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 907 (19) [M+Na-H]<sup>+</sup>, 886 (11) [M+H]<sup>+</sup>, 885 (17) [M]<sup>+</sup>, 484 (4), 483 (11), 414 (3), 413 (6), 386 (13), 386 (38), 241 (10), 235 (10), 215 (18)

**5.3.39. V41: (1R,2R)-1,2-Bis-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoyloxy}cyclohexan<sup>[af]</sup> 70**



Unter Argonatmosphäre werden in einen 100 ml Zweihalskolben nacheinander 0.350 g (0.654 mmol) 4-[3,7,12,16-Tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,2,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoesäure **16**, 0.025 g (0.22 mmol *trans*-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diol **18**, 0.400 g (0.948 mmol) PyCloP, 0.250 g (1.93 mmol) DIEA und 0.100 g (0.819 mmol) DMAP eingewogen und mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Unter Zugabe von 100 ml verdünnter Schwefelsäure dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.90).

$C_{82}H_{100}O_4$  (M = 1149.69 g/mol)

**Ausbeute:** 0.202 g (0.176 mmol) 80 %

**Schmelzpunkt:** 131 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 304 (4.40), 484 (5.15), 516 (5.08)

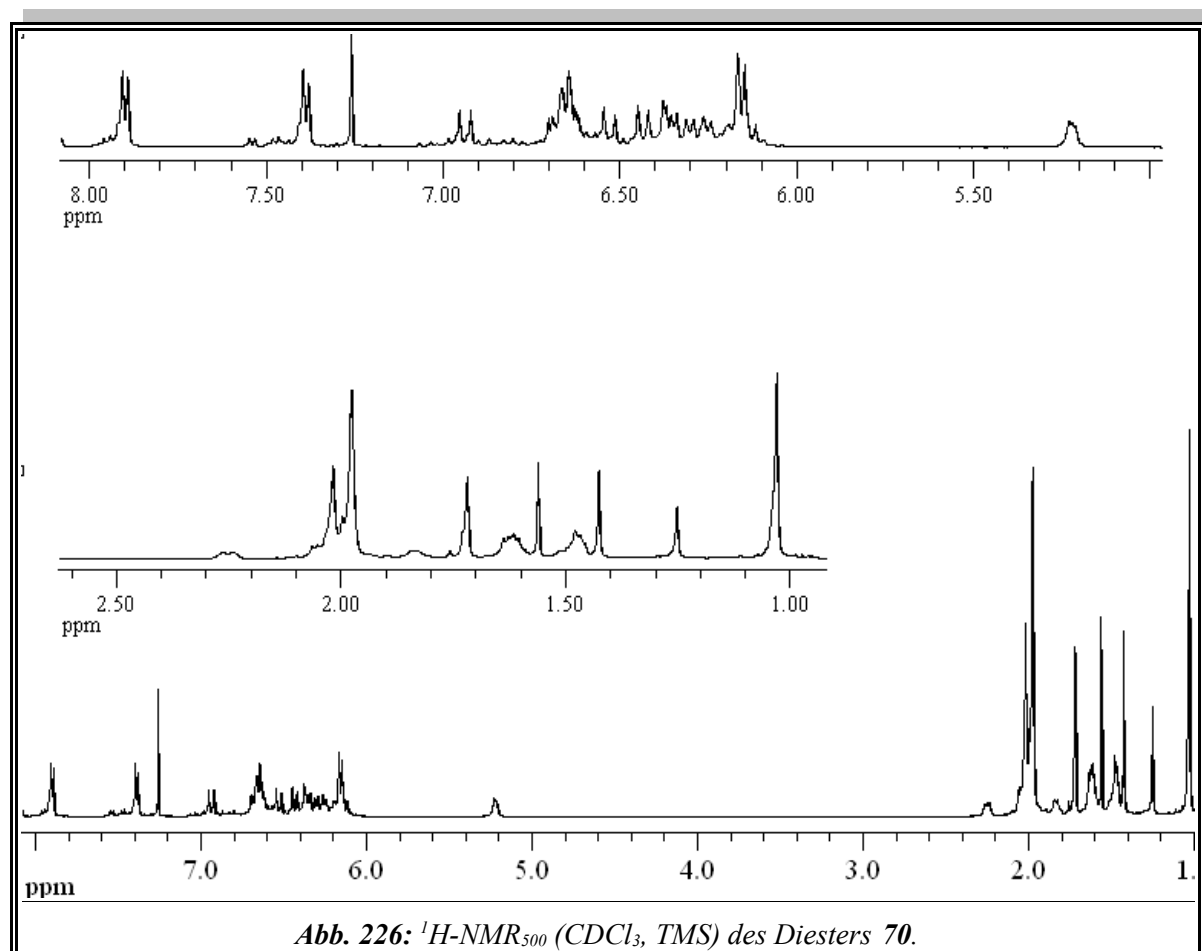
Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 368 (4.72), 471 (5.37)

<sup>[af]</sup> (1R,2R)-*O,O'*-Bis-{4-[3,7,12,16-tetramethyl-18-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)octadeca-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaenyl]benzoyl}cyclohexandiol

## Experimentaltteil

IR (Film, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3032 (=C-H Valenz), 2928, 2862 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1714 (C=O Valenz), 1604, 1558, 1518 (C=C Valenz), 1454 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1279 (C-O), 962 (=C-H o.o.p.)



<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>) siehe *Abb. 226*:

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.52 (m, 6H, 2-H und h-H<sub>ax/äq</sub>), 1.58 - 1.64 (m, 6H, 3-H und g-H<sub>ax/äq</sub>), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.80 - 1.86 (m, 2H, h-H<sub>ax/äq</sub>), 1.95 - 2.07 (m, 28H, 19-H, 20-H, 20'-H, 19'-H, 4-H), 2.21 - 2.32 (m, 2H, g-H<sub>ax/äq</sub>), 5.19 - 5.26 (m, 2H, f-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 12.3 Hz, 2H, 10-H), 6.18 d, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, 2H, 7-H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, 2H, 14-H), 6.30 (d, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz, 2H, 14'-H), 6.35 (d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz, 2H, 12-H), 6.37 (d, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 2H, 10'-H), 6.43 (d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz, 2H, 12'-H), 6.53 (d,

## Experimentaltteil

---

$^3J = 16.1$  Hz, 2H, 7'-H), 6.60 - 6.71 (m, 4H, H, 11-H, 11'-H, 15-H und 15'-H), 6.94 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 2H, 8'-H), 7.37 - 7.41 (m, B-Teil eines  $[AB]_2$ -Systems, 4H, b-H und b'-H), 7.88 - 7.92 (m, A-Teil eines  $[AB]_2$ -Systems, 4H, a-H und a'-H)

### $^{13}C_{125}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

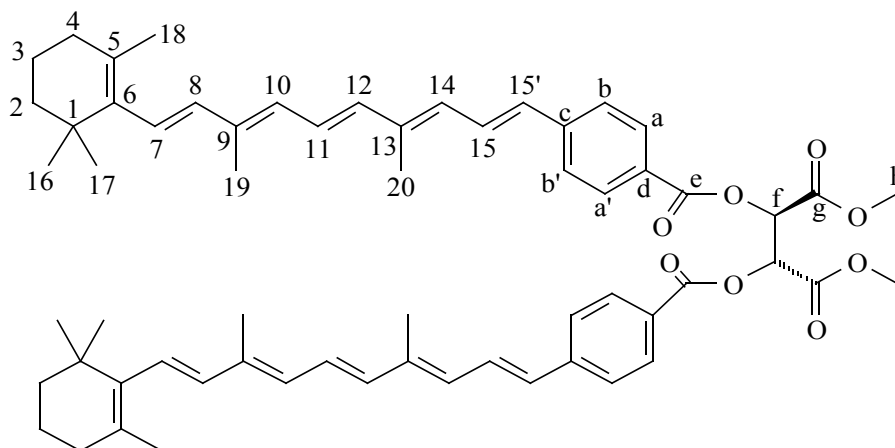
$\delta$  [ppm] = 12.77 (2\*, 19-C und 20-C), 12.80 (20'-C), 12.84 (19'-C), 19.26 (3-C), 21.76 (18-C), 26.93 (g-C), 28.97 (2\*, 16-C und 17-C), 30.27 (h-C), 33.12 (4-C), 34.27 (1-C), 39.65 (2-C), 74.24 (f-C), 124.62 (11'-C), 125.32 (11-C), 125.95 (2\*, b-C und b'-C), 126.16 (7'-C), 126.79 (7-C), 129.42 (5-C), 129.80 (15'-C), 130.00 (2\*, a-C und a'-C), 130.73 (15-C), 130.80 (10-C), 132.31 (14-C), 133.68 (14'-C), 134.75 (10'-C), 135.02 (9'-C), 136.04 (13'-C), 136.18 (8'-C), 136.23 (9-C), 137.01 (13-C), 137.13 (12-C), 137.73 (8-C), 137.90 (6-C), 139.19 (12'-C), 165.90 (e-C), 128.29 und 142.34 (c-C und d-C)

### Massenspektrum (Maldi):

*in  $CH_2Cl_2$ , Matrix: HCCA:*

**m/z:** 1187.77  $[M+K]^+$ , 1171.77  $[M+Na]^+$ , 1148.80  $[M+H]^+$

**5.3.40. V42: Dimethyl-(2*R*,3*R*)-2*O*,3*O*-bis{4-[4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoyl}tartrat 71**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 0.200 g (0.497 mmol) 4-[4,8-Dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaenyl]benzoesäure **15**, 0.022 g (0.12 mmol) *L*-Weinsäuredimethylester **20**, 0.316 g (0.749 mmol) PyCloP, 0.194 g (1.50 mmol) DIEA und 0.300 g (2.46 mmol) DMAP eingewogen und mit 50 ml Dichlormethan (abs.) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.9).

$C_{62}H_{74}O_8$  (M = 947.26 g/mol)

**Ausbeute:** 0.097 g (0.10 mmol) 83 %

**Schmelzpunkt:** 107 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 415 (5.09)

Aceton:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 404 (4.96)

## Experimentaltteil

---

**IR** (Film, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3060 (=C-H Valenz), 2927, 2830 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1771 (C=O Valenz), 1729 (C=O Valenz), 1600, 1558 (C=C Valenz), 1437 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1251 (C-O), 966 (=C-H o.o.p.)

**<sup>1</sup>H<sub>300</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

siehe *Abb. 64* Seite 67 und *Tabelle 9* Seite 68

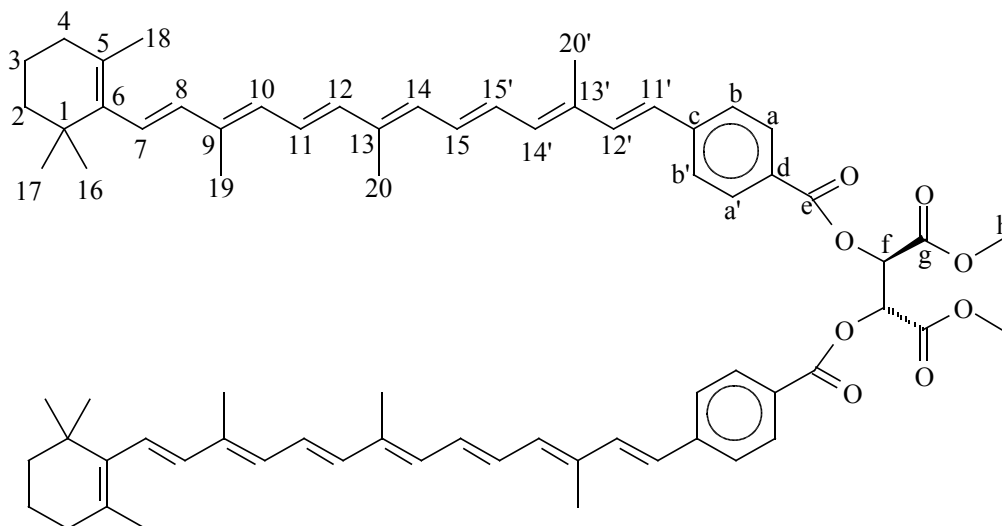
**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 12.82 (19-C), 13.09 (20-C), 19.27 (3-C), 21.77 (18-C), 28.95 (2\*, 16-C und 17-C), 33.13 (4-C), 34.30 (1-C), 39.65 (2-C), 53.08 (h-C), 71.49 (f-C), 126.24 (2\*, b-C und b'-C), 126.31 (11-C), 127.23 (7-C), 128.50 (15-C), 130.51 (10-C), 130.55 (2\*, a-C und a'-C), 130.93 (15'-C), 131.08 (14-C), 136.75 (12-C), 137.66 (8-C), 165.03 und 166.49 (e-C und g-C), 126.78, 129.57, 136.93, 137.88, 138.90, 143.27 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, c-C und d-C),

**Massenspektrum (Finnigan MAT 8200); FAB+NBA+NaI:**

**m/z (%):** 947 (4) [M]<sup>+</sup>, 490 (6), 399 (5), 386 (7), 385 (20), 330 (27), 329 (100), 308 (17), 307 (70), 290 (15), 289 (67), 235 (17)

**5.3.41. V43 Dimethyl-(2R,3R)-2O,3O-bis{-4-[3,8,12-trimethyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoyl}tartrat 72**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 0.234 g (0.499 mmol) 4-[3,8,12-Tri-methyl-14-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)tetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaenyl]benzoesäure **14**, 0.022 g (0.13 mmol) *L*-Weinsäuredimethylester **20**, 0.316 g (0.749 mmol) PyCloP, 0.194 g (1.50 mmol) DIEA und 0.300 g (2.46) DMAP eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan (abs.) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.76)

$C_{72}H_{86}O_8$  ( $M = 1079.47$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.109 g (0.101 mmol) 78 %

**Schmelzpunkt:** 111 °C

**UV/Vis:**

Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 455 (5.23)

Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 443 (5.29)



## Experimentaltteil

---

**IR** (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3060 (=C-H Valenz), 2924, 2830 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1771 (C=O Valenz), 1728 (C=O Valenz), 1636, 1603, 1576 (C=C Valenz), 1437 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1250, 1097 (C-O), 965 (=C-H o.o.p.)

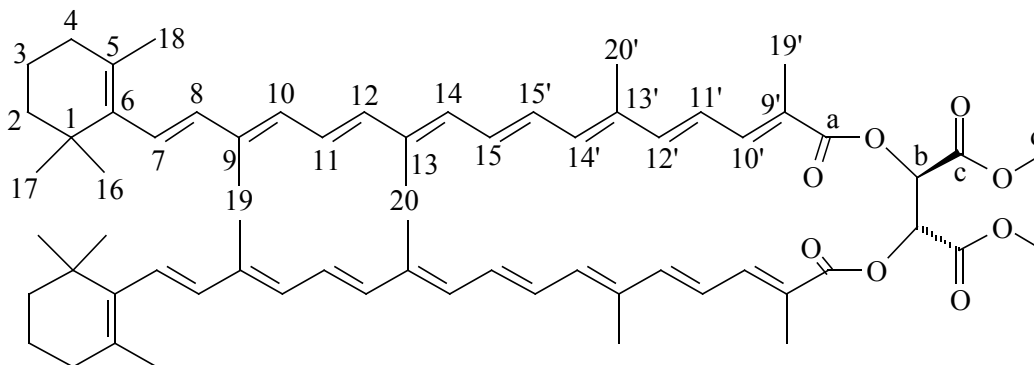
**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.45 - 1.49 (m, 4H, 2-H), 1.59 - 1.65 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.97 - 2.06 (m, 22H, 4-H, 19-H, 20-H, 20'-H), 3.78 (s, 6H, h-H), 5.98 (s, 2H, f-H), 6.14 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 8-H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, 2H, 10-H), 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 7-H), 6.27 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 14-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 14.9 Hz, 2H, 12-H), 6.43 (d, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 2H, 14'-H), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 2H, 11'-H), 6.63 - 6.76 (m, 6H, 11-H, 15'-H und 15-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz, 2H, 12'-H), 7.49 - 7.53 (m, B-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, b-H und b'-H), 8.03 - 8.06 (m, A-Teil eines [AB]<sub>2</sub>-Systems, 4H, a-H und a'-H)

**Massenspektrum (Maldi, Dithranol (CHCl<sub>3</sub>) 1:5):**

**m/z:** 1078.597 [M]<sup>+</sup>, (1094.600 [M+O]<sup>+</sup>)

**5.3.42. V44: Dimethyl-(2*R*,3*R*)-2*O*,3*O*-bis-[1,5,10,14-tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenyl]carbonylltartrat 73**



Unter Argonatmosphäre werden in einen Zweihalskolben 0.200 g (0.46 mmol) 1,5,10,14-Tetramethyl-16-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaenyl-carbonsäure **17**, 0.022 g (0.13 mmol) *L*-Weinsäuredimethylester **20**, 0.316 g (0.75 mmol) PyCloP, 0.194 g (0.15 mmol) DIEA und 0.300 g (2.46 mmol) DMAP eingewogen und mit 50 ml Dichlormethan (abs.) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 48 h Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 mit Dichlormethan gereinigt ( $R_f$ -Wert: 0.85).

$C_{66}H_{86}O_8$  ( $M = 1007.40$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.055 (0.055 mmol) 42 %

**Schmelzpunkt:** 104 °C

**UV/Vis:**

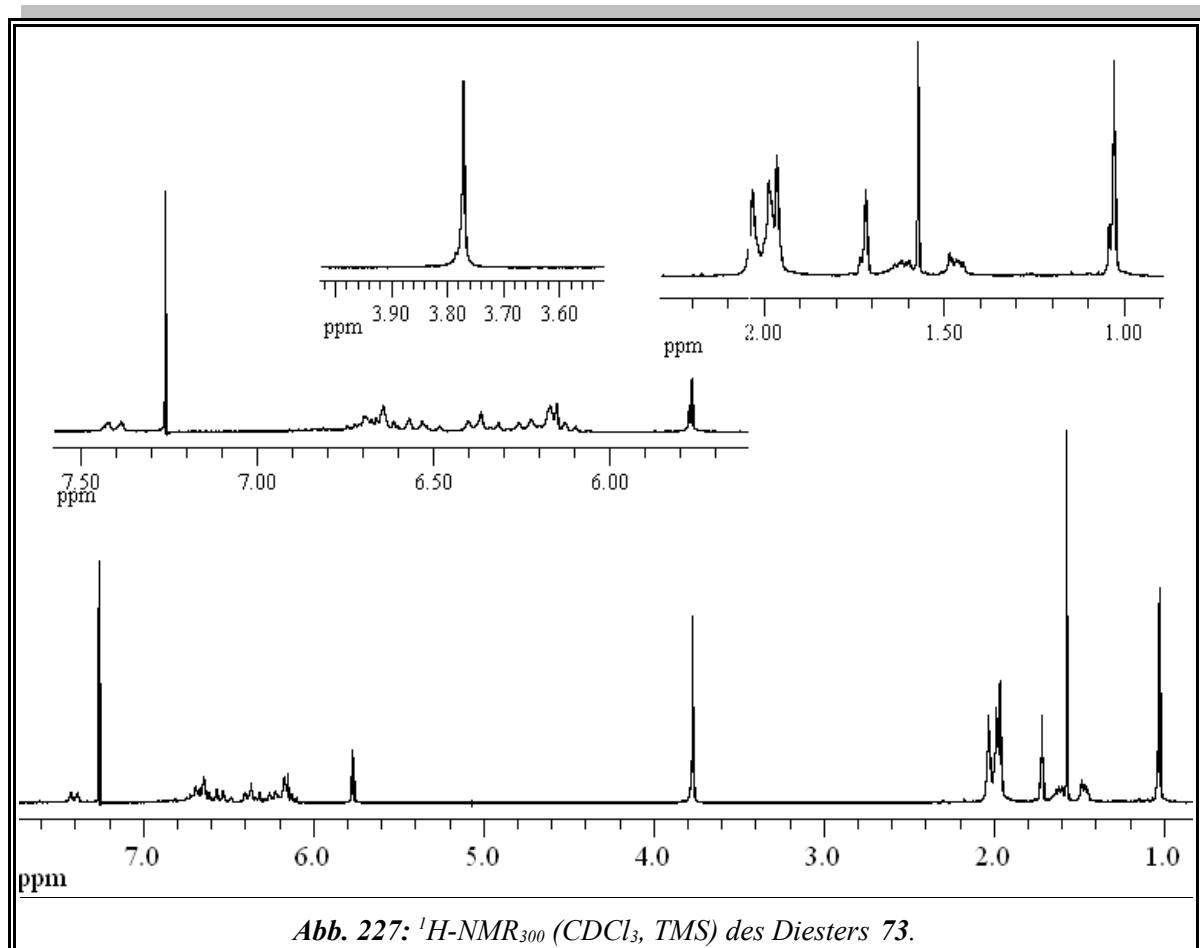
Chloroform:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 272 (4.48), 337 (4.47), 460 (5.27)

Aceton:  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 447 (5.28)

## Experimentaltteil

IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3060 (=C-H Valenz), 2927, 2864 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1769, 1712 (C=O Valenz), 1612, 1570 (C=C Valenz), 1439 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 1131, 1094 (C-O), 968 (=C-H o.o.p.)



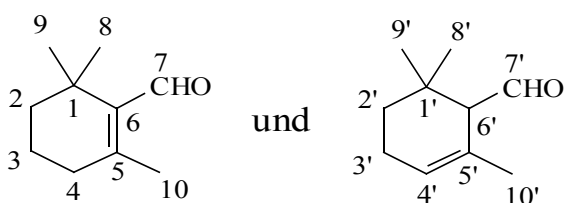
<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 16-H und 17-H), 1.43 - 1.50 (m, 4H, 2-H), 1.59 - 1.66 (m, 4H, 3-H), 1.72 (s, 6H, 18-H), 1.92 - 2.07 (m, 28H, 4-H, 19-H, 20-H, 19'-H und 20'-H), 3.77 (s, 6H, d-H), 5.77 (s, 2H, b-H), 6.12 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 8-H), 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 12.3 Hz, 2H, 10-H), 6.20 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2H, 7-H), 6.24 (d, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, 2H, 14-H), 6.34 (d, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, 2H, 12-H), 6.39 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 2H, 14'-H), 6.47 - 6.75 (m, 10H, 11'-H, 12'-H, 15'-H, 15-H und 11-H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 11.3 Hz, 2H, 10'-H)

**<sup>13</sup>C<sub>75</sub>-NMR :**

$\delta$  [ppm] = 12.75 (2\*, 19-C, 20-C), 12.78 (20'-C), 12.90 (19'-C), 19.28 (3-C), 21.78 (18-C), 33.15 (4-C), 34.30 (1-C), 39.68 (2-C), 52.90 (d-C), 71.21 (b-C), 122.88 (11'-C), 125.98 (15-C), 127.08 (7-C), 129.23 (12'-C), 130.70 (10-C), 132.01 (14-C), 132.57 (11-C), 136.62 (14'-C), 136.94 (12-C), 137.69 (8-C), 141.14 (10'-C), 145.25 (15'-C), 166.85, 167.01 (a-C und c-C), 124.23, 129.53, 135.21, 136.70, 137.91, 138.26 (5-C, 6-C, 9-C, 13-C, 13'-C, 9'-C)

**5.3.43. V45  $\beta$ -Cyclocitral<sup>[ag]</sup> 83 und  $\alpha$ -Cyclocitral 83a**



In einem 100 ml Scheidetrichter wird eine Lösung aus 30.0 g (200 mmol) 3,7-Dimethylocta-2,6-dienal<sup>[ah]</sup> **82** und 30 ml Diethylether vorgelegt. Unter Umschwenken wird eine Lösung aus frisch destilliertem Anilin in 20 ml Diethylether hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird stehengelassen, bis sich eine wäßrige Phase abscheidet (ca. 1 - 2 h). Die entstandene Schiff'sche Base wird vom Wasser abgetrennt.

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 200 ml konz. Schwefelsäure unter Kühlung (-15 - 20 °C) mit 20 g Eis versetzt. Anschließend wird die Lösung der Schiff'schen Base unter heftigem Rühren und Kühlung langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch ca. 1 h bei -15 °C gerührt, dann in einen 2 l Kolben auf viel Eis gegeben und 2 h lang einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Vorlage wird mit gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält das gewünschte Produktgemisch bei 100 - 110 °C (25 mbar) als fast farblose klare Flüssigkeit.

<sup>[ag]</sup> (2,6,6-Trimethylcyclohex-1-enyl)carbaldehyd

<sup>[ah]</sup> Citral

## Experimentaltteil

$C_{10}H_{16}O$  (M = 152.24 g/mol)

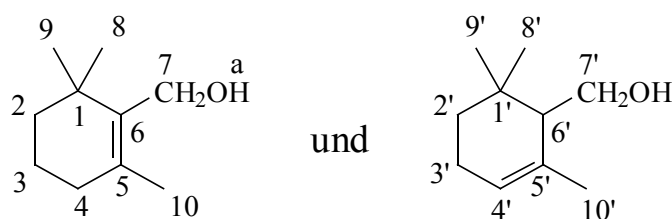
**Ausbeute:** 20.26 g (0.133 mmol) 67 %

**Siedepunkt:** 100 - 110 °C bei 25 mbar

**IR** (Film, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 2959, 2830 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1718, 1674 (C=O Valenz), 1613, 1515 (C=C Valenz), 1456 (-CH<sub>2</sub>- Deformation)

### 5.3.44. V46 $\beta$ -Cyclogeraniol<sup>[ai]</sup> 84 und $\alpha$ -Cyclogeraniol 84a



Es werden 16.2 g (106 mmol) des Cyclocitrals gelöst in 100 ml Isopropanol vorgelegt. Unter Rühren werden 3.0 g (79 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen und unter Eiskühlung dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1-2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Dann wird es vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis es fast neutral ist. Nachdem das überschüssige Natriumborhydrid abreagiert ist, wird das Reaktionsgemisch dreimal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert. Das Produktgemisch wird als klare farblose Flüssigkeit erhalten.

$C_{10}H_{18}O$  (M = 154.25 g/mol)

**Ausbeute:** 14.4 g (93.3 mmol) 88 % Gemisch  $\beta$ - und  $\alpha$ -Cyclogeraniol

<sup>[ai]</sup> (2,6,6-Trimethylcyclohex-1-enyl)methanol

**Siedepunkt:** 120 - 130 °C bei 24 - 28 mbar

**IR** (Film, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Zuordnung) = 3354 (OH), 2928, 2870 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1655 (C=C Valenz), 1456 (-CH<sub>2</sub>- Deformation)

**<sup>1</sup>H<sub>500</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**

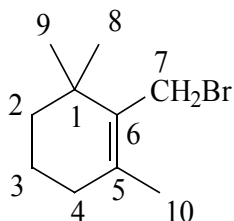
**reines  $\beta$ -Cyclogeraniol (durch säulenchromatographische Reinigung erhalten):**

$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 6H, 8-H und 9-H), 1.12 - 1.22 (m, 1H, a-H), 1.40 - 1.45 (m, 2H, 2-H), 1.55 - 1.61 (m, 2H, 3-H), 1.74 (s, 3H, 10-H), 1.96 (t, 2H, 4-H), 4.12 (s, 2H, 7-H)

**folgende Verschiebungen im Stoffgemisch gehören zum  $\alpha$ -Cyclogeraniol:**

$\delta$  [ppm] = 0.87 und 1.01 (s, 6H, 8'-H und 9'-H), 3.71 - 3.73 (m, 2H, 7'-H), 5.58 (s, 2H, 4'-H)

### 5.3.45. V47: 1-Brommethyl-2,6,6-trimethylcyclohex-1-en 85



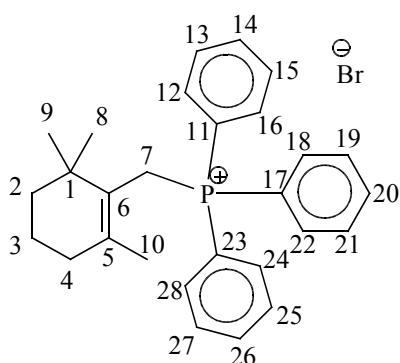
In einem Zweihalskolben werden 10.0 g (64.8 mmol) Cyclogeraniol in 130 ml Diethylether/n-Pentan-Gemisch (1:1) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Dann werden 6.50 g (24.01 mmol) Phosphortribromid gelöst in 50 ml Diethylether/n-Pentan (1:1) innerhalb von 2 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 h bei -60 °C gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumhydrogencarbonat versetzt bis keine Gasentwicklung mehr auftritt und dann dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt kann fraktionierend destilliert werden, jedoch durch leichte Bromwasserstoffabspaltung wurde es in nachfolgenden Versuch als Rohprodukt eingesetzt.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Br (M = 217.15 g/mol)

**Ausbeute:** Rohprodukt 12.23 g (56.32 mmol) 87 %

(Reinprodukt: 5.70 g (26.24 mmol) 40 %

**5.3.46. V48: Triphenyl-[(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)methyl]phosphonium bromid 86**



Es werden 13.8 g (63.6 mmol) 2-Brommethyl-1,3,3-trimethylcyclohex-1-en **85** und 16.6 g (63.3 mmol) Triphenylphosphin in 200 ml Essigsäureethylester gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht stehengelassen. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

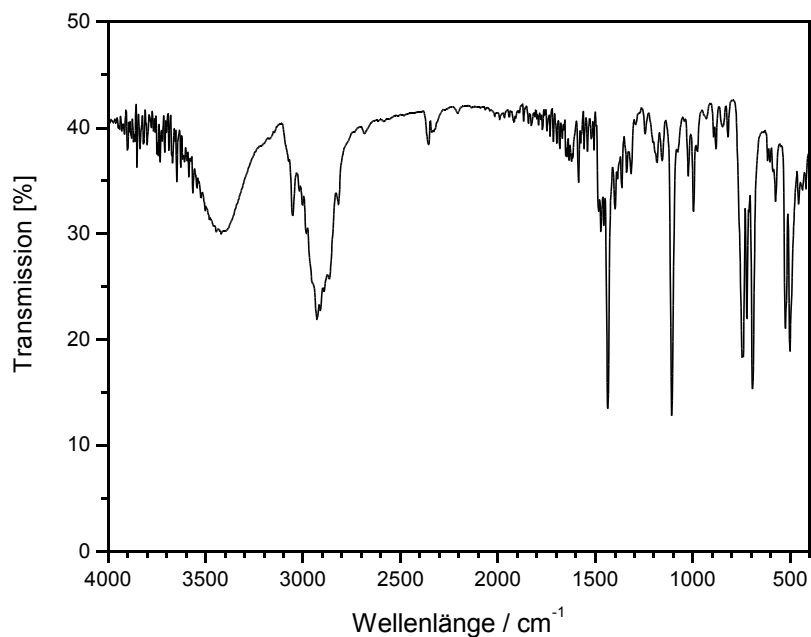
$C_{28}H_{32}PBr$  (M = 479.44 g/mol)

**Ausbeute:** 25.55 g (53.3 mmol) 84 %

**Schmelzpunkt:** 200 °C

**IR** (Film, KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] (Zuordnung) = 4019 (Wasser in KBr), 3056 (Aryl-H Valenz), 2911, 2816 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1586 (C=C Valenz), 1433 (-CH<sub>2</sub>- Deformation, P-Phenyl), 738 und 693 (monosubstituierte Aromaten)



*Abb. 228: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 86.*

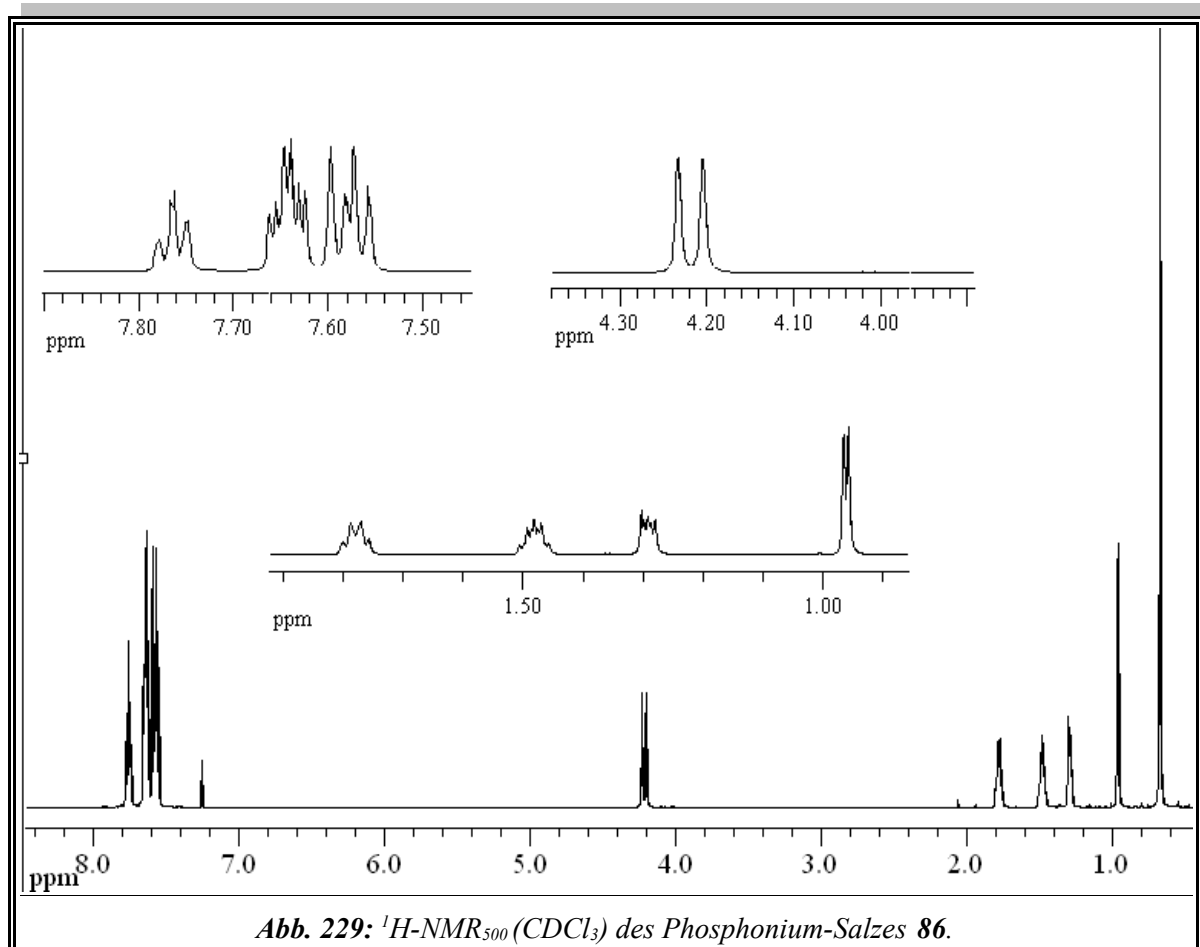
**$^1\text{H}_{200}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (Abb. 229):**

$\delta$  [ppm] = 0.67 (s, 6H, 8-H und 9-H), 0.95 - 0.97 (m, 3H, 10-H), 1.27 - 1.31 (m, 2H, 2-H), 1.45 - 1.52 (m, 2H, 3-H), 1.74 - 1.82 (m, 2H, 4-H), 4.22 (d,  $^2J = 14.4$  Hz, 2H, 7-H), 7.55 - 7.67 (m, 12H, 12-H, 13-H, 15-H, 16-H, 18-H, 19-H, 21-H, 22-H, 24-H, 25-H, 27-H und 28-H), 7.74 - 7.79 (m, 3H, 14-H, 20-H und 26-H)

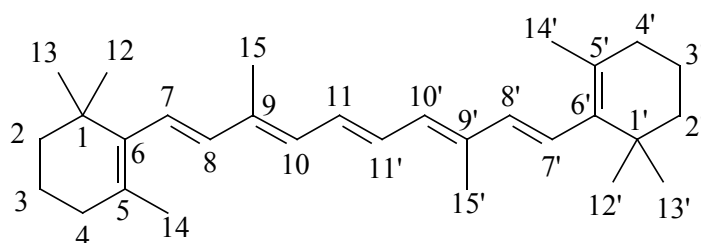
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}_{81}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm] = 20.57 (s)





**5.3.47. V49: 3,8-Dimethyl-1,10-bis-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)deca-1,3,5,7,9-pentaen (Mini-7) 77**



Unter Argonatmosphäre wird zu einer Suspension aus 0.22 g (4.1 mmol) Natriummethanolat und 10 ml getrocknetem Pyridin zunächst eine Lösung aus 2.0 g (4.1 mmol) Triphenyl-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enylmethyl)phosphoniumbromid **86** und 25 ml getrocknetem Pyridin zu-

## Experimentaltteil

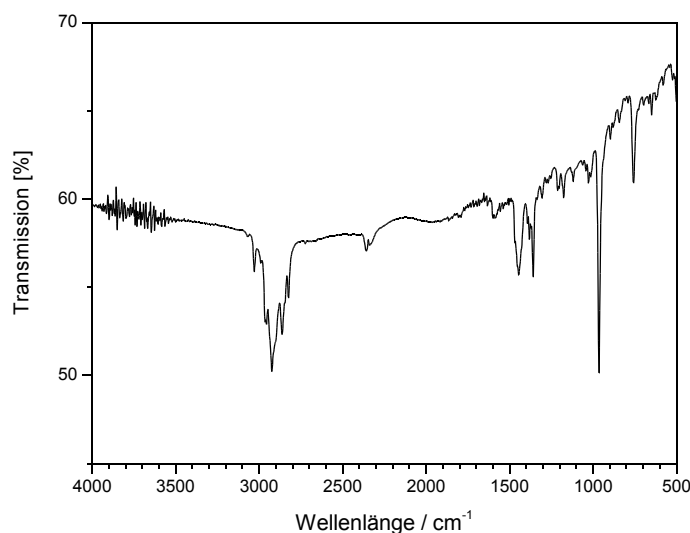
getropft und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus dem 0.27 g (1.7 mmol) 2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-dial **87** und 25 ml getrocknetem Pyridin langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch wird weitere 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan und gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird nach der Trocknung über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether 20:1 gereinigt. Anschließend wird das erhaltene Produkt nochmals säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit n-Hexan als Laufmittel gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Ölpumpenvakuum wird das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten.

$C_{30}H_{44}$  ( $M = 404.68$  g/mol)

**Ausbeute:** 0.39 g (0.97 mmol) 58 %

**Schmelzpunkt:** 142 °C

**UV/Vis:** Chloroform  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 382 nm (4.82)



**Abb. 230:** IR-Spektrum ( $Film_{\text{Chloroform}}$ ) der Verbindung **12**.

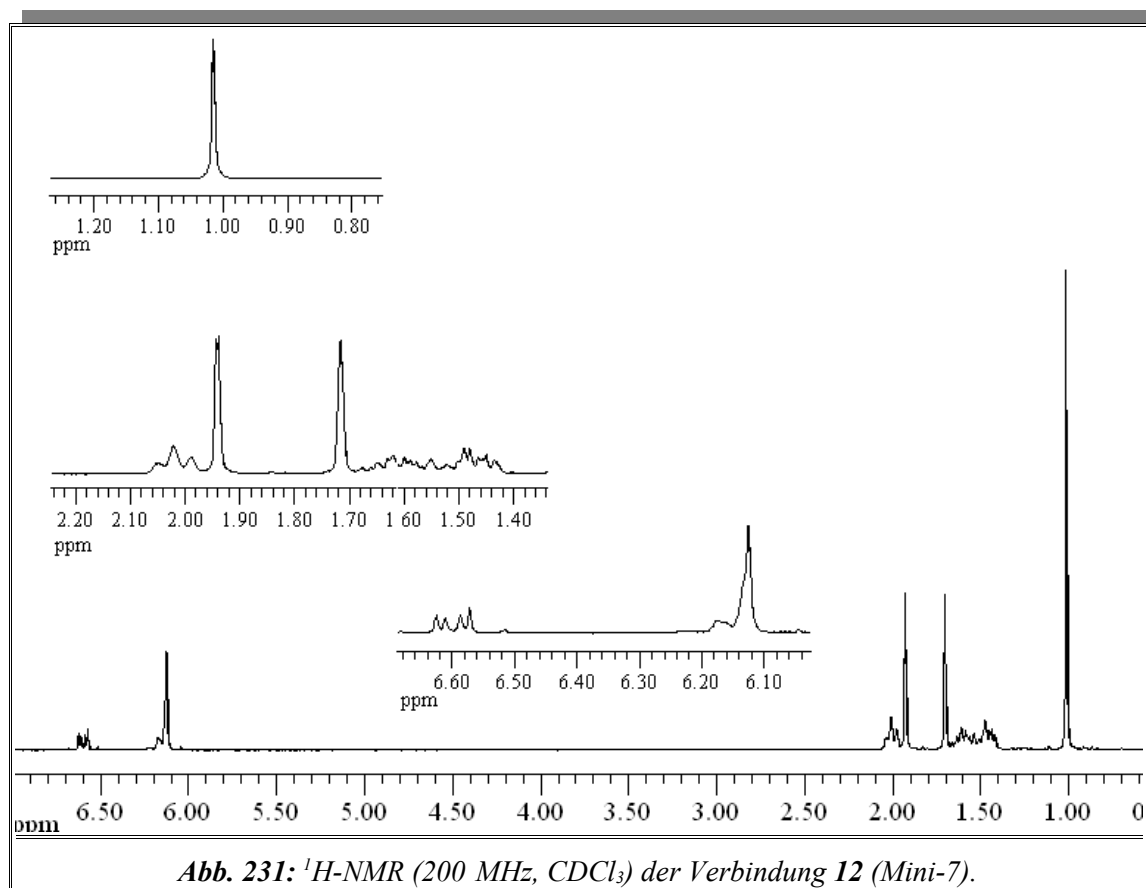
## Experimentaltteil

IR (Film<sub>Chloroform</sub>, NaCl-Platten):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] (Zuordnung) = 3029 (=C-H Valenz), 2956, 2924, 2863, 2824 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- Valenz), 1600 (C=C Valenz), 1446 (-CH<sub>2</sub>- Deformation), 965 (=C-H o.o.p.)

<sup>1</sup>H<sub>200</sub>-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

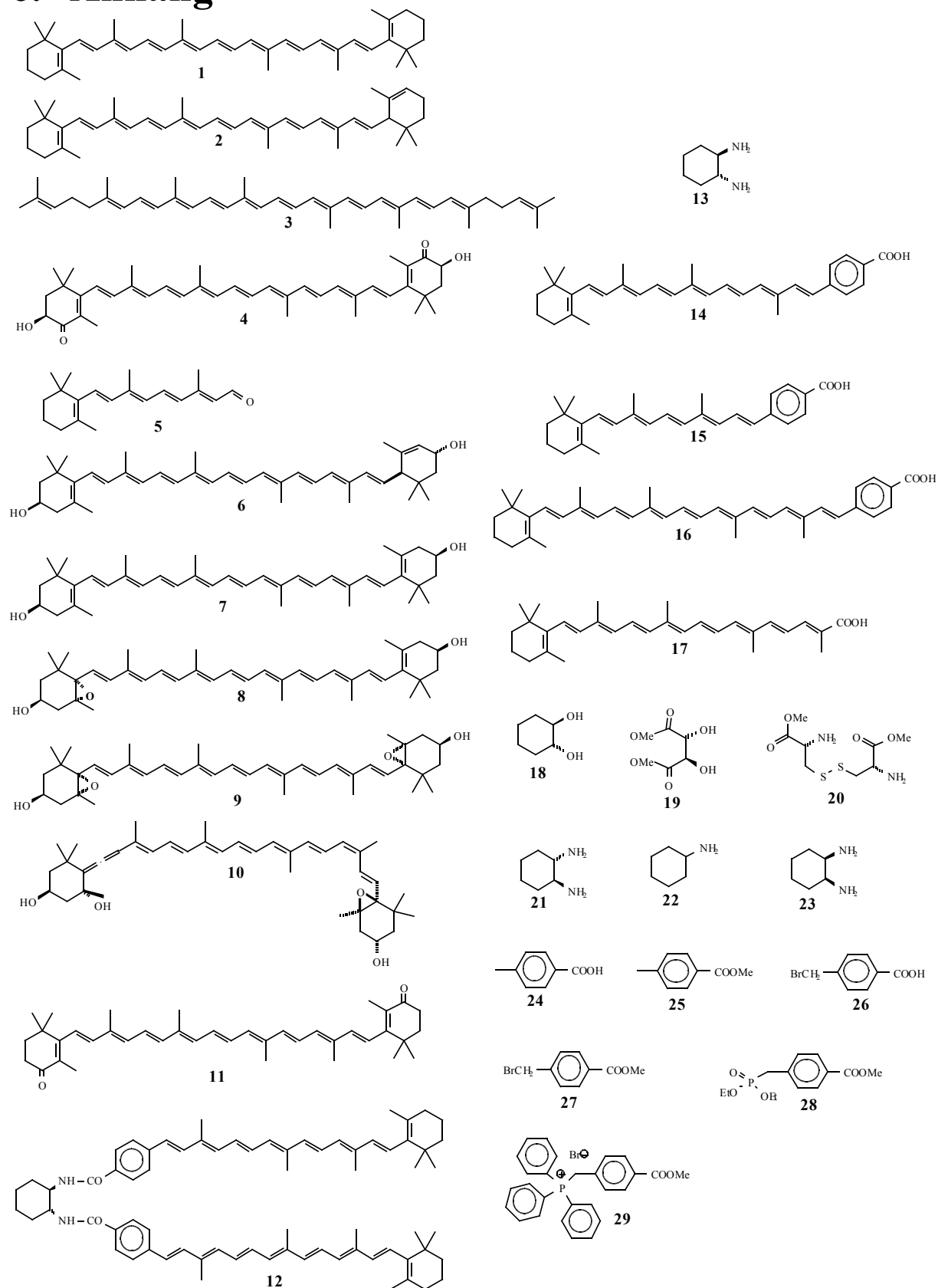
$\delta$  [ppm] = 1.03 (s, 12H, 12-H, 12'-H, 13-H und 13'-H), 1.42 - 1.68 (m, 8H, 2-H, 2'-H, 3-H und 3'-H), 1.72 (s, 6H, 14-H und 14'-H), 1.94 (s, 6H, 15-H und 15'-H), 1.99 - 2.05 (m (breites t), 4H, 4-H und 4'-H), 6.06 - 6.26 (m, 6H, 7-H, 7'-H, 8-H, 8'-H, 10-H und 10'-H), 6.53 - 6.70 (m, 2H, 11-H und 11'-H)



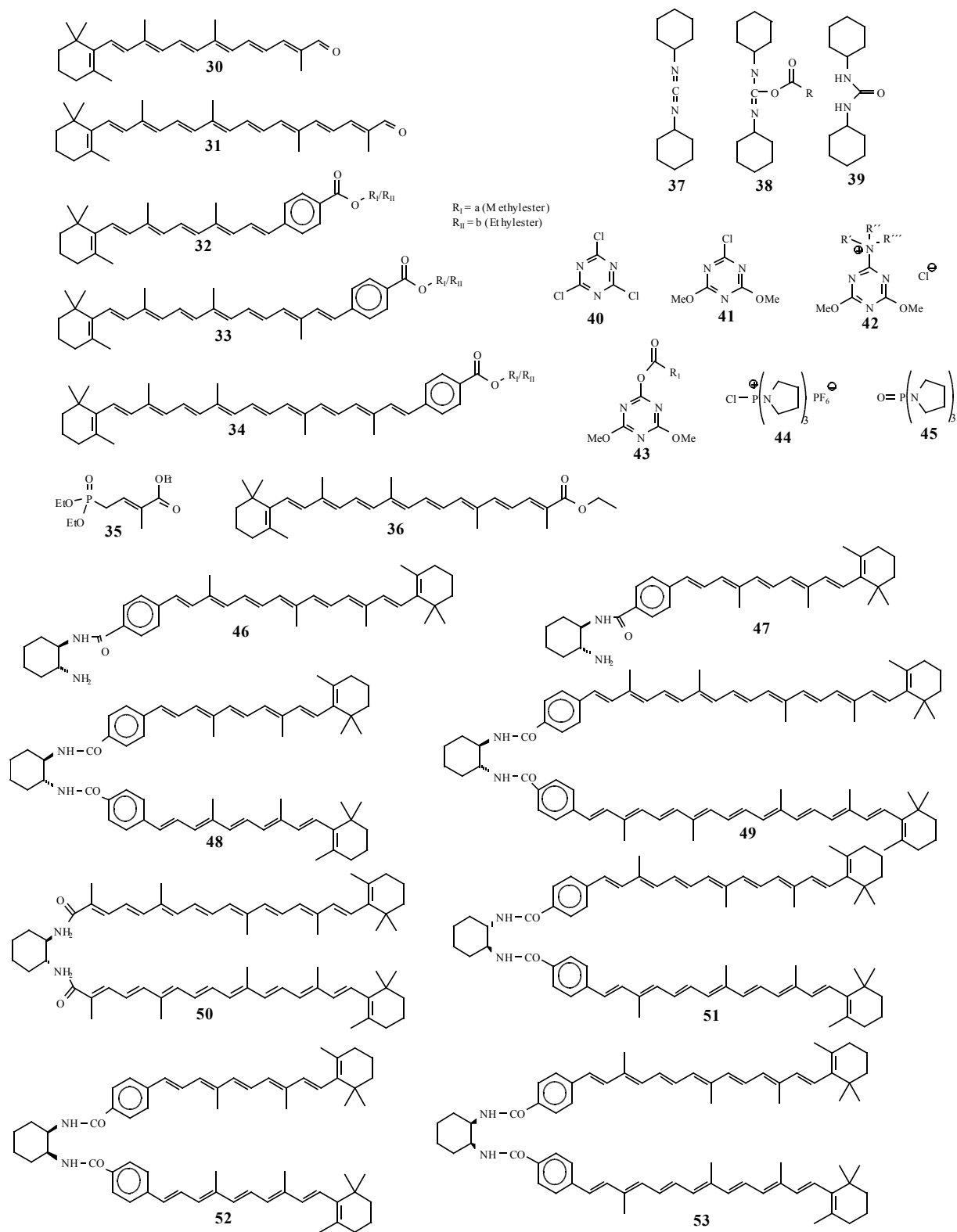
Massenspektrum (Finnigan MAT 8200) 70 eV; EI; 150 °C

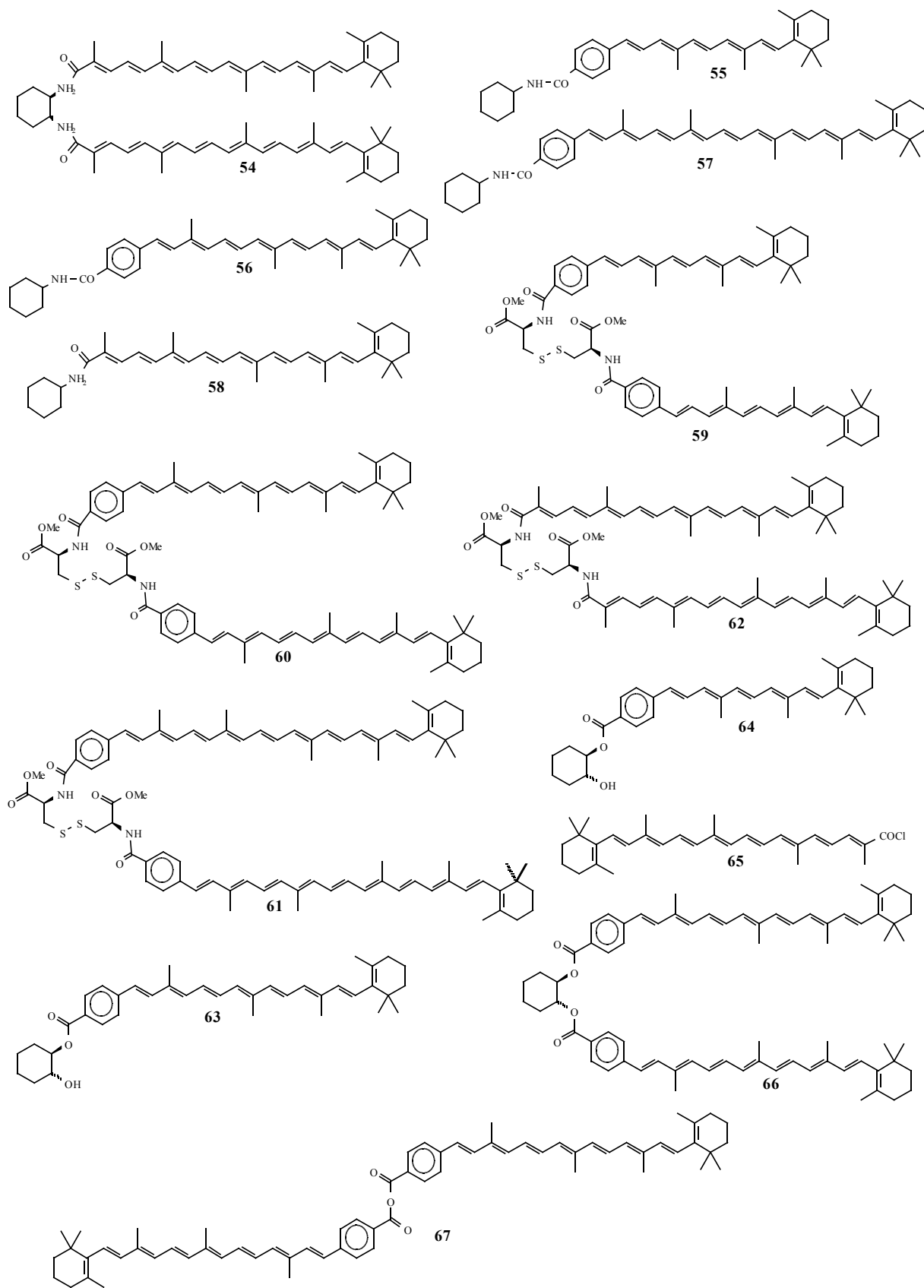
**m/z (%)**: 406 (6) [M+2]<sup>+</sup>, 405 (33) [M+1]<sup>+</sup>, 404 (100) [M]<sup>+</sup>, 389 (6), 335 (2), 267 (2), 253 (2), 213 (4), 177 (12), 175 (10), 159 (12), 157 (12), 120 (7), 119 (23), 109 (15), 107 (18), 105 (25), 95 (24)

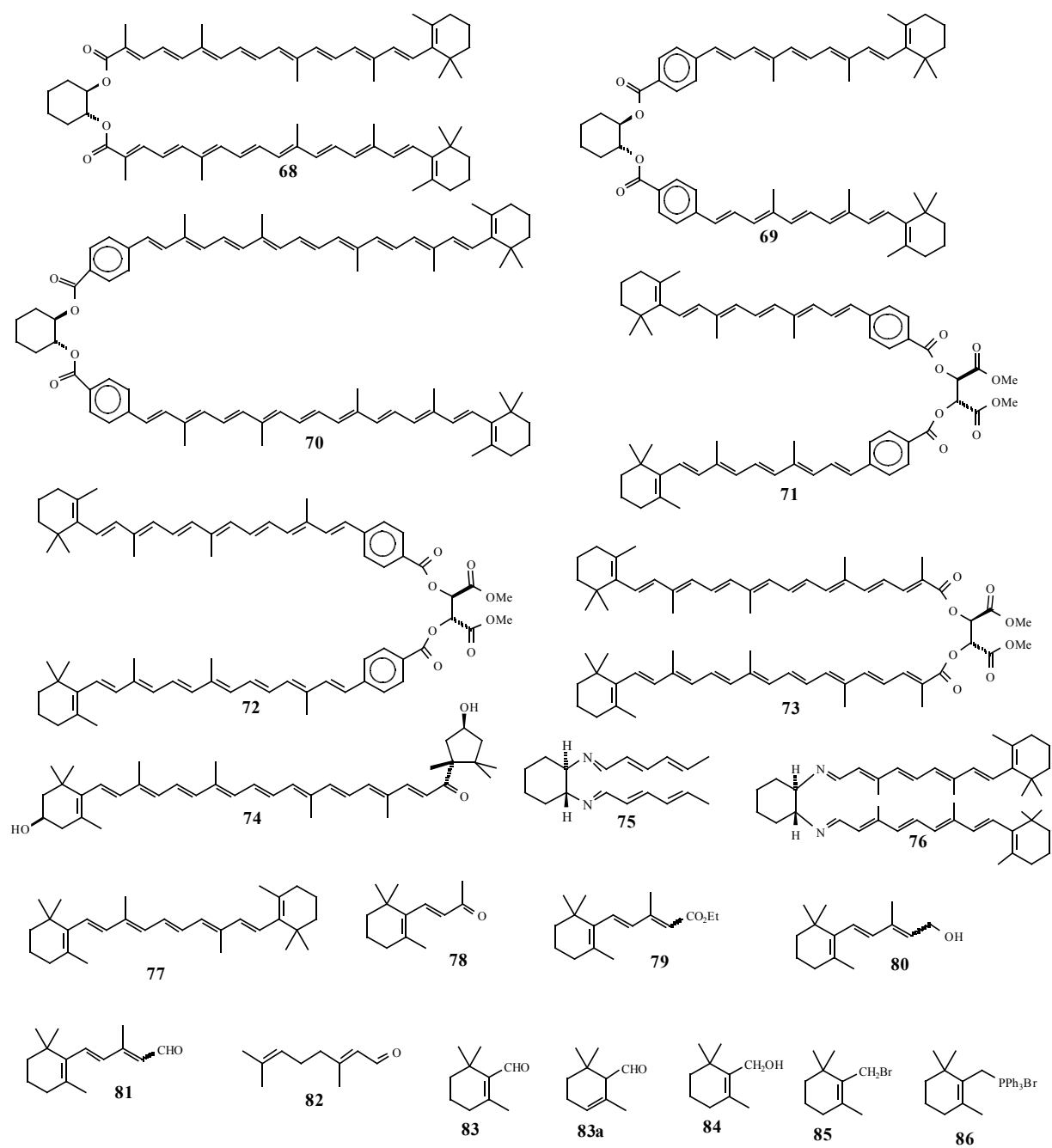
## 6. Anhang



# Anhang







## 7. Literaturverzeichnis

---

- [1] B. C. L. Weedon, in „*Carotinoids*“ (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser Verlag, Basel **1971**, 29-59.
- [2] O. Isler, in „*Carotenoids*“ (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser Verlag, Basel **1971**, 11-27.
- [3] B. Britton, S. Liaan-Jensen, H. Pfander, „*Carotenoids*“ Vol 1A Birkhäuser Verlag, Basel **1995**.
- [4] E. Breitmaier, „*Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*“, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart **1999**, 117-122.
- [5] J. C. Bauernfeind, *J. Agr. Food Chem.* **1972**, 20 (3), 456-473.
- [6] H. Wackenroder, *Mag. Pharm.* **1831**, 33, 144-172.
- [7] B. C. L. Weedon, G. P. Moss, in „*Carotenoids*“ (Hrsg.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander), Vol. 1A Birkhäuser Verlag, **1995**.
- [8] R. Willstätter, W. Mieg, *Ann. Chem.* **1907**, 355, 1-28.
- [9] Roche Symposium, The Value of Vitamins in Animal Nutrition, London, October **1988**.
- [10] M. Cianci, P. J. Rizkallah, A. Olczak, J. Raftery, N. E. Chayen, P. F. Zagalsky, J. R. Helliwell, *PNAS* **2002**, 99, 15, 9795-9800.
- [11] G. A. Pitt, in „*Carotinoids*“ (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser Verlag, Basel **1971**, 717-742.
- [12] G. Richter, *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1998**.
- [13] H. Y. Yamamoto, R. Bassi, in „*Oxygenic Photosynthesis: Light Reactions*“, (Hrsg.: D. R. Ort, C. F. Yocum), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht **1996**, Kapitel 30, 539-563.
- [14] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 1187, 1-65.
- [15] P. S. Song, P. Koka, B. Prezelin, F. T. Haxo, *Biochemistry* **1976**, 15, 4422-4427.
- [16] D. Siefertmann-Harms, H. Ninnemann, *Photochem. Photobiol.* **1982**, 35, 719-731.
- [17] R. Bassi, P. Pineau, P. Dainese, J. Marquardt, *Eur. J. Biochem.* **1993**, 212, 297-303.
- [18] B. Demmig-Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, 1020, 1-24.
- [19] B. Demmig-Adams, W. W. Adams III, in „*Carotenoids in Photosynthesis*“, (Hrsg. R. J. H. Clark, R. E. Hester), John Wiley & Sons, London **1993**, 206-251.
- [20] B. Genty, J. M. Briantais, N. R. Baker, *Biochem. Biophys. Acta* **1989**, 990, 87-92.
- [21] B. Genty, J. Harbinson, J. M. Briantais, N. R. Baker, *Photosynth. Res.* **1990**, 25, 249-257.
- [22] R. Bassi, P. Dainese, *Eur. J. Bioch.* **1991**, 204, 317-326.
- [23] M. Kobayashi, H. Maeda, T. Watanba, H. Nakane, K. Satoh, *FEBS Lett.* **1990**, 260, 138-140.



## 7. Literaturverzeichnis

---

- [24] K. Gounaris, D. J. Chapman, P. Booth, B. Crystall, L. B. Giorgi, D. R. Klug, G. Proter, J. Barber, *FEBS Lett.* **1990**, *265*, 88-92.
- [25] S. Alizadeh, P. J. Nixon, A. Telfer, J. Barber, *Photosynth. Res.* **1995**, *43*, 165-171.
- [26] J. Barber, K. Gounaris, D. J. Chapman, in „*Cytochrome Systems*“ (Hrsg. S. Papa, B. Chance, L. Ernster), Plenum, New York **1987**, 657-666.
- [27] W. R. Newell, H. Van Amerongen, J. Barber, R. Van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1057*, 232-238.
- [28] J. De Las Rivas, A. Telfer, J. Barber, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1142*, 155-164.
- [29] A. Telfer, S.M. Bishop, D. Philips, J. Barber, *J. Biology Chemistry* **1994**, *269* (18), 13244-13253.
- [30] Y. Takahashi, Ö. Hansson, P. Mathis, K. Sato, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *893*, 49-59.
- [31] J. R. Durrant, L. B. Giorgi, J. Barber, D. R. Klug, G. Porter, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1017*, 167-175.
- [32] C. A. Tracewell, G. W. Brudvig, *Biochemistry* **2003**, *42*, 9127-9136.
- [33] J. Paust in *Carotenoids* (Hrsg.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander), *Vol. 2*, Birkhäuser-Verlag, Basel, Boston, **1996**.
- [34] Europäische Patentschrift Nr. 0 630 578 A2, *Pigmentation with Carotenoids*, Hoffmann LaRoche **1994**.
- [35] Roche Symposium, *The Value of Vitamins in Animal Nutrition*, London, October, **1988**.
- [36] A. Young, G. Britton eds., *Carotenoids in Photosynthesis*, Chapman & Hall, London, **1993**.
- [37] D. Horn, E. Lüddecke in *Fine Particles Science and Technology*, (Hrsg.: E. Pelizzetti) Kluwer-Academic-Publishers, **1996**.
- [38] H. Auweter, H. Haberkorn, W. Heckmann, D. Horn, E. Lüddecke, J. Rieger, H. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, *111* (15), 2325-2328.
- [39] H. Auweter, H. Haberkorn, W. Heckmann, D. Horn, E. Lüddecke, J. Rieger, H. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (15), 2188-2191.
- [40] M. Buchwald, W. P. Jencks, *Biochemistry* **1968**, *7*, 834-843.
- [41] A. Hager, *Planta* **1970**, *91*, 38-53.
- [42] S. Köhn, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **1998**.
- [43] B. Incekara-Fleck, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **2002**.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [44] E. Widmer, R. Zell, E. A. Broger, Y. Cramer, H. P. Wagner, J. Dinkel, M. Schlageter, T. Lukac, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64* (7), 2436-2446.
- [45] D. Gust, T. A. Moore, R. J. Bensasson, P. Mathis, E. J. Land, C. Chachaty, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (12), 3631-3640.
- [46] M. Momentau, B. Loock, P. Seta, E. Bienvenue, B. d'Epenoux, *Tetrahedron* **1989**, *45* (15), 4893-4901.
- [47] C. Wagener, *Staatsarbeit*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **2000**.
- [48] K. Schaper, S. Abdollah Madani Mobarekeh, C. Grewer, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1037-1046. (Supporting information (www.eurjoc.com)).
- [49] D. L. Tuleen, B. A. Hess Jr., *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 476-477.
- [50] J. F. Codington, E. Mosettig, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1035-1042.
- [51] T. Kitazume, J. T. Lin, M. Takeda, T. Yamazaki, *J. A. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2123-2126.
- [52] Eur. Pat. Appl. 691329, 10. Jan. **1996**.
- [53] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, Band I*, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 2. Auflage **1992**.
- [54] L. A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester **1995**, Volume 3.
- [55] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90* (7), 556-557.
- [56] Z. J. Kamiński, *Tetrahedron Letters* **1985**, *26* (24), 2901-2904.
- [57] A. J. M. Weber, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijs, *Recueil, Journal of the Royal Netherlands chemical Society* **1978**, *97* (4), 107-110.
- [58] Z. J. Kamiński, P. Paneth, J. Rudziński, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4248-4255.
- [59] Z. J. Kamiński, *Synthesis* **1987**, *10*, 917-920.
- [60] J. Coste, E. Frérot, P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2437-2446.
- [61] A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, M. Ohkouchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9439-9452.
- [62] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49* (31), 563.
- [63] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 51.
- [64] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212-219.
- [65] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- [66] E. E. Jelley, *Nature* **1937**, *139*, 631-632.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [67] C. Köpsel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **1999**.
- [68] A. Ben-Naim, *Hydrophobic Interactions*, Plenum Press, New York, **1980**.
- [69] A. J. Hopfinger, *Intermol. Ineract. And Biomol. Organisation*, Wiley **1977**.
- [70] C. Köpsel, H. Auweter, H. Bettermann, J. Benade, E. Lüddecke, S. Beutner, H. D. Martin, B. Mayer, 7<sup>th</sup> International Conference on Organic Dyes and Pigments, Colorchem 98, Spindleruv Mlyn, Czech Rep., **1998**, L1, 1-4.
- [71] H. Auweter, J. Benade, H. Bettermann, S. Beutner, C. Köpsel, E. Lüddecke, H. D. Martin, B. Mayer, Proceed. Pigments in Food Technology (Ed. M. I. M. Mosquera, M. J. Galan, D. H. Mendez), Dep. Legal (SE-649-99), Sevilla **1999**, p. 197-201, ISBN 84-699-0185-0.
- [72] D. A. Lightner, J. E. Gurst, *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*, Wiley VCH, New York, **2000**.
- [73] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [74] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-71.
- [75] R. M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.* **1964**, *3*, 317-331.
- [76] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, Band II*, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 2. Auflage **1996**.
- [77] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380-393.
- [78] G. Snatzke, *Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Heyden, London, **1967**.
- [79] G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 3, 78-87.
- [80] W. Moffit, A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 648-660.
- [81] A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. W. Glass, C. Djerassi, *J. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1945-1955.
- [82] N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1983**.
- [83] K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody, *Circular dichroism: principles and applications*, VCH, New York **1994**.
- [84] V. R. Salares, N. M. Young, P. R. Carey, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectr.* **1977**, *6*, 282-288.
- [85] W. I Gruszecki, B. Zelent, R. M. Leblanc, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 563-568.
- [86] W. I. Gruszecki, *J. Biol Phys.* **1991**, *18*, 99-109.
- [87] A. V. Ruban, P. Horton, A. J Young, *Photochem. Photobiol. B. Biol.* **1993**, *21*, 229-234.
- [88] J. Lematre, B. Maudinas, C. Ernst, *Photochemistry and Photobiology* **1980**, *31*, 201-205.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [89] Y. Mori, K. Yamano, H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254*, 84-88.
- [90] Y. Mori, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 543-550.
- [91] J. Benade, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **2001**.
- [92] M. Simonyi, Z. Bikádi, F. Zsila, J. Deli, *Chirality* **2003**, *15*, 680-698.
- [93] Z. Bikádi, F. Zsila, J. Deli, G. Mády, M. Simonyi, *Enantiomer* **2002**, *7*, 67-76.
- [94] F. Zsila, Z. Bikádi, J. Deli, M. Simonyi, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2561-2563.
- [95] F. Zsila, Z. Bikádi, J. Deli, M. Simonyi, *Chirality* **2001**, *13*, 446-453.
- [96] F. Zsila, J. Deli, Z. Bikádi, M. Simonyi, *Chirality*, **2001**, *13*, 739-744.
- [97] F. Zsila, Z. Bikádi, Z. Keresztes, J. Deli, M. Simonyi, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9413-9421.
- [98] F. Zsila, J. Deli, M. Simonyi, *Planta* **2001**, *213*, 937-942.
- [99] A. Milon, G. Wolff, G. Ourisson, Y. Nakatani, *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69*, 12-24.
- [100] V. Buss, K. Kolster, B. Görs, *Tetrahedron Assymetry* **1993**, *4* (1), 1-4.
- [101] D. Gargiulo, F. Derguini, N. Berova, K. Nakanishi, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7046-7047.
- [102] S. Takagi, S. Nakano, K. Kameyama, T. Takagi, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, *51*, 6, 1561-1566.
- [103] M. Korger, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **in Vorbereitung**.
- [104] J. Schmitz, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **1998**.
- [105] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura und H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 17, 2086-2088.
- [106] O. Wissdorf, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **2001**.
- [107] O. Gräf, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, **1994**.
- [108] G. Broszeit, F. Diepenbrock, O. Gräf, D. Hecht, J. Heinze, H. D. Martin, B. Mayer, K. Schaper, A. Smie, H. H. Strehblow, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2205-2213.
- [109] L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz, C. F. Seidel, *Helv. Chim. Act.* **1951**, *34* (28), 265-273.
- [110] G. Büchi, J. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (14), 2884-2887.
- [111] R. Kuhn, M. Hoffer, *Ber.* **1934**, *67B*, 357-361.
- [112] D. Behr, I. Wahlberg, C. R. Enzell, *Acta Chemica Scandinavica B* **1977**, *31*, 793-796.
- [113] A. G. Andrewes, G. Borch, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38*, 10, 871-875.
- [114] R. C. Fuson, H. G. Cooke (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1180-1183.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [115] N. N. Mel'nikov, Y. A. Mandel'baum, Z. M. Bakanova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1961**, 31, 3687-3689.
- [116] E. Durantini, *Synth. Commun.* **1999**, 29, 23, 4201-4222.
- [117] V. N. Listvan, A. P. Stasyuk, L. N. Kurgan, *J. Gen. Chem. USSR* **1956**, 57, 1366-1371.
- [118] Isler et al., *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 864-869.