

# Synthese neuer flüssigkristalliner Materialien mit potentiell nichtlinear-optischen Eigenschaften

**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. Yvonne Binder  
geb. am 12.09.1970 in Lutherstadt Wittenberg

Gutachter: 1. Prof. Dr. C. Tschierkse, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
2. Prof. Dr. W. Weissflog, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
3. Prof. Dr. R. Zentel, Bergische Universität Wuppertal

Halle (Saale), den 02.07.1999

Prof. Dr. C. Tschierske danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation in seinem Arbeitskreis und für die stets gewährte Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen.

Dr. W.-D. Rudorf bin ich durch seine Unterstützung bei synthetischen Problemen zu Dank verpflichtet.

Bei Frau I. Horn, Dr. H. Schmidt und Dr. R. Kluge bedanke ich mich für die Aufnahme der Massenspektren.

Dem Arbeitskreis von Dr. S. Diele möchte ich für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen danken.

Dr. R. Friedemann gilt mein Dank für die quantenchemischen Berechnungen.

Frau Dr. K. Mohr danke ich für die Durchführung der HPLC-Untersuchungen.

Bei Dr. G. Pelzl und Dr. I. Wirth bedanke ich mich für die Durchführung der elektrooptischen Untersuchungen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe möchte ich für das freundliche Arbeitsklima und die stets gewährte Unterstützung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt T. P. für die Unterstützung während der Zeit der synthetischen Arbeiten und während der Abfassung des Manuskriptes.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Flüssigkristalle.....	1
1.2	Chiralität in Flüssigkristallen .....	1
1.2.1	Chirale Flüssigkristalle und helikale Überstruktur .....	2
1.2.2	Spontane Polarisation und Ferroelektrizität .....	3
1.3	Nichtlineare Optik .....	4
1.3.1	Allgemeine Bemerkungen.....	4
1.3.2	Theoretische Grundlagen .....	6
1.3.3	Erzeugung nichtzentrosymmetrischer Strukturen .....	7
1.3.4	Flüssigkristalle und Nichtlineare Optik.....	8
1.4	Zielstellung.....	10
2.	Synthese.....	11
2.1	Entwicklung von Synthesestrategien zu flüssigkristallinen Benzothiopyranonen.....	11
2.2	Synthese flüssigkristalliner Benzothiopyranone.....	12
2.2.1	Synthesestrategie I.....	12
2.2.2	Synthesestrategie II.....	14
2.3	Synthese flüssigkristalliner Chinolone.....	18
2.4	Synthese des substituierten 6-[4-(4-Nonyloxybenzyloxy)phenyl]-1-benzothiopyranons bzw.-chinolons .....	.....
3	Flüssigkristalline Eigenschaften .....	22
3.1	Allgemeine Bemerkungen.....	22
3.2	Acylierte 6-(4-Hydroxyphenyl)benzothiopyranone.....	22
3.2.1	Benzothiopyranester mit unverzweigter Kette am Heterocyclus .....	22
3.2.2	Benzothiopyranester mit verzweigter Kette am Heterocyclus.....	24
3.3	Acylierte 6-(4-Hydroxyphenyl)chinolone.....	26
3.3.1	Chinolonester mit unverzweigter Kette am Heterocyclus .....	26
3.3.2	Chinolonester mit verzweigter Kette am Heterocyclus.....	27
3.4	Eigenschaften der Benzothiopyran- bzw. Chinolonbenzylether.....	30
3.5	Vergleich der Benzothiopyranester mit den Chinolonestern.....	30
3.5.1	Röntgenographische Untersuchungen.....	32
3.5.2	Quantenchemische Berechnungen .....	33
3.5.3	Mischungsuntersuchungen mit 2,4,7-Trinitrofluorenon .....	36
4.	Optische Reinheit der Benzothiopyranone und Chinolone .....	38
4.1	Bestimmung der optischen Reinheit mittels HPLC.....	38
4.2	Bestimmung der optischen Reinheit mittels Lanthanoiden-Shift-Reagenzien .....	40
5.	Bestimmung des Schaltverhaltens .....	42
6.	Zusammenfassung.....	45
7.	Experimenteller Teil.....	48
7.1	Allgemeine Bemerkungen.....	48
7.2	Chemikalien .....	49
7.3	Synthese der Intermediate.....	50
7.3.1	2-Iodoctan .....	50
7.3.2	(S) - 2-Iodoctan.....	50
7.3.3	5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester 1 .....	51

7.3.4	4-Nonyloxybenzoesäuremethylester .....	51
7.3.5	4-Nonyloxybenzylalkohol 19 .....	52
7.3.6	4-Nonyloxybenzylbromid 20 .....	52
7.3.7	4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)brombenzol 4a .....	53
7.3.8	4-(4-Methoxybenzyloxy)brombenzol 4b.....	53
7.3.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Synthese von Boronsäuren .....	54
7.3.9.1	4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)phenylboronsäure 5a.....	54
7.3.9.2	4-(4-Methoxybenzyloxy)phenylboronsäure 5b.....	54
7.3.10	2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoesäuremethylester 7.....	55
7.3.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift - CLAISEN-Kondensation.....	55
7.3.11.1	5-Brom-2-chlorbenzoylacetonitril 2.....	56
7.3.11.2	2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril 8.....	56
7.3.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift - 3-Alkylthio-2-{2-chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylaminoacrylnitril .....	57
7.3.12.1	2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-nonylthioacrylnitril 14a .....	57
7.3.12.2	2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril 14b .....	58
7.3.12.3	(R)-2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril (R) - 14b .....	58
7.3.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift - 2-Alkylthio-6-brom-3-cyano-4-oxo-4H-1-benzothiopyran ...	59
7.3.13.1	6-Brom-3-cyano-2-heptylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 3a.....	59
7.3.13.2	6-Brom-3-cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 3b .....	60
7.3.14	3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 10a .....	60
7.3.15	Natrium-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran-2-thiolat 9.....	61
7.3.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran .....	62
7.3.16.1	3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 10b.....	62
7.3.16.2	(R)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 10b.....	63
7.3.17	Allgemeine Arbeitsvorschrift - 2-Alkylthio-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-4(1H)-chinolon.....	63
7.3.17.1	3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 15a.....	63
7.3.17.2	3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 15b.....	64
7.3.17.3	(R)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (R) - 15b.....	65
7.3.18	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Acidolytische Abspaltung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe .....	65
7.3.18.1	3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 11a .....	66
7.3.18.2	3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 11b.....	66
7.3.18.3	(R)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 11b .....	67
7.3.18.4	3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 16a.....	68
7.3.18.5	3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 16b.....	69

7.3.18.6	(R)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (R) - 16b.....	69
7.4	Synthese der 6-Acyloxyphenyl-2-alkylthio-3-cyano-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane und 6-Acyloxyphenyl-2-alkylthio-3-cyano 4(1H)-chinolone.....	70
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Veresterung .....	70
7.4.1.1	3-Cyano-2-nonylthio-6-[4-(4-octanoyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.1 .....	71
7.4.1.2	3-Cyano-6-[4-(4-citronelloyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.2 .....	72
7.4.1.3	3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.3 .....	72
7.4.1.4	3-Cyano-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.4 .....	73
7.4.1.5	3-Cyano-6-[4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.5.....	74
7.4.1.6	3-Cyano-6-[6-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]hexanoyloxy]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.6.....	75
7.4.1.7	3-Cyano-6-[11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.7 .....	76
7.4.1.8	3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.1.....	77
7.4.1.9	3-Cyano-6-[4-(4-hexylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.2.....	78
7.4.1.10	3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-6-[4-(4-pentylbenzoyloxy)phenyl]-1-benzothiopyran 13.3.....	78
7.4.1.11	3-Cyano-6-[4-(4-butylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.4.....	79
7.4.1.12	3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.5.....	80
7.4.1.13	3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(4-pentyloxybenzoyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran 13.6.....	81
7.4.1.14	3-Cyano-6-[4-(4-butylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.7.....	82
7.4.1.15	3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl-carbonyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran 13.8.....	83
7.4.1.16	3-Cyano-6-[4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.9.....	83
7.4.1.17	3-Cyano-6-[11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.10 .....	84
7.4.1.18	(R)-3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 13.1.....	85
7.4.1.19	(R)-3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(4-pentyloxybenzoyloxy)-phenyl]-4H-1-benzothiopyran (R) - 13.6.....	86
7.4.1.20	3-Cyano-6-[4-(4-citronelloyloxy)phenyl]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.1 .....	87
7.4.1.21	3-Cyano-1-methyl-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.2....	88
7.4.1.22	3-Cyano-1-methyl-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.3.....	89
7.4.1.23	3-Cyano-6-[4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.4 .....	89
7.4.1.24	3-Cyano-6-[11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.5.....	90

7.4.1.25	3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.1.....	91
7.4.1.26	3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-pentylbenzoyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 18.2.....	92
7.4.1.27	3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 18.3.....	93
7.4.1.28	3-Cyano-6-[4-(4-butylbenzoyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.4.....	94
7.4.1.29	3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl-carbonyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 18.5.....	95
7.4.1.30	3-Cyano-6-[4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.6.....	96
7.4.1.31	3-Cyano-6-[11[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.7.....	97
7.4.1.32	(R)-3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)-phenyl]-4(1H)-chinolon (R) - 18.3.....	97
7.5	Synthese des 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyrans und des 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolons.....	99
7.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Veretherung.....	99
7.5.1.1	3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 21.....	99
7.5.1.2	3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 22.....	100

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

## Abkürzungsverzeichnis

ar	aromatisch
CMC	N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)-carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat
cr	kristalline Phase
d	Dublett
dd	Doppeldublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSMS	trans-Dimethylamino-N-methyl-stilbazoliummethylsulfat
E	elektrische Feldstärke
EDA	Elektronendonator-Elektronenakzeptor
Fp.	Schmelzpunkt
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
is	isotrope Flüssigkeit
Kp.	Siedepunkt
LSR	Lanthanoiden-Shift-Reagenzien
m	Multipllett
MeOH	Methanol
MeSCN	Methylisothiocyanat
MNA	2-Methyl-4-nitroanilin
N	nematische Phase
N*	cholesterische Phase
NLO	nichtlineare Optik
P	Polarisation
PG	Schutzgruppe
ph	Phenyl-
PMB	4-Methoxybenzyl-
s	Singulett
S <sub>A</sub> , S <sub>B</sub> , S <sub>C</sub> , S <sub>I</sub>	smektische Phase vom Typ A, B, C, I
S <sub>C</sub> *	ferroelektrische C-Phase
S <sub>CA</sub> *	antiferroelektrische C-Phase
S <sub>Cγ</sub> *	ferrielektrische C-Phase
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>
TBDPS	tert.-Butyldiphenylsilyl-
TDZ	Thiadiazol
TFA	Trifluoressigsäure

TGB-Phase	<i>twisted grain boundary phase</i>
THF	Tetrahydrofuran
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenon
ü	überlagert
$\alpha$	lineare Polarisierbarkeit
$\beta$	erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit
$\gamma$	zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit
$\chi^{(n)}$	nichtlineare Suszeptibilität n-ter Ordnung



# 1 Einleitung

## 1.1 Flüssigkristalle

Viele der uns umgebenden Stoffe können einem der Aggregatzustände fest, flüssig oder gasförmig zugeordnet werden. Die Unterteilung erfolgt dabei nach dem Ordnungsgrad der diese Stoffe aufbauenden Moleküle oder Atome [1].

Es gibt aber auch eine Reihe von Substanzen, die nicht direkt vom festen in den flüssigen Zustand übergehen. Diese Substanzen bilden zwischen diesen beiden Aggregatzuständen einen 'vierten Zustand' [2] aus, die flüssigkristallinen Phasen. Sie wurden 1854 erstmals von Virchow beobachtet [3] und 1888 von Reinitzer beschrieben [4]. In den Mesophasen fehlt die im Kristall vorhandene Positionsfernordnung völlig oder teilweise. Die Orientierungsfernordnung bleibt jedoch im Gegensatz zur isotropen Flüssigkeit erhalten [5]. Dadurch resultiert die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften dieser Phasen [6].

Man unterscheidet ganz allgemein zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen. Während bei ersteren der flüssigkristalline Zustand nur in einem bestimmten Temperaturbereich auftritt, wird die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen bei letzteren durch Wechselwirkungen mit verschiedenen Lösungsmitteln bedingt.

Die thermotropen Flüssigkristalle werden in calamitische, aus stäbchenförmigen Molekülen aufgebaute, und discotische [7] Flüssigkristalle, bestehend aus scheibenförmigen Molekülen, unterteilt. Die Phasen, die calamitische Flüssigkristalle bilden können, werden zwei Gruppen zugeordnet: nematisch und smektisch [8]

Die nematischen Phasen weisen parallel liegende, frei bewegliche Moleküle auf, d. h. sie besitzen ausschließlich Orientierungsfernordnung. Dagegen sind die Moleküle der smektischen Phasen nicht nur parallel zueinander ausgerichtet, sondern ordnen sich zudem in Schichten an, sie weisen also zusätzlich eine Positionsfernordnung auf. Bei letzteren unterscheidet man zwischen Phasen, in denen die Moleküle im Durchschnitt orthogonal zur Schichtebene stehen ( $S_A$ ) und solchen, in denen die Moleküle gegenüber der Schichtnormalen um einen bestimmten Winkel, den Tiltwinkel  $\theta$ , geneigt sind (z. B.  $S_C$ ) [8] sowie Tieftemperaturphasen, in denen eine Positionsfernordnung auch innerhalb der Schichten vorliegt, wie zum Beispiel orthogonale Phasen,  $S_B$  und  $S_I$ .

## 1.2 Chiralität in Flüssigkristallen

Chirale flüssigkristalline Phasen, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll, sind supermolekulare Systeme, die mit ihrem Spiegelbild nicht in Deckung gebracht werden können. Das bedeutet, die ihnen zugeordnete Punktgruppe besitzt keine

Drehspiegelachse [9]. Für die Ausbildung chiraler Phasen ist das Vorhandensein von chiralen Molekülen nicht zwingend notwendig. Auch achirale Moleküle können sich, wie neuere Arbeiten gezeigt haben, zu chiralen Phasen organisieren [10]. Jedoch werden die meisten der bekannten chiralen Phasen von chiralen Einzelmolekülen aufgebaut. Die chiralen Flüssigkristallphasen bilden helikale Überstrukturen aus, die besondere Eigenschaften dieser Phasen, wie zum Beispiel die Selektivreflexion [11], bestimmen.

### 1.2.1 Chirale Flüssigkristalle und helikale Überstruktur

Die Entstehung helikaler Überstrukturen kann man sich als eine Verdrillung der Orientierungsordnung der Moleküle, die diese Phase ausbilden, vorstellen. Tritt diese Verdrillung nur in einer Vorzugsrichtung, zum Beispiel senkrecht zur Moleküllängsachse, auf, spricht man von "single twisted structures", wie sie in der cholesterischen Phase gefunden werden [12]. Erfolgt die Verdrillung in zwei Vorzugsrichtungen werden "double twisted structures" gebildet. Im einfachsten Fall werden dann zwei Helices ausgebildet, deren Achsen senkrecht zueinander stehen. Da die Helices aber nicht in der Lage sind den Raum vollständig auszufüllen, entsteht ein zweidimensionales Gitter, das Defekte in periodischen Abständen beinhaltet. Überträgt man dieses Modell auf ein dreidimensionales Gitter, erhält man verschiedene kubische Gitter der Defekte. Flüssigkristalline Phasen, die aus diesen Gittern aufgebaut sind werden als Blaue Phasen<sup>1</sup> bezeichnet [13].

Frustrierte Phasen können auch von optisch aktiven smektischen Molekülen ausgebildet werden. Von Renn und Lubensky [14] wurde eine neue flüssigkristalline Phase im Übergangsbereich zwischen der cholesterischen Phase und der  $S_A$ -Phase vorhergesagt, die von Goodby gefunden wurde. Diese Phase bezeichnet man als "twisted grain boundary phase" (TGB-Phase) [15]. Hier bilden die Moleküle kleine Blöcke in denen sie in Schichten angeordnet sind. Diese Blöcke sind gegeneinander verdrillt und bilden somit eine helikale Überstruktur [16]. Die Bildung von Phasen mit einer solchen diskontinuierlichen Struktur kann zu TGB-Phasen des Typs A und C führen [17].

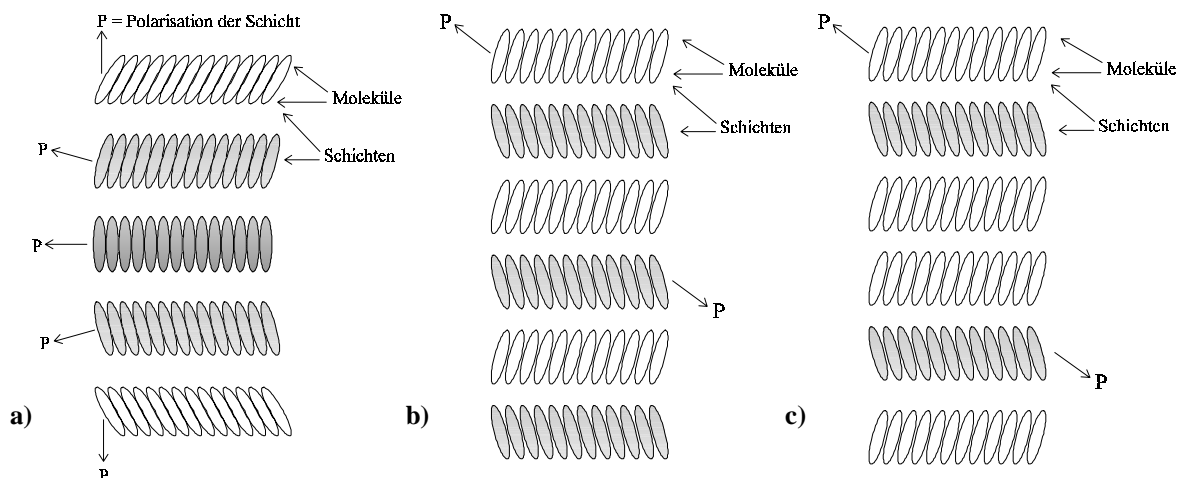
Smektische Phasen in denen die Moleküle hinsichtlich der Schichtebene um einen bestimmten Winkel, wie zum Beispiel in der  $S_C^*$ -Phase, geneigt sind bilden ebenfalls helikale Strukturen aus. Bei diesen Phasen entsteht die helikale Überstruktur durch die Änderung der Tiltrichtung von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Betrag.

In ferroelektrischen  $S_C^*$ -Phasen liegt eine synklone Anordnung [18] der Moleküle in den Schichten vor (Abb.1-1). Bei der antiferroelektrischen  $S_{CA}^*$ -Phase findet man eine antiklinale Schichtstruktur (die Schichten sind streng alternierend angeordnet), wohingegen in der ferroelektrischen  $S_{C\gamma}^*$ -Phase die Anzahl der entgegengesetzt geneigten Schichten unter-

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnung Blaue Phasen geht auf Coates und Gray zurück, die diese Phasen als erste beobachtet haben

schiedlich ist. Auch von den antiferroelektrischen und ferroelektrischen Phasen werden helikale Überstrukturen gebildet .



**Abb. 1-1: Phasenstruktur der a) ferroelektrischen, b) antiferroelektrischen und c) ferroelektrischen Phase [19]**

## 1.2.2 Spontane Polarisierung und Ferroelektrizität

Man findet in einer makroskopischen Probe eine spontane Polarisierung, wenn die Gleichverteilung der Richtung der molekularen Dipolmomente nicht gegeben ist. Lässt sich dieser Polarisationszustand durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zwischen zwei stabilen Zuständen schalten, spricht man von Ferroelektrizität.

Folgende Symmetrieüberlegungen können das Auftreten der Ferroelektrizität erklären: Betrachtet man eine smektisch C-Phase, die aus achiralen Molekülen aufgebaut ist, hinsichtlich ihrer Symmetrie, so findet man ein Inversionszentrum, eine Spiegelebene und eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Schichtnormalen (Abb. 1-2). Daraus ergibt sich für die Schicht die Punktgruppe  $C_{2h}$ . Durch den Einbau von chiralen Molekülen reduziert sich die Symmetrie auf eine  $C_2$ -Drehachse. Aufgrund dieser Symmetrie kann man in der Schicht das Auftreten einer spontanen Polarisierung beobachten. Diese setzt sich aus den permanenten molekularen Dipolmomenten zusammen, wobei der Polarisationsvektor senkrecht zu der vom Direktor und der Schichtnormalen aufgespannten Ebene steht.

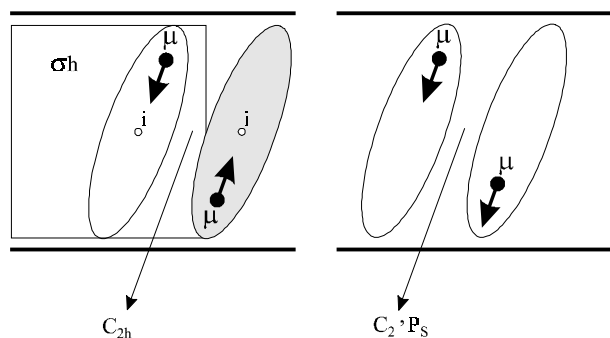


Abb. 1-2: Symmetrieverhältnisse in der smektisch C-Phase (links achiral, rechts chiral) [20]

Wegen der helikalen Überstruktur der  $S_C^*$ -Phasen ändert sich die Tiltrichtung und ebenso die daran gekoppelte Polarisationsrichtung von Schicht zu Schicht. Die spontane Polarisation mittelt sich daher in der makroskopischen Probe zu Null. Um diesen Effekt aufzuheben erweist es sich als notwendig, die  $C^*$ -Helix aufzudrillen. Dies wird durch ein laterales elektrisches Feld in einer homöotropen Zelle oder an dünnen Zellen durch Stabilisierung der Molekülorientierung mittels strukturierter Orientierungsschichten erreicht [21]. Durch diese Oberflächenfixierung ist es möglich, zeitlich stabile nichtzentrosymmetrische Strukturen zu realisieren.

## 1.3 Nichtlineare Optik

### 1.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Jahr 1961 ist es Franken und Mitarbeitern [22] gelungen, einen Teil des von einem Rubinlaser abgestrahlten Lichtes durch Wechselwirkungen in einem Quarz zu ultraviolettem Licht der halben Wellenlänge umzuwandeln. Der schematische Aufbau dieses Experiments, das die Geburtsstunde der Nichtlinearen Optik war, ist in Abbildung 1-3 gezeigt.

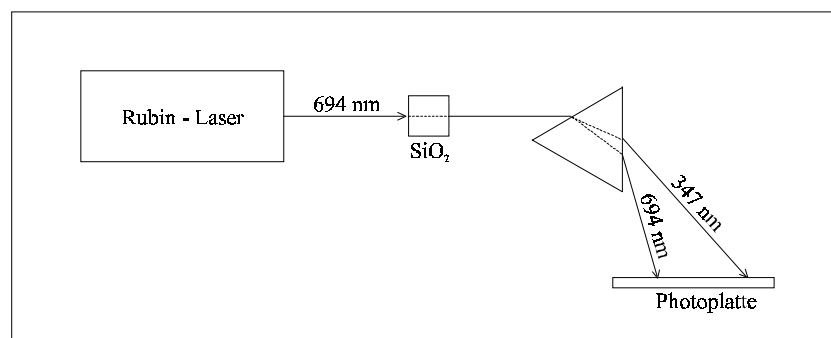


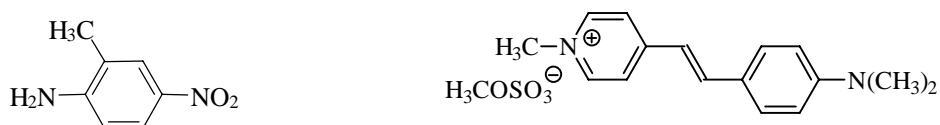
Abb. 1-3: Schematische Darstellung des ersten Experiments zur Frequenzverdopplung von Franken et al.

Die Erforschung nichtlinear optischer Phänomene sowie die gezielte Herstellung von Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften sind von großem wissenschaftlichen Interesse, da diese Substanzen im Bereich der Telekommunikation, bei Schaltelementen für optische Computer und in der optischen Signalverarbeitung eine breite Anwendung finden können.

Anfangs untersuchte man anorganische Verbindungen. Quarz,  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [23] waren die ersten Festkörper, die NLO-Effekte zweiter Ordnung aufwiesen.

Danach konzentrierte man sich auf anorganische Halbleiter (GaAs, InSb), bei denen ausgeprägte nichtlinear optische Eigenschaften beobachtet werden konnten. Diese Multischichtmaterialien besitzen optische Eigenschaften, die im Normalzustand des Materials nicht zu finden sind [24]. Sie weisen aber auch Nachteile auf. Halbleiter sind teuer und schwierig herzustellen. Des Weiteren absorbieren sie im sichtbaren Bereich und besitzen eine schlechte optische Qualität, was ihre Anwendung auf einigen Gebieten ausschließt.

Als eine Alternative wurden später organische Materialien, deren vielfältige Synthesvarianten es ermöglichen Verbindungen „nach Maß“ herzustellen, verwendet. [25]. Es wurde vorausgesagt, daß elektronenziehende und elektronendrückende Substituenten, z. B. am Stilben oder Benzol, zu einer starken Frequenzverdopplung führen sollten [26]. So besitzt zum Beispiel 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) einen hohen  $\chi^{(2)}$ -Wert [27]. Da man herausfand, daß die  $\chi^{(2)}$ -Werte um so größer sind, je länger das konjugierte System zwischen Donor und Akzeptor ist, wurde das trans-4-Dimethylamino-N-methyl-stilbazolium-methylsulfat (DSMS) entwickelt, dessen  $\chi^{(2)}$ -Wert 300mal so groß ist wie der des MNA [28].



**Abb. 1-4: Organische Verbindungen, die zur Frequenzverdopplung geeignet sind**

In den letzten Jahren wurden auch metallorganische Verbindungen auf NLO-Eigenschaften hin untersucht, Ferrocenderivate weisen zum Beispiel eine gute SHG-Aktivität auf [29]. Als einzigstes Problem dieser Substanzklasse könnten sich die d-d-Übergänge, die man im sichtbaren Bereich beobachten kann, erweisen.

### 1.3.2 Theoretische Grundlagen [30]

In der linearen Optik führt ein elektrisches Feld (z. B. das des Lichts) zu einer Verschiebung der Elektronendichte (Polarisation) eines Atoms. Für geringe Feldstärken ist diese Polarisierung dem angelegten Feld proportional - Gleichung (1), in der der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  die lineare Polarisierbarkeit des Atoms bezeichnet.

$$P = \alpha E \quad (1)$$

Für eine Reihe von Substanzen kann man jedoch bei hohen Lichtintensitäten, die leicht von einem Laser zu erreichen sind, eine deutliche Abweichung von dieser Proportionalität feststellen. Dies zeigt sich in den nichtlinear optischen Effekten.

Um einem allgemeingültigen Ausdruck für die Polarisation, die in einem Molekül induziert wird, zu finden, kann man auf die folgende Potenzreihenentwicklung zurückgreifen, wobei  $\beta$  und  $\gamma$  die erste bzw. zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit darstellen:

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2)$$

Bei großen Feldstärken nehmen die nichtlinear optischen Effekte an Bedeutung zu, da die Terme mit den höheren Potenzen von E einen merklichen Beitrag zur Gesamtpolarisation liefern.

In makroskopischen Systemen läßt sich analog zu Gleichung (2) eine Potenzreihe für die Abhängigkeit der Polarisation von der Feldstärke formulieren, in der  $P_0$  der Dipol der Probe [31] und  $\chi^{(n)}$  die nichtlineare Suszeptibilität n-ter Ordnung ist:

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (3)$$

Für nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung, zu denen auch die Frequenzverdopplung gehört, die in dieser Arbeit im Mittelpunkt steht, ist es wichtig, daß die Werte für  $\beta$  bzw.  $\chi^{(2)}$  ungleich Null sind. Eine Erklärung dafür wird im Folgenden gegeben. Wirkt ein Feld mit einem positiven Wert für E auf ein Molekül ein, induziert der erste nichtlineare Term eine Polarisation von  $+\beta E^2$ . In einem Feld mit einem negativen Wert für E ist die Polarisierung erneut  $+\beta E^2$ . In einem zentrosymmetrischen Molekül müßte dieser Wert jedoch  $-\beta E^2$  sein. Eine Lösung für diesen Widerspruch gibt es nur, wenn  $\beta$  gleich Null ist. Aus diesem Grund findet man einen nichtlinear optischen Effekt zweiter Ordnung nur bei nichtzentrosymmetrischen makroskopischen Proben oder Molekülen. Wie man solche nichtzentrosymmetrischen Strukturen erzeugen kann ist in Kapitel 1.3.3 beschrieben.

Von Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation) spricht man, wenn beim Durchgang eines Lichtstrahls durch ein NLO-Material, Licht mit der doppelten Frequenz des eingestrahnten erzeugt wird.

Mathematisch kann dieses Phänomen wie folgt erklärt werden. Wenn man das elektrische Feld einer ebenen Lichtwelle gemäß Gleichung (4) ausdrückt und diese dann in Gleichung (3) einsetzt, gilt für die Polarisierung Gleichung (5)

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (4)$$

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \dots \quad (5)$$

Da  $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$  gilt, wird aus Gleichung (5) Gleichung (6), die Polarisierung

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \dots \quad (6)$$

enthält nun einen Term mit doppelter Frequenz.

Aufgrund der umfassenden theoretischen Kenntnisse über die Nichtlineare Optik, kann man folgende Grundvoraussetzungen für die NLO-Aktivität bestimmter Substanzen formulieren:

- ⇒ gute Polarisierbarkeit der Moleküle
- ⇒ asymmetrische Ladungsverteilung
- ⇒ bewegliche konjugierte  $\pi$ -Elektronen
- ⇒ nichtzentrosymmetrische makroskopische Struktur

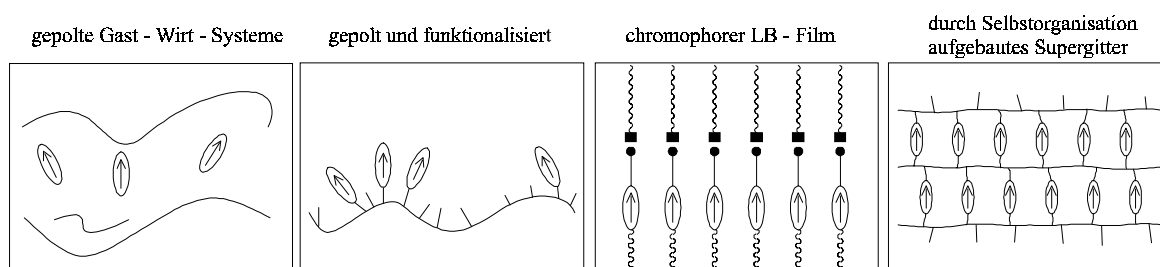
### 1.3.3 Erzeugung nichtzentrosymmetrischer Strukturen

Es gibt verschiedene Methoden, um die für die Frequenzverdopplung benötigte nichtzentrosymmetrische makroskopische Struktur zu realisieren.

Zum einen können Substanzen in einem nichtzentrosymmetrischen Gitter kristallisieren [32]. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß man theoretisch schlecht vorhersagen kann, ob eine Substanzklasse in einem nichtzentrosymmetrischen Gitter kristallisiert. Es ist außerdem nicht garantiert, daß man hinreichend große Kristalle, die für eine optische Anwendung benötigt werden, erhält.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Polung und Vernetzung von Polymeren, die NLO-Chromophore enthalten. Dieses Gebiet hat in den letzten Jahren eine erhebliche Weiterentwicklung erfahren. Erste Arbeiten bestanden darin, daß die NLO-Chromophore in einer

Polymermatrix gelöst und in einem starken elektrischen Feld ausgerichtet wurden. Dabei wurde das Material auf eine Temperatur nahe der Glas temperatur des Polymers erwärmt [33]. Nach dem Abkühlen und Abschalten des elektrischen Feldes erreicht man aber durch diese Vorgehensweise nur eine geringe Chromophordichte, was die Leistungsfähigkeit solcher Systeme einschränkt. Bindet man dagegen die Chromophore kovalent an eine Polymerkette, erreicht man eine deutlich höhere Chromophordichte und die thermische Stabilität der Chromophor-Polymer-Struktur steigt [34].



**Abb. 1-5: Bauprinzipien von NLO-Materialien auf der Basis niedermolekular modifizierter Polymere [35]**

Eine andere Vorgehensweise besteht im Einbau von NLO-Chromophoren in Langmuir-Blodgett-Filme vom Y-Typ [36, 37], der prinzipiell eine bessere Nettoausrichtung der Chromophore ermöglicht. Dabei kommt es jedoch zu Problemen z. B. wegen der geringen Stabilität der Filme und der eingeschränkten Ordnung des Schichtaufbaus.

Auf vollkommen andere Art und Weise geht man bei dem Aufbau von Supergittern durch kovalente Selbstorganisation der Chromophor-Polymer-Systeme vor [38]. Der Aufbau dieser Gitter basiert auf Umsetzungen der Siloxanchemie, die von Sagiv [39] entwickelt und von Whitesides [40] und anderen verbessert wurde. Solche Gitter zeigen einen geordneten Aufbau und sehr große Werte für die zweite nichtlineare Suszeptibilität [41], es werden jedoch hohe Anforderungen an die physikalischen Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur gestellt.

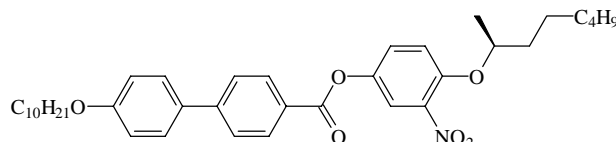
Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Erzeugung nichtzentrosymmetrischer Strukturen durch die ferroelektrische  $S_C^*$ -Phase, die aufgrund ihrer Symmetrie (siehe Abschnitt 1.2.2) eine solche Anordnung aufweist.

### 1.3.4 Flüssigkristalle und Nichtlineare Optik

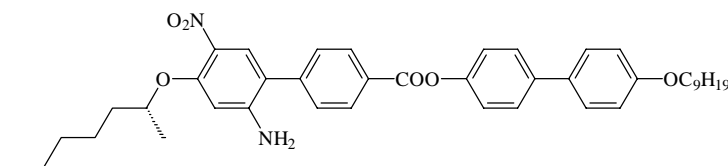
Zur Frequenzverdopplung in flüssigkristallinen Phasen wird eine nichtzentrosymmetrische Phasenstruktur, wie sie in  $S_C^*$ -Phasen vorliegt, benötigt. Konventionelle ferroelektrische Flüssigkristalle verfügen nur über schwache Elektronendonoren und -akzeptoren, die am aromatischen System in der Regel parallel zur Längsachse des Moleküls, d. h. an den ter-



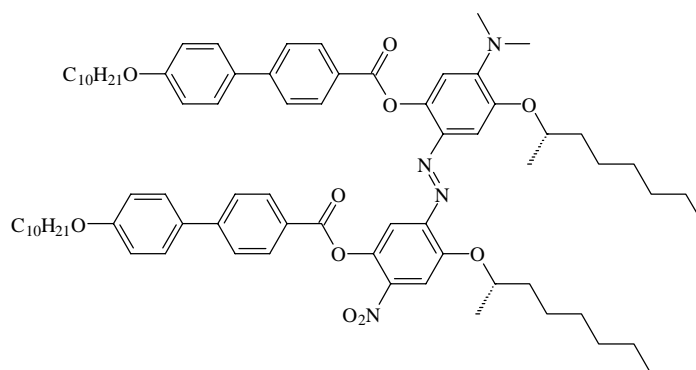
minalen Enden der calamitischen Einheiten, angebracht sind. Die Mesogene für NLO-Anwendungen sollten aber über ein Donor-Akzeptor-System senkrecht zur Molekül-längsachse, d. h. parallel zur  $C_2$ -Achse der  $S_C^*$ -Phase, verfügen, wobei die Donor- und Akzeptorgruppen miteinander konjugiert sein müssen. Für einen merklichen nichtlinear optischen Effekt werden starke Donatoren und Akzeptoren benötigt. Des Weiteren sollten die Donor- und Akzeptorsubstituenten möglichst klein sein, um die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen nicht zu verhindern. Es wurden viele Versuche unternommen, derartige flüssigkristalline Materialien zu erhalten [42].



Durch Einführung von lateralen Akzeptorsubstituenten, wie zum Beispiel der Nitrogruppe, werden jedoch die Mesophasen destabilisiert, weil sich das Länge-Breite-Verhältnis ändert. Um diesen Effekt auszugleichen wird der *rigid core* des Moleküls verlängert [43].

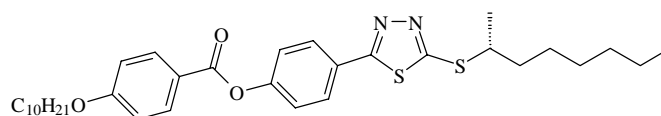


Eine interessante Lösung wurde von Walba beschrieben. Hier verknüpft der NLO-Chromophor zwei calamitische Mesogene lateral miteinander. Da die hierdurch erzielte Verlängerung des konjugierten Systems eine Erhöhung der zweiten nichtlinearen Suszeptibilität bewirkt, zeigt dieses Dimer, das auf dem Dispersrot-1-Chromophor basierte ausgeprägte NLO-Eigenschaften [44].



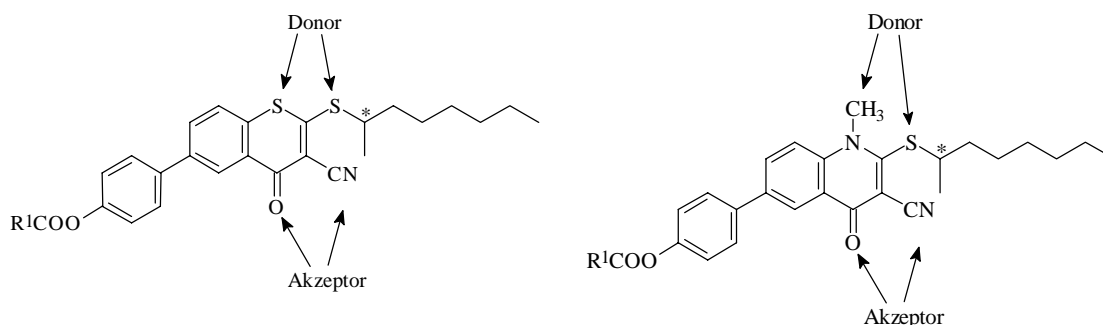
Unser Konzept ist die Integration des Donor-Akzeptor-Systems in einen Heterocyclus, da in diesem Fall die stäbchenförmige Gestalt des Moleküls, die für die Ausbildung flüssig-

kristalliner Phasen wichtig ist, nicht oder nur wenig beeinflusst wird. So findet man Frequenzverdopplung beispielsweise bei ferroelektrischen Thiadiazolderivaten [45].



## 1.4 Zielstellung

Von push-pull-Alkenen mit einem Donor- und Akzeptor-System senkrecht zur Moleküllängsachse können hohe Werte für die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit erwartet werden [46]. Substituierte Benzothiopyranone und Chinolone bieten den Vorteil, daß das Donor-Akzeptor-System in der richtigen Orientierung in das Molekül integriert werden kann, so daß die stäbchenförmige Gestalt des Moleküls nicht so stark gestört wird.



Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, einen synthetischen Zugang zu flüssigkristallinen Benzothiopyranonen und Chinolonen zu finden. Dazu sollten zunächst Derivate mit unverzweigter S-Alkylkette synthetisiert werden, um sicherzustellen, daß die beiden Substanzklassen zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen befähigt sind.

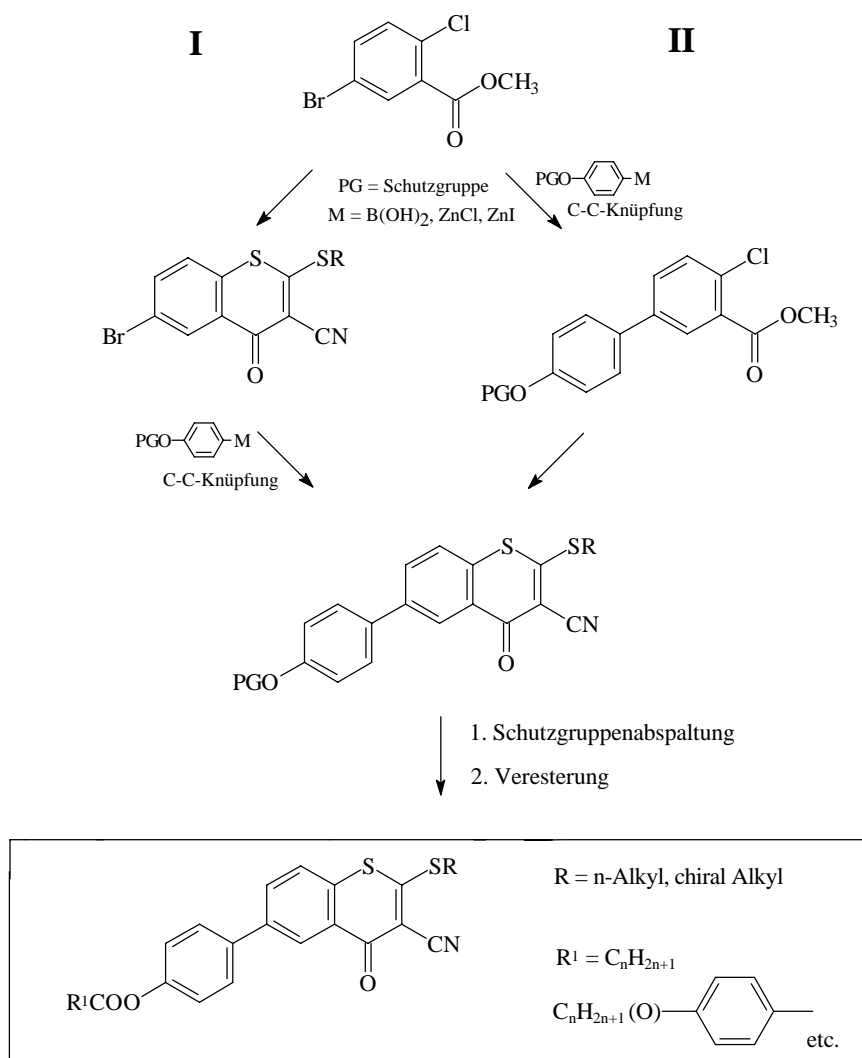
In einem nächsten Schritt sollten chirale Verbindungen zunächst in racemischer und anschließend in optisch aktiver Form synthetisiert und hinsichtlich des Phasenverhaltens untersucht werden. Durch gezielte Variationen des Restes  $R^1$  sollten Verbindungen mit möglichst breiten  $S_C^*$ -Phasen erhalten werden.

## 2. Synthese

### 2.1 Entwicklung von Synthesestrategien zu flüssigkristallinen Benzothio- pyranonen

Zur Darstellung flüssigkristalliner Benzothio-  
pyranonderivate können prinzipiell zwei  
Synthesestrategien verfolgt werden, wie in Schema 2-1 dargestellt ist.

Die erste (Weg I) besteht darin, zunächst den in 6-Position bromsubstituierten hetero-  
cyclischen Grundkörper aufzubauen, um dann über eine SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion  
mit Boronsäuren oder Organozinkverbindungen zu calamitischen Flüssigkristallen zu  
gelangen.



**Schema 2-1: Synthesestrategien zu 2-Alkylthio-3-cyano-6-phenyl-4-oxo-4H-1-benzothio-  
pyranen**

Die zweite (Weg **II**) sieht zunächst den Aufbau eines geeignet substituierten Biphenylsystems vor, welches dann in den Heterocyclus überführt werden soll.

Um eine hinreichende Flexibilität hinsichtlich der terminalen Reste  $R^1$  zu wahren, befindet sich am 6-Phenylring in 4-Position eine geschützte Hydroxygruppe, die die finale Anbindung verschiedener Substituenten ermöglicht.

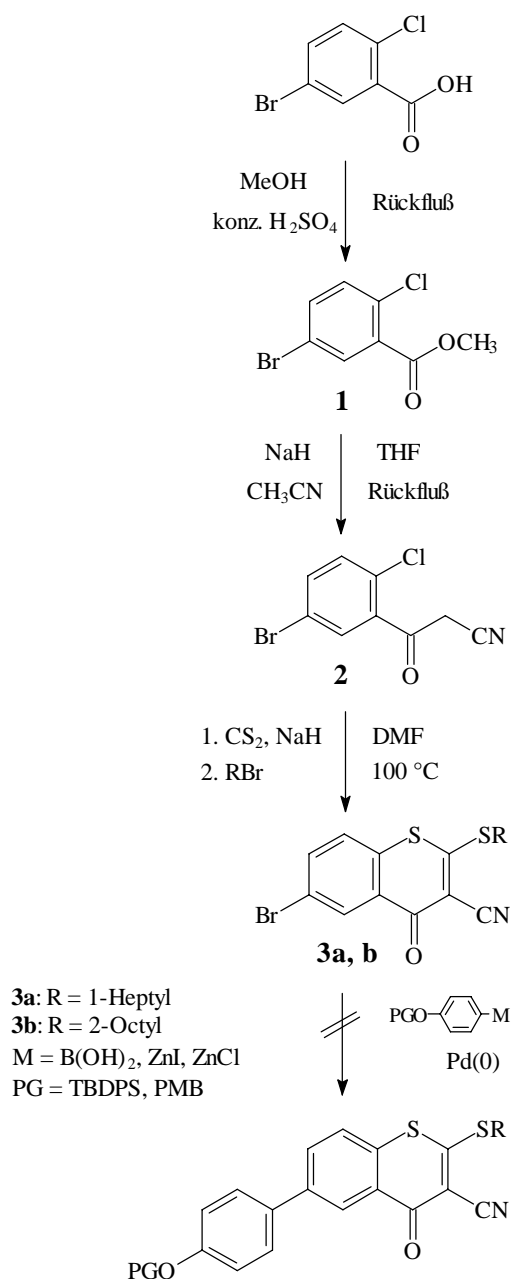
## 2.2 Synthese flüssigkristalliner Benzothiopyranone

### 2.2.1 Synthesestrategie I

Von Rudolf und Mitarbeitern sind 3-Cyano-4-oxo-4H-1-benzothiopyrangrundkörper ohne Substituenten am Benzolring und mit Thiomethyl-, Thioethyl- und Thiobenzylgruppen in 2-Position bekannt. Sie wurden durch Umsetzung von 2-Chlorbenzoylacetonitril mit Schwefelkohlenstoff, Natriumhydrid und reaktiven Alkyl- bzw. Benzylhalogeniden synthetisiert [47]. Diese Synthese konnte auf die weniger reaktiven langkettigen und verzweigten Alkylhalogenide übertragen werden.

In Schema 2-2 ist der Syntheseversuch zu 2-Alkylthio-3-cyano-4-oxo-6-phenyl-4H-1-benzothiopyranen dargestellt. Ausgehend vom 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester **1**, der durch Umsetzung der entsprechenden Benzoesäure mit Methanol und konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis 5:1 erhalten wurde [48], gelangt man durch eine CLAISEN-Kondensation mit Acetonitril [47] zum 5-Brom-2-chlorbenzoylacetonitril **2**. Der Aufbau des Heterocyclus erfolgt durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und Natriumhydrid und anschließender Zugabe des Alkylbromids. Zunächst wurde die Reaktion laut Literaturvorschrift [47] bei Raumtemperatur, mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. Das Benzoylacetonitril, der Schwefelkohlenstoff und das Natriumhydrid wurden in einem Verhältnis von 1:1:2 eingesetzt. Bei dieser Reaktionsführung konnte das 6-Brom-3-cyano-2-heptylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **3a** mit Ausbeuten von 1-4 % dargestellt werden. Um die Ausbeute auf vertretbare Werte zu erhöhen, mußte die Cyclisierungsreaktion optimiert werden. Verwendet man DMF als Lösungsmittel, setzt das Benzoylacetonitril, den Schwefelkohlenstoff und das Natriumhydrid in einem Verhältnis von 1:2:4 ein und erwärmt das Reaktionsgemisch nach der Zugabe des Heptylbromids 7h auf 100 °C, erhöht sich die Ausbeute auf 33 %. Das chirale 2-(1-Methylheptyl)derivat **3b** konnte unter diesen Bedingungen in 13 %iger Ausbeute erhalten werden, so daß der Zugang zu optisch aktiven Verbindungen gesichert war.

Im nächsten Schritt wurde versucht, den zweiten aromatischen Ring über eine  $Pd^0$ -katalysierte Kreuzkupplung des 6-Brom-3-cyano-2-heptylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyrans mit in 4-Position substituierten Phenylboronsäuren einzuführen.



**Schema 2-2: Syntheseversuch der 2-Alkylthio-3-cyano-4-oxo-6-phenyl-4H-1-benzothiopyrane**

Die Synthese wurde zunächst im heterogenen System (Ethanol, Benzol, Wasser) mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2 Mol%) [49] als Katalysator durchgeführt. Nach mehr-tägigem Erhitzen unter Rückfluß konnten laut DC und <sup>1</sup>H-NMR lediglich die Ausgangsstoffe nachgewiesen werden.

Verwendet man dagegen 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel,  $\text{NaHCO}_3$  als Base und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3 Mol%) [50] bzw.  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (3 Mol%) [51] als Katalysator wird bei der Aufarbeitung ein Feststoff erhalten, der sich laut  $^1\text{H-NMR}$  nicht als das gewünschte C-C-Knüpfungsprodukt erweist. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei dem gebildeten Feststoff um einen Benzothiopyranongrundkörper mit unter den Reaktionsbedingungen abgespaltener Thioalkylgruppe handelt.

Die Verwendung von Boronsäuren führte nicht zum gewünschten C-C-Knüpfungsprodukt. Aus diesem Grund wurden schließlich zinkorganische Verbindungen als metallorganische Reaktionskomponenten eingesetzt und in Gegenwart eines *in situ* reduzierten Palladium-Katalysators [ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{DIBAL}$ ] [52] umgesetzt. Auch bei Änderung der Reaktionstemperatur (20 bzw. 30 °C) und der verwendeten zinkorganischen Verbindung (4-subst.-Phenylzinkchlorid bzw. -iodid) konnte lediglich der Ausgangsstoff zurückgewonnen werden.

Da die umfangreichen Veränderungen der Reaktionsbedingungen nicht zum Erfolg führten, wurde diese Synthesestrategie nicht weiterverfolgt.

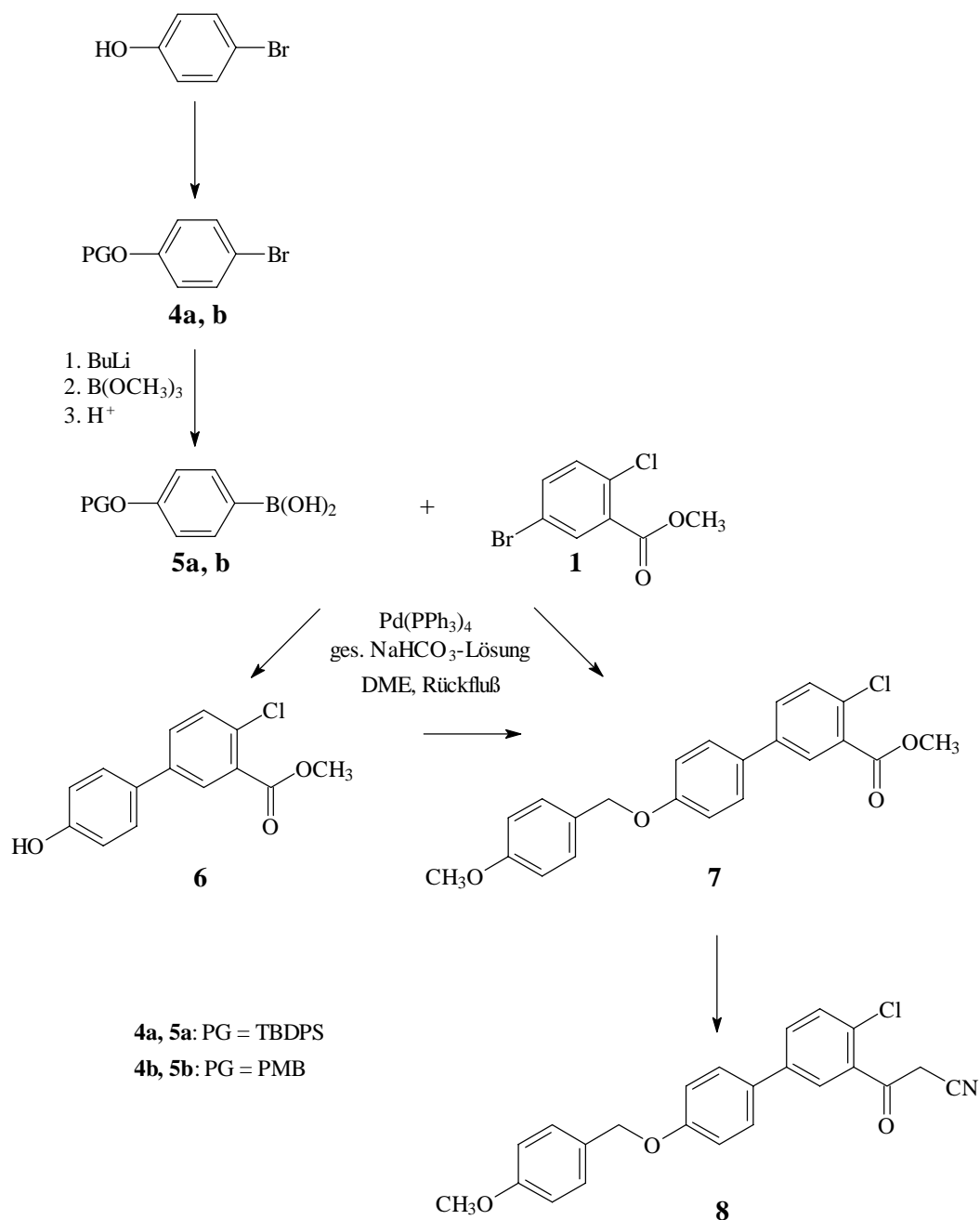
### 2.2.2 Synthesestrategie II

Die alternative Synthesestrategie (Weg **II** in Schema 2-1) sieht, wie in Schema 2-3 gezeigt, zunächst die Darstellung eines in 5-Position geeignet substituierten 2-Chlorbenzoylacetonitrils vor, wobei sich die Wahl der Schutzgruppe als entscheidend für diesen Weg erweist.

Zur Realisierung dieser Strategie wurde zunächst 4-tert.-Butyldiphenylsilyloxybrombenzol, das durch Umsetzung von 4-Bromphenol mit tert.-Butyldiphenylchlorsilan in Gegenwart von Imidazol [53] erhalten wurde, mit n-Butyllithium einem Halogen-Metall-Austausch unterworfen. Die *in situ* erhaltene lithiumorganische Verbindung wurde anschließend mit Trimethylborat umgesetzt und der resultierende Borsäureester mit 10%iger HCl zur Boronsäure **5a** [54] verseift. Die SUZUKI- Kreuzkupplungsreaktion [50] mit dem 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester führt zum Biphenylderivat **7**. Die bei dieser Reaktion auftretende teilweise Abspaltung der Schutzgruppe [55] stellt kein Problem dar, da das chromatographisch leicht abtrennbare Phenol **6** als Ausgangsstoff für eine erneute Silylierung bzw. für die Variation der Schutzgruppe verwendet werden kann. Die CLAISEN-Kondensation [47] der Verbindung **7** mit Acetonitril zum Benzoylacetonitril **8** führt zu komplexen Stoffgemischen, deren Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt wurde.

Die Silylschutzgruppe erwies sich für die auf Seite 15 beschriebene Synthesestrategie als nicht geeignet, deshalb wurden im nächsten Schritt Schutzgruppen vom Benzylethertyp getestet. Da anzunehmen war, daß die Verbindungen **10a** und **10b** aufgrund der im Molekül enthaltenen Thioalkylgruppe und des Schwefels im Heterocyclus als Katalysatorgift wirken, schien eine hydrogenolytisch abspaltbare Schutzgruppe, wie zum Beispiel die

Benzylgruppierung, wenig erfolgversprechend. Aus diesem Grund wurde die oxidativ abspaltbare 4-Methoxybenzylschutzgruppe gewählt.



**Schema 2-3: Synthese des 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitrils**

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4-Bromphenol gelangt man durch Umsetzung mit 4-Methoxybenzylchlorid [56] zum 4-(4-Methoxybenzyloxy)brombenzol, welches anschließend in die 4-(4-Methoxybenzyloxy)phenylboronsäure [54] überführt werden kann.

Durch SUZUKI-Kreuzkupplung [50] mit dem 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester gelangt man zum 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoesäuremethylester, welcher dann in einer CLAISEN-Kondensation [47] mit Natriumhydrid und wasserfreiem Acetonitril zum 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril umgesetzt wird.

Im nächsten Schritt erfolgt der Aufbau des Heterocyclus, wie im Schema 2-4 dargestellt ist.

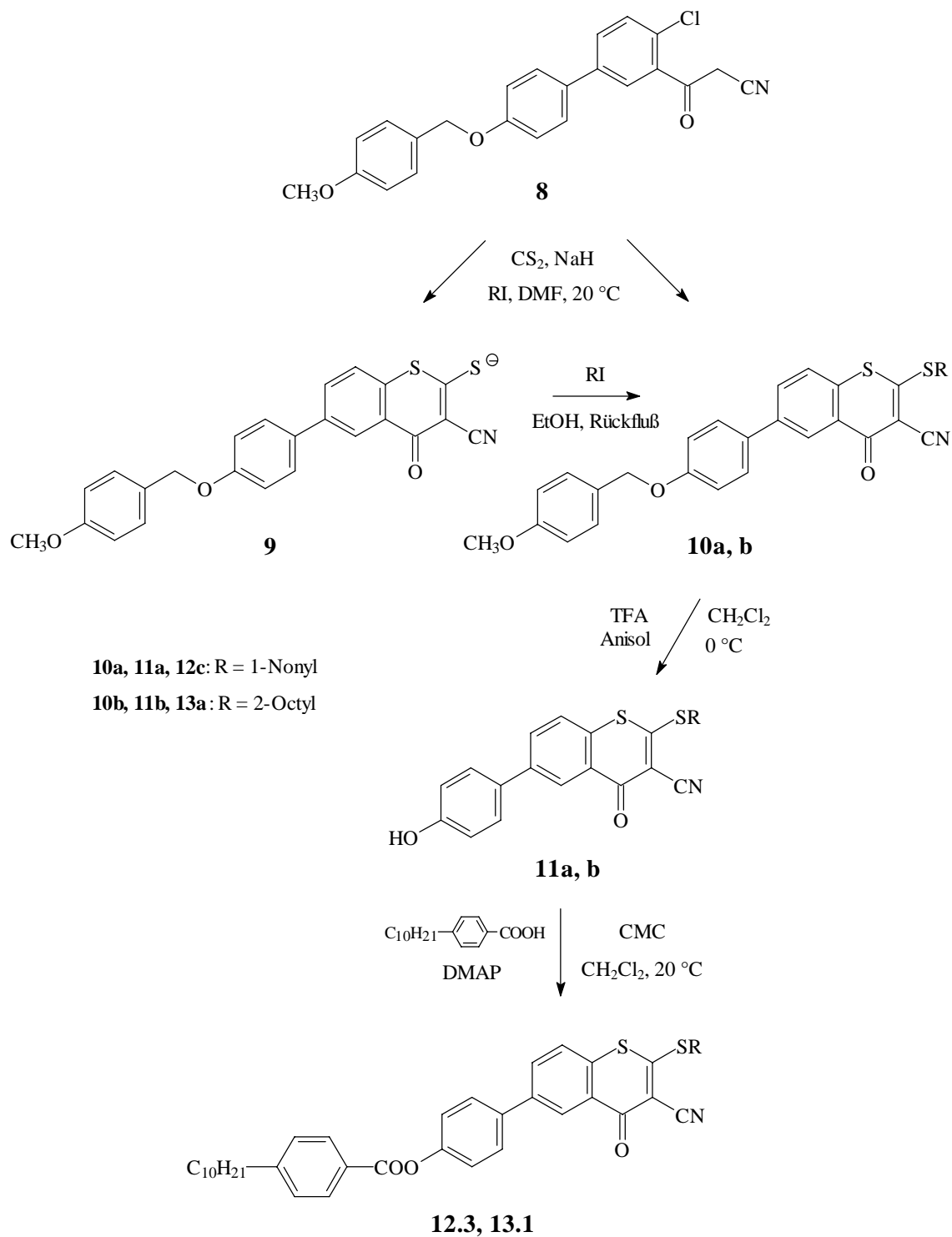
Zur Synthese der achiralen Benzothiopyranone wird das 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril **8** in einer Eintopfreaktion mit Schwefelkohlenstoff, Natriumhydrid und 1-Iodnonan [47] in DMF bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wird das 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10a** in Ausbeuten von 59 % erhalten.

Die Darstellung der chiralen Verbindungen verläuft mit wesentlich geringeren Ausbeuten. Führt man die Reaktion unter den gleichen Bedingungen mit 2-Iodoctan in racemischer Form als Alkylierungsmittel durch, erhält man das gewünschte 2-(1-Methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10b** nur in 10 %iger Ausbeute. Aufgrund der geringeren Reaktivität des 2-Iodoctans wird als Nebenprodukt in ca. 90%iger Ausbeute die unalkylierte Verbindung **9** isoliert. Das so erhaltene Natriumthiolat **9** konnte jedoch durch Umsetzung mit 2-Iodoctan in wasserfreiem Ethanol [57] in das gewünschte 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10b** überführt werden.

Der Zugang zu den optisch aktiven Vertretern dieser Substanzklasse erfolgt auf dem selben Weg. Zur Alkylierung wird (*S*)-2-Iodoctan verwendet, das durch Umsetzung von (*R*)-2-Octanol mit Triphenylphosphin, Imidazol und Iod unter Inversion der Konfiguration [58] dargestellt wird. Die Umsetzung des (*S*)-2-Iodoctans mit dem Natriumthiolat **9** führt unter erneuter Inversion der Konfiguration zum optisch aktiven Zielprodukt [57].

Die oxidative Abspaltung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe mit Cer(IV)-ammoniumnitrat [59] führte nicht zum Erfolg. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur in Acetonitril/Wasser im Verhältnis 9:1 durchgeführt, kann der Ausgangsstoff quantitativ zurückgewonnen werden. Erhöht man die dagegen Reaktionstemperatur leicht (30 °C), tritt die Zersetzung des Heterocyclus ein.





#### Schema 2-4: Synthese der 6-Phenyl-1-benzothiopyranone

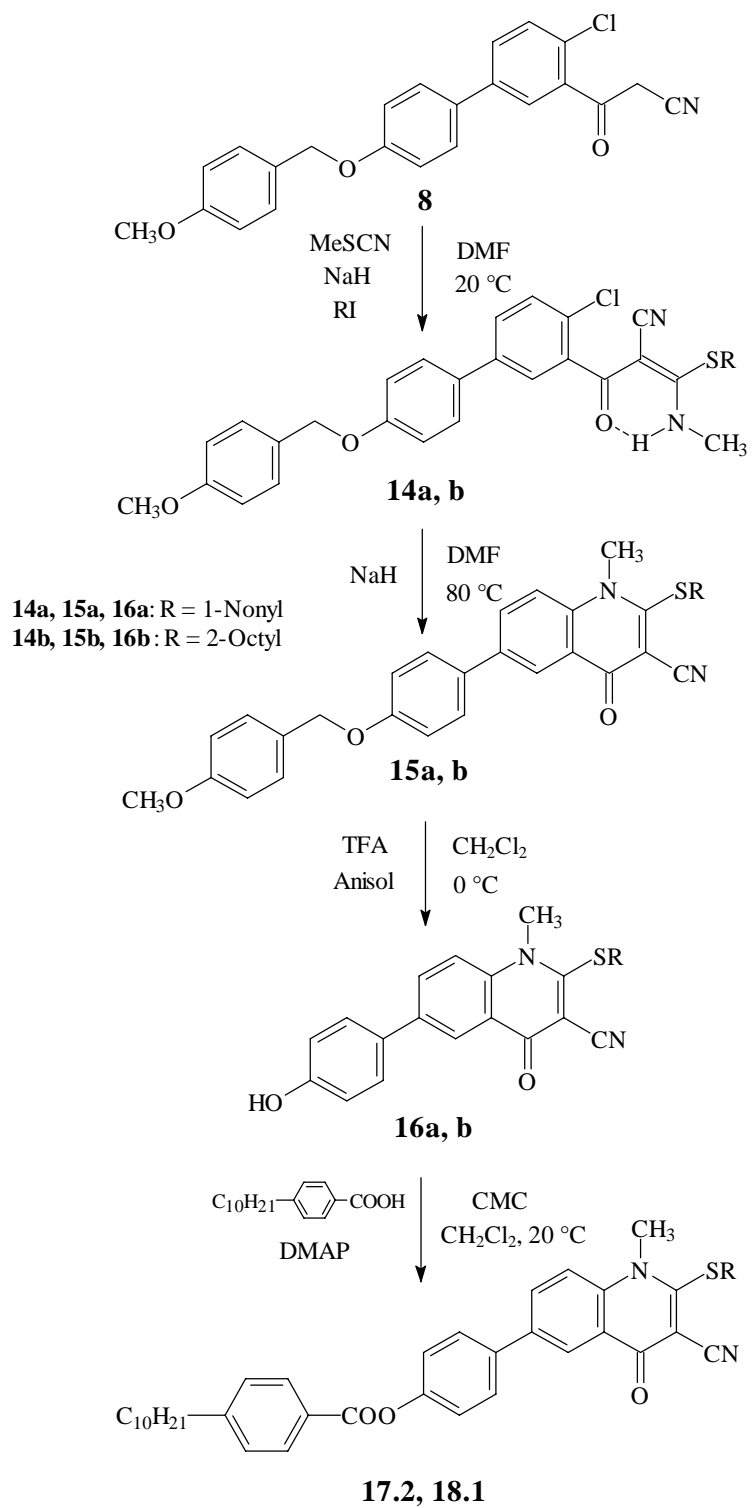
Eine alternative Möglichkeit besteht in der Abspaltung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe mit Trifluoressigsäure und Anisol [60]. Auf diesem Weg wurden die Phenole **11a** und **11b** in Ausbeuten von 60 bzw. 76 % erhalten. Durch Veresterung mit verschiedenen Carbon-

säuren mittels N-Cyclohexyl-N'(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin wurden diese anschließend in die entsprechenden Carbonsäureester **12.1-12.7** bzw. **13.1-13.10** überführt [61].

### 2.3 Synthese flüssigkristalliner Chinolone

Die Darstellung der Chinolonderivate erfolgt analog Schema 2-5. Im Unterschied zur Synthese der Benzothiopyranone erfolgt hier der Aufbau des Heterocyclus nicht in einem, sondern in zwei Schritten. Die Ursache hierfür könnte in einer für den Ringschluß ungünstigen Konformation der offenkettigen Verbindungen liegen [62]. Die offenkettigen S-N-Acetale **14a** und **14b** werden, wie IR- und NMR-Messungen zeigen, zusätzlich durch eine Wasserstoffbrücke zwischen dem H-Atom am Stickstoff und dem Carbonylsauerstoff stabilisiert [63], so daß für den Ringschluß eine höhere Temperatur und eine erneute Metallierung notwendig sind.

Ausgehend vom Benzoylacetonitril **8**, dessen Synthese in einem vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, gelangt man durch Umsetzung mit Methylisothiocyanat, Natriumhydrid und einem Alkyljodid zu den Acrylnitrilen **14a** und **14b**, die in einer Cyclisierungsreaktion mit Natriumhydrid bei 80 °C in die 2-Alkylthio-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolone **15a** und **15b** überführt werden können [47]. Die acidolytische Abspaltung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe mit Trifluoressigsäure und Anisol bei 0 °C [60] führt zu den Phenolen **16a** und **16b**, die mittels CMC in Gegenwart von DMAP mit verschiedenen Carbonsäuren zu den entsprechenden Estern **17.1-17.5** bzw. **18.1-18.7** umgesetzt werden können [61].

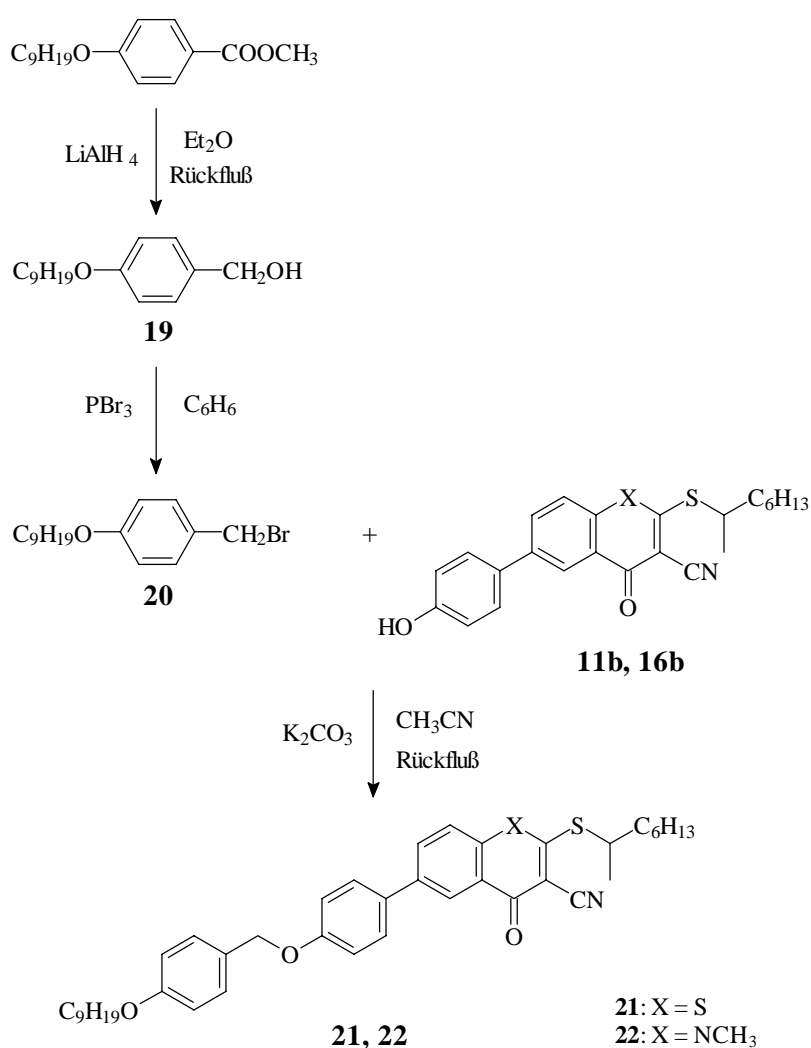


Schema 2-5: Synthese der 6-Phenylchinolone

## 2.4 Synthese des substituierten 6-[4-(4-Nonyloxybenzyloxy)phenyl]-1-benzothiopyranons bzw.-chinolons

Der Vereinfachung halber wird das substituierte 6-[4-(4-Nonyloxybenzyloxy)phenyl]-1-benzothiopyranon bzw.-chinolon im Folgenden als Benzothiopyranether bzw. Chinolonether bezeichnet.

Da bei den Carbonsäurederivaten der Benzothiopyranone und Chinolone hohe Umwandlungstemperaturen beobachtet wurden, wurden Benzyletherderivate der beiden Substanzklassen synthetisiert, die durch die höhere Flexibilität der Benzylethergruppierung gegenüber der Benzoyloxygruppe niedrigere Phasenübergangstemperaturen aufweisen sollten. Die Synthese der Benzylether erfolgt wie in Schema 2-6 dargestellt.



**Schema 2-6:** Synthese des 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4oxo-4H-1-benzothiopyrans bzw. 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolons

Der 4-Nonyloxybenzoesäuremethylester wird mit Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Diethylether zum entsprechenden Benzylalkohol **19** reduziert [64] und anschließend mit Phosphortribromid in Benzol in das Benzylbromid **20** [65] überführt. Durch Veretherung des Benzylbromids mit den Phenolen **11b** bzw. **16b** in Gegenwart von Kaliumcarbonat in wasserfreiem Acetonitril gelangt man zu den Benzylethern **21** bzw. **22**.

## 3 Flüssigkristalline Eigenschaften

### 3.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Polymorphie der synthetisierten Endverbindungen wurde zunächst polarisationsmikroskopisch bestimmt. Da die ausgebildeten Texturen charakteristisch waren, konnte aus diesen Untersuchungen eine eindeutige Zuordnung des vorliegenden Phasentyps erfolgen. Die Mesophasen ausgewählter Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht, dadurch konnte das Vorhandensein von Tieftemperaturphasen ausgeschlossen und die Dicke der smektischen Schicht bestimmt werden. Eine Unterscheidung zwischen  $S_A$ - und  $S_C$ -Phase durch röntgenographische Daten war nicht möglich, da die Proben nicht orientierbar waren.

Zur Kontrolle der am Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen und zur Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpien wurden alle flüssigkristallinen Verbindungen differentialcalorimetrisch untersucht.

### 3.2 Acylierte 6-(4-Hydroxyphenyl)benzothiopyranone

Die acylierten 6-(4-Hydroxyphenyl)benzothiopyranone werden zur Vereinfachung im Folgenden als Benzothiopyranester bezeichnet.

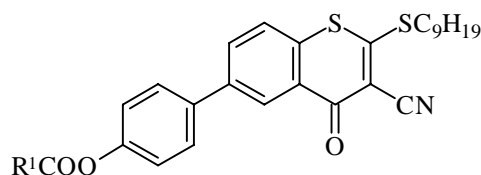
#### 3.2.1 Benzothiopyranester mit unverzweigter Kette am Heterocyclus

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Benzothiopyranonderivate mit unverzweigter Kette am Heterocyclus sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Das n-Octanoat **12.1** weist eine monotrope  $S_A$ -Phase auf. Beim optisch aktiven Citronensäurederivat **12.2** mit verzweigter Alkylkette gleicher Länge beobachtet man erwartungsgemäß ein Absinken der Umwandlungstemperaturen. Durch die Erniedrigung des Schmelzpunktes kann man eine enantiotrope  $S_A$ -Phase beobachten.

Vergrößert man den *rigid core* durch Veresterung mit einer 4-Alkyl- bzw. 4-Alkoxybenzoesäure werden die flüssigkristallinen Phasen gemäß unseren Erwartungen stabilisiert. Gleichzeitig werden die Schmelztemperaturen im Vergleich zum n-Octanoat deutlich herabgesetzt. Hiermit gelang es auch, die Ausbildung einer enantiotropen smektischen Phase mit beachtlicher Phasenbreite zu realisieren. Die polarisationsmikroskopische Untersuchung zeigt sowohl eine Schlieren- als auch eine Fächertextur. Dadurch konnte die smektische Phase als  $S_C$ -Phase identifiziert werden.

**Tab. 3-1: Phasenumwandlungstemperaturen der Benzothiopyranonderivate mit unverzweigter Kette am Heterocyclus**



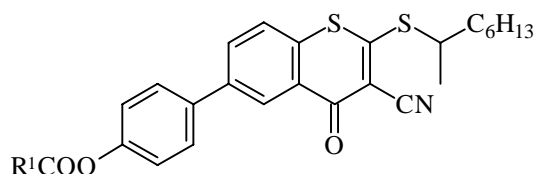
Nr.	R <sup>1</sup>	Umwandlungstemperaturen T (°C) [ΔH (kJ/mol)]
12.1		cr 155 (S <sub>A</sub> 145) is [30.8]
12.2		cr 76 S <sub>A</sub> 107 is [14.6] [3.2]
12.3		cr 112 S <sub>C</sub> 188 is [19.1] [2.8]
12.4		cr 101 S <sub>C</sub> 204 is [30.9] [7.7]
12.5		n = 3 cr 110 S <sub>C</sub> 204 is [43.0] [15.9]
12.6		n = 5 cr 97 S <sub>C</sub> 173 is [20.3] [17.6]
12.7		n = 10 cr 115 (S <sub>C</sub> 112) is [53.3]

Die Dimesogene **12.5**, **12.6** und **12.7**, bei denen jeweils ein 2-Phenylthiadiazolsystem über unterschiedlich lange Spacer mit dem Benzothiopyranonsystem verknüpft ist, weisen auch S<sub>C</sub>-Phasen auf, deren Stabilität von der Spacerlänge abhängig ist. Bei kurzen Spacern (3 bzw. 5 Methylengruppen) beobachtet man enantiotrope Phasen, wobei die Stabilität der smektisch C-Phase der Verbindung **12.6** gegenüber der Verbindung **12.5** herabgesetzt wird. Enthält der Spacer 10 Methyleneinheiten wird die S<sub>C</sub>-Phase, aufgrund der Entkoppelung beider mesogener Einheiten, monotrop. Alle Verbindungen weisen die typische Schlieren-Textur der smektisch C-Phase auf. Trotz der ungeraden Anzahl der Atome im Spacer der Verbindung **12.7** konnte keine modulierte smektische Phase nachgewiesen werden [66]. Wahrscheinlich ist die Spacereinheit zu lang, so daß die beiden mesogenen Einheiten stark entkoppelt sind.

### 3.2.2 Benzothiopyranester mit verzweigter Kette am Heterocyclus

Wie erwartet sinken die Phasenumwandlungstemperaturen durch die Einführung einer Verzweigung in die am Heterocyclus fixierte Alkylkette (siehe Tabelle 3-2).

Tab. 3-2: Phasenumwandlungstemperaturen der Benzothiopyranerivate mit verzweigter Kette am Heterocyclus



Nr.	R <sup>1</sup>	Umwandlungstemperaturen T (°C) [ΔH (kJ/mol)]
13.1		cr 78 S <sub>C</sub> 125 is [9.6] [3.1]
13.2		cr 99 S <sub>C</sub> 108 N 112 is [17.9] [0.8]
13.3		cr 106 S <sub>C</sub> 111 N 120 is [27.1] [0.6]
13.4		cr 95 (S <sub>C</sub> 86) N 101 is [21.0] [0.1]
13.5		cr 90 S <sub>C</sub> 151 is [32.7] [3.9]
13.6		cr 120 S <sub>C</sub> 133 N 143 is [36.7] [0.6]
13.7		cr (N 145) 147 is [38.9]
13.8		cr 100 (S <sub>C</sub> 91) S <sub>A</sub> 152 is [67.3] [2.2]
13.9		n = 3 cr 101 S <sub>C</sub> 153 S <sub>A</sub> 159 is [25.7] [9.5]
13.10		n = 10 cr 94 is



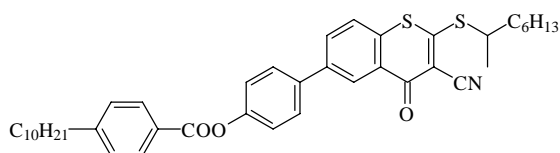
Die 4-Alkylbenzoate **13.1-13.4** weisen  $S_C$ -Phasen unterschiedlicher Stabilität auf. Während die langkettige Verbindung **13.1** ausschließlich eine breite enantiotrope smektisch C-Phase ausbildet, gelangt man durch Kettenverkürzung bei den Derivaten **13.2**, **13.3** und **13.4** zu einem  $S_C$ -N-Dimorphismus, wobei die Stabilität der  $S_C$ -Phase herabgesetzt wird. Bei dem 4-Butylbenzoat **13.4** wird nur noch eine monotrope smektisch C-Phase beobachtet.

Die 4-Alkoxybenzoate **13.5**, **13.6** und **13.7** besitzen um ca. 25 K höhere Klärtemperaturen als die 4-Alkylbenzoate gleicher Alkylkettenlänge. Bezüglich der Art und Stabilität der Mesophasen verhalten sie sich ähnlich. Auch hier wird bei dem Benzoat mit langer Alkylkette **13.5** eine breite enantiotrope  $S_C$ -Phase beobachtet. Verkürzt man die Alkylkette weisen die Verbindungen neben der smektisch C-Phase eine nematische Phase auf. Die Stabilität der Mesophasen sinkt und beim Benzoat **13.7** tritt nur noch eine monotrope nematische Phase auf.

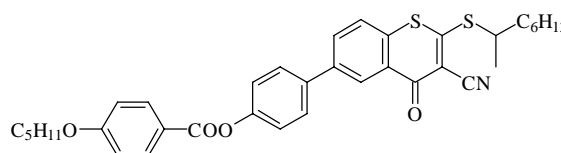
Vergleicht man das Cyclohexancarbonsäurederivat **13.8** mit den Benzoaten **13.3** und **13.7** zeigt sich, daß Verbindung **13.8** zwar die höchste Mesophasenstabilität besitzt, aber im enantiotropen Bereich lediglich eine  $S_A$ -Phase ausbildet. Die beobachtete  $S_C$ -Phase ist monotrop.

Das Dimesogen **13.9** weist einen  $S_C$ - $S_A$ -Dimorphismus auf, wogegen das Derivat **13.10** kein flüssigkristallines Verhalten zeigt.

Da für die Messung der nichtlinear optischen Eigenschaften ferroelektrisch schaltbare Substanzen benötigt werden, wurden die Verbindungen **13.1** und **13.6**, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, in enantiomerenangereicherter Form synthetisiert und hinsichtlich ihres Phasenverhaltens untersucht. Die enantiomerenangereicherten Verbindungen bilden wie erwartet die optisch aktiven Modifikationen der nematischen und smektisch C-Phase aus (siehe Abbildung 3-1).



**(R)-13.1** cr 78  $S_C^*$  125 is  
(15.6) (4.6)



**(R)-13.6** cr 125  $S_C^*$  133  $N^*$  143 is  
(38.1) (0.9) (0.6)

**Abb. 3-1:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ) und -enthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) der optisch aktiven Benzothiopyranone **(R)-13.1** und **(R)-13.6**

### 3.3 Acylierte 6-(4-Hydroxyphenyl)chinolone

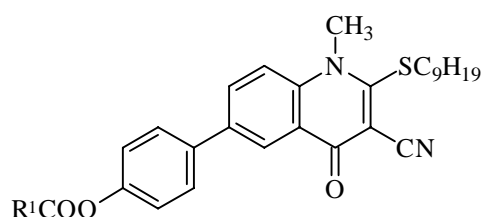
In den folgenden Abschnitten werden die acylierten 6-(4-Hydroxyphenyl)chinolone der Vereinfachung halber als Chinolonester bezeichnet.

#### 3.3.1 Chinolonester mit unverzweigter Kette am Heterocyclus

Tabelle 3-3 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der Chinolonderivate mit unverzweigter Kette am Heterocyclus.

Der Citronensäureester **17.1** besitzt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Er kann aber lediglich bis 143 °C unterkühlt werden, so daß über eventuell existierende monotrope Mesophasen keine Aussagen gemacht werden können.

**Tab. 3-3: Phasenumwandlungstemperaturen der Chinolonester mit unverzweigter Kette am Heterocyclus**



Nr.	R <sup>1</sup>	Umwandlungstemperaturen T (°C) [ΔH (kJ/mol)]
17.1		cr 150 is
17.2		cr 133 S <sub>C</sub> 162 S <sub>A</sub> 205 is [11.6] [4.4]
17.3		cr 112 S <sub>C</sub> 208 S <sub>A</sub> 216 is [19.6] [5.3]
17.4		n = 3 cr 130 S <sub>C</sub> 186 S <sub>A</sub> 201 is [22.5] [13.0]
17.5		n = 10 cr (S <sub>X</sub> 117) 133 is [42.9]

Auch bei den Chinolonderivaten gelangt man durch Vergrößerung des *rigid core* zu flüssigkristallinen Phasen mit Schichtstruktur. Die Stabilität der  $S_C$ -Phase ist jedoch gegenüber den Benzothiopyranonderivaten herabgesetzt. Bei den Chinolonderivaten mit unverzweigter Alkylkette tritt zudem eine  $S_A$ -Phase auf.

Die Benzoate **17.2** und **17.3** und das Dimesogen **17.4** bilden neben einer enantiotropen smektisch C-Phase eine  $S_A$ -Phase aus. Werden die beiden mesogenen Einheiten des Dimesogens über einen langen Spacer entkoppelt, kann, wie bei dem vergleichbaren Benzothiopyranonderivat **12.7**, nur noch eine monotrope smektische Phase beobachtet werden. Die Phase weist eine Fächertextur auf. Aufgrund der hohen Kristallisationstendenz ist jedoch keine eindeutige Zuordnung des Phasentyps möglich. Das 4-Alkoxybenzoat **17.3** weist gegenüber dem 4-Alkylbenzoat **17.2** gleicher Kettenlänge eine um ca. 70 K breitere  $S_C$ -Phase auf, wobei sich die Klärpunkte nur gering unterscheiden.

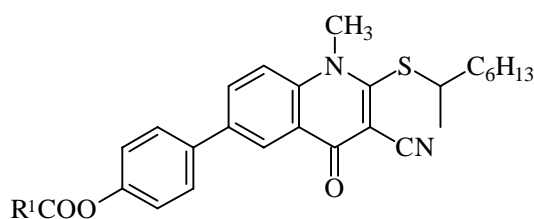
### 3.3.2 Chinolonester mit verzweigter Kette am Heterocyclus

Aus den Phasenumwandlungstemperaturen, die in Tabelle 3-4 gegenübergestellt sind, kann man sehen, daß die Einführung einer Verzweigung in das Molekül ein Absinken der Mesophasenstabilität zur Folge hat. Alle synthetisierten Substanzen zeigen jedoch flüssigkristallines Verhalten, wobei die Ausbildung einer  $S_C$ -Phase nicht bei allen Verbindungen beobachtet werden kann. Gegenüber den analogen Benzothiopyranonen ist die Stabilität der  $S_A$ - und der nematischen Phase zum Teil deutlich erhöht, die der smektisch C-Phase aber geringer.

Das 4-Alkylbenzoat **18.1** weist enantiotrope  $S_C$ - und  $S_A$ -Phasen auf. Verkürzt man die Alkylkette (Verb. **18.2**), wird keine  $S_C$ -Phase mehr ausgebildet und die  $S_A$ -Phase ist monotrop. Zudem wird noch eine enantiotrope nematische Phase beobachtet. Geht man zu den 4-Alkoxyderivaten **18.3** und **18.4** mit gleicher Kettenlänge über, wird die smektisch C-Phase stabilisiert. Das Benzoat mit kürzerer Alkylkette **18.4** bildet auch hier nur eine monotrope Mesophase aus, die als  $S_C$ -Phase identifiziert wurde, daneben kann noch eine enantiotrope nematische Phase beobachtet werden.

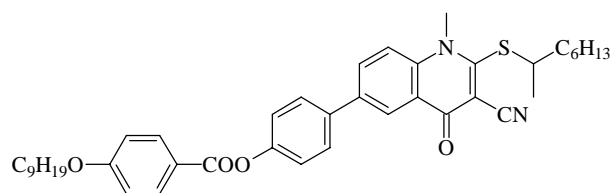
Die Dimesogene **18.6** und **18.7** weisen smektische Schichtstrukturen auf. Bei dem Derivat mit kurzem Spacer **18.6** wird ein  $S_C$ - $S_A$ -Dimorphismus beobachtet. Wird der Spacer verlängert (Verb. **18.7**), findet man nur noch eine monotrope smektisch A-Phase.

**Tab. 3-4: Phasenumwandlungstemperaturen der Chinolone mit verzweigter Kette am Heterocyclus**



Nr.	R <sup>1</sup>	Umwandlungstemperaturen T (°C) [ΔH (kJ/mol)]
18.1		cr 128 S <sub>C</sub> 136 S <sub>A</sub> 187 is [20.1] [7.4]
18.2		cr 150 (S <sub>A</sub> 144) N 162 is [22.1] [0.8]
18.3		cr 135 S <sub>C</sub> 176 S <sub>A</sub> 190 is [30.6] [3.0]
18.4		cr 143 (S <sub>C</sub> 143) N 184 is [18.9] [1.0]
18.5		cr 178 S <sub>A</sub> 215 is [20.8] [3.8]
18.6		n = 3 cr 149 S <sub>C</sub> 165 S <sub>A</sub> 182 is [26.7] [0.2] [9.2]
18.7		n = 10 cr 137 (S <sub>A</sub> 115) is [39.2]

Aufgrund des großen Existenzbereichs der S<sub>C</sub>-Phase, die für weitere Untersuchungen notwendig ist, wurde Verbindung **18.3** in enantiomerenangereicherter Form dargestellt. Das Phasenverhalten ist in Abbildung 3-2 gezeigt.



$$\text{cr } 135 \text{ S}_C^* \text{ } 182 \text{ S}_A \text{ } 200 \text{ is}$$

$$(24.6) \quad (4.2)$$

Abb. 3-2: Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ) und -enthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) der optisch aktiven Verbindung (*R*)-18.3

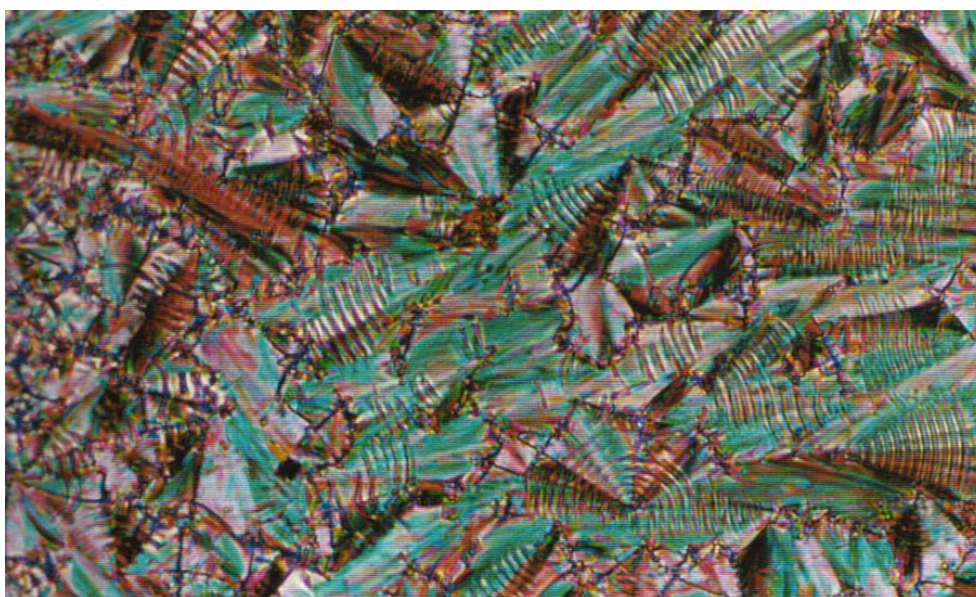
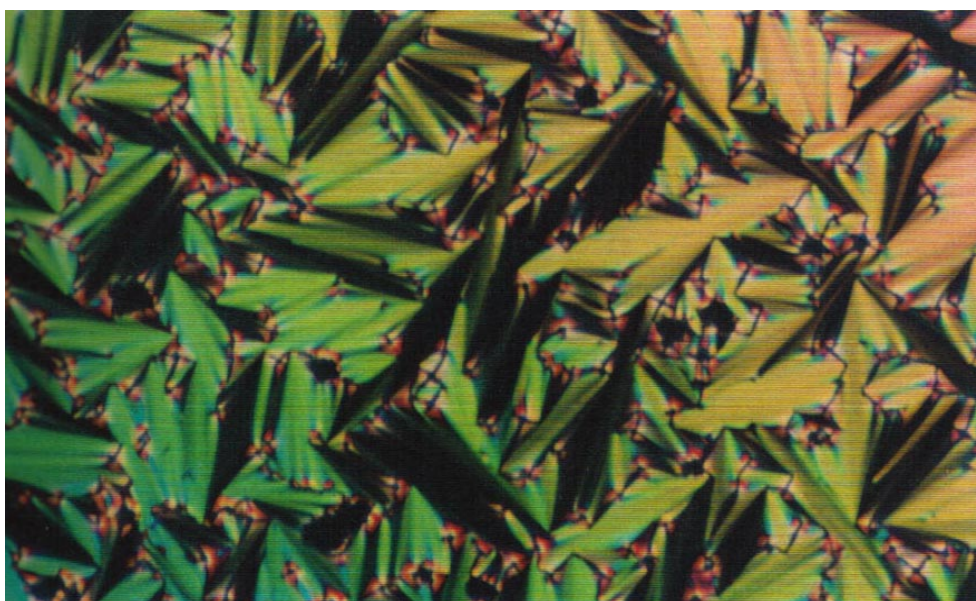


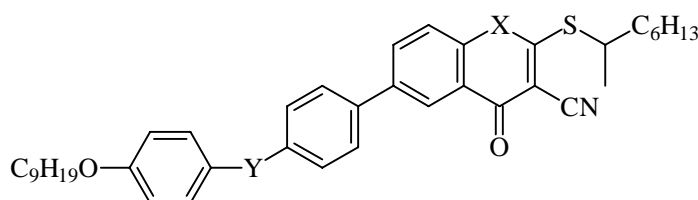
Abb. 3-3: Texturen der  $\text{S}_A$ -Phase (185 °C, oben) und der  $\text{S}_C^*$ -Phase (160 °C, unten) von (*R*)-18.3; gekreuzte Polarisatoren

### 3.4 Eigenschaften der Benzothiopyran- bzw. Chinolonbenzylether

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Benzothiopyranone und Chinolone, die Ester- bzw. Ethergruppen enthalten sind in Tabelle 3-5 gegenübergestellt.

Man kann sehen, daß der Ersatz der Carboxylgruppe durch die CH<sub>2</sub>O-Gruppierung als verknüpfende Einheit praktisch keine Veränderung der Klärtemperaturen bewirkt, die Schmelzpunkte der Verbindungen steigen dagegen um ca. 20 K.

**Tab. 3-5: Vergleich der Umwandlungstemperaturen ausgewählter Ester- und Etherderivate der Benzothiopyranone und Chinolone**



Nr.	X	Y	Umwandlungstemperaturen T (°C)
13.6	S	COO	cr 90 S <sub>C</sub> 151 is
21	S	CH <sub>2</sub> O	cr 113S <sub>C</sub> 123 S <sub>A</sub> 147 is
18.3	NCH <sub>3</sub>	COO	cr 135 S <sub>C</sub> 176 S <sub>A</sub> 190 is
22	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O	cr 154 S <sub>A</sub> 189 is

Vergleicht man den Benzothiopyranester **13.6** mit seinem Etheranalogon **21**, so kann man eine deutliche Destabilisierung der S<sub>C</sub>-Phase feststellen.

Das Chinolonderivat **22** bildet im Gegensatz zum vergleichbaren Benzoesäureester **18.3** keine smektisch C-Phase aus.

Da sich die mesogenen Eigenschaften der Ester beider Substanzklassen als günstiger erweisen, wurden keine weiteren Ether synthetisiert.

### 3.5 Vergleich der Benzothiopyranester mit den Chinolonestern

Die Benzothiopyranester unterscheiden sich hinsichtlich der Polymorphie deutlich von den Chinolonestern. Während erstere hauptsächlich smektisch C-Phasen mit zum Teil erheblicher Stabilität ausbilden, weisen letztere meist einen S<sub>A</sub>-S<sub>C</sub>-Dimorphismus auf, wobei die Stabilität der S<sub>C</sub>-Phase deutlich herabgesetzt ist. Nematische Phasen findet man in beiden

Substanzklassen nur bei den 4-Alkyl- und 4-Alkoxybenzoaten mit kurzen Alkylketten. Entgegen unseren Erwartungen weisen die Chinolonderivate im Vergleich zu den Benzothiopyranonderivaten zumeist wesentlich höhere Klärtemperaturen auf, obwohl mit der Methylgruppe am Stickstoffatom eine laterale Verzweigung in das Molekül eingebaut wurde.

Der Einbau lateraler Substituenten hat im allgemeinen ein Absinken der Mesophasenstabilität zur Folge [67, 68].

In wenigen Fällen können laterale Substituenten aber auch eine Erhöhung der Mesophasenstabilität bewirken. Das erste Beispiel hierfür sind die von Gray et al. beschriebenen 6-n-Alkoxy-5-chlor-2-naphthalincarbonsäuren und die entsprechenden 5-Bromderivate [69]. Im Fall der chlosubstituierten Verbindung ist die Stabilisierung der Mesophasen gegenüber der unsubstituierten 6-n-Alkoxy-2-naphthalincarbonsäure besonders groß. Eine Erklärung dafür sieht Gray in der Erhöhung des Dipolmoments der substituierten Verbindung und den daraus resultierenden stärkeren Wechselwirkungskräften zwischen den Molekülen. Des Weiteren wurde gefunden, daß das Chloratom aufgrund seiner Größe die Molekülgestalt nicht stört, da die berechneten Molekülbreiten des unsubstituierten und des 5-chlosubstituierten Derivats übereinstimmen. Ersetzt man das Chlor durch das voluminösere Brom, ist der stabilisierende Effekt nicht mehr so groß, da die Breite des Moleküls um 0.22 Å steigt und das Dipolmoment sinkt.

Generell konnte eine Erhöhung der Mesophasenstabilität durch die Einführung lateraler Verzweigungen bisher nur bei polaren Substituenten wie zum Beispiel Cyano- oder Hydroxygruppen beobachtet werden [70, 71].

Die Besonderheit der von uns synthetisierten Chinolone liegt darin, daß durch einen unpolaren lateralen Substituenten eine Mesophasenstabilisierung erreicht wird.

Wie die Molekülmodelle in Abbildung 3-4 zeigen wird die Gestalt des Moleküls durch Ersatz der Thioethergruppe des Benzothiopyranons durch die Methylaminogruppe des Chinolons nur unwesentlich gestört. Die Mesophasendestabilisierung durch Veränderung des Länge-Breite-Verhältnisses sollte daher nur minimal sein. Trotzdem ist die Mesophasenstabilisierung durch Anbringen eines unpolaren Substituenten ungewöhnlich. Man muß aber berücksichtigen, daß die Strukturvariation nicht nur das Anbringen eines lateralen Substituenten beinhaltet, sondern daß das gesamte heterocyclische Ringsystem verändert wird. So könnte zum Beispiel das höhere Dipolmoment (vgl. Kapitel 3.5.2) der Chinolone gegenüber den Benzothiopyranonen eine mögliche Ursache für die Erhöhung der Mesophasenstabilität sein.



**Abb. 3-4: CPK-Modelle der Verbindungen 13.5 und 18.3**

Um den Unterschied der Klärtemperaturen der Benzothioapyran- und Chinolonester zu erklären, wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt.

### 3.5.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die unterschiedliche Anordnung der Moleküle in den smektischen Schichten kann ein Grund für Klärpunktsunterschiede verschiedener Verbindungen sein. Ein Mittel zur Untersuchung des Schichtaufbaus ist die röntgenographische Bestimmung der Schichtdicke der smektischen Phasen, die im Arbeitskreis von Dr. S. Diele am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt wurden.

Tabelle 3-6 zeigt, daß kein Unterschied in der Schichtdicke der smektischen Phasen der Benzothioapyranon- und Chinolonderivate besteht. Aus dem Vergleich der ermittelten Schichtdicken mit den gemessenen Moleküllängen<sup>2</sup> kann man sehen, daß die smektischen Phasen aus Monoschichten bestehen in denen die Moleküle statistisch verteilt sind.

<sup>2</sup> Die Moleküllängen entsprechen den am CPK-Modell gemessenen Werten für die gestreckteste Konformation der Moleküle (all-trans Anordnung der Alkylketten)



**Tab. 3-6: Gegenüberstellung<sup>3</sup> der Moleküllängen und Schichtdicken der Benzothiopyran- und Chinolonester**

Nr.	Moleküllänge/nm	Phase	Schichtdicke/nm	Temperatur/°C
13.5	4.0	S <sub>C</sub>	3.12	115
18.3	4.0	S <sub>A</sub>	3.22 <sup>4</sup>	179
13.8	3.5	S <sub>A</sub>	3.06	125
18.5	3.5	S <sub>A</sub>	2.95	185
13.9	4.5	S <sub>A</sub>	4.03	155
18.6	4.5	S <sub>A</sub>	3.89	170
21	4.0	S <sub>A</sub>	3.39	125
22	4.0	S <sub>A</sub>	3.34	165

Generell wurde nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke gefunden. Bei Verbindung **18.3** ändert sich die Schichtdicke im Temperaturbereich von 130-185 °C lediglich um 0.1 nm, was einer Änderung des Tiltwinkels beim Übergang von der S<sub>A</sub>- zur S<sub>C</sub>-Phase um ca. 15 ° entspricht.

### 3.5.2. Quantenchemische Berechnungen

Zur Untersuchung der Molekülstruktur und der Polarität der Benzothiopyranon- und Chinolonderivate wurden von Dr. R. Friedemann am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg quantenchemische PM3-Berechnungen an den isolierten Molekülsystemen unter Nutzung des Programmpaketes MOPAC 6.0 [72, 73] durchgeführt. Als Modellsubstanzen wurden das 3-Cyano-2-isopropyl-4-oxo-4H-1-benzothiopyran und das 3-Cyano-2-isopropyl-4(1H)-chinolon verwendet. Die optimierten Strukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 3-5 dargestellt.

In Tab. 3-7 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Die Längen der C-C-Bindungen in den heterocyclischen Ringen sind für beide Modellsubstanzen nahezu gleich. Auch die C-O-Doppel- und die C-N-Dreifachbindung haben gleiche Bindungslängen. Erwartungsgemäß ist der Thiopyranring, bedingt durch die Größe des Schwefels, aufgeweitet.

<sup>3</sup> Vergleichbare Verbindungen stehen jeweils direkt untereinander.

<sup>4</sup> Für die Schichtdicke wurde ein Mittelwert verwendet, da die Verbindung eine Temperaturabhängigkeit zeigt.



**Abb. 3-5: Optimierte Strukturen der Modellsubstanzen**

Hinsichtlich der Konformation der heterocyclischen Ringe besteht auch kein Unterschied zwischen beiden Substanzklassen. Die berechneten Torsionswinkel belegen, daß beide Ringsysteme nahezu planar sind.

**Tab. 3-7: Berechnete Bindungslängen, Torsionswinkel, und Dipolmomente für Benzothio-pyran- und Chinolonsysteme**

<b>Bindungslängen (pm)</b>		
C (2) - N (2) [S (2)]	143	175
C (3) - N (2) [S (2)]	141	173
<b>Torsionswinkel (°)</b>		
C (1) - C (2) - N (2) [S (2)] - C (3)	-3.23	-2.81
C (2) - N (2) [S (2)] - C (3) - C (4)	2.8	2.71
N (2) [S (2)] - C (3) - C (4) - C (5)	-1.71	-1.48
C (3) - C (4) - C (5) - C (1)	0.97	-0.28
C (4) - C (5) - C (1) - C (2)	-1.37	0.14
C (5) - C (1) - C (2) - N (2) [S (2)]	2.54	1.7
<b>Dipolmoment (D)</b>		
	6.38	5.21

Bezüglich der Dipolmomente unterscheiden sich beide Systeme deutlich. Die daraus resultierenden stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chinolonmolekülen ist eine denkbare Erklärung für die erhöhten Klärtemperaturen dieser Verbindungen.

Da anzunehmen war, daß die N-Methylgruppe die freie Drehbarkeit der Thioalkylkette stört, wurden Berechnungen hinsichtlich der Energieänderung bei der Drehung der C(3)-S-Bindung um 360 ° vorgenommen (Tab. 3-8<sup>5</sup>).

**Tab. 3-8: Gegenüberstellung der Energieänderung bei der Drehung um die C(3)-S-Bindung**

	Chinolon	Benzothiopyran
Drehwinkel (°)	relative Energie (kJ/mol)	
0	- <sup>6</sup>	27
30	- <sup>6</sup>	14
60	80	4
90	0	0
120	44	75
150	- <sup>6</sup>	519
180	- <sup>6</sup>	75

Aus Tabelle 3-8 ist ersichtlich, daß die Drehung um die C(3)-S-Bindung bei den Benzothiopyranonderivaten nahezu uneingeschränkt möglich ist. Im Vergleich dazu sind beim Chinolonderivat bestimmte Winkel ausgeschlossen, da bei diesen Winkeln der Abstand zwischen den benachbarten Atomen kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien ist. Aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit und der Begünstigung der linearen Anordnung kann bei den Chinolonen eine Vergrößerung des *rigid core* diskutiert werden, die ihrerseits zur Erhöhung der Umwandlungstemperaturen beitragen kann.

Die vorgenommenen Untersuchungen können nicht zur endgültigen Erklärung für das ungewöhnliche Klärverhalten der Chinolone beitragen, aber es wurden Anhaltspunkte zur Klärung dieses Phänomens erhalten.

Als Beiträge zur Erhöhung der Klärtemperatur der Chinolonderivate können das höhere Dipolmoment und damit verstärkte polare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und die Vergrößerung des *rigid core*, infolge eingeschränkter Drehbarkeit der Thioal-

<sup>5</sup> In Tab. 3-8 sind nur die Werte bis zu einem Winkel von 180° angegeben, weil die Energien zwischen 180° und 360° mit den angegebenen Werten nahezu identisch sind

<sup>6</sup> Diese Konformation ist sterisch nicht möglich, da hier der Abstand der Atome zueinander kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien ist.

kylkette, diskutiert werden. Des weiteren ist festzustellen, daß die Einführung des lateralen Methylsubstituenten nahezu keinen Einfluß auf die Breite des Moleküls haben sollte, d.h. die Packung der Moleküle speziell in den Schichtstrukturen wird durch diesen kaum gestört (siehe Abbildung 3-4).

### 3.5.3 Mischungsuntersuchungen mit 2,4,7-Trinitrofluorenon

Es ist bekannt, daß Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Wechselwirkungen (EDA-Wechselwirkungen) mit 2,4,7-Trinitrofluorenon, das einen starken Elektronenakzeptor darstellt [74], zur Stabilisierung oder Induktion flüssigkristalliner Phasen führen kann. So wurde bei elektronenreichen discotischen Flüssigkristallen die Induktion columnarer Mesophasen durch EDA-Wechselwirkungen mit TNF beschrieben [75]. Bei bestimmten Schwalbenschwanz- und polycatenaren Verbindungen können durch Zugabe von TNF kubische und  $S_A$ -Phasen induziert werden [76].

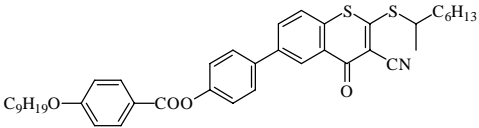
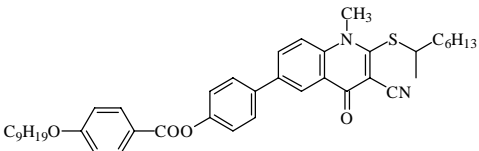
Daß auch bei calamitischen Flüssigkristallen eine smektisch A-Phase induziert bzw. stabilisiert werden kann, wurde von Neumann et al. als Ergebnis von Mischungsuntersuchungen macrocyclischer Flüssigkristalle mit 2,4,7-Trinitrofluorenon gefunden [77].

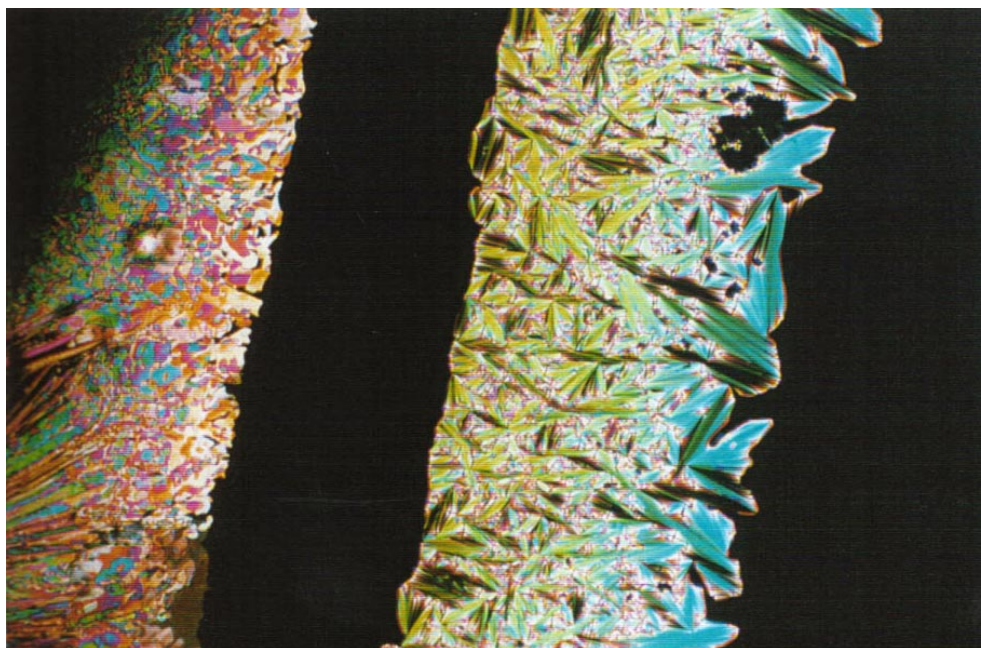
Aus diesem Grund wurden auch Benzothiopyranon- und Chinolonderivate hinsichtlich der EDA-Wechselwirkungen mit TNF untersucht. Dabei sollte überprüft werden, ob eine dieser Substanzklassen besonders stabile EDA-Komplexe mit TNF ausbildet. Da die Stärke der EDA-Wechselwirkungen u.a. von der Donor- und Akzeptorfähigkeit der beteiligten Komponenten abhängt [78], sollten Aussagen über die Donorstärke der Benzothiopyranone und Chinolone gemacht werden können.

Dazu wurden Kontaktpräparate der Verbindungen **13.5** und **18.3** mit TNF hergestellt und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. In beiden Fällen konnte in der Kontaktzone eine flüssigkristalline Phase, die als smektisch A-Phase identifiziert, wurde beobachtet werden. In Tabelle 3-9 sind die Umwandlungstemperaturen der reinen Verbindungen und die maximalen Klärtemperaturen der induzierten bzw. stabilisierten  $S_A$ -Phase gegenübergestellt

Im Kontaktpräparat der Verbindung **13.5** mit TNF kann man bei kleinen TNF-Konzentrationen eine Destabilisierung der smektisch C-Phase beobachten, was mit den bekannten Untersuchungen flüssigkristalliner Allenderivate in Übereinstimmung steht [79]. Gleichzeitig wird die Induktion einer  $S_A$ -Phase beobachtet, die bei mittleren TNF-Konzentrationen -die genaue Konzentration wurde nicht bestimmt- ihre maximale Klärtemperatur aufweist. Erhöht man die TNF-Konzentration weiter, nimmt die Stabilität der  $S_A$ -Phase wieder ab, bis sie schließlich verschwindet. Abbildung 3-6 zeigt eine Aufnahme des Kontaktbereiches der Verbindung 13.5 mit TNF bei 157 °C.

**Tab. 3-9: Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen der Verbindungen 13.5 und 18.3 und der maximalen Klärtemperaturen im Kontaktbereich mit TNF**

Nr.	Struktur	Umwandlungstemperatur /°C (reine Substanz)	Kontaktzone $T_{\max}$ ( $S_A$ )
13.5		cr 90 $S_C$ 151 is	160
18.3		cr 135 $S_C$ 176 $S_A$ 190 is	200



**Abb. 3-6: Kontaktpräparat von Verb. 13.5 mit TNF bei 157 °C (gekreuzte Polarisatoren), Phasenfolge von links nach rechts: cr-is- $S_A$ -is**

Im Kontaktpräparat der Verbindung **18.3** kann man ein ähnliches Verhalten beobachten. Hier wird die in der reinen Substanz vorhandene  $S_A$ -Phase stabilisiert und erreicht bei mittleren TNF-Konzentrationen ihre maximale Klärtemperatur, die 10 °C über der Klärtemperatur der reinen Substanz liegt. Die Mesophasenstabilität beider Verbindungen wird also um den gleichen Betrag erhöht.

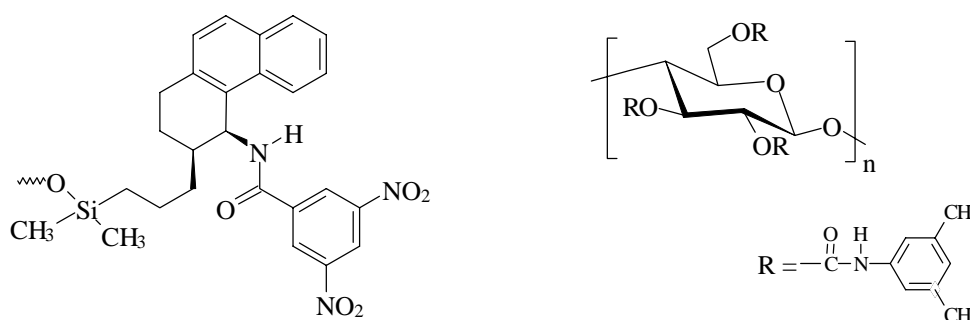
Da beide Substanzen das gleiche Verhalten zeigen, obwohl die beiden Heteroatome eine unterschiedliche Donorfähigkeit aufweisen sollten, können keine weiteren Aussagen gemacht werden.

## 4. Optische Reinheit der Benzothiopyranone und Chinolone

Es gibt verschiedene Methoden die optische Reinheit enantiomerenangereicherter Verbindungen zu bestimmen. Zum einen die chiroptischen Methoden [80], zu denen die Bestimmung des optischen Drehvermögens, die optische Rotationsdispersion und der Circular-dichroismus gehören. Zum anderen gehören dazu NMR-Methoden, wie die Mosher-Methode [81] und die Verwendung von Lanthanoiden-Shift-Reagenzien [82]. Des weiteren kann die Enantiomerenreinheit auch durch chromatographische Methoden wie zum Beispiel HPLC [83] bestimmt werden.

### 4.1 Bestimmung der optischen Reinheit mittels HPLC

Die Auftrennung von Enantiomergemischen durch die HPLC ist eine moderne Methode zur Bestimmung der optischen Reinheit enantiomerenangereicherter Verbindungen. Die Trennung erfolgt durch die unterschiedlich starke Bindung der Stereoisomere an der stationären Phase mittels  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, sterischen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.



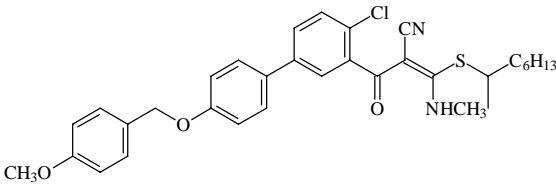
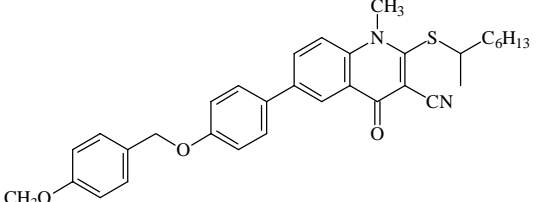
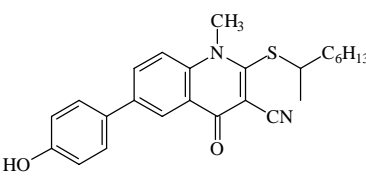
**Abb. 4-1: Struktur der chiralen Selektoren der stationären Phasen (S,S)-Whelk-O1 (links) und Chiralcel OD-R (rechts)**

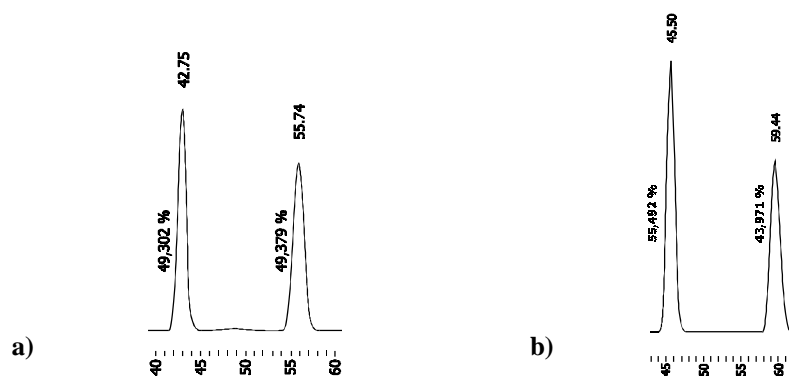
Die Trennungen von einigen der synthetisierten optisch aktiven Zwischenverbindungen wurden von Frau Dr. K. Mohr am Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Zunächst wurde als stationäre Phase die (S, S)-Whelk-O1 der Firma Merck mit einem 3,5-Dinitrobenzamidderivat als chiralem Selektor ("Pirkle-Phase") verwendet. Da der chirale Selektor dieser stationären Phase über  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorgruppen verfügt, kann die Whelk-O1 zur Enantiomerentrennung von Verbindungen mit  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorgruppen verwendet werden. Als Elutionsmittel wurden Hexan-Isopropanol-Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Zwischenverbindungen in diesen Lösungsmittelgemischen konnte lediglich

das (R)-2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril (**R**)-**14b** unter diesen Bedingungen getrennt werden (Tab. 4-1).

**Tab. 4-1: Übersicht über den Enantiomerenüberschuß der mit HPLC getrennten Verbindungen**

Nr.	Verbindung	Eluent	ee (%)
( <b>R</b> )- <b>14b</b>		n-Hexan : 2-Propanol (85 : 15)	10
( <b>R</b> )- <b>15b</b>		Acetonitril : Wasser (9 : 1)	14
( <b>R</b> )- <b>16b</b>		Acetonitril : Wasser (7 : 3)	12



**Abb. 4-2: Chromatogramme a) des Racemats 16b und b) der enantiomerenangereicherten Verbindung (**R**)-16b**

Eine alternative Methode besteht in der Enantiomertrennung an der stationären Phase Chiralcel OD-R der Firma Daicel Chemical Industries, Ltd., die für die Reversed-Phase-Chromatographie verwendet wird. Als chiraler Selektor fungiert hier ein Cellulose-carbamatderivat und als Eluent wurden Acetonitril-Wasser-Gemische unterschiedlicher

Zusammensetzung verwendet. An dieser stationären Phase konnten wie in Tabelle 4-1 gezeigt die Chinolonderivate (**R**)-**15b** und (**R**)-**16b** getrennt werden.

Eine vollständige Auftrennung der Enantiomergemische der Benzothiopyranderivate war auch hier nicht möglich. Mit steigendem Wassergehalt im Elutionsmittel konnte beim Racemat des 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyrans **11b** lediglich eine angedeutete Trennung der beiden Enantiomere beobachtet werden. Wird der Wassergehalt zu groß, ist auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **11b** in Wasser keine Messung mehr möglich.

## 4.2 Bestimmung der optischen Reinheit mittels Lanthanoiden-Shift-Reagenzien

Enantiomere lassen sich unter achiralen Bedingungen nicht mit der magnetischen Kernresonanz voneinander unterscheiden. Werden sie aber in Diastereomere überführt, z. B. durch Ausbildung kovalenter Bindungen oder durch Komplexbildung mit einem enantiomerenreinen Hilfsstoff, verändern sich ihre Eigenschaften derart, daß die spektroskopische Unterscheidung entsprechender Gruppen durch die unterschiedliche chemische Verschiebung möglich ist.

Die Voraussetzung für eine Komplexbildung mit optisch aktiven Lanthanoiden-Shift-Reagenzien (LSR) sind bestimmte funktionelle Gruppen im Molekül (z. B. -OH, -CO, -CN), die eine Koordination an das Metall des LSR erlauben.

Aufgrund des strukturellen Aufbaus der Benzothiopyranon- und Chinolonderivate wurde die Bestimmung der optischen Reinheit mittels Tris(3-heptafluoropropyl-hydroxymethylen-(1R)-camphorato)europium(III), Eu(hfc)<sub>3</sub> versucht.

Versetzt man eine Lösung der Verbindung (**R**)-**18.3** mit einer Spatelspitze Eu(hfc)<sub>3</sub>, kann man im resultierenden <sup>1</sup>H-Spektrum sowohl eine Tieffeldverschiebung um ca. 0.7 ppm als auch eine Aufspaltung des Signals für das Proton am C-Atom 1 beobachten (Abb. 4-3). Der Enantiomerenüberschuß wurde für diese Verbindung mit 14 % ee bestimmt, was mit den für den 4-Methoxybenzylether (**R**)-**15b** und das Phenol (**R**)-**16b** chromatographisch bestimmten Werten gut übereinstimmt.

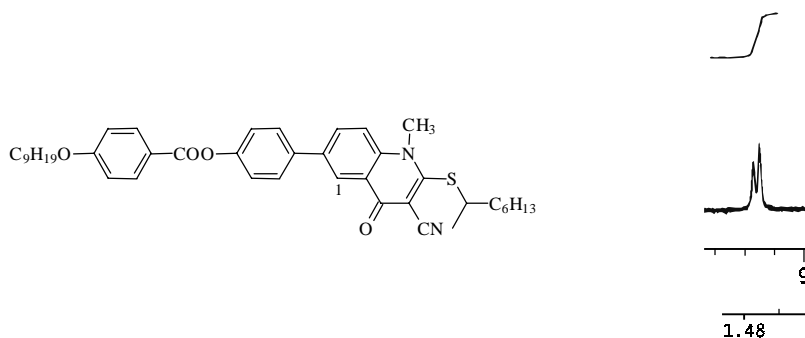


Abb 4-3: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-Spektrum der Verbindung (**R**)-**18.3** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



Dagegen wurde bei Zusatz von  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  zu verschiedenen Benzothiopyranderivaten lediglich Tieffeldverschiebungen der Signale gefunden. Getrennte Peaks für beide Enantiomere konnten nicht beobachtet werden.

## 5. Bestimmung des Schaltverhaltens

Die Verbindungen **(R)-13.1**, **(R)-13.6** und **(R)-18.3** wurden hinsichtlich ihres Schaltverhaltens untersucht. Diese Untersuchungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der technischen Universität Clausthal [**(R)-13.1**] und am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg [**(R)-13.6** und **(R)-18.3**] durchgeführt. Zur Bestimmung des Schaltverhaltens kamen Flüssigkristallzellen (FLC-Zellen) der Firma E.H.C. Co., Ltd. (Tokyo) zum Einsatz. Die Glasplättchen der Zelle sind mit einem elektrisch leitfähigen Material beschichtet (ITO, Indium dotiertes Zinnoxid). Auf diese Beschichtung ist eine Orientierungsschicht aus Polyimid aufgebracht, die über Grenzflächeneffekte eine Vororientierung des flüssigkristallinen Materials in der Zelle gewährleistet. Für die Untersuchungen wurden FLC-Zellen mit einer Dicke von 4  $\mu\text{m}$  verwendet.

Vor dem Füllen der FLC-Zellen wurden die Anschlußflächen der Zellen mit Kupferkontakten versehen.

Die Flüssigkristallzellen wurden wie folgt gefüllt:

Die Zelle wird auf einer Heizbank bis auf eine Temperatur oberhalb des Klärpunktes der einzufüllenden Substanz erwärmt. Anschließend wird eine ausreichende Substanzmenge an den Rand der Zelle gebracht. Die nun isotrope Probe fließt durch Kapillarkräfte in die Zelle. Dabei ist darauf zu achten, daß das Befüllen langsam und gleichmäßig verläuft und immer eine genügend große Substanzmenge am Rand vorhanden ist, um den Einschluß von Luftblasen zu vermeiden.

Schon beim Kontaktieren der FLC-Zellen mit den Kupferdrähten traten erste Probleme auf. Aufgrund des hohen Klärpunktes des Chinolons **(R)-18.3** konnten keine angelöteten Kontakte verwendet werden, da das verfügbare Lötzinn bei Temperaturen von über 200 °C schmilzt. Der Kontakt zwischen den Kupferdrähten und der Zelle wurde deshalb mit Kontaktklemmen aus Kupfer hergestellt.

Beim Befüllen der Flüssigkristallzellen wurden wir mit weiteren Problemen konfrontiert. Aufgrund der Kontaktklemmen lag die Zelle, die mit Verbindung **(R)-18.3** gefüllt werden sollte, nicht richtig auf der Heizbank auf, so daß die Zelle auf ca. 240 °C erwärmt werden mußte (Klärpunkt der Verbindung ist 200 °C), wodurch sich die Substanz zum Teil zersetzte.

Auch das Befüllen der Zelle mit dem Benzothiopyranon **(R)-13.6** gestaltete sich schwierig. Obwohl die oben genannten Bedingungen zum Befüllen der FLC-Zelle eingehalten wurden, konnte keine homogene Füllung der Zelle erreicht werden.

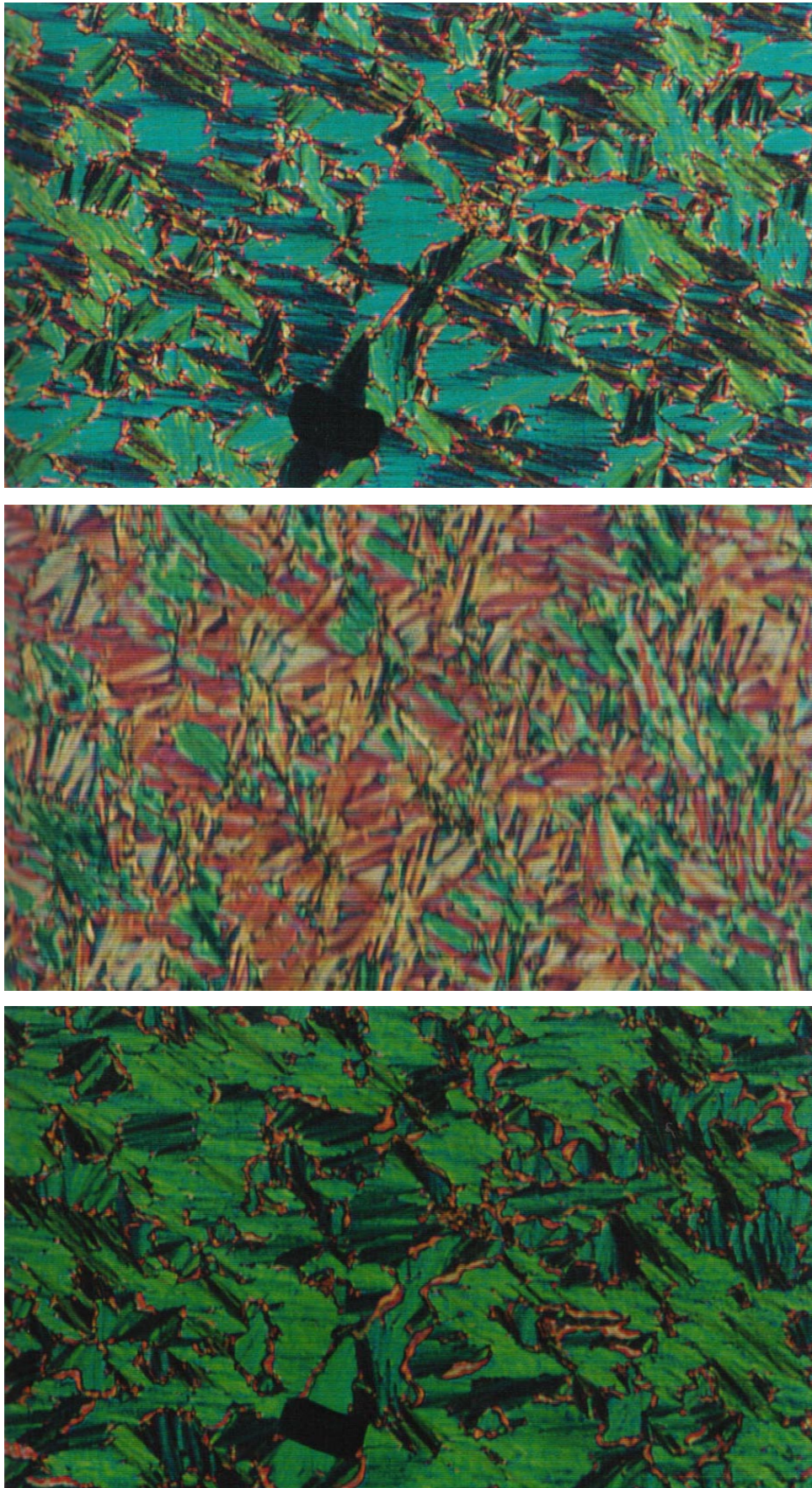


Abb. 5-1: Texturen der  $S_C^*$ -Phase der Verbindung (R)-13.6 bei +8 V (oben), 0 V (Mitte) und -8 V (unten) bei 127 °C; gekreuzte Polarisatoren

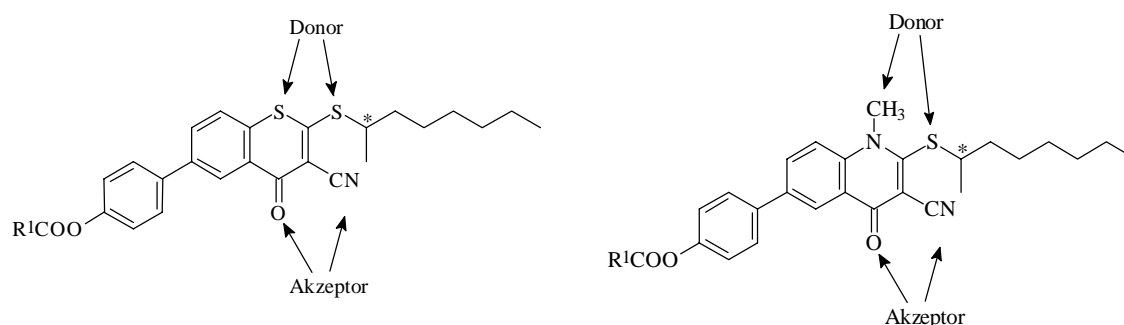
Die mit Verbindung **(R)-13.6** gefüllte Zelle wurde zur Untersuchung des Schaltverhaltens an eine Gleichstromquelle angeschlossen, in einem Heiztisch temperiert und in den Strahlengang eines Polarisationsmikroskops gebracht. Legt man an die Zelle eine Spannung an, orientieren sich die Moleküle. Ändert man das Vorzeichen der Spannung, findet eine Umorientierung statt (siehe Abb. 5-1). Auch für das Benzothiopyranon **(R)-13.1** kann am Polarisationsmikroskop ein Schaltprozeß beobachtet werden.

Um zu entscheiden ob ein ferroelektrische Schaltprozeß stattfindet oder nicht, muß eine Messung der spontanen Polarisation erfolgen was aufgrund der hohen Leitfähigkeit und der inhomogen gefüllten Zelle bisher nicht möglich war.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flüssigkristalline Materialien, die potentiell für die Frequenzverdopplung geeignet sind, synthetisiert. Für die Frequenzverdopplung werden Moleküle mit Donor- und Akzeptorsubstituenten, die eine nichtzentrosymmetrische makroskopische Struktur aufweisen, benötigt. Diese makroskopische Struktur ist in der ferroelektrischen  $S_C^*$ -Phase realisiert. In dieser Mesophase ist die Symmetrie auf eine  $C_2$ -Achse senkrecht zur Schichtnormalen reduziert, dadurch kann man das Auftreten einer spontanen Polarisation beobachten. Da der Polarisationsvektor mit der  $C_2$ -Achse zusammenfällt ist es für die Frequenzverdopplung in ferroelektrischen smektisch C-Phasen notwendig, daß das Donor-Akzeptor-System senkrecht zur Moleküllängsachse steht. Dies kann zum Beispiel durch laterale Donor- und Akzeptorsubstituenten realisiert werden. Eine laterale Substitution führt jedoch bei calamitischen Mesogenen oft zu einer Destabilisierung der flüssigkristallinen Phasen. Unser Konzept bestand nun darin, das Donor-Akzeptor-System in einen Heterocyclus zu integrieren, um möglichst hohe Mesophasenstabilitäten zu erreichen.

Push-Pull-Alkene lassen hohe Werte für die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit erwarten, deshalb wurden als Zielstrukturen Benzothiopyranon- und Chinolonderivate gewählt, in denen das Donor-Akzeptor-System orthogonal zur langen Molekülachse in das Molekül integriert ist (siehe Abbildung 6-1).

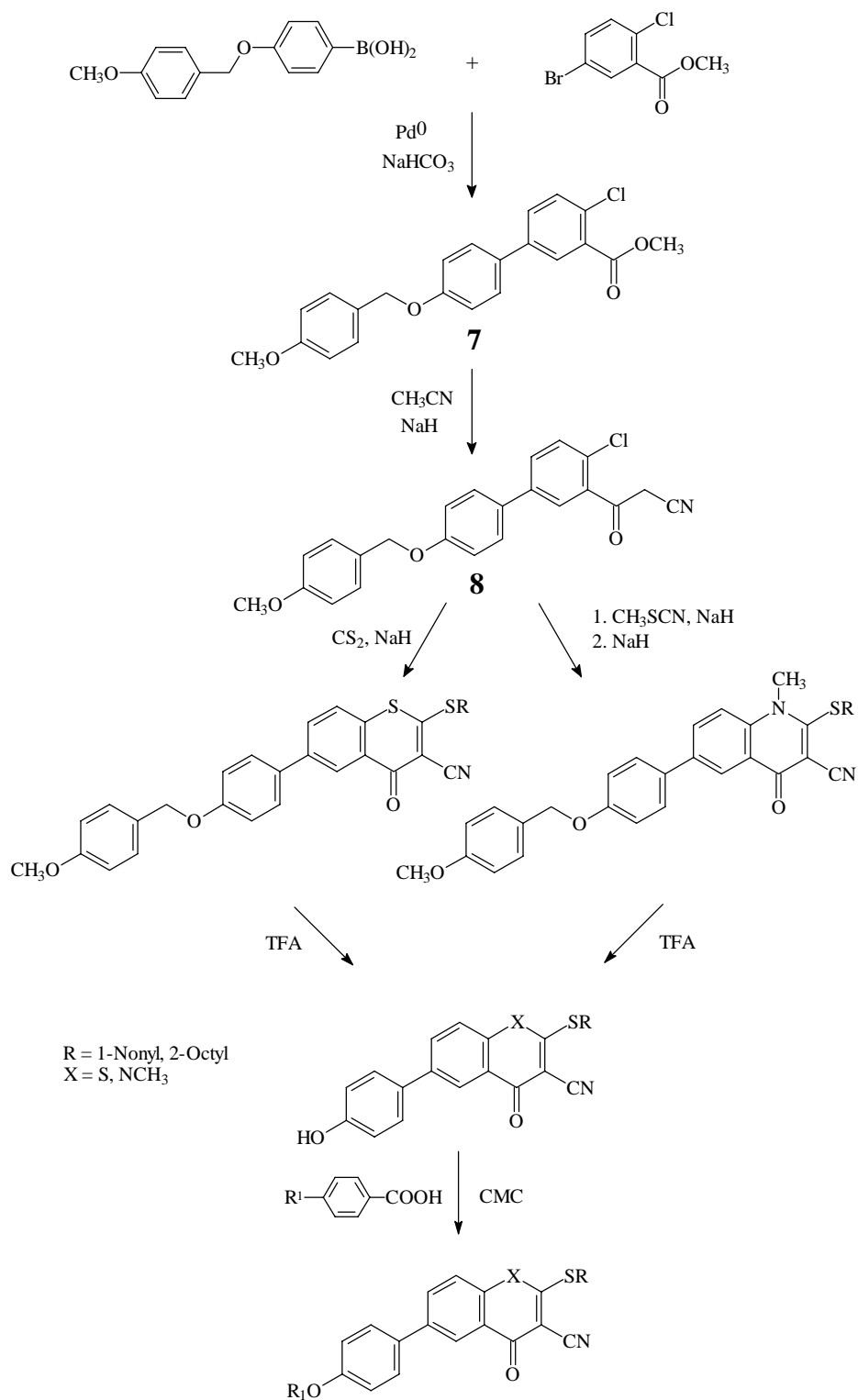


**Abb. 6-1: Zielstrukturen**

Es wurden Synthesewege zu den oben dargestellten Zielstrukturen entwickelt, wobei sich die Wahl der Schutzgruppe als entscheidend erwiesen hat. Zunächst erfolgte die Synthese der Verbindungen mit unverzweigter Alkylkette am S-Atom. Im nächsten Schritt wurden dann Benzothiopyranone und Chinolone mit verzweigter S-Alkylkette synthetisiert.

Durch eine  $Pd^0$ -katalysierte Kreuzkupplung der 4-(4-Methoxybenzyloxy)phenylboronsäure mit dem 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester wurde zunächst das Biphenylderivat **7** dargestellt, das in einer CLAISEN-Kondensation zum entsprechenden substituierten Benzoylacetonitril **8** umgesetzt werden konnte. Dieses konnte dann in den Heterocyclus überführt werden, wobei die Cyclisierung bei den Benzothiopyranonderivaten in einem und bei den Chinolonen in zwei Schritten erfolgte. Die nach der Schutzgruppenabspaltung folgende Acylierung der Hydroxygruppe am 6-Phenylring mit verschiedenen

Carbonsäuren, ermöglichte die Synthese flüssigkristalliner Verbindungen mit zum Teil sehr breiten  $S_C$ -Phasen.



Schema 6-1: Synthesewege zu flüssigkristallinen Benzothiopyranon- und Chinolonderivaten

Hinsichtlich der mesogenen Eigenschaften unterscheiden sich die Benzothiopyranonderivate deutlich von den Chinolonen.

Während man bei den Benzothiopyranonen meist ausschließlich smektisch C-Phasen mit zum Teil erheblicher Stabilität findet, kann man bei den Chinolonderivaten oft einen  $S_A$ - $S_C$ -Dimorphismus beobachten. Dabei ist die Stabilität der smektisch C-Phase deutlich herabgesetzt. Nematische Phasen werden in beiden Substanzklassen nur bei den 4-Alkyl- und 4-Alkoxybenzoaten mit kurzer Alkylkette gefunden.

Die Chinolone weisen trotz der lateralen Methylsubstitution zumeist wesentlich höhere Klärtemperaturen als die vergleichbaren Benzothiopyranone auf. Als Beiträge zur Erhöhung der Mesophasenstabilität können das höhere Dipolmoment der Chinolone und die damit verbundenen stärkeren polaren Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und die Verlängerung des *rigid core* infolge der eingeschränkten Drehbarkeit der Thioalkylkette diskutiert werden. Anhand eines CPK-Modells wurde außerdem festgestellt, daß der laterale Substituent keinen Einfluß auf das Länge-Breite-Verhältnis der Chinolonderivate haben sollte.

Von den optisch aktiven Vertretern der Chinolonderivate wurde die Enantiomerenreinheit mittels HPLC-Untersuchungen und Lanthanoiden-Shift-Reagenzien bestimmt. Die Werte des Enantiomerenüberschusses liegen zwischen 10 und 14 %, dabei stimmen die Werte für die unterschiedlichen Methoden gut miteinander überein.

Für die optisch aktiven Benzothiopyranonderivate können keine Aussagen bezüglich des Enantiomerenüberschusses getroffen werden. Die HPLC-Messungen zeigen lediglich eine andeutete Trennung der Signale für die beiden Enantiomere und bei den NMR-Untersuchungen konnte zwar eine Tieffeldverschiebung bestimmter Signale beobachtet werden, eine Aufspaltung des Signals erfolgte jedoch nicht.

Das Schaltverhalten der optisch aktiven Benzothiopyranone **(R)-13.1** und **(R)-13.6** und des Chinolons **(R)-18.3** wurde untersucht.

Während sich das Chinolonderivat beim Einfüllen in die Flüssigkristallzelle teilweise zersetzt, so daß keine Untersuchung möglich war, kann man für die Benzothiopyranonderivate unter dem Polarisationsmikroskop einen Schaltprozeß beobachten. Um nähere Aussagen über die Art dieses Schaltprozesses treffen zu können, wurde versucht die spontane Polarisation der Verbindungen zu messen. Die Messungen waren jedoch aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Verbindung **(R)-13.1** und der inhomogen gefüllten FLC-Zelle der Verbindung **(R)-13.6** bisher nicht möglich.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Bemerkungen

Kieselgel G nach Stahl (Typ 60, Merck) wurde für die Trockensäulenflashchromatographie und Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> (gipshaltig, Merck) wurde für die fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit einem Chromatotron der Firma Harrison Research Europe (Muttentz) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien (F<sub>254</sub>) der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht (354 und 254 nm) oder durch Besprühen mit einer alkalischen Bromthymolblau-Lösung und anschließender Einwirkung von Ammoniak.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach den chromatographischen Trennungen und Umkristallisation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert.

Die Numerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil soll der Vereinfachung und Übersichtlichkeit dienen und folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur.

Die Reinheit und Identität der synthetisierten Verbindungen wurde mittels nachfolgender Untersuchungsmethoden überprüft. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren wurden an einem Varian Unity 500, Varian Gemini 2000 oder Bruker WP 200 Spektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die NMR-Signale werden in ppm der  $\delta$ -Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten sind durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), m (Multiplett). Die elementaranalytischen Untersuchungen erfolgten mit einem LECO CHNS-932 Analysengerät der Leco Corporation.

Die EI-Massenspektren und die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit dem Spektrometer AMD 402 der Intectra GmbH (Stoßionisation 70 eV) aufgenommen. Für die Aufnahme der ESI-Massenspektren wurden mit dem Spektrometer MAT-LCQ (Finnigan) verwendet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR Spektrometer Spektrum 1000 (Perkin-Elmer). Die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden mit dem Polarimeter 341 der Firma Perkin-Elmer bestimmt.

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop nach Kofler oder mit einem FP HAT Heiztisch (Mettler) in Verbindung mit einem Optiphot 2 Polarisationsmikroskop (Nikon) bestimmt. Sie werden in Grad Celsius angegeben und sind nicht korrigiert. Die differentialcalorimetrischen Untersuchungen wurden mit einem DSC-7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die HPLC-Untersuchungen wurden an den stationären Phasen Whelk-O1 der Firma Merck und Chiralcel OD-R der Daicel Chemical Industries, Ltd. durchgeführt.



## 7.2 Chemikalien

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Standardverfahren [84]. Vor Verwendung wurde der Wassergehalt mittels der Karl-Fischer-Methode [85] überprüft. Triphenylphosphin wurde aus Ethanol umkristallisiert und bei 30 °C im Vakuum getrocknet. Natriumhydrid wurde durch mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Hexan vom Mineralöl befreit und unter Schutzgas gelagert.

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung verwendet:

- 4-Dimethylaminopyridin (Merck)
- N,N-Dimethylformamid (Aldrich)
- Methylisothiocyanat (Fluka)
- rac-2-Octanol (Merck)
- Imidazol (Janssen)
- 4-Methoxybenzylchlorid (Aldrich)
- n-Butyllithium (Aldrich)
- Trimethylborat (Merck)
- 5-Brom-2-chlorbenzoesäure (Acros)
- Lithiumaluminiumhydrid (Merck)
- (S)-(-)-Citronellsäure (Aldrich)
- N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat (Fluka)
- Tetrabutylammoniumiodid
- Octansäure

In der Forschungsgruppe standen folgende Substanzen zur Verfügung:

- $\omega$ -[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]alkansäuren
- 4-Alkoxybenzoesäuren
- 4-Alkylbenzoesäuren
- 1-Iodnonan
- Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

## 7.3 Synthese der Intermediate

### 7.3.1 2-Iodoctan

Eine Suspension von 63.1 mmol (10 ml) 2-Octanol und 21 mmol (0.7 g) rotem Phosphor wird auf 90 °C erwärmt und portionsweise mit 31.5 mmol (8.0 g) Iod versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man Wasser (20 ml) zu, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 12.8 g (85 %)

Kp.<sub>10</sub>: 84-85 °C

Kp.<sub>12</sub>: 92 °C [86]

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>I

239.9 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.66 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (d, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 4.08-4.24 (m, 1H, CH)

### 7.3.2 (S) - 2-Iodoctan

In einer Argonatmosphäre werden zu 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid 15 mmol (3.9 g) Triphenylphosphin und 15 mmol (1.0 g) Imidazol gegeben. Nachdem das Imidazol gelöst ist versetzt man die Lösung mit 15 mmol (3.8 g) Iod. Anschließend wird eine Lösung von 10 mmol (1.5 ml) (*R*)-(-)-Octanol in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung 1h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen und durch Trockensäulenflashchromatographie (Elutionsmittel: n-Pentan) gereinigt.

Ausbeute: 1.98 g (83 %)

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>I

239.9 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.67 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.9 (d, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 4.09-4.26 (m, 1H, CH)

[α<sub>D</sub><sup>20</sup>] (c = 1, Ethanol): + 45.02°

[α<sub>D</sub><sup>25</sup>] (Ethanol): + 43.8° [58]

### 7.3.3 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester 1

Eine Lösung von 0.13 mol (30.0 g) 5-Brom-2-chlorbenzoesäure und 60 ml konzentrierter Schwefelsäure in 300 ml wasserfreiem Methanol wird 6 h unter Rückfluß erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und auf Eiswasser (200 ml) gegossen. Man saugt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und kristallisiert das entstandene Produkt aus Methanol um.

Ausbeute: 29.7 g (94 %)

Fp.: 45-46 °C

$C_8H_6BrClO_2$  berechnet C 38.49 H 2.42 Cl 14.21 Br 32.04 249.4 g/mol

gefunden C 38.72 H 2,4 Cl 14.08 Br 31.73

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.91 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 7.3 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 1H, ar-H), 7.51 (dd,  $^3J$  8.6 Hz,  $^4J$  2.5 Hz, 1H, ar-H), 7.94 (d,  $^4J$  2.5 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 250 (42,  $M^+$ ), 219 (100), 191 (22), 110 (13), 75 (19), 51 (10)

### 7.3.4 4-Nonyloxybenzoesäuremethylester

Eine Lösung von 0.05 mol (13.2 g) 4-Nonyloxybenzoesäure und 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure in 100 ml wasserfreiem Methanol wird 10 h unter Rückfluß erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g (86 %)

Fp.: 48 °C

Fp.: 48 °C [87]

$C_{17}H_{26}O_3$  berechnet C 73.33 H 9.42

278.2 g/mol

gefunden C 73.26 H 9.27

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J$  6.4 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.26-1.47 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.7-1.84 (m, 2H,  $CH_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.98 (t,  $^3J$  6.5 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 6.88 (d,  $^3J$  9 Hz, 2H, ar-H), 7.95 (d,  $^3J$  9 Hz, 2H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 278 (23,  $M^+$ ), 247 (4), 152 (100), 121 (84)

### 7.3.5 4-Nonyloxybenzylalkohol 19

Zu einer Suspension von 78 mmol (2.9 g) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wasserfreiem Diethylether wird langsam unter Rühren eine Lösung von 39 mmol (11.0 g) 4-Nonyloxybenzoesäuremethylester in 70 ml wasserfreiem Diethylether so zugetropft, daß der Ether mäßig siedet. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß erwärmt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert bis kein Wasserstoff mehr gebildet wird. Danach wird mit 10% iger Schwefelsäure versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag gelöst hat. Anschließend trennt man die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether (3mal 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9.2 g (94 %)

Fp.: 58 °C

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>            berechnet C 76.74    H 10.47

250.2 g/mol

                          gefunden C 76.57    H 10.63

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.51 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.5 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.87 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 250 (22, M<sup>+</sup>), 124 (100), 106 (40)

### 7.3.6 4-Nonyloxybenzylbromid 20

2 mmol (0.5 g) 4-Nonyloxybenzylalkohol **19** werden in 15 ml wasserfreiem Benzol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur gibt man langsam 0.66 mmol (62 µl) Phosphortribromid zu und läßt noch 0.5 h rühren. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 0.5 h gerührt. Anschließend erhitzt man die Mischung langsam zum Sieden und rührt 3 h. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die Reaktionslösung auf Eis, trennt die Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser (3mal 10 ml) und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 600 mg (96 %)

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrO

313.1 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.46 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H)

### 7.3.7 4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)brombenzol 4a

Eine Lösung von 0.05 mol (8.6 g) 4-Bromphenol und 0.2 mol (13.6 g) Imidazol in 70 ml wasserfreiem DMF wird auf 0 °C gekühlt und langsam unter Rühren in einer Argonatmosphäre mit 0.06 mol (15.6 ml) tert.-Butyldiphenylchlorsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Diethylether und 20 ml Wasser werden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase wird mit Diethylether (3mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wird durch Waschen mit Methanol gereinigt.

Ausbeute: 19.4 g (94 %)

Fp.: 55 °C

Fp.: 43.5-45 °C [88]

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>BrOSi berechnet C 64.21 H 5.64 Br 19.43

411.2 g/mol

gefunden C 64.74 H 5.81 Br 19.21

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.08 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.61 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.31-7.46 (m, 6H, ar-H), 7.65-7.7 (m, 4H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 412 (9, M<sup>+</sup>), 355 (100), 273 (20), 199 (27)

### 7.3.8 4-(4-Methoxybenzyloxy)brombenzol 4b

Zu einer Suspension von 0.14 mol (25.0 g) 4-Bromphenol, 0.16 mol (22.1 g) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid in 100 ml wasserfreiem Aceton werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre 0.16 mol (25.4 g) 4-Methoxybenzylchlorid, gelöst in 60 ml wasserfreiem Aceton, getropft und 8 h am Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser (100 ml) versetzt. Das Gemisch wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt

Ausbeute: 24.2 g (57 %)

Fp.: 125 °C

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub> berechnet C 57.36 H 4.44 Br 27.28

292.9 g/mol

gefunden C 57.22 H 4.5 Br 27.41

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.93 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J 9.2 Hz, 2H, ar-H), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.29-7.37 (m, 4H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 292 (16, M<sup>+</sup>), 171 (5), 121 (100), 106 (6), 91 (17), 78 (23)

### 7.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Synthese von Boronsäuren

Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 1 mmol des Bromarens in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre 1.5 Äquivalente n-Butyllithium (1.6M in Hexan) langsam getropft und nach beendeter Zugabe wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Bei -70 °C werden zu dieser Reaktionsmischung 3 Äquivalente Trimethylborat über einen Zeitraum von 1 h getropft. Man läßt die Lösung noch eine Stunde bei -70 °C rühren und anschließend über einen Zeitraum von 14 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionslösung wird bei 0 °C mit 5 ml 10%iger Salzsäure hydrolysiert und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die entstandene Suspension mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Diethylether (3mal 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2mal 30ml) und gesättigter Kochsalzlösung (30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wird aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

#### 7.3.9.1 4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)phenylboronsäure 5a

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.9

Ansatz: 44 mmol (17.8 g) 4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)brombenzol **4a**  
 52.8 mmol (33 ml) n-Butyllithium (1.6M in Hexan)  
 88 mmol (9.9 ml) Trimethylborat  
 80 ml wasserfreies THF  
 64 ml 10%ige HCl

Reaktionszeit: 14h

Ausbeute: 9.3 g (56.4 %)

Fp.: 162-166 °C

$C_{22}H_{25}BO_3Si$  berechnet C 70.19 H 6.69

376.1 g/mol

gefunden C 70.35 H 6.59

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.09 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.79 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 2H, ar-H), 7.3-7.45 (m, 6H, ar-H), 7.67-7.72 (m, 4H, ar-H), 7.86 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 2H, ar-H)

#### 7.3.9.2 4-(4-Methoxybenzyloxy)phenylboronsäure 5b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.9

Ansatz: 57 mmol (16.7 g) 4-(4-Methoxybenzyloxy)brombenzol **4b**  
 85.5 mmol (53.4 ml) n-Butyllithium (1.6M in Hexan)  
 171 mmol (19.2 ml) Trimethylborat  
 120 ml wasserfreies THF

71 ml 10%ige HCl

Ausbeute: 10.7 g (73 %)

Fp.: 178-179 °C

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>4</sub>

257.9 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ = 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.01 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.92-6.94 (m, 4H, ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, ar-H), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, ar-H), 7.78 (s, 2H, OH)

### 7.3.10 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoesäuremethylester 7

Eine Suspension von 40.9 mmol (10.2 g) 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester **1** und 1.3 mmol (1.5 g) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 80 ml 1,2-Dimethoxyethan wird unter Rühren in einer Argonatmosphäre mit einer Lösung von 32.6 mmol (8.4 g) 4-(4-Methoxybenzyloxy)-phenylboronsäure **5b** in 60 ml 1,2-Dimethoxyethan versetzt. Anschließend werden 110 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung wird 6h am Rückfluß erwärmt. Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstandene Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 8.7 g (71 %)

Fp.: 131 °C

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>4</sub>

berechnet C 69.01 H 5.01 Cl 9.26

382.6 g/mol

gefunden C 69.23 H 5.14 Cl 9.28

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 3.86 (s, 3H, ar-OCH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.08 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.5-7.56 (m, 3H, ar-H), 7.63 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.04 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 382 (3, M<sup>+</sup>), 351 (5), 121 (100), 91 (4)

### 7.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift - CLAISEN-Kondensation

Eine Suspension von 1 mmol Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird eine Lösung von 0.6 Äquivalenten des Benzoesäureesters und 1 Äquivalent wasserfreiem Acetonitril in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 5 min getropft und 8 h unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 20 ml Diethylether zu und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Der Feststoff wird in 100 ml Methanol gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Filtrieren säuert man mit

verdünnter Salzsäure an (pH~2). Das entstandene Rohprodukt wird abgesaugt und aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

### 7.3.11.1 5-Brom-2-chlorbenzoylacetonitril **2**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.11

Ansatz: 0.1 mol (3.1 g) Natriumhydrid  
 0.1 mol (24.9 g) 5-Brom-2-chlorbenzoesäuremethylester **1**  
 0.1 mol (5.2 ml) wasserfreies Acetonitril  
 60 ml wasserfreies THF

Reaktionszeit: 8h

Umkristallisiert aus: Methanol

Ausbeute: 7 g (27 %)

Fp.: 50-51 °C

$C_9H_5ClBrNO$  berechnet C 41.79 H 1.95 N 5.42 Cl 13.72 Br 30.92 258.4 g/mol  
 gefunden C 41.84 H 1.92 N 5.34 Cl 13.62 Br 30.67

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 4.09 (s, 2H, CH), 7.33 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 1H, ar-H), 7.6 (dd,  $^3J$  8.6 Hz,  $^4J$  2.4 Hz, 1H, ar-H), 7.73 (d,  $^4J$  2.4 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 259 (42,  $M^+$ ), 219 (100), 191 (46)

IR (KBr):  $\nu$  = 2264 (CN), 1686 (CO)

### 7.3.11.2 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril **8**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.11

Ansatz: 61.4 mmol (2.2 g) Natriumhydrid  
 38.7 mmol (14.6 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoesäuremethylester **7**  
 61 mmol (5.1 ml) wasserfreies Acetonitril  
 120 ml wasserfreies THF

Reaktionszeit: 8h

Umkristallisiert aus: Methanol

Ausbeute: 7.4 g (50 %)

Fp.: 148 - 149 °C

$C_{23}H_{18}ClNO_3$  berechnet C 70.48 H 4.63 N 3.58 Cl 9.05 391.6 g/mol  
 gefunden C 70.66 H 4.7 N 3.45 Cl 8.78

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 3.81 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.15 (s, 2H,  $CH_2$ ), 5.03 (s, 2H,  $OCH_2$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.04 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.35 (d,



$^3\text{J}$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.47 (d,  $^3\text{J}$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.48 (d,  $^3\text{J}$  8.4 Hz, 1H, ar-H), 7.64 (dd,  $^3\text{J}$  8.4 Hz,  $^4\text{J}$  2.4 Hz, 1H, ar-H), 7.76 (d,  $^4\text{J}$  2.4 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 391 (4,  $\text{M}^+$ ), 351 (6), 271 (7), 231 (14), 202 (9), 168 (18), 121 (100), 77 (12)

### 7.3.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift - 3-Alkylthio-2-{2-chlor-5-[4-(4-methoxybenzyl-oxy)phenyl]benzoyl}-3-methylaminoacrylnitril

Eine Lösung von 1 mmol 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril **8** in 2 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid wird zunächst mit 1.3 Äquivalenten Methylisothiocyanat, gelöst in 1 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid, versetzt. Man kühlt die Lösung anschließend auf 0 °C, gibt portionsweise 1.3 Äquivalente Natriumhydrid (mineralölfrei) zu und läßt 4 h bei Raumtemperatur rühren. Nach der Zugabe von 1.3 Äquivalenten des Alkyljodids wird die Reaktionsmischung weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gießt die Lösung auf Eiswasser (20 ml) und extrahiert mit Chloroform (3mal 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (20 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Rohprodukt durch fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit geeigneten Elutionsmitteln gereinigt.

#### 7.3.12.1 2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-nonylthioacrylnitril **14a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.12

Ansatz: 5.1 mmol (2.0 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril **8**  
 6.81 mmol (0.49 g) Methylisothiocyanat  
 6.81 mmol (0.16 g) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
 6.81 mmol (1.72 g) 1-Iodnonan  
 15 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 20 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether (1:1)

Ausbeute: 1.23 g (41 %)

Fp.: 113 °C

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$  berechnet C 69.07 H 6.65 N 4.74 Cl 6.0 S 5.41 590.7 g/mol  
 gefunden C 69.35 H 6.68 N 4.72 Cl 6.12 S 5.45

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.32 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39-1.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.27-3.31 (m, 5H,  $\text{NCH}_3$ ,  $\text{SCH}_2$ ), 3.8 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.0 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.91 (d,  $^3\text{J}$  8.6, 2H, ar-H), 7.0 (d,

$^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.35 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.41 (d,  $^3\text{J}$  8.0 Hz, 1H, ar-H), 7.45-7.5 (m, 4H, ar-H), 12.21 (d,  $^3\text{J}$  4.3 Hz, 1H, NH)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 590 (0.3,  $\text{M}^+$ ), 470 (0.2), 430 (0.6), 351 (0.9), 322 (0.4), 309 (2), 279 (0.6), 231 (3), 121 (100)

### 7.3.12.2 2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril 14b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.12

Ansatz: 3.8 mmol (1.5 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-benzoyl-acetonitril **8**  
 5.1 mmol (0.37 g) Methylisothiocyanat  
 5.1 mmol (0.12 g) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
 5.1 mmol (1.22 g) 2-Iodoctan  
 15 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 20 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether (1:1)

Ausbeute: 1.13 g (51 %)

Fp.: 76 - 78 °C

$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$  berechnet C 68.67 H 6.47 N 4.86 S 5.54 Cl 6.15 576.7 g/mol  
 gefunden C 68.85 H 6.32 N 4.82 S 5.56 Cl 6.16

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.33 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39-1.43 (m, 5H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d,  $^3\text{J}$  5.2 Hz, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.8 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.0-4.06 (m, 1H, SCH), 5.0 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.91 (d,  $^3\text{J}$  8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.0 (d,  $^3\text{J}$  8.7 Hz, 2H, ar-H) 7.35 (d,  $^3\text{J}$  8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.41 (d,  $^3\text{J}$  8.9 Hz, 1H ar-H), 7.45-7.49 (m, 4H, ar-H), 12.27 (d, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 576 (0.4,  $\text{M}^+$ ), 456 (0.3), 431 (0.3), 309 (3), 202 (1), 168 (2), 121 (100)

### 7.3.12.3 (R)-2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril (R) - 14b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.12

Ansatz: 5.1 mmol (2.0 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoylacetonitril **8**  
 6.82 (0.5 g) Methylisothiocyanat  
 6.82 mmol (0.16 g) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
 6.82 mmol (1.63 g) (S)-2-Iodoctan  
 15 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 20 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether (1:1)

Ausbeute: 1.15 g (40 %)

Fp.: 95 - 97 °C

$C_{33}H_{37}ClN_2O_3S$  berechnet C 68.67 H 6.47 N 4.86 S 5.54 Cl 6.15 576.7 g/mol

gefunden C 68.93 H 6.57 N 4.85 S 5.51 Cl 6.44

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t,  $^3J$  6.6 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 0.914-1.34 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.38-1.47 (m, 5H,  $CHCH_3$ ,  $CH_2$ ), 1.6-1.71 (m, 2H,  $CH_2$ ), 3.29 (d,  $^3J$  5 Hz, 3H,  $NCH_3$ ), 3.8 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.02-4.09 (m, 1H,  $SCH$ ), 5.0 (s, 2H,  $OCH_2$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H ar-H), 7.0 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.4-7.51 (m, 5H, ar-H), 12.27 (d,  $^3J$  5 Hz, 1H, NH)

ESI-MS m/z (relative Intensität, %): 577  $[M+H]^+$  (100)

$[\alpha_D^{20}]$  (c = 1.04,  $CHCl_3$ ): + 2.11°

ee: 10 %

### 7.3.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift - 2-Alkylthio-6-brom-3-cyano-4-oxo-4H-1-benzothiopyran

Zu einer Lösung von 1 mmol 5-Brom-2-chlorbenzoylacetonitril **2** in 5 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre zunächst 2 Äquivalente Schwefelkohlenstoff und dann unter Eiskühlung 4 Äquivalente Natriumhydrid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 1.5 Äquivalenten eines Alkylbromids versetzt und anschließend unter Rühren 7h auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf Eiswasser (20 ml) gegossen und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln gereinigt.

#### 7. 3.13.1 6-Brom-3-cyano-2-heptylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **3a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.13

Ansatz: 48.4 mmol (12.5 g) 5-Brom-2-chlorbenzoylacetonitril **2**

96.8 mmol (5.8 ml) Schwefelkohlenstoff

195.2 mmol (6.3 g) Natriumhydrid

72.6 mmol (11.3 ml) 1-Bromheptan

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 9 h

Umkristallisiert aus: Aceton

Ausbeute: 6.3 g (33 %) Fp.: 139 °C  
 $C_{17}H_{18}BrNOS_2$  berechnet C 51.53 H 4.55 N 3.54 S 16.16 Br 20.18 395.9 g/mol  
 gefunden C 51.44 H 4.65 N 3.64 S 16.12 Br 20.07  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  6.6 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.23-1.52 (m, 8H,  $CH_2$ ),  
 1.75-1.9 (m, 2H,  $CH_2$ ), 3.23 (t,  $^3J$  7.3 Hz, 2H,  $SCH_2$ ), 7.4 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 1H,  
 ar-H), 7.74 (dd,  $^3J$  8.5 Hz,  $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.59 (d,  $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H)  
 EIMS m/z (relative Intensität, %): 397 (24,  $M^+$ ), 299 (100), 216 (60), 188 (14), 131 (46),  
 107 (16)  
 IR (KBr):  $\nu$  = 2220 (CN), 1620 (CO)

### 7.3.13.2 6-Brom-3-cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 3b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.12

Ansatz: 49 mmol (12.6 g) 5-Brom-2-chlorbenzoylacetoneitril 2  
 98 mmol (5.9 ml) Schwefelkohlenstoff  
 196 mmol (6.3 g) Natriumhydrid  
 73.5 mmol (11.4 ml) 2-Bromoctan  
 120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 9 h

Umkristallisiert aus: Aceton

Ausbeute: 2.6 g (13 %) Fp.: 119-120 °C  
 $C_{18}H_{20}BrNOS_2$  berechnet C 52.69 H 4.88 N 3.42 S 15.61 Br 19.49 409.9 g/mol  
 gefunden C 52.49 H 4.87 N 3.33 S 15.88 Br 19.64  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t,  $^3J$  6.5 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.27-1.39 (m, 4H,  $CH_2$ ),  
 1.43-1.55 (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.84 (d,  $^3J$  6.7 Hz, 3H,  $CHCH_3$ ), 1.69-1.82 (m, 2H,  
 $CH_2$ ), 3.74-3.84 (m, 1H,  $SCH$ ), 7.4 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 1H, ar-H), 7.75 (dd,  $^3J$  8.5 Hz,  
 $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.6 (d,  $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H)  
 EIMS m/z (relative Intensität, %): 411 (15,  $M^+$ ), 299 (100), 216 (17)  
 IR (KBr):  $\nu$  = 2220 (CN), 1620 (CO)

### 7.3.14 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 10a

Zu einer Lösung von 6.1 mmol (2.4 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-benzoylacetoneitril **8** 30 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre zunächst 24.5 mmol (0.8 ml) Schwefelkohlenstoff und dann unter Eiskühlung 12.2 mmol (0.7 g) Natriumhydrid (mineralölfrei) gegeben. Die Reaktions-

mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 9.2 mmol (1.8 ml) 1-Iodnonan versetzt. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von 24 h wird auf Eiswasser (20 ml) gegossen und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Essigsäureethylester gereinigt.

Ausbeute: 2.0 g (59 %)	cr 173 (S <sub>A</sub> 172.5) is
C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> berechnet 557.2058	557.2 g/mol
gefunden 557.2045	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.32 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (t, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.08 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H ar-H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H); 8 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, ar-H), 8.09 (dd, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.45 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 557 (5, M<sup>+</sup>), 437 (9), 311 (8), 227 (6), 199 (1), 121 (100)

IR (Nujol): ν = 2214 (CN), 1615 (CO)

### 7.3.15 Natrium-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothio- pyran-2-thiolat **9**

Zu einer Lösung von 8.9 mmol (3.5 g) 2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-benzoylacetoneitril **8** 60 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid werden unter Rühren in einer Argonatmosphäre zunächst 35.7 mmol (1.1 ml) Schwefelkohlenstoff und dann unter Eiskühlung 17.9 mmol (0.4 g) Natriumhydrid (mineralölfrei) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 13.4 mmol (3.2 g) 2-Iodoctan versetzt. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von 24 h wird auf Eiswasser (20 ml) gegossen und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat extrahiert man mit Essigsäureethylester (3mal 20ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wird zusammen mit dem abgesaugten Niederschlag durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 2.3 g (90 %)	Fp.: > 260 °C
C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> NNaO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	453.1 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.06 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.1 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H),

7.42 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 1H, ar-H), 7.63 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 2H, ar-H), 7.78 (dd,  $^3J$  8.2 Hz,  $^4J$  2 Hz, 1H, ar-H), 8.3 (d,  $^4J$  2 Hz, 1H, ar-H)

### 7.3.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran

1 mmol ( 0.5 g) Natrium-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran-2-thiolat **9** und 2 Äquivalente des sekundären Alkyliodids werden in 20 ml wasserfreiem Ethanol suspendiert und 20 h am Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gebildete Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkristallisation gereinigt.

#### 7.3.16.1 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.16

Ansatz: 1.1 mmol (0.5 g) Natrium-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran-2-thiolat **9**  
2.2 mmol (0.53 g) 2-Iodoctan  
20 ml wasserfreies Ethanol

Reaktionszeit: 10 h

Umkristallisiert aus: Ethanol

Ausbeute: 0.3 g (50 %)

Fp.: 131 °C

$C_{32}H_{33}NO_3S_2$  berechnet C 70.69 H 6.12 N 2.58 S 11.77

543.2 g/mol

gefunden C 70.81 H 6.24 N 2.62 S 11.56

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  6.6 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.24-1.36 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.46-1.52 (m, 5H,  $CHCH_3$ ,  $CH_2$ ), 1.69-1.84 (m, 2H,  $CH_2$ ), 3.79-3.83 (m, 2H, SCH), 3.81 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 5.03 (s, 2H,  $OCH_2$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H ar-H), 7.06 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.49 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 1H, ar-H), 7.59 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.84 (dd,  $^3J$  8.3 Hz,  $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.65 (d,  $^4J$  2.2 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 543 (12,  $M^+$ ), 431 (6), 423 (10), 311 (17), 228 (10), 200 (4), 121 (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2208 (CN), 1626 (CO)

### 7.3.16.2 (R)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 10b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.16

Ansatz: 1.1 mmol (0.5 g) Natrium-3-cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran-2-thiolat **9**  
 2.2 mmol (0.53 g) (S)-2-Iodoctan  
 20 ml wasserfreies Ethanol

Reaktionszeit: 10 h

Elutionsmittel: Chloroform

Ausbeute: 0.36 g (60 %)

Fp.: 132 °C

C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 70.69 H 6.12 N 2.58 S 11.77 543.2 g/mol

gefunden C 70.44 H 5.97 N 2.62 S 11.74

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.36 (m, 6H CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 5H, CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.78-3.88 (m, 1H, SCH), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.03 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, ar-H), 5.59 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.84 (dd, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.65 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 543 (15, M<sup>+</sup>), 431 (5), 423 (14), 311 (28), 228 (22), 200 (10), 121 (100)

IR (Nujol): ν = 2208 (CN), 1629 (CO)

[α<sub>D</sub><sup>20</sup>] (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>): + 2.31°

### 7.3.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift - 2-Alkylthio-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-4(1H)-chinolon

1 mmol 3-Alkylthio-2-{2-chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylaminoacrylnitril wird in 10 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid gelöst und mit 1.2 Äquivalenten Natriumhydrid (mineralölfrei) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 6 h auf 80 °C erwärmt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser (15 ml) versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt.

#### 7.3.17.1 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 15a

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.17

Ansatz: 2.5 mmol (1.5 g) 2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-  
3-methylamino-3-nonylthioacrylnitril **14a**  
3.05 mmol (73.2 mg) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
20 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 6 h

Umkristallisiert aus: Aceton

Ausbeute: 990 mg (71 %) cr 155 (S<sub>A</sub> 153) is  
 $C_{34}H_{38}N_2O_3S$  berechnet C 73.61 H 6.91 N 5.05 S 5.77 554.3 g/mol  
 gefunden C 73.42 H 6.98 N 4.96 S 5.73

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.27 (m, 10H, CH<sub>2</sub>),  
1.39-1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.2 (t, <sup>3</sup>J 7.3, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.8 (s,  
3H, OCH<sub>3</sub>), 4.19 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.02 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H,  
ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, ar-H), 7.58-7.62 (m,  
3H, ar-H), 7.93 (dd, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H), 8.55 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 554 (1, M<sup>+</sup>), 434 (6), 308 (24), 276 (9), 262 (3),  
121 (100), 91 (7)

IR (Nujol): ν = 2214 (CN), 1626 (CO)

### 7.3.17.2 Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)- 4(1H)-chinolon **15b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.17

Ansatz: 1.7 mmol (1.0 g) 2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-  
3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril **14b**  
2.1 mmol (50 mg) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
15 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 6 h

Umkristallisiert aus: Aceton

Ausbeute: 710 mg (76 %) Fp.: 158-159 °C  
 $C_{33}H_{36}N_2O_3S$  berechnet C 73.31 H 6.72 N 5.18 S 5.92 540.2 g/mol  
 gefunden C 73.69 H 6.69 N 5.20 S 5.97

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.32 (m, 6H, CH<sub>2</sub>),  
1.35 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.39-1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>),  
3.72-3.79 (m, 1H, SCH), 3.8 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.19 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.03 (s, 2H,  
OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H); 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d,  
<sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.59-7.63 (m, 3H, ar-H), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H,  
ar-H), 8.58 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, ar-H)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 540 (2, M<sup>+</sup>), 308 (46), 276 (22), 247 (25), 121 (100)



IR (Nujol):  $\nu = 2218$  (CN), 1626 (CO)

### 7.3.17.3 (*R*)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (*R*) - 15b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.17

Ansatz: 1.46 mmol (840 mg) (*R*)-2-{2-Chlor-5-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]benzoyl}-3-methylamino-3-(1-methylheptylthio)acrylnitril (*R*)-14b  
1.75 mmol (42 mg) Natriumhydrid (mineralölfrei)  
13 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 6 h

Umkristallisiert aus: Aceton

Ausbeute: 604 mg (77 %)

Fp.: 159 °C

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S berechnet C 73.31 H 6.72 N 5.18 S 5.92

540.2 g/mol

gefunden C 73.54 H 6.68 N 5.17 S 5.93

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 0.84$  (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.31 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.39-1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71-3.79 (m, 1H, SCH), 3.8 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.19 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.02 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, ar-H), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, ar-H), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 1H, ar-H), 7.94 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, ar-H), 8.56 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, ar-H)

ESI-MS *m/z* (relative Intensität, %): 541 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol):  $\nu = 2215$  (CN), 1629 (CO)

$[\alpha_D^{20}]$  (c = 1.04, CHCl<sub>3</sub>): + 3.21°

ee : 14 %

### 7.3.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Acidolytische Abspaltung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe

1 mmol des 4-Methoxybenzylethers wird in 14.2 ml einer 1.5%igen Lösung von Trifluoressigsäure in wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, mit 1.2 Äquivalenten Anisol versetzt und auf 0 °C gekühlt. In einer Argonatmosphäre wird 9 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 14 ml Methanol, 26 Äquivalenten Natriumhydrogencarbonat und Wasser (15 ml) versetzt. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Methylenchlorid (3mal 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (15 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt, das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter

vermindertem Druck erhalten wird, kann aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert oder durch fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt werden.

### 7.3.18.1 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 11a

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 2.26 mmol (1.5 g) 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10a**

38.5 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

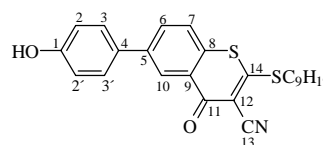
3.4 mmol (0.37 ml) Anisol

40 ml Methanol

71.3 mmol (6.0 g) NaHCO<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Umkristallisiert aus: Methanol



Ausbeute: 700 mg (60 %)

Fp.: 205-206 °C

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> berechnet 437.1483

437.1 g/mol

gefunden 437.1512

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.32 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 6.9 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.99 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 1H, H-7), 8.07 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-6), 8.43 (d, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-10), 9.76 (s, 1H, OH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 126 MHz): δ = 13.89 (CH<sub>3</sub>), 22.04, 27.98, 28.14, 28.36, 28.55, 28.76, 31.22, 32.3 (CH<sub>2</sub>), 104.8 (C-12), 114.06 (C-13), 116.08 (C-2, 2'), 124.0 (C-7), 127.14 (C-10), 128.08 (C-3, 3'), 128.54 (C-5), 128.69 (C-4), 130.55 (C-6), 132.23 (C-8), 141.09 (C-9), 158.14 (C-9), 158.14 (C-1), 168.75 (C-14), 174.28 (C-11)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 437 (100, M<sup>+</sup>), 338 (21), 325 (29), 311 (84), 279 (15), 228 (51), 200 (19)

IR (Nujol): ν = 3377 (OH), 2220 (CN), 1609 (CO)

### 7.3.18.2 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 11b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 1.3 mmol (0.7 g) 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **10b**

18.3 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

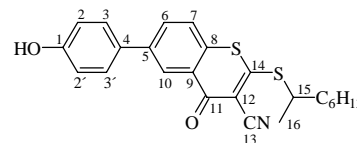
1.7 mmol (0.2 ml) Anisol

20 ml Methanol

34 mmol (2.8 g) NaHCO<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.15)



Ausbeute: 416 mg (76 %)

Fp.: 168 °C

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> berechnet 423.1327

423.1 g/mol

gefunden 423.1308

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H CH<sub>3</sub>), 1.25-1.36 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 3H, H-16), 1.69-1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.79-3.85 (m, 1H, H-15), 5.68 (s, 1H, OH), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.53 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.56 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-7), 7.84 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-6), 8.64 (d, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-10)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 14.03 (CH<sub>3</sub>), 21.45 (C-16), 22.53, 26.84, 28.92, 31.59, 36.77 (CH<sub>2</sub>), 44.68 (C-15), 108.11 (C-12), 113.76 (C-13), 116.25 (C-2, 2'), 125.96 (C-7), 126.3 (C-10), 128.48 (C-3, 3'), 129.52 (C-5), 130.84 (C-4), 130.87 (C-6), 132.89 (C-10), 141.99 (C-9), 156.69 (C-1), 166.84 (C-14), 175.4 (C-11)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 423 (41, M<sup>+</sup>), 311 (100), 228 (32), 200 (16)

IR (Nujol): ν = 3427 (OH), 2213 (CN), 1620 (CO)

### 7.3.18.3 (R)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 11b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 0.6 mmol (0.3 g) (R)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**R**)-10b

9.2 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

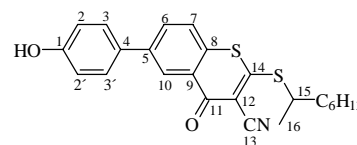
0.8 mmol (0.1 ml) Anisol

9 ml Methanol

17 mmol (1.43 g) NaHCO<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 200 mg (74 %)

Fp.: 168 -169 °C

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 68.07 H 5.95 N 3.31 S 15.11

423.1 g/mol

gefunden C 68.05 H 5.82 N 3.35 S 14.98

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.89 (t,  $^3\text{J}$  6.8 Hz, 3H  $\text{CH}_3$ ), 1.31-1.38 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47-1.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (d,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H, H-16), 1.72-1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81-3.86 (m, 1H, H-15), 5.43 (s, 1H, OH), 6.99 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.56 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.58 (d,  $^3\text{J}$  8.4 Hz, 1H, H-7), 7.86 (dd,  $^3\text{J}$  8.4 Hz,  $^4\text{J}$  2.1 Hz, 1H, H-6), 8.64 (d,  $^4\text{J}$  2.1 Hz, 1H, H-10)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 423 (24,  $\text{M}^+$ ), 311 (100), 228 (21), 200 (7)

IR (Nujol):  $\nu$  = 3429 (OH), 2213 (CN), 1620 (CO)

$[\alpha_{\text{D}}^{20}]$  (c = 1.01,  $\text{CHCl}_3$ ): + 1.78 °

#### 7.3.18.4 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 16a

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 1.1 mmol (0.6 g) 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **15a**

15.4 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

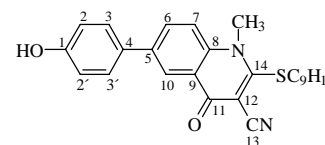
1.38 mmol (0.149 ml) Anisol

15 ml Methanol

28.5 mmol (2.4 g)  $\text{NaHCO}_3$

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform ... Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 385 mg (82 %)

Fp.: 186-187 °C

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  berechnet 434.2028

434.2 g/mol

gefunden 434.2062

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.8 (t,  $^3\text{J}$  6.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.21 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33-1.4 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.18 (t,  $^3\text{J}$  7.1 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.18 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.89 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.61 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-3, 3'); 7.95 (d,  $^3\text{J}$  9 Hz, 1H, H-7), 8.11 (dd,  $^3\text{J}$  9 Hz,  $^4\text{J}$  2.3 Hz, 1H, H-6), 8.29 (d,  $^4\text{J}$  2.3 Hz, 1H, H-10), 9.7 (s, 1H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , 126 MHz):  $\delta$  = 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 21.96, 27.71, 28.31, 28.48, 28.73, 29.1, 31.15, 36.37 ( $\text{CH}_2$ ), 38.69 ( $\text{NCH}_3$ ), 102.39 (C-12), 115.96 (C-2, 2'), 116.27 (C-13), 119.5 (C-7), 121.12 (C-10), 125.73 (C-9), 127.83 (C-3, 3'), 128.63 (C-8), 131.44 (C-6), 137.52 (C-4), 139.87 (C-5), 156.82 (C-1), 157.77 (C-14), 173.48 (C-11)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 434 (21,  $\text{M}^+$ ), 308 (100), 276 (38), 262 (14)

IR (Nujol):  $\nu$  = 3234 (OH), 2216 (CN), 1621 (CO)

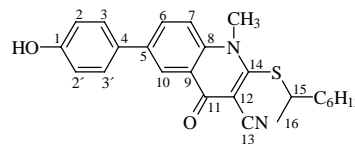
### 7.3.18.5 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 16b

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 1.1 mmol (0.6 g) 3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **15b**  
 15.7 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 1.4 mmol (0.15 ml) Anisol  
 15.7 ml Methanol  
 29 mmol (2.44 g) NaHCO<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.2)



Ausbeute: 400 mg (87 %)

Fp.: 171-172 °C

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S berechnet 420.1871  
 gefunden 420.1848

420.2 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 0.81 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2-1.28 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-16), 1.38-1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.62-3.67 (m, 1H, H-15), 4.2 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.9 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz 2H, H-3, 3'), 7.97 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 1H, H-7), 8.13 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz 1H, H-6), 8.31 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-10), 9.71 (s, 1H, OH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 13.77 (CH<sub>3</sub>), 20.71 (C-16), 21.88, 25.89, 28.29, 31.0, 36.35 (CH<sub>2</sub>), 38.78 (NCH<sub>3</sub>), 47.53 (C-15), 103.29 (C-12), 116.13 (C-2, 2'), 116.56 (C-13), 119.85 (C-7), 121.26 (C-10), 125.95 (C-9), 128.08 (C-3, 3'), 128.79 (C-8), 131.7 (C-6), 137.78 (C-4), 140.03 (C-5), 156.17 (C-1), 158.02 (C-14), 173.71 (C-11)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 420 (22, M<sup>+</sup>), 308 (100), 276 (9), 262 (26), 245 (13), 224 (7), 196 (6)

IR (Nujol): ν = 3170 (OH), 2218 (CN), 1625 (CO)

### 7.3.18.6 (R)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (R) - 16b

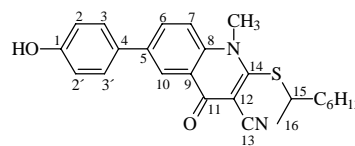
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.3.18

Ansatz: 1 mmol (0.5 g) (R)-3-Cyano-6-[4-(4-methoxybenzyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (**R**)-**15b**  
 14.3 ml 1.5%ige Trifluoressigsäure in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

1.3 mmol (0.14 ml) Anisol  
 14.3 ml Methanol  
 26.4 mmol (2.2 g) NaHCO<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.2)



Ausbeute: 390 mg (93 %)

Fp.: 165 - 166 °C

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S berechnet C 71.39 H 6.72 N 6.66 S 7.61

420.2 g/mol

gefunden C 71.67 H 6.76 N 6.62 S 7.6

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 0.8 (t <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.27 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.3 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-16), 1.39-1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.61-3.66 (m, 1H, H-15), 4.19 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.96 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 1H, H-7), 8.12 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz 1H, H-6), 8.3 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-10), 9.7 (s, 1H, OH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 13.77 (CH<sub>3</sub>), 20.71 (C-16), 21.89, 25.89, 28.29, 31.01, 36.36 (CH<sub>2</sub>), 38.79 (NCH<sub>3</sub>), 47.55 (C-15), 103.3 (C-12), 116.17 (C-2, 2'), 116.6 (C-13), 119.9 (C-7), 121.29 (C-10), 125.98 (C-9), 128.12 (C-3, 3'), 128.83 (C-8), 131.75 (C-6), 137.82 (C-4), 140.08 (C-5), 156.23 (C-1), 158.07 (C-14), 173.78 (C-11)

ESI-MS m/z (relative Intensität, %): 421 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol): ν = 3170 (OH), 2217 (CN), 1625 (CO)

[α<sub>D</sub><sup>20</sup>] (c = 1.03, CHCl<sub>3</sub>): + 6.0°

e: 12 %

## 7.4 Synthese der 6-Acyloxyphenyl-2-alkylthio-3-cyano-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane und 6-Acyloxyphenyl-2-alkylthio-3-cyano 4(1H)-chinolone

### 7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Veresterung

1 mmol des Phenols, 2 Äquivalente der Carbonsäure und 2.4 Äquivalente N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat werden in 80 ml wasser- und alkoholfreiem Methylenchlorid suspendiert, mit einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:0.5) verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird Wasser (60 ml) zugegeben und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid (3mal 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (20 ml), gesättigter Kochsalzlösung (20 ml) und Wasser (20 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt, das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten wurde, wird

zunächst durch Trockensäulenflashchromatographie (Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:0.5) und anschließend durch fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit geeigneten Elutionsmitteln gereinigt.

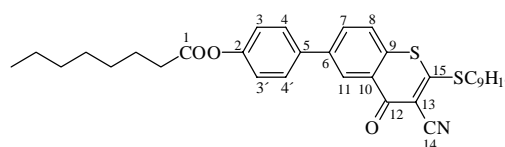
#### 7.4.1.1 3-Cyano-2-nonylthio-6-[4-(4-octanoyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.1

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**  
0.46 mmol (72  $\mu$ l) Octansäure  
0.55 mmol (233 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.02)



Ausbeute: 98 mg (74 %)

C<sub>33</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet 563.2528  
gefunden 563.2574

cr 155 (S<sub>A</sub> 145) is  
563.2 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 0.86-0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42-1.44 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81-1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.26 (t, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 7.2 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-8), 7.65 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-4, 4'), 7.85 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-7), 8.68 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-11)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.04 (CH<sub>3</sub>), 22.6, 24.89, 28.52, 28.67, 28.88, 28.97, 29.04, 29.14, 29.3, 29.66, 31.62, 31.77, 32.96, 34.38 (CH<sub>2</sub>), 106.6 (C-13), 113.59 (C-14), 122.32 (C-3, 3'), 126.13 (C-8), 126.75 (C-11), 128.15 (C-4, 4'), 129.44 (C-6), 130.96 (C-7), 133.2 (C-5), 135.98 (C-9), 141.21 (C-10), 151.16 (C-2), 167.71 (C-15), 172.12 (C-1), 174.53 (C-12)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 563 (4, M<sup>+</sup>), 437 (100), 311 (22), 279 (4), 228 (9), 200 (2), 127 (4), 57 (22)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2217 (CN), 1749 (COOR), 1619 (CO)

### 7.4.1.2 3-Cyano-6-[4-(4-citronelloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.2

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.46 mmol (200 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**

0.9 mmol (169  $\mu$ l) (*S*)-(-)-Citronellsäure

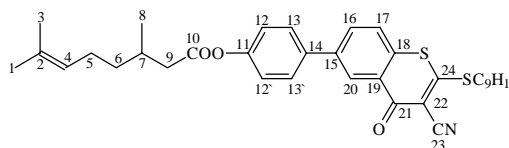
1.1 mmol (466 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 205 mg (76 %)

cr 76 S<sub>A</sub> 107 is

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{S}_2$  berechnet C 71.27 H 7.35 N 2.38 S 10.85

589.3 g/mol

gefunden C 71.13 H 7.43 N 2.34 S 10.71

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.87 (t,  $^3\text{J}$  6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (d,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H, H-8), 1.27-1.37 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (s, 3H, H-3), 1.68 (d,  $^4\text{J}$  0.8 Hz, 3H, H-1), 1.79-1.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-2.14 (m, 3H, H-7,  $\text{CH}_2$ ), 2.38 (dd,  $^2\text{J}$  14.8 Hz,  $^3\text{J}$  8 Hz, 1H, H<sub>B</sub>-9), 2.58 (dd,  $^2\text{J}$  14.8 Hz,  $^3\text{J}$  6 Hz, 1H, H<sub>A</sub>-9), 3.25 (t,  $^3\text{J}$  7.4 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 5.09-5.13 (m, 1H, H-4), 7.19 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-12, 12'), 7.59 (d,  $^3\text{J}$  8.4 Hz, 1H, H-17), 7.65 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-13, 13'), 7.85 (dd,  $^3\text{J}$  8.4 Hz,  $^4\text{J}$  2.1 Hz, 1H, H-16), 8.67 (d,  $^4\text{J}$  2.1 Hz, 1H, H-20)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.91 ( $\text{CH}_3$ ), 17.52 (C-2), 19.51 (C-8), 22.48, 25.29, 28.44, 28.56, 28.87, 29.04, 29.19, 31.67, 32.89, 36.66, 41.63 ( $\text{CH}_2$ ), 25.57 (C-1), 30.04 (C-7), 106.71 (C-22), 113.65 (C-23), 122.43 (C-12, 12'), 124.16 (C-4), 126.21 (C-17), 126.91 (C-20), 128.28 (C-13, 13'), 129.58 (C-15), 131.08 (C-16), 131.84 (C-3), 133.33 (C-14), 131.16 (C-18), 141.37 (C-19), 151.28 (C-11), 167.85 (C-24), 171.68 (C-10), 174.76 (C-21)

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 589 (12,  $\text{M}^+$ ), 438 (100) 311 (51), 279 (7), 228 (15), 200 (4), 153 (5)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2214 (CN), 1753 (COOR), 1621 (CO)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (1.03 g in 100 ml  $\text{CHCl}_3$ ): -5.9°

### 7.4.1.3 3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.3

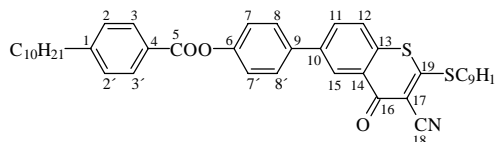
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1



Ansatz: 0.34 mmol (150 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**  
 0.69 mmol (181 mg) 4-Decylbenzoesäure  
 0.83 mmol (350 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat  
 30 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.02)



Ausbeute: 126 mg (54 %)

cr 112 S<sub>C</sub> 188 is

C<sub>42</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 73.98 H 7.54 N 2.05 S 9.38

681.3 g/mol

gefunden C 73.83 H 7.64 N 2.1 S 9.22

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.35 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81-1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ph-CH<sub>2</sub>), 3.26 (t, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 7.3-7.34 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.88 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.7 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 14.05, 14.07 (CH<sub>3</sub>), 22.62, 22.65, 28.61, 28.7, 28.88, 29.16, 29.24, 29.29, 29.32, 29.44, 29.51, 29.57, 31.1, 31.8, 31.88, 33.06, 36.09 (CH<sub>2</sub>), 106.85 (C-17), 113.6 (C-18), 122.52 (C-7, 7'), 126.12 (C-12), 126.73 (C-4), 126.93 (C-15), 128.26 (C-8, 8'), 128.7 (C-2, 2'), 129.57 (C-10), 130.28 (C-3, 3'), 131.04 (C-11), 133.25 (C-9), 136.14 (C-13), 141.37 (C-14), 149.6 (C-1), 151.5 (C-6), 165.08 (C-5), 167.55 (C-19), 174.62 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 681 (4, M<sup>+</sup>), 437 (2), 310 (4), 245 (100), 227 (3)

IR (Nujol): ν = 2215 (CN), 1741 (COOR), 1617 (CO)

#### 7.4.1.4 3-Cyano-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **12.4**

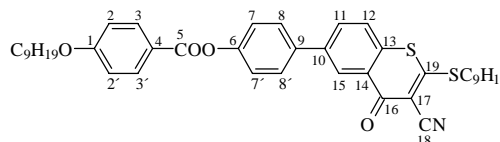
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**  
 0.46 mmol (121 mg) 4-Nonyloxybenzoesäure  
 0.55 mmol (233 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 72 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 107 mg (69 %)

cr 101 S<sub>C</sub> 204 isC<sub>41</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 72.01 H 7.23 N 2.05 S 9.36

683.3 g/mol

gefunden C 72.07 H 7.33 N 1.93 S 9.12

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.86-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.36 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.26 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-2,2'), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-12), 7.69 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.88 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.7 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.95 (CH<sub>3</sub>), 22.52, 22.54, 25.87, 28.49, 28.6, 28.9, 29.0, 29.07, 29.13, 29.23, 29.26, 29.4, 31.71, 31.76, 32.93 (CH<sub>2</sub>), 68.35 (OCH<sub>2</sub>), 106.77 (C-17), 113.67 (C-18), 114.42 (C-2, 2'), 121.33 (C-4), 122.63 (C-7, 7'), 126.2 (C-12), 126.94 (C-15), 128.29 (C-8, 8'), 129.6 (C-10), 131.11 (C-11), 132.4 (C-3, 3'), 133.3 (C-9), 136.09 (C-13), 141.46 (C-14), 151.66 (C-6), 163.83 (C-1), 164.91 (C-5), 167.76 (C-19), 174.77 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 683 (1, M<sup>+</sup>), 397 (7), 286 (10), 247 (100), 121 (65), 71 (60), 57 (54)

IR (Nujol): ν = 2213 (CN), 1738 (COOR), 1620 (CO)

#### 7.4.1.5 3-Cyano-6-{4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy}-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.5

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**

0.46 mmol (166 mg) 4-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-butan-säure

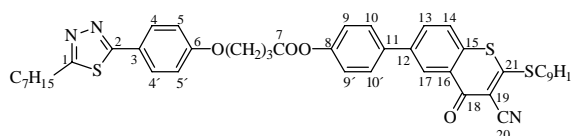
0.55 mmol (233 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 131 mg (73 %)

cr 110 S<sub>C</sub> 204 is

$C_{44}H_{51}N_3O_4S_3$  berechnet C 67.28 H 6.59 N 5.38 S 12.28 781.3 g/mol  
 gefunden C 67.48 H 6.44 N 5.2 S 11.99

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.85-0.88 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.26-1.45 (m, 18H,  $CH_2$ ), 1.47-1.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.78-1.87 (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.24-2.3 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.82 (t,  $^3J$  7.2 Hz, 2H, TDZ- $CH_2$ ), 3.09 (t,  $^3J$  7.7 Hz, 2H,  $CH_2COO$ ), 3.25 (t,  $^3J$  7.4 Hz, 2H,  $SCH_2$ ), 4.15 (t,  $^3J$  6 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 6.97 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.21 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.59 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 1H, H-14), 7.65 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.84-7.87 (m, 3H, H-13, 4, 4'), 8.68 (d,  $^4J$  2 Hz, 1H, H-17)

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 126 MHz):  $\delta$  = 14.01, 14.05 ( $CH_3$ ), 22.56, 22.61, 24.95, 28.6, 28.68, 28.85, 28.95, 28.98, 29.14, 29.3, 30.04, 30.18, 30.91, 31.61, 31.79, 33.04 ( $CH_2$ ), 66.8 ( $OCH_2$ ), 106.81 (C-19), 113.57 (C-20), 114.98 (C-5, 5'), 122.26 (C-9, 9'), 123.93 (C-3), 126.11 (C-14), 129.92 (C-17), 128.24 (C-10, 10'), 129.37 (C-4, 4'), 129.55 (C-12), 130.98 (C-13), 133.3 (C-11), 136.24 (C-15), 141.22 (C-16), 151.02 (C-8), 160.87 (C-6), 167.57 (C-2), 167.97 (C-1), 169.63 (C-21), 171.43 (C-7), 174.58 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 781 (4,  $M^+$ ), 437 (100), 345 (22), 311 (63), 279 (12), 228 (34), 200 (12)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2214 (CN), 1749 (COOR), 1618 (CO)

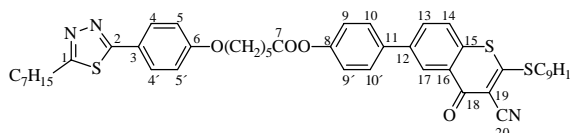
#### 7.4.1.6 3-Cyano-6-{6-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]hexanoyloxy}-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.6

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.18 mmol (80 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**  
 0.37 mmol (143 mg) 6-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-hexansäure  
 0.44 mmol (186 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 15 ml wasser- und alkoholfreies  $CH_2Cl_2$   
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 72 mg (49 %)

cr 97  $S_C$  173 is

$C_{46}H_{55}N_3O_4S_3$  berechnet C 68.21 H 6.85 N 5.19 S 11.85  
 gefunden C 68.35 H 6.9 N 5.0 S 11.55

809.3 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.85-0.88 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.26-1.43 (m, 20H,  $CH_2$ ), 1.47-1.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.78-1.91 (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.63 (t,  $^3J$  7.3 Hz, 2H, TDZ- $CH_2$ ), 3.1 (t,  $^3J$  7.7 Hz, 2H,  $CH_2COO$ ), 3.26 (t,  $^3J$  7.3 Hz, 2H,  $SCH_2$ ), 4.05 (t,  $^3J$  6.3 Hz,

2H, OCH<sub>2</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-14), 7.65 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.84-7.87 (m, 3H, H-13, 4, 4'), 8.68 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 14.01, 14.05 (CH<sub>3</sub>), 22.54, 22.6, 24.57, 25.56, 28.52, 28.66, 28.78, 28.83, 28.92, 28.96, 29.14, 29.29, 30.03, 30.14, 31.59, 31.76, 32.93, 34.21 (CH<sub>2</sub>), 67.75 (OCH<sub>2</sub>), 106.54 (C-19), 113.6 (C-20), 114.9 (C-5, 5'), 122.28 (C-9, 9'), 122.75 (C-3), 126.12 (C-14), 126.82 (C-17), 128.2 (C-10, 10'), 129.34 (C-4, 4'), 129.45 (C-12), 130.97 (C-13), 133.21 (C-11), 136.11 (C-15), 141.18 (C-16), 151.02 (C-8), 161.18 (C-6), 167.74 (C-2), 168.3 (C-1), 169.5 (C-21), 171.85 (C-7), 174.57 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 809 (12, M<sup>+</sup>), 738 (21), 682 (6), 437 (50), 373 (51), 311 (40), 228 (29)

IR (Nujol): ν = 2211 (CN), 1765 (COOR), 1620 (CO)

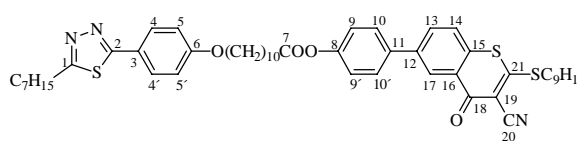
#### 7.4.1.7 3-Cyano-6-{11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy}-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 12.7

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.18 mmol (80 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-nonylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11a**  
 0.37 mmol (169 mg) 11-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-undecansäure  
 0.44 mmol (186 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 15 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 24 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 107 mg (66 %)

cr 115 (S<sub>C</sub> 112) is

C<sub>51</sub>H<sub>65</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> berechnet C 69.59 H 7.45 N 4.78 S 10.91

879.4 g/mol

gefunden C 69.57 H 7.5 N 4.63 S 10.64

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.85-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.5 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.87 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J 7.6 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.08 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.25 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.58 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, H-14), 7.65 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.81-7.85 (m, 3H, H-13, 4, 4'), 8.67 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 14.04, 14.08 (CH<sub>3</sub>), 22.58, 22.16, 24.86, 25.95, 28.53, 28.68, 28.85, 28.99, 29.01, 29.1, 29.16, 29.29, 29.31, 29.4, 30.05, 30.15, 31.6,

31.79, 32.94, 34.36 (CH<sub>2</sub>), 68.2 (OCH<sub>2</sub>), 106.59 (C-19), 113.62 (C-20), 114.93 (C-5, 5'), 122.32 (C-9, 9'), 122.48 (C-3), 126.11 (C-14), 126.89 (C-17), 128.21 (C-10, 10'), 129.35 (C-4, 4'), 129.48 (C-12), 130.99 (C-13), 133.21 (C-11), 136.09 (C-15), 141.25 (C-16), 151.11 (C-8), 161.41 (C-6), 167.72 (C-1,C-2), 169.7 (C-21), 172.17 (C-7), 174.61 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 879 (1, M<sup>+</sup>), 443 (55), 437 (100), 414 (12), 311 (50), 276 (20), 228 (26), 200 (10)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2224 (CN), 1751 (COOR), 1619 (CO)

#### 7.4.1.8 3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.1

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**

0.47 mmol (124 mg) 4-Decylbenzoesäure

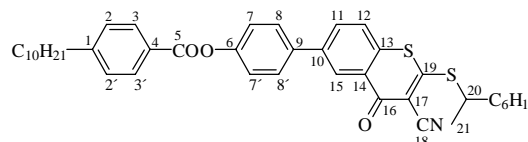
0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 66 mg (42 %)

cr 78 S<sub>C</sub> 125 is

C<sub>41</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 73.73 H 7.39 N 2.09 S 9.58

667.3 g/mol

gefunden C 73.71 H 7.49 N 2.13 S 9.42

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 0.85-0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.31 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.63-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7-1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, 2H, ph-CH<sub>2</sub>), 3.81-3.85 (m, 1H, H-20), 7.3-7.34 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 14.0, 14.07 (CH<sub>3</sub>), 21.45 (C-21), 22.52, 22.64, 26.81, 28.89, 29.22, 29.28, 29.43, 29.52, 31.09, 31.56, 31.87, 36.08, 36.76 (CH<sub>2</sub>), 44.65 (C-20), 108.5 (C-17), 113.69 (C-18), 122.53 (C-7, 7'), 126.09 (C-12), 126.68 (C-4), 126.94 (C-15), 128.26 (C-8, 8'), 128.69 (C-2, 2'), 129.66 (C-10), 130.29 (C-3, 3'), 131.13 (C-11), 133.66 (C-9); 136.17 (C-13), 141.35 (C-14), 149.59 (C-1), 151.46 (C-6), 165.09 (C-5), 166.35 (C-19), 174.94 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 667 (2, M<sup>+</sup>), 422 (1), 310 (8), 245 (100), 227 (4)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2209 (CN), 1738 (COOR), 1623 (CO)

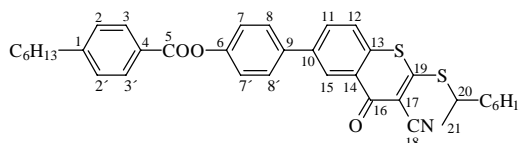
### 7.4.1.9 3-Cyano-6-[4-(4-hexylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.2

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.47 mmol (97 mg) 4-Hexylbenzoesäure  
 0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether (10:0.1)



Ausbeute: 92 mg (64 %)

cr 99 S<sub>C</sub> 108 N 112 is

C<sub>37</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 72.64 H 6.76 N 2.29 S 10.46

611.2 g/mol

gefunden C 72.61 H 6.82 N 2.15 S 10.21

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.87-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.39 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, H-21), 1.62-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ar-CH<sub>2</sub>), 3.81-3.86 (m, 1H, H-20), 7.3-7.35 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 14 (CH<sub>3</sub>), 21.45 (C-21), 22.53, 26.81, 28.88, 31.04, 31.56, 31.62, 36.08, 36.76 (CH<sub>2</sub>), 44.65 (C-20), 108.42 (C-17), 113.69 (C-18), 122.53 (C-7, 7'), 126.09 (C-12), 126.7 (C-4), 126.96 (C-15), 128.28 (C-8, 8'), 128.69 (C-2, 2'), 129.67 (C-10), 130.29 (C-3, 3'), 131.13 (C-11), 133.66 (C-9), 136.17 (C-13), 141.37 (C-14), 149.59 (C-1), 151.46 (C-6), 165.09 (C-5), 166.33 (C-19), 174.94 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 611 (6, M<sup>+</sup>), 311 (4), 189 (100)

IR (Nujol): ν = 2213 (CN), 1730 (COOR), 1622 (CO)

### 7.4.1.10 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-6-[4-(4-pentylbenzoyloxy)phenyl]-1-benzothiopyran 13.3

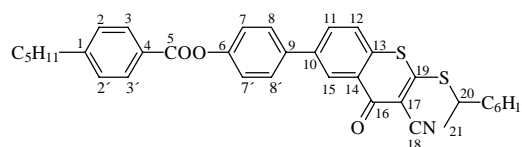
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.21 mmol (88 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.42 mmol (80 mg) 4-Pentylbenzoesäure

0.5 mmol (211 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-  
methyl-p-toluolsulfonat  
20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 88 mg (71 %)

cr 106 S<sub>C</sub> 111 N 120 is

C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 72.34 H 6.58 N 2.34 S 10.71 597.2 g/mol

gefunden C 72.53 H 6.82 N 2.31 S 10.49

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.88 (2t, ü, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.39 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.61-1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ph-CH<sub>2</sub>), 3.78-3.87 (m, 1H, H-20), 7.3-7.35 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 1H, H-12), 7.71 (d <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 13.95, 14.0 (CH<sub>3</sub>), 21.46 (C-21), 22.47, 22.53, 26.83, 28.91, 30.76, 31.40, 31.58, 36.05, 36.8 (CH<sub>2</sub>), 44.73 (C-20), 108.6 (C-17), 113.67 (C-18), 122.53 (C-7, 7'), 126.07 (C-12), 126.74 (C-4), 127.01 (C-15), 128.28 (C-8, 8'), 128.7 (C-2, 2'), 129.72 (C-10), 130.29 (C-3, 3'), 131.14 (C-11), 133.69 (C-9), 136.2 (C-13), 141.41 (C-14), 149.59 (C-1), 151.5 (C-6), 165.09 (C-5), 166.23 (C-19), 174.97 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 597 (9, M<sup>+</sup>), 423 (1), 310 (8), 227 (4), 175 (100)

IR (Nujol): ν = 2213 (CN), 1743 (COOR), 1622 (CO)

#### 7.4.1.11 3-Cyano-6-[4-(4-butylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.4

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**

0.47 mmol (84 mg) 4-Butylbenzoesäure

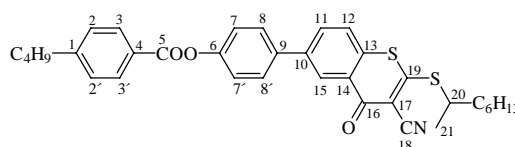
0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-  
methyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether (10:0.1)



Ausbeute: 100 mg (80 %) cr 95 (S<sub>C</sub> 86) N 101 is  
 C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 72.02 H 6.39 N 2.4 S 10.96 583.2 g/mol  
gefunden C 71.82 H 6.65 N 2.22 S 10.71

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.41 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, H-21), 1.61-1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.7 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ar-CH<sub>2</sub>), 3.8-3.86 (m, 1H, H-20), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.1 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.74, 13.88 (CH<sub>3</sub>), 21.35 (C-21), 22.19, 22.34, 22.42, 26.31, 26.73, 27.83, 28.82, 29.58, 31.42, 31.49, 33.14, 34.09, 35.69, 36.71 (CH<sub>2</sub>), 44.62 (C-20), 108.51 (C-17), 113.74 (C-18), 122.6 (C-7, 7'), 126.17 (C-12), 126.8 (C-4), 127.04 (C-15), 128.35 (C-8, 8'), 128.78 (C-2, 2'), 129.77 (C-10), 130.37 (C-3, 3'), 131.23 (C-11), 133.76 (C-9), 136.27 (C-13), 141.48 (C-14), 149.67 (C-1), 151.6 (C-6), 165.23 (C-5), 166.46 (C-19), 175.11 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 583 (27, M<sup>+</sup>), 472 (3), 310 (7), 227 (6), 199 (1), 161 (100), 133 (2)

IR (Nujol): ν = 2211 (CN), 1731 (COOR), 1622 (CO)

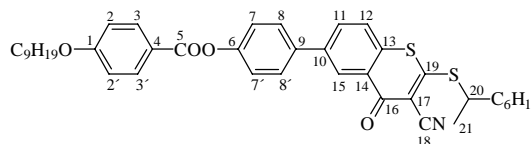
#### 7.4.1.12 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.5

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.47 mmol (125 mg) 4-Nonyloxybenzoesäure  
 0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 120 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 107 mg (68 %) cr 90 S<sub>C</sub> 151 is

C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 71.72 H 7.08 N 2.09 S 9.57 669.3 g/mol  
gefunden C 72.04 H 7.1 N 2.12 S 9.36

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.37 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.67-1.86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.78-3.86 (m, 1H, H-20), 4.03 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz,



2H, H-2, 2'), 7.31 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 1H, H-12), 7.69 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.88 (dd,  $^3J$  8.4 Hz,  $^4J$  2.1 Hz, 1H, H-11), 8.13 (d,  $^3J$  9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.69 (d,  $^4J$  2.1 Hz, 1H, H-15)

$^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta$  = 13.88, 13.94 (CH<sub>3</sub>) 21.35 (C-21), 22.41, 22.53, 25.85, 26.72, 27.83, 28.81, 28.98, 29.12, 29.24, 29.39, 31.41, 31.48, 31.75, 36.69 (CH<sub>2</sub>), 44.59 (C-20), 68.34 (OCH<sub>2</sub>), 108.53 (C-17), 113.77 (C-18), 114.42 (C-2, 2'), 121.33 (C-4), 122.66 (C-7, 7'), 126.16 (C-12), 127.07 (C-15), 128.35 (C-8, 8'), 129.78 (C-10), 131.25 (C-11), 132.43 (C-3, 3'), 133.74 (C-9), 136.19 (C-13), 141.54 (C-14), 151.68 (C-6), 163.85 (C-1), 164.96 (C-5), 166.47 (C-19), 175.15 (C-16)

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität, %): 670 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2210 (CN), 1723 (COOR), 1626 (CO)

#### 7.4.1.13 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo--6-[4-(4-pentyloxybenzoyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran 13.6

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.14 mmol (60 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**

0.28 mmol (59 mg) 4-Pentyloxybenzoesäure

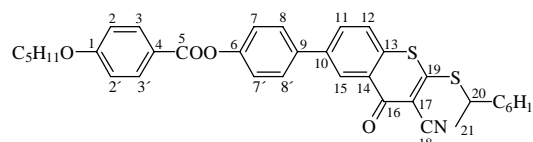
0.34 mmol (144 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 72 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 57 mg (65 %)

cr 120 S<sub>C</sub> 126 S<sub>A</sub> 133 N 143 is

C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 70.45 H 6.41 N 2.28 S 10.43 613.2 g/mol

gefunden C 70.74 H 6.63 N 2.16 S 10.35

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $^3J$  7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.51 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d,  $^3J$  6.7 Hz, 3H, H-21), 1.7-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.81-3.85 (m, 1H, H-20), 4.04 (t,  $^3J$  6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.33 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd,  $^3J$  8.3 Hz,  $^4J$  2.1 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d,  $^4J$  2.1 Hz, 1H, H-15)

$^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.85, 13.89 (CH<sub>3</sub>), 21.37 (C-21), 22.31, 22.43, 26.77, 28.03, 28.69, 28.83, 31.5, 36.71 (CH<sub>2</sub>), 44.64 (C-20), 68.34 (OCH<sub>2</sub>), 108.56 (C-17), 113.75 (C-18), 114.42 (C-2, 2'), 121.35 (C-4), 122.65 (C-7, 7'), 126.16 (C-12), 127.06 (C-15), 128.33 (C-8, 8'), 129.78 (C-10), 131.23 (C-11), 132.41

(C-3, 3'), 133.74 (C-9), 136.18 (C-13), 141.53 (C-14), 151.68 (C-6), 163.83 (C-1), 164.92 (C-5), 166.41 (C-19), 175.12 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 613 (4, M<sup>+</sup>), 311 (2), 261 (5), 227 (2), 191 (100), 121 (24)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2214 (CN), 1725 (COOR), 1623 (CO)

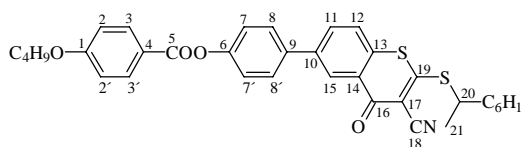
#### 7.4.1.14 3-Cyano-6-[4-(4-butyloxybenzyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.7

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.47 mmol (92 mg) 4-Butyloxybenzoesäure  
 0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.05)



Ausbeute: 104 mg (74 %)

cr (N 145) 147 is

C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 70.12 H 6.22 N 2.34 S 10.67 599.2 g/mol

gefunden C 70.32 H 6.26 N 2.29 S 10.6

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.37 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.69-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.8-3.85 (m, 1H, H-20), 4.05 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.66, 13.88 (CH<sub>3</sub>), 19.06, 22.41, 26.72, 28.81, 31.03, 31.48, 36.7 (CH<sub>2</sub>), 21.35 (C-21), 44.62 (C-20), 68.02 (OCH<sub>2</sub>), 108.57 (C-17), 113.77 (C-18), 114.43 (C-2, 2'), 121.36 (C-4), 122.67 (C-7, 7'), 126.16 (C-12), 127.09 (C-15), 128.35 (C-8, 8'), 129.8 (C-10), 131.25 (C-11), 132.44 (C-3, 3'), 133.76 (C-9), 136.21 (C-13), 141.56 (C-14), 151.69 (C-6), 163.86 (C-1), 164.97 (C-5), 166.46 (C-19), 175.17 (C-16)

ESI-MS m/z (relative Intensität, %): 600 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2212 (CN), 1723 (COOR), 1626 (CO)

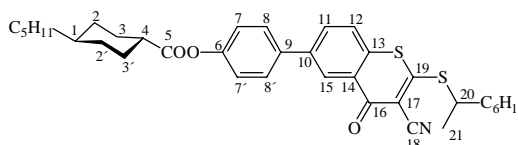
#### 7.4.1.15 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexylcarbonyloxy)phenyl]-4H-1-benzothiopyran 13.8

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.21 mmol (90 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.42 mmol (84 mg) 4-Pentylcyclohexancarbonsäure  
 0.51 mmol (215 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 106 mg (83 %)

cr 100 (S<sub>C</sub> 91) S<sub>A</sub> 152 is

C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 71.61 H 7.52 N 2.32 S 10.61 603.3 g/mol

gefunden C 71.94 H 7.64 N 2.26 S 10.39

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.86-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.92-1.03 (m, 2H, H<sub>ax</sub>-2,2'), 1.17-1.37 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.61 (m, 6H, H-1, H<sub>ax</sub>-3,3', CH<sub>2</sub>), 1.7-1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.88 (m, 2H, H<sub>eq</sub>-2,2'), 2.12-2.15 (m, 2H, H<sub>eq</sub>-3,3'), 2.45-2.51 (m, 1H, H-4), 3.79-3.84 (m, 1H, H-20), 7.18 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, „H, H-7, 7'), 7.58 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 1H, H-12), 7.65 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.86 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, H-11), 8.68 (d, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.86, 13.92 (CH<sub>3</sub>), 21.35 (C-21), 22.41, 22.54, 26.4, 26.72, 28.81, 28.94, 31.49, 32.05, 32.19, 36.73, 37.07 (CH<sub>2</sub>), 36.87 (C-1), 43.64 (C-4), 44.7 (C-7), 108.74 (C-17), 113.72 (C-18), 122.42 (C-7, 7'), 126.14 (C-12), 127.09 (C-15), 128.29 (C-8, 8'), 129.83 (C-10), 131.22 (C-11), 133.78 (C-9), 136.16 (C-13), 141.54 (C-14), 151.52 (C-6), 166.36 (C-19), 174.71 (C-5), 175.64 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 603 (8, M<sup>+</sup>), 492 (2), 423 (100), 311 (96), 228 (11), 228 (3), 181 (5), 153 (16), 83 (30), 69 (17)

IR (Nujol): ν = 2210 (CN), 1752 (COOR), 1618 (CO)

#### 7.4.1.16 3-Cyano-6-{4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy}-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.9

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**

0.47 mmol (171 mg) 4-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-butansäure

0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat

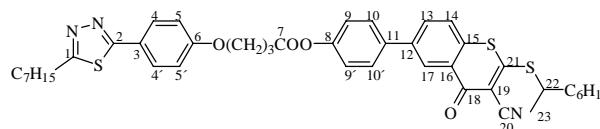
20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform/Petrolether

(10:0.1)



Ausbeute: 141 mg (78 %)

cr 101 S<sub>C</sub> 153 S<sub>A</sub> 159 is

C<sub>43</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> berechnet C 67.25 H 6.44 N 5.47 S 12.51

767.3 g/mol

gefunden C 67.33 H 6.3 N 5.31 S 12.23

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.85-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.37 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-23), 1.7-1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.24-2.3 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>J 7.2 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.09 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.8-3.84 (m, 1H, H-22), 4.15 (t, <sup>3</sup>J 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-14), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.85-7.88 (m, 3H, H-13, 4,4'), 8.68 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.87, 13.89 (CH<sub>3</sub>), 21.34 (C-23), 22.41, 22.45, 24.37, 26.71, 28.75, 28.8, 28.84, 29.94, 30.06, 30.81, 31.47, 31.51, 36.68 (CH<sub>2</sub>), 44.6 (C-22), 66.77 (OCH<sub>2</sub>), 108.45 (C-19), 113.71 (C-20), 115.03 (C-5, 5'), 122.33 (C-9, 9'), 123.26 (C-3), 126.16 (C-14), 127.02 (C-17), 128.33 (C-10, 10'), 129.47 (C-4, 4'), 129.74 (C-12), 131.17 (C-13), 133.79 (C-11), 136.37 (C-15), 141.33 (C-16), 151.12 (C-8), 161.03 (C-6), 166.49 (C-2), 168.16 (C-1), 169.85 (C-21), 171.6 (C-7), 175.07 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 767 (0.2, M<sup>+</sup>), 423 (10), 345 (2), 311 (32), 228 (10)

IR (Nujol): ν = 2214 (CN), 1752 (COOR), 1618 (CO)

#### 7.4.1.17 3-Cyano-6-{11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy}-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran 13.10

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**

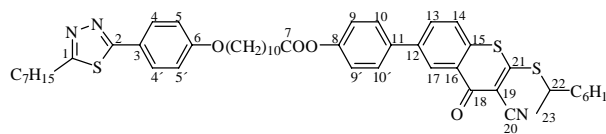
0.47 mmol (218 mg) 11-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-undecansäure

0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat

20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 175 mg (86 %)

Fp.: 94 °C

C<sub>50</sub>H<sub>63</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> berechnet C 69.33 H 7.34 N 4.85 S 11.09

865.4 g/mol

gefunden C 69.14 H 7.35 N 4.71 S 10.83

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.85-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28-1.6 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-23), 1.71-1.84 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.09 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H CH<sub>2</sub>COO), 3.8-3.84 (m, 1H, H-22), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.58 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, H-14), 7.65 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.83-7.86 (m, 3H, H-13, 4, 4'), 8.68 (d, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ = 13.3 (CH<sub>3</sub>), 21.46 (C-23), 22.52, 22.56, 24.89, 25.98, 26.82, 28.86, 28.91, 28.95, 29.04, 29.14, 29.17, 29.29, 29.42, 30.05, 30.18, 31.57, 31.62, 34.4, 36.79 (CH<sub>2</sub>), 44.72 (C-22), 68.22 (OCH<sub>2</sub>), 108.58 (C-19), 113.65 (C-20), 114.95 (C-5, 5'), 122.33 (C-9, 9'), 122.87 (C-3), 126.05 (C-14), 126.98 (C-17), 128.22 (C-10,10'), 129.28 (C-4, 4'), 129.7 (C-12), 131.09 (C-13), 133.69 (C-11), 136.14 (C-15), 141.33 (C-16), 151.18 (C-8), 161.29 (C-6), 166.24 (C-2), 168.11 (C-1), 169.47 (C-21), 172.11 (C-7), 174.94 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 865 (0.1, M<sup>+</sup>), 443 (9), 423 (33), 373 (10), 311 (100), 228 (24), 200 (7)

IR (Nujol): ν = 2212 (CN), 1747 (COOR), 1621 (CO)

#### 7.4.1.18 (R)-3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (R) - 13.1

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) (R)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**R**)-**11b**

0.47 mmol (124 mg) 4-Decylbenzoesäure

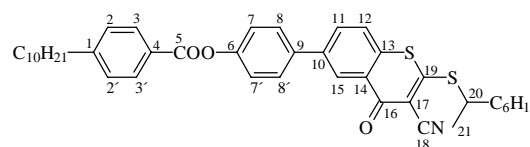
0.57 mmol (240 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 56 mg (36 %)

cr 78 S<sub>C</sub> 125 isC<sub>41</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 73.73 H 7.41 N 2.09 S 9.58

667.3 g/mol

gefunden C 73.55 H 7.29 N 2.02 S 9.35

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.85-0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.31 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 7.1 Hz, 3H, H-21), 1.6-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ar-CH<sub>2</sub>), 3.81-3.85 (m, 1H, H-20), 7.3-7.34 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d, <sup>4</sup>J 2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.9, 13.97 (CH<sub>3</sub>), 21.38 (C-21), 22.44, 22.57, 26.75, 28.83, 29.15, 29.21, 29.35, 29.46, 29.5, 31.02, 31.51, 31.8, 36.03, 36.72 (CH<sub>2</sub>), 44.65 (C-20), 108.62 (C-17), 113.75 (C-18), 122.63 (C-7 7'), 126.15 (C-12), 126.8 (C-4), 127.13 (C-15), 128.39 (C-8, 8'), 128.79 (C-2, 2'), 129.82 (C-10), 130.39 (C-3, 3'), 131.25 (C-11), 133.78 (C-9), 136.32 (C-13), 141.54 (C-14), 149.74 (C-1), 151.62 (C-6), 165.27 (C-5), 166.42 (C-19), 175.15 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 667 (3, M<sup>+</sup>), 311 (2), 245 (100)

IR (Nujol): ν = 2211 (CN), 1736 (COOR), 1623 (CO)

[α<sub>D</sub><sup>20</sup>] (c = 1.01, CHCl<sub>3</sub>): + 4.46°

#### 7.4.1.19 (R)-3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-6-[4-(4-pentyloxybenzoyloxy)-phenyl]-4H-1-benzothiopyran (R) - 13.6

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.71 mmol (300 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**R**)-**11b**

1.42 mmol (295 mg) 4-Pentyloxybenzoesäure

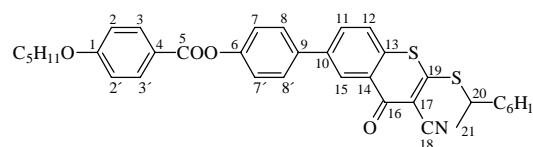
1.03 mmol (435 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 72 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 349 mg (80 %)

cr 125 S<sub>C</sub>\* 133 N\* 143 isC<sub>36</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 70.45 H 6.41 N 2.28 S 10.43 613.2 g/mol

gefunden C 70.71 H 6.43 N 2.27 S 10.34

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.52 (m 15H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.7-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.81-3.85 (m, 1H, H-20), 4.04 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.6 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 1H, H-12), 7.7 (d,

$^3\text{J}$  8.5 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.89 (dd,  $^3\text{J}$  8.3 Hz,  $^4\text{J}$  2 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d,  $^3\text{J}$  9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.71 (d,  $^4\text{J}$  2 Hz, 1H, H-15)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.86, 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.34 (C-21), 22.30, 22.42, 26.71, 28.0, 28.66, 28.81, 31.48, 36.65 ( $\text{CH}_2$ ), 44.51 (C-20), 68.29 ( $\text{OCH}_2$ ), 108.28 (C-17), 113.8 (C-18), 114.39 (C-2, 2'), 121.28 (C-4), 122.66 (C-7, 7'), 126.16 (C-12), 127.04 (C-15), 128.35 (C-8, 8'), 129.72 (C-10), 131.25 (C-11), 132.43 (C-3, 3'), 133.7 (C-9), 136.18 (C-13), 141.5 (C-14), 151.63 (C-6), 163.82 (C-1), 164.97 (C-5), 166.63 (C-19), 175.15 (C-16)

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 613 (2,  $\text{M}^+$ ), 423 (1), 191 (100), 121 (52)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2213 (CN), 1725 (COOR), 1622 (CO)

$[\alpha_D^{20}]$  ( $c$  = 1.01,  $\text{CHCl}_3$ ): + 2.64°

#### 7.4.1.20 3-Cyano-6-[4-(4-citronelloxy)phenyl]-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.1

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.46 mmol (200 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **16a**

0.92 mmol (157 mg) (*S*)-(-)-Citronellsäure

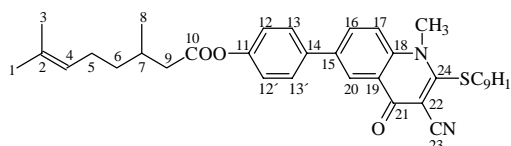
1.11 mmol (469 mg) *N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-*p*-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 120 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.05)



Ausbeute: 233 mg (86 %)

Fp.: 150 °C

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  berechnet C 73.68 H 7.91 N 4.78 S 5.45 586.3 g/mol

gefunden C 73.55 H 7.87 N 4.71 S 5.5

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.84 (t,  $^3\text{J}$  6.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (d,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H, H-8), 1.22-1.5 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (s, 3H, H-3), 1.69-1.73 (m, 5H, H-1,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-2.14 (m, 3H, H-7,  $\text{CH}_2$ ), 2.38 (dd,  $^2\text{J}$  14.8 Hz,  $^3\text{J}$  8 Hz, 1H,  $\text{H}_B$ -9), 2.58 (dd,  $^2\text{J}$  14.8 Hz,  $^3\text{J}$  6 Hz, 1H,  $\text{H}_A$ -9), 3.21 (t,  $^3\text{J}$  7.4 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.2 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 5.1-5.13 (m, 1H, H-4), 7.18 (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-12, 12'), 7.63-7.68 (m, 3H, H-17,13,13'), 7.95 (dd,  $^3\text{J}$  8.8 Hz,  $^4\text{J}$  2.2 Hz, 1H, H-16), 8.6 (d,  $^4\text{J}$  2.2 Hz, 1H, H-20)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.89 ( $\text{CH}_3$ ), 17.53 (C-3), 19.52 (C-8), 22.47, 25.3, 28.47, 28.88, 29.01, 29.22, 29.7, 31.65, 36.67, 37.63, 41.65 ( $\text{CH}_2$ ), 25.57 (C-1), 30.07 (C-7), 38.08 ( $\text{NCH}_3$ ), 103.96 (C-22), 115.8 (C-23), 117.98 (C-17), 122.34 (C-12, 12'), 124.18 (C-4), 124.43 (C-20), 126.35 (C-19), 128.21 (C-13, 13'),

131.83 (C-2), 132.45 (C-16), 136.13 (C-18), 137.89 (C-14), 140.57 (C-15);  
151.04 (C-11), 157.93 (C-24), 171.72 (C-10), 174.31 (C-21)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 586 (17, M<sup>+</sup>), 434 (70), 335 (9), 308 (100), 276 (24),  
224 (4)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2216 (CN), 1744 (COOR), 1628 (CO)

$[\alpha]_D^{20}$  (c = 1.05, CHCl<sub>3</sub>): - 4.94°

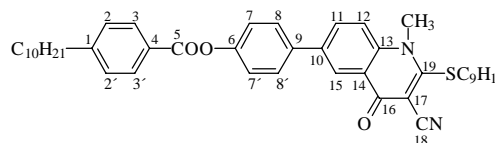
#### 7.4.1.21 3-Cyano-1-methyl-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.2

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **16a**  
0.46 mmol (121 mg) 4-Decylbenzoesäure  
0.55 mmol (234 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 83 mg (53 %)

cr 133 S<sub>C</sub> 162 S<sub>A</sub> 205 is

C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S berechnet C 76.06 H 8.02 N 4.13 S 4.71 678.4 g/mol

gefunden C 75.9 H 7.99 N 4.17 S 4.8

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.83-0.88 (m, 6H CH<sub>3</sub>), 1.23-1.39 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.6-1.74 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ar-CH<sub>2</sub>), 3.22 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-12), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.99 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H-2, 2'), 8.63 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.93, 13.97 (CH<sub>3</sub>), 22.49, 22.55, 28.49, 28.9, 29.03, 29.14, 29.19, 29.23, 29.34, 29.44, 29.47, 29.72, 31.02, 31.66, 31.78, 36.0, 37.63 (CH<sub>2</sub>), 38.16 (NCH<sub>3</sub>), 103.89 (C-17), 115.85 (C-18), 118.04 (C-12), 122.49 (C-7, 7'), 124.37 (C-15), 126.3 (C-14), 126.77 (C-4), 128.24 (C-8, 8'), 128.75 (C-2, 2'), 130.37 (C-3, 3'), 132.5 (C-11), 136.12 (C-13), 137.88 (C-9), 140.53 (C-10), 149.66 (C-1), 151.29 (C-6), 157.88 (C-19), 165.27 (C-5), 174.29 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 678 (7, M<sup>+</sup>), 433 (4), 307 (9), 245 (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2217 (CN), 1725 (COOR), 1627 (CO)



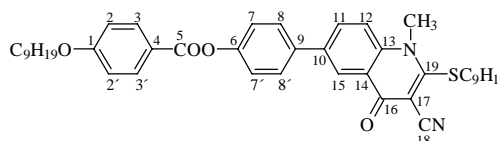
#### 7.4.1.22 3-Cyano-1-methyl-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.3

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **16a**  
 0.46 mmol (122 mg) 4-Nonyloxybenzoesäure  
 0.55 mmol (234 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 121 mg (77 %)

cr 112 S<sub>C</sub> 208 S<sub>A</sub> 216 is

C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S berechnet C 74.07 H 7.7 N 4.11 S 4.69 680.4 g/mol

gefunden C 74.33 H 7.78 N 4.14 S 4.68

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.83-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.5 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.21 (<sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-12), 7.71 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.98 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>H 2.4 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.62 (d, <sup>4</sup>J 2.4 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.91, 13.94 (CH<sub>3</sub>), 22.48, 22.52, 25.86, 28.49, 28.9, 28.99, 29.02, 29.12, 29.23, 29.39, 29.72, 31.66, 31.74, 37.67 (CH<sub>2</sub>), 38.2 (NCH<sub>3</sub>), 68.33 (OCH<sub>2</sub>), 103.9 (C-17), 114.39 (C-2, 2'), 115.83 (C-18), 118.05 (C-12), 121.37 (C-4), 122.51 (C-7,7'), 124.34 (C-15), 126.32 (C-14), 128.2 (C-8, 8'), 132.37 (C-3, 3'), 132.48 (C-11), 136.0 (C-13), 137.91 (C-9), 140.54 (C-10), 151.39 (C-6), 157.89 (C-19), 163.78 (C-1), 164.92 (C-5), 174.27 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 680 (3, M<sup>+</sup>), 433 (3), 307 (11), 276 (3), 247 (100), 121 (68), 93 (8)

IR (Nujol): ν = 2217 (CN), 1722 (COOR), 1626 (CO)

#### 7.4.1.23 3-Cyano-6-{4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy}-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.4

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **16a**

0.46 mmol (167 mg) 4-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-butansäure

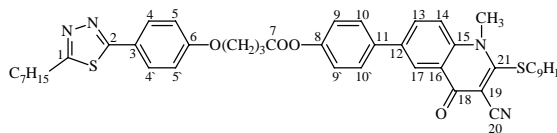
0.55 mmol (234 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 140 mg (78 %)

cr 130 S<sub>C</sub> 186 S<sub>A</sub> 201 is

C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 69.37 H 6.99 N 7.19 S 8.21 778.4 g/mol

gefunden C 69.3 H 7.02 N 6.98 S 8.12

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.84-0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.14-1.45 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.25-2.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.84 (t, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.11 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.23 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.16 (t, <sup>3</sup>J 6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.99 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-14), 7.69 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-4, 4'), 7.97 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-13), 8.62 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.91 (CH<sub>3</sub>), 22.48, 24.4, 28.48, 28.75, 28.85, 28.9, 29.02, 29.23, 29.73, 29.54, 30.09, 30.82, 31.52, 31.66, 37.66 (CH<sub>2</sub>), 38.11 (NCH<sub>3</sub>), 66.78 (OCH<sub>2</sub>), 104.0 (C-19), 115.02 (C-5, 5'), 115.78 (C-20), 117.96 (C-14), 122.24 (C-9, 9'), 123.36 (C-3), 124.5 (C-17), 126.38 (C-16), 128.24 (C-10, 10'), 129.43 (C-4, 4'), 132.41 (C-13), 136.28 (C-15), 137.8 (C-11), 140.6 (C-12), 150.89 (C-8), 157.95 (C-21), 160.98 (C-6), 168.12 (C-2), 169.78 (C-1), 171.64 (C-7), 174.28 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 778 (1, M<sup>+</sup>), 651 (4), 434 (6), 345 (14), 308 (49), 276 (24), 260 (11), 126 (14), 57 (100)

IR (Nujol): ν = 2219 (CN), 1742 (COOR), 1627 (CO)

#### 7.4.1.24 3-Cyano-6-{11-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy}-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon 17.5

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.23 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-nonylthio-4(1H)-chinolon **16a**

0.46 mmol (212 mg) 11-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-undecansäure

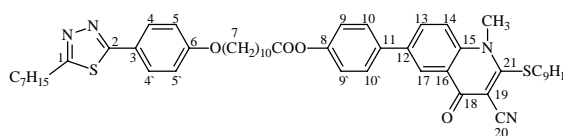
0.55 mmol (234 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 168 mg (84 %)

cr (S 117) 133 is

C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 71.19 H 7.82 N 6.39 S 7.29 876.5 g/mol

gefunden C 71.08 H 7.79 N 6.32 S 7.34

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.82-0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.51 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.84 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.08 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.21 (t, <sup>3</sup>J 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.2 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.18 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.64 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-14), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.82 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-4, 4'), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-13), 8.6 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 14.96, 14.98 (CH<sub>3</sub>), 23.52, 23.54, 25.85, 26.94, 29.55, 29.82, 29.92, 29.98, 30.11, 30.26, 30.29, 30.36, 30.78, 31.01, 31.15, 32.58, 32.73, 35.37, 38.7 (CH<sub>2</sub>), 39.17 (NCH<sub>3</sub>), 69.26 (OCH<sub>2</sub>), 105.04 (C-19), 116.05 (C-5, 5'), 116.86 (C-20), 119.03 (C-14), 123.36 (C-9, 9'), 123.93 (C-3), 125.52 (C-17), 127.43 (C-16), 129.26 (C-10, 10'), 130.4 (C-4, 4'), 133.47 (C-13), 137.19 (C-15), 138.91 (C-11), 141.64 (C-12), 152.1 (C-8), 158.98 (C-21), 162.5 (C-6), 169.34 (C-2), 170.73 (C-1), 173.37 (C-7), 175.36 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 876 (1, M<sup>+</sup>), 805 (1), 749 (1), 460 (2), 443 (23), 434 (11), 308 (54), 276 (34), 247 (12), 57 (100)

IR (Nujol): ν = 2214 (CN), 1749 (COOR), 1628 (CO)

#### 7.4.1.25 3-Cyano-6-[4-(4-decylbenzoyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.1

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.36 mmol (150 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**

0.71 mmol (187 mg) 4-Decylbenzoesäure

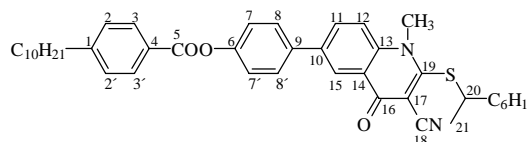
0.86 mmol (363 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.02)



Ausbeute: 140 mg (59 %) cr 128 S<sub>C</sub> 136 S<sub>A</sub> 187 is  
 C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S berechnet C 75.86 H 7.89 N 4.21 S 4.81 664.4 g/mol  
gefunden C 75.77 H 7.79 N 4.17 S 4.84

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.83-0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.31 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.4-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ar-CH<sub>2</sub>), 3.74-3.79 (m, 1H, H-20), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.3-7.33 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.67 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 1H, H-12), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.99 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.64 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.84, 13.93 (CH<sub>3</sub>), 21.05 (C-21), 22.38, 22.53, 26.63, 28.9, 29.13, 29.18, 29.33, 29.43, 29.46, 30.99, 31.47, 31.77, 35.99, 37.06 (CH<sub>2</sub>), 38.21 (NCH<sub>3</sub>), 48.56 (C-20), 104.92 (C-17), 115.94 (C-18), 118.08 (C-12), 122.5 (C-7, 7'), 124.49 (C-15), 126.44 (C-14), 126.85 (C-4), 128.29 (C-8, 8'), 128.77 (C-2, 2'), 130.36 (C-3, 3'), 132.54 (C-11), 136.2 (C-13), 137.99 (C-9), 140.56 (C-10), 149.68 (C-1), 151.36 (C-6), 157.2 (C-19), 165.28 (C-5), 174.3 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 664 (6, M<sup>+</sup>), 552 (4), 420 (11), 308 (43), 276 (3), 262 (10), 245 (100), 112 (44)

IR (Nujol): ν = 2217 (CN), 1731 (COOR), 1627 (CO)

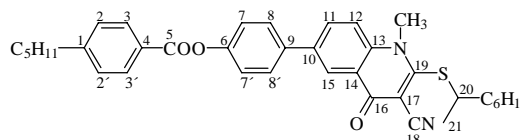
#### 7.4.1.26 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-pentylbenzoyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 18.2

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**  
 0.48 mmol (92 mg) 4-Pentylbenzoesäure  
 0.57 mmol (242 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 113 mg (80 %) cr 150 (S<sub>A</sub> 144) N 162 is

C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S berechnet C 74.71 H 7.12 N 4.71 S 5.38 594.3 g/mol  
gefunden C 74.86 H 7.18 N 4.67 S 5.44

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.34 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.4-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, ph-CH<sub>2</sub>), 3.73-3.78 (m, 1H,

H-20), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.3-7.33 (m, 4H, H-2, 2', 7, 7'), 7.67 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-12), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.99 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.64 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.82, 13.84 (CH<sub>3</sub>), 21.05 (C-21), 22.34, 22.37, 26.63, 28.9, 30.65, 31.3, 31.46, 35.94, 37.06 (CH<sub>2</sub>), 38.2 (NCH<sub>3</sub>), 48.55 (C-20), 104.91 (C-17), 115.94 (C-18), 118.09 (C-12), 122.49 (C-7, 7'), 124.46 (C-15), 126.43 (C-14), 126.85 (C-4), 128.28 (C-8, 8'), 128.76 (C-2, 2'), 130.36 (C-3, 3'), 132.54 (C-11), 136.19 (C-13), 137.97 (C-9), 140.55 (C-10), 149.66 (C-1), 151.35 (C-6), 157.19 (C-19), 165.26 (C-5), 174.28 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 594 (11, M<sup>+</sup>), 482 (3), 308 (10), 276 (15), 245 (24), 175 (100)

IR (Nujol): ν = 2216 (CN), 1727 (COOR), 1626 (CO)

#### 7.4.1.27 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)-phenyl]-4(1H)-chinolon 18.3

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**

0.48 mmol (126 mg) 4-Nonyloxybenzoesäure

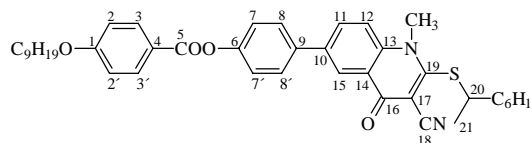
0.57 mmol (242 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 140 mg (88 %)

cr 135 S<sub>C</sub> 176 S<sub>A</sub> 190 is

C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S berechnet C 73.83 H 7.56 N 4.2 S 4.79 666.4 g/mol

gefunden C 74.0 H 7.59 N 4.15 S 4.88

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.85-0.91 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.35 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.42-1.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75-3.8 (m, 1H, H-20), 4.05 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.33 (d; <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.68 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-12), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.16 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.65 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.84, 13.92 (CH<sub>3</sub>), 21.04 (C-21), 22.37, 22.51, 25.85, 26.63, 28.9, 28.98, 29.11, 29.24, 29.38, 31.47, 31.74, 37.06 (CH<sub>2</sub>), 38.16 (NCH<sub>3</sub>), 48.54 (C-20), 68.32 (OCH<sub>2</sub>), 104.89 (C-17), 114.4 (C-2, 2'), 115.95

(C-18), 118.06 (C-12), 121.4 (C-4), 122.52 (C-7, 7'), 124.44 (C-15), 126.41 (C-14), 128.24 (C-8, 8'), 132.39 (C-3, 3'), 132.52 (C-11), 136.07 (C-13), 138.0 (C-9), 140.53 (C-10), 151.42 (C-6), 157.18 (C-19), 163.8 (C-1), 164.95 (C-5), 174.29 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 666 (4, M<sup>+</sup>), 420 (5), 308 (29), 279 (6), 247 (100), 228 (9), 200(3), 121 (73), 112 (23)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2218 (CN), 1722 (COOR), 1626 (CO)

#### 7.4.1.28 3-Cyano-6-[4-(4-butyloxybenzoyloxy)phenyl]-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.4

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.35 mmol (146 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**

0.7 mmol (135 mg) 4-Butyloxybenzoesäure

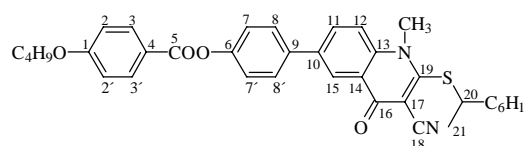
0.84 mmol (354 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat

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

Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 188 mg (91 %)

cr 143 (S<sub>C</sub> 143) N 184 is

C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S berechnet C 72.45 H 6.76 N 4.69 S 5.36 596.3 g/mol

gefunden C 72.69 H 6.83 N 4.65 S 5.4

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.86 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.0 (t, <sup>3</sup>J, 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.34 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.42-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75-3.8 (m, 1H, H-20), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.33 (d; <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.68 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 1H, H-12), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-8, 8'), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.16 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.65 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.63, 13.83 (CH<sub>3</sub>), 21.03 (C-21), 19.03, 22.36, 26.61, 28.88, 31.0, 31.44, 37.03 (CH<sub>2</sub>), 38.17 (NCH<sub>3</sub>), 48.52 (C-20), 67.98 (OCH<sub>2</sub>), 104.82 (C-17), 114.38 (C-2, 2'), 115.96 (C-18), 118.11 (C-12), 121.38 (C-4), 122.5 (C-7, 7'), 124.32 (C-15), 126.35 (C-14), 128.2 (C-8, 8'), 132.37 (C-3, 3'), 132.51 (C-11), 136.03 (C-13), 137.94 (C-9), 140.5 (C-10), 151.39 (C-6), 157.15 (C-19), 163.79 (C-1), 164.92 (C-5), 174.25 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 596 (5, M<sup>+</sup>), 485 (1), 420 (2), 308 (11), 177 (100), 121 (69), 112 (30)

IR (Nujol):  $\nu = 2215$  (CN),  $1722$  (COOR),  $1626$  (CO)

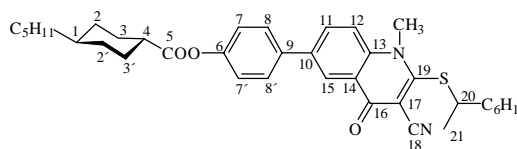
#### 7.4.1.29 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl-carboxyloxy)phenyl]-4(1H)-chinolon 18.5

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**  
 0.48 mmol (94 mg) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure  
 0.57 mmol (242 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 72 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.05)



Ausbeute: 127 mg (89 %)

cr 178 S<sub>A</sub> 215 is

$\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  berechnet C 73.96 H 8.06 N 4.66 S 5.32 600.3 g/mol

gefunden C 74.21 H 8.18 N 4.63 S 5.39

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.83$ - $0.89$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.92$ - $1.04$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ax-2}}$ , 2'),  $1.17$ - $1.32$  (m, 17H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.36$  (d,  $^3\text{J}$  6.6 Hz, 3H, H-21),  $1.39$ - $1.49$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.5$ - $1.61$  (m, 3H, H-1,  $\text{H}_{\text{ax-3}}$ , 3'),  $1.63$ - $1.74$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.85$ - $1.88$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{eq-2}}$ , 2'),  $2.12$ - $2.15$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{eq-3}}$ , 3'),  $2.45$ - $2.52$  (m, 1H, H-4),  $3.73$ - $3.78$  (m, 1H, H-20),  $4.2$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ),  $7.16$  (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, H-7, 7'),  $7.65$  (d,  $^3\text{J}$  9 Hz, 1H, H-12),  $7.66$  (d,  $^3\text{J}$  8.6 Hz, 2H, -8, 8'),  $7.96$  (dd,  $^3\text{J}$  9 Hz,  $^4\text{J}$  2.3 Hz, 1H, H-11),  $8.61$  (d,  $^4\text{J}$  2.3 Hz, 1H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 13.84$ ,  $13.92$  ( $\text{CH}_3$ ),  $21.03$  (C-21),  $22.29$ ,  $22.36$ ,  $22.52$ ,  $26.38$ ,  $26.61$ ,  $28.89$ ,  $31.46$ ,  $32.02$ ,  $32.14$ ,  $37.02$  ( $\text{CH}_2$ ),  $36.82$  (C-1),  $38.14$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $43.56$  (C-4),  $48.52$  (C-20),  $104.83$  (C-17),  $115.94$  (C-18),  $118.06$  (C-12),  $122.26$  (C-7, 7'),  $124.32$  (C-15),  $126.34$  (C-14),  $128.16$  (C-8, 8'),  $132.48$  (C-11),  $135.99$  (C-13),  $137.91$  (C-9),  $140.48$  (C-10),  $151.17$  (C-6),  $157.15$  (C-19),  $174.25$  (C-5),  $174.73$  (C-16)

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität, %):  $601$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100)

IR (Nujol):  $\nu = 2217$  (CN),  $1744$  (COOR),  $1627$  (CO)

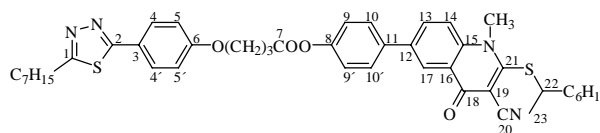
### 7.4.1.30 3-Cyano-6-{4-[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]butanoyloxy}-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.6

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**  
 0.48 mmol (173 mg) 4-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-butansäure  
 0.57 mmol (242 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol  
 (10:0.1)



Ausbeute: 130 mg (70 %) cr 149 S<sub>C</sub> 165 S<sub>A</sub> 182 is

C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 69.08 H 6.86 N 7.33 S 8.38 764.3 g/mol

gefunden C 69.26 H 6.84 N 7.25 S 8.31

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.83-0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.49 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-23), 1.62-1.85 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.24-2.3 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.82 (t, <sup>3</sup>J 7.1 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.1 (t, <sup>3</sup>J 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.71-3.8 (m, 1H, H-22), 4.15 (t, <sup>3</sup>J 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.2 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.2 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 1H, H-14), 7.68 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H-10, 10'), 7.87 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-4, 4'), 7.96 (dd, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-13), 8.62 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 14.87, 14.9 (CH<sub>3</sub>), 22.05 (C-23), 23.39, 23.45, 25.4, 27.64, 29.76, 29.86, 29.91, 30.95, 31.08, 31.82, 32.48, 32.52, 38.06 (CH<sub>2</sub>), 39.22 (NCH<sub>3</sub>), 49.55 (C-22), 67.81 (OCH<sub>2</sub>), 105.9 (C-19), 116.06 (C-5, 5'), 116.97 (C-20), 119.17 (C-14), 123.26 (C-9, 9'), 124.29 (C-3), 125.42 (C-17), 127.41 (C-16), 129.28 (C-10, 10'), 130.48 (C-4, 4'), 133.49 (C-13), 137.31 (C-15), 138.83 (C-11), 141.59 (C-12), 151.92 (C-8), 158.22 (C-21), 162.08 (C-6), 169.2 (C-2), 170.89 (C-1), 172.67 (C-7), 175.29 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 764 (0.5, M<sup>+</sup>), 651 (1), 420 (13), 308 (46), 278 (10), 112 (58)

IR (Nujol): ν = 2218 (CN), 1745 (COOR), 1627 (CO)



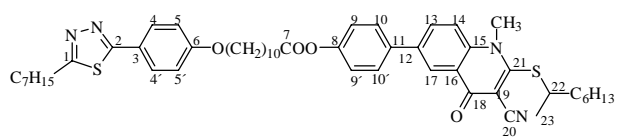
### 7.4.1.31 3-Cyano-6{11[4-(5-heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]undecanoyloxy}-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon 18.7

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.24 mmol (100 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**  
 0.48 mmol (219 mg) 11-[4-(5-Heptyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenoxy]-undecansäure  
 0.57 mmol (242 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat  
 20 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 48 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol  
 (10:0.2)



Ausbeute: 173 mg (84 %)

cr 137 (S<sub>A</sub> 115) is

C<sub>51</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 71 H 7.71 N 6.49 S 7.41 862.4 g/mol

gefunden C 71 H 7.66 N 6.45 S 7.45

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.83-0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.47 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-23), 1.66-1.84 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J 7.4 Hz, 2H, TDZ-CH<sub>2</sub>), 3.09 (t, <sup>3</sup>J 7.6, 2H, CH<sub>2</sub>COO), 3.71-3.8 (m, 1H, H-22), 3.98 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.2 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-5, 5'), 7.18 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-9, 9'), 7.64-7.68 (m, 4H, H-14, 10, 10'), 7.83 (d; <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-4, 4'), 7.95 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-13), 8.61 (d, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-17)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.84, 13.87 (CH<sub>3</sub>), 22.37, 22.44, 24.77, 25.86, 26.63, 28.75, 28.84, 28.9, 29.03, 29.17, 29.82, 29.94, 30.11, 31.47, 31.51, 34.29, 37.07 (CH<sub>2</sub>), 38.23 (NCH<sub>3</sub>), 48.55 (C-22), 68.21 (OCH<sub>2</sub>), 104.99 (C-19), 115.02 (C-5, 5'), 115.91 (C-20), 118.04 (C-14), 122.31 (C-9, 9'), 122.8 (C-3), 124.58 (C-17), 126.48 (C-16), 128.26 (C-10, 10'), 129.4 (C-4, 4'), 132.47 (C-13), 136.19 (C-15), 137.95 (C-11), 140.58 (C-12), 151.06 (C-8), 157.21 (C-21), 161.51 (C-6), 168.35 (C-2), 169.75 (C-1), 172.34 (C-7), 174.31 (C-18)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 862 (1, M<sup>+</sup>), 443(11), 420 (25), 308 (100), 276 (25), 112 (54)

IR (Nujol): ν = 2217 (CN), 1751 (COOR), 1625 (CO)

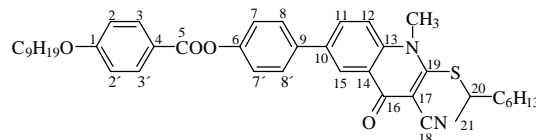
### 7.4.1.32 (R)-3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzoyloxy)-phenyl]-4(1H)-chinolon (R) - 18.3

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.4.1

Ansatz: 0.83 mmol (350 mg) (*R*)-3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon (**R**)-**16b**  
 1.67 mmol (442 mg) 4-Nonyloxybenzoesäure  
 2.05 mmol (847 mg) N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-p-toluolsulfonat  
 70 ml wasser- und alkoholfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Spatelspitze DMAP

Reaktionszeit: 96 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol  
 (10:0.05)



Ausbeute: 491 mg (88 %) cr 135 S<sub>C</sub> 182 S<sub>A</sub> 200 is

C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S berechnet C 73.83 H 7.56 N 4.2 S 4.79 666.4 g/mol  
gefunden C 73.97 H 7.78 N 4.2 S 4.83

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.33 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H H-21), 1.4-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.74-3.78 (m, 1H, H-20), 4.03 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.21 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.31 (d; <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.67 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 1H, H-12), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.99 (dd, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 1H, H-11), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 9 Hz, 2H, H-3, 3'), 8.64 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 13.86, 13.94 (CH<sub>3</sub>), 21.05 (C-21), 22.39, 22.53, 25.86, 26.65, 28.92, 28.99, 29.12, 29.25, 29.39, 31.48, 31.75, 37.07 (CH<sub>2</sub>), 38.15 (NCH<sub>3</sub>), 48.56 (C-20), 68.34 (OCH<sub>2</sub>), 104.97 (C-17), 114.42 (C-2, 2'), 115.96 (C-18), 118.01 (C-12), 121.4 (C-4), 122.56 (C-7, 7'), 124.56 (C-15), 126.48 (C-14), 128.28 (C-8, 8'), 132.41 (C-3, 3'), 132.54 (C-11), 136.12 (C-13), 138.07 (C-9), 140.57 (C-10), 151.44 (C-6), 157.21 (C-19), 163.83 (C-1), 164.99 (C-5), 174.34 (C-16)

EIMS m/z (relative Intensität, %): 667 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol): ν = 2218 (CN), 1722 (COOR), 1626 (CO)

[α<sub>D</sub><sup>20</sup>] (c = 1.01, CHCl<sub>3</sub>): + 2.33 °

ee: 14 %

## 7.5 Synthese des 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyrans und des 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)-phenyl]-4(1H)-chinolons

### 7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Veretherung

Eine Suspension von 1 mmol des Phenols, 1.1 Äquivalenten des Benzylhalogenids und 3 Äquivalenten Kaliumcarbonat in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren am Rückfluß erwärmt. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab. Der gebildete Niederschlag wird in Chloroform gelöst und die Lösung wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Produkt durch fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit geeigneten Elutionsmitteln gereinigt.

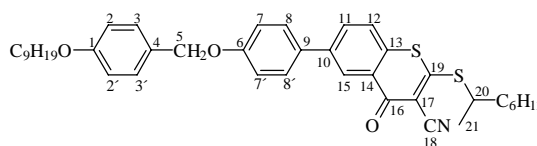
#### 7.5.1.1 3-Cyano-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)phenyl]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **21**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.5.1

Ansatz: 0.47 mmol (200 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-2-(1-methylheptylthio)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran **11b**  
 0.52 mmol (163 mg) 4-Nonyloxybenzylbromid **20**  
 1.42 mmol (196 mg) Kaliumcarbonat  
 5 ml wasserfreies CH<sub>3</sub>CN

Reaktionszeit: 1.5 h

Elutionsmittel: Chloroform



Ausbeute: 172 mg (56 %)

cr 113 S<sub>C</sub> 123 S<sub>A</sub> 147 is

C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> berechnet C 73.26 H 7.54 N 2.14 S 9.76 655.3 g/mol

gefunden C 73.55 H 7.38 N 2.07 S 9.56

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.85-0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.4 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.69-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.79-3.84 (m, 1H, H-20), 3.94 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 2H, H-5), 6.9 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.06 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.34 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.56 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 1H, H-12), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H-8, 8'), 7.84 (dd, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, <sup>4</sup>J 2.0 Hz, 1H, H-11), 8.66 (d, <sup>4</sup>J 2.0 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 14.9, 14.96 (CH<sub>3</sub>), 22.35 (C-21), 23.43, 23.55, 26.94, 27.73, 29.83, 30.15, 30.3, 30.43, 32.5, 32.78, 37.7 (CH<sub>2</sub>), 45.59 (C-20), 69.09

(OCH<sub>2</sub>), 70.99 (C-5), 109.0 (C-17), 114.87 (C-18), 115.74 (C-2, 2'), 116.62 (C-7, 7'), 127.03 (C-12), 127.41 (C-15), 129.38 (C-8, 8'), 129.52 (C-10), 103.31 (C-3, 3'), 130.73 (C-4), 131.88 (C-11), 132.17 (C-9), 133.97 (C-13), 142.97 (C-14), 160.33 (C-6), 160.59 (C-1), 167.37 (C-19), 176.32 (C-16)

ESI-MS m/z (relative Intensität, %): 656 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2209 (CN), 1622 (CO)

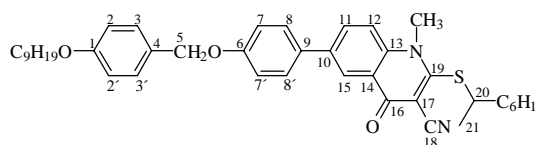
### 7.5.1.2 3-Cyano-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-6-[4-(4-nonyloxybenzyloxy)-phenyl]-4(1H)-chinolon 22

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 7.5.1

Ansatz: 0.48 mmol (200 mg) 3-Cyano-6-(4-hydroxyphenyl)-1-methyl-2-(1-methylheptylthio)-4(1H)-chinolon **16b**  
 0.52 mmol (164 mg) 4-Nonyloxybenzylbromid **20**  
 1.43 mmol (197 mg) Kaliumcarbonat  
 5 ml wasserfreies CH<sub>3</sub>CN

Reaktionszeit: 3 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.1)



Ausbeute: 225 mg (73 %)

cr 154 S<sub>A</sub> 189 is

C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S berechnet C 75.41 H 8.03 N 4.29 S 4.91 652.4 g/mol

gefunden C 75.66 H 7.95 N 4.23 S 4.92

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.83-0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.3 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (d, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 3H, H-21), 1.4-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.72-3.77 (m, 1H, H-20), 3.94 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.02 (s, 2H, H-5), 6.9 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-2, 2'), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H-7, 7'), 7.34 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H-3, 3'), 7.59-7.63 (m, 3H, H-12, H-8, 8'), 7.95 (dd, <sup>3</sup>J 9 Hz, <sup>4</sup>J 2.3 Hz, 1H, H-11), 8.58 (d, <sup>4</sup>J 2.35 Hz, 1H, H-15)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 13.83, 13.91 (CH<sub>3</sub>), 21.01 (C-21), 22.35, 22.5, 25.89, 26.6, 28.88, 29.12, 29.25, 29.38, 31.45, 31.72, 37.01 (CH<sub>2</sub>), 38.11 (NCH<sub>3</sub>), 48.46 (C-20), 68.03 (OCH<sub>2</sub>), 69.88 (C-5), 104.62 (C-17), 114.66 (C-2, 2'), 115.45 (C-7, 7'), 116.07 (C-18), 117.94 (C-12), 123.53 (C-15), 126.34 (C-14), 128.24 (C-8, 8'), 128.54 (C-13), 129.25 (C-3, 3'), 131.0 (C-4), 132.13 (C-11), 138.38 (C-9), 140.0 (C-10), 156.77 (C-19), 159.24 (C-6), 159.27 (C-1), 174.36 (C-16)

ESI-MS m/z (relative Intensität, %): 653 [M+H]<sup>+</sup> (100)

IR (Nujol):  $\nu$  = 2214 (CN), 1625 (CO)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Brockhaus ABC Physik, F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig 1989, 2. Aufl., Bd. 1, S. 15
- [2] F. D. Saeva, *Liquid Crystals-the Fourth State of Matter*, Marcell Dekker Inc., New York Basel, 1979
- [3] R. Virchow, *Virchows Arch.*, 1854, **6**, 571
- [4] F. Reinitzer, *Monatsh.*, 1888, **9**, 421
- [5] *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Verlag Chemie 1976, 657
- [6] A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 370
- [7] S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 3
- [8] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Vol. 5*, W. de Gruyter Berlin/New York 1991, 423
- [9] R. T. Morrison, R. H. Boyd: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1986, 3. Aufl., 152;
- [10] E. A. S. Bustamante, S. V. Yablonsky, B. I. Ostrovsky, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**, 839
- [11] J. G. Grabmaier in *Applications of Liquid Crystals*, ed. G. Meier, E. Sackmann, J. G. Grabmaier, Springer-Verlag Berlin/New York 1975, 83
- [12] G. Friedel, *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273
- [13] P. P. Crooker, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 751
- [14] S. R. Renn, T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 2132
- [15] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8119
- [16] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 307
- [17] J. W. Goodby, A. J. Slaney, C. J. Booth, I. Nishiyama, P. Styring, J. D. Vuijk, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 231
- [18] D. M. Walba, *Tutorials of 6<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals*, Brest 1997
- [19] J. W. Goodby, I. Nishiyama, A. J. Slaney, C. J. Booth, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 37
- [20] R. Lunkwitz, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998
- [21] M. Eich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1261
- [22] P. A. Franken et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118
- [23] R. C. Miller, D. A. Kleinmann, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, **11**, 146
- [24] K. Plog, *Adv. Mater.*, 1989, **1**, 205
- [25] C. Dehu, F. Meyers, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6198
- [26] B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.*, 1971, **30**, 503

- [27] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, 2523
- [28] G. R. Meredith, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (Ed.: D. J. Williams), *ACS Symp. Ser.*, 1983, **233**, 27
- [29] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature*, 1987, **330**, 360
- [30] N. J. Long, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 37
- [31] G. D. Stucky, S. R. Marder, J. E. Sohn, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, (Ed.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), *ACS Symp. Ser.*, 1991, **455**, 2
- [32] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical. Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, Academic Press 1997, 227
- [33] G. A. Meredith, J. G. van Dusen, D. J. Williams, *Macromolecules*, 1982, **15**, 1385
- [34] C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, G.K. Wong, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2322
- [35] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 167
- [36] R. Popvitz-Biro, K. Hill, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, H. Haiung, G. R. Meredith, H. Vanherzeele, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2672
- [37] D. J. Williams, T. L. Penner, J. S. Schildkraut, N. Tillman, A. Ulman, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 195
- [38] M. A. Hubbard, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 167
- [39] R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir*, 1987, **3**, 1034
- [40] S. R. Wassermann, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5852
- [41] A. K. Kakkar, S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Thin Solid Films*, 1994, **242**, 142
- [42] D. M. Walba, M. B. Ros, N. A. Clark, R. Shao, M. G. Robinson, J. Y. Liu, K. M. Johnson, D. Doroski, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 5471
- [43] a) K. Schmitt, R.-P. Herr, M. Schadt, J. Fünfschilling, R. Buchecker, X. H. Chen, C. Benecke, *Liq. Cryst.* 1993, **14**, 1735; b) X. H. Chen, R. P. Herr, K. Schmitt, R. Buchecker, *Liq. Cryst.* 1996, **20**, 125
- [44] D. M. Walba, D. J. Dyer, T. Sierra, P. L. Cobben, R. Shao, N. A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 1211.
- [45] M. Loos-Wildenauer, S. Kunz, I. G. Voigt-Martin, A. Yakimanski, E. Wischerhoff, R. Zentel, C. Tschierske, M. Müller, *Adv. Mater.* 1995, **7**, 170
- [46] N. Tirelli, A. Altomare, R. Solaro, F. Ciardelli, U. Meier, Ch. Bosshard, P. Günter, *J. prakt. Chem.*, 1998, **340**, 122
- [47] W.-D. Rudolf, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 725
- [48] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 18. Aufl., 1990, 403
- [49] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513

- [50] a) S. Gronowitz, V. Bobosik, K. Lawitz, *Chem. Scr.*, 1984, **23**, 120; b) B. I. Alo, A. Kandil, P. A. Patil, M. J. Sharp, M.A. Siddiqui, V. Snieckus, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3763
- [51] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457
- [52] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 1821
- [53] S. Hanessian, P. Lavalley, *Can. J. Chem.*, 1975, **53**, 2975
- [54] V. Percec, G. Johansson, *J. Mat. Chem.*, 1993, **3**, 83
- [55] T. D. Nelson, R. D. Crouch, *Synthesis*, 1996, 1031
- [56] J. D. White, J. C. Amedio Jr., *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 736
- [57] H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1249
- [58] G. L. Lange, C. Gottardo, *Synth. Commun.*, 1990, **20**, 1473
- [59] R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1984, 2371
- [60] N. G. Galakatos, D. S. Kemp, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 1302
- [61] C. Tschierske, H. Zschke, *J. prakt. Chem.*, 1989, **331**, 365
- [62] W.-D. Rudolf, A. Schierhorn, M. Augustin, *Tetrahedron*, 1979, **35**, 551
- [63] W.-D. Rudolf, M. Augustin, *J. prakt. Chem.*, 1977, **319**, 545
- [64] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 18. Aufl., 494
- [65] A. Roedig, Hoben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Aufl. 1960 V/4, 390
- [66] R. W. Date, G. R. Luckhurst, M. Shuman, J. M. Seddon, *J. Phys. II, Fr.*, 1995, **5**, 587
- [67] G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **195**, 221
- [68] W. Weissflog, *Handbook of Liquid Crystals*, Ed.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, V. Vill, Wiley-VCH-Weinheim, Vol. 2b, 835
- [69] G. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1955, 236
- [70] D. Demus, A. Hauser, *Selected Topics in Liquid Crystal Research*, Ed.: H.-D. Koswig, Akademie-Verlag, Berlin 1990, 19
- [71] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1780
- [72] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209
- [73] Programmpaket: Insight II 4.0 MOPAC 6.0, Molecular Simulations, Inc., 1996
- [74] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, 1992, 1124
- [75] a) H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 141; b) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 934; c) M. Ebert, G. Frick, Ch. Baehr, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 293
- [76] a) I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 643; b) I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 171
- [77] B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 509

- [78] G. Briegleb: „Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe“, Springer-Verlag, Berlin 1961
- [79] R. Lunkwitz, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* 1998, 25, 403
- [80] B. Testa: „Grundlagen der Stereochemie“, Verlag Chemie, Weinheim 1993, S. 169
- [81] J. A. Dale, H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 512
- [82] R. von Ammon, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, 1972, **84**, 736
- [83] G. Aced , H. J. Möckel, *Liquid Chromotographie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1991
- [84] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchel, 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edn., Longman Scientific & Technical Essex 1989
- [85] K. Fischer, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394
- [86] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 18. Aufl., 1990, 190
- [87] M. A. Winnik, C. K. Lee, P. T. Y. Kwong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2901
- [88] N. G. Andersen, S. P. Maddaford, B. A. Keay, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9556



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Yvonne Binder  
Geburtsdatum: 12. 09.1970  
Geburtsort: Lutherstadt Wittenberg  
Anschrift: Lutherstadt Wittenberg  
Straße der Völkerfreundschaft 86  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

1977-1987 Polytechnische Oberschule, Lutherstadt Wittenberg  
1987-1989 Erweiterte Oberschule, Lutherstadt Wittenberg

### **Studium**

9/1989-8/1994 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Fachrichtung Synthesechemie, Diplom „gut“  
9/1993-8/1994 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Organischen Chemie zum Thema  
„Synthese neuer Materialien für die Nichtlineare Optik“

### **Berufliche Tätigkeit**

9/1994-12/1998 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
1/1999-2/1999 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
seit 3/1999 Innovationsassistentin in der ASV-innovative Chemie GmbH  
Wolfen

Lutherstadt Wittenberg, Dezember 1999

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Lutherstadt Wittenberg, Dezember 1999