

# **Synthese und Untersuchung neuer unkonventioneller Flüssigkristalle mit kolumnaren Mesophasen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl.-Chem. Annegret Pegenau  
geb. am 11.11.1970 in Erfurt

Gutachter    1. Herr Prof. Dr. C. Tschierske  
                  2. Herr Prof. Dr. W. Weißflog  
                  3. Herr Prof. Dr. W. Weigand

Halle/Saale 28.05.1999

Herrn Prof. Dr. C. Tschierske danke ich herzlich für die Möglichkeit dieses interessante Forschungsthema in seinem Arbeitskreis zu bearbeiten, die immer gewährte Unterstützung und die anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. S. Diele und seinem Arbeitskreis am Institut für Physikalische Chemie gilt mein Dank für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen und der Hilfe bei deren Auswertung. Ganz besonders bin ich hierbei Frau Dipl.-Chem. P. Göring zu Dank verpflichtet.

Für die Durchführung der semiempirischen Berechnungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Friedemann vom Institut für Organische Chemie.

Frau I. Horn (Institut für Pflanzenbiochemie), Herrn Dipl.-Chem. R. Wolf und Herrn Dr. F. Rosche (Probiodrug) danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Für die Anfertigung zahlreicher NMR- und IR-Spektren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie und für die Durchführung der elementaranalytischen Untersuchungen bei Frau Beyer vom Institut für Pharmazeutische Chemie.

Bei den Mitgliedern unserer Arbeitgruppe bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das überaus angenehme Arbeitsklima.

## Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl-
ber.	Berechnet
Bu	n-Butyl-
Col	kolumnare Phase
Col <sub>h</sub>	hexagonal kolumnare Phase
Col <sub>h2</sub>	inverse hexagonal kolumnare Phase
Col <sub>x2</sub>	inverse kolumnare Phase unbekanntem Typ
cr	kristalline Phase
CMC	N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat
Cub	kubische Mesophase
Cub <sub>v2</sub>	inverse bikontinuierliche kubische Phase
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DMAP	4-(N,N-Dimethyl)aminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DOBOB	3,4,5-Tris(4-dodecyloxybenzyloxy)benzoyloxy-
Et	Ethyl-
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
Fp.	Schmelzpunkt
gef.	Gefunden
Glyme	Ethylenglycoldimethylether
is	isotrope Phase
Iso	optisch isotrope Phase unbekannter Struktur
Kp.	Siedepunkt
M	Mesophase unbekanntem Typ
Me	Methyl-
Ph	Phenyl-
S <sub>A</sub>	smektische Phase vom Typ A
S <sub>B</sub>	smektische Phase vom Typ B
S <sub>C</sub>	smektische Phase vom Typ C
S <sub>X</sub>	unbekannte smektische Phase
T <sub>cl,max</sub>	maximale Klärtemperatur eines binären Systems bei optimaler Lösungs- mittelkonzentration
THF	Tetrahydrofuran
x	Molenbruch

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 TETRAPHENYLMETHAN ALS ZENTRALEINHEIT</b> .....	<b>7</b>
<b>3 TETRAKIS(3,4-DIDECYLOXYPHENYL)STANNAN 4</b> .....	<b>10</b>
<b>4 PENTAERYTHRITOL ALS ZENTRALE STRUKTUREINHEIT</b> .....	<b>12</b>
4.1 SYNTHESE UND FLÜSSIGKRISTALLINE EIGENSCHAFTEN DES PENTAERYTHRITOLTETRABENZOATS <b>7</b> .....	12
4.2 PENTAERYTHRITOLTETRABENZOATE 10-13 .....	14
4.2.1 <i>Synthese des Pentaerythritoltetrabenzos 10d</i> .....	14
4.2.2 <i>Flüssigkristalline Eigenschaften des Tetraesters 10d</i> .....	15
4.2.3 <i>Variation der Länge, Position und Anzahl der Alkylketten</i> .....	16
4.2.4 <i>Diskussion des Phasenverhaltens</i> .....	20
4.3 EINFLUSS DER GRÖÖE DER INKOMPATIBLEN MOLEKÜLBEREICHE .....	26
4.4 EINFLUSS DES INTRAMOLEKULAREN POLARITÄTSKONTRASTES .....	29
4.4.1 <i>Erhöhung der Polarität im Molekülzentrum</i> .....	29
4.4.2 <i>Verringerung der Polarität des Molekülzentrums</i> .....	32
4.4.2.1 <i>Synthese der Pentaerythritolether <b>21, 24, 25</b> und <b>27</b></i> .....	32
4.4.2.2 <i>Flüssigkristalline Eigenschaften der Pentaerythritolether <b>21, 24, 25</b> und <b>27</b></i> .....	37
4.4.2.3 <i>Variation der Anzahl und der Länge der Alkylketten</i> .....	41
<b>5 LINEARE VERKNÜPFUNG DER BENZOATGRUPPEN</b> .....	<b>43</b>
5.1 TETRABENZOATE.....	43
5.2 PENTA- UND HEXABENZOATE.....	45
5.3 GLYCEROLDERIVATE .....	46
<b>6 TRIBENZOATE 36-39</b> .....	<b>48</b>
<b>7 PENTAERYTHRITOLTETRABENZOATE MIT PERFLUORIERTEN KETTEN</b> .....	<b>50</b>
7.1 SYNTHESE.....	51
7.2 FLÜSSIGKRISTALLINE EIGENSCHAFTEN .....	52
<b>8 CHARAKTERISIERUNG DER MESOGENEN ZWISCHENPRODUKTE</b> .....	<b>56</b>
8.1 3,9-BIS(3,4-DIDECYLOXYPHENYL)-2,4,8,10-TETRAOXASPIRO[5.5]UNDECAN <b>22</b> .....	56
8.2 AMPHIPHILE VERBINDUNGEN <b>17, 20, 23</b> UND <b>26</b> .....	56
8.2.1 <i>Diol 17</i> .....	57
8.2.2 <i>Amphiphil 26</i> .....	57
8.2.3 <i>Diol 23</i> .....	58
8.2.4 <i>Triol 20</i> .....	59
<b>9 ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>62</b>
<b>10 EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>66</b>
10.1 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN .....	66
10.2 CHEMIKALIEN .....	67
10.3 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN.....	68

10.3.1 Veretherung von Phenolen mit Alkylbromiden.....	68
10.3.2 Verseifung der substituierten Benzoessäureester.....	68
10.3.3 Acylierung von Polyhydroxyverbindungen und Aminoalkoholen.....	68
10.3.4 Veretherung nach MITSUNOBU .....	69
10.4 SYNTHESE DES TETRAKIS[4-(3,4-DIDECYLOXYPHENYL)PHENYL]METHANS 3 .....	69
10.4.1 3,4-Didecyloxybrombenzol 1 .....	69
10.4.2 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure 2 .....	70
10.4.3 Tetrakis(4-bromphenyl)methan.....	71
10.4.4 Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methan 3.....	71
10.5 TETRAKIS(3,4-DIDECYLOXYPHENYL)STANNAN 4 .....	72
10.6 SYNTHESE DES 1,3-BIS[4-(3,4-DIDECYLOXYPHENYL)BENZOYLOXY]-2,2-BIS[4-(3,4-DIDECYL- OXYPHENYL)BENZOYLOXYMETHYL]PROPANS 7 .....	73
10.6.1 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoessäureethylester 5 .....	73
10.6.2 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoessäure 6 .....	74
10.6.3 1,3-Bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxy]-2,2-bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)- benzoyloxymethyl]propan 7 .....	74
10.7 SYNTHESE DER PENTAERYTHRITOLTETRABENZOATE 10-13 .....	75
10.7.1 Substituierte Benzoessäuren 9a-k.....	75
10.7.2 Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13.....	76
10.7.2.1 1,3-Bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10a</b> .....	76
10.7.2.2 1,3-Bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10b</b> .....	76
10.7.2.3 1,3-Bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10c</b> .....	77
10.7.2.4 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10d</b> .....	78
10.7.2.5 1,3-Bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10e</b> .....	78
10.7.2.6 1,3-Bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10f</b> .....	79
10.7.2.7 1,3-Bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>10g</b> .....	80
10.7.2.8 1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-decyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>11a</b> .....	80
10.7.2.9 1,3-Bis(4-hexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-hexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>11b</b> .....	81
10.7.2.10 1,3-Bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>12a</b> .....	82
10.7.2.11 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>12b</b> .....	82
10.7.2.12 1,3-Bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxymethyl)- propan <b>12c</b> .....	83
10.7.2.13 1,3-Bis(3,5-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,5-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan <b>13</b> .....	84
10.8 SYNTHESE DES BIS[3-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXY)-2,2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXYMETHYL)- PROPYL]ETHERS 14 .....	84
10.9 SYNTHESE DES 2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLAMINOMETHYL)-1,3-BIS(3,4-DIDECYLOXY- BENZOYLOXY)-2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXYMETHYL)PROPANS 18.....	85
10.9.1 5-Aminomethyl-5-hydroxymethyl-2-nonyl-1,3-dioxan 15 .....	85
10.9.2 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-5-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nonyl- 1,3-dioxan 16.....	86
10.9.3 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)- 1,3-propandiol 17 .....	86
10.9.4 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)- 2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan 18.....	87
10.10 (3,4-DIDECYLOXYBENZOYLAMINO)-1,3-BIS(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXY)- 2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXYMETHYL)PROPAN 19 .....	88
10.11 SYNTHESE DES 1,3-BIS(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXY)-2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXY METHYL)-2-(3,4-DIDECYLOXYBENZOYLOXYMETHYL)PROPANS 21.....	89
10.11.1 (Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.....	89
10.11.2 3,4-Didecyloxybenzylalkohol.....	89

10.11.3	3,4-Didecyloxybenzylbromid .....	90
10.11.4	(3,4-Didecyloxybenzyloxymethyl)-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol 20 .....	90
10.11.5	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)- 2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 21 .....	91
10.12	SYNTHESE DER PENTAERYTHRITOLDIETHER 24A-E .....	92
10.12.1	3,4-Didecyloxybenzaldehyd .....	92
10.12.2	3,9-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan 22 .....	92
10.12.3	2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol 23 .....	93
10.12.4	2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)propan 24a .....	93
10.12.5	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 24b .....	94
10.12.6	2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)propan 24c .....	95
10.12.7	2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-tridecyloxybenzoyloxy)propan 24d .....	96
10.12.8	1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 24e .....	97
10.13	SYNTHESE DER PENTAERYTHRITOLETHER 25 UND 27 .....	97
10.13.1	Veretherung von 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol 23 mit 3,4-Didecyloxybenzylbromid .....	97
10.13.2	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 25 .....	98
10.13.3	(3,4-Didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propanol 26 .....	98
10.13.4	(3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-3-(3,4-didecyloxybenzyloxy)- 2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 27 .....	99
10.14	SYNTHESE DER PERACYLIERTEN VERBINDUNGEN 28-35 .....	100
10.14.1	Tetrakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)erythritol 28 .....	100
10.14.2	Tetrakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-threitol 29 .....	101
10.14.3	Pentakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)adonitol 30 .....	101
10.14.4	Hexakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-mannitol 31 .....	102
10.14.5	(3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1-deoxypentakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-sorbitol 32 .....	103
10.14.6	1,2,3-Tris(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 33 .....	104
10.14.7	(3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 34 .....	105
10.14.8	(3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 35 .....	105
10.15	SYNTHESE DER TRIBENZOATE 36-39 .....	106
10.15.1	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 36 .....	106
10.15.2	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-2-methylpropan 37 .....	107
10.15.3	(3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)butan 38 .....	108
10.15.4	1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-2-nitropropan 39 .....	108
10.16	SYNTHESE DER PENTAERYTHRITOLDERIVATE MIT PARTIELL FLUORIERTEN KETTEN .....	109
10.16.1	3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy) benzoesäureethylester 40a .....	109
10.16.2	3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethylester 40b .....	110
10.16.3	3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)- benzoesäure 41a .....	110
10.16.4	3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäure 41b .....	111
10.16.5	1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)- benzoyloxy]-2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluoro- decyloxymethyl)propan 42a .....	111
10.16.6	1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoyloxy]- 2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxymethyl)propan 42b .....	112

## 11 Literaturverzeichnis

# 1 Einleitung und Problemstellung

*„Wie die von Herrn Geheimrat Vorländer aufgestellte Hypothese besagt, ist die Möglichkeit einer flüssig-kristallinen Phase durch eine möglichst lange lineare Struktur des Moleküls gegeben, da ein derartiger Aufbau bestrebt ist, den Molekülen schon im flüssigen Zustande eine bestimmte Richtung zuzuweisen. Und die bisherigen Forschungsarbeiten haben diese Annahme in vollem Umfange bestätigt. ...*

*Einen der schönsten Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie bildet vielleicht ein Vergleich des stark flüssig-kristallinen *pp*-Dibiphenyl mit dem isomeren nicht flüssig-kristallinen symmetrischen Triphenylbenzol. Bei letzterem bildet ein Benzolring den Zentralkern des Moleküls, u. von diesem Ring aus geht der Aufbau des Moleküls, wenn auch vielleicht in derselben Ebene, so doch in verschiedenen Richtungen strahlenförmig auseinander. Es ist begreiflich, daß eine derartige Gestaltung des Moleküls, das nach verschiedenen Richtungen weist, nicht eine besonders große richtend wirkende Kraft zur Kristallbildung besitzt.*

*Mit einer ähnlichen Molekülgestalt beschäftigt sich vorliegende Arbeit. An die Stelle des zentralen Benzolrings tritt hier ein Methankohlenstoffatom. Dieses weist nach vier verschiedenen Richtungen, die bei Annahme der Tetraedergestalt des Kohlenstoffatoms nicht einmal in derselben Ebene liegen. Nach der Theorie von Vorländer müßte also diese Struktur des Moleküls flüssig-kristalline Phasen unmöglich machen. Und in der Tat besaß auch nicht eines dieser Methanderivate, wie der spezielle Teil dieser Abhandlung zeigt, flüssig-kristalline Eigenschaften.“*

Mit diesen Sätzen beginnt eine 1924 in Halle vorgelegte Dissertationsschrift [1], die sich mit der Frage beschäftigte „Besitzen kreuzförmig aufgebaute Moleküle flüssig-kristalline Eigenschaften?“. Die Vorstellungen der damaligen Zeit bezüglich der Molekülgeometrie von Verbindungen, die zur Formation mesogener Phasen in der Lage sein sollten, bzw. deren Molekülgestalt dies ausschließt, werden im obigen Zitat deutlich.

Die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen [2], die auch als vierter Aggregatzustand [3] bezeichnet werden, wurde von VIRCHOW 1854 erstmals beobachtet [4]. Nachdem REINITZER 1888 an Cholesterinderivaten das „Vorhandensein von zwei Schmelzpunkten“ beschrieb [5], lag mit der Vorländerschen Regel vom „langgestreckten Molekülbau ohne wesentliche Verzweigungen“ [6] erstmals ein Modell vor, das den Zusammenhang zwischen der Struktur des einzelnen Moleküls und dessen flüssigkristallinen Eigenschaften herstellte. Weitere Forschungsergebnisse zeigten jedoch, daß nicht nur calamitische Verbindungen über eine geeignete Molekülstruktur zur Mesophasenausbildung verfügen. So stellte CHANDRASEKHAR 1977 erstmals scheibenförmige Mesogene vor [7]. Diese sogenannten Diskoten und die bis dahin bekannten Calamiten sind durch eine rigide, formanisotrope Molekülgestalt gekennzeichnet. Die aus der Formanisotropie der Einzelmoleküle

resultierenden Dispersionswechselwirkungen [8] und sterischen Abstoßungskräfte [9] werden als Ursache für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen diskutiert.

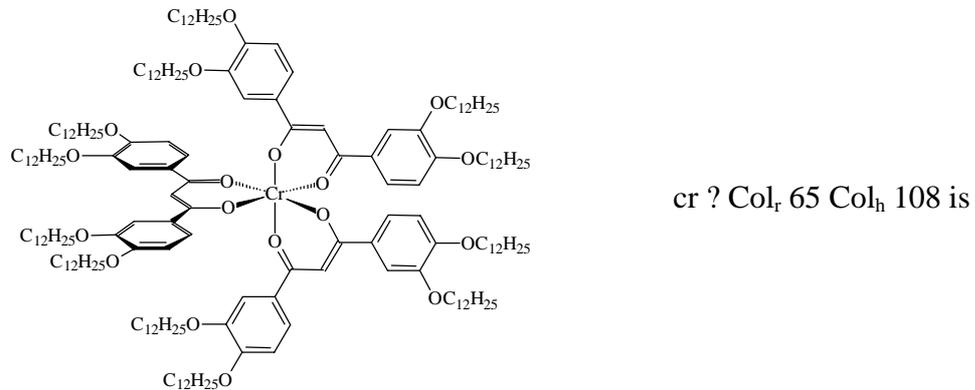
Stäbchenförmige Moleküle stellen den bei weitem überwiegenden Teil der heute bekannten thermotrop flüssigkristallinen Verbindungen [10]. Diese bilden bevorzugt nematische und smektische Mesophasen aus, wobei je nach Ordnungszustand innerhalb der Schichten in mehrere smektische Mesophasen unterschieden werden kann [11]. Für scheibenförmige Moleküle sind kolumnare Mesophasen typisch. In diesen Phasen sind die diskotischen Moleküle in zylindrischen Säulen gestapelt. Je nach Anordnung der Säulen zueinander kann in hexagonale, rektangulare und oblique Strukturen klassifiziert werden. Aber auch nematische Phasen treten bei Diskoten auf. Mesogene, deren Gestalt sich sowohl von Calamiten als auch von scheibenförmigen Molekülen ableitet, bilden ebenfalls kolumnare Mesophasen aus. Bei diesen Flüssigkristallen, die als polycatenare Verbindungen bezeichnet werden, können außer einer kolumnaren Organisation der Moleküle auch Anordnungen in Schichten und kubische Strukturen gefunden werden [12].

Neben der Klasse der rigiden, formanisotropen mesogenen Moleküle ist auch die Gruppe der amphiphilen Flüssigkristalle bekannt. Klassische Amphiphile bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest. Diese Verbindungen sind in der Lage, durch Wechselwirkungen mit einem zugesetzten Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsmittels und der Temperatur sowie der Molekülgestalt lyotrope Mesophasen [13] auszubilden. Dabei können lamellare, kolumnare und kubische Mesophasen beobachtet werden. Auch im lösungsmittelfreien Zustand können flüssigkristalline Eigenschaften auftreten, wobei diese thermotropen Mesophasen [14] gleichfalls eine große Phasenvielfalt aufweisen [14, 15]. Verbindungen, die thermotrope und lyotrope Mesophasen ausbilden können, bezeichnet man als amphotrop [16]. Triebkraft der Selbstorganisation amphiphiler Moleküle ist die Tendenz zur Separation der inkompatiblen Bereiche im Molekül, das heißt, der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile. Dies führt zur Ausbildung von Regionen, in denen jeweils die polaren Gruppen bzw. die lipophilen Segmente angereichert sind. Die Gestalt der einzelnen Molekülbereiche bestimmt die Krümmung der Hydrophil-Hydrophob-Grenzfläche und damit die Art der gebildeten Aggregate (Sphäroide, Kolumnen, verwobene Netzwerke, Schichten).

In den letzten Jahren gewann die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Molekülen mit anderen Topologien mehr und mehr Interesse. Es wurden mesogene Verbindungen vorgestellt, die von den konventionellen Strukturkonzepten flüssigkristalliner Materialien abweichen. Dies bedeutet, daß sie sich weder der Klasse der formanisotropen Moleküle noch der Gruppe der klassischen Amphiphile zuordnen lassen.

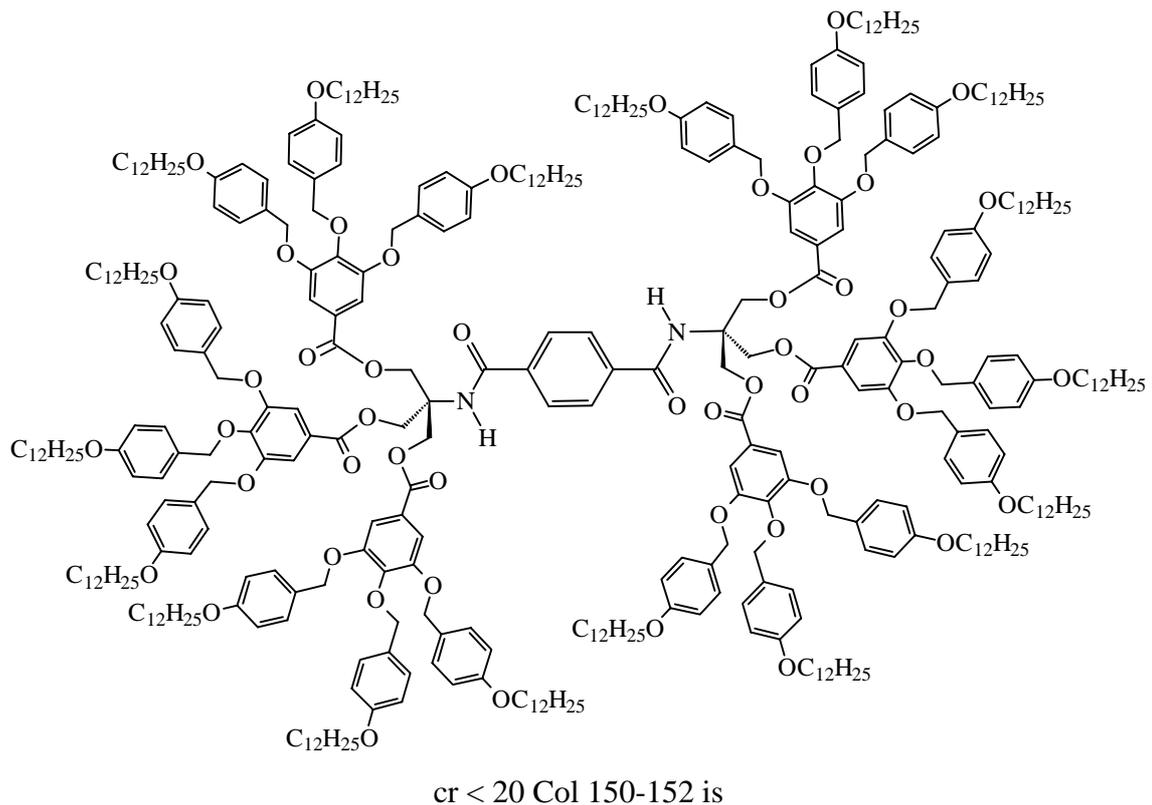
Übergangsmetallkomplexe, die eine oktaedrische Molekülgeometrie aufweisen, gelten als eine der ersten Beispiele flüssigkristalliner Substanzen mit sphärischer Struktur. Während für den von GIROUD-GODQUIN vorgestellten Eisenkomplex die Mesophase nicht bestimmt werden konnte [17], werden für die von SWAGER beschriebenen Metallomesogene des Chroms, Mangans und Eisens überwiegend kolumnare Mesophasen angegeben [18]. Die Anzahl der im Molekül enthaltenen peripheren Alkylketten übt dabei

einen entscheidenden Einfluß auf die Art und die Stabilität der ausgebildeten flüssig-kristallinen Phase aus.



**Abbildung 1-1: 1,3-Diketonatkomplex des Chroms mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie [18]**

Kolumnare Mesophasen werden ebenfalls von MALTHÊTE für Moleküle ungewöhnlicher Struktur, den sogenannten Diaboloverbindungen angegeben [19].

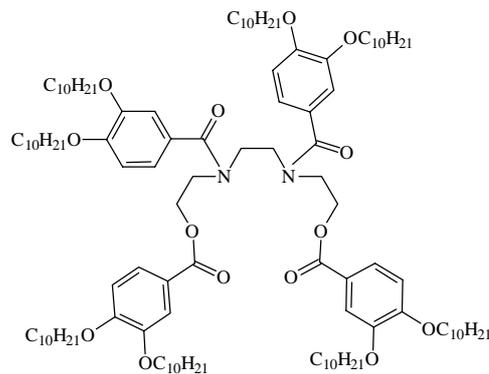


**Abbildung 1-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen einer Diaboloverbindung [19]**

Dabei handelt es sich nach MALTHÊTE um Dimere scheibenförmiger Segmente. Diese sind an deren Zentren über eine kurze starre aromatische Einheit miteinander verbrückt und aus

jeweils drei DOBOB-Gruppen, die eine ausgeprägte keilförmige Gestalt aufweisen [20], aufgebaut.

Eine ganz andere Topologie besitzen die mesogenen offenkettigen Oligoamide, die von LATTERMANN [21-24] und RINGSDORF [25, 26] vorgestellt wurden. Zunächst wurde angenommen, daß durch Wasserstoffbrückenbindungen scheibenförmige Einzelmoleküle oder polymere Aggregate mit helikaler Konformation gebildet werden, die für die mesogenen Eigenschaften verantwortlich sind. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch Vertreter, die nicht über wasserstoffbrückenbindungsfähige Gruppen verfügen, zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind. Diese überraschenden Ergebnisse konnten zu Beginn unserer Arbeiten nicht erklärt werden [27].



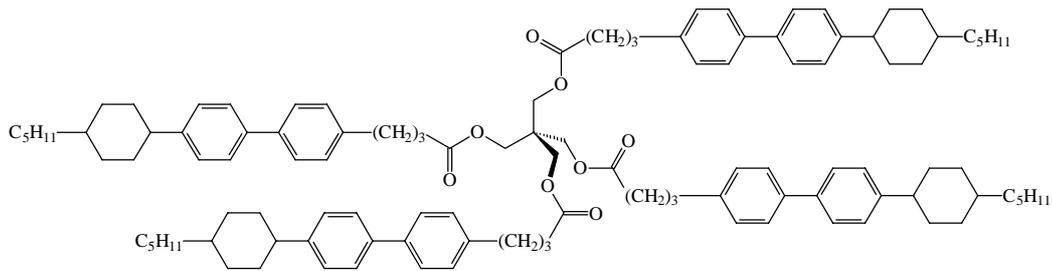
g 15 Col 68 is

**Abbildung 1-3: Mesogenes offenkettiges Oligoamid [23, 24]**

Aus den oben genannten Beispielen geht hervor, daß auch Moleküle, für die nach den herkömmlichen Konzepten keine flüssigkristallinen Eigenschaften erwartet wurden, zu bemerkenswerten Ergebnissen führen können. Uns interessierten deshalb Verbindungen mit einer tetraedrischen Zentraleinheit.

In der Literatur war zu Beginn unserer Arbeiten nur wenig zu dieser Problemstellung zu finden. LAWRENCE berichtete, daß die vollständige Acylierung von Pentaerythritol mit Palmitinsäure zu einer Verbindung mit flüssigkristallinen Eigenschaften führt [28]. Bei späteren systematischen Untersuchungen an Fettsäureestern des Pentaerythritols [29] wurde diese Verbindung ebenfalls untersucht. Es konnten drei verschiedene Kristallmodifikationen, aber keine flüssigkristalline Phase identifiziert werden.

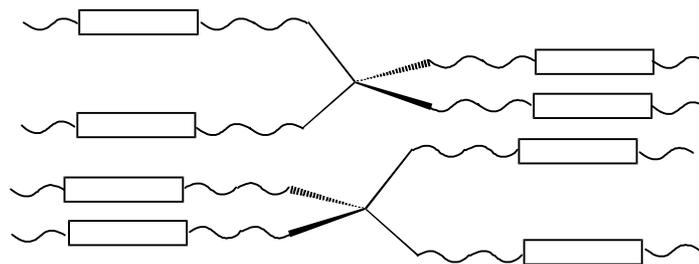
Einige Oligomesogene auf Pentaerythritolbasis wurden eindeutig charakterisiert. Bei den von EIDENSCHINK betrachteten Verbindungen sind vier mesogene stäbchenförmige Strukturelemente über ein zentrales Kohlenstoffatom miteinander verbunden [30]. Der zwischen der zentralen Verknüpfungseinheit und den Calamiten eingebaute flexible Alkylspacer bewirkt jedoch, daß letztere weitestgehend voneinander entkoppelt vorliegen.



cr ?  $S_X$  152  $S_B$  229  $S_A$  275 is

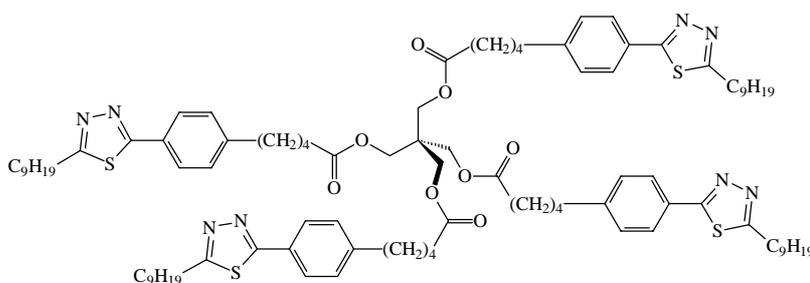
**Abbildung 1-4: Pentaerythritol als verknüpfende Einheit calamitischer Strukturelemente [30]**

Diese Molekülstruktur hat eine Vororganisation der *rigid cores* zur Folge, die die parallele Anordnung dieser Einheiten in einer smektischen Schichtstruktur erleichtert. Die Verkürzung der calamitischen Struktureinheiten führt zur Destabilisierung der flüssigkristallinen Phase bzw. in Verbindung mit einer direkten Verknüpfung dieser Einheiten an das Pentaerythritolgerüst zum Verlust der mesogenen Eigenschaften. Das von den Autoren vorgeschlagene Modell für die Anordnung der stäbchenförmigen Strukturelemente stellt Abbildung 1-5 vor.



**Abbildung 1-5: Modell für die Anordnung von Pentaerythritoltetraestern mit flexiblen Spacern in einer smektischen Phase [30]**

Einen ähnlichen Aufbau besitzt ein in unserer Arbeitsgruppe synthetisiertes Pentaerythritol-derivat, das eine monotrope  $S_C$ -Phase ausbildet [31]. Als starre Strukturelemente fungieren hier 2-Phenyl-1,3,4-thiadiazoleinheiten, die eine gewinkelte Form aufweisen und über einen Alkylspacer mit der Zentraleinheit verknüpft sind.

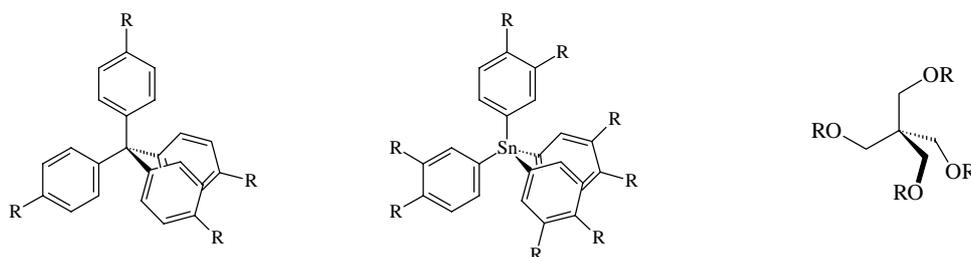


cr 122 ( $S_C$  118) is

**Abbildung 1-6: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen eines Thiadiazolderivates [31]**

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Verbindungen erfolgt bei den von WILSON beschriebenen Oligomesogenen mit Pentaerythritol als verknüpfender Einheit die Anbindung der mesogenen Gruppen ohne Spacer [32]. Smektische Phasen werden allerdings nur dann beobachtet, wenn ausgedehnte calamitische Einheiten in das Molekül eingebaut werden.

Ziele dieser Arbeit sind die Synthese und Untersuchung neuer flüssigkristalliner Materialien mit ungewöhnlicher Molekülstruktur. Dazu wird zunächst geprüft, ob Tetraphenylmethan und Tetraphenylstannan sowie Pentaerythritol, die eine tetraedrische Molekülgeometrie aufweisen sich aber hinsichtlich der Flexibilität stark voneinander unterscheiden, als Zentraleinheiten sphärischer flüssigkristalliner Verbindungen geeignet sind.



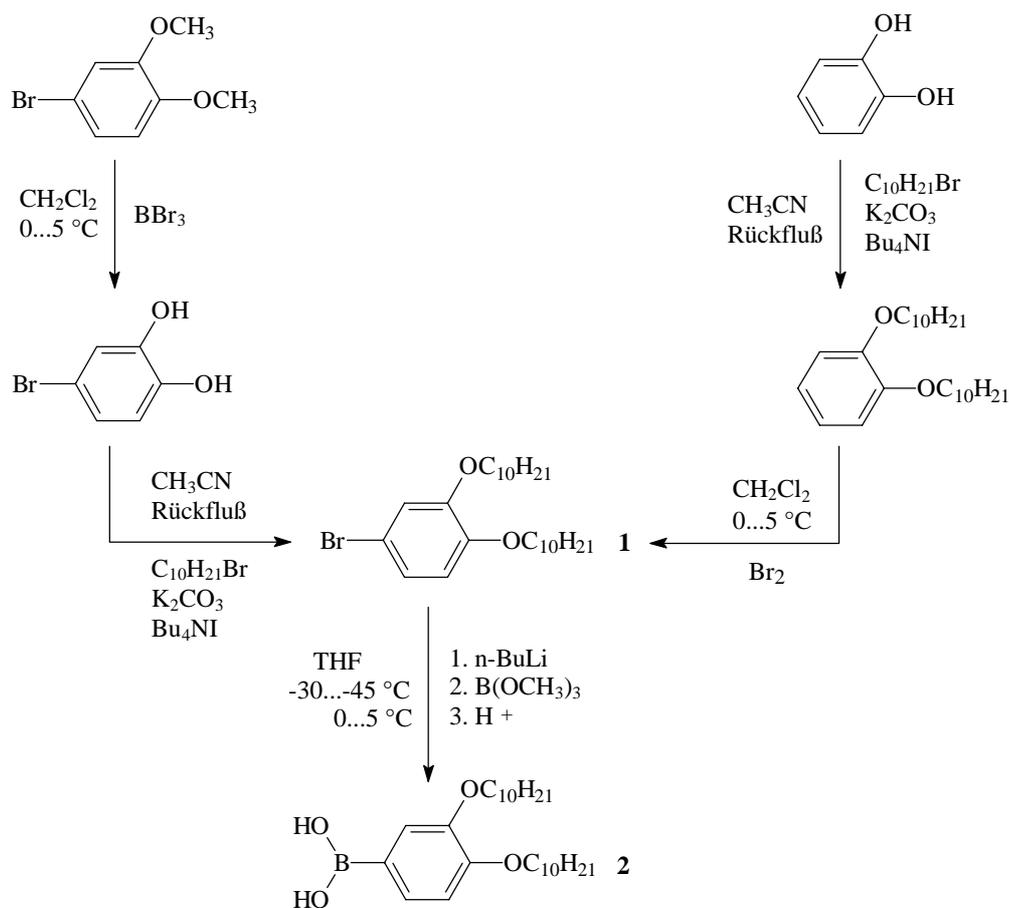
**Abbildung 1-7: Mögliche Zentraleinheiten sphärischer Flüssigkristalle**

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollen anhand systematischer Strukturvariationen herausgearbeitet werden. Dabei ist zu klären, welchen Einfluß die peripheren Alkylketten hinsichtlich ihrer Anzahl, Länge und Position auf die mesogenen Eigenschaften haben und wie sich der Einbau unterschiedlich polarer Gruppen ins Molekülzentrum auf das Phasenverhalten auswirkt. Außerdem wird die Anzahl der n-alkyloxysubstituierten Phenylringe und deren Verknüpfungstopologie variiert. Weiterhin ist von Interesse, welche flüssigkristallinen Eigenschaften aus einer partiellen Fluorierung der peripheren Ketten resultieren.

## 2 Tetraphenylmethan als Zentraleinheit

Die tetraedrische Molekülgeometrie von Tetraphenylmethanderivaten ist durch das  $sp^3$ -hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom festgelegt. Bereits von VORLÄNDER wurden Verbindungen auf Tetraphenylmethanbasis synthetisiert und hinsichtlich mesogener Phasen untersucht. Dabei wurde die Frage, ob kreuzförmig aufgebaute Moleküle flüssigkristalline Eigenschaften besitzen, negativ beantwortet [1]. Die damals vorgestellten Verbindungen sind hauptsächlich Schiffsche Basen, die durch Umsetzung von Tetrakis(4-aminophenyl)methan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Ethoxybenzaldehyd u.a. dargestellt wurden. Aldehyde mit langen Alkylketten kamen jedoch nicht zum Einsatz.

Deshalb sollte nun ein Tetraphenylmethanderivat mit langen terminalen Ketten synthetisiert werden. Da die 3,4-Didecyloxyphenylgruppe eine günstige periphere Raumauffüllung um die rigide Einheit ermöglichen sollte, wurde Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methan **3** dargestellt. Schlüsselschritt ist dabei eine palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktion. Die Synthese der dafür benötigten 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** [33] veranschaulicht Schema 2-1.

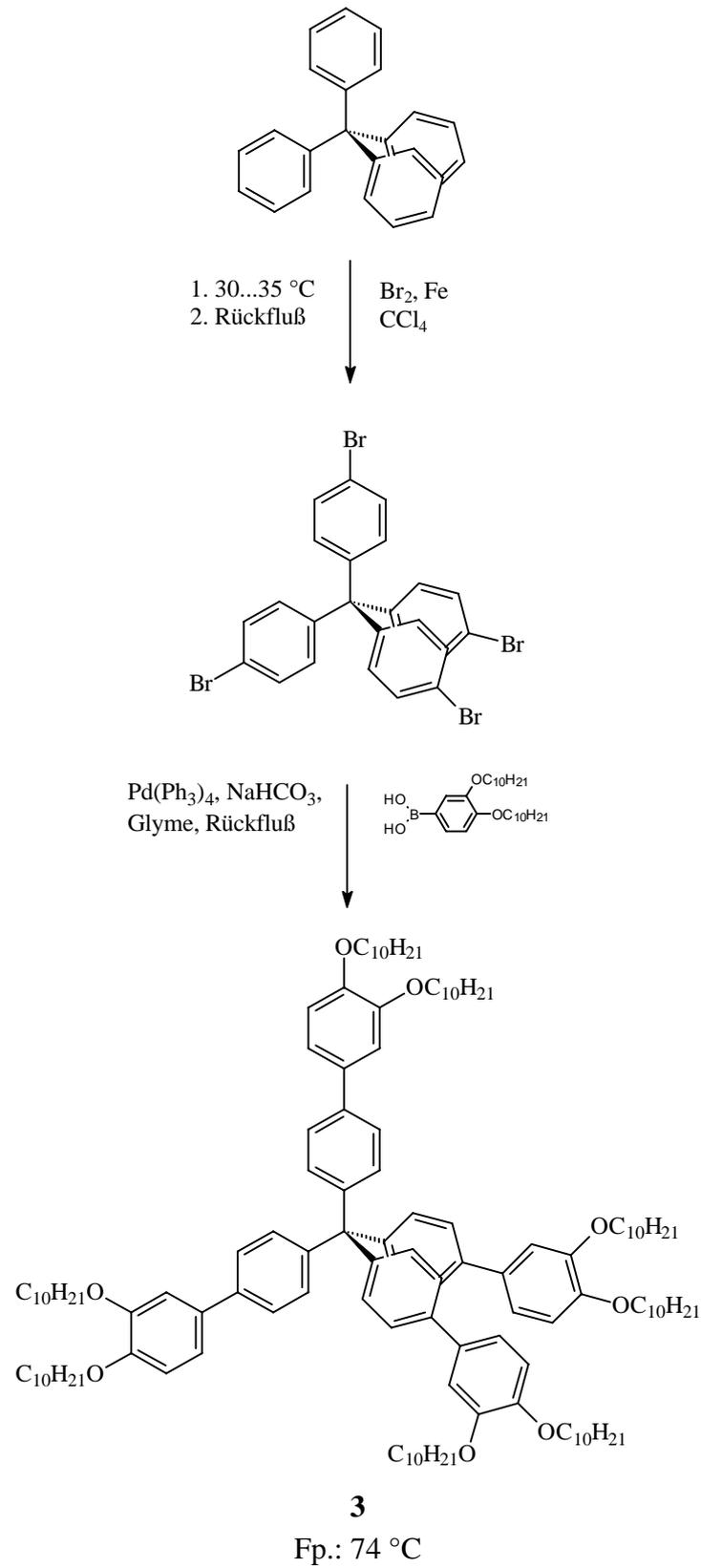


Schema 2-1: Synthese der 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2**

3,4-Didecyloxybrombenzol **1** ist auf zwei Wegen zugänglich, die beide sehr gute Ausbeuten liefern. Die Synthese erfolgt zum einen ausgehend von Brenzcatechin, das mit 1-Bromdecan in wasserfreiem Acetonitril unter Verwendung von  $K_2CO_3$  [34] und  $Bu_4NI$  zum entsprechenden Didecylether umgesetzt wird. Die anschließende Bromierung mit Brom in wasserfreiem Methylenchlorid bei 0...5 °C [35] führt zum gewünschten Brombenzol **1**. Zum anderen ist durch Abspaltung der Methylschutzgruppen von 4-Bromveratrol mit Bortribromid [36] bei 0...5 °C das entsprechende Phenol erhältlich, das unter den oben genannten Bedingungen mit 1-Bromdecan zum 3,4-Didecyloxybrombenzol **1** verethert wird. Daraus ist die 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** durch Halogen-Metallaustausch mit *n*-Butyllithium, Umsetzung mit Trimethylborat und wäßriger Aufarbeitung zugänglich. Die Reaktion liefert nur mäßige Ausbeuten. Die Ursache hierfür sehen wir hauptsächlich in der begrenzten Löslichkeit des Bromids bei -20 °C in THF.

Eine vierfache SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion [37, 38] der Boronsäure **2** mit Tetrakis(4-bromphenyl)methan, das nach Bromierung von Tetraphenylmethan mit Brom in Gegenwart von Eisenspänen in Tetrachlorkohlenstoff erhalten wird [39], führt in 8 %iger Ausbeute zum Tetraphenylmethanderivat **3** (Schema 2-2). Die chromatographische Reinigung des Tetraphenylmethanderivates gestaltete sich auf Grund der Ähnlichkeit der Eigenschaften des Endproduktes und der durch unvollständigen Umsatz entstandenen Nebenprodukte äußerst aufwendig.

Verbindung **3** schmilzt bei 74 °C. Die isotrope Schmelze kann bis 42 °C unterkühlt werden, ohne daß eine flüssigkristalline Phase beobachtet wird. Das Ausbleiben der mesogenen Eigenschaften kann verschiedene Gründe haben. Eine mögliche Ursache ist in der starren tetraedrischen Ausrichtung der calamitischen Einheiten zu suchen, die der bevorzugten parallelen Anordnung der *rigid cores* entgegenwirkt. Denkbar ist auch, daß entgegen unserer ursprünglichen Erwartungen der Raum um die zentrale Struktureinheit durch acht Decyloxyketten, die durch das Biphenylsystem vom zentralen Kohlenstoffatom getrennt sind, nur ungenügend ausgefüllt wird.

Schema 2-2: Synthese des Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methans **3**

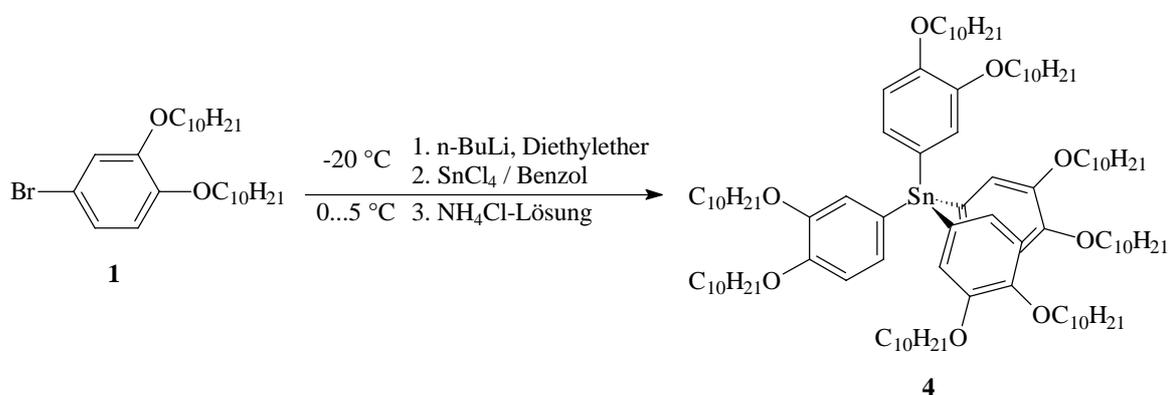
### 3 Tetrakis(3,4-didecyloxyphenyl)stannan 4

Metallorganische Verbindungen und Übergangsmetallkomplexe mit flüssigkristallinen Eigenschaften werden als Metallomesogene bezeichnet. Deren Synthese gewann in den letzten Jahren mehr und mehr Interesse, da so der Zugang zu Verbindungen mit ungewöhnlichen Molekülgeometrien ermöglicht wird. Auch wegen ihrer interessanten mesomorphen, elektrooptischen und magnetischen Eigenschaften finden sie Beachtung [40].

Da möglicherweise die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase beim vorgestellten Tetraphenylmethanderivat **3** durch eine ungünstige Raumauffüllung der acht peripheren Alkyloxyketten erschwert ist, sollte ein tetraedrisches Molekül dargestellt werden, das in dieser Hinsicht günstigere Verhältnisse aufweist. Dazu sollten vier 3,4-Didecyloxyphenyl-einheiten direkt über ein Zentralatom verknüpft werden. Aus präparativen Gründen sollte dies durch ein Zinnatom realisiert werden.

Binäre Zinnorganyle  $R_4Sn$  sind auf Grund der guten Abschirmung des Zinnatoms und der geringen Polarität der Sn-C-Bindung gewöhnlich luftstabil und thermisch belastbar. Sie werden bevorzugt mittels Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Grignardreagenzien oder Lithiumorganyle (Metathesereaktionen) dargestellt und sind damit präparativ gut zugänglich [41]. Die Synthese sphärischer Flüssigkristalle auf der Basis von Tetraphenylstannanderivaten erschien daher sinnvoll.

Zur Darstellung des Stannans **4** (Schema 3-1) wurde 3,4-Didecyloxybrombenzol **1** bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyllithium in wasserfreiem Diethylether metalliert und mit frisch destilliertem Zinntetrachlorid, gelöst in wasserfreiem Benzol, zur Reaktion gebracht [42]. Nach mehrfachen chromatographischen Trennungen und wiederholtem Umkristallisieren konnte das gewünschte Stannan in nur 4 %iger Ausbeute isoliert werden. Die geringe Ausbeute führen wir zum einen auf die begrenzte Löslichkeit des Bromids **1** in Diethylether bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zurück. Zum anderen zeigte sich, daß **4** in Chloroform nicht stabil ist. Die vorgenommenen chromatographischen Trennungen erfolgten zunächst jedoch in Chloroform-Petrolethergemischen.



Schema 3-1: Synthese des Tetrakis(3,4-didecyloxyphenyl)stannans **4**

Das Zinnorganyl **4** stellt kein Mesogen dar. Es geht bei 53 °C in eine isotrope Flüssigkeit über und es können keine flüssigkristallinen Phasen bei Unterkühlung der isotropen Schmelze bis etwa 10 °C beobachtet werden. Offenbar ist wie auch beim Tetraphenylmethanderivat **3** die starre zentrale Struktureinheit die Hauptursache für das Ausbleiben der mesogenen Eigenschaften.

## 4 Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit

Als weiterer Grund für das Fehlen flüssigkristalliner Phasen beim Tetraphenylmethanderivat **3** kann neben Raumausfüllungseffekten die starre tetraedrische Ausrichtung der aromatischen Segmente diskutiert werden. Eine Anbindung der substituierten Biphenyleinheiten an Pentaerythritol, das ebenfalls eine tetraedrische Molekülgeometrie besitzt, sollte zu flexibleren Molekülen führen, bei denen die Ausbildung von Mesophasen erleichtert sein könnte.

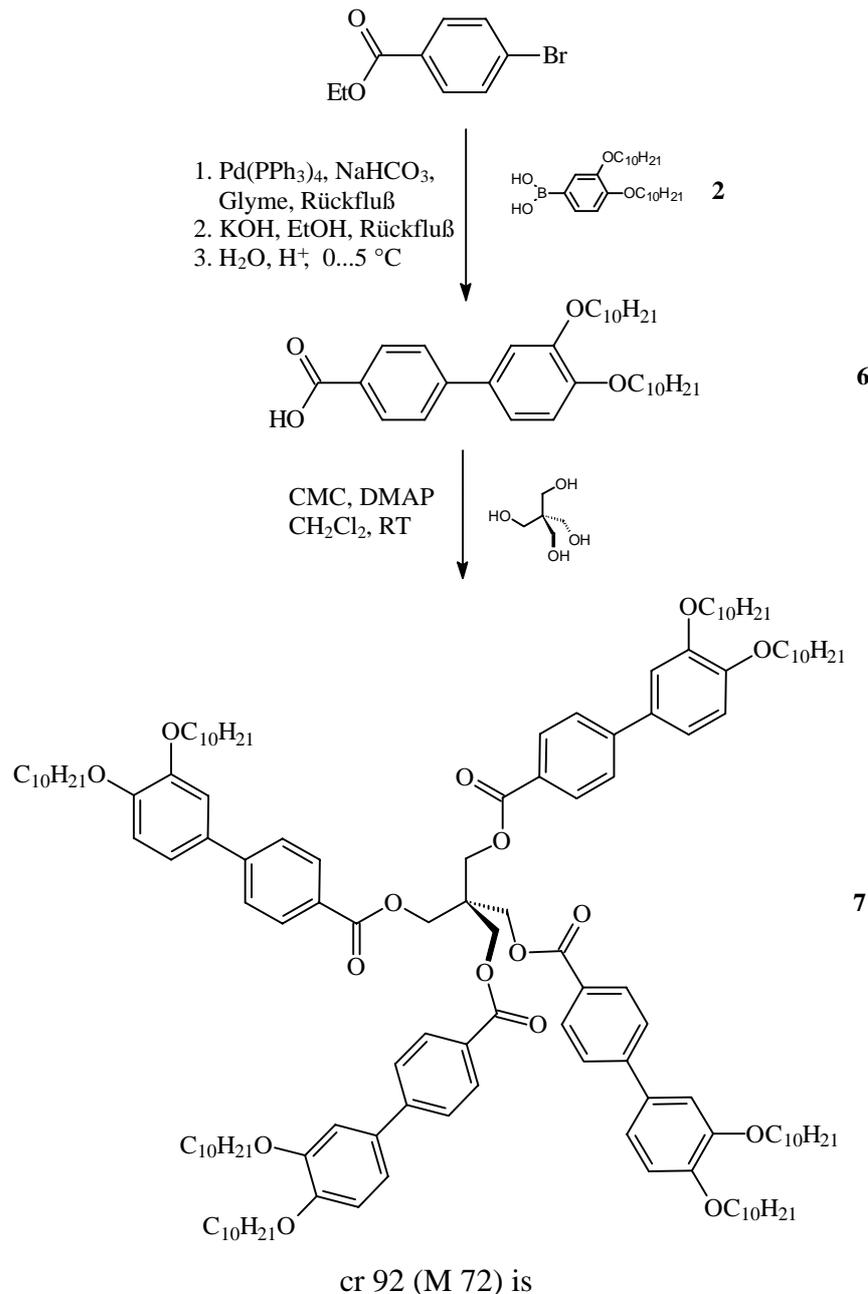
### 4.1 Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften des Pentaerythritoltetrabenzoats **7**

Die Darstellung des Pentaerythritolesters **7** veranschaulicht Schema 4-1. In einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach SUZUKI [37, 38] wird 4-Brombenzoesäureethylester mit 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** umgesetzt und so das Biphenylsystem aufgebaut. Die anschließende Verseifung ergibt Carbonsäure **6**, die in 50 %igem Überschuß zur Veresterung mit Pentaerythritol in wasserfreiem Methylenchlorid eingesetzt wird, bei der das Tetrabenzoat **7** in 49 %iger Ausbeute zugänglich ist. Diese Reaktion wird nach der „Carbodiimidmethode“ von SHEEHAN [43] durchgeführt, da durch diese Synthesevariante milde Reaktionsbedingungen angewendet werden können. Durch den Einsatz von N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat wird die Aufarbeitung der Reaktionsansätze vereinfacht, da das entstehende Harnstoffderivat wasserlöslich ist [44].

Verbindung **7** weist im Gegensatz zum Tetraphenylmethanderivat **3** flüssigkristalline Eigenschaften auf<sup>1</sup>. Zwischen gekreuzten Polarisatoren kann beim Abkühlen der isotropen Schmelze ab 72 °C eine Mesophase mit einer wenig spezifischen Textur beobachtet werden. Die rasch einsetzende Kristallisation macht eine röntgenographische Untersuchung dieser Phase unmöglich. Zur Zeit ist noch nicht geklärt, welche Mesophase das Tetrabenzoat **7** zeigt. Denkbar wäre die Ausbildung einer smektischen Schichtstruktur, da die starren Biphenylsysteme bestrebt sind, sich parallel zu ordnen. Erschwert wird eine solche Anordnung durch die zentrale Struktureinheit, die die calamitischen Einheiten tetraedrisch ausrichtet. Das Substitutionsmuster am endständigen Phenylring, also zwei Decyloxyketten in 3- und 4-Position, sollte eher kolumnare Phasen begünstigen.

---

<sup>1</sup> Ester **5**, der als die entsprechende monomere Einheit des Tetrabenzoats **7** betrachtet werden kann, besitzt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. **5** geht bei 63-65 °C in die isotrope Schmelze über, die bis 55 °C unterkühlt werden kann.



#### Schema 4-1: Synthese des Pentaerythritoltetrabenzoats 7

Im Gegensatz zu der hier betrachteten Verbindung **7** ist bei den von EIDENSCHINK [30], TSCHIRSKE [31] und WILSON [32] vorgestellten Oligomesogenen auf Pentaerythritolbasis jeweils nur eine Alkylkette an den terminalen Phenylringen vorhanden (vgl. auch Kapitel 1). Diese bilden ausschließlich smektische Phasen aus und sind durch sehr hohe Phasenumwandlungstemperaturen gekennzeichnet. Aus der Betrachtung der Struktureigenschaftsbeziehungen des Tetrabenzoates **7** im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen wird folgendes deutlich: Die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ist erschwert, wenn stäbchenförmige Strukturelemente direkt mit der tetraedrischen Zentraleinheit gekoppelt werden.



Die Veretherung von 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester mit 1-Bromdecan gelingt in guten Ausbeuten im System wasserfreies Acetonitril/ $K_2CO_3$ / $Bu_4NI$ . Die nach der Verseifung erhaltene 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d** wird mit Pentaerythritol nach der „Carbodiimidmethode“ [43] zu Verbindung **10d** verestert. Dabei werden 2 Äquivalente **9d** je freier OH-Gruppe eingesetzt.

#### 4.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften des Tetraesters **10d**

Das Pentaerythritolderivat **10d** weist ebenfalls flüssigkristalline Eigenschaften auf<sup>2</sup>. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze ist zwischen gekreuzten Polarisatoren die Ausbildung einer sphärolithischen Textur zu beobachten, wie sie für viele kolumnare Mesophasen typisch ist (Abbildung 4-1).

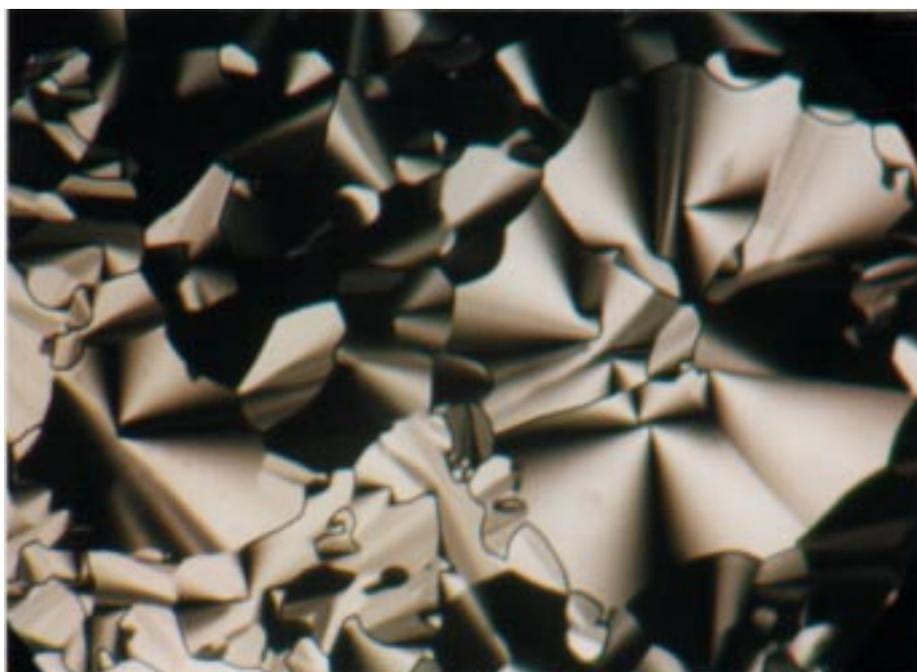


Abbildung 4-1: Textur des Pentaerythritolderivates **10d** bei 45 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte diese Mesophase eindeutig als hexagonal kolumnare Phase identifiziert werden. Das Beugungsmuster weist einen diffusen Reflex im Weitwinkelbereich und drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren zugehörige  $d$ -Werte im für hexagonal kolumnare Phasen charakteristischen Verhältnis  $1 : \sqrt{3} : 2$  zueinander stehen. Der hexagonale Gitterparameter beträgt bei 25 °C  $a_{\text{hex}} = 3.3 \text{ nm}$  und ist nahezu temperaturunabhängig.

<sup>2</sup> Das mesogene Pentaerythritoltetraabenzoat **10d** kann als Tetramer des 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylesters **8d** betrachtet werden, der keine Mesophase ausbildet. Dies erfolgt jedoch, wenn die Estergruppe durch eine polare

Wie aus den DSC-Heiz- und Kühlkurven ersichtlich ist (Abbildung 4-2), weist die ausgebildete  $Col_h$ -Phase monotropen Charakter auf. Bemerkenswert dabei ist, daß der flüssigkristalline Zustand bis  $-25\text{ °C}$  unterkühlt werden kann, ohne daß dabei Kristallisation beobachtet wird. Diese tritt erst nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur ein<sup>3</sup>.

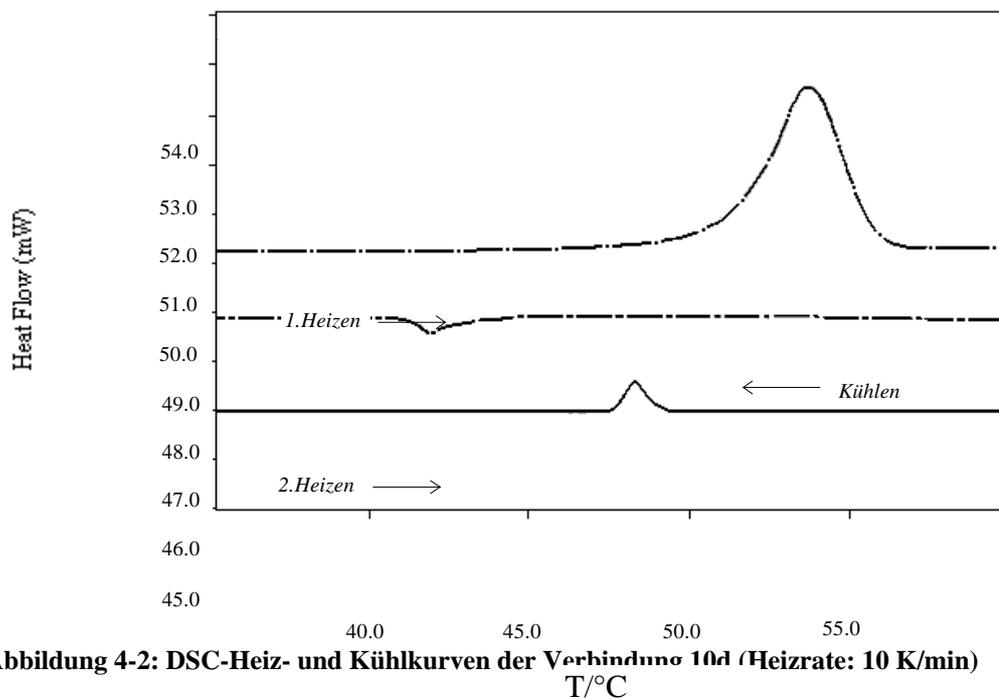


Abbildung 4-2: DSC-Heiz- und Kühlkurven der Verbindung **10d** (Heizrata: 10 K/min)  
 $T/^{\circ}\text{C}$

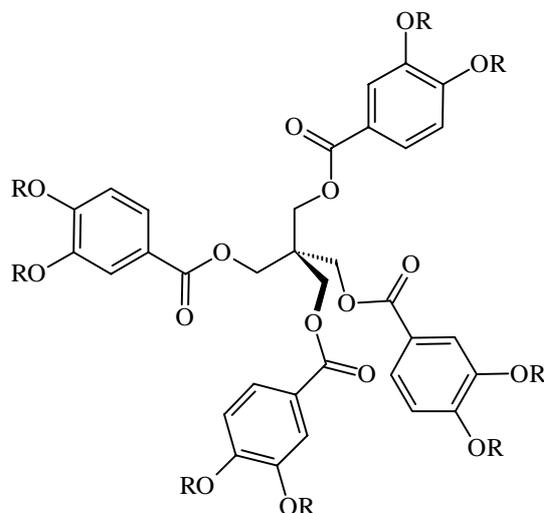
### 4.2.3 Variation der Länge, Position und Anzahl der Alkylketten

Es stellte sich nun die Frage, von welchen Parametern die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei dieser neuen Substanzklasse abhängt. Dazu wurde zunächst systematisch die Länge der acht im Molekül befindlichen peripheren Alkylketten variiert. Die Darstellung der Verbindungen **10a-g** wie auch der später erwähnten Pentaerythritoltetrabenzoate **11-14** erfolgte analog zu der in Schema 4-2 vorgestellten Synthese.

In Tabelle 4-1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der 3,4-Dialkoxybenzoate **10a-g** gegenübergestellt. Es wird deutlich, daß die mesogenen Eigenschaften stark von der Länge der aliphatischen Ketten abhängig sind. Nur Tetrabenzoate mittlerer Kettenlänge bilden eine flüssigkristalline Phase aus.

Gruppe, z. B. durch eine Polyhydroxygruppe, ersetzt wird. Als Resultat der Separation der hydrophilen Kopfgruppe vom hydrophoben Rest tritt wie z.B. bei Verb. **20** eine hexagonal kolumnare Mesophase auf (siehe Kapitel 8).  
<sup>3</sup> Tetraester **7** (siehe Schema 4-1) ist im Gegensatz dazu durch eine hohe Kristallisationstendenz gekennzeichnet und besitzt einen um 25 K höheren Klärpunkt. An Kontaktpräparaten zeigt sich die Unverträglichkeit der  $Col_h$ -Phase der Verbindung **10d** mit der flüssigkristallinen Phase des Tetrabenzoates **7**. Im Kontaktbereich tritt zwischen beiden Mesophasen ein breiter isotroper Bereich auf. Somit konnte der Mesophasentyp von **7** auch nach Mischbarkeitsuntersuchungen mit **10d** nicht bestimmt werden (siehe auch Fußnote 4 auf Seite 18).

**Tabelle 4-1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritoltetrabenzoate 10a-g; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).**



Nr.	R	cr	Col <sub>h</sub>	is
<b>10a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	45 [35.3]	- - •
<b>10b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	55 [88.9]	(• 31) [3.9]
<b>10c</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	•	55 [68.6]	(• 42) [4.2]
<b>10d</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	54 [102.3]	(• 47) [5.4]
<b>10e</b>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	•	14 [22.0]	• 53 [6.0]
<b>10f</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	•	24 [40.45]	• 53 [6.1]
<b>10g</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	•	58 [241.9]	- - •

Bei den Verbindungen **10b** und **10c** tritt wie bei dem decyloxysubstituierten Vertreter **10d** monotropes Phasenverhalten auf. Mit steigender Alkylkettenlänge nimmt, wie an den höheren Klärpunkten zu erkennen ist, die Stabilität der ausgebildeten Mesophase zu, wobei die Schmelzpunkte der Verbindungen nahezu konstant bleiben. Eine weitere Verlängerung der aliphatischen Ketten setzt diesen mesophasenstabilisierenden Trend fort. So weisen die höheren Homologen **10e** und **10f** mit 53 °C die höchsten Klärtemperaturen auf. Die

Stabilität der kristallinen Phasen wird ebenfalls beeinflusst. Es muß eine Schmelzpunktsdepression des undecyloxysubstituierten Vertreters **10e** um 40 K und des um ein C-Atom kettenverlängerten Derivates **10f** um 30 K im Vergleich zum Tetrabenzoat **10d** festgestellt werden. Dies führt dazu, daß die ausgebildeten Mesophasen der Verbindungen **10e** und **10f** enantiotropen Charakter tragen. Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten sphärolithischen Texturen der Pentaerythritoltetrabenzoate **10b**, **c**, **e**, und **f** sind typisch für viele kolumnare Mesophasen und werden auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit mit der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar charakterisierten Phase des Derivates **10d** ebenso diesem Phasentyp zugeordnet<sup>4</sup>. Der mit den vergleichsweise kurzen Hexyloxyketten substituierte Vertreter **10a** geht bei 45 °C in die isotrope Schmelze über, die bis -25 °C unterkühlt werden kann, ohne daß flüssigkristalline Eigenschaften auftreten. Im Gegensatz zu den Pentaerythritolderivaten **10a-d**, bei denen die Kristallisation stark gehemmt ist, kristallisieren die Verbindungen **10e-g** schnell aus. Beim Hexadecylderivat **10g** kann die Schmelze nur um wenige Kelvin unterkühlt werden, so daß Aussagen über eine eventuell vorhandene monotrope Mesophase nicht getroffen werden können.

Nachdem Kenntnisse über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der 3,4-disubstituierten Pentaerythritoltetrabenzoate bezüglich der Variation der Länge der peripheren Alkylketten vorlagen, interessierte nun der Einfluß der Anzahl der im Molekül enthaltenen Alkylketten auf das Mesophasenverhalten. Die Phasenumwandlungstemperaturen der Tetraester **11-13** sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Betrachten wir zunächst die Pentaerythritolderivate der 4-Alkoxybenzoesäuren. Bei Verbindung **11a** mit vier Decyloxyketten im Molekül treten im Gegensatz zur vergleichbaren achtkettigen Substanz **10d** keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf. Sie besitzt lediglich einen Schmelzpunkt bei 42 °C, der bis -25 °C unterkühlt werden kann. Auch bei dem um sechs C-Atome kettenverlängerten Vertreter **11b**, der mit 72 °C einen deutlich erhöhten Schmelzpunkt aufweist, konnte bei guter Unterkühlbarkeit der isotropen Schmelze (bis 25 °C) keine Mesophase beobachtet werden.

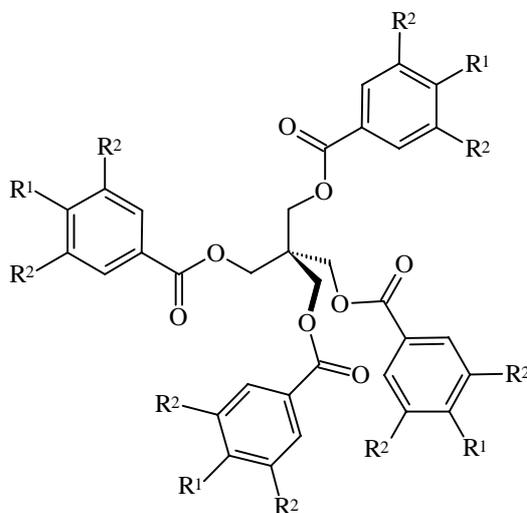
Während die Verknüpfung von Pentaerythritol mit nur vier Alkyloxyketten *via* 4-Alkoxybenzoatgruppen zum vollständigen Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften führt, resultiert aus dem Einbau der an 3-, 4- und 5-Position dreifach substituierten Benzoatgruppen nur eine Mesophasendestabilisierung. So weist Derivat **12b** gegenüber dem Pentaerythritoltetrabenzoat **10d** bei gleicher Kettenlänge einen um ca. 40 K abgesenkten Klärpunkt auf. Keine flüssigkristallinen Eigenschaften werden beim Hexyloxyderivat **12a** und beim 3,4,5-Trihexadecyloxybenzoat **12c** beobachtet.

Das Pentaerythritoltetrabenzoat der 3,5-Didecyloxybenzoesäure **13** gleicht hinsichtlich der Stabilität der kristallinen wie auch der flüssigkristallinen Phase dem 3,4,5-Tridecyloxybenzoat **12b** und besitzt somit deutlich niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen als die isomere 3,4-disubstituierte Verbindung **10d**.

---

<sup>4</sup> Die Mischbarkeitsauswahlregel besagt, daß flüssigkristalline Phasen, die durch eine lückenlose Mischbarkeit

**Tabelle 4-2: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritolderivate 11-13; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).**



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	cr	Col <sub>h</sub> <sup>5</sup>	is	
<b>11a</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	•	42 [72.7]	- -	•
<b>11b</b>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	•	72 [180.1]	- -	•
<b>12a</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	•	<20	- -	•
<b>12b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	41 [121.9]	(• 8) [5.9]	•
<b>12c</b>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	•	50 [263.1]	- -	•
<b>13</b>	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	35 [96.3]	(• 7) [9.3]	•

Es kann also festgestellt werden, daß nicht nur die Länge und die Anzahl der im Molekül enthaltenen Alkylketten, sondern auch deren Position zueinander für das Auftreten und die Stabilität einer Mesophase bei dieser neuen Substanzklasse von Bedeutung sind.

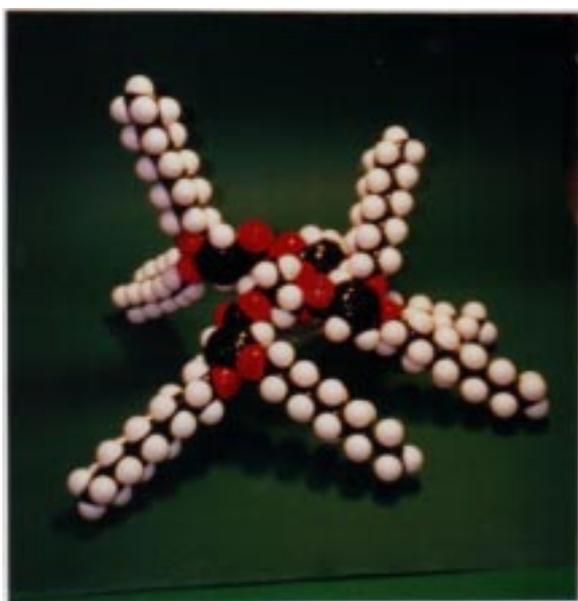
gekennzeichnet sind, einem gemeinsamen Phasentyp zugeordnet werden können [45].

<sup>5</sup> Es besteht über den gesamten Konzentrationsbereich vollständige Mischbarkeit mit der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar bestimmten flüssigkristallinen Phase von **10d**. Dies erlaubt die Zuordnung dieser Mesophase zum gleichen Phasentyp. Siehe auch Fußnote 4 auf Seite 18

#### 4.2.4 Diskussion des Phasenverhaltens

Kolumnare Mesophasen werden gewöhnlich von diskotischen Molekülen [46] bzw. durch Assoziation amphiphiler Verbindungen [15, 47-50] ausgebildet. Wie kann man nun die Mesogenität der betrachteten Pentaerythritolderivate erklären, die sich weder durch eine molekulare Formanisotropie noch durch eine ausgeprägte Amphiphilie auszeichnen?

Betrachtet man das CPK-Modell des Pentaerythritolderivates **10d** näher, so stellt man fest, daß verschiedene Molekülgestalten möglich sind. Zwei denkbare Konformere stellt Abbildung 4-3 vor.



4-3a



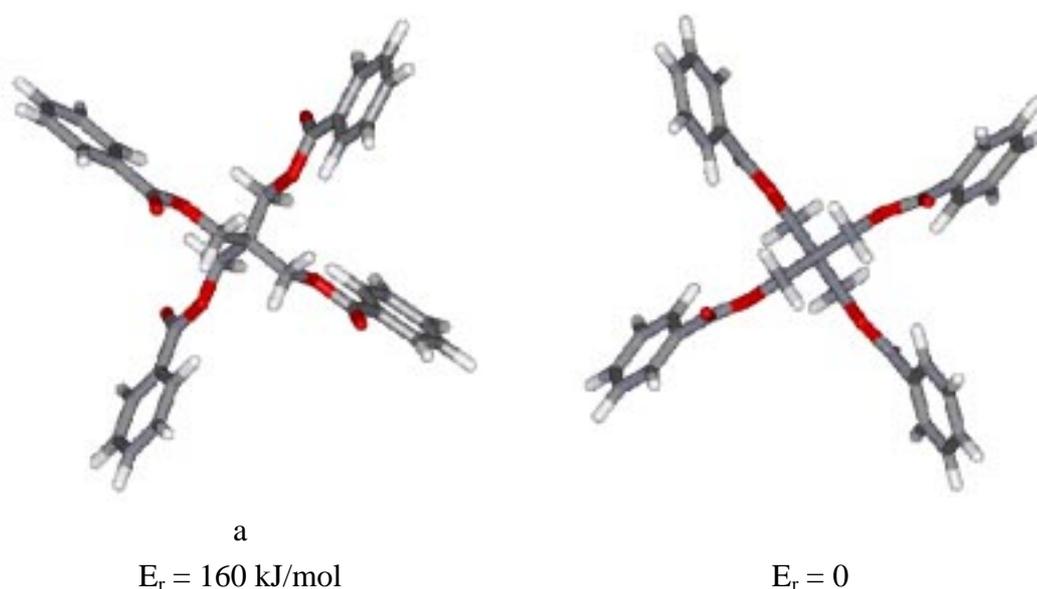
4-3b

**Abbildung 4-3: Ausgewählte Konformationen des Pentaerythritoltetrabenzoats 10d**

Während in Abbildung 4-3a eine Konformation mit tetraedrisch ausgerichteten Benzoateinheiten dargestellt ist, zeigt Abbildung 4-3b eine möglichst flache scheibenähnliche Anordnung der vier 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß selbst bei dieser Konformation keine flache Scheibe ausgebildet wird. Auffällig ist aber auch, daß durch die kovalente Verknüpfung der vier Benzoateinheiten die polaren Carboxylgruppen im Molekülzentrum eng beieinander fixiert und die lipophilen Ketten um diesen Raum verteilt sind. Das heißt, daß zwei Molekülbereiche bestehen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und damit bezüglich ihrer Polarität voneinander unterscheiden. Die polaren Zentren bzw. die lipophilen Peripherien lagern sich wegen dieses Kontrastes bevorzugt mit den analogen Bereichen benachbarter Moleküle zusammen und aggregieren über Dispersionswechselwirkungen bzw. im Molekülzentrum zusätzlich über polare Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Kräfte). Optimale Möglichkeiten zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülteilen sollten in einer annähernd flachen Konformation,

ähnlich der in Abbildung 4-3b dargestellten, vorliegen. Daher sollte diese Konformation bevorzugt sein, was bedeutet, daß sich im Zuge der Aggregation der Moleküle auch deren Konformation verändert.

Inwieweit eine solche Anordnung hinsichtlich der energetischen Verhältnisse relevant ist, war nun zu klären. Deshalb wurden unter Verwendung der semiempirischen PM3-Methode [51, 52] die Energien für verschiedene Konformationen berechnet und miteinander verglichen. Bei den Konformationsuntersuchungen wurden nur die isolierten Moleküle betrachtet. Umgebungseinflüsse, wie z.B. zwischenmolekulare Wechselwirkungen bei der Molekül-aggregation, werden nicht erfaßt. Die Berechnungen wurden am Modellsystem 1,3-Bis(benzoyloxy)-2,2-bis(benzoyloxymethyl)propan durchgeführt, um den Rechenaufwand zu verringern. Die berechneten Strukturen und erhaltenen relativen Energien ( $E_r$ ) sind in den Abbildungen 4-4 und 4-5 angegeben. Dabei wurde die Energie der optimierten Struktur 4-4b ( $E = -855$  kJ/mol) als Bezugspunkt verwendet.

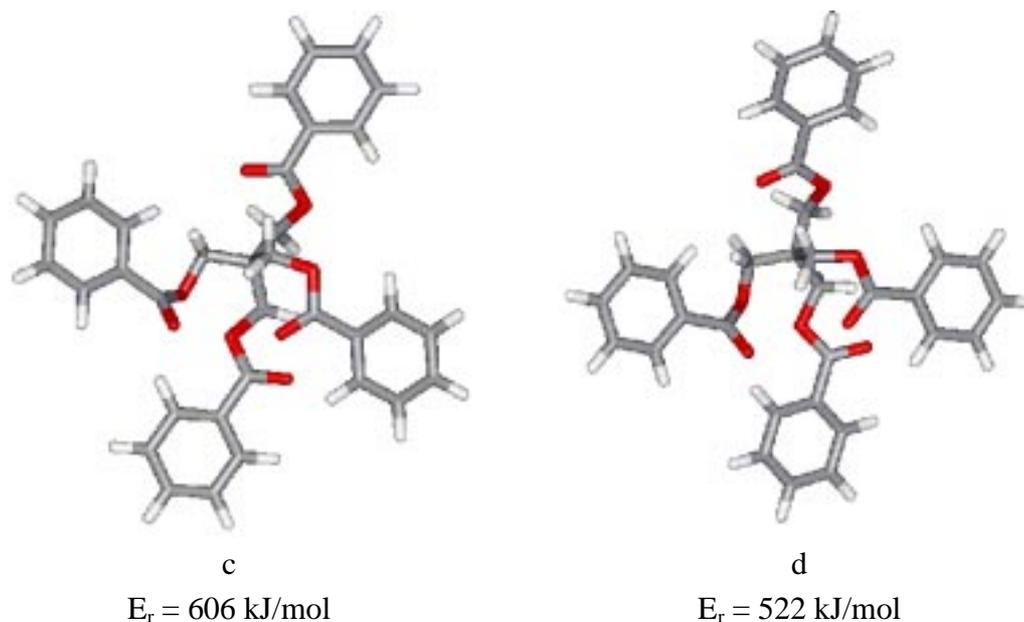


**Abbildung 4-4: All-trans Startkonformation (a) und optimierte Struktur (b) des Modellsystems**

Wie Abbildung 4-4 zeigt, führt die Optimierung gegenüber der Startstruktur zu einer deutlichen Verdrillung der jeweils an einer Kette endständigen Phenylringe. Insgesamt bewirken die konformativen Veränderungen eine deutliche Stabilisierung um 160 kJ/mol.

Ausgehend von Molekülbetrachtungen an Dreiding-Modellen sowie Molecular Modelling Untersuchungen wurden energetisch günstige Konformationen betrachtet, die eine Anordnung der Phenylringe in möglichst parallelen Ebenen erlaubt.

Die PM3-Ergebnisse von derartigen alternativen Strukturen sind in Abbildung 4-5 dargestellt.



**Abbildung 4-5: Alternative Konformationen mit möglichst parallel angeordneten Phenylringebenen des Modellsystems**

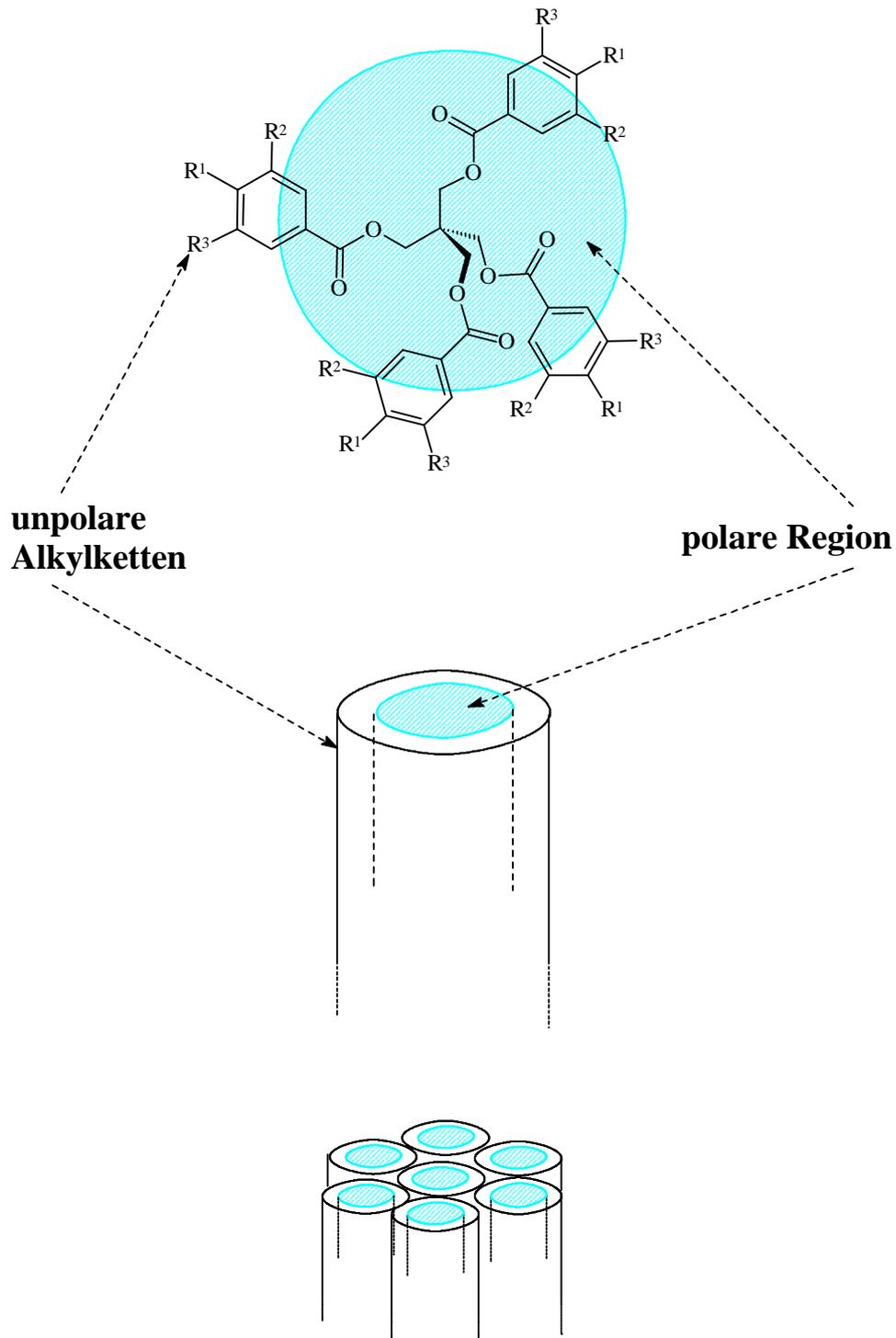
Die alternativen Konformationen (c) und (d) sind gegenüber der optimierten Struktur (b) um 606 kJ/mol bzw. 522 kJ/mol instabiler.

Wegen der Vielzahl der Freiheitsgrade im Modellsystem kann nicht ausgeschlossen werden, daß energetisch günstigere flache Konformationen möglich sind. Insgesamt zeigen die Modellberechnungen jedoch, daß derartige Konformationen für das isolierte Molekül weniger bevorzugt sein sollten. Bei der Selbstorganisation der Moleküle in einer flüssigkristallinen Phase muß folglich dieser Energiebetrag kompensiert werden.

Die Stapelung der einzelnen Moleküle erfolgt in Spalten, die wiederum in einem hexagonalen Gitter organisiert sind, in dem die beste Raumauffüllung gegeben ist. In den Zentren der Spalten sind die polaren Gruppen, umgeben von den aliphatischen Ketten, zylinderartig angeordnet. Es kommt also zur Ausbildung von getrennten polaren und apolaren Regionen, so daß Mikroseggregation als Haupttriebkraft für das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei dieser Substanzklasse betrachtet werden kann<sup>6</sup>. In Abbildung 4-6 ist das entsprechende Modell<sup>7</sup> veranschaulicht.

<sup>6</sup> Die mesogenen Eigenschaften eines Pentaerythritolderivates, das vier DOBOB-Gruppen miteinander verknüpft, werden von MALTHÉTE ausschließlich auf eine scheibenförmige Molekülgestalt zurückgeführt [53]. Separationseffekte sollten jedoch auch hier erheblich zur Ausbildung und Stabilisierung der kolumnaren Phase beitragen.

<sup>7</sup> Zur Erklärung des Auftretens von flüssigkristallinen Phasen bei offenkettigen Oligoamiden und Dendromesogenen auf Poly(propylenimin)basis wird nun ebenfalls Mikrosegmentation als Ursache diskutiert und ein ganz ähnliches Modell vorgeschlagen [24, 54]. Dabei ermöglicht bei den Oligoamiden die größere Flexibilität der verknüpfenden Einheit die Bildung verschiedener Konformationen und dadurch wird eine größere Phasenvielfalt bei dieser Substanzklasse gefunden.



**Abbildung 4-6: Modell für die Anordnung der Pentaerythritolderivate in einer hexagonal kolumnaren Phase**

Von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung und Stabilität der Mesophase ist, daß beide Molekülteile, also sowohl die polaren Zentren als auch die apolare Umgebung, effektiv mit den entsprechenden Bereichen ihrer Nachbarn in Wechselwirkung treten können. Optimale Bedingungen liegen im Falle der in 3,4-Position undecyl- bzw. dodecylsubstituierten Vertreter **10e** und **10f** vor, die von allen betrachteten Pentaerythritol-

tetrabenzoaten die höchste Mesophasenstabilität aufweisen. Offensichtlich sind die Volumeneinheiten, die die aliphatischen Ketten dieser Verbindungen beanspruchen, groß genug, daß eine Separation der unverträglichen Molekülteile voneinander erfolgen kann und der Raum um die polare Einheit effizient ausgefüllt wird, ohne dabei die Wechselwirkungen zwischen den polaren Regionen zu beeinträchtigen. Zum Verlust der mesogenen Eigenschaften kommt es, wenn die Ketten stark verkürzt oder verlängert werden. Die Ursache ist beim hexyloxysubstituierten Vetreter **10a** vermutlich darin zu suchen, daß der lipophile Molekülteil zu klein, also die Anzahl der Methylengruppen zu gering ist, daß Mikroseggregation in genügend große Domänen erfolgen kann. Im Falle des Derivates der 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **10g** verhindert wahrscheinlich die hohe Kristallisations-tendenz die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.

Wenden wir uns nun den Pentaerythritolderivaten mit vier Alkyloxyketten im Molekül zu. Beim 4-Decyloxybenzoat **11a** könnte man die Ausbildung einer smektischen Schichtstruktur vermuten, da die beiden unterschiedlichen Molekülteile (Phenylbenzoatgruppen und Alkylketten) einen vergleichbaren Querschnitt aufweisen sollten. Offensichtlich läßt aber Pentaerythritol als Zentraleinheit durch die tetraedrische Orientierung der Substituenten in dieser Substanzklasse eine Anordnung in Schichten nicht zu, sondern begünstigt eher eine kolumnare Struktur. Vier Decyloxyketten je Molekül (Verbindung **11a**) füllen offenbar das Gebiet um die polare Region nicht effizient genug aus. Auch beim kettenverlängerten Derivat **11b** blieben mesogene Eigenschaften aus.

Die drastische Vergrößerung des lipophilen Bereiches führt, wenn man die Verbindungen **12b** mit **10d** vergleicht, zu einer deutlichen Mesophasendestabilisierung. Der von zwölf Alkyloxyketten beanspruchte Raum ist offensichtlich größer, als es nötig ist, um das polare Zentrum wirkungsvoll zu umgeben. Dabei werden die intermolekularen Wechselwirkungen der polaren Gruppen gestört, was ebenfalls die Anordnung der Moleküle in Kolumnen erschwert. Bessere Bedingungen zur Mesophasenausbildung liegen im Kontaktbereich zwischen Verbindung **12b** und dem nichtmesogenen Tetrabenzoat **11a** vor. Die hexagonal kolumnare Phase von **12b** wird geringfügig stabilisiert ( $T_{cl, max} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Das Pentaerythritolderivat der 3,5-Didecyloxybenzoesäure **13** ähnelt bezüglich der Phasenumwandlungstemperaturen stark der Verbindung **12b**. Möglicherweise haben zwei Alkyloxyketten in 3,5-Position auf Grund ihrer Orientierung zueinander einen den 3,4,5-Trialkoxybenzoaten vergleichbaren Platzbedarf in der Peripherie der Moleküle. Andererseits ist es aber ein öfter beobachtetes Phänomen, daß 3,5-Dialkoxybenzoate durch eine geringere Mesophasenstabilität gekennzeichnet sind als die analogen Derivate der 3,4-Dialkoxybenzoesäuren [50b, 55].

Es konnte herausgearbeitet werden, daß für das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei dieser Substanzklasse Raumausfüllungs- und geometrischen Aspekten zwar eine große Bedeutung zukommt, aber die Haupttriebkraft Mikroseggregation ist [56].

Diesbezüglich besteht eine Analogie zu Blockcopolymeren [57]. Die chemischen und strukturellen Unterschiede der einzelnen Polymerblöcke führen zu deren Unverträglichkeit.

Dies hat zur Folge, daß die verschiedenen Blöcke eine starke Tendenz aufweisen, getrennte Domänen auszubilden. Da die Polymerblöcke aber kovalent miteinander verknüpft sind, wird dies makroskopisch nicht sichtbar. Es entstehen vielmehr Bereiche, in denen jeweils ein Polymerblock stark angereichert ist. Die Separation in Mikrodomänen wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Betrachtet man ein AB-Diblock-Copolymer so ist die Größe der Blöcke A und B, das heißt, die Anzahl der im Polymer enthaltenen Einheiten der Monomere A und B ( $N = N_A + N_B$ ) von Bedeutung. Auch der Grad der Inkompatibilität der Blöcke ist ein entscheidender Faktor und kann mit dem FLORY-HUGGINS-Parameter  $\chi_{AB}$  beschrieben werden. Dieser kann nach folgender Gleichung ermittelt werden,

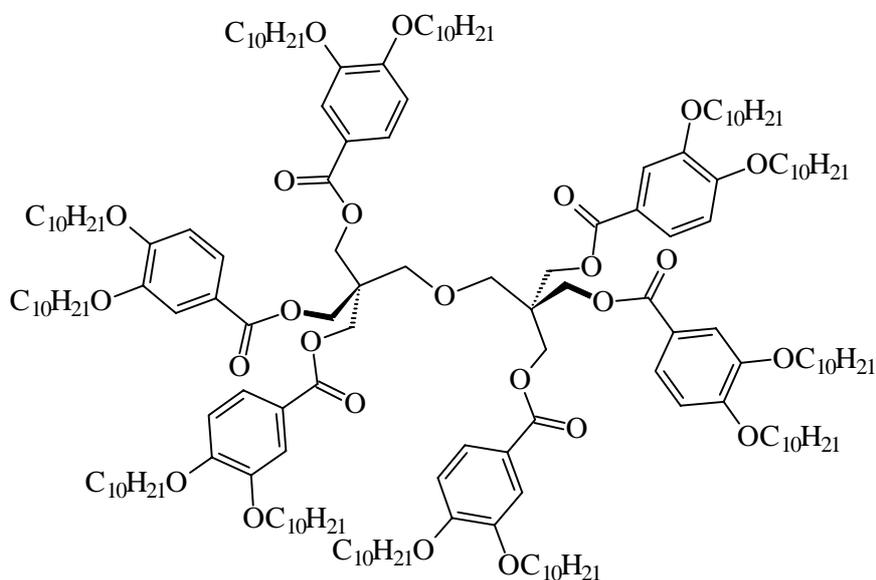
$$\chi_{AB} = V_R(\delta_A - \delta_B)^2/RT$$

wobei  $\delta_A$  und  $\delta_B$  die Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND und  $V_R$  ein Referenzvolumen darstellen [58, 59]. Da  $\chi_{AB}$  von der Temperatur abhängt, ist auch die Mikro-segregation temperaturabhängig. Das von den einzelnen Polymerblöcken eingenommene Volumen bestimmt die Gestalt der ausgebildeten Grenzfläche und damit die Morphologie der segregierten Bereiche.

Wenn man die untersuchten Pentaerythritolderivate als niedermolekulare sternförmige Block-Verbindungen betrachtet, sollte ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe der Klärpunkte, als Maß für die Stabilität der Mesophasen, und der Anzahl der in den einzelnen Blöcken miteinander verbundenen Gruppen und dem Grad ihrer Unverträglichkeit zueinander bestehen. Deshalb wurden zunächst die Anzahl der miteinander verknüpften Phenylbenzoateinheiten variiert und anschließend die Polarität der zentralen Verknüpfungseinheit verändert.

### 4.3 Einfluß der Größe der inkompatiblen Molekülbereiche

Die Abhängigkeit der Mesophasenstabilität von der Größe und Anzahl der Alkylketten wurde in der Reihe der Tetrabenzoate des Pentaerythritols schon untersucht. Wie vorher näher erläutert wurde, weisen die 3,4-Dialkoxybenzoate ein optimales Substitutionsmuster für die Ausfüllung des Raumes um die polare Region auf. Um den Einfluß der Anzahl der Wiederholungseinheiten auf die Mesophasenstabilität näher zu untersuchen, wird im Folgenden die Anzahl der miteinander verknüpften Benzoateinheiten variiert. Dipentaerythritol (Bis[3-hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propyl]ether) ist strukturell eng mit der bisherigen zentralen Struktureinheit verwandt und verfügt über sechs Hydroxygruppen, die mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43] verestert wurden.



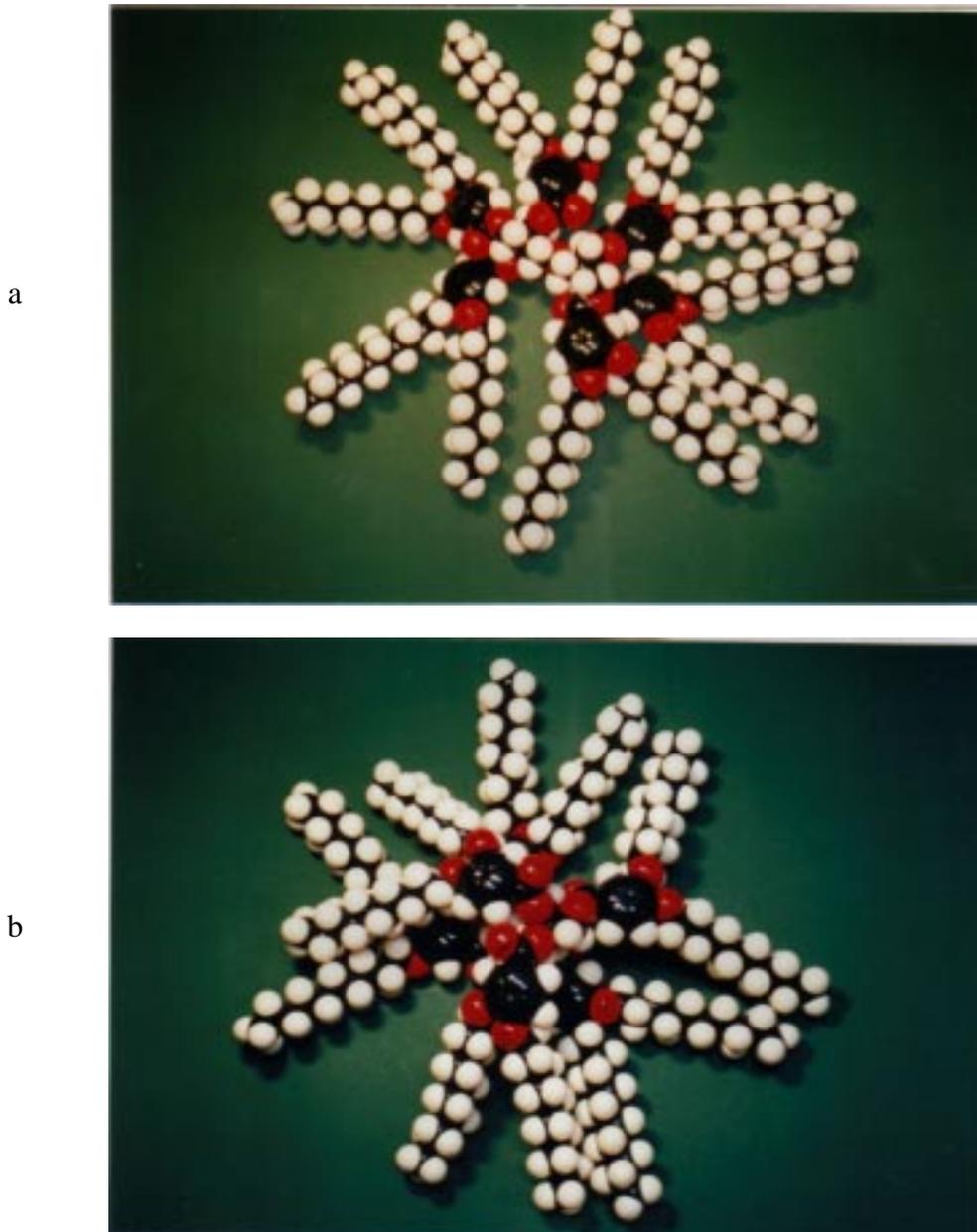
14 cr ? Col<sub>h</sub> 79 is

Abbildung 4-7: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Dipentaerythritolderivates 14

Unter dem Mikroskop kann man zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachten, wie sich beim Abkühlen der isotropen Schmelze von **14** unterhalb 79 °C eine sphärolithische Textur entwickelt. Dies deutet darauf hin, daß auch hier eine kolumnare Mesophase vorliegen sollte. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen diese Annahme. Es wurde ein diffuser Reflex im Weitwinkelbereich gefunden. Der Kleinwinkelbereich ist nur durch zwei nichtequidistante Reflexe charakterisiert. Untersuchungen an Kontaktpräparaten zeigten, daß die flüssigkristalline Phase des Hexabenzoats **14** über den gesamten Konzentrationsbereich mit der Col<sub>h</sub>-Phase von Verbindung **10d** mischbar ist. Dies erlaubt die Zuordnung der Mesophase von Hexaester **14** zum hexagonal kolumnaren Phasentyp<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

Wie ordnen sich diese Moleküle nun in den Kolumnen an? In Abbildung 4-8 sind zwei denkbare Vorzugskonformationen dargestellt.



**Abbildung 4-8: Zwei mögliche Konformationen des Dipentaerythritolderivates 14**

Abbildung 4-8a zeigt eine relativ flache Anordnung, bei der die Alkylketten das polare Zentrum umgeben. Eine andere Möglichkeit ist in Abbildung 4-8b dargestellt. Hier sind die beiden Tris-1,1,1-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)ethaneinheiten, die durch ein Ethersauerstoffatom verbrückt sind, übereinander angeordnet. Bei dieser Konformation kann eine gewisse Ähnlichkeit zu den als Diaboloverbindungen bezeichneten Mesogenen festgestellt werden [19]. Auf Grund der beobachteten Textur und der durchgeführten Mischbarkeitsuntersuchungen kann vom Vorliegen einer  $Col_h$ -Phase ausgegangen werden. Der

hexagonale Gitterparameter wurde unter Berücksichtigung der gefundenen Kleinwinkelreflexe mit  $a_{\text{hex}} = 3.3$  nm berechnet und stimmt mit dem Wert für Verbindung **10d** überein. Da der hexagonale Gitterparameter direkt mit dem Durchmesser der Kolumnen zusammenhängt, und für die flache Anordnung größere Werte zu erwarten sind, halten wir die in Abbildung 4-8b gezeigte Anordnung für die wahrscheinlichere.

Im Vergleich zum Pentaerythritolderivat **10d** wurde eine Erhöhung des Klärpunktes um ca. 30 K erzielt. Diese deutliche Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase sollte zu einem wesentlichen Teil aus der Vergrößerung der Anzahl der miteinander verknüpften Segmente resultieren<sup>9</sup>. Diese Ergebnisse unterstützen die These von der Analogie zwischen den bisher betrachteten Pentaerythritolderivaten und Block-Copolymeren. Da bei letzteren auch der Grad der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke für die Mikroseggregation von Bedeutung ist, wird in nachfolgenden Kapiteln diskutiert, ob dies auch auf das von uns untersuchte System übertragen werden kann.

---

<sup>9</sup> Eine Erhöhung der Klärtemperaturen wurde auch bei einer Vergrößerung der Anzahl der 3,4-Didecyl-oxybenzoateinheiten mit einer "linearen" Verknüpfungstopologie beobachtet (siehe Kapitel 5).

## 4.4 Einfluß des intramolekularen Polaritätskontrastes

### 4.4.1 Erhöhung der Polarität im Molekülzentrum

Eine Erhöhung der Polarität im Zentrum der Moleküle sollte demzufolge eine Verstärkung der intermolekularen polaren Wechselwirkungen und eine Vergrößerung des intramolekularen Polaritätskontrastes nach sich ziehen. Beide Effekte sollten die Tendenz zur Bildung getrennter Mikrodomänen erhöhen und somit zu einer Stabilisierung der ausgebildeten flüssigkristallinen Phase führen. Der Einbau von Amidgruppen eröffnet eine Möglichkeit, die Gültigkeit dieser Annahme zu prüfen.

Die Darstellung von Verbindung **18**, bei der formal eine Estergruppe der Verbindung **10d** durch eine Carbonsäureamidgruppe ersetzt wurde, veranschaulicht Schema 4-3. 5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester [60] wird mittels Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  [61] in wasserfreiem Diethylether zum entsprechenden Aminoalkohol **15** umgesetzt. Die anschließende Acylierung zu Verbindung **16** erfolgt mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung der Pentaerythritoltetrabenzoate **10-14**. Das Acetal **16** wird im System Ethanol/PPTS gespalten und das so erhaltene Diol **17** wieder mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure zu Verbindung **18** verestert.

Bei Verbindung **19** ist die Amidgruppe nicht durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe vom zentralen Kohlenstoffatom getrennt, sondern direkt daran fixiert. Tris(hydroxymethyl)aminomethan ist kommerziell erhältlich und wurde ebenfalls nach der „Carbodiimidmethode“ [43] mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure acyliert.

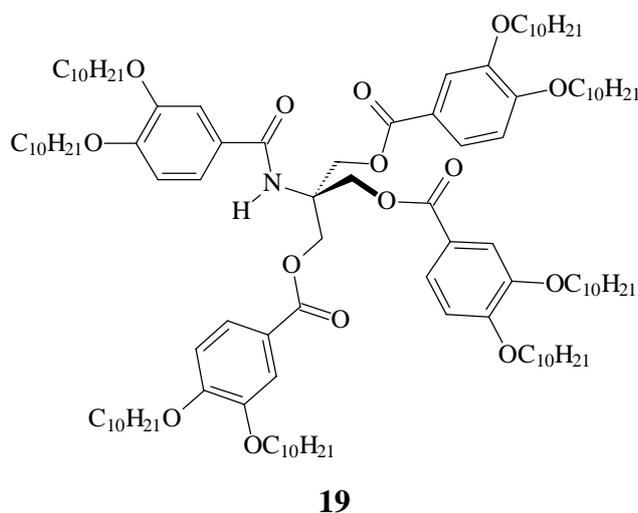
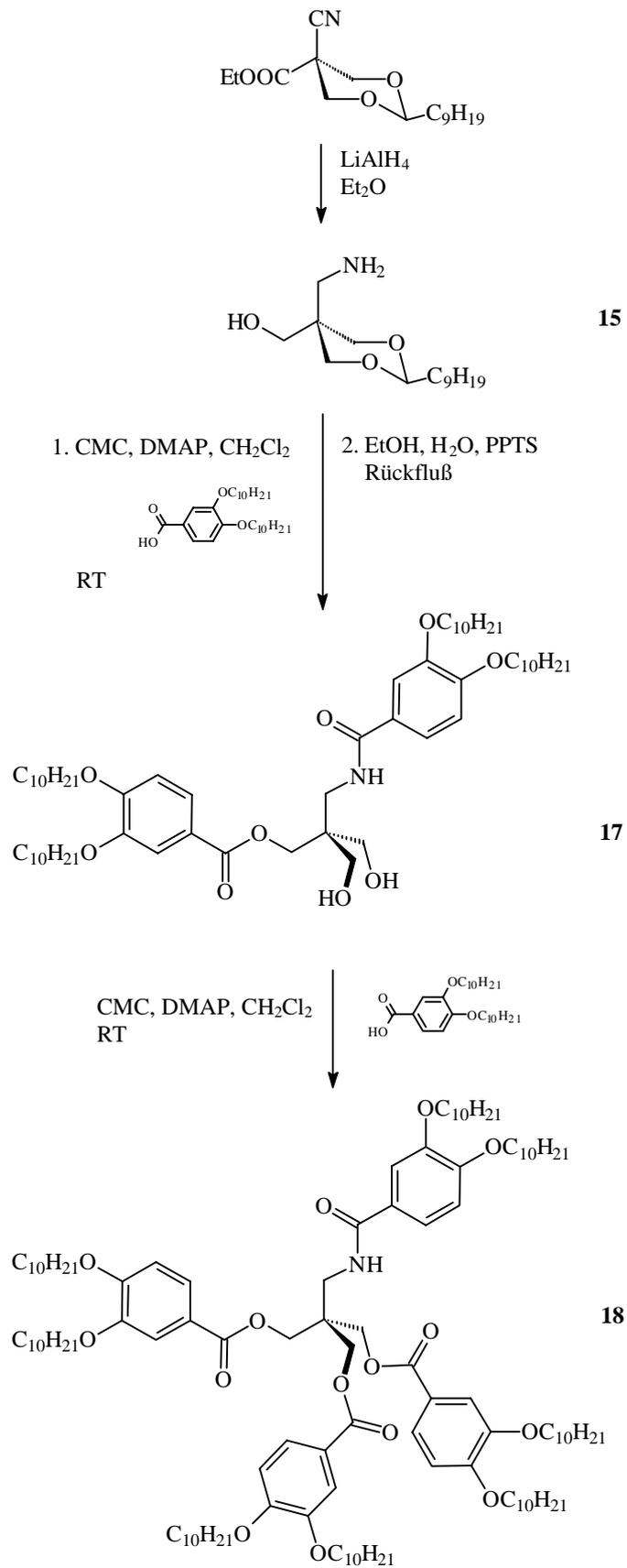


Abbildung 4-9: Struktur des Amids **19**

Schema 4-3: Synthese des Amids **18**

In Tabelle 4-3 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Amide **18** und **19** denen des Pentaerythritoltetraesters **10d** gegenübergestellt.

**Tabelle 4-3: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) des Pentaerythritoltetraesters 10d und der Amide 18 und 19, in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).**

Nr.	cr	Col <sub>h</sub>	is
<b>10d</b>	• 54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
<b>18</b>	• ?	• 72 [5.9]	•
<b>19</b>	• 47 <sup>10</sup> [29.5]	• 66 [7.6]	•

Die Verbindungen **18** und **19**, die jeweils eine Amidgruppe im Molekül enthalten, besitzen beide flüssigkristalline Eigenschaften. Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnte für **18** und **19** die gleiche Textur wie beim Pentaerythritolderivat **10d** beobachtet werden. Dies läßt vermuten, daß die vorliegenden Mesophasen auch vom kolumnaren Typ sind. Röntgenbeugungsexperimente ergaben folgendes Bild: Während ein diffuser Halo für beide Verbindungen im Weitwinkelbereich gefunden wurde, unterscheiden sich die Ergebnisse der Auswertung des Kleinwinkelbereiches. Für das Amid **18** konnten zwei Reflexe und für Substanz **19** sogar nur ein Reflex gefunden werden, wobei bei beiden Verbindungen der generell intensitätsschwache  $\sqrt{3}$ -Reflex fehlt. Wenn man jedoch annimmt, daß es sich um eine Col<sub>h</sub>-Phase handelt und anhand des (100)-Reflexes die hexagonalen Gitterparameter berechnet, so ergibt sich für die Verbindung **18** ein Wert von  $a_{\text{hex}} = 3.3$  nm und für Derivat **19** ein Wert von  $a_{\text{hex}} = 3.2$  nm bei 25 °C. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit dem Gitterparameter, der röntgenographisch eindeutig als hexagonal kolumnar bestimmten Mesophase des Tetrabenzoates **10d** ( $a_{\text{hex}} = 3.3$  nm). Diese Ergebnisse sind als ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein einer Col<sub>h</sub>-Phase zu werten. Die endgültige Bestimmung der flüssigkristallinen Phasen der Amide **18** und **19** als hexagonal kolumnare Phasen basiert auf der Grundlage der unbegrenzten Mischbarkeit mit der bereits so charakterisierten Mesophase der Verbindung **10d**<sup>11</sup>.

Die Verbindungen **18** und **19** weisen gegenüber der Vergleichssubstanz **10d** eine erhöhte Mesophasenstabilität auf. Dies drückt sich in den um ca. 20 K gestiegenen Klärtemperatu-

<sup>10</sup> Es traten mehrere Fest-Fest-Umwandlungen auf. Als Schmelztemperatur ist die höchste Umwandlung angegeben und in der Schmelzenthalpie sind alle Umwandlungen enthalten.

<sup>11</sup> Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

ren aus. Verbindung **19** zeigt im Gegensatz zum Tetraester **10d** sogar enantiotropes Phasenverhalten. Bei Amid **18** konnte bisher keine Kristallisation beobachtet werden.

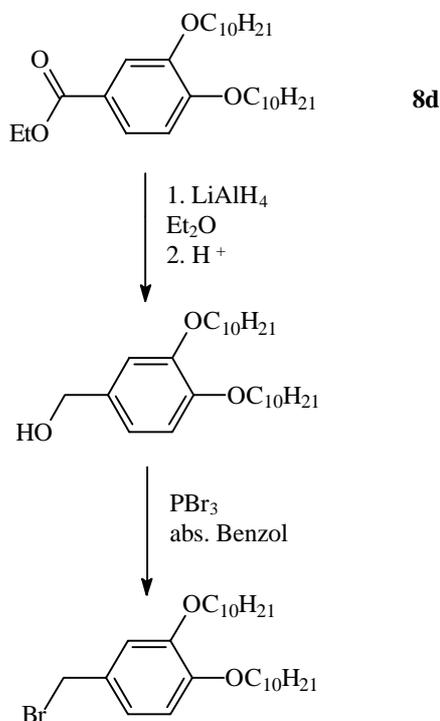
Durch diese Ergebnisse konnte die Annahme, daß die Erhöhung des intramolekularen Polaritätskontrastes die Mesophasenstabilität erhöht, bestätigt werden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich zur Stabilisierung der Mesophase beitragen sollten. Vorstellbar ist, daß die H-Brücken die polaren Zentren benachbarter Moleküle wie eine Art Polymerrückgrat verknüpfen.

#### 4.4.2 Verringerung der Polarität des Molekülzentrums

Es stellte sich nun die Frage, ob Strukturvariationen, die die Polarität des Molekülzentrums erniedrigen, eine geringere Stabilität der flüssigkristallinen Phase oder gar den Verlust der mesogenen Eigenschaften bewirken. Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, sollten Pentaerythritolderivate dargestellt werden, bei denen formal die Carboxylgruppen eines Tetraesters schrittweise durch die weniger polaren  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen ersetzt werden.

##### 4.4.2.1 Synthese der Pentaerythritoether **21**, **24**, **25** und **27**

Schema 4-4 veranschaulicht die Darstellung des für die Synthese der Ether **21**, **25** und **27** benötigten Benzylbromids.



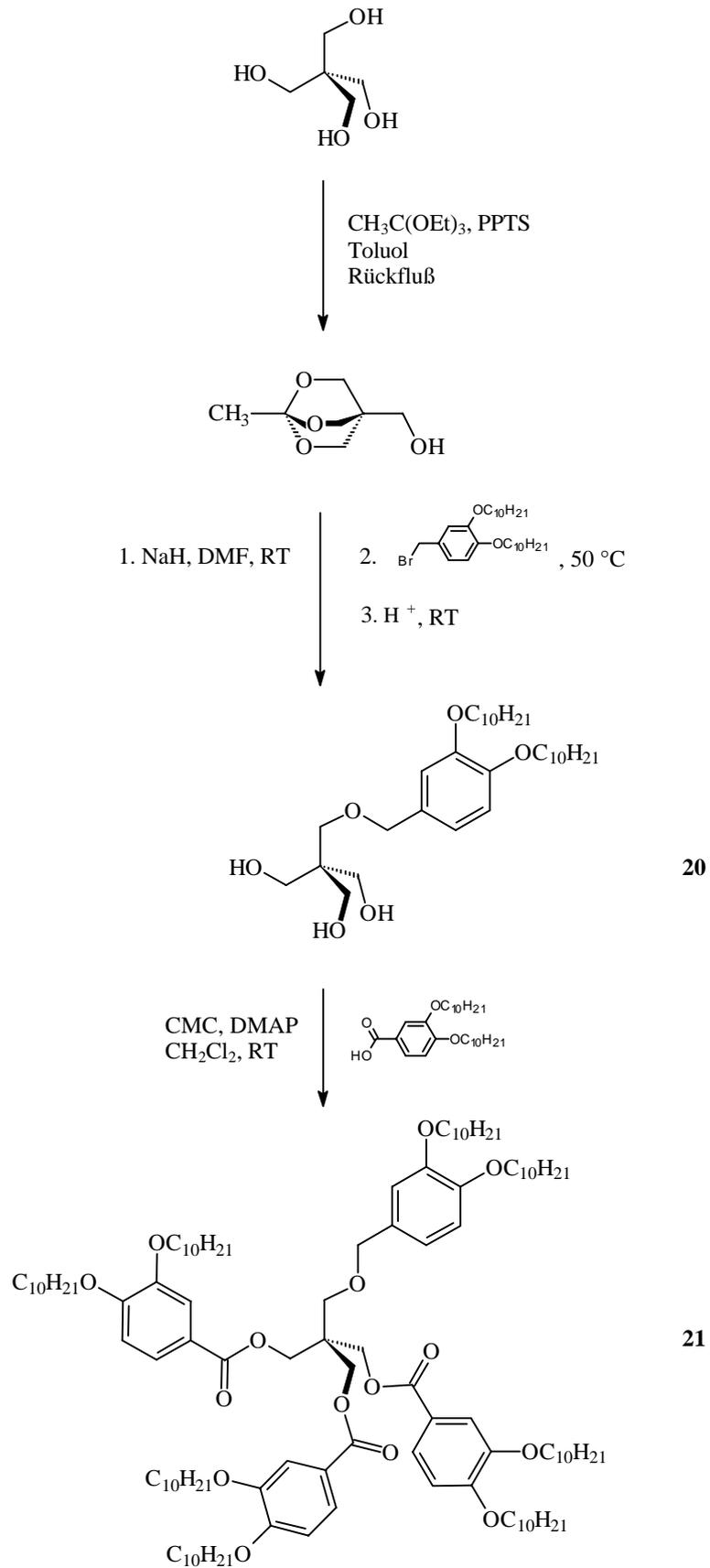
Schema 4-4: Synthese des 3,4-Didecyloxybenzylbromids

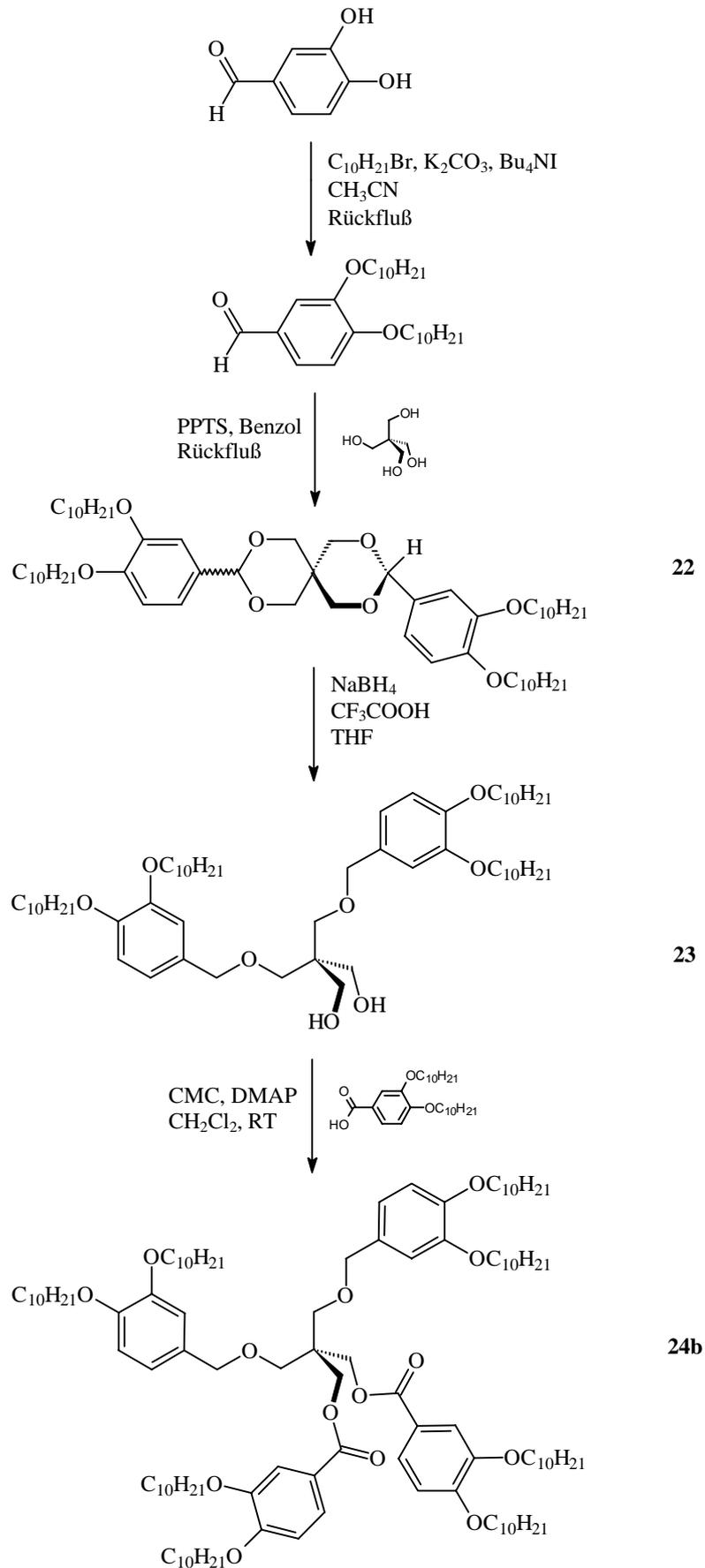
Ester **8d** wird mittels  $\text{LiAlH}_4$  in wasserfreiem Diethylether zum Benzylalkohol reduziert [61]. Dessen Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$  in wasserfreiem Benzol [62] führt zum Benzylbromid, das auf Grund seiner Instabilität sofort weiter umgesetzt wird.

Die Synthese von Verbindung **21**, bei der formal eine COO-Gruppe des Pentaerythritoltetraesters **10d** durch eine Oxymethylengruppe ausgetauscht ist, zeigt Schema 4-5. Durch Umsetzung von Pentaerythritol mit Orthoessigsäuretriethylester werden drei Hydroxygruppen des Tetrols selektiv geschützt [63]. Die Veretherung des Orthoesters mit 1,4-Äquivalenten frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid wird in Gegenwart von NaH in wasserfreiem, frisch destilliertem DMF durchgeführt [64]. Durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure wird die Schutzgruppe abgespalten und man gelangt in 8%iger Ausbeute zum Triol **20**. Das gewünschte Produkt **21** erhält man nach Veresterung von **20** mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43] in 37%iger Ausbeute.

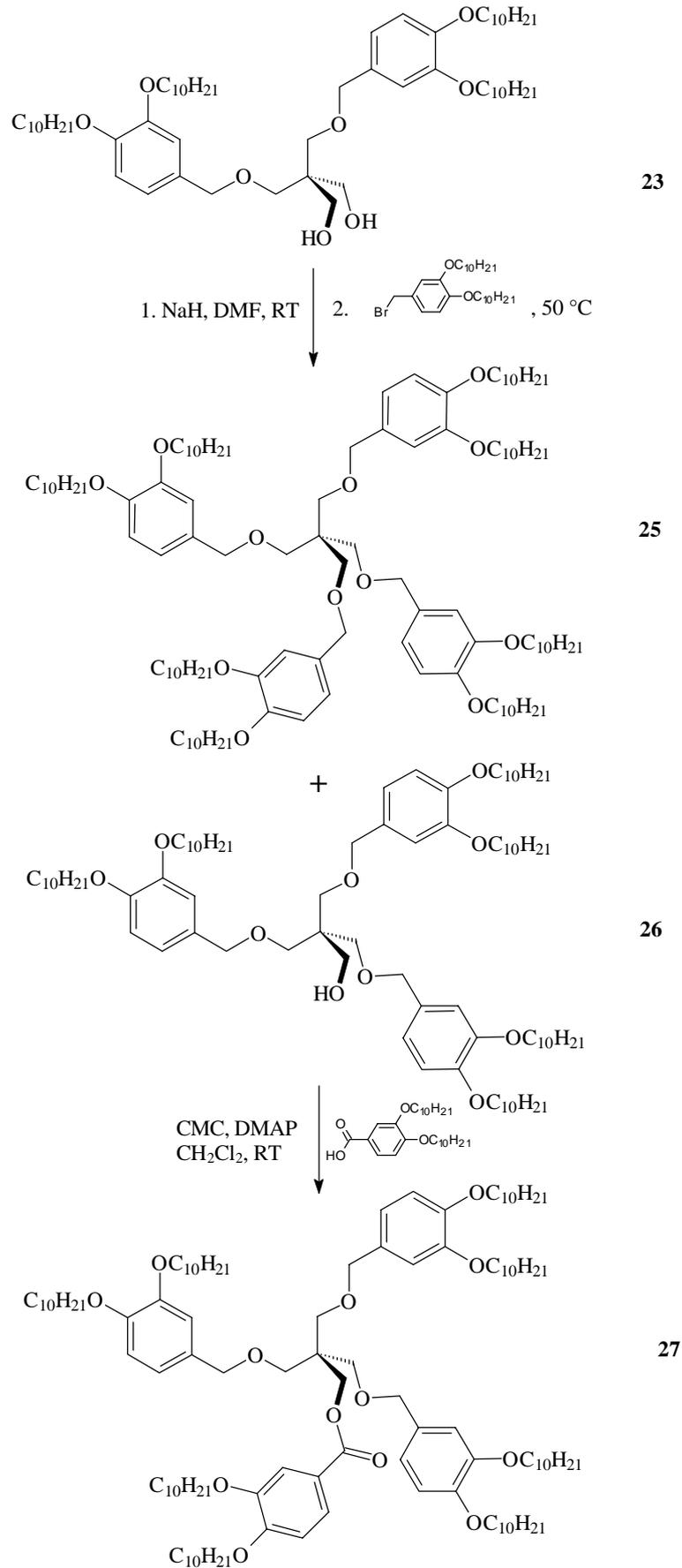
Für die Darstellung des Pentaerythritolderivates **24b**, das nur noch zwei Carboxylgruppen und dafür aber zwei Ethergruppen im Molekül enthält, wählten wir eine andere Synthesestrategie, die in Schema 4-6 abgebildet ist. 3,4-Dihydroxybenzaldehyd wird mit 1-Bromdecan unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Bu}_4\text{NI}$  in wasserfreiem Acetonitril verethert. Die Acetalisierung dieses substituierten Benzaldehyds mit Pentaerythritol gelingt in Gegenwart von Pyridinium-4-toluolsulfonat in Benzol, wobei das Reaktionswasser azeotrop entfernt wird [65]. Aus der Literatur ist die reduktive Spaltung von Pentaerythritoldiacetalen zu den entsprechenden Diethern mit  $\text{LiAlH}_4$ /Bortrifluoridetherat in Diethylether bekannt [66]. Diese Reaktionsbedingungen erwiesen sich bei unserem System als ungünstig. Es wurde ein komplexes Stoffgemisch erhalten, das nicht vollständig analysiert werden konnte. Das gewünschte Diol **23** konnte bei vollständigem Umsatz des Spiroacetals **22** nur in Ausbeuten unter 5 % isoliert werden. Erfolgreicher ließ sich das System  $\text{NaBH}_4$ /Trifluoressigsäure/THF anwenden [67]. Bei Raumtemperatur wird in 79%iger Ausbeute das Spiroacetal **22** reduktiv zum Diol **23** gespalten. Die Veresterung der zwei freien OH-Gruppen mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach oben genannter Methode führt zum Zielprodukt **24b**.

Auch die Pentaerythritolderivate, bei denen drei bzw. alle vier Carboxylgruppen des Pentaerythritoltetraesters **10d** ersetzt wurden, sind synthetisch zugänglich (siehe Schema 4-7). Ausgangspunkt der Synthese ist dabei das bei der Darstellung von Verbindung **24b** als Zwischenprodukt anfallende Diol **23**. Dieses wird mit drei Äquivalenten des entsprechenden Benzylbromids (Schema 4-4) in Gegenwart von NaH in DMF verethert. Nach mehrfachen chromatographischen Trennungen können in 5%iger Ausbeute der Tetraether **25** und zu 24% Alkohol **26** isoliert werden. Letztgenannte Verbindung wird wieder nach der „Carbodiimidmethode“ [43] mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure zum Pentaerythritolderivat **27** verestert.

Schema 4-5: Synthese des Pentaerythritolethers **21**



**Schema 4-6: Synthese des Pentaerythritoldiethers 24b**



Schema 4-7: Synthese der Pentaerythritolether 25 und 27

#### 4.4.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften der Pentaerythritolether **21**, **24**, **25** und **27**

Die vier Pentaerythritolderivate **21**, **24b**, **25** und **27** mit unterschiedlichem Anteil an Ether- und Carboxylgruppen zeigen ausnahmslos flüssigkristalline Eigenschaften. Auf die Existenz kolumnarer Mesophasen lassen die gut ausgebildeten sphärolithischen Texturen aller Pentaerythritolether schließen.



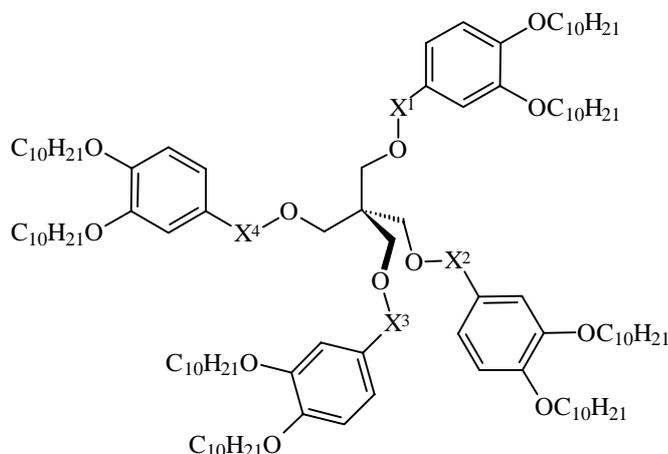
Abbildung 4-10: Textur des Pentaerythritolethers **21** bei 20 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindungen **21** und **24b** belegen diese Annahme. Für beide Substanzen treten bei kleineren Winkeln drei scharfe Reflexe auf, die im Verhältnis  $1 : \sqrt{3} : 2$  stehen. Im Weitwinkelbereich findet sich ein diffuser Reflex. Die Röntgenstreubilder zeigen damit die charakteristischen Merkmale einer hexagonal kolumnaren Mesophase. Der hexagonale Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  beträgt bei 25 °C für Verbindung **21** 3.4 nm und für Ether **24b** 3.5 nm. Die Zuordnung des Mesophasentyps der Pentaerythritolderivate **25** und **27** zum hexagonal kolumnaren Phasentyp erfolgte auf Grund der ausgebildeten Textur und der Tatsache, daß beide flüssigkristalline Phasen durch eine vollständige Mischbarkeit mit der  $\text{Col}_h$ -Phase des Tetraesters **10d** gekennzeichnet sind<sup>12</sup>. Die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **21**, **24b**, **25** und **27** sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt und zum besseren Vergleich mit denen des Pentaerythritoltetra-benzoats **10d** gegenübergestellt.

---

<sup>12</sup> Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

**Tabelle 4-4: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Pentaerythritolether 21, 24b, 25 und 27 und Tetrabenzoat 10d; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate 10 K/min)**



Verb.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	cr	Col <sub>h</sub>	is
<b>10d</b>	CO	CO	CO	CO	• [102.3]	(• [5.4])	•
<b>21</b>	CO	CO	CO	CH <sub>2</sub>	• [10.6]	• [5.1]	•
<b>24b</b>	CO	CO	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	• [34.5]	• [5.0]	•
<b>27</b>	CO	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	• [59.7]	• [6.1]	•
<b>25</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	• [54.1]	• [6.8]	•

Alle Pentaerythritolether bilden den gleichen Mesophasentyp aus. Es treten aber Abstufungen hinsichtlich der Stabilität der flüssigkristallinen Phasen auf. Verbindung **21**, die eine Oxymethylengruppe im Molekül enthält, besitzt mit 32 °C im Vergleich zum Tetraester **10d** einen um 15 K niedrigeren Klärpunkt. Der Ersatz einer Carboxylgruppe führt also zu einer deutlichen Mesophasendestabilisierung. Dieser Trend setzt sich beim Einbau einer weiteren Oxymethylengruppe anstelle einer Estergruppe fort. Es muß aber festgestellt werden, daß der Effekt nun weniger stark ausgeprägt ist, da Ether **24b** schon bei 24 °C von der hexagonal kolumnaren Phase in die isotrope Schmelze übergeht. Fast identische Klärpunkte mit Verbindung **24b** weisen die Pentaerythritolderivate **27** und **25**, bei denen drei bzw. alle vier Carboxylgruppen ersetzt sind, auf. Die Schmelzpunkte aller vier Ether können kaum

unterkühlt werden und liegen deutlich unter dem der Vergleichssubstanz **10d**. So wird bei allen Ethern enantiotropes Phasenverhalten beobachtet.

In Übereinstimmung mit dem von uns vorgeschlagenen Modell der Mikrosegregation wurde durch den Ersatz der Carboxylgruppen durch CH<sub>2</sub>O-Gruppen, der mit einer Verringerung des Polaritätskontrastes einhergeht, eine Destabilisierung der Col<sub>h</sub>-Phase erzielt. Daraus geht auch hervor, daß die polaren COO-Gruppen kein notwendiges Strukturmerkmal für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei dieser Verbindungsklasse sind. Dies bedeutet einerseits, daß die chemischen und strukturellen Unterschiede der beiden Molekülteile auch ohne diese Gruppen ausreichen, damit die Separation der einzelnen Molekülbereiche, die hauptsächlich für das Entstehen der mesogenen Eigenschaften verantwortlich ist, einsetzen kann. Andererseits sind die intermolekularen Wechselwirkungen, die von den Oxymethylengruppen ausgehen, vergleichsweise schwach, aber trotzdem findet die Aggregation der Molekülzentren in Zylindern statt. Dies macht deutlich, daß der polare Molekülbereich nicht nur von den Carboxylgruppen und den Oxymethylengruppen gebildet wird, sondern daß auch die aromatischen Ringe und die daran fixierten Ethersauerstoffatome dazu gerechnet werden müssen und wesentlich zu den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beitragen.

Während in der Peripherie nur Dispersionskräfte zwischen den Alkylketten zu finden sind, treten im Molekülzentrum zusätzlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf. Beide Teile leisten jeweils einen gewissen Betrag zur Kohäsionsenergie  $E_{\text{coh}}$  des gesamten Moleküls. Der Löslichkeitsparameter  $\delta_t$  hängt direkt von der Kohäsionsenergie ab und ist wie folgt definiert [68]:

$$\delta_t = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$$

Dabei stellt  $E_{\text{coh}}/V$  die Dichte der Kohäsionsenergie dar. Die Anteile des Löslichkeitsparameters  $\delta_t$ , die aus den Dispersions- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und aus Wasserstoffbrückenbindungen resultieren, werden mit  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  und  $\delta_h$  bezeichnet. Zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter und damit zur Abschätzung der Kohäsionsenergie von Verbindungen wurden verschiedene Methoden entwickelt [68]. Wir haben für die Zentraleinheiten der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **25**, **27** und das Tetrabenzoat **10d** die Löslichkeitsparameter nach HOY [69] abgeschätzt und in diese Betrachtung das Amid **18** mit einbezogen. Da die 3,4-Didecyloxyphenylgruppen in all diesen Verbindungen gleichermaßen enthalten sind, sollte der Beitrag dieser Einheiten konstant sein und kann bei diesem Vergleich vernachlässigt werden.

Der höchste Wert für  $\delta_p$  wird für die Zentraleinheit des Amids **18** gefunden. Die Beträge der anderen zentralen Verknüpfungselemente nehmen über die C(CH<sub>2</sub>OOC-)<sub>4</sub>-Gruppe mit zunehmender Anzahl der Oxymethyleneinheiten stetig ab. In eben dieser Richtung sinkt auch die Stabilität der hexagonal kolumnaren Phasen.

**Tabelle 4-5: Vergleich der Anteile des Löslichkeitsparameters  $\delta_t$  aus den Dipol-Dipol- ( $\delta_p$ ), den Dispersionswechselwirkungen ( $\delta_d$ ) und Wasserstoffbrückenbindungen ( $\delta_h$ ) der Zentraleinheiten der Verbindungen 10d, 18, 21, 24b, 25, und 27 nach HOY ( $J^{0.5}/cm^{1.5}$ )**

Verb.	Zentraleinheit	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_d$
<b>18</b>	-CONHCH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OOC-) <sub>3</sub>	15.3	16.6	14.1
<b>10d</b>	C(CH <sub>2</sub> OOC-) <sub>4</sub>	14.4	-	13.2
<b>21</b>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OOC-) <sub>3</sub>	13.2	-	12.6
<b>24b</b>	(-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OOC-) <sub>2</sub>	12.1	-	14.3
<b>27</b>	(-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OOC-	10.8	-	15.0
<b>25</b>	C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> -) <sub>4</sub>	9.1	-	15.3

Bisher wurde nur betrachtet, wie durch den Austausch der COO-Gruppen durch Oxymethylengruppen bzw. CONH-Gruppen die Polarität des Molekülzentrums variiert wird und damit die Tendenz zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen. Aber natürlich werden durch diese Strukturvariationen auch andere Molekülparameter verändert, wie z.B. Bindungslängen, Bindungswinkel und Rotationsbarrieren, und daraus resultieren Veränderungen der Stabilität von Molekülkonformationen und der Flexibilität der Moleküle speziell im Bereich der Zentraleinheit. So ist eine als Verknüpfungselement zwischen den substituierten aromatischen Ringen und der Zentraleinheit fungierende Carboxylgruppe starrer als eine CH<sub>2</sub>O-Gruppe, d. h., eine Rotation um die C-O-Bindung sollte auf Grund der Konjugation eingeschränkt sein. Wenn man die im Kapitel 4.4.1 verwendeten Gruppen in diese Überlegungen mit einbezieht, so sollte in dieser Reihenfolge CONH < CONHCH<sub>2</sub> < COOCH<sub>2</sub> < CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> die Flexibilität der Verknüpfungseinheiten ansteigen. Das bedeutet, daß in dieser Abfolge eine flache Anordnung der vier 3,4-Didecyloxyphenylgruppen zunehmend besser zu realisieren sein sollte. Da in einer annähernd "flachen" Konformation die besten Möglichkeiten zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen bestehen und die Selbstorganisation in Kolonnen durch diese Gestalt erleichtert wird, sollte demnach der Tetraether **25** eigentlich die höchste Stabilität der flüssigkristallinen Phase aufweisen. Da der mesophasenstabilisierende Effekt des Polaritätskontrastes in genau der entgegengesetzten Richtung ansteigt, stehen beide Effekte miteinander in Konkurrenz<sup>13</sup>. Offensichtlich

<sup>13</sup> Konformative Effekte und Mikroseggregationseffekte können auch bei alkylierten und acylierten Azamakrocyclen diskutiert werden. Die alkylierten Azamakrocyclen [70, 71] sind nicht mesogen. Demgegenüber können acylierte Vertreter [72] kolumnare Mesophasen ausbilden. Diese Strukturvariation führt sowohl zu einer Versteifung des Moleküls als auch zu einer Erhöhung des intramolekularen Polaritätskontrastes, das heißt, beide Effekte wirken in die gleiche Richtung und begünstigen die Mesophasenausbildung. Hier kann nicht entschieden werden, ob die Molekülversteifung unter Ausbildung einer scheibenförmigen Molekülgestalt oder die verstärkte Mikroseggregation Hauptursache für deren Mesogenität ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen deutlich die Bedeutung der Mikroseggregation für das Auftreten und die Stabilität einer Mesophasen.

überwiegt aber der Einfluß des intramolekularen Polaritätskontrasts.

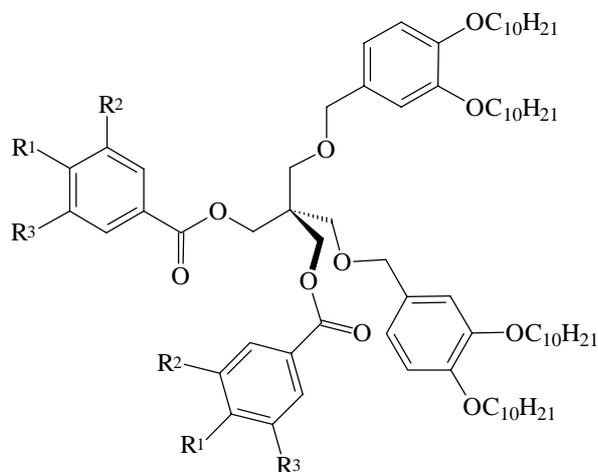
Eine Folge des konkurrierenden Einflusses von Polaritätskontrast und Flexibilität könnte auch die ungleichmäßige Abstufung der Mesophasenstabilität in der Reihe der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **27** und **25** sein. Wurde zunächst eine deutliche Erniedrigung des Klärpunktes durch den Ersatz einer COO-Gruppe durch eine Oxymethylengruppe gefunden, setzt der weitere Austausch der Gruppen diesen mesophasendestabilisierenden Trend nicht in diesem Ausmaß fort. Vielmehr scheinen sich die Klärpunkte einem Grenzwert bei ca. 20 °C zu nähern. Wahrscheinlich wird der destabilisierende Einfluß des verminderten Polaritätskontrasts durch günstigere Möglichkeiten zur Molekülanordnung kompensiert.

#### 4.4.2.3 Variation der Anzahl und der Länge der Alkylketten

Beschäftigen wir uns noch einmal mit geometrischen und Raumausfüllungsaspekten. Mit Diol **23** steht eine synthetisch gut zugängliche Verbindung zur Verfügung, deren zwei freie Hydroxygruppen weiter funktionalisiert werden können. Durch Veresterung dieses Diols mit verschiedenen Benzoesäuren ist es möglich, Segmente mit unterschiedlicher Kettenanzahl bzw. unterschiedlichen Kettenlängen in einem Molekül zu kombinieren. In Tabelle 4-6 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **24a-e** angegeben.

Für das Pentaerythritolderivat **24b**, bei dem acht Decyloxyketten gleichmäßig auf die vier aromatischen Ringe im Molekül verteilt sind, wird die höchste Mesophasenstabilität gefunden. Die lipophile Peripherie ist hier offenbar groß genug, damit der Raum um das polare Zentrum wirkungsvoll ausgefüllt wird, ohne dabei die für die Aggregation der Moleküle notwendigen attraktiven dipolaren Wechselwirkungen zu stören. Wie bei den Pentaerythritoltetrabenzoaten **10-13** liegen somit optimale Bedingungen zur Formation einer flüssigkristallinen Phase vor, wenn acht Alkyloxyketten mittlerer Kettenlänge terminal an den Phenylringen fixiert sind. Eine Verkleinerung des hydrophoben Bereiches durch eine Verringerung der Anzahl der im Molekül befindlichen Alkyloxyketten (Verb. **24e**) bzw. deren Verkürzung (Verb. **24a**) führt zum Absinken der Klärtemperaturen. Beim 3,4,5-Tridecyloxybenzoat **24d**, das im Vergleich zu Verbindung **24b** vier zusätzliche Decyloxyketten im Molekül enthält, wird ebenso eine Mesophasendestabilisierung festgestellt. Zum Verlust der mesogenen Eigenschaften kommt es, wenn vier Decylketten und vier Hexadecylketten (Verb. **24c**) miteinander kombiniert werden.

**Tabelle 4-6: Phasenumwandlungstemperaturen ( $^{\circ}\text{C}$ ) der Pentaerythritolether 24a-e; in Klammern sind die Enthalpien [ $\text{kJ/mol}$ ] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate 10 K/min)**



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	cr	Col <sub>h</sub> <sup>14</sup>	is		
<b>24a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	•	?	•	5 [3.2]	•
<b>24b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	H	•	10 [34.5]	•	24 [5.0]	•
<b>24c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O	H	•	42 [112.2]	-	-	•
<b>24d</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	•	-8 [12.6]	•	14 [7.6]	•
<b>24e</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	H	H	•	1 [8.9]	•	3 [3.7]	•

<sup>14</sup> Siehe Fußnote 5 Seite 19.

## 5 Lineare Verknüpfung der Benzoatgruppen

In vorangegangenen Kapiteln wurde Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit eingesetzt. Damit standen Verbindungen mit tetraedrischer Zentraleinheit im Mittelpunkt des Interesses. Es stellte sich nun die Frage, ob eine "lineare" Verknüpfung von 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten durch geeignete Polyhydroxyverbindungen auch zu flüssigkristallinen Materialien führt. Somit sollte die Bedeutung der Verknüpfungstopologie näher untersucht werden<sup>15</sup>.

### 5.1 Tetrabenzoate

Meso-Erythritol und D-Threitol sind hinsichtlich der Anzahl der im Molekül enthaltenen Hydroxygruppen mit Pentaerythritol verwandt. Deutliche Unterschiede treten jedoch in der Anordnung der OH-Gruppen zueinander auf. Während sie beim Pentaerythritol um das zentrale Kohlenstoffatom gruppiert sind, sind sie bei den beiden erstgenannten Verbindungen entlang der Moleküllängsachsen verteilt. Es war zu klären, ob meso-Erythritol und D-Threitol auf Grund dieser Anordnung der Hydroxygruppen noch in der Lage sind, als zentrale Struktureinheiten flüssigkristalliner Materialien zu fungieren.

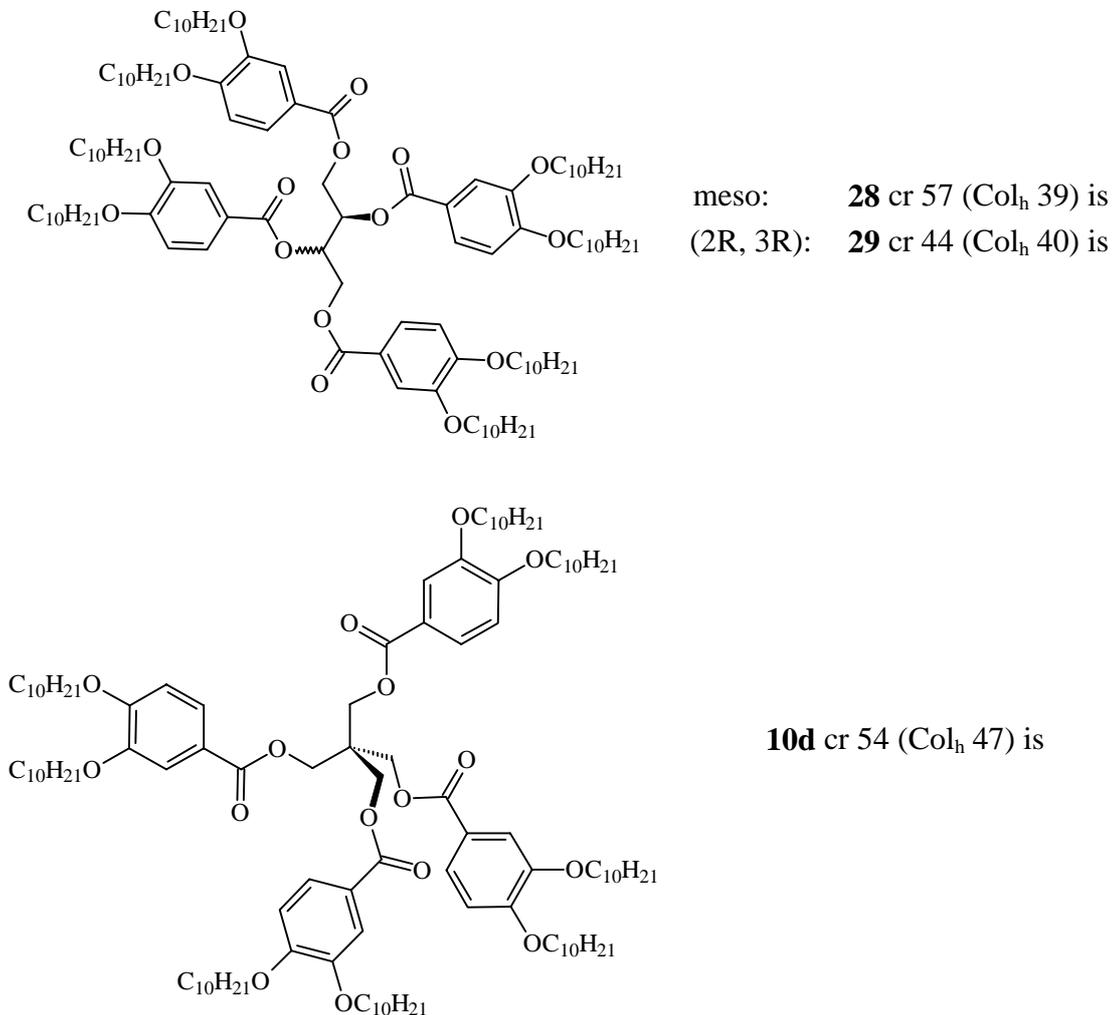
Die 3,4-Didecyloxybenzoate des meso-Erythritols **28** und des D-Threitols **29** weisen ebenfalls mesogene Eigenschaften auf. Während man für Verbindung **29** zwischen gekreuzten Polarisatoren eine gut ausgebildete sphärolithische Textur beobachten kann, die auf eine kolumnare Mesophase hindeutet, weist das meso-Erythritolderivat **28** eine wenig spezifische Textur auf. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnten die Mesophasen nicht eindeutig bestimmt werden. Für beide Verbindungen wurde im Weitwinkelbereich ein diffuser Reflex gefunden. Unterschiedliche Ergebnisse ergab die Auswertung des Kleinwinkelbereiches. Nur ein scharfer Reflex konnte für das Tetrabenzoat des D-Threitols **29** ermittelt werden, der einem d-Wert von 2.84 nm entspricht. Für das meso-Erythritolderivat **28** wurde lediglich ein diffuser Reflex im Kleinwinkelbereich aufgefunden, dessen Position mit der des scharfen Reflexes des Diastereomers **29** übereinstimmt. Das Röntgenstreubild von Verbindung **28** spricht somit für das Vorliegen einer nematischen Phase. Dies kann anhand der zwar schlecht ausgebildeten, aber für nematische Phasen untypischen Textur und der vergleichsweise hohen Viskosität der Mesophase trotzdem eindeutig ausgeschlossen werden. Diese Mesophase und die des D-Threitolbenzoates **29** wurden wiederum basierend auf der unbegrenzten Mischbarkeit mit der röntgenographisch bestimmten Col<sub>h</sub>-Phase des Pentaerythritolderivates **10d** als hexagonal kolumnare Phase identifiziert<sup>16</sup>.

---

<sup>15</sup> Die Synthese der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen erfolgte durch vollständige Acylierung der kommerziell erhältlichen Polyhydroxyverbindungen und Aminoalkohole mit 3,4-Didecyloxybenzoesäure nach der „Carbodiimidmethode“ [43].

<sup>16</sup> Siehe auch Fußnote 4 Seite 18.

Der Tetraester des meso-Erythritols **28** und das D-Threitolderivat **29** besitzen fast identische Klärpunkte. Offensichtlich ist die relative Konfiguration für die Stabilität der ausgebildeten Mesophase nur von untergeordneter Bedeutung.

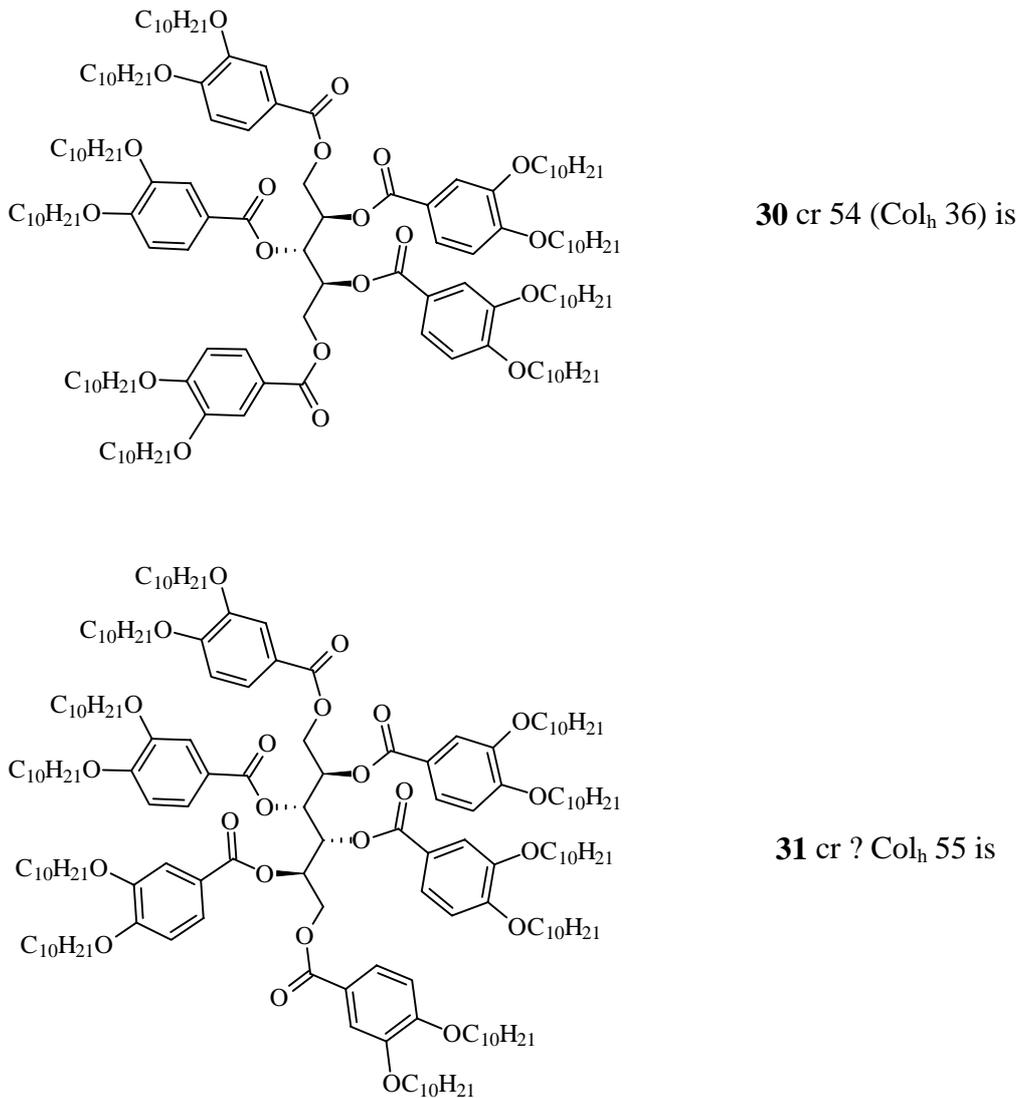


**Abbildung 5-1: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Tetrabenzoate des meso-Erythritols **28**, des D-Threitols **29** und des Pentaerythritols **10d****

Die isomeren Verbindungen **28** und **29** zeigen in Analogie zur Vergleichssubstanz **10d** monotropes Phasenverhalten und eine geringe Kristallisationstendenz. Wenn man die Klärtemperaturen gegenüberstellt, so kann eine Destabilisierung der Col<sub>h</sub>-Phasen der Tetrabenzoate mit einer linearen Anordnung der Benzoatgruppen verglichen mit Derivat **10d** festgestellt werden. Diese fällt mit 7 bzw. 8 K aber sehr gering aus. Die Verteilung der Benzoatgruppen entlang der Moleküllängsachse sollte eine verringerte Symmetrie und eine möglicherweise erschwerte Packung der Moleküle zur Folge haben, die als Ursachen für die leichte Absenkung der Klärpunkte diskutiert werden können.

## 5.2 Penta- und Hexabenzoate

Durch den Einsatz von Adonitol und D-Mannitol als Zentraleinheit kann die Anzahl der linear miteinander verknüpften 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten erhöht werden. Die beiden entsprechenden peracylierten Verbindungen bilden ebenfalls jeweils eine flüssigkristalline Phase aus.



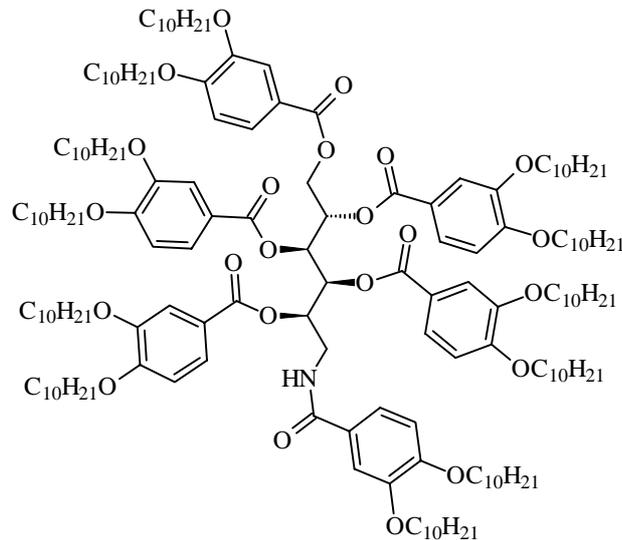
**Abbildung 5-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen 30 und 31**

Diese zeigen für kolumnare Phasen typische Texturen<sup>17</sup>. Die Stabilität der Col<sub>h</sub>-Phase des Adonitolderivates **30** ist mit der der Tetrabenzoate **28** und **29** vergleichbar. Die Verknüpfung von sechs Benzoateinheiten führt hingegen zu einer Verbindung (**31**) mit einem um ca. 15 K erhöhten Klärpunkt im Vergleich zu den Tetrabenzoaten **28** und **29**. Aus der

<sup>17</sup> Siehe Fußnote 5 Seite 19.

vergrößerten Anzahl der miteinander verknüpften Benzoatgruppen resultiert wiederum eine höhere Stabilität (siehe auch Kapitel 4.3) der hexagonal kolumnaren Phase.

Wie auch bei den Pentaerythritolderivaten wurde ein mesophasenstabilisierender Effekt für den Ersatz einer COO-Gruppe durch eine Carbonsäureamidgruppe (Verb. **32**) gefunden, der durch den verstärkten intramolekularen Polaritätskontrast und zusätzliche attraktive Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird.



**32** cr ? Col<sub>h</sub> 78 is

**Abbildung 5-3: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des D-Glucaminderivates **32**<sup>18</sup>**

Bei allen hier vorgestellten Tetra-, Penta und Hexabenzoaten ist eine geringe Kristallisationstendenz festzustellen. Der flüssigkristalline Zustand kann bis -25 °C unterkühlt werden, ohne daß Kristallisation beobachtet wird.

### 5.3 Glycerolderivate

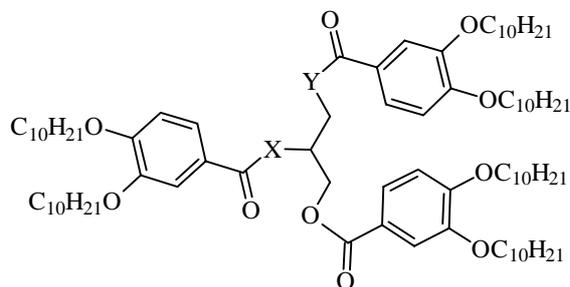
Es war nun zu klären, welche Auswirkungen eine Verringerung der Anzahl der im Molekül enthaltenen 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen hat.

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze des Glyceroltribenzoates **33** konnten bis 25 °C keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden. Es scheint so, daß bei dieser Verbindungsklasse mehr als drei Benzoateinheiten miteinander kombiniert werden müssen, um Mikroseggregation oberhalb Raumtemperatur zu ermöglichen.

Auch bei Amid **34** (siehe Tab. 5-1) werden keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet. Der Schmelzpunkt kann jedoch nur um ca. 20 K unterkühlt werden, so daß keine Aussagen über eventuell vorhandene monotrope Mesophasen getroffen werden können.

<sup>18</sup> Siehe Fußnote 5 Seite 19.

**Tabelle 5-1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) der Tribenzoate 33-35; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min)**



Verb.	X	Y	cr	M	is	
<b>33</b>	O	O	•	98 [103.9]	-	•
<b>34</b>	NH	O	•	94 [87.7]	-	•
<b>35</b>	O	NH	•	97 [85.6]	(• 64)	• [2.6]

Bei der asymmetrischen Verbindung **35** (racemisches Gemisch) ermöglicht eine bessere Unterkühlbarkeit der isotropen Schmelze die Beobachtung einer monotropen flüssig-kristallinen Phase. Der Einbau einer Säureamidgruppe bewirkt somit die Induktion einer Mesophase. Untersuchungen dieser Phase sind stark eingeschränkt, da sogleich Kristallisation einsetzt. Es ist jedoch zu vermuten, daß es sich hierbei um eine kolumnare Mesophase handelt.

## 6 Tribenzoate 36-39

Eine andere Verknüpfungstopologie von drei 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten ist bei Verbindung **36** verwirklicht, die sich vom Pentaerythritoltetrabenzoat **10d** ableitet, indem formal eine 3,4-Didecyloxybenzoyloxymethylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird<sup>19</sup>.

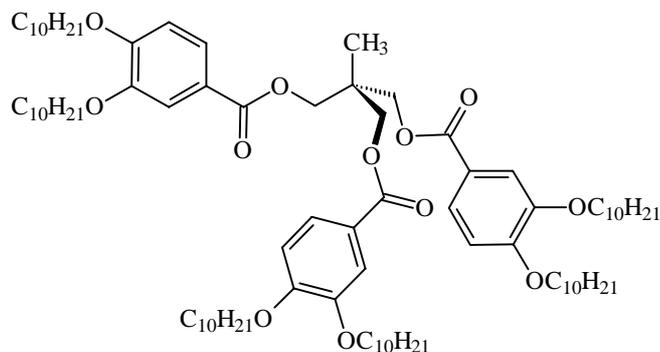


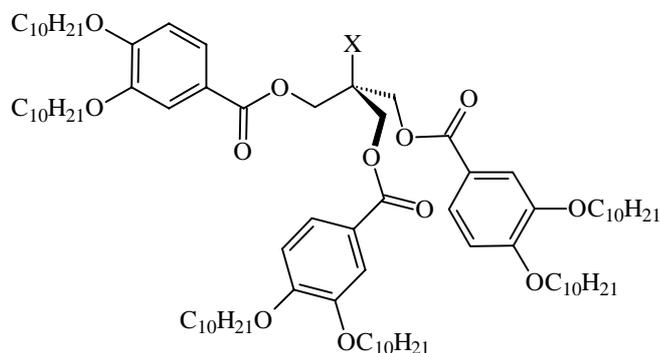
Abbildung 6-1: Struktur des Tribenzoats **36**

**36** ist ein kristalliner Feststoff, der mit 76 °C einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt besitzt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze setzt bereits bei ca. 50 °C Kristallisation ein. Wie auch beim Tribenzoat **33** konnten bei **36** keine mesogenen Eigenschaften festgestellt werden. Die Molekülform sollte jedoch eine Selbstorganisation der Moleküle in kolumnaren Mesophasen begünstigen. Auf Grund der pyramidalen Struktur sollte eine flache, nahezu scheibenförmige Gestalt hier leichter zu realisieren sein, als bei Verbindung **10d**, in der die vierte 3,4-Didecyloxyphenylbenzoateinheit diese Molekülgestalt stören sollte. Denkbar ist, daß die isotrope Schmelze nicht weit genug unterkühlt werden kann, um eine flüssigkristalline Phase zu beobachten. Möglicherweise ist es auch, wie bereits bei den Glycerolderivaten festgestellt, bei dieser Substanzklasse notwendig, mindestens vier Benzoatgruppen kovalent miteinander zu verbinden.

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Tribenzoate **36-39** sind in Tabelle 6-1 zusammengefaßt. **37** und **38** besitzen im Vergleich zu Tribenzoat **36** deutlich erniedrigte Schmelzpunkte, die fast identisch sind und jeweils um ca. 10 °C unterkühlt werden können. Das Tribenzoat **37**, mit einer Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom, weist eine enantiotrope flüssigkristalline Phase auf. Diese besitzt nur eine geringe Stabilität und zeigt eine wenig aussagekräftige Textur. Wegen der ausgeprägten Kristallisationstendenz konnte der Mesophasentyp nicht bestimmt werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine kolumnare Struktur. Die ethylsubstituierte Verbindung **38** zeigt jedoch keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Vermutlich stört der Einbau der größeren Ethylgruppe ins Molekülzentrum die intermolekularen dipolaren Wechselwirkungen in den polaren Bereichen.

<sup>19</sup> Die in diesem Kapitel als Zentraleinheit verwendeten Triole sind kommerziell erhältlich und werden im System CMC/DMAP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vollständig verestert [43].

**Tabelle 6-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Tribenzoate 36-39, in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min).**



Verb.	X	cr	M	is	
<b>36</b>	H	•	76 [95.4]	-	•
<b>37</b>	CH <sub>3</sub>	•	16 [17.4]	•	19 [3.7]
<b>38</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	•	15 [33.4]	-	-
<b>39</b>	NO <sub>2</sub>	•	16/47* [10.9]/[84.9]	(•	24) [2.2]

\* wird nur beim ersten Aufheizen beobachtet

Die höchste Mesophasenstabilität wurde bei der Nitroverbindung **39**<sup>20</sup> gefunden, die eine gut ausgebildete sphärolithische Textur aufweist<sup>21</sup>. Auffällig ist in dieser Verbindungsreihe abermals, daß die Vergrößerung der Inkompatibilität der einzelnen Segmente des Moleküls, hier durch die Anbindung der polaren Nitrogruppe am quarternären Kohlenstoffatom realisiert, zur Erhöhung der Mesophasenstabilität führt.

<sup>20</sup> Von MALTHÊTE wurde über die Beobachtung von zwei hexagonal kolumnare Mesophasen berichtet, wenn drei DOBOB-Gruppen durch die Zentraleinheit verknüpft werden. Die höhere Mesophasenstabilität dieser Verbindung im Vergleich zu Tribenzoat **39** ist auf die ausgeprägte pyramidale Molekülgestalt zurückzuführen und die Tatsache, daß hier ein ausgedehnter polarer Bereich an den intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt ist [20].

<sup>21</sup> Siehe Fußnote 5 Seite 19.

## 7 Pentaerythritoltetrabenzoate mit perfluorierten Ketten

Die bisher in dieser Arbeit vorgestellten flüssigkristallinen Materialien können als sternförmige Block-Moleküle betrachtet werden. Dabei wurden jeweils aliphatische Ketten an polaren Bereichen, bestehend aus Carboxylgruppen, Phenylringen und Ethersauerstoffatomen, fixiert. Die Inkompatibilität der miteinander kombinierten Molekülteile bedingt deren Tendenz, sich in getrennten Mikrodomänen anzuordnen. Dies wurde als wesentliche Triebkraft der Formation der flüssigkristallinen Phasen in dieser Substanzklasse diskutiert.

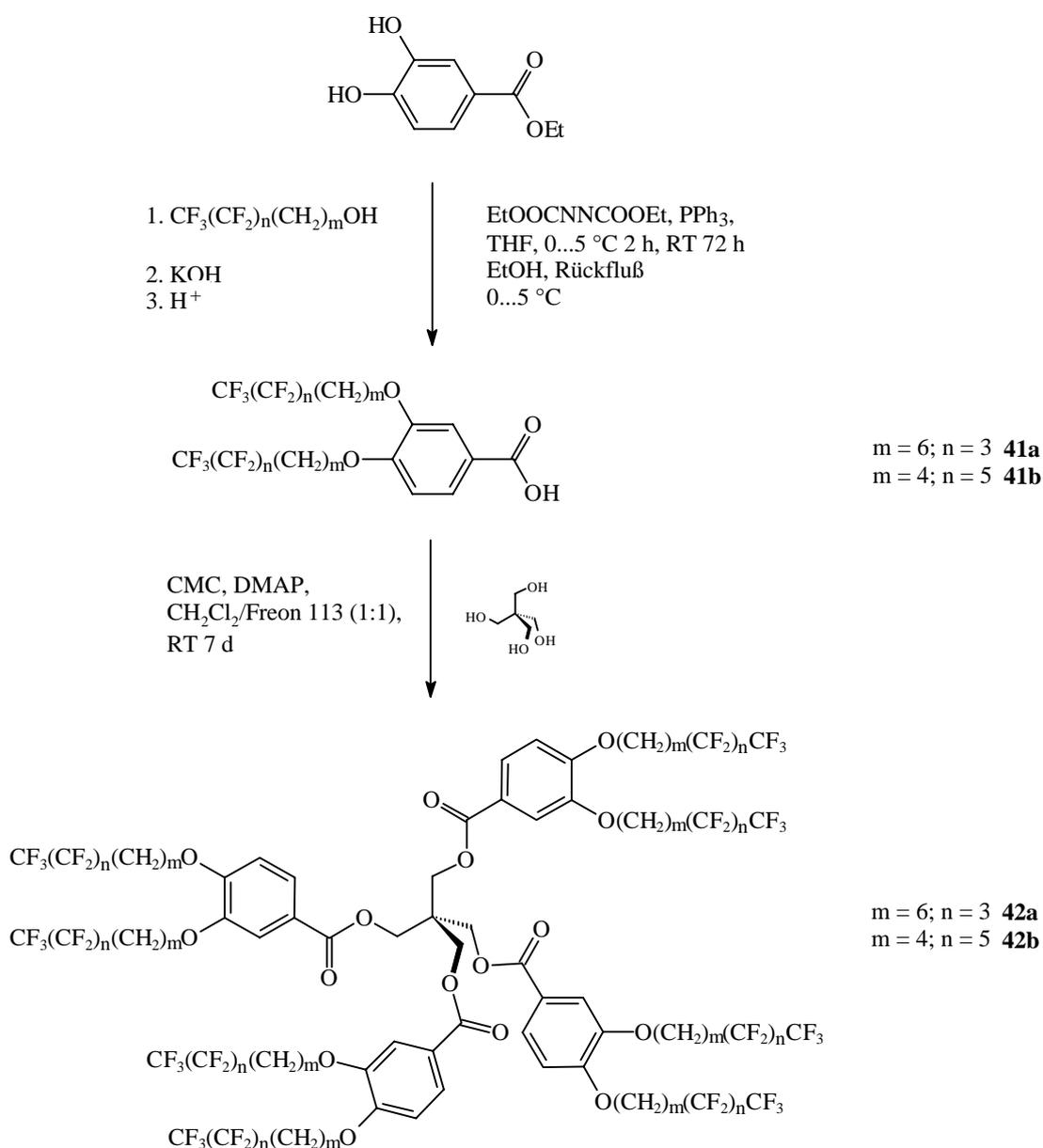
Die Unverträglichkeit von perfluorierten Segmenten mit Kohlenwasserstoffketten und anderen Bausteinen ist als sogenannter fluorophober Effekt bekannt, und deren Einfluß auf das Aggregationsverhalten von Molekülen wird intensiv studiert [73]. Eine wichtige Rolle bei der Selbstorganisation der Moleküle spielt neben Inkompatibilitätseffekten auch, daß auf Grund der Größe der F-Atome fluorierte Ketten im Unterschied zu ihren unfluorierten Analoga nahezu vollständig in all-trans-Konformation vorliegen und deutlich steifer sind. Ebenso nimmt der mit 27-35 Å<sup>2</sup> gegenüber einer Kohlenwasserstoffkette (ca. 20 Å<sup>2</sup>) drastisch gestiegene Platzbedarf, der auch im Vergleich zu einem Biphenylsystem (ca. 22 Å<sup>2</sup>) höher ausfällt, entscheidend Einfluß auf die Anordnung der Moleküle in einer flüssigkristallinen Phase [74].

So ist bei calamitischen Molekülen mit fluorierten terminalen Ketten die Anordnung in Schichten gegenüber der Ausbildung einer nematischen Phase bevorzugt und es werden höhere Klärtemperaturen verglichen mit den unfluorierten Vertretern festgestellt [74-80]. Eine Stabilisierung der kolumnaren Mesophasen von Diskoten [81] und keilförmigen amphiphilen Molekülen [82-84] wird durch den Einbau fluorierter Ketten erzielt. Außerdem ist bekannt, daß durch den gezielten Einsatz des fluorophoben Effekts die flüssigkristallinen Eigenschaften polykatenarer Verbindungen beeinflußt werden können [12, 85].

Es stellte sich nun die Frage, welche Auswirkungen der Einbau fluorierter Segmente auf das Mesophasenverhalten bei dem von uns untersuchten System der Pentaerythritoltetrabenzoate hat. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, wurden analoge Verbindungen des Tetraesters **10d** mit endständig perfluorierten Ketten dargestellt.

## 7.1 Synthese

Die MITSUNOBU-Veretherung [86] von 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester mit den entsprechenden Perfluoralkoholen gelingt in Ausbeuten um 30 %. Nach der Verseifung der Ester **40a** und **b** werden die entsprechenden Säuren mit Pentaerythritol nach der „Carbodiimidmethode“ von SHEEHAN [43] zu den Tetrabenzoaten **42a** und **b** verestert. Dabei werden 1.5 Äquivalente **41a** und **b** je freier OH-Gruppe eingesetzt. Als Lösungsmittel dient ein 1:1-Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_2\text{FCCl}_2$ . Der Einsatz von Freon 113 ist notwendig, da sich **41a** und **b** nicht in erforderlichem Maße in Methylenchlorid lösen. Die Synthese ist in Schema 7-1 veranschaulicht.



Schema 7-1: Synthese der perfluorierten Pentaerythritoltetrabenzoate **42a, b**

## 7.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Beide perfluorierte Pentaerythritoltetrabenzoate **42a** und **b** zeigen flüssigkristallines Verhalten. Wie auch für **10d** wird zwischen gekreuzten Polarisatoren eine für viele kolumnare Mesophasen typische sphärolithische Textur beobachtet.

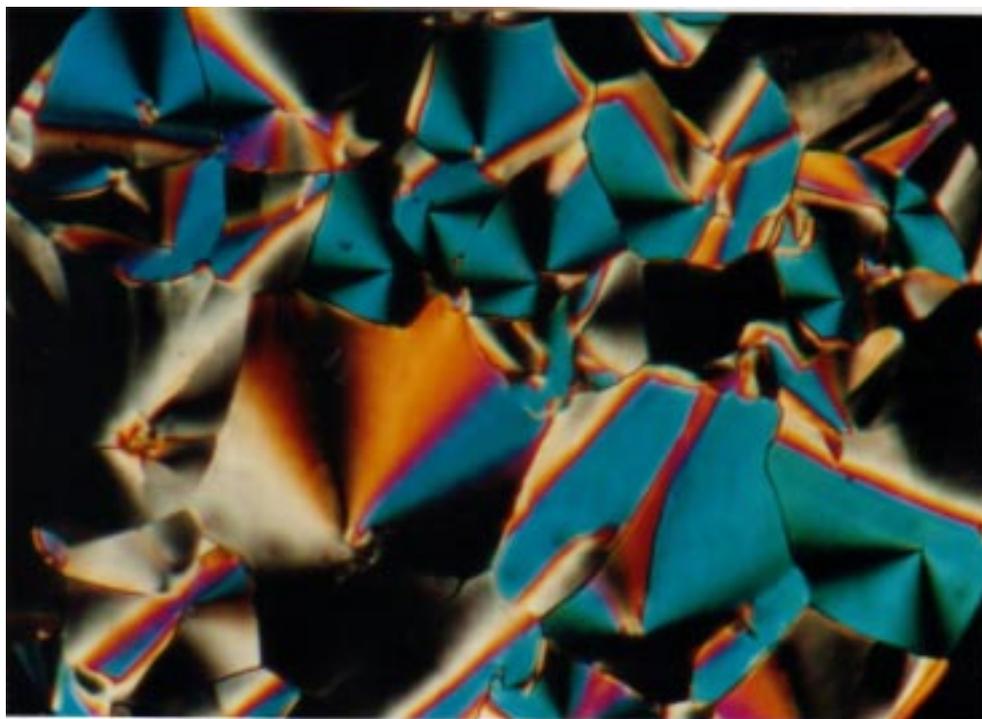
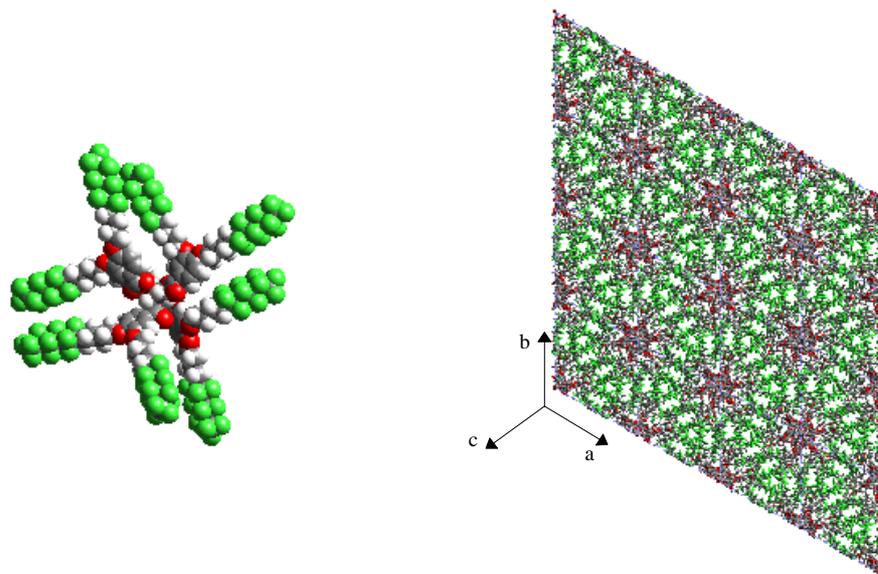


Abbildung 7-1: Textur des Tetrabenzoats **42b** bei 128 °C

Bei röntgenographischen Untersuchungen werden für **42a** drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden, deren zugehörige  $d$ -Werte im für hexagonal kolumnare Phasen charakteristischen Verhältnis  $1 : \sqrt{3} : 2$  zueinander stehen. Der hexagonale Gitterparameter kann bei 25 °C mit  $a_{\text{hex}} = 3.4$  nm angegeben werden. Eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich, die den mittleren Abstand der peripheren Ketten angibt, liegt bei 5.4 nm und ist damit deutlich größer als bei **10d**, wo ein Wert von 4.5 nm festgestellt wurde. Bei teilfluorierten Systemen wird häufig die Aufspaltung des diffusen Weitwinkelreflexes in zwei Maxima gefunden, was auf eine Separation von fluorierten und nichtfluorierten Molekülteilen hinweist. [79, 87]. Diese Ergebnisse wurden bei der vorliegenden Substanz nicht gefunden. Trotzdem sollten die fluorhaltigen Segmente in der Peripherie angereichert sein. Das Röntgenstreubild von **42b** gleicht im Weitwinkelbereich dem von Verbindung **42a**. Der Kleinwinkelbereich ist zwar auch durch drei scharfe Reflexe gekennzeichnet, die stehen aber im Verhältnis von  $1 : 2 : \sqrt{7}$  und lassen sich gleichfalls mit einer hexagonal kolumnaren Phase indizieren ( $a_{\text{hex}} = 3.5$  nm bei 100 °C). Die Frage, warum der  $\sqrt{3}$ -Reflex fehlt, kann bisher noch nicht abschließend beantwortet werden. Generell ist dieser Reflex intensitätsschwach, so daß er oftmals nicht detektiert werden kann. Überraschend hingegen ist das

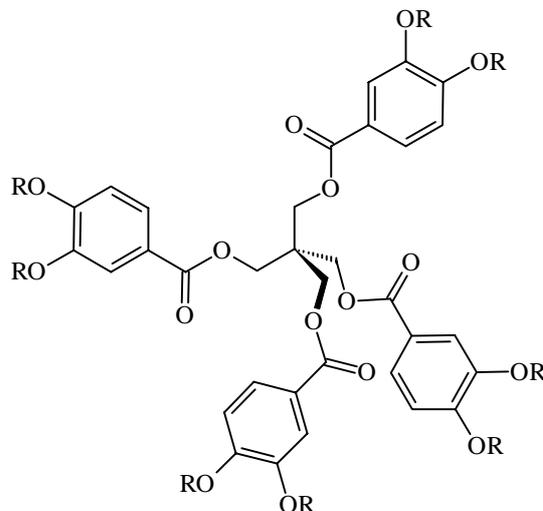
Auftreten des  $\sqrt{7}$ -Reflexes mit deutlicher Intensität. Auf Grund dieses ungewöhnlichen Verhaltens wurde das Röntgenbild der Verbindung **42b** mit CERIUS [88] auf der Basis eines Molekülmodells das bezüglich der Energie minimiert wurde simuliert. Die Simulation lieferte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei dem in Abbildung 7-2 dargestellten Strukturmodell wird im Röntgenstreubild der  $\sqrt{3}$ -Reflex stark unterdrückt während der  $\sqrt{7}$ -Reflex mit höherer Intensität berechnet wird. PERCEC erklärt ähnliche Röntgenstreubilder bei hexagonal kolumnaren Phasen keilförmiger Moleküle mit perfluorierten Ketten durch die erhöhte Elektronendichte in den fluorhaltigen Segmenten [84].



**Abbildung 7-2: Molekülmodell und modellierte Elementarzelle der Verbindung 42b in der Draufsicht**

In Tabelle 7-1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der Tetraester **42a** und **b** denen der unfluorierten Verbindung **10d** gegenübergestellt. Wenn man die Verbindungen **10d** und **42a** miteinander vergleicht, so kann durch den Ersatz der Alkylketten durch teilfluorierte Alkylketten eine Stabilisierung der hexagonal kolumnaren Phase von **10d** um mehr als 50 K festgestellt werden. Ein weiterer Austausch von jeweils zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen gegen zwei  $\text{CF}_2$ -Gruppen je Alkylkette (Verbindung **42b**) läßt die Klärtemperatur noch einmal um 30 K ansteigen. Die Erhöhung der Mesophasenstabilität wird auch darin deutlich, daß **42b** eine enantiotrope flüssigkristalline Phase ausbildet, während **10d** nur eine monotrope  $\text{Col}_h$ -Phase zeigt. Bei Tetraenzoat **42a** konnte bisher noch kein Schmelzpunkt gefunden werden. Im Gegensatz dazu kristallisiert Tetraester **42b**, der den höchsten Fluoranteil aufweist, schnell aus und besitzt verglichen mit **10d** einen um ca. 30 K erhöhten Schmelzpunkt.

**Tabelle 7-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Pentaerythritoltetrabenzoate 10d, 42 a und b; in Klammern sind die Enthalpien [kJ/mol] der Phasenumwandlungen aus DSC-Messungen angegeben (Heizrate: 10 K/min)**

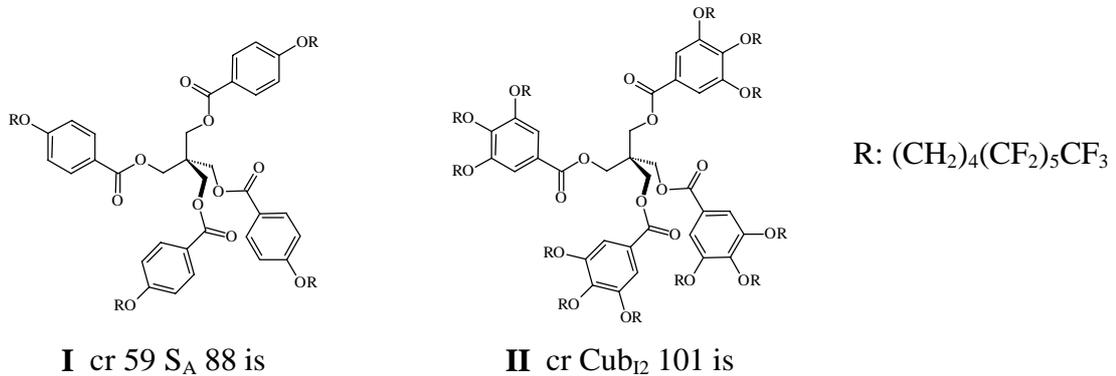


Nr	R	cr	Col <sub>h</sub>	is	
<b>10d</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	•	54 [102.3]	(• 47) [5.4]	•
<b>42a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	?		• 100 [4.3]	•
<b>42b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	•	88 [86.5]	• 131 [5.6]	•

Die Stabilität des flüssigkristallinen Zustands wird durch die Einführung eines dritten inkompatiblen Molekülteils, der perfluorierten Segmente, drastisch erhöht, wobei mit steigendem Fluorierungsgrad ein Anstieg der Klärtemperaturen zu verzeichnen ist<sup>22</sup>. Der fluorophobe Effekt verstärkt offensichtlich die Tendenz zur Mikroseggregation und verbessert somit die Fähigkeit der Moleküle zur Selbstorganisation.

<sup>22</sup> Eine möglicherweise bessere Raumauffüllung durch die größeren perfluorierten Ketten sollte keinen wesentlichen Beitrag zur Mesophasenstabilisierung leisten, da gezeigt wurde, daß bei 3,4-Dialkoxybenzoaten des Pentaerythritols optimale Bedingungen vorliegen und ein Einbau weiterer Alkylketten einen mesophasendestabilisierenden Einfluß hat.

In Weiterführung dieser Arbeiten wurden von X. H. CHENG auch die Pentaerythritoltetraester **I** und **II** dargestellt und bezüglich ihrer mesogenen Eigenschaften untersucht [89].



**Abbildung 7-3: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen der Pentaerythritoltetraester I und II**

Die vierkettige Verbindung **I** bildet eine smektische Schichtstruktur aus. Diese Anordnung der Moleküle wurde bereits für den analogen unfluorierten Ester **11a** vermutet, da beide im Molekül enthaltenen unverträglichen Bereiche ungefähr den gleichen Platz beanspruchen sollten. Die Verbindung **11a** bildet jedoch keine Mesophase aus. Bei **II** wird eine kubische Phase beobachtet, während der entsprechende Ester **12b**, der keine fluorierten Segmente enthält, eine kolumnare Organisation der Moleküle aufweist.

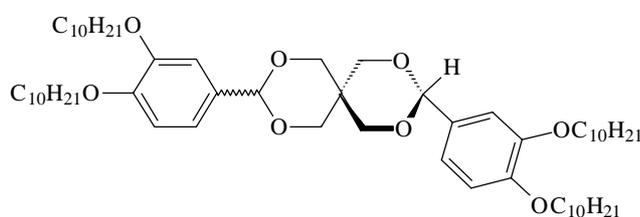
Diese Beispiele machen nochmals deutlich, daß durch den fluorophoben Effekt die Inkompatibilität der verschiedenen Molekülteile vergrößert wird. Dies begünstigt die Organisation der Moleküle zu Mesophasen. Damit wird die Tragfähigkeit des in dieser Arbeit herausgearbeiteten Konzeptes der Mikrosegregation zur Erklärung der flüssig-kristallinen Eigenschaften der betrachteten Verbindungen unterstrichen.

## 8 Charakterisierung der mesogenen Zwischenprodukte

Im Zuge der Darstellung des Amids **18** und der Ether **21**, **24** und **27** erfolgte die Synthese der Alkohole **17**, **20**, **23** und **26** sowie des Acetals **22**. Diese weisen ebenfalls flüssig-kristalline Eigenschaften auf, die nun gesondert betrachtet werden.

### 8.1 3,9-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan **22**

Verbindung **22** verfügt über eine calamitische Einheit, bestehend aus zwei Phenylringen, die ein Spiran flankieren. An den Enden des *rigid cores* sind jeweils zwei flexible Alkylketten fixiert. Auf Grund dieser Struktur kann Acetal **22** als polycatenare Verbindung betrachtet werden.



**22** cr 40 S<sub>A</sub> 48 is

Abbildung 8-1: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Acetals **22**

**22** schmilzt bei 40 °C und bildet eine Mesophase aus, die bei 48 °C in die isotrope Phase übergeht. Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnte diese Phase anhand der *oily-streaks*-Textur als smektische A-Phase bestimmt werden. Die Formation einer S<sub>A</sub>-Phase wird bei polycatenaren Verbindungen nur in einigen wenigen Fällen beobachtet [12]. Typisch sind kolumnare, kubische und getiltete smektische Phasen (S<sub>C</sub>).

### 8.2 Amphiphile Verbindungen **17**, **20**, **23** und **26**

Die Verbindungen **17**, **20**, **23** und **26** sind klassische Amphiphile, die jeweils aus hydrophilen Strukturteilen und lipophilen Segmenten aufgebaut sind. Von vielen Amphiphilen ist bekannt, daß sie zur Selbstorganisation in mesogenen Phasen befähigt sind, wobei dies sowohl für den lösungsmittelfreien Zustand als auch für lyotrope (lösungsmittelhaltige)

Systeme<sup>23</sup> gilt. Da im Mittelpunkt dieser Arbeit nicht die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieses Typs amphiphiler Moleküle stehen, wurden Untersuchungen zum Einfluß protischer Lösungsmittel auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der Amphiphile **17**, **20**, **23** und **26** auf einige grundlegende Aspekte beschränkt.

### 8.2.1 Diol **17**

Diol **17** zeigt im lösungsmittelfreien Zustand zwischen 72 und 87 °C eine sphärolithische Textur, wie sie für viele kolumnare Mesophasen typisch ist. In Gegenwart von Wasser und Formamid wird ebenfalls ausschließlich diese Phase beobachtet, wobei dies im Kontaktpräparat mit Wasser bis ca. 100 °C möglich ist. Formamid bewirkt hingegen keine signifikanten Unterschiede in der Stabilität der Col-Phase im Vergleich zum lösungsmittelfreien Zustand.

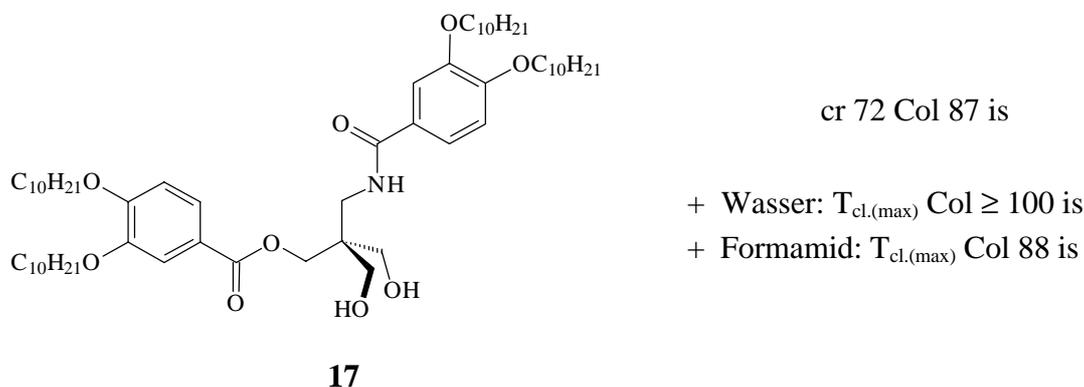
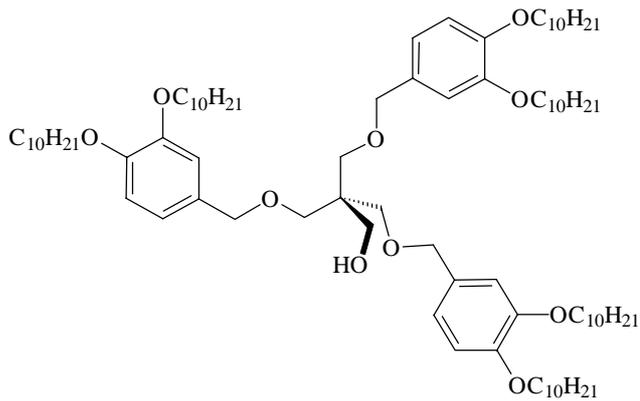


Abbildung 8-2: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Amphiphils **17**

### 8.2.2 Amphiphil **26**

Thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften werden auch bei Alkohol **26** gefunden. Die Textur gleicht der von **17** und läßt daher das Vorliegen einer kolumnaren Struktur vermuten. Der Zusatz von Wasser bewirkt eine geringe Stabilisierung dieser Phase gegenüber dem lösungsmittelfreien Zustand. Es wurde eine maximale Klärtemperatur von 32 °C festgestellt. Mit Formamid ist keine Beeinflussung der Mesophasenstabilität zu beobachten.

<sup>23</sup> Im engeren Sinne werden nur solche Mesophasen als lyotrope Mesophasen bezeichnet, wenn sich das Amphiphil im Lösungsmittel löst und durch Verringerung der Lösungsmittelkonzentration eine Aggregation der Moleküle erfolgt und daraus die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase resultiert. Bei den hier untersuchten Verbindungen werden die mesomorphen Eigenschaften durch den Einbau der Lösungsmittelmoleküle in die Kopfgruppe beeinflusst, so daß es sich eigentlich um eine Wirt-Gast-Beziehung handelt.



cr 11 Col 29 is

+ Wasser:  $T_{cl.(max)}$  Col 32

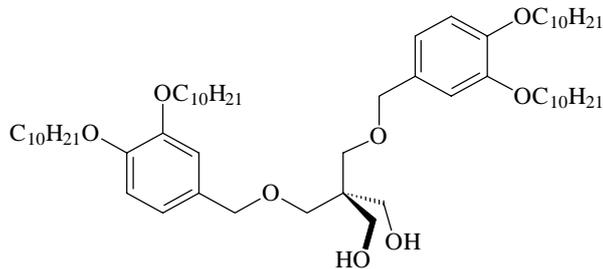
+ Formamid:  $T_{cl.(max)}$  Col 29 is

## 26

Abbildung 8-3: Struktur und thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften des Amphiphils 26

### 8.2.3 Diol 23

Bei Diol **23** tritt im lösungsmittelfreien Zustand beim Abkühlen der isotropen Schmelze eine Mesophase mit gut ausgebildeter sphärolithischer Textur auf, die röntgenographisch als hexagonal kolumnare Phase bestimmt wurde.



cr 40 Col<sub>h</sub> 48 is

## 23

Abbildung 8-4: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Diols 23

Durch die Zugabe von Wasser bzw. Formamid wird jeweils die Induktion einer kubischen Mesophase beobachtet. In den qualitativen Phasendiagrammen (Abbildung 8-5) sind die Verhältnisse in der Kontaktregion zwischen **23** und Wasser bzw. Formamid dargestellt.

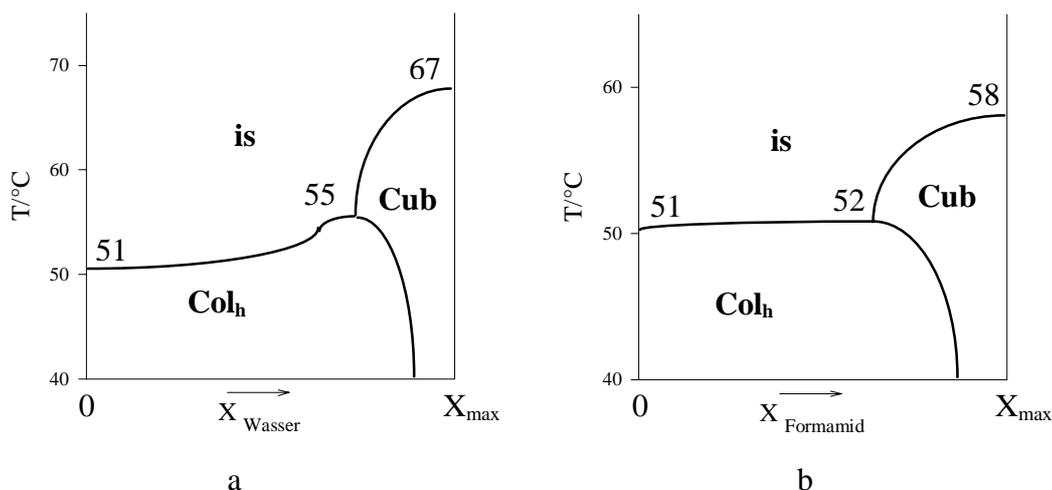
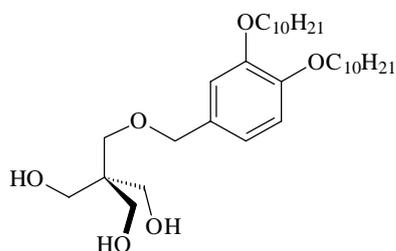


Abbildung 8-5: Qualitative Phasendiagramme der Systeme a) **23**/Wasser und b) **23**/Formamid.

Mit steigendem Wasseranteil (Abbildung 8-5a) wird die kolumnare Phase zunächst geringfügig ( $T_{cl, \max} = 55 \text{ °C}$ ) stabilisiert. Bei weiterer Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration bildet sich eine optisch isotrope Phase ( $T_{cl, \max} = 67 \text{ °C}$ ) mit vergleichsweise hoher Viskosität heraus. Die gleiche Phasensequenz und ganz ähnliche Stabilitäten ( $\text{Col}_h$ :  $T_{cl, \max} = 52 \text{ °C}$ ;  $\text{Cub}$ :  $T_{cl, \max} = 58 \text{ °C}$ ) werden im System **23**/Formamid gefunden. Röntgenographische Experimente wurden nicht durchgeführt, so daß nur anhand des Erscheinungsbildes diese isotropen Phasen den kubischen Phasen zugeordnet wurden.

## 8.2.4 Triol **20**

Triol **20** zeigt die gleiche Textur wie die anderen hier vorgestellten amphiphilen Verbindungen. Die bei Röntgenbeugungsexperimenten erhaltenen Reflexe lassen sich mit einer hexagonal kolumnaren Phase indizieren. Durch den Einbau von Wasser in den hydrophilen Molekülteil wird eine deutliche Stabilisierung dieser Phase erreicht. Die beobachtete maximale Klärtemperatur liegt mit  $112 \text{ °C}$  sogar über dem Siedepunkt von Wasser.



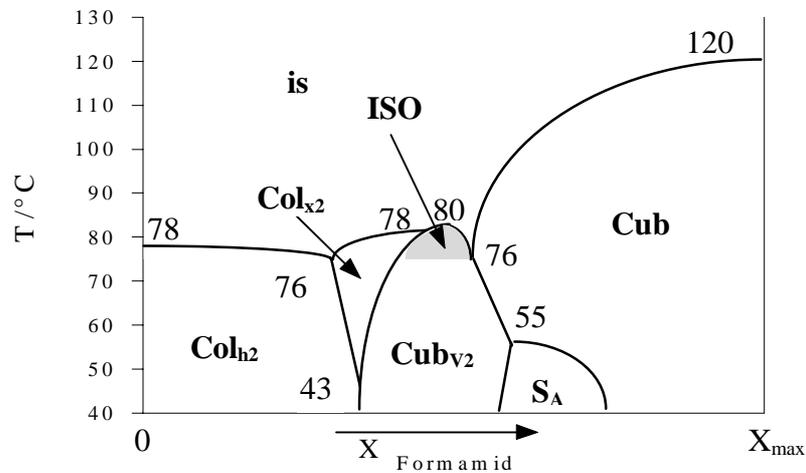
cr 64  $\text{Col}_h$  79 is

+ Wasser:  $T_{cl,(\max)}$   $\text{Col}_h$  112 is

**20**

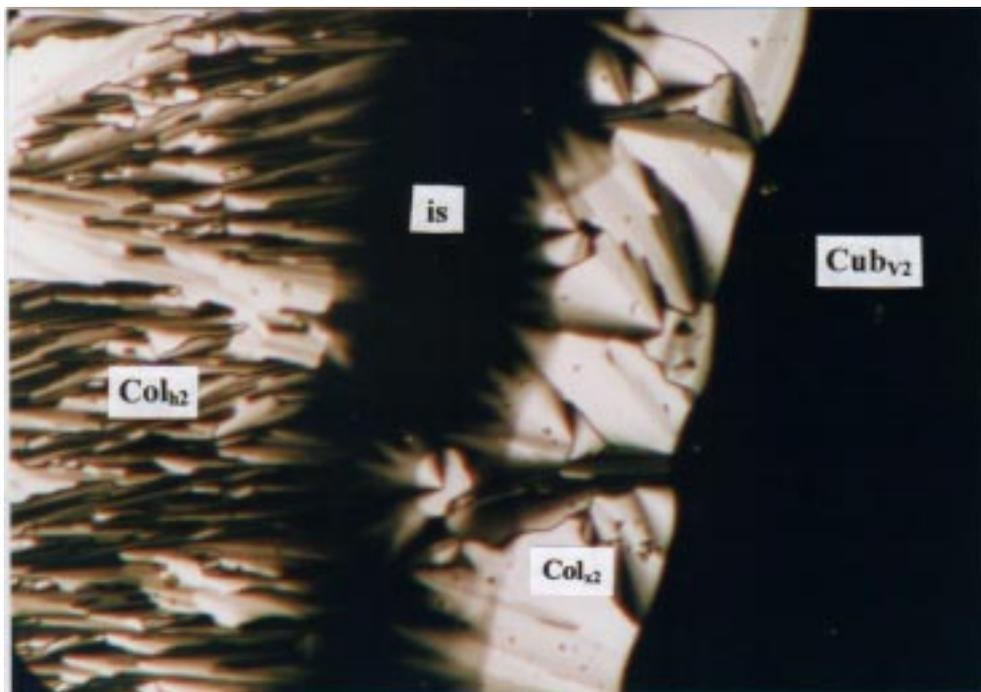
Abbildung 8-6: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des Triols **20**

Im Kontaktpräparat mit Formamid kann neben einer kolumnaren Struktur auch die Ausbildung weiterer Phasen beobachtet werden. Für das System **20**/Formamid sind die Verhältnisse in einem vereinfachten Phasendiagramm in Abbildung 8-7 wiedergegeben.



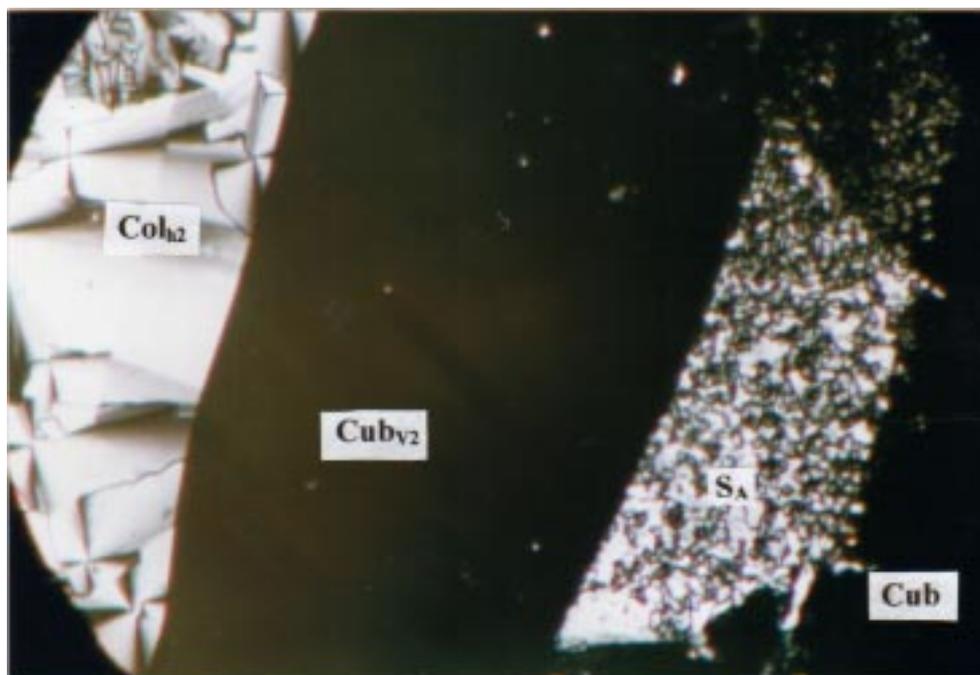
**Abbildung 8-7: Qualitatives Phasendiagramm des Amphiphils 20 mit Formamid**

Bei geringen Mengen Formamid wird die kolumnare Phase ( $\text{Col}_{h2}$ ) leicht destabilisiert und anschließend von einer kubischen Mesophase ( $\text{Cub}_{v2}$ ) und bei höheren Temperaturen von einer kolumnaren Phase unbekanntes Typs ( $\text{Col}_{x2}$ ) verdrängt, die ebenfalls in die kubische Phase übergeht.



**Abbildung 8-9: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der lyotropen Mesophase von 20 mit Formamid bei 77 °C**

Oberhalb dieser Phase wird ein isotropes Gebiet mit fluiden Phasengrenzen beobachtet, dessen Struktur noch unklar ist. Mit weiter steigendem Lösungsmittelanteil wird eine smektische A-Phase induziert, die sich bei zunehmender Formamidkonzentration und höherer Temperatur in eine weitere kubische Mesophase umwandelt. Diese weist eine maximale Klärtemperatur von 120 °C auf. Bemerkenswert ist, daß beide kubische Mesophasen direkt aneinander grenzen.



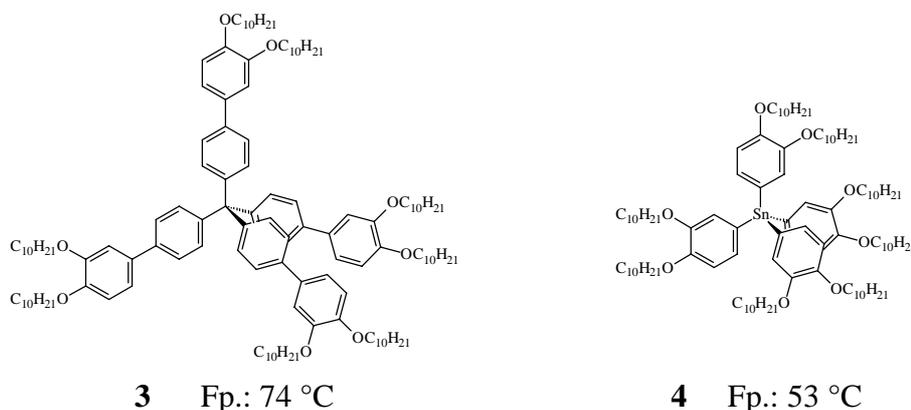
**Abbildung 8-10: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der lyotropen Mesophase von 20 mit Formamid bei 42 °C**

In der Reihe der amphiphilen Pentaerythritolether **20**, **23** und **26**, die sich in der Zahl der 3,4-Didecyloxybenzyloxymethylgruppen bzw. Hydroxymethylgruppen unterscheiden, nimmt mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen freien OH-Gruppen die Höhe der Klärpunkte der kolumnaren Phasen zu. Die Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt die Aggregation der Moleküle und bewirkt eine Stabilisierung der kolumnaren Struktur. Wird die freie Hydroxyfunktion von Verbindung **26** ebenfalls durch eine 3,4-Didecyloxybenzylethereinheit ersetzt (Tetraether **25**), so führt dies nicht zum Verlust der kolumnaren Phase, sondern nur zu einer Klärpunktsdepression von 8 K. Somit wird in dieser Verbindungsreihe der Übergang von klassischen amphiphilen Mesogenen (Verb. **20** und **23**) zu flüssigkristallinen Blockmolekülen realisiert. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu den Amphiphilen **20** und **23** kein Einfluß von protischen Solventien auf flüssigkristallinen Eigenschaften des Tetraethers **25** (Kapitel 4.2.2) beobachtet werden kann.

## 9 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuer flüssigkristalliner Materialien, die sich weder durch eine formanisotrope Molekülgestalt auszeichnen noch als typische klassische Amphiphile bezeichnet werden können.

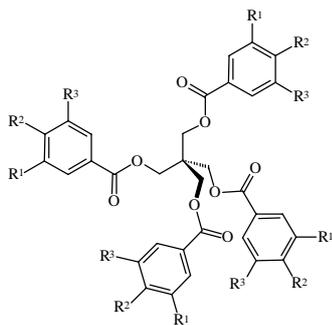
Zunächst beschäftigten wir uns mit Molekülen, die eine tetraedrische Zentraleinheit aufweisen. Ausgangspunkt unserer Arbeiten waren Studien VORLÄNDERS zum mesogenen Potential kreuzförmig aufgebauter Moleküle [1]. Die damals untersuchten Verbindungen auf Tetraphenylmethanbasis zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Das von uns vorgestellte Tetraphenylmethanderivat **3**, bei dessen Synthese eine vierfache SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion der Schlüsselschritt ist, besitzt im Gegensatz zu diesen Verbindungen auch lange terminale Ketten. Eine Selbstorganisation der Moleküle unter Ausbildung einer Mesophase konnte jedoch auch hier nicht beobachtet werden.



**Abbildung 9-1: Struktur und Schmelzpunkt des Tetraphenylmethanderivates 3 und des Stannas 4**

Auch das Stannan **4**, in dem vier 3,4-Didecyloxyphenylgruppen direkt über das zentrale Sn-Atom miteinander verknüpft sind, ist ein kristalliner Feststoff. Beide Verbindungen **3** und **4** besitzen eine starre Molekülstruktur, die wahrscheinlich die Aggregation der Moleküle zu einer flüssigkristallinen Phase erschwert.

Um zu flexibleren Molekülen zu gelangen, wurde nun Pentaerythritol als zentrale Struktureinheit eingesetzt und zunächst mit verschiedenen substituierten Benzoesäuren nach der "Carbodiimidmethode" von SHEEHAN verestert. Viele dieser Verbindungen besitzen flüssigkristalline Eigenschaften. Dabei ist die Ausbildung und Stabilität der Mesophase entscheidend von der Anzahl, der Länge sowie der Position der aliphatischen Ketten abhängig:



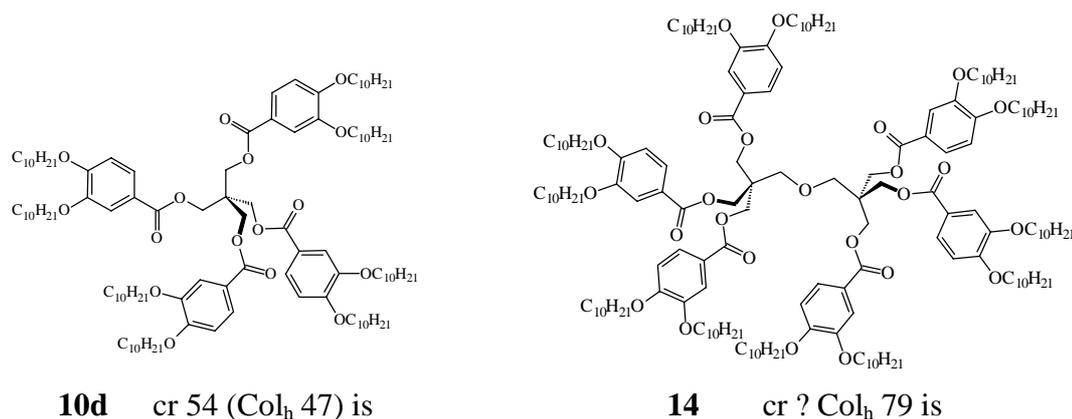
**Abbildung 9-2: Struktur der Pentaerythritol-derivate 10-13**

- ♦ Einige Pentaerythritolderivate der 3,4-Dialkoxybenzoesäuren **10b-f** bilden  $Col_h$ -Phasen aus, wobei die Klärtemperaturen zunächst mit der Kettenlänge ansteigen. Die höchsten Phasenumwandlungstemperaturen werden für die undecyl- und dodecyloxysubstituierten Vertreter **10e** und **f**, also bei den Tetra- benzoaten mittlerer Kettenlänge, gefunden, deren hexagonal kolumnare Phasen enantiotropen Charakter tragen.
- ♦ Erfolgt die Fixierung der Decyloxyketten in 3- und 5-Position (Verb. **13**), so wird eine deutliche Mesophasendestabilisierung im Vergleich zur isomeren 3,4-disubstituierten Verbindung **10d** festgestellt.
- ♦ 3,4,5-Trialkoxybenzoate sind durch eine geringere Stabilität der  $Col_h$ -Phase als die 3,4-Dialkoxybenzoate gleicher Kettenlänge gekennzeichnet.
- ♦ Die Verbindungen **11a** und **b**, bei denen vier 4-Alkoxybenzoatgruppen über die Pentaerythritolzentraleinheit miteinander verknüpft werden, sind nicht zur Selbstorganisation unter Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase befähigt.

Die mesogenen Eigenschaften dieser Verbindungen können wie folgt erklärt werden:

Durch die kovalente Verknüpfung von vier Benzoateinheiten entsteht im Zentrum der Moleküle eine polare Region, die von den Carboxylgruppen, den aromatischen Ringen sowie den daran fixierten Ethersauerstoffatomen gebildet wird, und in den lipophilen Bereich der Alkylketten eingebettet ist. Damit bestehen zwei inkompatible Regionen im Molekül, die bevorzugt mit den analogen Bereichen ihrer benachbarten Moleküle in Wechselwirkung treten. Daraus resultiert eine Segregation der unverträglichen Molekülteile in getrennte Mikrodomänen. Optimale attraktive intermolekulare Wechselwirkungen erfordern eine annähernd scheibenförmige Molekülkonformation, die bei der Zusammenlagerung der Moleküle zu Kolumnen gegenüber anderen Konformationen favorisiert sein sollte. Entscheidend für das Auftreten der hexagonal kolumnaren Phase und deren Stabilität ist, daß die hydrophobe Peripherie den Raum um das polare Zentrum bestmöglich ausfüllt, ohne dabei die attraktiven Wechselwirkungen der polaren Gruppen untereinander zu beeinträchtigen. Diesbezüglich erwiesen sich die 3,4-Dialkoxybenzoate mittlerer Kettenlänge ( $n = 10-12$ ) als optimal.

Die untersuchten Pentaerythritolderivate können als niedermolekulare Analoga von Block-Copolymeren, bei denen die Segregation inkompatibler Blöcke in getrennte Mikrodomänen auftritt, betrachtet werden. Dementsprechend wird auch eine Abhängigkeit der mesogenen Eigenschaften von dem Grad der Unverträglichkeit der einzelnen Molekülbereiche und deren Größe beobachtet. Letzteres wird besonders beim Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindung **10d** mit denen des Dipentaerythritolderivates **14** deutlich. Verbindung **14** besitzt eine um mehr als 30 K höhere Klärtemperatur.



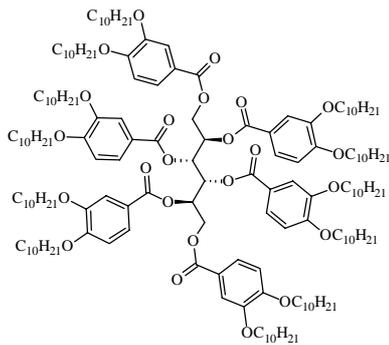
**Abbildung 9-3: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen 3,4-Didecyloxybenzoate des Pentaerythritols und des Dipentaerythritols**

Eine deutlich erhöhte Mesophasenstabilität wird auch durch den Einbau von Amidgruppen ins Molekülzentrum erreicht (Verb. **18** und **19**). Die Zunahme des intramolekularen Polaritätskontrastes und die zusätzlich auftretenden attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen die Aggregation der polaren Molekülzentren zu Zylindern und verstärken damit deren Tendenz zur Separation von der lipophilen Peripherie.

Der schrittweise Ersatz der vier polaren Carboxylgruppen von **10d** durch CH<sub>2</sub>O-Gruppen geht mit einer Verringerung des intramolekularen Polaritätskontrastes einher. Damit wird die Inkompatibilität der beiden Molekülbereiche vermindert und dies führt zu einer Mesophasendestabilisierung. Durch die vorgenommenen Strukturvariationen wird nicht nur die Polarität des Molekülzentrums erniedrigt, sondern u.a. auch Einfluß auf die Beweglichkeit der zentralen Struktureinheit genommen. Eine Konformationsänderung zu einer mehr scheibenförmigen Gestalt sollte mit steigendem Anteil der flexiblen Oxymethylengruppen leichter zu realisieren sein. Damit wirken bei dieser Verbindungsklasse beide Effekte (Polaritätskontrast und Rigidität) bezüglich der Stabilisierung der mesogenen Eigenschaften in entgegengesetzte Richtungen. In der Reihe der Pentaerythritolether **21**, **24b**, **27** und **25** scheinen die Klärtemperaturen gegen 20 °C zu konvergieren, dies könnte ein Resultat des konkurrierenden Einflusses der Flexibilität und des Polaritätskontrastes sein.

Auch bei Verbindungen, die eine "lineare" Verknüpfung von 3,4-Didecyloxybenzoatgruppen entlang einer Kohlenwasserstoffkette aufweisen, sind kolumnare Phasen zu beobachten.

- ♦ Dabei sind die Klärpunkte der Tetrabenzoate des meso-Erythritols **28** und des D-Threitols **29** gegenüber dem des Pentaerythritoltetrabenzoats **10d** leicht abgesenkt.



**31** cr ? Col<sub>h</sub> 55 is

- ♦ Eine Mesophasenstabilisierung wird auch bei dieser Substanzklasse durch eine Erhöhung der Anzahl der miteinander verknüpften Benzoateinheiten und durch den Ersatz einer Carboxylgruppe durch eine Säureamidgruppe erzielt.

**Abbildung 9.4: Struktur und Phasenumwandlungstemperaturen des D-Mannitolderivates 31**

- ♦ Beim Glyceroltribenzoat **33** werden keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet. Offenbar ist es bei dieser Stoffklasse notwendig, mindestens vier 3,4-Didecyloxybenzoateinheiten miteinander zu kombinieren, damit oberhalb Raumtemperatur flüssigkristallines Verhalten beobachtet werden kann. Eine Mesophase wird jedoch induziert, wenn eine endständige COO-Gruppe durch eine Carbonsäureamidgruppe ersetzt wird.

Die Verbindungen **42a** und **b**, die perfluorierte Ketten enthalten, sind durch eine deutlich höhere Stabilität der hexagonal kolumnaren Phasen gekennzeichnet als der analoge unfluorierte Vertreter **10d**. Dabei ist mit steigendem Fluorierungsgrad ein Anstieg der Klärtemperaturen zu verzeichnen. Der fluorophobe Effekt verstärkt offensichtlich die Tendenz zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen und verbessert somit die Fähigkeit der Moleküle zur Selbstorganisation.

Ähnliche Ansätze werden parallel zu unseren eigenen Arbeiten auch von anderen Gruppen verfolgt. So wurde kürzlich das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften bei Oligoamiden [24] und Dendrimeren [54] von LATTERMANN mit Mikrophasenseparation erklärt und ein Modell vorgeschlagen, das dem von uns vorgestellten Modell gleicht. Die Selbstorganisation von Dendromesogenen wird von PERCEC auf ganz ähnliche Weise diskutiert [84].

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Allgemeine Bemerkungen

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063  $\mu\text{m}$  bzw. 0.063-0.200  $\mu\text{m}$ ) (Merck) und für die fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit einem Chromatotron der Firma Harrison Research Europe (Muttentz) Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> (gipshaltig) (Merck) verwendet. Mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> beschichtete Aluminiumfolien (0.2 mm) (Merck) wurden für die Dünnschichtchromatographie genutzt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht (254 und 354 nm), Einwirken von Ioddämpfen und Besprühen mit alkalischer Bromthymolblau-Lösung und nachfolgender Ammoniakwirkung.

Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert und beziehen sich auf die rein erhaltenen Produkte.

Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch nachfolgende spektroskopische Methoden überprüft. Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren erfolgte an einem VARIAN Gemini 200, einem VARIAN Gemini 2000 und einem VARIAN Unity 500 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die NMR-Signale sind in ppm der  $\delta$ -Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quadruplett), m (Multipllett). Die Numerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern soll der Vereinfachung und Übersichtlichkeit dienen. Die EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer AMD 402 der Firma Intectra GmbH (Stoßionisation 70 eV) aufgenommen. Weitere massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit dem LD-TOF-System G2025A der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Als Matrix wurden DHB (2,5-Dihydroxybenzoesäure in Acetonitril/Wasser (30 mg/ml), 0.1 % Trifluoressigsäure) und DHAP (2,6-Dihydroxyacetophenon in Acetonitril/Wasser (30 mg/ml), 0.1 % Trifluoressigsäure, 44 mg Diammoniumhydrogencitrat) eingesetzt. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer Spektrum 1000 der Firma Perkin-Elmer angefertigt. Die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden mit einem Polarimeter 341 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die elementaranalytischen Untersuchungen erfolgten mit einem LECO CHNS-932 Analysengerät (LECO Corporation).

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop oder mit einem Heiztisch FP 82 (Mettler) in Verbindung mit einem Polarisationsmikroskop Optiphot 2 (Nikon) bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die DSC Messungen wurde ein Perkin-Elmer DSC 7 verwendet.

## 10.2 Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet [90] und bei Notwendigkeit vor der Verwendung auf den Wassergehalt mit Hilfe der Karl-Fischer-Methode geprüft [91].

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung für die Synthese eingesetzt:

Adonitol (Acros)	4-(Dimethylamino)pyridin (Merck)
1-Amino-1-deoxy-D-sorbitol (Aldrich)	Dipentaerythritol (Aldrich)
2-Amino-1,3-propandiol (Aldrich)	meso-Erythritol (Acros)
3-Amino-1,2-propandiol (Merck)	2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propan- diol (Merck)
Borsäuretrimethylester (Merck)	2-(Hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Aldrich)
Bortribromid (Aldrich)	D-Mannitol (Merck)
Brenzcatechin (VEB Laborchemie Apolda)	Orthoessigsäuretriethylester (Acros)
1-Bromalkane (Merck)	Pentaerythritol (Merck)
4-Brombenzoesäureethylester (Aldrich)	Phosphortribromid (Merck)
n-BuLi (1.6 M in Hexan) (Aldrich)	Pyridinium-4-toluolsulfonat (Merck)
N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)car- bodiimid-methyl-p-toluolsulfonat (Fluka)	Tetrabutylammoniumiodid (Merck)
Diethylazodicarboxylat (Merck)	Tetraphenylmethan (Lancaster)
3,4-Dihydroxybenzaldehyd (Janssen)	4-Toluolsulfonsäure (Chemapol)
3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester (Aldrich)	D-Threitol (Fluka)
3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (Aldrich)	Trifluoressigsäure (Merck)
3,4-Dimethoxybrombenzol (Aldrich)	3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester (Fluka)
	Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Serva)

Natriumhydrid (Merck, 80 % in Mineralöl) wurde erst nach Abtrennung des Mineralöls durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem n-Hexan verwendet. Glycerol (Ferak Berlin) wurde frisch destilliert zur Reaktion eingesetzt. Triphenylphosphin wurde vor Gebrauch zweimal aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

In der Forschungsgruppe synthetisierte Verbindungen:

5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester	4-Decyloxybenzoesäure
3,4-Diundecyloxybenzoesäure	4-Hexadecyloxybenzoesäure
2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [92]
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -Perfluorodecan-1-ol [83]	
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Perfluorodecan-1-ol [83]	

## 10.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 10.3.1 Veretherung von Phenolen mit Alkylbromiden

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 10 mmol Phenol in 100 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Man gibt 3 Äquivalente  $K_2CO_3$ , 1.1 Äquivalente des entsprechenden n-Alkylbromids und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid hinzu und erwärmt unter kräftigem Rühren am Rückfluß. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel:  $CHCl_3$ ). Wenn kein Phenol mehr nachweisbar ist (15...20 h), wird die Reaktionslösung heiß filtriert und der Rückstand mit 50 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene ölige Rückstand durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt oder als Rohprodukt weiter umgesetzt.

### 10.3.2 Verseifung der substituierten Benzoesäureester

Zu einer Suspension von 10 mmol des substituierten Benzoesäureesters in 100 ml Ethanol gibt man 1.1 g (20 mmol) KOH, gelöst in 20 ml Wasser, und erhitzt unter kräftigem Rühren am Rückfluß. Dabei entsteht eine klare Lösung. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel:  $CHCl_3$ ). Sobald kein Ester mehr nachweisbar ist (3...5 h), wird vorsichtig zu der noch heißen Reaktionslösung so lange konzentrierte HCl zuge tropft, bis  $pH = 1$  erreicht wird. Man kühlt dann auf 0...5 °C und saugt den entstandenen weißen Niederschlag ab, der durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt wird.

### 10.3.3 Acylierung von Polyhydroxyverbindungen und Aminoalkoholen<sup>24</sup>

Zu einer Suspension des entsprechenden Alkohols bzw. Aminoalkohols in wasser- und alkoholfreiem  $CH_2Cl_2$  werden 1 Äquivalent der substituierten Benzoesäure, 1.2 Äquivalente CMC und eine Spatelspitze DMAP gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gibt man nochmals 1 Äquivalent der substituierten Benzoesäure, 1.2 Äquivalente CMC und eine Spatelspitze DMAP zu und rührt weitere 48 h bei Raumtemperatur. Man versetzt die Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen an Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige einmal mit  $CHCl_3$ . Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie, mehrfache fließkraftvermittelte Chromatographie oder durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt.

---

<sup>24</sup> Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen (Abwesenheit von  $\tilde{\nu}_{OH}$ ).

Bei der Veresterung von Pentaerythritol mit Benzoesäuren mit teilfluorierten Ketten wird in einem 1:1-Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Freon 113 gearbeitet, und nach 48 h werden wie bei der Synthese von Verbindung **7** nur 0.5 Äquivalente der entsprechenden Benzoesäure und 0.6 Äquivalente CMC zugegeben.

### 10.3.4 Veretherung nach MITSUNOBU

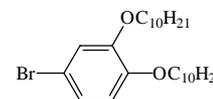
Unter einer Inertgasatmosphäre werden zu einer auf 0...5 °C gekühlten Lösung des jeweiligen Phenols in wasserfreiem THF 1.5 Äquivalente des entsprechenden Perfluoralkohols und 1.5 Äquivalente Triphenylphosphin zugegeben und unter Rühren 1.5 Äquivalente DEAD innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 0...5 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch mehrfache fließkraftvermittelte Chromatographie gereinigt.

## 10.4 Synthese des Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methans **3**

### 10.4.1 3,4-Didecyloxybrombenzol **1**

Variante A:

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 10.8 g (0.05 mol) 3,4-Dimethoxybrombenzol in 100 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu der auf 0...5 °C gekühlten Lösung werden unter kräftigem Rühren 10.2 ml (0.11 mol)  $\text{BBr}_3$  langsam über eine Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam erwärmt, 2 h am Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur tropfenweise mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wird abgetrennt, zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene braune Öl (9.9 g) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 weiter umgesetzt und aus Methanol umkristallisiert.



Ansatz: 9.9 g (0.05 mol) 3,4-Dihydroxybrombenzol  
 23 ml (0.11 mol) 1-Bromdecan  
 41.4 g (0.3 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 500 ml Acetonitril

Ausbeute: 19.5 g (83 % d. Th.)	Fp.: 42 °C		
$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Br}$	ber.: C 66.52	H 9.59	Br 17.05
469.5 g/mol	gef.: C 66.69	H 9.70	Br 17.24

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.42 (m, 28H;  $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.82 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90-3.97 (m, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 6.71 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.2$  Hz, 1H; Ar-H), 6.93-6.99 (m, 2H; Ar-H).

MS  $m/z$  (rel. Intensität, %): 470 ( $\text{M}^+$ , 43), 328 (32), 188 (100), 85 (11), 71 (11), 57 (23), 43 (27).

Variante B:

Brenzcatechin wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 zum 1,2-Didecyloxybenzol umgesetzt und aus Methanol umkristallisiert.

Ansatz: 5.5 g (0.05 mol) Brenzcatechin  
23 ml (0.11 mol) 1-Bromdecan  
41.4 g (0.3 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
500 ml Acetonitril

Ausbeute: 16,1 g (83 % d. Th.) Fp.: 40...42 °C (Ref. [93]; Fp.: 41 °C)

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$  390.6 g/mol

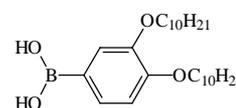
$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.48 (m, 28H;  $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.82 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.97 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$  Hz, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 6.87 (s, 4H; Ar-H).

Anschließend werden 11.5 g (29 mmol) 1,2-Didecyloxybenzol unter einer Argonatmosphäre in 120 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf 0...5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 1.5 ml (29 mmol) Brom, gelöst in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , über eine Spritze langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung grün färbt. Anschließend wird noch 4 h bei 0...5 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g (87 % d. Th.).

### 10.4.2 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure 2

Zu einer auf -30...-35 °C gekühlten Lösung von 6.8 g (14.5 mmol) 3,4-Didecyloxybrombenzol in 250 ml wasserfreiem THF werden unter Rühren 14 ml (22.4 mmol) n-Butyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan)



über eine Spritze langsam zugegeben. Dabei wird die Reaktionsmischung schrittweise auf -45 °C abgekühlt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend eine auf -30 °C gekühlte Lösung von 5 ml (43.8 mmol) Borsäuretrimethylester innerhalb von 20 min zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 5 h bei dieser Temperatur und hydrolysiert bei 0...5 °C mit 20 ml 10%iger Salzsäure. Die Lösung wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter

NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.7 g (43 % d. Th.)

Fp.: 112...115 °C

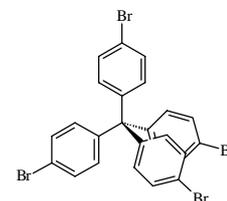
C<sub>26</sub>H<sub>47</sub>O<sub>4</sub>B

434.4 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83-0.89 (m, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.26-1.49 (m, 28H; CH<sub>2</sub>), 1.78-1.89 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.98-4.14 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.67 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.4 Hz, 1H; Ar-H), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.4 Hz, 1H; Ar-H).

### 10.4.3 Tetrakis(4-bromphenyl)methan

In 40 ml CCl<sub>4</sub> werden 2.5 g (7.8 mmol) Tetraphenylmethan und 0.08 g Eisenspäne unter Rühren auf 30...35 °C erwärmt und 1.7 ml (33.2 mmol) Brom langsam zugetropft. Es wird 8 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 20 h am Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wird auf 0...5 °C gekühlt und die ausgefallenen rotbraunen Kristalle abgesaugt und aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert.



Ausbeute: 3.4 g (81 % d. Th.)

Fp.: 313...314 °C (Ref.[39]: Fp.: 312...313 °C)

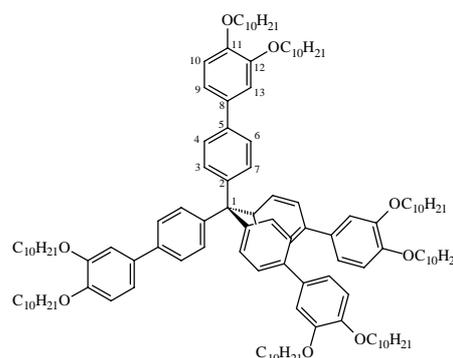
C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>

636.0 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 8H; Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 8H; Ar-H).

### 10.4.4 Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methan 3

0.16 g (0.25 mmol) Tetrakis(4-bromphenyl)methan und 35 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> werden unter einer Inertgasatmosphäre in 20 ml Glyme 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei dieser Temperatur werden 0.6 g (1.38 mmol) 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure, gelöst in 30 ml Glyme, und anschließend 5 ml gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren am Rückfluß erwärmt, bis laut TLC (Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>) die



Reaktion vollständig abgelaufen ist (5...10 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 40 ml CHCl<sub>3</sub> und 40 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird unter

vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch fließkraftvermittelte Chromatographie [Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/CHCl<sub>3</sub> (2 : 0.5...2)] gereinigt.

Ausbeute: 0.04 g (8 % d. Th.)

Fp.: 74 °C

C<sub>129</sub>H<sub>196</sub>O<sub>8</sub>

ber.: C 82.64

H 10.53

1874.7 g/mol

gef.: C 82.32

H 10.40

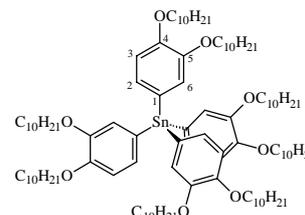
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.88 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.34 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.43-1.47 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78-1.84 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, 4H; Ar-H), 7.10-7.12 (m, 8H; Ar-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 8H; Ar-H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.11 (CH<sub>3</sub>); 22.68, 26.04, 27.00, 29.31, 29.34, 29.43, 29.58, 29.63, 30.94, 31.90 (CH<sub>2</sub>); 41.94 (C1); 69.37, 69.43 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.92 (C9); 114.05 (C12); 119.44 (C13); 125.78 (C4, C6); 131.42 (C3, C7); 133.64 (C8); 138.44 (C5); 145.32 (C2); 148.72 (C11); 149.22 (C10).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1873.3 [M]<sup>+</sup>; 1897.0 [M+Na]<sup>+</sup>.

## 10.5 Tetrakis(3,4-didecyloxyphenyl)stannan 4

Unter einer Inertgasatmosphäre werden zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 5.2 g (11 mmol) 3,4-Didecyloxybrombenzol in 100 ml wasserfreiem Diethylether unter Rühren 6.8 ml (11 mmol) n-Butyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan) über eine Spritze langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 2 h bei -20 °C gerührt und anschließend auf -10 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0.3 ml (2.5 mmol) Zinntetrachlorid in 20 ml wasserfreiem Benzol langsam zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 5 h am Rückfluß. Bei 0...5 °C wird mit 50 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird separiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester 10 : 1.5) und durch Umkristallisieren aus Petrolether/Essigsäureethylester 10 : 1.5 und anschließend aus Aceton gereinigt.



Ausbeute: 170 mg (4 % d. Th.)

Fp.: 53 °C

C<sub>104</sub>H<sub>180</sub>O<sub>8</sub>Sn

ber.: C 74.48

H 13.16

1677.1 g/mol

gef.: C 74.42

H 10.57

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.91 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.0 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 1.27-1.44 (m, 112H; CH<sub>2</sub>), 1.64-1.74 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 3.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.2 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.6 Hz,

4H; Ar-H), 7.65 (s, 4H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 14.47 ( $\text{CH}_3$ ); 23.22, 26.67, 29.96, 30.04, 30.16, 32.45, ( $\text{CH}_2$ ); 69.06, 69.41 ( $\text{OCH}_2$ ); 114.94 (C2); 122.70 (C5); 130.04 (C6); 131.10 (C1); 150.80 (C3); 151.42 (4).

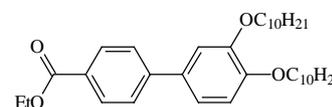
$^{119}\text{Sn}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -108.12.

MS (MALDI-TOF, DHAP)  $m/z$ : 1677.8  $[\text{M}]^+$ .

## 10.6 Synthese des 1,3-Bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxy]-2,2-bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxymethyl]propans 7

### 10.6.1 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäureethylester 5

2.5 g (11.5 mmol) 4-Brombenzoesäureethylester und 0.4 g (35 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  werden unter einer Inertgasatmosphäre in 25 ml Glyme 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei die-



ser Temperatur werden 4.0 g (9.2 mmol) 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure, gelöst in 100 ml Glyme, und anschließend 35 ml gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren am Rückfluß erwärmt, bis laut TLC (Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ ) die Reaktion vollständig abgelaufen ist (5-10 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  und 50 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.2 g (65 % d. Th.)

Fp.: 63...65 °C

$\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_4$

ber.: C 78.03

H 10.09

538.7 g/mol

gef.: C 78.15

H 10.29

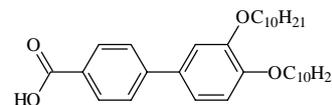
$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85-0.92 (m, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.28-1.52 (m, 31H;  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.81-1.88 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.01-4.11 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.40 (q, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.96 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$  Hz, 1H; Ar-H), 7.15-7.19 (m, 2H; Ar-H), 7.61 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz, 2H; Ar-H), 8.08 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz, 2H; Ar-H).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  / $\text{cm}^{-1}$  = 1706 (C=O).

MS  $m/z$  (rel. Intensität, %): 538 ( $\text{M}^+$ , 58), 398 (15), 258 (60), 213 (10), 57 (20), 43 (100).

### 10.6.2 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäure **6**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2;  
umkristallisiert aus Aceton.



Ansatz: 3.0 g (5.5 mmol) 4-(3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäureethylester **5**  
0.7 g (11 mmol) KOH  
100 ml Ethanol

Ausbeute: 2.6 g (93 % d. Th.)

Fp: 153 °C

C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>

ber.: C 77.61

H 9.86

510.7 g/mol

gef.: C 77.80

H 10.00

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87-0.90 (m, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.28-1.37 (m, 24H; CH<sub>2</sub>), 1.46-1.51 (m, 4H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81-1.89 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 4.08 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.16-7.20 (m, 2H; Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H).

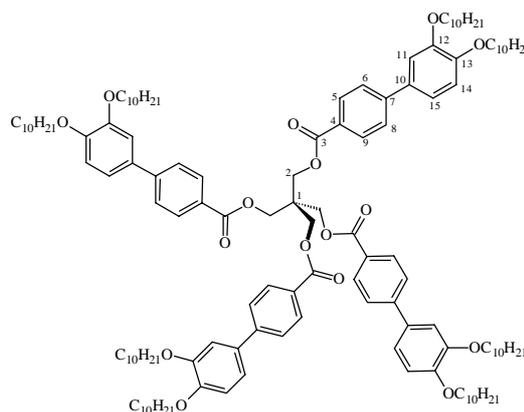
IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3250 (OH), 1841 (C=O).

MS m/z (rel. Intensität, %): 510 (M<sup>+</sup>, 63), 370 (18), 230 (100), 71 (15), 57 (40), 43 (68).

### 10.6.3 1,3-Bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxy]-2,2-bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxymethyl]propan **7**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Methanol (1 : 0...0.05).

Ansatz: 0.068 g (0.5 mmol) Pentaerythritol  
2.04 g (4 mmol) 4-(3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäure **6**  
2.1 g (4.8 mmol) CMC  
40 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.52 g (49 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 92 (M 72) is

C<sub>137</sub>H<sub>204</sub>O<sub>16</sub>

ber.: C 78.10

H 9.75

2106.9 g/mol

gef.: C 78.13

H 9.87

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.88 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.34 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.77-1.85 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 4.74 (s,

8H; CCH<sub>2</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.06-7.09 (m, 8H; Ar-H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 8H; Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.94 (CH<sub>3</sub>); 22.56, 25.95, 29.24, 29.28, 29.34, 29.48, 29.54, 31.81 (CH<sub>2</sub>); 43.20 (C1); 63.62 (C2); 69.31, 69.54 (ArOCH<sub>2</sub>); 113.21 (C11); 114.08 (C14); 120.07 (C15); 126.75 (C6,C8); 127.59 (4); 130.28 (C5,C9); 132.72 (C10); 146.08 (C7); 149.63 (C13); 149.90 (C12); 166.20 (C3).

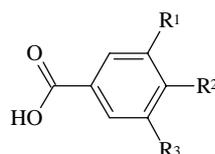
IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1712 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2108.5 [M+H]<sup>+</sup>.

## 10.7 Synthese der Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13

### 10.7.1 Substituierte Benzoessäuren 9a-k

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 wurden die jeweiligen 3,4-Dialkyloxybenzoessäureethylester und 3,4,5-Trialkoxybenzoessäureethylester dargestellt, die als Rohprodukte zur Verseifung (Arbeitsvorschrift 10.3.2) eingesetzt wurden.



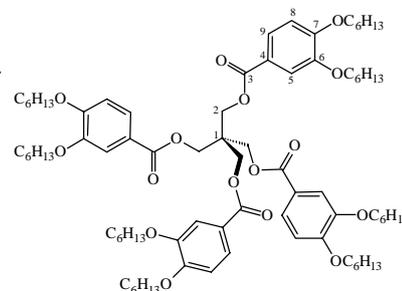
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Fp./°C	
<b>9a</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	128	Ref. Fp.: 130 °C [50b]
<b>9b</b>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	123-124	Ref. Fp.: 125 °C [94]
<b>9c</b>	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	124-125	Ref. Fp.: 124 °C [94]
<b>9d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	127	Ref. Fp.: 127 °C [50b]
<b>9f</b>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	122	Ref. Fp.: 121 °C [94]
<b>9g</b>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	119	Ref. Fp.: 121 °C [95]
<b>9h</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	37-39	Ref. Fp.: 39 °C [50b]
<b>9j</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	56	Ref. Fp.: 51 °C [50b]
<b>9k</b>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	79-80	
<b>9l</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	57	

## 10.7.2 Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13

### 10.7.2.1 1,3-Bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/ Essigsäureethyl-  
ester (10 : 1.5...2).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol  
2.6 g (8 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzoesäure **9a**  
4.1 g (9.6 mmol) CMC  
70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.27 g (20 % d. Th.)

Fp.: 45 °C

C<sub>81</sub>H<sub>124</sub>O<sub>16</sub>

ber.: C 71.87 H 9.22

1353,7 g/mol

gef.: C 71.91 H 9.33

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86-0.90 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.31-1.36 (m, 32H; CH<sub>2</sub>), 1.43-1.47 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-1.84 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.96 (CH<sub>3</sub>); 22.56, 25.61, 25.66, 29.00, 29.13, 31.56 (CH<sub>2</sub>); 43.15 (C1); 63.30 (C2); 69.00, 69.25 (ArOCH<sub>2</sub>); 111.91 (C8); 114.26 (C5); 121.66 (C4); 123.65 (C9); 148.65 (C6); 153.52 (C7); 165.93 (C3).

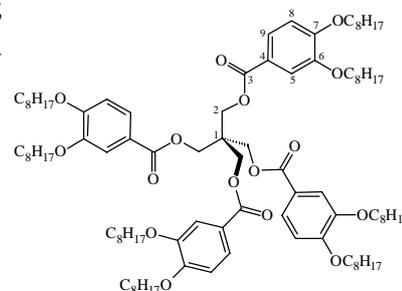
IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1701 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1375.5 [M+Na]<sup>+</sup>, 1392.1 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.7.2.2 1,3-Bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-  
ester (10 : 1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol  
3.1 g (8 mmol) 3,4-Dioctyloxybenzoesäure **9b**  
4.1 g (9.6 mmol) CMC  
70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.46 g (29 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 55 (Col<sub>h</sub> 31) is

$C_{97}H_{156}O_{16}$ 

ber.: C 73.82 H 9.95

1578.1 g/mol

gef.: C 73.81 H 9.96

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 12H;  $CH_3$ ), 0.87 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 12H;  $CH_3$ ), 1.26-1.34 (m, 64H;  $CH_2$ ), 1.42-1.48 (m, 16H;  $O(CH_2)_2CH_2$ ), 1.76-1.84 (m, 16H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.97 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 8H;  $OCH_2$ ), 4.00 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 8H;  $OCH_2$ ), 4.60 (s, 8H;  $CCH_2$ ), 6.77 (d,  $^3J(H, H) = 8.6$  Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd,  $^3J(H, H) = 8.6$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 4H; Ar-H).

$^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.07 ( $CH_3$ ); 22.65, 25.97, 26.02, 28.97, 29.07, 29.20, 29.25, 29.34, 29.38, 29.51, 31.81 ( $CH_2$ ); 43.17 (C1); 63.31 (C2); 69.03, 69.28 (ArOCH<sub>2</sub>); 111.94 (C8); 114.30 (C5); 121.68 (C4); 123.66 (C9); 148.68 (C6); 153.53 (C7); 165.95 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 1721$  (C=O).MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1579.3  $[M+H]^+$ , 1602.2  $[M+Na]^+$ , 1618.7  $[M+K]^+$ .

### 10.7.2.3 1,3-Bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10c**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.2 g (8 mmol) 3,4-Dinonyloxybenzoesäure **9c**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies  $CH_2Cl_2$ 

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.39 g (23 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 55 (Col<sub>h</sub> 42) is $C_{105}H_{172}O_{16}$ 

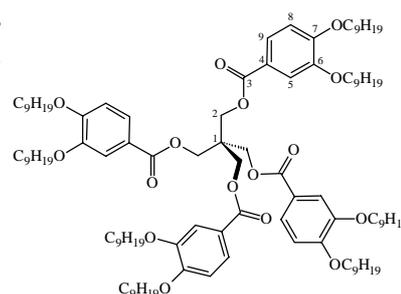
ber.: C 74.61 H 10.25

1690.3 g/mol

gef.: C 74.42 H 10.20

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(H, H) = 7.1$  Hz, 12H;  $CH_3$ ), 0.87 (t,  $^3J(H, H) = 6.8$  Hz, 12H;  $CH_3$ ), 1.25-1.34 (m, 80H;  $CH_2$ ), 1.42-1.47 (m, 16H;  $O(CH_2)_2CH_2$ ), 1.76-1.84 (m, 16H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.97 (t,  $^3J(H, H) = 6.6$  Hz, 8H;  $OCH_2$ ), 4.00 (t,  $^3J(H, H) = 6.6$  Hz, 8H;  $CH_2$ ), 4.60 (s, 8H;  $CCH_2$ ), 6.76 (d,  $^3J(H, H) = 8.6$  Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd,  $^3J(H, H) = 8.6$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H).

$^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.07 ( $CH_3$ ); 22.67, 25.99, 26.04, 29.10, 29.24, 29.26, 29.28, 29.35, 29.40, 29.45, 29.56, 29.59, 31.89, 31.90 ( $CH_2$ ); 43.21 (C1); 63.33 (C2); 69.06, 69.32 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.02 (C8); 114.39 (C5); 121.72 (C4); 123.66 (C9); 148.70 (C6); 153.56 (C7); 165.93 (C3).



IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1701 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1712.0 [M+Na]<sup>+</sup>, 1728.2 [M+K]<sup>+</sup>.

#### 10.7.2.4 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10d**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.7...1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.405 g (22 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 54 (Col<sub>h</sub> 47) is

C<sub>113</sub>H<sub>188</sub>O<sub>16</sub> ber.: C 75.30 H 10.50

1802.5 g/mol gef.: C 75.19 H 10.41

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.85-0.87 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.34 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-1.83 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.67, 25.99, 26.05, 29.11, 29.25, 29.34, 29.35, 29.40, 29.45, 29.56, 29.59, 29.61, 29.64, 31.91 (CH<sub>2</sub>); 43.23 (C1); 63.34 (C2); 69.08, 69.35 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.06 (C8); 114.44 (C5); 121.75 (C4); 123.68 (C9); 148.73 (C6); 153.58 (C7); 165.94 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1721 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1803.5 [M+H]<sup>+</sup>, 1826.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 1843.2 [M+K]<sup>+</sup>.

#### 10.7.2.5 1,3-Bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxymethyl)propan **10e**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>, Petrolether/CHCl<sub>3</sub> (1 : 1...2).

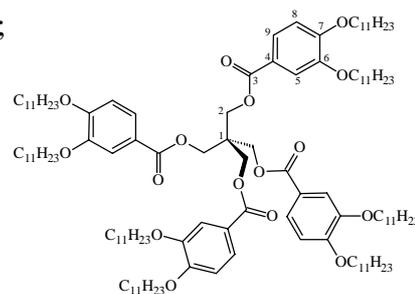
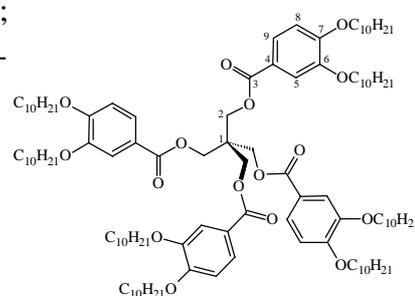
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.7 g (8 mmol) 3,4-Diundecyloxybenzoesäure

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.59 g (31 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 14 Col<sub>h</sub> 53 is

C<sub>121</sub>H<sub>204</sub>O<sub>16</sub> ber.: C 75.90 H 10.73

1914.7 g/mol gef.: C 75.96 H 10.85

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.3 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 1.26-1.33 (m, 112H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.77-1.86 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 4.62 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.68, 25.99, 26.05, 29.10, 29.24, 29.35, 29.40, 29.46, 29.62, 29.64, 31.92 (CH<sub>2</sub>); 43.22 (C1); 63.34 (C2); 69.06, 69.33 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.01 (C8); 114.38 (C5); 121.72 (C4); 123.67 (C9); 148.70 (C6); 153.56 (C7); 165.93 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1914.5 [M+H]<sup>+</sup>, 1936.1 [M+Na]<sup>+</sup>, 1952.7 [M+K]<sup>+</sup>.

#### 10.7.2.6 1,3-Bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxy-methyl)propan **10f**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-  
ester (10 : 0.7...1.5).

Ansatz: 0.102 g (0.75 mmol) Pentaerythritol

2.9 g (6 mmol) 3,4-Didodecyloxybenzoesäure **9f**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.18 g (12 % d. Th.)

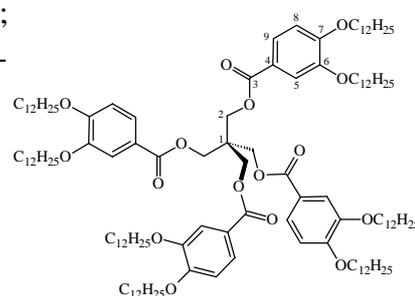
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 24 Col<sub>h</sub> 53 is

C<sub>129</sub>H<sub>220</sub>O<sub>16</sub> ber.: C 76.44 H 10.93

2026.9 g/mol gef.: C 76.15 H 10.94

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.87 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.24-1.33 (m, 128H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.47 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-1.83 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.76 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.67, 25.98, 26.04, 29.08, 29.22, 29.35, 29.40, 29.45, 29.62, 29.64, 29.71, 31.92 (CH<sub>2</sub>); 43.16 (C1); 63.33 (C2); 69.02, 69.28 (ArOCH<sub>2</sub>); 111.91 (C8); 114.27 (C5); 121.66 (C4); 123.65 (C9); 148.66



(C6); 153.52 (C7); 165.93 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2049.7 [M+Na]<sup>+</sup>, 2066.5 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.7.2.7 1,3-Bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan **10g**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>; umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.102 g (0.75 mmol) Pentaerythritol

3.6 g (6 mmol) 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **9g**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.15 g (8 % d. Th.)

Fp.: 58 °C

C<sub>161</sub>H<sub>284</sub>O<sub>16</sub>

ber.: C 78.10

H 11.55

2475.7 g/mol

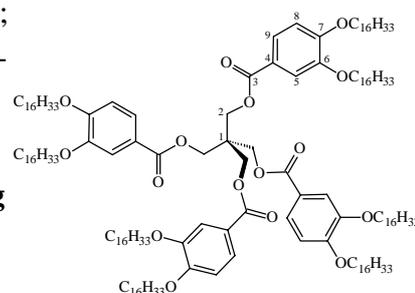
gef.: C 77.75

H 11.35

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.21-1.46 (m, 208H; CH<sub>2</sub>), 1.76-1.86 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 4.61 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2475.7 [M+H]<sup>+</sup>, 2496.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 2512.8 [M+K]<sup>+</sup>.



### 10.7.2.8 1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-decyloxybenzoyloxymethyl)propan **11a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.2...1).

Ansatz: 0.204 g (1.5 mmol) Pentaerythritol

3.4 g (12 mmol) 4-Decyloxybenzoesäure

6.1 g (14.4 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.31 g (18 % d. Th.)

Fp.: 42 °C

C<sub>73</sub>H<sub>108</sub>O<sub>12</sub>

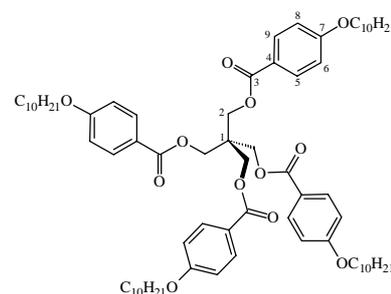
ber.: C 74.46

H 9.24

1177.5 g/mol

gef.: C 74.08

H 9.18



$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$  Hz, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.40 (m, 48H;  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.46 (m, 8H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.74-1.80 (m, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.96 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.62 (s, 8H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.82 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$  Hz, 8H; Ar-H), 7.91 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$  Hz, 8H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.08 ( $\text{CH}_3$ ); 22.66, 25.97, 29.08, 29.29, 29.35, 29.54, 31.87 ( $\text{CH}_2$ ); 42.99 (C1); 63.41 (C2); 68.23 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 114.18 (C6, C8); 121.57 (C4); 131.70 (C5, C9); 163.24 (C7); 165.87 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1719$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1199.5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1216.2  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

### 10.7.2.9 1,3-Bis(4-hexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-hexadecyloxybenzoyloxymethyl)-propan **11b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

2.9 g (8 mmol) 4-Hexadecyloxybenzoesäure

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.33 g (22 % d. Th.)

Fp.: 72 °C

$\text{C}_{97}\text{H}_{156}\text{O}_{12}$

ber.: C 76.94

H 10.37

1514.1 g/mol

gef.: C 76.74

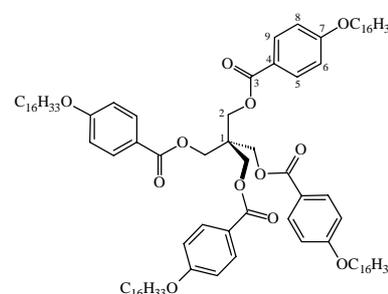
H 10.20

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.40 (m, 96H;  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.46 (m, 8H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.74-1.80 (m, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.96 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.62 (s, 8H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.83 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$  Hz, 8H; Ar-H), 7.91 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$  Hz, 8H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.09 ( $\text{CH}_3$ ); 22.69, 26.00, 29.12, 29.36, 29.39, 29.57, 29.60, 29.66, 29.70, 31.93 ( $\text{CH}_2$ ); 43.05 (C1); 63.44 (C2); 68.28 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 114.22 (C6, C8); 121.61 (C4); 131.71 (C5, C9); 163.25 (C7); 165.87 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1714$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1536.0  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1552.9  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .



### 10.7.2.10 1,3-Bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxy-methyl)propan **12a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-  
ester (10 : 1).

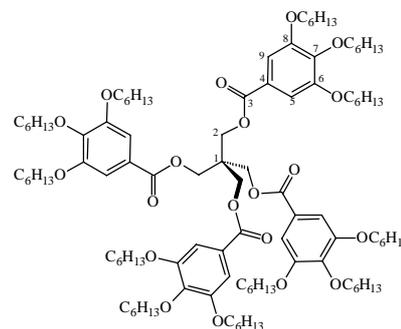
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.4 g (8 mmol) 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **9h**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.55 g (31 % d. Th.)

Fp: < -20 °C

C<sub>105</sub>H<sub>172</sub>O<sub>20</sub>

ber.: C 71.89

H 9.87

1754.3 g/mol

gef.: C 72.82

H 10.07

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85-0.89 (m, 36H; CH<sub>3</sub>), 1.27-1.35 (m, 48H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 24H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.80 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 16H; OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 7.19 (s, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.84 (CH<sub>3</sub>); 22.48, 22.54, 25.59, 25.67, 29.24 29.59, 30.21, 31.50 (CH<sub>2</sub>); 43.39 (C1); 63.02 (C2); 69.27, 73.52 (ArOCH<sub>2</sub>); 108.33 (C5,C9); 123.99 (C4); 143.18 (C7); 153.11 (C6,C8); 165.98 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1720 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1755.0 [M]<sup>+</sup>, 1777.1 [M+Na]<sup>+</sup>, 1794.1 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.7.2.11 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy-methyl)propan **12b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-  
ester (10 : 0.7).

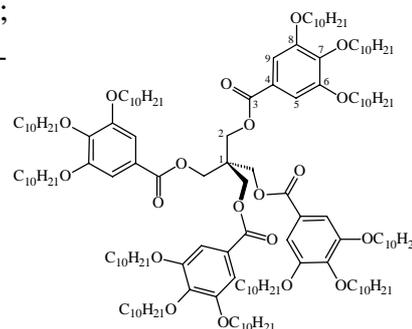
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

4.7 g (8 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **9j**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.43 g (18 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 41 (Col<sub>h</sub> 8) is

C<sub>153</sub>H<sub>268</sub>O<sub>20</sub>

ber.: C 75.70

H 11.12

2427.5 g/mol

gef.: C 75.93

H 11.18

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H, H)

= 7.1 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.33 (m, 144H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 24H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.79 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 16H; OCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 7.18 (s, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.93 (CH<sub>3</sub>); 22.56, 25.98, 26.06, 29.26, 29.29, 29.32, 29.38, 29.50, 29.51, 29.56, 29.58, 29.64, 30.29, 31.83, 31.84 (CH<sub>2</sub>); 43.40 (C1); 63.02 (C2); 69.26, 73.53 (ArOCH<sub>2</sub>); 108.28 (C5,C9); 123.98 (C4); 143.14 (C7); 153.10 (C6,C8); 165.98 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1723 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 2449.0 [M+Na]<sup>+</sup>, 2465.7 [M+K]<sup>+</sup>.

#### 10.7.2.12 1,3-Bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan **12c**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Benzin (Kp.: 80...110 °C)

(6 : 10...0); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

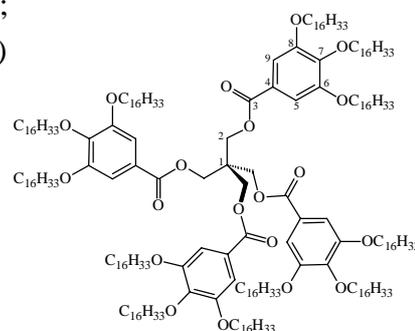
Ansatz: 0.068 g (0.5 mmol) Pentaerythritol

3.7 g (4 mmol) 3,4,5-Trihexadecyloxybenzoesäure **9k**

2.1 g (4.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.47 g (27 % d. Th.)

Fp: 50 °C

C<sub>225</sub>H<sub>412</sub>O<sub>20</sub>

ber.: C 78.62

H 12.07

3437.3 g/mol

gef.: C 78.72

H 12.24

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 36H; CH<sub>3</sub>), 1.24-1.31 (m, 288H; CH<sub>2</sub>), 1.41-1.50 (m, 24H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.79 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 16H; OCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.57 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 7.18 (s, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.08 (CH<sub>3</sub>); 22.69, 26.11, 26.18, 29.37, 29.43, 29.52, 29.63, 29.68, 29.70, 29.74, 29.76, 30.40, 31.94 (CH<sub>2</sub>); 43.45 (C1); 63.08 (C2); 69.26, 73.53 (ArOCH<sub>2</sub>); 108.17 (C5,C9); 123.87 (C4); 142.97 (C7); 152.94 (C6,C8); 165.79 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1722 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 3457.6 [M+Na]<sup>+</sup>.

### 10.7.2.13 1,3-Bis(3,5-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,5-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan **13**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.4...0.6).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.5 g (8 mmol) 3,5-Didecyloxybenzoesäure **9i**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.74 g (41 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 35 (Col<sub>h</sub> 7) is

C<sub>113</sub>H<sub>188</sub>O<sub>16</sub> ber.: C 75.30 H 10.50

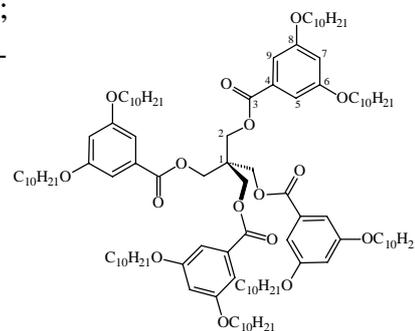
1802.5 g/mol gef.: C 75.24 H 10.63

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H;H) = 7.1 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.24-1.38 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.40-1.43 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71-1.76 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.89 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 16H; OCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 6.58 (t, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.06 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 8H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.12 (CH<sub>3</sub>); 22.71, 26.07, 29.24, 29.36, 29.46, 29.61, 31.93 (CH<sub>2</sub>); 43.21 (C1); 63.44 (C2); 69.36 (ArOCH<sub>2</sub>); 106.80 (C7); 107.72 (C5,C9); 131.10 (C4); 160.24 (C6,C8); 165.96 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1725 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1801.9 [M]<sup>+</sup>, 1824.2 [M+Na]<sup>+</sup>, 1840.6 [M+K]<sup>+</sup>.



### 10.8 Synthese des Bis[3-(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propyl]ethers **14**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrol-ether (1 : 1...0)

Ansatz: 0.19 g (0.75 mmol) Dipentaerythritol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

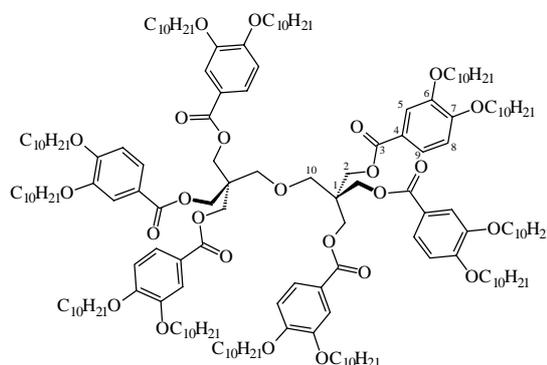
50 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.27 g (13 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col<sub>h</sub> 79 is

C<sub>172</sub>H<sub>286</sub>O<sub>25</sub> ber.: C 75.02 H 10.46



2753.8 g/mol

gef.: C 75.07

H 10.59

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.86 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$  Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.34 (m, 144H;  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.47 (m, 24H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.74-1.82 (m, 24H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.67 (s, 4H;  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.94 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.7$  Hz, 12H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.95 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.5$  Hz, 12H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.50 (s, 12H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.68 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz, 6H; Ar-H), 7.42 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.1$  Hz, 6H; Ar-H), 7.46 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.1$  Hz, 6H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.01 ( $\text{CH}_3$ ); 22.62, 25.96, 26.01, 29.10, 29.22, 29.30, 29.32, 29.41, 29.45, 29.55, 29.57, 29.59, 29.61, 31.87 ( $\text{CH}_2$ ); 44.01 (C1); 63.24 (C2); 68.99, 69.24 (Ar $\text{OCH}_2$ ); 70.57 (C10); 111.94 (C8); 114.38 (C5); 122.00 (C4); 123.55 (C9); 148.77 (C6); 153.50 (C7); 166.02 (C3).

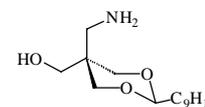
IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB)  $m/z$ : 2776.8 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ , 2791.7 [ $\text{M}+\text{K}$ ] $^+$ .

## 10.9 Synthese des 2-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propans 18

### 10.9.1 5-Aminomethyl-5-hydroxymethyl-2-nonyl-1,3-dioxan 15

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 0.9 g (23.6 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 40 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden 6.2 g (0.02 mol) 5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester, gelöst in 50 ml wasserfreiem Diethylether, langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0...5 °C wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird (Blasenzähler). Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether aufgeschlämmt und nochmals abgesaugt. Die organische Phase wird separiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäureethylester/Benzin (Kp.: 80...110 °C) 10 : 1 umkristallisiert.



Ausbeute: 3.2 g (51 % d. Th.)

Fp.: 148 °C

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_3$

273.3 g/mol

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.37 (m, 14H;  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.60 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 3.24 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 3.46 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.47 (d,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$  Hz, 2H; CH-4,6<sub>ax</sub>), 3.93 (d,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$  Hz, 2H; CH-4,6<sub>eq</sub>), 4.42 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.1$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{CH}$ ).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3283$  (OH), 3134 (NH).

MS  $m/z$  (rel. Intensität, %): 273 ( $\text{M}^+$ , 6), 230 (40), 146 (56), 115 (37), 100 (30), 88 (44), 82 (46), 70 (78), 57 (100).

### 10.9.2 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-5-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nonyl-1,3-dioxan **16**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (10 : 0.5).

Ansatz: 0.82 g (3 mmol) 5-Aminomethyl-5-hydroxymethyl-2-nonyl-1,3-dioxan **15**

5.2 g (12 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

6.1 g (14.4 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 1.54 g (46 % d. Th.)

Fp.: 15°C

$\text{C}_{69}\text{H}_{119}\text{NO}_9$

ber.: C 74.89

H 10.82

N 1.26

1106.5 g/mol

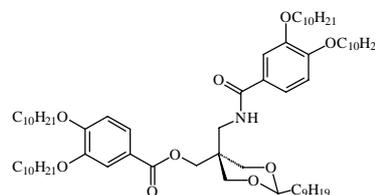
gef.: C 74.75

H 10.52

N 1.25

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86-0.89 (m, 15H;  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.49 (m, 70H;  $\text{CH}_2$ ), 1.62-1.68 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.79-1.88 (m, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.15 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.73 (d,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$  Hz, 2H;  $\text{CH-4,6}_{\text{ax}}$ ), 3.98 (d,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$  Hz, 2H;  $\text{CH-4,6}_{\text{eq}}$ ), 4.01-4.08 (m, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.50 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.1$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 4.77 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 6.86 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz, 1H; Ar-H), 6.89 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz, 1H; Ar-H), 7.24 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 1H; N-H), 7.37 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.2$  Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.2$  Hz, 1H; Ar-H), 7.56 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 1H; Ar-H), 7.69 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel.Intensität, %): 1105 ( $\text{M}^+$ , 8), 487 (25), 447 (17), 434 (25), 417 (100), 277 (43), 154 (47), 137 (30), 71 (17), 57 (37).

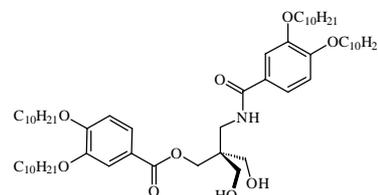


### 10.9.3 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-1,3-propandiol **17**

1.24 g (1.12 mmol) 5-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-5-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nonyl-1,3-dioxan **16** werden in 70 ml Ethanol aufgenommen und nach Zugabe von einer Spatelspitze Pyridinium-4-toluolsulfonat und 3 Tropfen Wasser unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  10 : 0.05). Sobald kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (3...5 h), kühlt man die Reaktionsmischung auf 0...5 °C ab. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.84 g (77 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 72 Col 97 is



$C_{59}H_{101}NO_9$ 

968.3 g/mol

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.84-0.88 (m, 12H;  $CH_3$ ), 1.25-1.34 (m, 48H;  $CH_2$ ), 1.42-1.46 (m, 8H;  $O(CH_2)_2CH_2$ ), 1.79-1.86 (m, 8H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.48 (d,  $^3J(H, H) = 6.4$  Hz, 2H;  $CH_2NH$ ), 3.53 (s, 4H;  $CH_2OH$ ), 4.00-4.06 (m, 8H;  $OCH_2CH_2$ ), 4.23 (s, 2H;  $CH_2OOC$ ), 6.85 (d,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (d,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz, 1H; Ar-H), 7.14 (t, br,  $^3J(H, H) = 6.4$  Hz, 1H; N-H), 7.35 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (d,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 1H; Ar-H), 7.52 (d,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 1H; Ar-H), 7.64 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.1$  Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 967 ( $M^+$ , 12), 840 (32), 533 (31), 343 (45), 417 (88), 294 (28), 277 (42), 154 (100), 137 (34), 57 (29).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 3389$  (NH, OH), 1698 (C=O), 1576 (NH).

#### 10.9.4 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan 18

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $CHCl_3$ /Methanol (10 : 0...0.1).

Ansatz: 0.29 g (0.3 mmol) 2-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-1,3-propan diol **17**

0.52 g (1.2 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.61 g (1.44 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies  $CH_2Cl_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.46 g (85 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ( $^{\circ}C$ ): cr ? Col<sub>h</sub> 72 is

$C_{113}H_{189}NO_{15}$

ber.: C 75.35

H 10.57

N 0.78

1801.2 g/mol

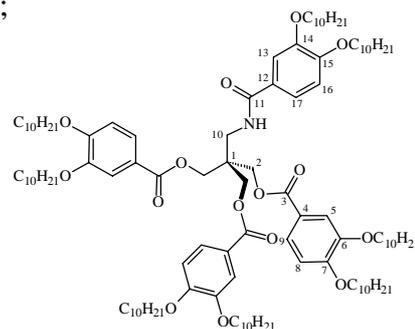
gef.: C 75.25

H 10.47

N 0.79

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.84-0.88 (m, 24H;  $CH_3$ ), 1.25-1.46 (m, 112H;  $CH_2$ ), 1.75-1.84 (m, 16H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.70 (d,  $^3J(H, H) = 6.4$  Hz, 2H;  $CH_2NH$ ), 3.97-4.03 (m, 16H;  $OCH_2CH_2$ ), 4.54 (s, 6H;  $CH_2O$ ), 6.78 (d,  $^3J(H, H) = 8.7$  Hz, 3H; Ar-H), 6.84 (d,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz, 1H; Ar-H), 7.23 (t,  $^3J(H, H) = 6.4$  Hz, 1H; N-H), 7.35 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.3$  Hz, 1H; Ar-H), 7.45 (d,  $^4J(H, H) = 2.3$  Hz, 1H; Ar-H), 7.51 (d,  $^4J(H, H) = 1.9$  Hz, 3H; Ar-H), 7.60 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 1.9$  Hz, 3H; Ar-H).

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.96 ( $CH_3$ ); 22.57, 25.88, 25.92, 25.94, 28.98, 29.09, 29.14, 29.24, 29.26, 29.30, 29.35, 29.47, 29.50, 29.52, 29.54, 31.82 ( $CH_2$ ); 39.18 (C1); 63.68 (C2); 69.02, 69.16, 69.20 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.05 (C8); 112.48 (C16); 112.84 (C13); 114.47 (C5); 119.62 (C12); 121.64 (C4); 123.90 (C9);



126.65 (C17); 148.84 (C6); 149.13 (C14); 152.08 (C15); 153.77 (C7); 166.52 (C3); 167.20 (C11).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3400 (N-H), 1716 (C=O), 1660 (C=O), 1512 (N-H).

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1801.6 [M]<sup>+</sup>.

### 10.10 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan 19

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/ Methanol (10 : 0...0.5).

Ansatz: 0.12 g (1 mmol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.3 g (17 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 47 Col<sub>h</sub> 66 is

C<sub>112</sub>H<sub>187</sub>NO<sub>15</sub>

ber.: C 75.26

H 10.53

N 0.78

1887.5 g/mol

gef.: C 75.30

H 10.70

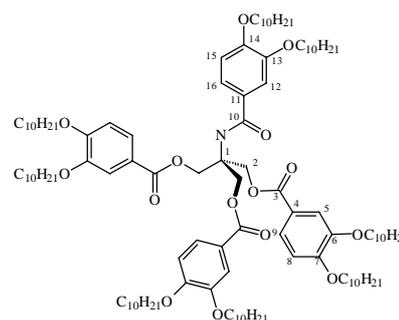
N 0.76

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.26-1.40 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.45 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.73-1.82 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; OCH<sub>2</sub>), 3.98-4.02 (m, 10H; OCH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 6H; CCH<sub>2</sub>), 6.76 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 3H; Ar-H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H) 7.36 (s, 1H; NH) 7.38 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H) 7.46 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.08 (CH<sub>3</sub>); 22.67, 25.97, 26.07, 29.08, 29.22, 29.37, 29.48, 29.57, 29.62, 31.91 (CH<sub>2</sub>); 59.94 (C1); 63.94 (C2); 69.05, 69.20 (ArOCH<sub>2</sub>); 111.93 (C8); 112.29 (C15); 114.30 (C5, C12); 119.76 (16); 121.52 (C4); 123.80 (C9); 126.53 (11); 148.64 (C6); 148.98 (13); 152.09 (14); 153.63 (C7); 166.51 (C3); 167.17 (10).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3375 (N-H), 1714 (C=O), 1667 (C=O), 1513 (N-H).

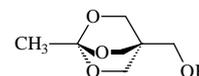
MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1788.7 [M+H]<sup>+</sup>.



## 10.11 Synthese des 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propans 21

### 10.11.1 (Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan

Zu einer Suspension von 28.6 g (0.21 mol) Pentaerythritol in 20 ml wasserfreiem Toluol werden 38.5 ml (0.21 mol) frisch destilliertes Triethylorthoacetat und 500 mg 4-Toluolsulfonsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird allmählich erhitzt und das entstandene Ethanol innerhalb von 3-4 h langsam abdestilliert. Danach wird die Reaktionsmischung weiter erwärmt, bis ca. 5 ml Toluol abdestilliert sind. Die nun klare Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird durch Sublimieren (0.1 mbar/110 °C) gereinigt.



Ausbeute: 24.6 g (73 % d. Th.)

Fp.: 108...110 °C (Ref.[63]; Fp.: 112 °C)

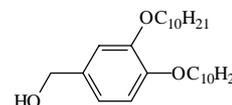
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

160.1 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>): δ = 1.28 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.21 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OH), 3.84 (s, 6H; CCH<sub>2</sub>), 4.76 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.5 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>OH).

### 10.11.2 3,4-Didecyloxybenzylalkohol

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 0.5 g (13 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden 9.6 g (20.8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester, gelöst in 100 ml wasserfreiem Diethylether, langsam zutropft. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0...5 °C wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird (Blasenzähler). Der entstandene Niederschlag wird mit 30 ml 10%iger Schwefelsäure aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert.



Ausbeute: 8.1 g (93 % d. Th.)

Fp.: 36...38 °C

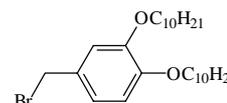
C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>

420.6 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.48 (m, 28H; CH<sub>2</sub>), 1.75-1.82 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93-4.01 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 2H; CH<sub>2</sub>OH), 6.83-6.90 (m, 3H; Ar-H).

### 10.11.3 3,4-Didecyloxybenzylbromid

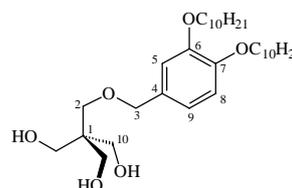
Unter einer Inertgasatmosphäre werden 4.2 g (10 mmol) 3,4-Didecyloxybenzylalkohol in 150 ml wasserfreiem Benzol aufgenommen und auf 0...5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 0.32 ml (3.33 mmol) Phosphortribromid über eine Spritze zugetropft.



Die Reaktionsmischung wird bei 0...5 °C und bei Raumtemperatur jeweils 30 min nachgerührt, anschließend schrittweise erwärmt und schließlich 3 h am Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf 150 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in DMF aufgenommen und sofort weiter umgesetzt.

### 10.11.4 (3,4-Didecyloxybenzyloxymethyl)-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol 20

In 30 ml wasserfreiem DMF werden 0.19 g (7.9 mmol) NaH (mineralölfrei) und 1.12 g (7 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan unter einer Inertgasatmosphäre 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dazu tropft man eine Lösung von 10 mmol frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid in 70 ml



DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 50 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 100 ml destilliertem Ethanol aufgenommen, mit 20 ml 0.01 M Salzsäure versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.7 g NaHCO<sub>3</sub> wird nochmals 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (4.5 g) wird durch fließkraftvermittelte Chromatographie (Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10 : 0.2...50) gereinigt.

Ausbeute: 0.3 g (8 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 64 Col<sub>h</sub> 79 is

C<sub>32</sub>H<sub>58</sub>O<sub>6</sub> ber.: C 71.34 H 10.84

538.7 g/mol gef.: C 71.13 H 10.82

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.44 (m, 28H; CH<sub>2</sub>), 1.75-1.82 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.46 (s, 2H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.70 (s, 6H; CH<sub>2</sub>OH), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.5 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2H; CH<sub>2</sub>Ph), 6.77-6.83 (m, 3H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.66, 26.05, 26.06, 29.34, 29.37, 29.43, 29.44, 29.57, 29.63, 31.90 (CH<sub>2</sub>); 44.96 (C1); 64.82 (C10); 69.41, 69.44

(ArOCH<sub>2</sub>); 71.99 (C2); 73.73 (C3); 113.78 (C5); 113.83 (C8); 120.55 (C9);  
130.25 (C4); 149.09 (C7); 149.33 (C6).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3345 (OH).

MS m/z (rel. Intensität, %): 538 (M<sup>+</sup>, 100), 419 (33), 404 (12), 279 (64), 263 (13), 139  
(37), 123 (53), 111 (10), 83 (16), 71 (14), 57 (26).

### 10.11.5 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 21

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.134 g (0.25 mmol) 2-(3,4-Didecyloxybenzyloxy-  
methyl)-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol **20**

0.65 g (1.5 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.76 g (1.8 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.165 g (37 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 7 Col<sub>h</sub> 32 is

C<sub>113</sub>H<sub>190</sub>O<sub>15</sub> ber.: C 75.88 H 10.69

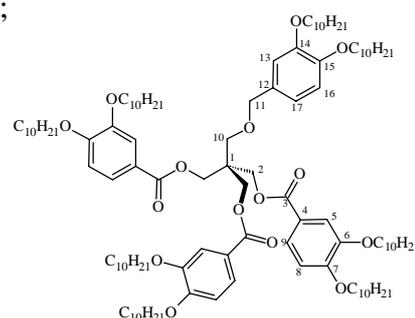
1788.5 g/mol gef.: C 75.79 H 10.76

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.84-0.87 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.44 (m, 112H; CH<sub>2</sub>),  
1.70-1.84 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.64 (s, 2H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.84 (t, <sup>3</sup>J(H, H) =  
6.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.85 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.96  
(t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 6H;  
CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.40 (s, 2H; PhCH<sub>2</sub>), 4.51 (s, 6H; CH<sub>2</sub>OOC), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(H, H)  
= 8.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.73-6.77 (m, 5H; Ar-H), 7.45 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H;  
Ar-H), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.94 (CH<sub>3</sub>); 22.57, 25.91, 25.96, 29.05, 29.17, 29.24,  
29.26, 29.32, 29.37, 29.41, 29.48, 29.50, 29.52, 29.55, 29.58, 31.83 (CH<sub>2</sub>);  
43.65 (C1); 63.58 (C2); 68.65 (C10); 69.06, 69.16, 69.33, 69.40 (ArOCH<sub>2</sub>);  
73.62 (C11); 112.13 (C8); 113.65 (C13); 113.90 (C16); 114.53 (C5); 120.40  
(C17); 122.18 (C4); 123.66 (C9); 130.62 (12); 148.83 (C6); 148.97 (C15);  
149.47 (C14); 153.60 (C7); 166.20 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1810.8 [M+Na]<sup>+</sup>, 1827.4 [M+K]<sup>+</sup>.

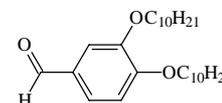


## 10.12 Synthese der Pentaerythritoldiether 24a-e

### 10.12.1 3,4-Didecyloxybenzaldehyd

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1; umkristallisiert aus Methanol.

Ansatz: 9.7 g (0.07 mol) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd  
 31.8 ml (0.154 mol) 1-Bromdecan  
 31.9 58 g (0.42 mol)  $K_2CO_3$   
 700 ml Acetonitril



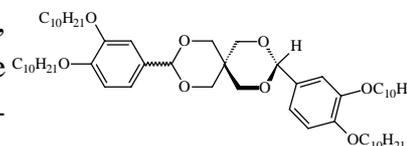
Ausbeute: 25.1 g (86 % d. Th.) Fp.: 61 °C (Ref. [94]); Fp.: 65 °C

$C_{27}H_{46}O_3$  418.6 g/mol

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(H, H) = 6.1$  Hz, 6H;  $CH_3$ ), 1.25-1.49 (m, 28H;  $CH_2$ ), 1.78-1.88 (m, 4H;  $OCH_2CH_2$ ), 4.00-4.09 (m, 4H;  $OCH_2$ ), 6.93 (d,  $^3J(H, H) = 8.4$  Hz, 1H; Ar-H), 7.37 (s, 1H; Ar-H), 7.42 (d,  $^4J(H, H) = 1.9$  Hz, 1H; Ar-H), 9.81 (s, 1H;  $HC=O$ )

### 10.12.2 3,9-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan 22

In 70 ml Benzol werden 1.36 g (0.01 mol) Pentaerythritol, 8.4 g (0.02 mol) 3,4-Didecyloxybenzaldehyd und eine Spatelspitze Pyridinium-4-toluolsulfonat am Wasserabscheider am Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel:  $CHCl_3/MeOH$  10 : 0...0.15). Sobald kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (10...15 h), wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt, mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausbeute: 6.5 g (69 % d. Th.)



Phasenumwandlungstemperaturen (° C): cr 40  $S_A$  48 is

$C_{59}H_{100}O_8$  ber.: C 75.60 H 10.74

937.3 g/mol gef.: C 75.68 H 10.51

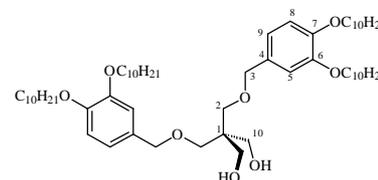
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J(H, H) = 6.4$  Hz, 12H;  $CH_3$ ), 1.25-1.43 (m, 56H;  $CH_2$ ), 1.70-1.83 (m, 8H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.61 (d,  $^2J(H, H) = 11.5$  Hz, 2H;  $CH-5_{ax}$ ,  $CH-11_{ax}$ ), 3.78 (d, br,  $^2J(H, H) = 11.5$  Hz, 2H;  $CH-5_{eq}$ ,  $CH-11_{eq}$ ), 3.80 (d,  $^2J(H, H) = 11.7$  Hz, 2H;  $CH-1_{ax}$ ,  $CH-7_{ax}$ ), 3.96 (t,  $^3J(H, H) = 6.8$  Hz, 4H;  $OCH_2$ ), 3.98 (t,  $^3J(H, H) = 6.6$  Hz, 4H;  $OCH_2$ ), 4.84 (d, broad,  $^2J(H, H) = 10.2$  Hz, 2H;  $CH-1_{eq}$ ,  $CH-7_{eq}$ ), 5.37 (s, 2H; Ph-CH), 6.84 (d,  $^3J(H, H) = 8.2$  Hz, 2H; Ar-H), 6.98 (dd,  $^3J(H, H) = 8.2$  Hz,  $^4J(H, H) = 1.8$  Hz, 2H; Ar-H), 7.01 (d,

$${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8 \text{ Hz, 2H; Ar-H}.$$

MS m/z (rel. Intensität, %): 936 ( $\text{M}^+$ , 100), 796 (10), 138 (15), 85 (16), 71 (18), 57 (38).

### 10.12.3 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 2 g (52 mmol) Natriumborhydrid und 4.7 g (5 mmol) **22** in 100 ml wasserfreiem THF suspendiert. Bei 0.. 5 °C werden innerhalb von 90 min 40 ml (52 mmol) Trifluoressigsäure, gelöst in 50 ml wasserfreiem THF, zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung in einem Zeitraum von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen und gießt diese dann in 300 ml 10%ige wäßrige KOH. Das Gemisch wird dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 70 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Ethanol und anschließend durch fließkraftvermittelte Chromatographie gereinigt. Ausbeute: 3,7 g (79 % d. Th.)



Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 40 Col<sub>h</sub> 51 is

$\text{C}_{59}\text{H}_{104}\text{O}_8$  941.3 g/mol

${}^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$  Hz, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.29 (m, 48H;  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.45 (m, 8H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.75-1.82 (m, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.49 (s, 4H;  $\text{CCH}_2$ ), 3.64 (s, 4H;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.95 (t,  ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.38 (s, 4H;  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 6.76 (dd,  ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz,  ${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8$  Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d,  ${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8$  Hz, 2H; Ar-H), 6.80 (d,  ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz, 2H; Ar-H).

${}^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.08$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.67, 26.06, 26.08, 29.35, 29.38, 29.44, 29.46, 29.58, 29.64, 31.91 ( $\text{CH}_2$ ); 44.84 (C1); 65.08 (C10); 69.38, 69.41 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 71.84 (C2); 73.68 (C3); 113.66 (C5); 113.80 (C8); 120.41 (C9); 130.49 (C4); 148.98 (C7); 149.30 (C6).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3362$  (OH).

### 10.12.4 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)-propan **24a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

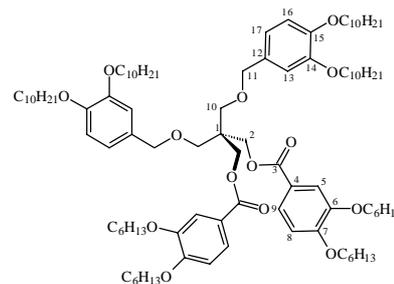
Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ .

Ansatz: 0.38 g (0.4 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.52 g (1.61 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzoesäure **9a**

0.82 g (1.93 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



## Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.29 g (46 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col<sub>h</sub>5 isC<sub>97</sub>H<sub>160</sub>O<sub>14</sub> ber.: C 75.16 H 10.39

1550.1 g/mol gef.: C 74.84 H 10.19

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86-0.92 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.26-1.49 (m, 80H; CH<sub>2</sub>), 1.70-1.87 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.90 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.40 (s, 4H; PhCH<sub>2</sub>), 4.45 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OOC), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.1 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.7 Hz, 2H; Ar-H), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.7 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.1 Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.1 Hz, 2H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.82, 13.84 (CH<sub>3</sub>); 22.46, 22.48, 22.56, 25.57, 25.59, 25.96, 25.99, 29.01, 29.10, 29.24, 29.26, 29.33, 29.39, 29.41, 29.50, 29.52, 29.56, 31.48, 31.51, 31.82 (CH<sub>2</sub>); 44.20 (C1); 63.84 (C2); 68.92 (C10); 69.03, 69.19, 69.28, 69.42 (ArOCH<sub>2</sub>); 73.50 (C11); 112.10 (C8); 113.64 (C13); 113.92 (C16); 114.51 (C5); 120.26 (C17); 122.50 (C4); 123.55 (C9); 131.04 (12); 148.77 (C6); 148.87 (C15); 149.42 (C14); 153.46 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1715 (C=O).MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1571.7 [M+Na]<sup>+</sup>, 1588.3 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.12.5 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-propan 24b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Methanol (10 : 0...0.2).Ansatz: 0.28 g (0.3 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-dihydroxypropan **23**0.52 g (1.2 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.61 g (1.44 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

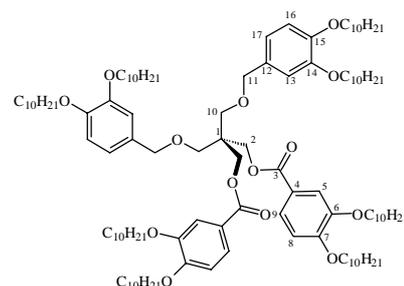
Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.42 g (79 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 10 Col<sub>h</sub> 24 isC<sub>113</sub>H<sub>192</sub>O<sub>14</sub> ber.: C 76.48 H 10.89

1774.5 g/mol gef.: C 76.33 H 10.82

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 1.27-1.49 (m, 112H; CH<sub>2</sub>), 1.70-1.86 (m, 16H;



OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.89 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.40 (s, 4H; PhCH<sub>2</sub>), 4.45 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OOC), 6.71 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.94 (CH<sub>3</sub>); 22.56, 25.93, 25.96, 26.00, 29.08, 29.17, 29.26, 29.34, 29.38, 29.40, 29.42, 29.49, 29.52, 29.53, 29.57, 31.83 (CH<sub>2</sub>); 44.20 (C1); 63.85 (C2); 68.91 (C10); 69.04, 69.18, 69.30, 69.41 (ArOCH<sub>2</sub>); 73.50 (C11); 112.11 (C8); 113.63 (C13); 113.91 (C16); 114.52 (C5); 120.27 (C17); 122.50 (C4); 123.55 (C9); 131.04 (C12); 148.77 (C6); 148.87 (C15); 149.42 (C14); 153.46 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1797.0 [M+Na]<sup>+</sup>, 1813.7 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.12.6 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)propan 24c

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.31 g (0.33 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyl-oxymethyl)-1,3-dihydroxypropan **23**

0.8 g (1.33 mmol) 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **9g**

0.68 g (1.6 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.37 g (53 % d. Th.)

Fp.: 42 °C

C<sub>137</sub>H<sub>240</sub>O<sub>14</sub>

ber.: C 77.94

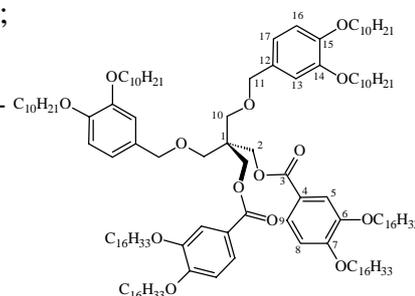
H 11.45

2111.1 g/mol

gef.: C 77.92

H 11.42

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85-0.88 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.24-1.47 (m, 160H; CH<sub>2</sub>), 1.70-1.83 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.95 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.38 (s, 4H; PhCH<sub>2</sub>), 4.43 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OOC), 6.70 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (d,



$^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.95$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.56, 25.94, 25.97, 29.07, 29.17, 29.26, 29.32, 29.36, 29.40, 29.53, 29.57, 29.62, 31.83 ( $\text{CH}_2$ ); 44.18 (C1); 63.83 (C2); 68.87 (C10); 69.02, 69.15, 69.28, 69.38 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 73.49 (C11); 112.04 (C8); 113.58 (C13); 113.84 (C16); 114.46 (C5); 120.26 (C17); 122.46 (C4); 123.54 (C9); 131.00 (C12); 148.74 (C6); 148.84 (C15); 149.38 (C14); 153.43 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1718$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2132.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 2149.1  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

### 10.12.7 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy)-propan **24d**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether (1 : 2...0).

Ansatz: 0.29 g (0.31 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyl-oxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.73 g (1.24 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **9k**

0.63 g (1.49 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.56 g (87 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ( $^\circ\text{C}$ ): cr -8 Col<sub>h</sub> 14 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{232}\text{O}_{16}$  ber.: C 76.54 H 11.19

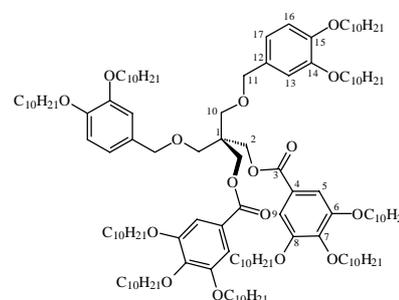
2087.0 g/mol gef.: C 76.56 H 11.34

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$ -0.87 (m, 30H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.43 (m, 140H;  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.79 (m, 20H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.59 (s, 4H;  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 3.84-3.91 (m, 16H;  $\text{CH}_2\text{OPhCOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OPhCH}_2$ ), 3.97 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{OPhCOO}$ ), 4.38 (s, 4H;  $\text{PhCH}_2$ ), 4.45 (s, 4H;  $\text{CH}_2\text{OOC}$ ), 6.69 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 6.72 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 6.76 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 7.15 (s, 4H; Ar-H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.94$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.56, 25.97, 25.98, 26.00, 26.05, 29.26, 29.29, 29.34, 29.39, 29.43, 29.52, 29.57, 29.65, 30.29, 31.83 ( $\text{CH}_2$ ); 44.26 (C1); 63.99 (C2); 69.11, 69.18, 69.20, 69.35 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 73.49 (C10); 73.56 (C11); 108.16 (C9, C5); 113.45 (C13); 113.76 (C16); 120.06 (C17); 124.66 (C4); 130.88 (C12); 142.78 (C7); 148.91 (C15); 149.40 (C14); 152.97 (C6, C8); 166.17 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1716$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2108.8  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 2125.5  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .



### 10.12.8 1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzylloxymethyl)-propan 24e

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.376 g (0.4 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzylloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.45 g (1.6 mmol) 4-Decyloxybenzoesäure

0.81 g (1.92 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.36 g (62 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 0 Col<sub>h</sub> 2 is

C<sub>93</sub>H<sub>152</sub>O<sub>12</sub> ber.: C 76.40 H 10.47

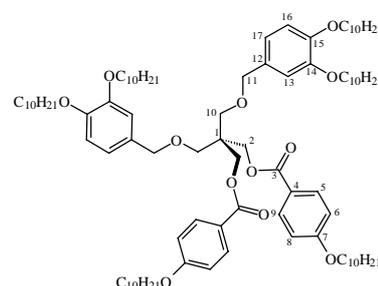
1462.1 g/mol gef.: C 76.22 H 10.44

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85-0.88 (m, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.47 (m, 84H; CH<sub>2</sub>), 1.69-1.80 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.58 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.5 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO), 4.38 (s, 4H; PhCH<sub>2</sub>), 4.43 (s, 4H; CH<sub>2</sub>OOC), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.74 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 4H; Ar-H), 7.81 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.68, 26.03, 26.06, 29.17, 29.31, 29.35, 29.37, 29.40, 29.49, 29.56, 29.57, 29.60, 29.66, 31.89, 31.92 (CH<sub>2</sub>); 44.18 (C1); 63.80 (C2); 68.21 (OOCArOCH<sub>2</sub>); 68.75 (C10); 69.16, 69.40 (ArOCH<sub>2</sub>); 73.45 (C11); 113.59 (C13); 113.79 (C16); 114.06 (C6, C8); 120.27 (C17); 122.25 (C4); 130.90 (C12); 131.51 (C5, C9); 148.68 (C14); 149.22 (C15); 162.95 (C7); 165.98 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1484.1 [M+Na]<sup>+</sup>, 1500.8 [M+K]<sup>+</sup>.



## 10.13 Synthese der Pentaerythritolether 25 und 27

### 10.13.1 Veretherung von 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzylloxymethyl)-1,3-propandiol **23** mit 3,4-Didecyloxybenzylbromid

In 15 ml wasserfreiem DMF werden 53 mg (2.2 mmol) NaH (mineralölfrei) und 0.94 g (1 mmol) 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzylloxymethyl)-1,3-propandiol **23** unter einer Inertgasatmosphäre 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dazu tropft man eine Lösung von 2 mmol

frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid in 40 ml DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 50 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Aus dem Rückstand konnten durch fliehkraftvermittelte Chromatographie Verbindung **25** und Alkohol **26** isoliert werden.

### 10.13.2 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-propan **25**

Elutionsmittel: Petrolether/Essigsäureethylester (10 : 0.05).

Ausbeute: 90 mg (5 % d. Th.)

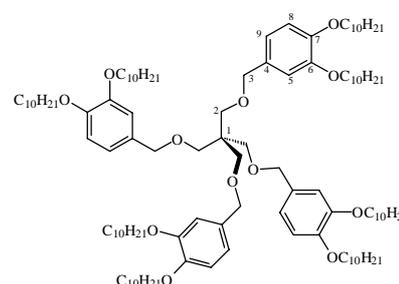
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 14 Col<sub>h</sub> 21 is

C<sub>113</sub>H<sub>196</sub>O<sub>12</sub>

1746.6 g/mol

ber.: C 77.71 H 11.30

gef.: C 77.60 H 11.22



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.91-0.96 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.29-1.34 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.44-1.48 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71-1.78 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 3.87 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 8H; CCH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 8H; CH<sub>2</sub>Ph), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H; H) = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J(H; H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H; H) = 1.8 Hz, 4H; Ar-H), 7.03 (d, <sup>4</sup>J(H; H) = 1.8 Hz, 4H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.11 (CH<sub>3</sub>); 22.89, 26.42, 26.45, 29.61, 29.64, 29.73, 29.76, 29.84, 29.87, 29.89, 29.93, 29.96, 32.14, 32.16 (CH<sub>2</sub>); 46.26 (C1); 69.17, 69.27 (ArOCH<sub>2</sub>); 69.90 (C2); 73.72 (C3); 114.04 (C5); 114.26 (C8); 120.45 (C9); 132.22 (C4); 149.54 (C7); 150.15 (C6).

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1745.8 [M]<sup>+</sup>.

### 10.13.3 (3,4-Didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propanol **26**

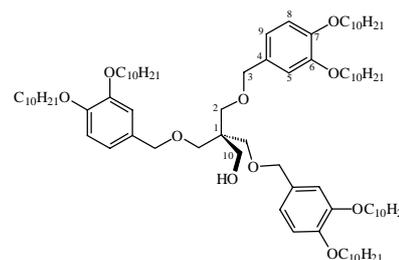
Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1.0).

Ausbeute: 0.33 g (24 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 11 Col<sub>h</sub> 29 is

C<sub>86</sub>H<sub>150</sub>O<sub>10</sub>

1343.9 g/mol



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.40 (m, 72H; CH<sub>2</sub>),

1.42-1.45 (m, 12 H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.73-1.81 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.50 (s, 6H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.72 (s, 2H; CH<sub>2</sub>OH), 3.93 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.94 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 4.36 (s, 6H; CH<sub>2</sub>Ph), 6.75 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.6 Hz, 3H; Ar-H), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.2 Hz, 3H; Ar-H), 6.79 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.6 Hz, 3H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.94 (CH<sub>3</sub>); 22.56, 25.97, 26.00, 29.24, 29.25, 29.31, 29.36, 29.38, 29.50, 29.49, 29.54, 31.82 (CH<sub>2</sub>); 44.96 (C1); 66.19 (C10); 69.34, 69.44 (ArOCH<sub>2</sub>); 70.84 (C2); 73.50 (C3); 113.71 (C5); 113.95 (C8); 120.27 (C9); 131.21 (C4); 148.94 (C7); 149.39 (C6).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3454 (OH).

#### 10.13.4 (3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-3-(3,4-didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 27

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (10 : 2...0).

Ansatz: 0.21 g (0.16 mmol) 3-(3,4-Didecyloxybenzyloxy)-  
2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-  
propanol **26**

0.13 g (0.31 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.16 g (0.37 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.198 g (75 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 10 Col<sub>h</sub> 23 is

C<sub>113</sub>H<sub>194</sub>O<sub>13</sub>

ber.: C 77.09

H 11.10

1760.5 g/mol

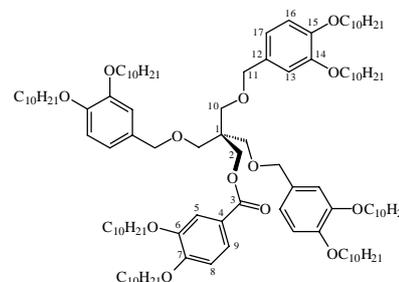
gef.: C 76.98

H 11.03

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.87 (m, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.42 (m, 112H; CH<sub>2</sub>), 1.70-1.85 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.54 (s, 6H; CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>OPhCH<sub>2</sub>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>OPhCH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OPhCOO), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OPhCOO), 4.36 (s, 8H; CH<sub>2</sub>OOC, PhCH<sub>2</sub>), 6.71-6.78 (m, 10H; Ar-H), 7.36 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 1H; Ar-H), 7.45 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 1.9 Hz, 1H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.97 (CH<sub>3</sub>); 22.58, 25.98, 26.01, 29.10, 29.17, 29.27, 29.33, 29.37, 29.40, 29.42, 29.52, 29.58, 31.84 (CH<sub>2</sub>); 44.84 (C1); 64.13 (C2); 68.99 (C10); 69.18, 69.39 (ArOCH<sub>2</sub>); 73.38 (C11); 111.98 (C8); 113.53 (C13); 113.82 (C16); 114.40 (C5); 120.12 (C17); 122.74 (C4); 123.42 (C9); 131.38 (C12); 148.64 (C7); 148.72 (C14); 149.29 (C15); 153.26 (C6); 166.28 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1713 (C=O).



MS (MALDI-TOF, DHB)  $m/z$ : 1782.4  $[M+Na]^+$ , 1798.7  $[M+K]^+$ .

## 10.14 Synthese der peracylierten Verbindungen 28-35

### 10.14.1 Tetrakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)erythritol 28

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $CHCl_3$ / Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.122 g (1 mmol) m-Erythritol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies  $CH_2Cl_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.42 g (24 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ( $^{\circ}C$ ): cr 57 (Col<sub>h</sub> 39) is

$C_{112}H_{186}O_{16}$

ber.: C 75.21

H 10.48

1788.5 g/mol

gef.: C 75.48

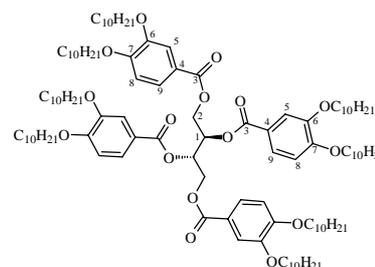
H 10.43

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.83-0.88 (m, 24H;  $CH_3$ ), 1.26-1.34 (m, 96H;  $CH_2$ ), 1.40-1.47 (m, 16H;  $O(CH_2)_2CH_2$ ), 1.74-1.84 (m, 16H;  $OCH_2CH_2$ ), 3.91-3.96 (m, 8H;  $OCH_2$ ), 3.97-4.02 (m, 8H;  $OCH_2$ ), 4.52 (dd,  $^2J(H, H) = 12.1$  Hz,  $^3J(H, H) = 5.8$  Hz, 2H;  $CHCH_AH_B$ ), 4.82 (dd,  $^2J(H, H) = 11.8$  Hz,  $^3J(H, H) = 2.9$  Hz, 2H;  $CHCH_AH_B$ ), 5.85-5.87 (m, 2H; CH), 6.79 (d,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz, 2H; Ar-H), 6.80 (d,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (d,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 2H; Ar-H), 7.58 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 2H; Ar-H), 7.60 (dd,  $^3J(H, H) = 8.5$  Hz,  $^4J(H, H) = 2.0$  Hz, 2H; Ar-H).

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.05 ( $CH_3$ ); 22.66, 22.68, 25.99, 26.08, 29.12, 29.27, 29.33, 29.37, 29.39, 29.48, 29.56, 29.60, 29.66, 31.90, 31.93 ( $CH_2$ ); 62.61 (C2); 69.08, 69.12, 69.20, 69.34 ( $ArOCH_2$ ); 70.11 (C1); 112.14 (C8); 114.38, 114.62 (C5); 121.64, 121.85 (C4); 123.75, 123.96 (C9); 148.67, 148.78 (C6); 153.46, 153.77 (C7); 165.20, 165.90 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} /cm^{-1} = 1727$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB)  $m/z$ : 1789.4  $[M+H]^+$ , 1812.0  $[M+Na]^+$ , 1828.3  $[M+K]^+$ .



### 10.14.2 Tetrakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)-*D*-threitol **29**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/ Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.122 g (1 mmol) *D*-Threitol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.35 g (20 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 44 (Col<sub>h</sub> 40) is

C<sub>112</sub>H<sub>186</sub>O<sub>16</sub>

ber.: C 75.21

H 10.48

1788.5 g/mol

gef.: C 75.05

H 10.31

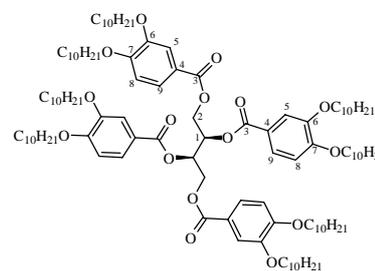
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.1 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.33 (m, 96H; CH<sub>2</sub>), 1.40-1.45 (m, 16H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.73-1.83 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>), 4.59 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.1 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.68 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 3.9 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.84-5.88 (m, 2H; CH), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.49 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.09 (CH<sub>3</sub>); 22.67, 25.97, 26.07, 29.08, 29.25, 29.34, 29.37, 29.48, 29.57, 29.62, 29.66, 31.90 (CH<sub>2</sub>); 62.69 (C2); 69.00, 69.23 (ArOCH<sub>2</sub>); 69.92 (C1) 111.93 (C8); 114.18, 114.46 (C5); 121.52, 121.66 (C4); 123.71, 123.81 (C9); 148.57, 148.64 (C6); 153.40, 153.63 (C7); 165.36, 165.89 (3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1720 (C=O).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (11 mg/1ml; CHCl<sub>3</sub>): 2.1 °.

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1790.9 [M+H]<sup>+</sup>, 1812.9 [M+Na]<sup>+</sup>, 1829.5 [M+K]<sup>+</sup>.



### 10.14.3 Pentakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)adonitol **30**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

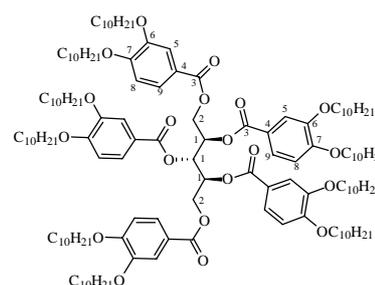
Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/ Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.076 g (0.5 mmol) Adonitol

2.2 g (5 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

2.5 g (6 mmol) CMC

50ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



## Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.09 g (8 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 54 (Col<sub>h</sub> 36) isC<sub>140</sub>H<sub>232</sub>O<sub>20</sub> ber.: C 75.23 H 10.45

2235.1g/mol gef.: C 75.31 H 10.44

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82-0.88 (m, 30H; CH<sub>3</sub>), 1.24-1.38 (m, 120H; CH<sub>2</sub>), 1.42-1.44 (m, 20H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71-1.83 (m, 20H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.89-3.93 (m, 10H; OCH<sub>2</sub>), 3.95-4.02 (m, 10H; OCH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.85 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 3.9 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.91-5.94 (m, 2H; CHCHCH), 6.04 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.4 Hz, 1H; CHCHCH), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.43 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.08 (CH<sub>3</sub>); 22.66, 25.97, 26.06, 29.09, 29.22, 29.32, 29.38, 29.48, 29.55, 29.60, 31.91 (CH<sub>2</sub>); 62.64 (C2); 69.02, (ArOCH<sub>2</sub>); 70.29 (C1) 111.85, 111.96 (C8); 114.10, 114.20, 114.38 (C5); 121.21; 121.43, 121.73 (C4); 123.68, 123.97 (C9); 148.51, 148.66 (C6); 153.26, 153.58, 153.78 (C7); 164.81, 165.18, 165.86 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1721 (C=O).MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2234.9 [M]<sup>+</sup>, 2257.7 [M+Na]<sup>+</sup>, 2273.0 [M+K]<sup>+</sup>.**10.14.4 Hexakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-mannitol 31**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/ Petrolether (1,5 : 1).

Ansatz: 0.091 g (0.5 mmol) D-Mannitol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

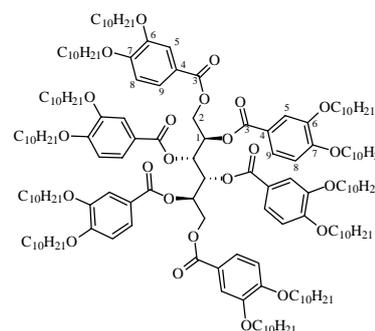
Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.35 g (26 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col<sub>h</sub> 55 isC<sub>168</sub>H<sub>278</sub>O<sub>24</sub> ber.: C 75.24 H 10.44

2681.7g/mol gef.: C 74.86 H 10.21

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.88 (m, 36H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.48 (m, 168H; CH<sub>2</sub>), 1.67-1.83 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82-3.93 (m, 20H; OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.7 Hz, 2H;



CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.86 (dd,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.4 \text{ Hz}$ , 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.75-5.77 (m, 2H; CHCHCHCH), 6.10 (virt. d, 2H; CHCHCHCH), 6.59 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 6.60 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 6.73 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 7.38 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 7.42 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 4H; Ar-H), 7.45 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 7.49 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H), 7.56 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 2H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.08$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.68, 26.03, 26.07, 26.09, 26.13, 29.15, 29.18, 29.26, 29.30, 29.33, 29.36, 29.40, 29.44, 29.46, 29.48, 29.53, 29.55, 29.60, 29.61, 29.64, 29.68, 31.92, 31.94 ( $\text{CH}_2$ ); 62.35 (C2); 68.92, 68.96, 69.05, 69.07, 69.18 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 70.22 (C1) 111.82, 111.93 (C8); 114.12, 114.29, 114.49 (C5); 121.36; 121.64, 121.71 (C4); 123.68, 123.81, 123.94 (C9); 148.47, 148.56, 148.67 (C6); 153.20, 153.42, 153.64 (C7); 164.91, 165.21, 165.84 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1715$  (C=O).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (9 mg/1ml;  $\text{CHCl}_3$ ): 28.1 °.

MS (MALDI-TOF, DHB)  $m/z$ : 2682.2  $[\text{M}]^+$ , 2705.2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

#### 10.14.5 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1-deoxypentakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-sorbitol 32

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ / Petrolether (1,5 : 1)

Ansatz: 0.135 g (0.75 mmol) 1-Amino-1-deoxy- D-sorbitol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spatelspitze DMAP

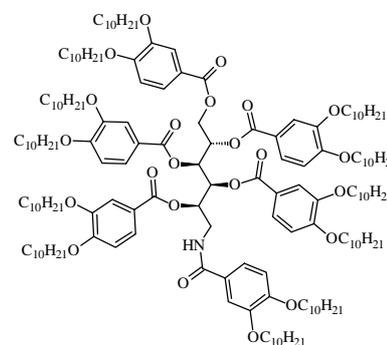
Ausbeute: 0.71 g (35 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col<sub>h</sub> 78 is

$\text{C}_{168}\text{H}_{279}\text{NO}_{23}$  ber.: C 75.27 H 10.48 N 0.52

2680.7g/mol gef.: C 75.15 H 10.50 N 0.50.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$ -0.89 (m, 36H;  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.53 (m, 168H;  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.86 (m, 24H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.63-3.66 (m, 1H; CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>NH), 3.84-4.02 (m, 24H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.16-4.23 (m, 1H; CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>NH), 4.42 (dd,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.6 \text{ Hz}$ , 1H; CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>CH), 4.78 (dd,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.5 \text{ Hz}$ , 1H; CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>CH), 5.62-5.64 (m, 1H; CH), 5.74-5.78 (m, 1H; CH), 5.96 (dd,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H; CH), 6.18 (dd,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H; CH), 6.52 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H; Ar-H), 6.60 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H; Ar-H), 6.71-6.77 (m, 5H; Ar-H), 7.16-7.19 (m, 1H; NH), 7.37-7.60 (m, 11H; Ar-H).



IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3369 (NH), 1722 (C=O), 1651 (C=O), 1514 (NH).

$[\alpha]_D^{20}$  (21.6 mg/2ml; CHCl<sub>3</sub>): 3.6 °.

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2683.5 [M]<sup>+</sup>; 2705.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

### 10.14.6 1,2,3-Tris(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 33

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>; umkristallisiert aus Essigsäureethylester

Ansatz: 0.138 g (1.5 mmol) frisch destilliertes Glycerol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.55 g (27 % d. Th.)

Fp: 98 °C

C<sub>84</sub>H<sub>140</sub>O<sub>12</sub>

ber.: C 75.19

H 10.51

1341.8 g/mol

gef.: C 75.19

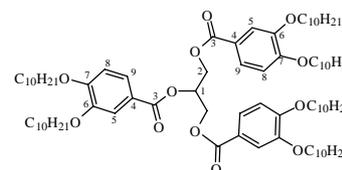
H 10.52

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.33 (m, 72H; CH<sub>2</sub>), 1.40-1.45 (m, 12H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74-1.84 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.8 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.99-4.02 (m, 6H; OCH<sub>2</sub>), 4.57 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 11.7 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.1 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.67 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 11.7 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4.6 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.71-5.76 (m, 1H; CH), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 3H; Ar-H), 7.49 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.50 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.09 (CH<sub>3</sub>); 22.68, 25.95, 26.03, 29.04, 29.18, 29.33, 29.36, 29.44, 29.55, 29.59, 29.64, 31.89, 31.90 (CH<sub>2</sub>); 62.80 (C2); 68.99, 69.17, 69.19 (ArOCH<sub>2</sub>); 69.57 (C1); 111.83, 111.85 (C8); 114.19, 114.30 (C5); 121.69, 121.72 (C4); 123.70, 123.82 (C9); 148.54, 149.00 (C6); 153.42, 153.50 (C7); 165.52, 165.94 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1724 (C=O).

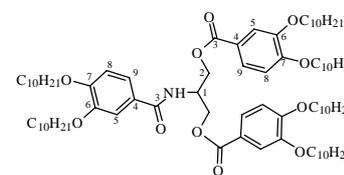
MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1363.8 [M+Na]<sup>+</sup>, 1380.4 [M+K]<sup>+</sup>.



### 10.14.7 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 34

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Methanol (10 : 0...0.05); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1.5 mmol) 2-Amino-1,3-propan diol  
3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**  
4.6 g (10.8 mmol) CMC  
70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.47 g (23 % d. Th.)

Fp: 94 °C

C<sub>84</sub>H<sub>141</sub>NO<sub>11</sub>

ber.: C 75.24

H 10.59

N 1.04

1340.9 g/mol

gef.: C 75.24

H 10.58

N 0.89

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Aceton-D<sub>6</sub>): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.30-1.41 (m, 72H; CH<sub>2</sub>), 1.47-1.51 (m, 12H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.73-1.83 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95-3.98 (m, 6H; OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.4 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.3 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>), 4.55 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.62 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 11.4 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.6 Hz, 2H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.91-4.92 (m, 1H; CH), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 1H; Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (s, 1H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 2 Hz, 1H; N-H), 7.54 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.8 Hz, 1H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.66, 25.97, 26.04, 29.09, 29.15, 29.24, 29.32, 29.35, 29.37, 29.44, 29.56, 29.59, 29.64, 29.68, 31.90, 31.91 (CH<sub>2</sub>); 49.12 (C1); 63.48 (C2); 69.07, 69.18, 69.28, 69.35 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.02, 112.44 (C8); 112.74, 114.49 (C5); 119.63, 121.69 (C4); 123.78, 126.49 (C9); 148.68, 149.05 (C6); 152.15, 153.66 (C7); 166.64, 166.96 (C3).

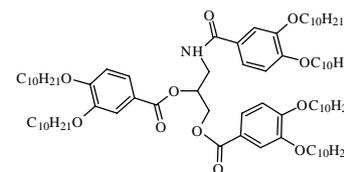
IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3250 (N-H), 1723 (C=O), 1670 (C=O), 1632 (N-H), 1551 (N-H).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1343.3 [M+H]<sup>+</sup>, 1364.9 [M+Na]<sup>+</sup>, 1381.3 [M+K]<sup>+</sup>.

### 10.14.8 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 35

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;  
Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Methanol (10 : 0...0.05); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1.5 mmol) 1-Amino-2,3-propan diol  
3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**  
4.6 g (10.8 mmol) CMC  
70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



## Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.22 g (11 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen:

cr 97 (M 65) is

C<sub>84</sub>H<sub>141</sub>NO<sub>11</sub>

ber.: C 75.24

H 10.59

N 1.04

1340.9 g/mol

gef.: C 75.45

H 10.58

N 0.95

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Aceton-D<sub>6</sub>): δ = 0.85-0.88 (m, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.28-1.36 (m, 72H; CH<sub>2</sub>), 1.45-1.53 (m, 12H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.71-1.82 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82-3.99 (m, 8H; OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH), 4.01-4.06 (m, 6H; OCH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.6 Hz, 1H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.71 (dd, <sup>2</sup>J(H, H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 3.7 Hz, 1H; CHCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.55-5.60 (m, 1H; CH), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 9.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2 Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2 Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.51 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.58 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.97 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 6.1 Hz, 1H; N-H).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 3388 (N-H), 1721 (C=O), 1691 (C=O), 1637 (N-H), 1544 (N-H).MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1340.8 [M]<sup>+</sup>.

## 10.15 Synthese der Tribenzoate 36-39

## 10.15.1 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-propan 36

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.16 g (1.5 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-1,3-propan-diol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.56 g (28 % d. Th.)

Fp: 76 °C

C<sub>85</sub>H<sub>142</sub>O<sub>12</sub>

ber.: C 75.29

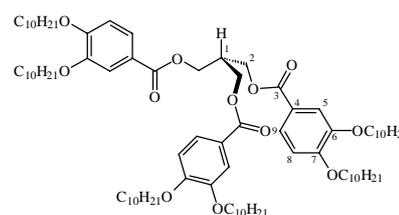
H 10.54

1355.9 g/mol

gef.: C 75.31

H 10.49

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.25-1.41 (m, 72H; CH<sub>2</sub>), 1.43-1.46 (m, 12H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76-1.85 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.82 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.8 Hz, 1H; CH), 3.97-4.03 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.51 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.8 Hz, 6H; CCH<sub>2</sub>), 6.80 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, 3H; Ar-H), 7.50 (d, <sup>4</sup>J(H, H) =



2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.59 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 3H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.92$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.53, 25.84, 25.89, 28.95, 29.08, 29.22, 29.26, 29.30, 29.45, 29.47, 29.50, 31.78 ( $\text{CH}_2$ ); 38.04 (C1); 62.41 (C2); 68.96, 69.25 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 111.97 (C8); 114.38 (C5); 122.04 (C4); 123.70 (C9); 148.74 (C6); 153.56 (C7); 166.34 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$  (C=O).

### 10.15.2 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-methylpropan 37

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether (3 : 1...0).

Ansatz: 0.120 g (1 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-

1,3-propandiol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

50 ml wasser-und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.13 g (10 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ( $^\circ\text{C}$ ): cr 16 M 19 is

$\text{C}_{86}\text{H}_{144}\text{O}_{12}$  ber.: C 75.40 H 10.58

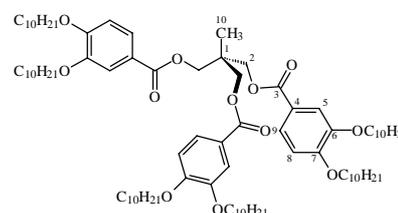
1369.9 g/mol gef.: C 75.26 H 10.50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$ -0.87 (m, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.34 (m, 75H;  $\text{CCH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.48 (m, 12H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.77-1.84 (m, 12H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.98-4.03 (m, 12H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.40 (s, 6H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.80 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ , 3H; Ar-H), 7.50 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 3H; Ar-H), 7.58 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$ , 3H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.09$  ( $\text{CH}_3$ ); 17.63 (C10); 22.67, 25.97, 26.03, 29.06, 29.20, 29.34, 29.38, 29.43, 29.58, 31.90 ( $\text{CH}_2$ ); 39.41 (C1); 66.40 (C2); 69.03, 69.31 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 111.96 (C8); 114.36 (C5); 122.00 (C4); 123.57 (C9); 148.64 (C6); 153.44 (C7); 166.13 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB)  $m/z$ : 1369.6  $[\text{M}]^+$ , 1392.8  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1409.5  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .



### 10.15.3 (3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)butan 38

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.134 g (1 mmol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.33 g (24 % d. Th.)

Fp: 15 °C

C<sub>87</sub>H<sub>146</sub>O<sub>12</sub>

ber.: C 75.50

H 10.62

1383.9 g/mol

gef.: C 75.34

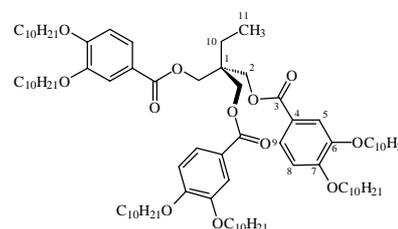
H 10.58

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH<sub>3</sub>), 1.02 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.4 Hz, 3H; CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25-1.33 (m, 72H; CH<sub>2</sub>), 1.41-1.48 (m, 12H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.84 (m, 14H; CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97-4.02 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.42 (s, 6H; CCH<sub>2</sub>), 6.79 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, 3H; Ar-H), 7.48 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 (C11); 13.95 (CH<sub>3</sub>); 22.56 (CH<sub>2</sub>); 23.72 (C10); 25.86, 25.92, 28.98, 29.11, 29.23, 29.25, 29.29, 29.34, 29.46, 29.48, 29.50, 29.53, 31.81 (CH<sub>2</sub>); 41.60 (C1); 64.60 (C2); 69.02, 69.29 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.07 (C8); 114.45 (C5); 122.15 (C4); 123.65 (C9); 148.80 (C6); 153.59 (C7); 166.30 (C3).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup> = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHAB) m/z: 1385.2 [M]<sup>+</sup>, 1424.2 [M+K]<sup>+</sup>.



### 10.15.4 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nitropropan **39**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.151 g (1 mmol) Tris(hydroxymethyl)nitromethan

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

50 ml wasser-und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.29 g (20 % d. Th.)

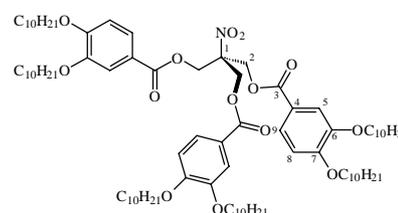
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 47 (Col<sub>h</sub> 24) is

C<sub>85</sub>H<sub>141</sub>NO<sub>14</sub>

ber.: C 72.88

H 10.14

N 1.00





### 10.16.2 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethyl- ester 40b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.4;

Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/ Petrolether (1 : 3...0).

Ansatz: 1.4 g (7.5 mmol) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester

8.8 g (22.5 mmol) 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluorodecan-1-ol

5.9 g (22.5 mmol) Triphenylphosphin

3.5 ml (22.5 mmol) DEAD

70 ml wasserfreies THF

Ausbeute: 2.2 g (31 % d. Th.)

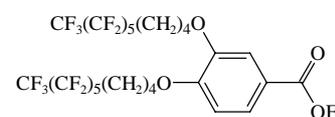
Fp.: 56 °C

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>F<sub>26</sub>O<sub>4</sub>

930.4 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.1 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>), 1.82-2.06 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.12-2.25 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.9 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.34 (q, 2H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 1H; Ar-H) 7.52 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.65 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H).

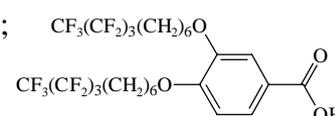
MS m/z (rel. Intensität, %): 930 (M<sup>+</sup>, 100), 884 (10), 556 (22), 182 (69), 154 (25), 138 (25).



### 10.16.3 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)- benzoesäure 41a

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2;

abgesaugten weißen Feststoff bei 25 °C im Vakuum getrocknet.



Ansatz: 1.7 g (2.2 mmol) 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethylester **40a**

0.25 g (4.4 mmol) KOH

50 ml Ethanol

Ausbeute: 1.4 g (88% d. Th.)

Fp.: 54-56 °C

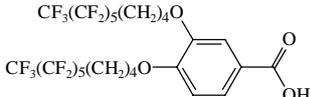
C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>F<sub>18</sub>O<sub>4</sub>

758.4 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/Freon113): δ = 1.48-1.59 (m, 8H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.73 (m, 4H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84-1.88 (m, 4H; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.01-2.13 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.04-4.08 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, 1H; Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.72 (dd, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 758 (M<sup>+</sup>, 13), 154 (100).

### 10.16.4 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäure 41b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2;  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_4\text{O}$   
 abgesaugten weißen Feststoff bei 25 °C im Vakuum getrocknet. 

Ansatz: 2.2 g (2.4 mmol) 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethylester **40b**

0.3 g (5 mmol) KOH

50 ml Ethanol

Ausbeute: 1.7 g (79 % d. Th.)

Fp.: 113 °C

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{F}_{26}\text{O}_4$

902.3 g/mol

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ /Freon113):  $\delta$  = 1.91-1.96 (m, 8H;  $(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2$ ), 2.16-2.29 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.12 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.8$  Hz, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 6.90 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz, 1H; Ar-H), 7.46 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 1H; Ar-H), 7.79 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 902 ( $\text{M}^+$ , 82), 528 (29), 154 (100).

### 10.16.5 1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)benzoyloxy]-2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxymethyl)propan 42a

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ .

Ansatz: 41 mg (0.3 mmol) Pentaerythritol

1.36 g (1.8 mmol) **41a**

0.91 g (2.16 mmol) CMC

je 20 ml wasser-und alkoholfreies

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Freon 113

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.11 g (12 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col<sub>h</sub> 100 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{116}\text{F}_{72}\text{O}_{16}$

ber.: C 43.81

H 3.77

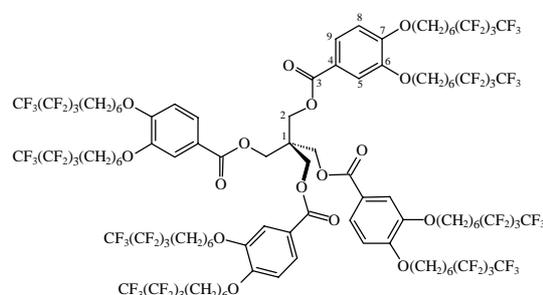
3097.9 g/mol

gef.: C 43.79

H 3.95

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.44-1.62 (m, 48H;  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.85 (m, 16H;  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.99-2.08 (m, 16H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.01 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.60 (s, 8H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.78 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H), 7.58 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.97, 25.60, 25.64, 28.72, 28.82 ( $\text{CH}_2$ ); 30.59 (t,  $^2J(\text{C}, \text{F}) = 22.4$  Hz), 43.13 (C1); 63.20 (C2); 68.65, 68.89 (ArOCH<sub>2</sub>); 111.99



(C8); 114.27 (C5); 121.87 (C4); 123.86 (C9); 148.69 (C6); 153.55 (C7); 166.05 (C3).

$^{19}\text{F}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -82.76$  (s, 24F;  $\text{CF}_3$ );  $-116.34 - -116.41$  (m, 16F;  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ );  $-126.17$  (s, 16F;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ );  $-127.76$  (s, 16F;  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1717$  (C=O)

MS (MALDI-TOF, DHAP)  $m/z$ : 3124.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 3141.4  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

### 10.16.6 1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoyloxy]-2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxymethyl)propan 42b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3$ .

Ansatz: 41 mg (0.3 mmol) Pentaerythritol

1.62 g (1.8 mmol) **41b**

0.91 g (2.16 mmol) CMC

je 20 ml wasser- und alkoholfreies

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Freon 113

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.48 g (44 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ( $^\circ\text{C}$ ): cr 88 Col<sub>h</sub> 131 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{84}\text{F}_{104}\text{O}_{16}$

ber.: C 36.94 H 2.30

3673.6 g/mol

gef.: C 37.18 H 2.28

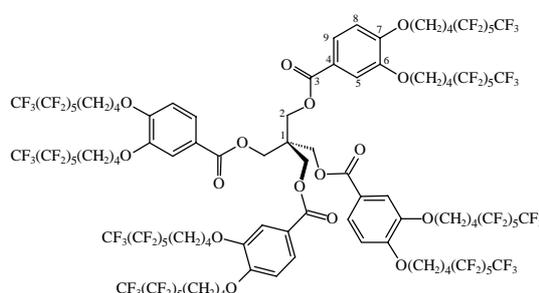
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.79-1.93$  (m, 32H;  $\text{CH}_2$ ), 2.11-2.20 (m, 16H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.00 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.8$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.05 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$  Hz, 8H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.63 (s, 8H;  $\text{CCH}_2$ ), 6.78 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H), 7.59 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$  Hz, 4H; Ar-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.17, 29.44, 29.53$  ( $\text{CH}_2$ ); 31.51 (t,  $^2J(\text{C}, \text{F}) = 21.5$  Hz); 43.23 (C1); 64.45 (C2); 69.22, 69.39 (ArOCH<sub>2</sub>); 112.93 (C8); 115.12 (C5); 123.10 (C4); 125.01 (C9); 149.49 (C6); 154.27 (C7); 166.92 (C3).

$^{19}\text{F}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -82.65$  (s, 24F;  $\text{CF}_3$ );  $-116.24 - -116.39$  (m, 16F;  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ );  $-123.74$  (s, 16F;  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2$ );  $-124.69$  (s, 16F;  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2$ );  $-125.25$  (s, 16F;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ );  $-127.97$  (s, 16F;  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ).

IR (Nujol)  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1715$  (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHAP)  $m/z$ : 3701.7  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 3719.2  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .



## 11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Voigt, Dissertation, Vereinigte Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg, 1924.
- [2] H. Kelker, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH Weinheim 1980; P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Adam Hilger Bristol 1990.
- [3] F. D. Saeva, *Liquid Crystals - the Fourth State of Matter*, Marcell Dekker Inc., New York-Basel, 1979.
- [4] R. Virchow, *Virchows Arch.*, 1854, **6**, 571.
- [5] F. Reinitzer, *Monatsh.*, 1888, **9**, 421.
- [6] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1924.
- [7] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 745.
- [8] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 1960, **15**, 287.
- [9] P. J. Flory, G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **54**, 311.
- [10] V. Vill, *Landolt Börnstein, New Series, Vol IV.*, Eds.: O. Mandelung, J. Thiem, Springer Heidelberg, 1992.
- [11] G. H. Brown, P. P. Crooker, *Chem. Eng. News*, 1983, **61**, 24.
- [12] H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 375.
- [13] a) G. J. Tiddy, *Phys. Rep.*, 1988, **57**, 1; b) J. M. Seddon, R. H. Templer, *Handbook of Biological Physics*, Eds. R. Lipowsky, E. Sackmann, Vol.I, Elsevier, Amsterdam, 1995, 97.
- [14] a) C. Tschierske, *Progr. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 775; b) M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 159.
- [15] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Müller, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 427.
- [16] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 117.
- [17] a) A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Séances Acad. Sci.*, 1982, **294**, 241;  
b) A.-M. Giroud-Godquin, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **178-180**, 1485.
- [18] a) H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 761; b) T. M. Swager, H. Zheng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 301.
- [19] J. Malthête, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 94.
- [20] J. Malthête, A. Collet, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 123.
- [21] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, R. Festag, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 572.
- [22] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, R. Festag, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 2247.
- [23] U. Stebani, G. Lattermann, *Macromol. Rep.*, 1995, **A32** (Suppl.3), 385.
- [24] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem*, 1997, **7**, 607.
- [25] H. Fischer, S. S. Ghosh, P. A. Heiney, N. C. Maliiszewskyj, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, M. Seitz, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 879.

- [26] M. Seitz, T. Plesnivý, K. Schimossek, M. Edelmann, H. Ringsdorf, H. Fischer, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules*, 1996, **29**, 6560.
- [27] U. Stebani, G. Lattermann, 15th International Liquid Crystal Conference, Budapest 1994, Abstracts Vol I, A-Oral 7.
- [28] A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 1008.
- [29] T. Malkin, A. Gupta, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1959, **61**, 868.
- [30] R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. de Jeu, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 879.
- [31] K. Zab, D. Joachimi, O. Agert, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 489.
- [32] L. M. Wilson, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 1005.
- [33] C. Sauer, S. Diele, N. Lindner, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1998, **25**, 109.
- [34] C. F. H. Allen, J. W. Gates jr., *Org. Syntheses*, Col. Vol. III, 1955, 140.
- [35] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Auflage, 1990, 315.
- [36] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V, 1973, 412.
- [37] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513.
- [38] M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1991, **206**, 187.
- [39] L. M. Wilson, A. C. Griffin, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 991.
- [40] J. L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, 1996.
- [41] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, 1990.
- [42] H. Gilman, L. A. Gist, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 368.
- [43] J. C. Sheehan, J. J. Hlavka, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 439.
- [44] C. Tschierske, H. Zschke, *J. prakt. Chem.*, 1989, **331**, 365.
- [45] H. Sackmann, D. Demus; *Z. Phys. Chem.*, 1963, **222**, 143.
- [46] A. N. Cammidge, R. J. Bushby, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 2B, Eds.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, VCH Weinheim, 1998, 693.
- [47] a) A. Eckert, B. Kohne, K. Praefcke, *Z. Naturforsch.*, 1988, **43b**, 878; b) K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch.*, 1990, **45b**, 1084; c) K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne, W. Stephan, *J. Carbohydr. Chem.*, 1991, **10**, 539.
- [48] G. Lattermann, G. Staufer, *Liq. Cryst.*, 1989, **4**, 347.
- [49] a) V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, G. Ungar, *J. Macro-mol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 1031; b) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1993, 1411.
- [50] a) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 237; b) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1988, **8**, 529.
- [51] J. J. P. Steward, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209.
- [52] Programmpaket: Insight II 4.0.0 MOPAC 6.0 Molecular Simulations, Inc., 1996.

- [53] J. Malthête, *New J. Chem.*, 1996, **9**, 925.
- [54] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 398.
- [55] G. Staufer, Dissertation Bayreuth, 1990.
- [56] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1485.
- [57] a) A. E. Skoulios, *Developments in Block Copolymers*, Vol I, Ed.: I. Goldman, Applied. Sci. Pub., 1982, 81; b) A. Skoulios, *Advances in Liquid Crystals*, Ed.: G. H. Brown, Academic Press, New York, 1975, 169; c) A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 317; d) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**, 525.
- [58] L. Leibler, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1602.
- [59] D. J. Meier, *Block Copolymers: Science and Technology*, IMM Press/Harwood Academic Publ., New York, 1983; D. J. Meier, *J. Polym. Sci., C*, 1969, **26**, 81.
- [60] C. Tschierske, H. Kresse, H. Zschke, D. Demus, *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, 1990, **188**, 1.
- [61] Organikum, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Auflage 1990, 494.
- [62] A. Roedig, *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1960, **V/4**, 390.
- [63] T. J. Dunn, W. L. Neumann, M. M. Rogic, S. R. Woulfe, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 6368.
- [64] K. Praefcke, P. Psaras, A. Eckert, *Liq. Cryst.*, 1993, **13**, 551.
- [65] Organikum, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Auflage 1990, 398.
- [66] A.-R. Abdun-Nur, C. H. Issidorides, *J. Org. Chem.*, 1962, 67.
- [67] C. F. Nutaitis, G. W. Gribble, *Org. Prepr. Proced. Int.*, 1985, **17**, 11.
- [68] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 1990, 189.
- [69] K. L. Hoy, *J. Paint. Tech.*, 1970, **42**, 76; *Tables of Solubility Parameters*, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbide Corporation, 1985; *J. Coated Fabrics*, 1989, **19**, 53.
- [70] A. Liebmann, C. Mertensdorf, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 1358.
- [71] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 30.
- [72] a) J. M. Lehn, J. Malthête, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1794; b) C. Mertensdorf, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 1757; c) G. Lattermann, *Liq. Cryst.*, 1989, **6**, 619.
- [73] B. E. Smart, *Organofluorine Chemistry Principles and Commercial Applications*, Eds.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, Plenum Press, New York, 1994, 57.
- [74] a) T. A. Lobko, B. I. Ostrovskii, A. I. Pavluchenko, S. N. Sulianov, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 361; b) B. I. Ostrovskii, *Liq. Cryst.* 1993, **14**, 131.
- [75] H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 389.

- [76] a) T. P. Rieker, E. P. Janulis, *Liq. Cryst.*, 1994, **17**, 681; b) T. P. Rieker, E. P. Janulis; *Phys. Rev. E*, 1995, **52**, 2688.
- [77] T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.* 1991, **1**, 169.
- [78] S. V. Arehart, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3027.
- [79] S. Diele, D. Lose, H. Kruth, G. Pelzl, F. Guittard, A. Cambon, *Liq. Cryst.*, 1996, **5**, 603.
- [80] S. Pensec, F.-G. Tounilhac, P. Bassoul, J. Phys. II Fr., 1996, **6**, 1597.
- [81] U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyi, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 759.
- [82] V. Percec, D. Schlueter, Y. K. Kwon, J. Backwell, M. Möller, P. J. Slangen, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8807.
- [83] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. Zhou, *Macromolecules*, 1996, **29**, 646.
- [84] V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9855.
- [85] a) G. Pelzl, S. Diele, D. Lose, B. I. Ostrovski, W. Weißflog, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 99; b) W. Weißflog, Dissertation B, Halle 1989.
- [86] O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1981, 1.
- [87] D. Lose, S. Diele, G. Pelzl, E. Dietzmann, W. Weißflog, *Liq. Cryst.*, **5**, 707.
- [88] CERIOUS<sup>2</sup>™, Version 2.0, Molecular Simulation Inc., Cambridge (1995).
- [89] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [90] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchel, 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edn., Longman Scientific & Technical Essex 1989.
- [91] K. Fischer, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394.
- [92] D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim, *Inorg. Synth.*, 1973, **13**, 121.
- [93] R. Nodzu, H. Watanabe, S. Kuwata, C. Nagaishi, K. Shibuya, T. Teramatsu, H. Arima, K. Kobayashi, H. Maizuru, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1952, **72**, 543;
- [94] H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 797.
- [95] R. P. Tuffin, K. J. Toyne; J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 8, 1271.

## Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Name: Annegret Pegenau  
Geburtsdatum: 11.11.1970  
Geburtsort: Erfurt  
Wohnort: Erfurt, M.-A.-Nexöstraße 58  
Familienstand: ledig

## **Schulbildung**

9/1977-7/1987 Polytechnische Oberschule, Erfurt  
9/1987-7/1989 Erweiterte Oberschule, Erfurt

## **Studium**

9/1989-7/1994 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Fachrichtung Synthesechemie  
Abschluß: Diplom "sehr gut"  
Thema der Diplomarbeit: "Synthese und Untersuchung des Aggregationsverhaltens verzweigter amphiphiler Multiolderivate"

## **Berufliche Tätigkeit**

10/1994-9/1996 Stipendiatin der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
10/1996-9/1997 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
10/1997-12/1997 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
seit 1/1998 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Halle, März 1999

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle, März 1999