

# **Selbstorganisation $\pi$ -förmiger bolapolyphiler Catecholderivate**

Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Silvio Poppe  
geb. am 06.05.1990 in Nordhausen

Gutachter

- 1.) Prof. Dr. Carsten Tschierske
- 2.) Prof. Dr. Frank Gießelmann

Datum der Verteidigung: 16.07.2018



## ABSTRACT

During the last decades liquid crystalline research arose much attention in materials science in the field of LC-Displays and organic semiconductors. Liquid crystal research offers an insight in the organisation of molecules at the nanoscale. Especially amphiphilic molecules form complex mesophase structures with unique properties. Therefore T-, X- and K-shaped bolapolyphiles consisting of a rigid core, flexible lateral chains and terminally attached glycerol groups arose recent interest as they form series of complex thermotropic mesophases representing fluid honeycomb, lamellar or cubic structures.

For this reason the main target of this work was the design and investigation of new K- and  $\pi$  (catechol based)-shaped bolapolyphiles with the ability to form thermotropic honeycomb structures, cubic structures or even more complex phases. Therefore a series of novel rod like molecules with phenol and catechol based core carrying the lateral chains in the middle of the molecules and two terminally attached glycerol groups were synthesized. The designed structures were modified by changing the length of the  $\pi$ -conjugated core (*p*-terphenyl, bistolane, diphenylbenzothiadiazole), the length, the chemical nature (alkyl, semiperfluoroalkyl) and the number of the attached chains. All mesophases were characterized by differential scanning calorimetry, polarising microscopy and X-ray diffraction. The mesophase structures were mainly confirmed by the reconstructed electron density maps and by comparison with molecular dimensions and local electron densities.

Depending on the volume and the length of the lateral chains columnar, lamellar and a variety of cubic phases could be observed. The columnar phases representing honeycomb-like arrays of the polygonal cells. The shape of these honeycombs is strongly influenced by the chain length and volume.

For the K- and  $\pi$ -shaped molecules different honeycomb phases were found among them a rectangular columnar phase representing the tiling of zeolites of the type BIK. Furthermore a hexagonal columnar phase combining honeycombs of pentagonal and hexagonal shape was found. The observed lamellar phases represent correlated layer structures. Three new types of cubic phases with *Ia3d*, *Fd3m* and *Pm3m* space group were found for this type of molecules being arranged parallel to the cubic networks forming molecular bundles. Furthermore rod-bundle type hexagonal columnar phases were observed for molecules with high lateral chain volume.

Additionally, the influence of fluorination of the aromatic core has been investigated in detail. Depending on the position of the fluoro substituents a stabilisation or destabilisation of the mesophase was found.

The  $\pi$ -shaped molecules with benzothiadiazol unit show a transition from honeycomb phases to lamellar phases. In comparison to the other molecules no cubic phase was observed. Within the mesophases a  $\pi$ -interaction between the molecules was found.

This work provides new insights in the molecular arrangement in new mesophase structures formed by K- and  $\pi$ -shaped molecules with terminal polar groups and lateral chains. Furthermore the formation of honeycomb and cubic phases may offer interesting applications e.g. in catalysis and electronic applications.



## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank geht an HERRN PROF. DR. C. TSCHERSKE für die Überlassung des interessanten Themas, die stets gewährte Unterstützung sowie die vielen Anregungen in Folge von zahlreichen Diskussionen.

HERRN PROF. DR. F. LIU, *State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University*, danke ich für die Durchführung der Synchrotron XRD-Experimente sowie für die Durchführung der GISAXS-Messungen. Auch Herrn PROF. G. UNGAR und seinen Mitarbeitern, *University of Sheffield*, sei an dieser Stelle für die röntgenographischen Untersuchungen gedankt.

Die röntgenographischen Untersuchungen ermöglichten eine detaillierte Charakterisierung meiner Verbindungen. Dafür danke ich HERRN DR. M. PREHM und FRAU DR. U. BAUMEISTER für die Einweisung in das Röntgengerät und die zahlreichen Ergebnisdiskussionen.

Bei FRAU E. NEUBAUER und HERRN T. REPPE bedanke ich mich für die differentialkalorimetrischen Untersuchungen. Für die Aufnahme der ESI-MS-Spektren danke ich FRAU S. TANNER von der Makromolekularen Chemie. Für die Durchführung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei FRAU M. MANND, pharmazeutisches Institut der MLU, sowie bei FRAU K. SCHWARZER und FRAU S. KURING.

Bei HERRN DR. STRÖHL und seinem Team bedanke ich mich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen und Freunden für die schöne Zeit und ihre entgegengebrachte Unterstützung während des Studiums.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der AG TSCHERSKE für das sehr angenehme Arbeitsklima, meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht haben und mich stets dabei unterstützt haben. Besonderer Dank gilt hierbei meinem Bruder Marco und meiner Freundin Maike, welche mir stets hilfreich zur Seite gestanden haben und für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.



## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Einleitung</b> .....	1
1.1 Der flüssigkristalline Zustand .....	1
1.2 Kombination von Anisometrie und Amphiphilie – Polyphile .....	4
1.3 Vorarbeiten .....	7
1.4 Zielstellung .....	10
<b>2 Synthese</b> .....	13
2.1 Synthese der lateralen Alkylketten .....	13
2.2 Synthese der rigiden Strukturelemente .....	15
2.3 Synthese der Zielstrukturen <b>A – I</b> .....	18
<b>3 Flüssigkristalline Eigenschaften und Mesophasenverhalten</b> .....	23
3.1 K-förmige Bolapolyphile mit polaren Kopfgruppen einheitlicher absoluter Konfiguration – <b>Am*</b> .....	24
3.2 Variationen der verzweigten lateralen Alkylkette K-förmiger Bolapolyphile – <b>Bm/n</b> ..	26
3.2.1 Die kolumnare Phase mit Viereckwabenstruktur .....	28
3.2.2 Die Col <sub>squ</sub> /p4gm- und Col <sub>rec</sub> /p2gg-Phasen – Fünfeckwabenstrukturen .....	31
3.2.3 Col <sub>rec,z</sub> /c2mm-Zeolithphase – Kombinationen von Acht- und Fünfecken .....	34
3.2.4 Hexagonal kolumnare Phase mit Supergitter – Fünfeck-Sechseckwabenstruktur ...	36
3.2.5 Sechseckwabenstruktur .....	38
3.2.6 Cub/1a3d-Phasen und Schichtstrukturen .....	39
3.2.7 Nichtkubische Netzwerkstrukturen und rechtwinklig kolumnare Phase mit Supergitter (Col <sub>rec,g</sub> /p2gg) .....	43
3.2.8 Cub/Fd3m-Phasen von K-förmigen Bolapolyphilen .....	45
3.2.9 Bolapolyphile Moleküle mit einer doppelt verzweigten lateralen Kette .....	47
3.3 Variationen der lateralen Alkylketten von $\pi$ -förmigen Bolapolyphilen .....	50
3.3.1 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit zwei linearen Alkylketten – <b>Cm</b> .....	50
3.3.2 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit verzweigten und linearen Ketten – <b>Dm/n</b> .....	60
3.3.3 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit verzweigten Ketten – <b>Em</b> .....	63
3.3.4 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit doppelt verzweigten Ketten .....	69
3.4 Einführung von Fluor in die lateralen Ketten und das Aromatengerüst .....	70
3.4.1 K-förmige Bolapolyphile mit einer verzweigten Semiperfluoralkylkette – <b>B4Fm</b> ..	71
3.4.2 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit zwei linearen Semiperfluoralkylketten – <b>CnFm</b> .....	74

---

3.4.3 Kernfluorierungen an lateral substituierten Bolapolyphilen – <b>C22<sub>x</sub>F</b> und <b>Em<sub>3</sub>F</b> ...	79
3.5 Variationen der rigiden Einheit $\pi$ -förmiger Bolapolyphile .....	82
3.5.1 $\pi$ -förmige Bistolane-Derivate mit zwei linearen Ketten – <b>Fm</b> .....	82
3.5.2 $\pi$ -förmige Bistolane-Derivate mit zwei verzweigten Ketten – <b>Gm/n</b> .....	87
3.5.3 $\pi$ -förmige <i>p</i> -Terphenyl-basierte Benzo[c][2,1,3]thiadiazole mit zwei linearen Ketten – <b>Hm</b> .....	91
3.5.4 $\pi$ -förmige 1,4-Bis(phenylethynyl)benzo[c][2,1,3]thiadiazol-basierte Bolapolyphile mit zwei linearen Ketten – <b>Im</b> .....	94
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	99
<b>5 Experimenteller Teil</b> .....	107
5.1 Charakterisierungsmethoden der mesomorphen Eigenschaften.....	107
5.1.1 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC).....	107
5.2.2 Polarisationsmikroskopie (POM) .....	107
5.2.3 Röntgenographische Untersuchungen (XRD) .....	107
5.2.4 Synchrotron-XRD-Messungen .....	107
5.2.5 Rekonstruktion der Elektronendichtekarte .....	108
5.2 Synthetischer Teil.....	108
5.3 Chemikalien.....	113
5.4 Analytische Zwischenstufen der Zielverbindungen .....	115
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	173
<b>Anhang</b>	

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

### Abkürzungen für Lösungsmittel und Reagenzien

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MeOH	Methanol
DMSO	Dimethylsulfoxid	THF	Tetrahydrofuran
DSC	Differential Scanning Calorimetry	PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
EtOAc	Essigester	EtOH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether		

### Abkürzungen für Mesophasen

Col	kolumnare Mesophase	Iso	isotrope Flüssigkeit
Col <sub>hex</sub>	hexagonal kolumnare Mesophase	Lam	lamellare Phase
Col <sub>rec</sub>	rechtwinklig kolumnare Mesophase	Cr	kristalline Phase
Col <sub>squ</sub>	quadratisch kolumnare Mesophase	Cub	kubische Phase
3D <sub>Hex</sub>	dreidimensional hexagonale Phase	Rho	rhomboedrische Mesophase
HT-Phase	Hochtemperaturphase	LT-Phase	Tiefemperaturphase
Col <sub>hex,g</sub>	hexagonal kolumnare Phase mit Fünfeck-Sechseckwabenstruktur		
Col <sub>rec,g</sub>	unbekannte rechtwinklige Phase mit Supergitter		
<i>M</i>	Mesophase mit unbekannter Struktur		

### Abkürzungen für NMR-Spektren

$\delta$	chemische Verschiebung	s	Singulett
d	Dublett	t	Triplett
m	Multiplett	quin	Quintett
ppm	parts per million	<i>J</i>	Kopplungskonstante

### Abkürzungen für Atomgruppen

Bn	Benzyl-Gruppe	Tos	Tosylat
Ar	Aryl-Gruppe	TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
TiPS	Triisopropylsilyl-Gruppe	Ac	Acetyl-Gruppe

### Abkürzungen der verwendeten Methoden

XRD	Röntgenbeugung	POM	Polarisationsmikroskopie
DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie	$\theta$	BRAGG-Winkel
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering		
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering		
GISAXS	Gracing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering		

**Abkürzungen für strukturelle Parameter**

$a, b, c$	Gitterparameter	$V_{\text{mol}}$	Molekülvolumen
$L_{\text{mol}}$	Länge der bolapolyphilen Einheit	$V_{\text{Zelle}}$	Volumen Einheitszelle
$h$	Höhe der kristallographischen Einheitszelle		
$n_{\text{Zelle}}$	Anzahl Moleküle in einer kristallographischen Einheitszelle		
$n_{\text{Wand}}$	Anzahl Moleküle je Wandsegment der Wabenstruktur		
$n_{\text{Bündel}}$	Anzahl der Moleküle je Netzwerksegment einer kubischen oder einer „rod bundle“-Phase		

**Sonstige Abkürzungen**

$\Delta n$	Doppelbrechung	ber.	berechnet
d. Th.	der Theorie	Fp	Schmelzpunkt
gef.	gefunden	ED	Elektronendichte
WW	Wechselwirkung	abs.	absolut
LC	Flüssigkristall		

# 1 EINLEITUNG

*„Es wird! die Masse regt sich klarer! Die Überzeugung wahrer, wahrer: Was man an der Natur Geheimnisvolles pries, Das wagen wir verständig zu probieren, Und was sie sonst organisieren ließ, Das lassen wir kristallisieren.“*

(J. W. von Goethe, Faust, 2.Akt, Laboratorium)

Dies schrieb GOETHE in seiner Tragödie „*Faust II*“ und nimmt damit Bezug auf die WÖHLER'sche Harnstoffsynthese, wodurch erstmals die Transformation anorganischer zu organischen Materialien gelang. Diese revolutionierende These lieferte einen ersten Ansatzpunkt zur Entstehung des Lebens.

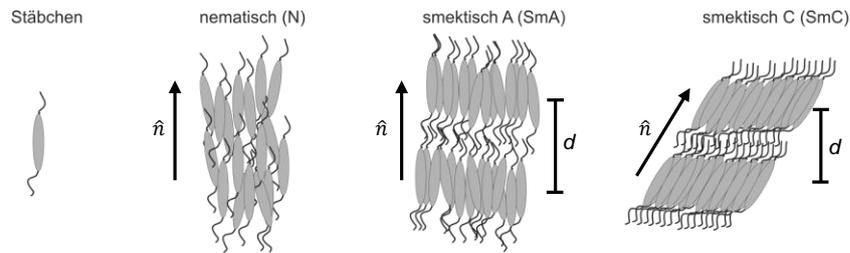
Die Entstehung des Lebens hängt maßgeblich mit der Bildung von Überstrukturen und folglich mit der supramolekularen Chemie zusammen. Während sich die molekulare Chemie mit Molekülsynthesen beschäftigt, liegt der Fokus der supramolekularen Chemie auf der Generierung und Charakterisierung höhermolekularer organisierter Systeme<sup>[1]</sup>. Der Begriff der supramolekularen Chemie, auch als „Chemie jenseits des Moleküls“ bekannt<sup>[2]</sup>, wurde 1969 von LEHN geprägt und beschreibt die Bildung von supramolekularen Einheiten, den Übermolekülen<sup>[2]</sup>, aus kleinen Strukturen, welche sich über nichtkovalente Wechselwirkungen organisieren. Diese nichtkovalenten Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Dispersionskräfte, Coulomb-Wechselwirkungen,  $\pi$ - $\pi$ -stacking, hydrophobe Wechselwirkungen) sind reversibel, sensitiv gegenüber äußeren Einflüssen und für die einzigartigen und faszinierenden Eigenschaften supramolekularer Materialien verantwortlich<sup>[3,4]</sup>. Eine vorrangige Rolle auf diesem Gebiet spielt das Verständnis der grundlegenden Mechanismen zur Bildung hochkomplexer Systeme aus kleinen Molekülen. Adaptive Eigenschaften supramolekularer Aggregate (z.B. Gast-Wirt-Systeme) bilden die Basis zum Design von „smarten“ Materialien für z.B. den Arzneimitteltransport oder sensitive supramolekulare Sensoren<sup>[5]</sup>. Die Natur zeigt uns wie mit der Selbstorganisation eine beeindruckende Vielfalt an Strukturen und Funktionen gebildet werden kann. Selbst hochkomplexe biomolekulare Verbindungen wie die DNA oder der Tabakmosaikvirus<sup>[6,7]</sup> werden durch Selbstorganisation gebildet.

## **1.1 Der flüssigkristalline Zustand**

Eine besondere Klasse von Molekülen, welche durch nichtkovalente intermolekulare Wechselwirkungen supramolekulare Überstrukturen bilden können, sind die Flüssigkristalle, welche erstmals im Jahr 1888 durch Reinitzer und Lehmann beschrieben wurden<sup>[8,9]</sup>. Flüssigkristalline Phasen, die zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand auftreten, besitzen eine Orientierungsfernordnung in mindestens eine Richtung, verbunden mit einer für Flüssigkeiten charakteristischen Mobilität. Diese Kombination führt zu selbstheilenden Eigenschaften<sup>[10,11]</sup> und adaptiven Verhalten flüssigkristalliner Materialien, was sie zu wichtigen selbstorganisierenden Systemen der modernen Zeit macht<sup>[12-15]</sup>. Insbesondere in LC-Displays<sup>[16]</sup>, in der Halbleitertechnik<sup>[14,15,17,18]</sup>, aber auch in der Photovoltaik<sup>[19]</sup> und für Licht emittierende Dioden (LEDs)<sup>[20]</sup> finden flüssigkristalline Systeme Anwendung.

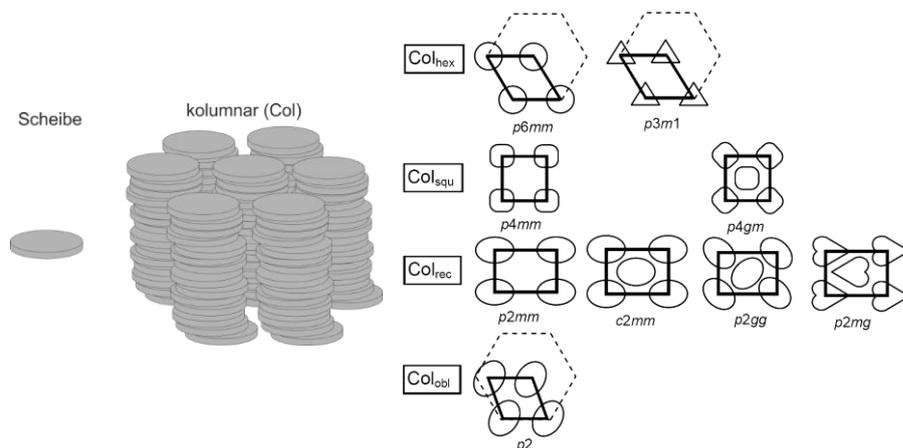
Obwohl die möglichen Molekülstrukturen heutzutage sehr vielfältig sind, lässt sich das Bestreben zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase auf zwei klassische Konzepte zurück-

führen: die anisometrische Gestalt und den amphiphilen Charakter mesomorpher Materialien. Anisometrische Moleküle besitzen unterschiedliche Ausdehnungen ihrer rigiden Struktureinheit in die drei Raumrichtungen und können anhand ihrer geometrischen Gestalt in stäbchenförmige<sup>[21]</sup>, scheibenförmige<sup>[22–24]</sup>, brettförmige<sup>[25]</sup>, bananenförmige<sup>[26,27]</sup> und polykatena-re<sup>[28,29]</sup> Moleküle unterteilt werden. Die daraus resultierenden Dispersionswechselwirkungen und sterischen Abstoßungskräfte gelten als wesentliche Triebkraft zur Ausbildung einer Orientierungsfernordnung innerhalb flüssigkristalliner Phasen<sup>[30,31]</sup>. Die Formanisotropie führt zu einer Minimierung des freien Volumens und zu einer Maximierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wodurch die Mesogene eine parallele Vorzugsorientierung zueinander anstreben. Mesophasen, in denen die Moleküle lediglich eine Orientierungsfernordnung zueinander aufweisen, werden als nematisch (*N*) bezeichnet. Diese werden bevorzugt von stäbchen- und scheibenförmigen Molekülen gebildet, welche entlang einer Vorzugsrichtung (Direktor  $\hat{n}$ ) ausgerichtet sind. Für mesomorphe Moleküle, die aus verschiedenen untereinander inkompatiblen kovalent verknüpften Molekülsegmenten aufgebaut sind, beruht ihr flüssigkristallines Verhalten nicht allein auf der räumlichen Geometrie, sondern auch auf der Unverträglichkeit (Amphiphilie) der verschiedenen Molekülteile – polar/unpolar, aromatisch/aliphatisch, rigide/flexibel. Dies führt zu einer Nanosegregation der unverträglichen Teile in getrennten Domänen<sup>[32–34]</sup>. Die verschiedenen Domänen weisen aufgrund ihrer Inkompatibilität Grenzflächen zueinander auf, welche abhängig von den Volumenverhältnissen der einzelnen molekularen Teile sind. Die Segregation einer flexiblen Kette vom anisometrischen rigiden Molekülteil ist die Triebkraft zur Ausbildung von positionsgeordneten flüssigkristallinen Phasen<sup>[35–37]</sup>. Ist eine Positionsfernordnung entlang einer Richtung, sowie nicht gekrümmte Grenzflächen vorhanden, werden Schichtstrukturen gebildet, welche als smektische Phasen (*Sm*) bezeichnet werden. Aufgrund der Moleküllage innerhalb der Schichten kann zwischen verschiedenen smektischen Phasen, welche bevorzugt von stäbchenförmigen Molekülen gebildet werden, differenziert werden. Liegen die Moleküle im Mittel senkrecht zur Schichtnormalen, wird von einer *SmA*-Phase gesprochen. Besitzen die Moleküle jedoch eine einheitliche Neigung entlang der Schichtnormalen um den Winkel  $\theta$ , so wird eine *SmC*-Phase gebildet (Abbildung 1.1). Für diskotische Moleküle weisen die Grenzflächen eine stärkere Krümmung zwischen verschiedenen Kompartimenten auf, woraus eine Anordnung in Säulen resultiert. Innerhalb der kolumnaren Phasen (*Col*) ist eine Positionsfernordnung in zwei Raumrichtungen zu finden, wodurch kolumnare Aggregate in hexagonalen (*Col<sub>hex</sub>*), quadratischen (*Col<sub>squ</sub>*), rechtwinkligen (*Col<sub>rec</sub>*) oder schiefwinkligen (*Col<sub>ob</sub>*) 2D-Gittern angeordnet sind, welche mit Hilfe von Ebenengruppen spezifiziert werden können (Abbildung 1.2)<sup>[23]</sup>. Neben scheibenförmigen Molekülen sind auch andere Mesogene bekannt, welche durch supramolekulare Aggregation kolumnare Phasen ausbilden können<sup>[34,38,39]</sup>. Innerhalb der smektischen und kolumnaren Phasen kann eine Orientierungsfernordnung auftreten, was aber keine Voraussetzung zur Ausbildung dieser ist. Demzufolge gibt es smektische und kolumnare Phasen mit oder ohne zusätzliche Orientierungsfernordnung.



**Abbildung 1.1:** Flüssigkristalline Phasen stäbchenförmiger (kalamitischer) Moleküle.

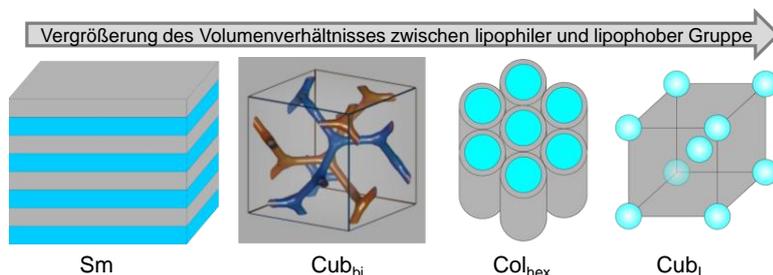
Zwei verschiedene Typen flüssigkristalliner Phasen können unterschieden werden: die lyotropen und die thermotropen LC-Phasen. Während die Ausbildung thermotroper Mesophasen allein von der Temperatur abhängig ist, können lyotrope Phasen nur durch Zusatz eines Lösungsmittels beobachtet werden. Die Struktur der beobachteten lyotropen Phase ist dabei von der Amphiphilkonzentration und der Temperatur abhängig ist. Beispiele für lyotrope Systeme in der Natur sind kolloidale Suspensionen des Tabak-Mosaik-Virus, wässrige Lösungen der DNA<sup>[40,41]</sup> oder auch flüssigkristalline Phasen von wässrigen Tensid-Systemen<sup>[42]</sup>. Verbindungen, die sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen ausbilden können, werden als amphotrop bezeichnet<sup>[43,44]</sup>.



**Abbildung 1.2:** Kolumnare Phase scheibenförmiger (diskotischer) Moleküle und wichtige kolumnare LC-Phasen mit den dazugehörigen kristallographischen Ebenengruppen, adaptiert aus Referenz [34], Verwendung mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY and Sons Verlags (Lizenznummer: 4357061253866).

Flexible Amphiphile ohne anisometrisches Strukturelement, klassische Lipide<sup>[45]</sup> und binäre Blockcopolymerer<sup>[46]</sup>, zeigen ebenfalls LC-Strukturen, welche vom Volumenverhältnis der beiden inkompatiblen Molekülteile abhängig sind. Aus Schichten werden durch Vergrößerung der Grenzflächenkrümmung zunächst bikontinuierlich kubische Phasen erhalten, in denen die Komponente mit dem geringeren Volumen die Netze und die Komponente mit dem größeren Volumen das Kontinuum bildet. Die weitere Vergrößerung eines Segmentes führt zu stärker gekrümmten Grenzflächen, wodurch kolumnare Phasen entstehen. In diesen Formen bilden die volumärmeren Segmente die Aggregate und die voluminöseren bilden erneut das Kontinuum. Ist die Grenzfläche maximal gekrümmt, kommt es zur Ausbildung von mizellar kubischen Phasen, in denen sphärische Aggregate auf einem kubischen Gitter angeordnet sind. Die Vergrößerung des Volumens eines Molekülteils klassischer Amphiphile resultiert in der typischen Mesophasensequenz smektisch – bikontinuierlich kubisch – hexagonal kolumnar – mizellar

kubisch, wie sie für Diblockcopolymere und wässrige Lipidsysteme gefunden wird (Abbildung 1.3)<sup>[45,47]</sup>. Der Betrag der Grenzflächenkrümmung nimmt innerhalb der Phasensequenz stetig zu.

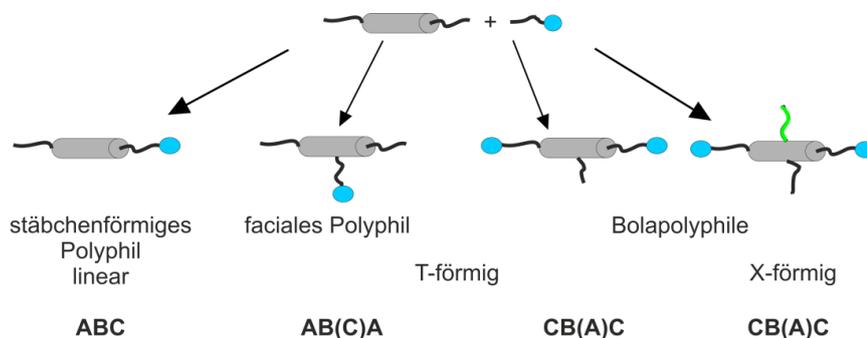


**Abbildung 1.3:** Typische Mesophasensequenz für binäre Amphiphile und Diblockcopolymere bei Vergrößerung eines Molekülteils (von links nach rechts nimmt der Betrag der Grenzflächenkrümmung zu), Sm – smektische Phase, Cub<sub>bi</sub><sup>[48]</sup> – bikontinuierlich kubische Phase, Col<sub>hex</sub> hexagonal kolumnare Phase, Cub<sub>I</sub> – mizellar kubische Phase.

Flüssigkristalline Phasen können in inverse und normale Phasen unterschieden werden, wobei die Einordnung allein von den Volumina der einzelnen Molekülteile abhängt. Besitzt ein Mesogen eine polare Kopfgruppe, welche voluminöser als der unpolare Teil ist, so bilden sich normale Phasen aus. Innerhalb dieser Phasen bilden die unpolaren Teile, z.B. Alkylketten, die Aggregate und die polaren Gruppen bilden das Kontinuum („Öl in Wasser“). Die Grenzflächenkrümmung in den normalen Phasen ist positiv. Ist das Volumenverhältnis umgekehrt werden inverse Phasen gebildet, in denen die polaren Teile die Aggregate bilden, welche von den unpolaren Segmenten umschlossen sind („Wasser in Öl“). Die Grenzflächenkrümmung für inverse Phasen ist negativ.

## 1.2 Kombination von Anisotropie und Amphiphilie – Polyphile

Durch die gezielte Kombination von Anisotropie und Amphiphilie können komplexe Mesogene aufgebaut werden, die mehr als zwei miteinander unverträgliche Molekülteile besitzen. Die gebildeten neuartigen Moleküle werden als Polyphile bezeichnet und bilden komplexe Mesophasenstrukturen<sup>[49]</sup>, wie sie auch für Triblockcopolymere gefunden werden<sup>[47,50–52]</sup>. In Abbildung 1 4 sind ausgewählte Kombinationen zwischen einem klassischen Amphiphil und einem starren Molekülsegment mit flexiblen unpolaren Segmenten dargestellt.



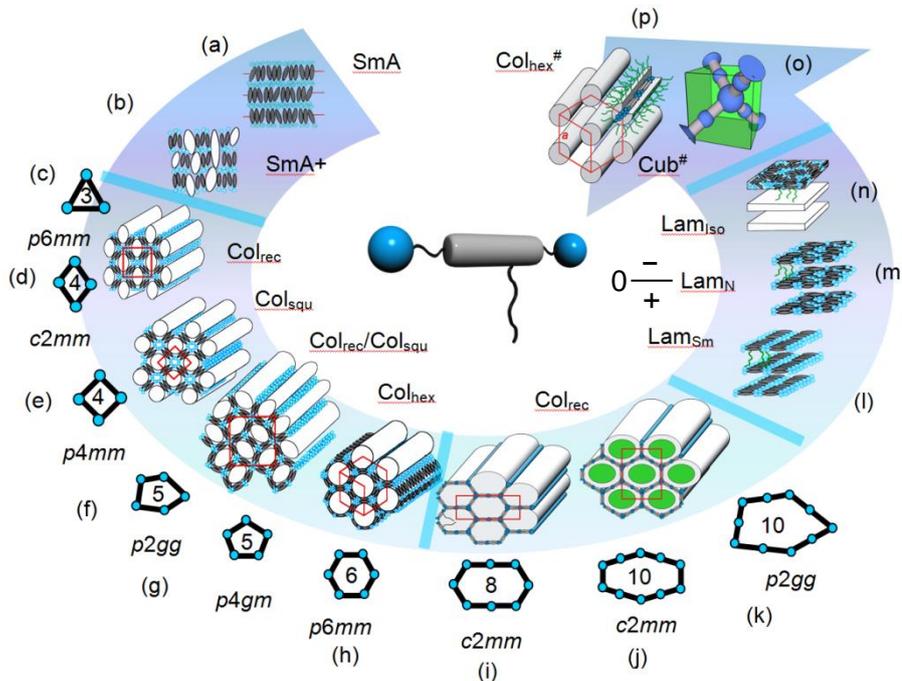
**Abbildung 1 4:** Kombinationsmöglichkeiten von anisotropen und amphiphilen Molekülen (A – flexible Alkyl- oder semiperfluorierte Alkylkette, B – rigide aromatische Einheit, C – flexible hydrophile Kette).

Die lineare Verknüpfung der verschiedenen Molekülteile führt zu stäbchenförmigen Polyphilen, welche durch Segregation der unverträglichen Teile in getrennten Domänen vorwiegend smektische Doppelschichtstrukturen bilden<sup>[53,54]</sup>. Das thermotrope Mesophasenverhalten von

niedermolekularen Polyphilen mit nicht-linearer Topologie wurde besonders im Arbeitskreis von TSCHERSKE untersucht, wobei LC-Phasen mit komplexen Strukturen gefunden wurden<sup>[34]</sup>. Die gebildeten T-förmigen Polyphile weisen eine oder mehrere polare Gruppen an den Enden des aromatischen Kerns auf, welche starke intermolekulare Wechselwirkungen, wie kooperative Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen, zeigen<sup>[55,56]</sup>. Je nach Anzahl und Position der polaren flexiblen Gruppen kann zwischen facialen Polyphilen und Bolapolyphilen unterschieden werden. Ein faciales Polyphil besteht aus einem rigiden meist linearen aromatischen Segment, welches lateral gebundene flexible polare Gruppen und terminal flexible unpolare Gruppen aufweist<sup>[55,57–62]</sup>. Mesogene, deren rigides Strukturelement kovalent gebundene terminale polare Gruppen und lateral flexible unpolare Ketten aufweist, werden als Bolapolyphile bezeichnet, welche je nach Anzahl der verknüpften lateralen Ketten zwischen X- und T-förmigen Bolapolyphilen unterschieden werden können. Diese Moleküle vereinen drei chemisch inkompatible Strukturelemente, weshalb sie als „triphile“ oder ternäre Blockmoleküle bezeichnet werden. Typische stäbchenförmige Bausteine für T-förmige Bolapolyphile sind Oligo(1,4-phenylene)<sup>[63–65]</sup>, Oligo(2,5-thiophene)<sup>[66,67]</sup> oder Oligo(1,4-phenylenethinylene)<sup>[68,69]</sup>. Die polaren Gruppen werden in den meisten Fällen durch Glycerole gebildet, aber auch Amide und einzelne OH-Gruppen finden Anwendung. Als laterale Ketten können verschiedene Strukturen dienen, darunter lineare oder verzweigte Alkylketten ( $R_H$ )<sup>[63]</sup>, Carbosilane<sup>[70]</sup>, und Semiperfluoralkylketten ( $R_F$ )<sup>[71,72]</sup>. Sehr ausführlich untersuchte Systeme sind T-förmige Bolapolyphile mit einem rigiden Biphenylsegment, lateral gebundenen *n*-Alkylketten und zwei terminal gebundenen Glycerolgruppen. Das Mesophasenverhalten ist überwiegend von der Länge der Alkylkette, d.h. vom Kettenvolumen abhängig, was in Abbildung 1.5 dargestellt ist.

Abbildung 1.5 zeigt die Abhängigkeit der Mesophasenstruktur vom Alkylkettenvolumen, welches entlang des Pfeils stetig zunimmt. Für Verbindungen mit keiner oder einer sehr kurzen Alkylkette können stabile SmA-Phasen (Abbildung 1.5a) mit hohen Umwandlungstemperaturen beobachtet werden, wobei die polaren Gruppen und die anisometrischen Strukturelemente, die im Durchschnitt senkrecht zur Schichtnormalen orientiert sind, voneinander separiert in verschiedenen Schichten vorliegen. Bereits für kurze laterale Ketten steigt deren Segregationstendenz, wodurch stark gestörte Schichtstrukturen ausgebildet werden (SmA<sup>+</sup>, Abbildung 1.5b), welche bereits Domänen segregierter Ketten zeigen<sup>[64]</sup>. Die weitere Erhöhung des Kettenvolumens führt zum kompletten Aufbruch der Schichtstruktur und die segregierten Alkylkettendomänen verschmelzen zu Säulen, welche parallel auf einem 2D-Gitter angeordnet sind. Dadurch entstehen kolumnare Phasen verschiedener Ebenengruppen (Abbildung 1.5c-h)<sup>[63]</sup>. Innerhalb dieser sind die lateralen Ketten und die polaren Bestandteile in verschiedenen Säulen organisiert. Die rigiden Strukturelemente bilden die Kolumnenwände, wobei zwei Moleküle „Rücken an Rücken“ liegen, wodurch „core shell“-Strukturen aufgebaut werden. Da die aromatischen Gerüste senkrecht zu den Zylinderlängsachsen (*c*-Achse) angeordnet sind, werden die gebildeten kolumnaren Phasen auch als Wabenstrukturen bezeichnet. In Abhängigkeit von der Größe der lateralen Kette können verschiedene Zylinderquerschnitte beobachtet werden, welche von trigonal über quadratisch über pentagonal zu hexagonal reichen<sup>[33,49,73]</sup>, aber auch große Wabenstrukturen (Abbildung 1.5i-k) werden gefunden<sup>[74]</sup>. Die Waben werden innerhalb dieser Phasen nicht von Einzelmolekülen, sondern von endverknüpften Molekülpaaren gebildet, wodurch einige oder alle Zylinderwände die doppelte Län-

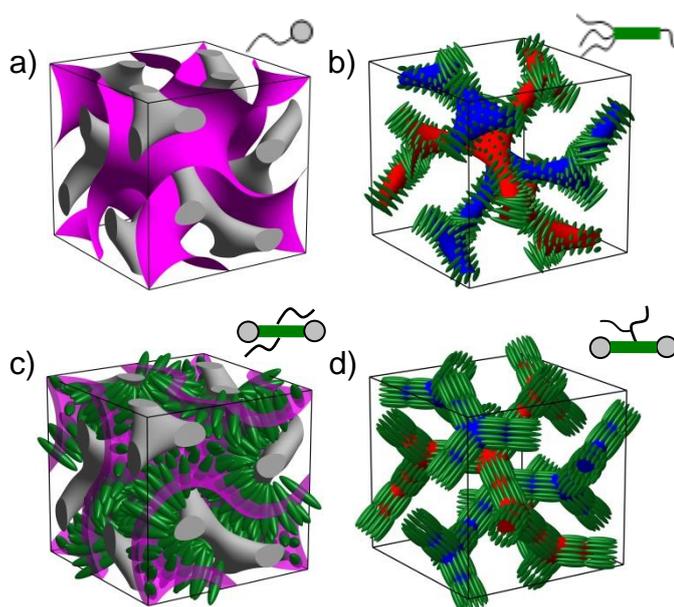
ge aufweisen. Die Wasserstoffbrücken zwischen den Glycerolgruppen haben kooperativen Charakter, die Ausbildung großer polymerer Wasserstoffbrückennetzwerke wird begünstigt, wodurch die Wabenstrukturen stabilisiert werden. Die bisher beschriebenen Phasen weisen eine positive Grenzflächenkrümmung zwischen den Alkyldomänen und den Glycerol-Aromat-Domänen auf, weshalb sie als normale Phasen definiert werden. Bei weiterer Kettenverlängerung wird die Grenzflächenkrümmung verringert und lamellare Phasen (Abbildung 1.5l-m) erhalten, in denen die aromatischen Einheiten im Durchschnitt parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet sind<sup>[64,71–73]</sup>. Wird die Kette weiter verlängert entstehen inverse Phasen, welche eine negative Grenzflächenkrümmung zwischen den Alkyldomänen und den Glycerol-Aromat-Domänen aufzeigen. Für Moleküle mit sehr hohen Kettenvolumina erfolgt daher die Ausbildung von kubischen Phasen (Abbildung 1.5o) und einer weiteren hexagonal kolumnaren Phase (Abbildung 1.5p). Die kolumnare Phase besteht ebenfalls aus Säulen, welche nicht durch die Alkylketten, sondern von rigiden Segmenten gebildet werden, welche nun parallel zur Kolumnenlängsachse liegen. Diese Klasse von Mesophasen sind als „rod bundle“-Phasen bekannt<sup>[75,76]</sup>. Die Strukturvielfalt der T-förmigen Bolapolyphile konnte anhand von „coarse-grained“-Simulationen bestätigt werden<sup>[77,78]</sup>.



**Abbildung 1.5:** Mesophasenverhalten T-förmiger Bolapolyphile als Funktion des Volumens der lateralen Kette, übernommen aus Referenz [49], Verwendung mit freundlicher Genehmigung von HERRN Prof. C. TSCHERSKE.

Im Bereich zwischen lamellaren und kolumnaren Phasen kommt es sowohl für T- als auch für X-förmige Bolapolyphile zur Ausbildung von bikontinuierlich kubischen Phasen, die optisch isotrop sind und in den vergangenen Jahren an Aufmerksamkeit gewonnen haben, da eine große Strukturvielfalt mit verschiedenen Gittertypen beobachtet werden kann<sup>[76,79–83]</sup>. Die bikontinuierlich kubischen Phasen sind, wie ebenfalls für Lipide gefunden<sup>[84]</sup>, aus zwei interpenetrierenden Netzwerken, welche den volumenärmeren Molekülteil enthalten, und einer Minimalfläche, welche den voluminöseren Molekülteil enthält, aufgebaut. Innerhalb der kubischen Phasen können die Mesogene verschiedene Orientierungen annehmen, was in Abbildung 1.6 exemplarisch anhand einer kubischen  $Ia3d$ -Phase gezeigt ist. Für polykatenare Ver-

bindungen, die terminal gebundene Alkylketten oder andere sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen, sind die aromatischen Segmente senkrecht zu den Netzwerken orientiert, die Wechselwirkungen benachbarter Ketten führt zu einer helikalen Anordnung dieser (Abbildung 1.6b)<sup>[79]</sup>. Für T- und X-förmige Bolapolyphile mit sehr voluminösen lateral gebundenen Alkylketten wurden kürzlich zwei neue Typen kubischer  $Ia3d$ -Phasen beschrieben<sup>[82,85]</sup>. X-förmige Bolapolyphile (Abbildung 1.6c) bilden Doppelgyroid-Strukturen, in denen die aromatischen Segmente parallel zueinander auf den Minimalflächen angeordnet und die Netzwerke mit den polaren Kopfgruppen gefüllt sind. Bei T-förmigen Bolapolyphilen (Abbildung 1.6d) liegen die unpolaren Alkylketten auf der SCHOEN`schen Minimalfläche und bilden das Kontinuum, während die rigiden Einheiten in den Netzwerken organisiert sind. Die polaren Kopfgruppen der Mesogene formen die multivalenten Knotenpunkte in den Netzwerkstrukturen. Kubische Phasen dienen auf Grund ihrer großen internen Grenzfläche unter anderem als Template von mesoporösen Materialien<sup>[86]</sup>.



**Abbildung 1.6:** a) Doppelgyroidstruktur der kubischen  $Ia3d$ -Phase von Lipiden mit zwei interpenetrierenden Netzwerken, b) helikale Anordnung polykatenarer Verbindungen (Alkylketten am Ende der Stäbchen) senkrecht zu den Netzwerken, c) Organisation von X-förmigen Bolapolyphilen (zwei Alkylketten in gegenüberliegenden lateralen Positionen) mit  $\pi$ -konjugierten Stäbchen auf der Minimalfläche und senkrecht zu dieser, d) coaxiale „rod bundle“-Phase, welche von T-förmigen Bolapolyphilen mit einer verzweigten lateralen Kette gebildet wird, zwischen zwei Knotenpunkten sind zwei Molekülbündel organisiert; adaptiert aus Referenz [87], mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY and SONS Verlags (Lizenznummer: .4357061111315).

### 1.3 Vorarbeiten

Auf den Erkenntnissen früherer Arbeiten T-förmiger Bolapolyphile mit einem rigiden Biphenylsegment und einem rigiden *p*-Terphenylgrundkörper soll aufgebaut werden. Dies umfassen die Arbeiten von KÖLBEL (lateral alkylosubstituierte Biphenyllderivate), PREHM<sup>[88]</sup> (lateral alkoxy-substituierte Biphenyllderivate), CHENG (lateral substituierte Biphenyllderivate mit perfluorierten Ketten), sowie von LEHMANN<sup>[89]</sup> und POPPE<sup>[90]</sup> (alkoxy-substituierte *p*-Terphenyllderivate mit linearen und verzweigten Alkylketten), welche im Arbeitskreis von HERRN Prof. C. TSCHERSKE geleistet wurden. In diesen Arbeiten wurde der Einfluss der Län-

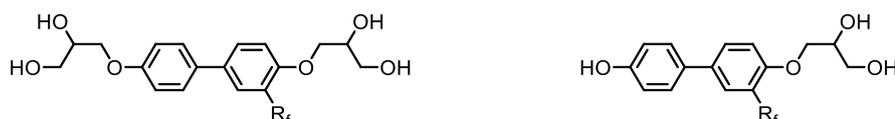
ge, der Position und der Art der lateralen Kette auf das Mesophasenverhalten T-förmiger Bopolypolyphile diskutiert.



**Abbildung 1.7:** Allgemeine Strukturformeln der von KÖLBEL (links) und PREHM (rechts) synthetisierten Biphenylderivate.

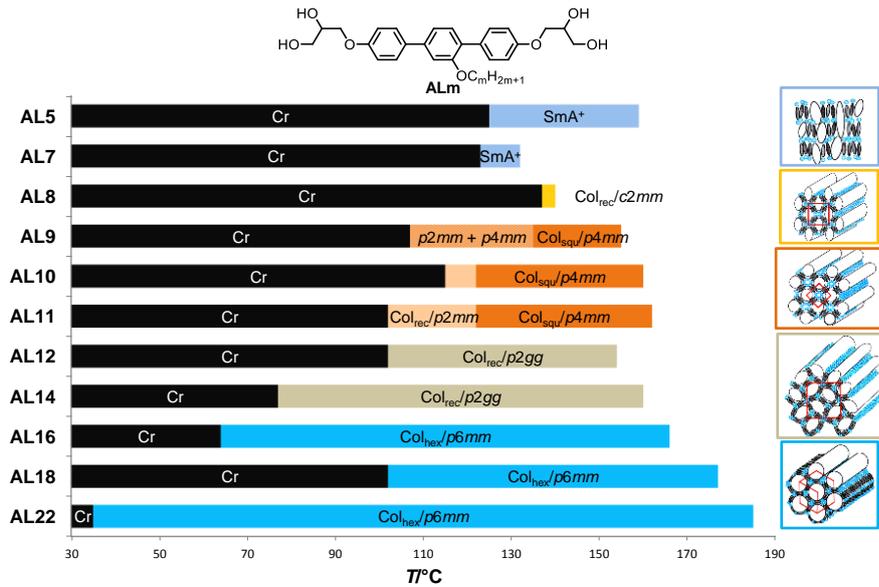
Die Moleküle, welche von KÖLBEL und PREHM dargestellt wurden (Abbildung 1.7), zeigen in Abhängigkeit vom Kettenvolumen, sowohl für alkyl- als auch für alkyloxy-substituierte Verbindungen, einen Übergang von Schichtstrukturen zu kolumnaren Phasen (Abbildung 1.5)<sup>[63,73,91]</sup>. Für Verbindungen mit zwei semiperfluorierten Armen innerhalb der verzweigten lateralen Kette werden kubische Phasen verschiedener Symmetrien gefunden, eine Doppelgyroid-Struktur mit  $Ia3d$ -Symmetrie<sup>[82]</sup> und eine Doppeldiamant-Struktur mit  $Pn3m$ -Symmetrie<sup>[76]</sup>.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden von CHENG Biphenylderivate mit semiperfluorierten Alkylketten (Abbildung 1.8) synthetisiert, welche nicht über einen Ethersauerstoff mit dem rigiden Molekülteil verbunden sind<sup>[64]</sup>. Dabei konnten in Abhängigkeit vom Kettenvolumen kolumnare Phasen mit verschiedenen Säulenquerschnitten und für sehr voluminöse Ketten verschiedene lamellare Strukturen gefunden werden<sup>[65,92,93]</sup>.



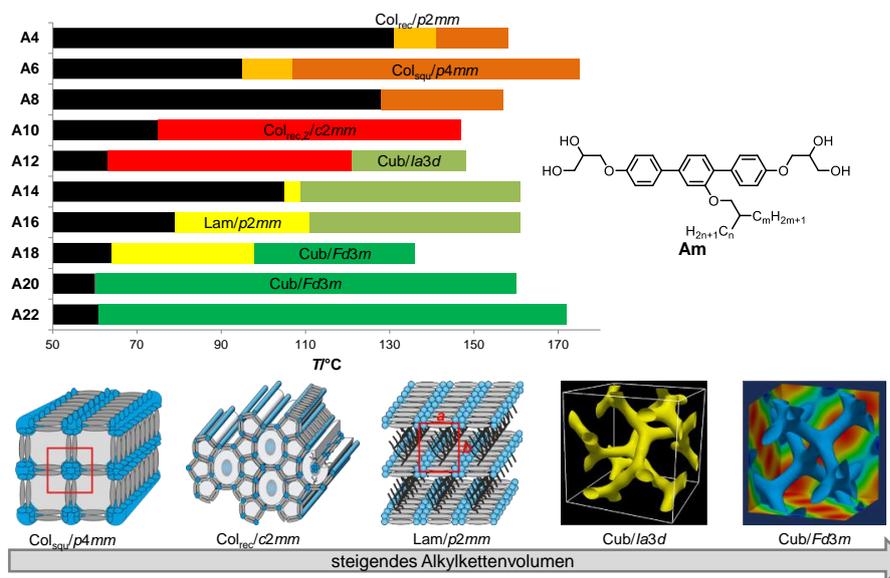
**Abbildung 1.8:** Allgemeine Strukturformeln der von CHENG synthetisierten Biphenylderivate mit semiperfluorierten Ketten.

Der Einfluss einer longitudinalen Verlängerung des rigiden Elementes um eine Benzoleinheit wurde von LEHMANN untersucht<sup>[89]</sup>. Die daraus erhaltenen *p*-Terphenyl-Derivate **ALm** sind mit einer lateralen linearen Alkylkette verknüpft und haben zwei Glycerolgruppen in terminaler Position. In Abhängigkeit der Kettenlänge wurden Schichtstrukturen und kolumnare Phasen mit verschiedenen Querschnittsflächen, welche von quadratisch über pentagonal zu hexagonal reichen, gefunden (Abbildung 1.9).



**Abbildung 1.9:** Allgemeine Strukturformel, Phasensequenz und Mesophasenstrukturen der von LEHMANN synthetisierten Verbindungen **ALm** mit steigender Alkylkettenlänge.

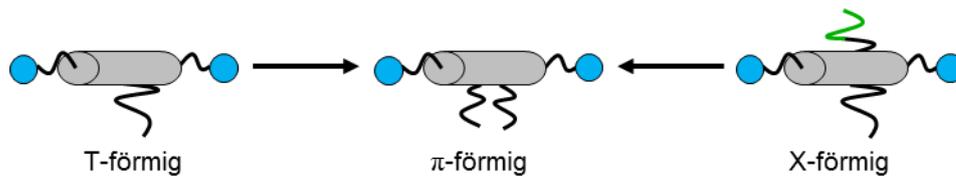
Der Einfluss einer lateral verzweigten Alkylkette auf das Mesophasenverhalten von *p*-Terphenylen (**Am**, Abbildung 1.10) wurde zusätzlich von mir im Rahmen einer Masterarbeit bearbeitet<sup>[90]</sup>, wobei für eine Verbindung eine kolumnare Phase mit zeolithähnlicher Struktur gefunden wurde<sup>[94]</sup>, welche dem Zeolithyp **BIK**<sup>[95]</sup> entspricht. Für lange verzweigte Alkylketten konnten kubische Phasen verschiedener Symmetrien (*Ia3d* und *Fd3m*) und korrelierte Schichtstrukturen beobachtet werden. Die Struktur der *Cub/Fd3m*-Phase konnte dabei erst mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Mesogene aufgeklärt werden und war zum Zeitpunkt der Abgabe meiner Masterarbeit noch unbekannt.



**Abbildung 1.10:** Allgemeine Strukturformel, Phasensequenz und Phasenstrukturen der von POPPE und LEHMANN synthetisierten Verbindungen **Am**.

Werden zwei gemischte verzweigte Alkylketten mit einem Alkylarm und einem semiperfluorierten Arm am äußeren Benzolring eines *p*-Terphenylgerüsts substituiert, so gelangt man zu rhomboedrischen und hexagonalen „rod bundle“-Typ kolumnaren Strukturen<sup>[96,97]</sup>.

Im Rahmen der X-förmigen Bolapolyphile, welche zwei laterale Ketten auf gegenüberliegenden Seiten tragen, wurden Vorarbeiten von NÜRNBERGER, EBERT, GLETTNER und KIEFFER geleistet. Dabei zeigte sich, auf Grund der Verringerung der Kolumnenwanddicke von Doppelwandstrukturen zu Einfachwandstrukturen im Vergleich zu den T-förmigen Bolapolyphilen, eine Verringerung der Mesophasenstabilität für Verbindungen mit *p*-Terphenyl-Gerüst<sup>[98]</sup>, weshalb größere Oligo(phenylenethinylen)-Derivate synthetisiert wurden. Bei einer intrinsischen Inkompatibilität der zwei Ketten (unterschiedliche chemische Natur, z.B. Alkyl/Perfluoralkyl, Perfluoralkyl/Silan, quarternäre Blockmoleküle) werden in Abhängigkeit von der Kettenlänge z.B. Wabenstrukturen mit Mehrfarbparkettierungen, wobei dreieckige und viereckige Zylinderquerschnitte bzw. Mischstrukturen aus trigonalen, quadratischen und rhombischen Säulen vorliegen, erhalten<sup>[49,68,69]</sup>.



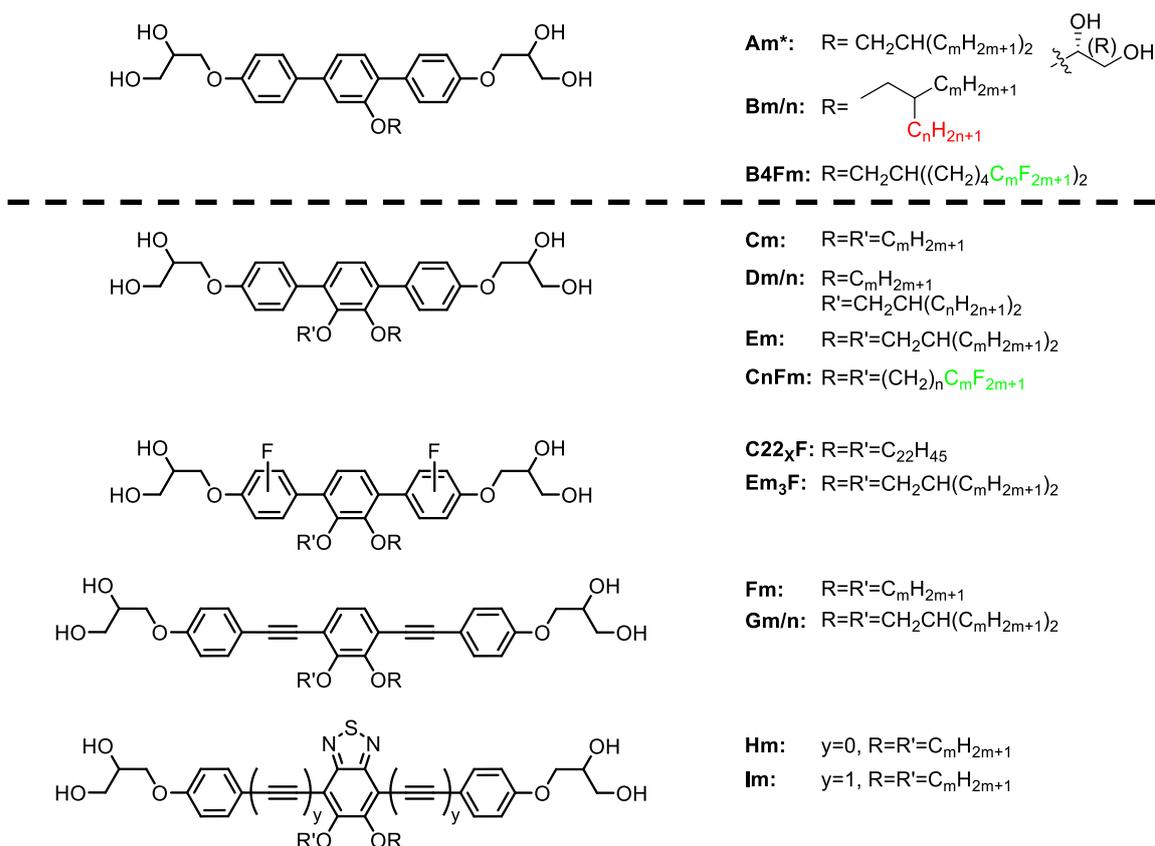
**Abbildung 1.11:** Übergang von T- und X-förmigen zu  $\pi$ -förmigen Bolapolyphilen.

Es stellte sich die Frage, ob durch den Einbau einer zweiten Kette, im Vergleich zu T-förmigen Bolapolyphilen, und die Substitution von zwei lateralen Ketten auf der gleichen Seite des Mesogens, im Vergleich zu den X-förmigen Bolapolyphilen, eine Steigerung der Komplexität der Mesophasen geschaffen werden kann.

## **1.4 Zielstellung**

Ziel dieser Arbeit war zu untersuchen, ob  $\pi$ -förmige Catechol-basierte Bolapolyphile mit zwei auf einer Seite fixierten Ketten zur Selbstorganisation in komplexen Mesophasenstrukturen befähigt sind. Vor allem die Änderung der Alkylkettenstruktur, wobei zwischen Effekten der Kettenlänge und des Kettenvolumens differenziert werden sollte, stand im Vordergrund. Dabei sollte der Einfluss der lateralen Kettenstruktur auf die selbstassemblierten Strukturen untersucht werden, was einfach und doppelt verzweigte und Semiperfluoralkylketten einschließt. Die durchgeführten Strukturvariationen beschränkten sich jedoch nicht ausschließlich auf die lateralen Alkylketten, sondern schlossen auch das aromatische Gerüst mit ein. Die Variation des aromatischen Gerüsts durch eine Kernfluorierung und der Einfluss auf die LC-Eigenschaften der  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile sollte ebenfalls analysiert werden. Weiterhin wurde eine Vergrößerung des rigiden Segmentes für  $\pi$ -förmige Brenzcatechin-Derivate vorgenommen, wobei dies auf zwei verschiedenen Wegen geschah: 1.) durch eine Verlängerung des aromatischen Gerüsts durch den Einbau von Acetylen-Brücken, wodurch 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Derivate („Bistolane“) erhalten wurden und 2.) durch die Verbreiterung des rigiden Segmentes durch die Einführung einer lateralen Thiadiazoleinheit am mittleren Benzolring unter Bildung von Benzo[c][2,1,3]thiadiazol-Derivaten. Ein Schwerpunkt lag dabei auf dem Vergleich mit analogen  $\pi$ -förmigen Verbindungen mit linearen bzw. verzweigten lateralen Ketten. Zudem sollte der Einfluss von enantiomerenreinen Kopfgruppen auf das Mesophasenverhalten untersucht werden. Dabei stellte sich die Frage, ob die Einführung einer chiralen Information einen Einfluss auf die Mesophasenstruktur zeigt. Weiterhin sollte auf

den Arbeiten der unsymmetrisch verzweigten lateralen Alkylketten aufgebaut und der Effekt zwischen effektiver Kettenlänge und -volumen weiter untersucht werden. Eine Substitution verzweigter semiperfluorierter Alkylketten wurde ebenfalls durchgeführt und deren LC-Eigenschaften mit denen analoger Alkylverbindungen verglichen. Das thermotrope Mesophasenverhalten der synthetisierten Verbindungen wurde dabei ausschließlich untersucht. Von einem übergeordneten Interesse war die Erstellung eines generellen Konzeptes, welches ein besseres Verständnis der Selbstorganisation bolapolyphiler Moleküle anhand der Molekülgestalt liefern sollte. All die hier durchgeführten Variationen der Molekülstrukturen sollten einen Beitrag zum Verständnis der mesogenen Selbstorganisation in komplexen Mesophasen liefern.

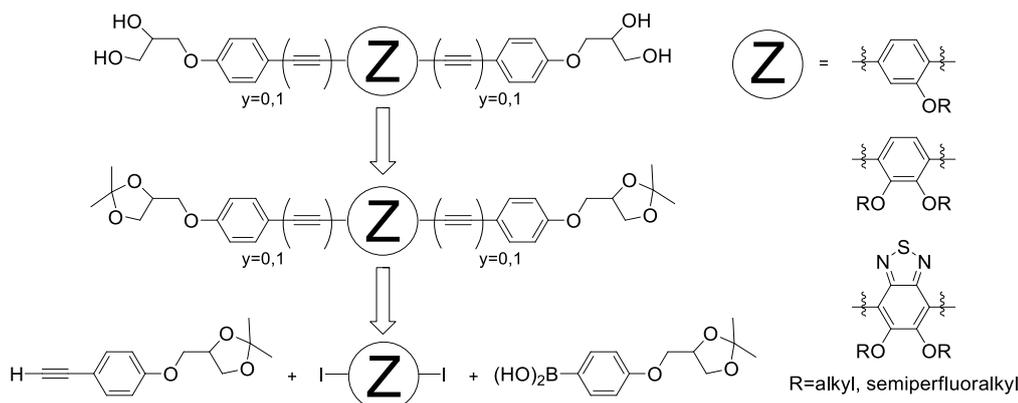


**Abbildung 1.12:** Übersicht der Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit, in grün sind die perfluorierten Segmente der lateralen Ketten dargestellt.



## 2 SYNTHESE

Eine effektive und selektive Synthese der Zielstrukturen stellte eine wichtige Zielstellung dieser Arbeit dar. Da sowohl der starre Molekülteil als auch die Art und Anzahl der lateralen Substituenten variiert werden sollte, wurde zu Beginn eine konvergente Synthesestrategie erarbeitet. Diese ermöglichte, in Abhängigkeit vom Molekültyp, die Einführung der lateralen Ketten bzw. der kalamitischen Seitengruppen zu einem späten Syntheseschritt.



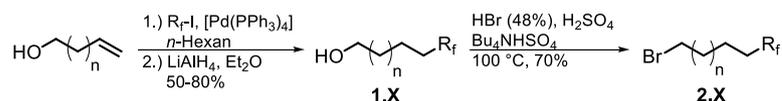
**Schema 2.1:** Vereinfachte allgemeine Retrosynthese der betrachteten Bolapolyphile (Z - zentraler Benzolring des aromatischen Systems).

Die Bolapolyphile bestehen aus einem aromatischen Grundgerüst mit terminalen polaren Gruppen und lateralen flexiblen Alkyl- bzw. Semiperfluoralkylketten. Zunächst soll die Synthese der lateralen Ketten beschrieben werden, anschließend auf die Synthese der rigiden Strukturelemente und schließlich auf die Synthese der Zielstrukturen eingegangen werden.

### 2.1 Synthese der lateralen Alkylketten

#### 2.1.1 Synthese der semiperfluorierten $\omega$ -Bromalkane 2.X

Die semiperfluorierten Alkohole **1.X** konnten, ausgehend von kommerziell erhältlichen Perfluoriodalkanen, durch eine Pd<sup>0</sup>-katalysierte Radikaladdition an But-3-en-1-ol bzw. Hex-5-en-1-ol in *n*-Hexan und anschließender Dehalogenierung mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether erhalten werden. Eine Bromierung der Alkohole mit Bromwasserstoffsäure unter Phasentransferbedingungen ergab die gewünschten semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane **2.X** in sehr guten Ausbeuten (Schema 2.2)<sup>[99]</sup>.

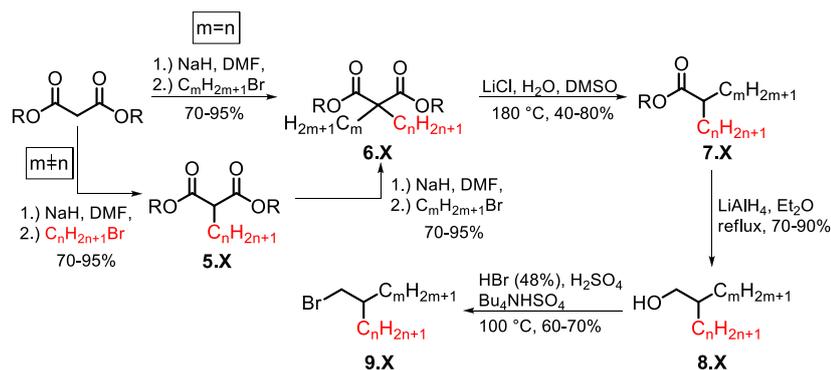


**Schema 2.2:** Synthese der  $\omega$ -Bromalkane **2.X** ( $n = 1,3$ ).

#### 2.1.2 Synthese der verzweigten Alkylbromide 9.X und 13.X

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zielverbindungen mit verschiedenen verzweigten lateralen Ketten dargestellt. Zum einen wurden verzweigte Alkylketten mit gleich oder verschiedenen langen Zweigen und verzweigte semiperfluorierte Alkylketten synthetisiert.

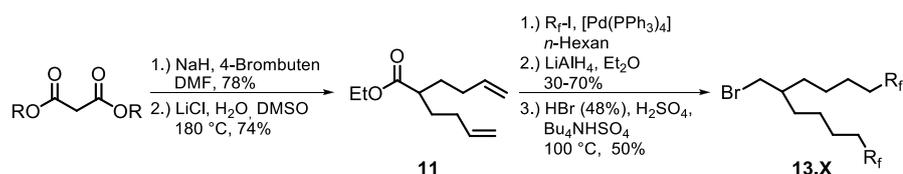
Zur Darstellung der verzweigten Alkylketten wurde Malonsäurediethylester mit den entsprechenden 1-Bromalkanen in einer nucleophilen Addition unter basischen Bedingungen alkyliert. Für die Malonestersynthese wurde Natriumhydrid als Base verwendet<sup>[100]</sup>, da diese Methode eine höhere Ausbeute lieferte als die Verwendung von Natriummethanolat. Die so erhaltenen Dialkylmalonsäureester **6.X** wurden im Weiteren einer Dealkoxycarbonylierung nach KRAPCHO<sup>[101]</sup> in Dimethylsulfoxid in Anwesenheit von Lithiumchlorid und Wasser unterworfen, wodurch die Dialkylester **7.X** erhalten wurden. Eine nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>[102]</sup> in Diethylether führte zu den Alkoholen **8.X**, welche anschließend analog zu Abschnitt 2.1 bromiert und die Bromide **9.X** isoliert wurden (Schema 2.3)<sup>[103]</sup>.



Schema 2.3: Synthese der verzweigten Alkylbromide **9.X**.

Die Darstellung der verzweigten Malonester mit verschiedenen langen Zweigen ist ebenfalls in Schema 2.3 gezeigt und erfolgte zunächst über eine Monoalkylierung des Malonsäureesters, wobei ein entsprechendes Alkylbromid im Unterschuss (0.8 eq) eingesetzt wurde. Da bereits zahlreiche 2-Alkylmalonsäureester vorhanden waren, wurde lediglich der 2-Hexylmalonsäurediethylester **5** dargestellt. In einer zweiten Malonestersynthese wurden die Monoalkylmalonsäureester **5.X** mit einem weiteren 1-Bromalkan alkyliert und die verzweigten Malonsäureester **6.X** mit unterschiedlich langen Zweigen erhalten. Die weiteren Reaktionsschritte waren analog zu den oben beschriebenen.

Außerdem sollte die chemische Natur der lateralen Kette durch die Substitution verzweigter Semiperfluorketten verändert werden. Zur Synthese dieser diente erneut Malonsäurediethylester als Ausgangspunkt, welcher durch doppelte Alkylierung mit 4-Brombuten<sup>[100]</sup> und anschließender Dealkoxycarbonylierung<sup>[101]</sup> in 2-(But-3-en-1-yl)hex-5-ensäureethylester (**11**) überführt wurde. Nach einer Pd<sup>0</sup>-katalysierten Radikaladdition von Perfluoralkyliodiden an das Diolefin **11** und anschließender Dehalogenierung mit Lithiumaluminiumhydrid konnten die verzweigten semiperfluorierten Alkohole **12.X** erhalten werden<sup>[99]</sup>. Eine anschließende Bromierung von **12.X** mit Bromwasserstoffsäure unter Phasentransferbedingungen ergab die Bromide **13.X** (Schema 2.4).



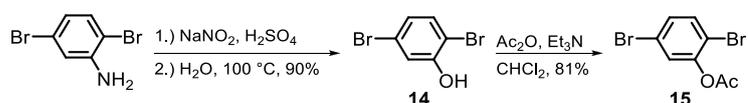
Schema 2.4: Synthese der verzweigten semiperfluorierten Alkylbromide **13.X**.

## 2.2 Synthese der rigiden Strukturelemente

Die Darstellung der kalamitischen Strukturelemente beinhaltet zunächst die Synthesen verschiedener Halogenarene und Phenylboronsäuren, welche anschließend in einer Pd<sup>0</sup>-katalysierten Kreuzkupplung zum kalamitischen Grundgerüst verknüpft werden.

### 2.2.1 Synthese von 2,5-Dibromphenylacetat 14

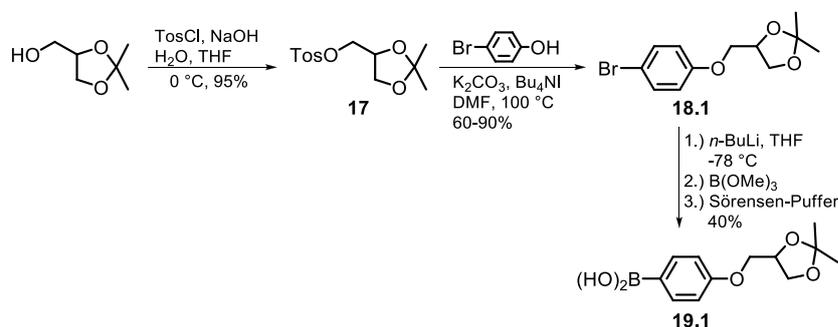
Die Synthese von 2,5-Dibromphenylacetat **15** verlief über eine Diazotierung von 2,5-Dibromanilin mit Natriumnitrit in Schwefelsäure (Schema 2.6). Die erhaltene Diazoniumverbindung wurde in Wasser „verköcht“, wodurch, nach einer Wasserdampfdestillation, 2,5-Dibromphenol **14** erhalten wurde<sup>[104]</sup>. Anschließend wurde das Phenol **14** mit Essigsäureanhydrid und Triethylamin umgesetzt, wodurch 2,5-Dibromphenylacetat **15** isoliert werden konnte (Schema 2.5)<sup>[105]</sup>.



Schema 2.5: Synthese von 2,5-Dibromphenylacetat **15**.

### 2.2.2 Synthese der Phenylboronsäuren 19.1 – 19.5

Zur Darstellung der Phenylboronsäure **19.1**<sup>[63]</sup> wurde zunächst 2,3-*O*-Isopropylidenglycerol (Solketal) mit Hilfe von Tosylchlorid und Imidazol als Base in einem Wasser/Tetrahydrofuran-Gemisch in das entsprechende Tosylat **17** überführt<sup>[106]</sup>. Anschließend wurde das Tosylat **17** in einer WILLIAMSON'SCHEN Veretherung<sup>[107]</sup> mit 4-Bromphenol umgesetzt, wodurch nach Umkristallisation das Bromaren **18.1** isoliert werden konnte. Durch Halogen-Metallaustausch mit *n*-Butyllithium, Umsetzung mit Borsäuretrimethylester und anschließender saurer Hydrolyse konnte **18.1** in die gewünschte Boronsäure **19.1** überführt werden (Schema 2.6)<sup>[63]</sup>. Dabei war zu beachten, dass die Umsetzung mit *n*-Butyllithium bei -78 °C durchzuführen ist, da sonst eine *o*-Lithiierung stattfindet. Die anschließende saure Hydrolyse wurde mit einer Pufferlösung (*pH* = 5, Sörensen-Puffer) durchgeführt, um eine Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe zu unterbinden.

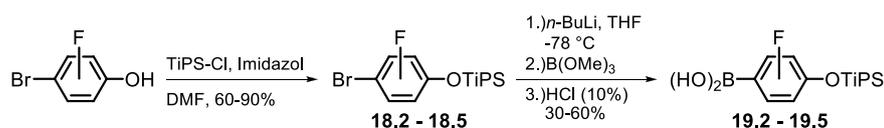


Schema 2.6: Synthese der Phenylboronsäure **19.1**.

In dieser Arbeit wurden ebenfalls Verbindungen mit chiraler polarer Kopfgruppe synthetisiert. Hierfür wurde ein alternativer Weg zur Darstellung der Boronsäuren gewählt, der es erlaubte die Kopfgruppe in einem späten Syntheseschritt in das Molekül einzuführen. Die Darstellung dieser unterscheidet sich von der oben beschriebenen. Auch zur Einführung eines oder mehre-

rer Fluorsubstituenten wurde dieser Weg zur Darstellung der entsprechenden Boronsäuren **19.2** – **19.5** gewählt, da eine Veretherung der fluorierten Phenole im Basischen eine  $S_NAr$ -Reaktion als Nebenreaktion zur Folge hat<sup>[108]</sup>.

4-Bromphenol und die verschiedenen fluorierten Analoga wurden mit Triisopropylsilylchlorid (TiPS-Cl) und Imidazol in Methylenechlorid umgesetzt, wodurch die phenolischen OH-Gruppen als Silylether geschützt und die entsprechenden Silylether **18.2** – **18.5** erhalten wurden<sup>[109]</sup>. Anschließend wurden die Bromide **18.2** – **18.5** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran einem Metall-Halogen austausch unterzogen, mit Borsäuretrimethylester umgesetzt und anschließend mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert (Schema 2.7). Dadurch konnten die Phenylboronsäuren **19.2** – **19.5** erhalten werden.

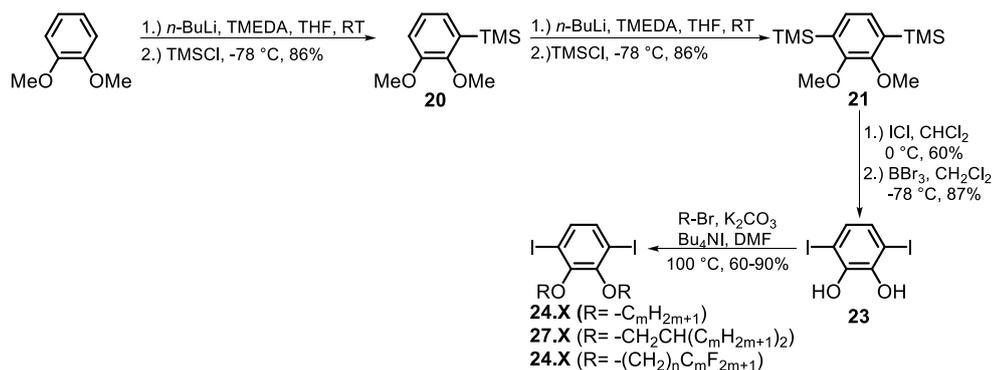


Schema 2.7: Synthese der Phenylboronsäuren **19.2** – **19.5**.

### 2.2.3 Synthese der 1,2-Dialkyloxy-3,6-diiodbenzole **24.X**, **26.X** und **27.X**

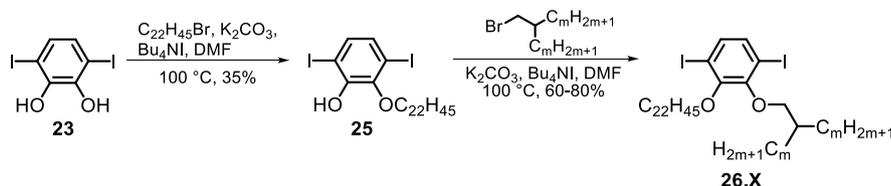
Die Darstellung der Brenzcatechin-basierten zentralen Bausteine der Zielverbindungen beschreibt das Schema 2.8. Eine direkte Iodierung des Veratrols war nicht möglich, da dadurch 4,5-Diiodbenzole gebildet werden<sup>[110]</sup>. Eine weitere Möglichkeit stellt die doppelte Lithiierung des Veratrols mit *n*-Butyllithium und anschließender Iodierung dar. Diese Reaktion benötigt große Mengen *n*-Butyllithium und führt im Allgemeinen zu geringen Ausbeuten<sup>[111]</sup>. Eine weitere Möglichkeit ist die stufenweise Reaktion von Veratrol mit *n*-Butyllithium und Trimethylsilylchlorid, welche weniger *n*-Butyllithium (1.5 eq) benötigt und hohe Ausbeuten liefert und daher in dieser Arbeit Anwendung fand.

Ausgangspunkt war Veratrol, welches zunächst mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bei Raumtemperatur umgesetzt wurde, was zu einer *o*-Lithiierung führte. Die lithiierte Spezies wurde anschließend bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt, wodurch (2,3-Dimethoxyphenyl)trimethylsilan **20** durch Metall-Metall-Austausch erhalten wurde. Diese Reaktion wurde noch einmal wiederholt, wodurch 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol **21** isoliert wurde. Eine Umsetzung von **21** mit Iodchlorid bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte das Diiodid **22**. Die geminalen Methoxy-Gruppen von **22** wurden mit Bortribromid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gespalten, wodurch 3,6-Diiodbrenzcatechin **23** erhalten wurde<sup>[112]</sup>. In einer nachfolgenden WILLIAMSON Veretherung erfolgte die Umsetzung von **23** mit verschiedenen Alkylbromiden, Kaliumcarbonat und Tetrabutylammoniumiodid in *N,N*-Dimethylformamid zu den 1,2-Dialkoxy-3,6-diiodbenzolen **24.X** und **27.X**<sup>[107]</sup>. An dieser Stelle wurden sowohl *n*-Alkylketten, sowie lineare Semiperfluoralkylketten und verzweigte Alkylketten in das Molekül eingebracht. Nach Schema 2.8 wurden die Verbindungen **24.X** und **27.X** mit zwei identischen Ketten synthetisiert.



**Schema 2.8:** Synthese der 1,2-Dialkoxy-3,6-diiodbenzole **24.X** und **27.X**.

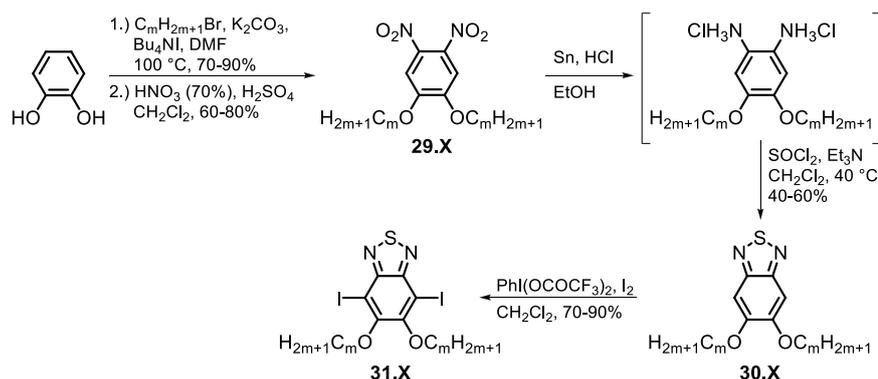
Für Moleküle mit einer linearen und einer verzweigten Alkylkette wurde die Veretherung nach WILLIAMSON zweimal durchgeführt. Zunächst wurde **23** mit einem linearen *n*-Alkylbromid (0.8 eq) verethert<sup>[113]</sup>. Anschließend wurde das erhaltene Phenol in einer weiteren WILLIAMSON'SCHEN Ethersynthese mit den verschiedenen verzweigten Alkylketten **9.X** umgesetzt, wodurch die 2,3-Dialkoxy-1,4-diiodbenzole **26.X** isoliert wurden (Schema 2.9).



**Schema 2.9:** Synthese der verschiedenen substituierten 2,3-Dialkoxy-1,4-diiodbenzole **26.X**.

### **2.2.4 Synthese der 5,6-Dialkyloxy-4,7-diiodobenzo[c][2,1,3]thiadiazole **31.X****

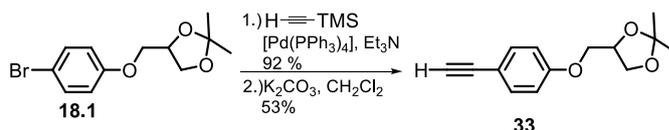
Die Synthese der 5,6-Dialkyloxy-4,7-diiodobenzo[c][2,1,3]thiadiazole **30.X** erfolgte ausgehend von Brenzcatechin, indem dieses zunächst in einer WILLIAMSON Ethersynthese mit verschiedenen 1-Bromalkanen umgesetzt wurde. Die erhaltenen 1,2-Dialkyloxybenzole **28.X** wurden mit Nitriersäure in 4- und 5-Position nitriert, wodurch die entsprechenden Dinitroverbindungen **29.X** erhalten wurden. Eine Reduktion dieser mit Zinn und konzentrierter Salzsäure in Ethanol lieferte die entsprechenden 4,5-Dialkyloxybenzol-1,2-diaminhydrochloride, welche aufgrund ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit in Gegenwart von Sauerstoff nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten und sofort weiter verarbeitet wurden. Durch Umsatz der 4,5-Dialkyloxybenzol-1,2-diaminhydrochloride mit Triethylamin und Thionylchlorid in einer Kondensationsreaktion wurden die Benzo[c][2,1,3]thiadiazole **30.X** erhalten, welche anschließend mit [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol (PIFA) und Iod in Methylenchlorid zu den entsprechenden Diiodiden **31.X** umgesetzt wurden (Schema 2.10)<sup>[114]</sup>. Die Iodierung war nicht mit etablierten Iodierungsmethoden möglich und benötigte milde Bedingungen und hoch aktive Iodierungsreagenzien.



Schema 2.10: Synthese der 5,6-Dialkyloxy-4,7-diiodobenzo[c][2,1,3]thiadiazole **31.X**.

### 2.2.5 Synthese des Phenylacetylen **33**

Die Synthese des Phenylacetylen **33** <sup>[115]</sup> erfolgte ausgehend von 1,2-*O*-Isopropyliden-3-(4-bromphenyloxy)propandiol <sup>[63]</sup>, welches zunächst in einer  $Pd^0$ -katalysierten SONOGASHIRA Kreuzkupplung <sup>[116]</sup> mit Trimethylsilylacetylen in Triethylamin umgesetzt wurde <sup>[117]</sup>. Das gebildete TMS-geschützte Acetylen **32** wurde anschließend durch eine Base (Kaliumcarbonat) desilyliert <sup>[118]</sup>, wodurch sich das freie Phenylacetylen **33** bildete (Schema 2.11).



Schema 2.11: Synthese des Phenylacetylen **33**.

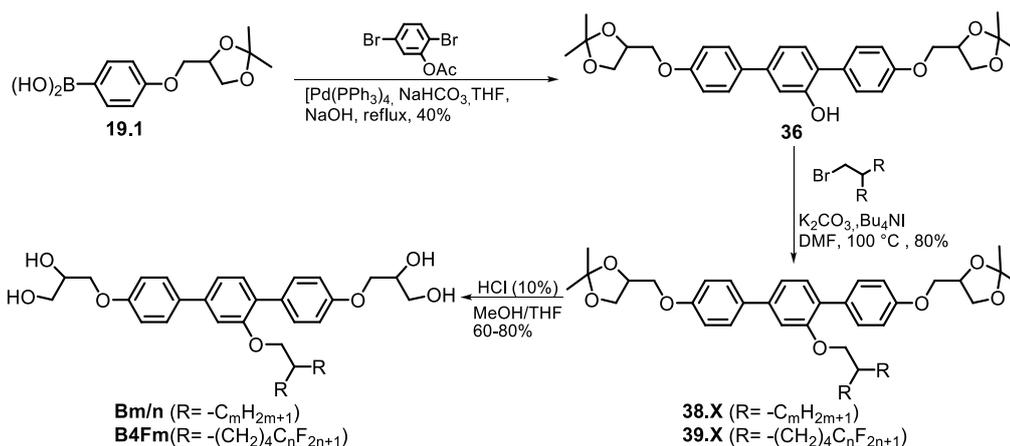
## 2.3 Synthese der Zielstrukturen A – I

Schlüsselschritte zur Darstellung der vollständigen kalamitischen Strukturelemente und der Zielstrukturen waren  $Pd^0$ -katalysierte Kreuzkupplungen nach SUZUKI <sup>[119,120]</sup> und SONOGASHIRA <sup>[116]</sup>. Für die SUZUKI Kreuzkupplung wurden die Boronsäuren **19.1** – **19.5** mit den Halogenarenen **16.X**, **24.X**, **26.X**, **27.X** und **31.X** im System Tetrahydrofuran/Natriumhydrogencarbonat umgesetzt. Als Halogenarene dienen vorwiegend die entsprechenden Iodide, aber auch Bromide wurden vereinzelt verwendet, wenn der Zugang zu den Iodiden nicht möglich oder die Verbindungen im Arbeitskreis vorhanden waren. Für die SONOGASHIRA-Kreuzkupplung wurde das Phenylacetylen **33** mit den Halogenarenen **24.X**, **27.X** und **31.X** im System Triethylamin/Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Halogenarene lagen dabei ausschließlich als Iodide vor.

Die Darstellung der Zielstrukturen erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen: 1.) Synthese des rigiden Körpers, welcher anschließend mit den Alkyl- oder Semiperfluoralkylketten verethert wurde (direkter Weg) oder 2.) Veretherung des zentralen Bausteins des rigiden Gerüsts mit Alkyl- oder Semiperfluoralkylketten und anschließender C-C-Kreuzkupplung (indirekter Weg). Der direkte Weg wurde zur Darstellung der Verbindungen **Bm/n** und **B4Fm** gewählt. Die Verbindungen **Am\***, **Cm**, **Dm/n**, **Em**, **C22<sub>x</sub>F**, **Em<sub>3</sub>F**, **Fm**, **Gm/n**, **Hm** und **Im** wurden über den indirekten Weg synthetisiert. Der letzte Syntheseschritt war stets die Entschützung der Glycerolgruppen mit geeigneten sauren Katalysatoren.

### 2.3.1 Direkter Syntheseweg der 2`-substituierten *p*-Terphenylderivate **Bm/n** und **B4Fm** mit einer verzweigten Kette

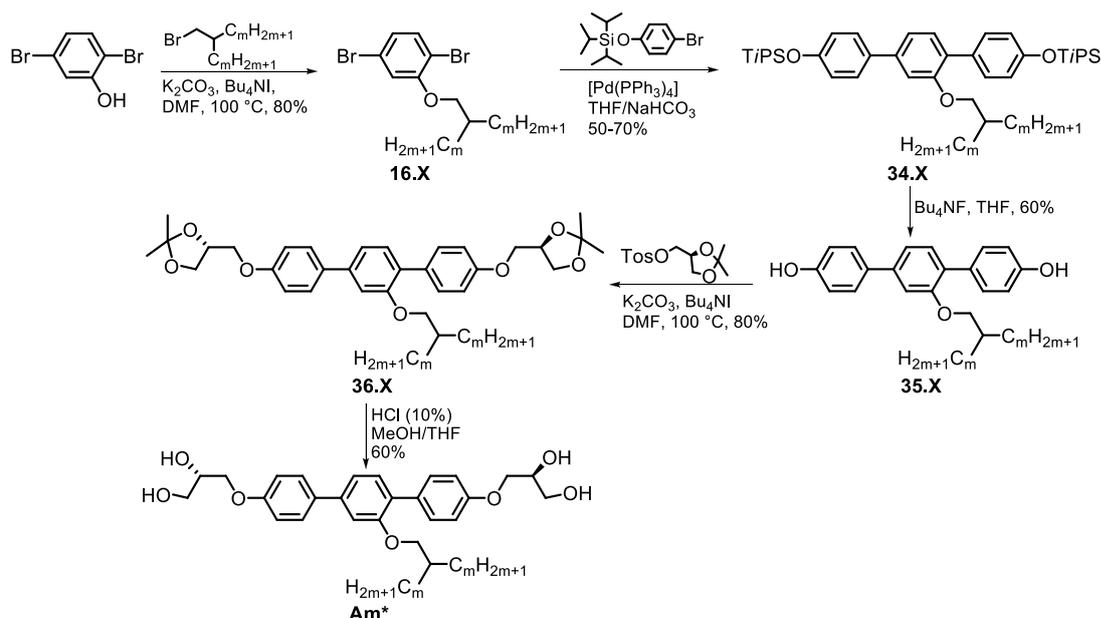
Ausgehend von der Boronsäure **19.1** wurde diese zunächst in einer C-C-Kreuzkupplung nach SUZUKI mit 2,5-Dibromphenylacetat **15** umgesetzt. Anschließend wurde im Basischen die Acetyl-Gruppe abgespalten und das *p*-Terphenylol **36** erhalten<sup>[94]</sup>. Eine Veretherung von **36** mit den Alkylbromiden **9.X** oder den Semiperfluoralkylbromiden **13.X** lieferte die Acetonide **38.X** und **39.X**. Nach Entschützung der Glycerolgruppen durch verdünnte Salzsäure wurden die Zielstrukturen **Bm/n** und **B4Fm**, welche anhand ihrer Kettenlängen *m* und *n* benannt werden, erhalten (Schema 2.12).



Schema 2.12: Direkter Syntheseweg zur Synthese der 2`-substituierten *p*-Terphenylderivate **Bm/n** und **B4Fm**.

### 2.3.2 Synthese der 2`-substituierten *p*-Terphenylderivate **Am\*** mit einer verzweigten lateralen Kette und einheitlich chiralen Kopfgruppen

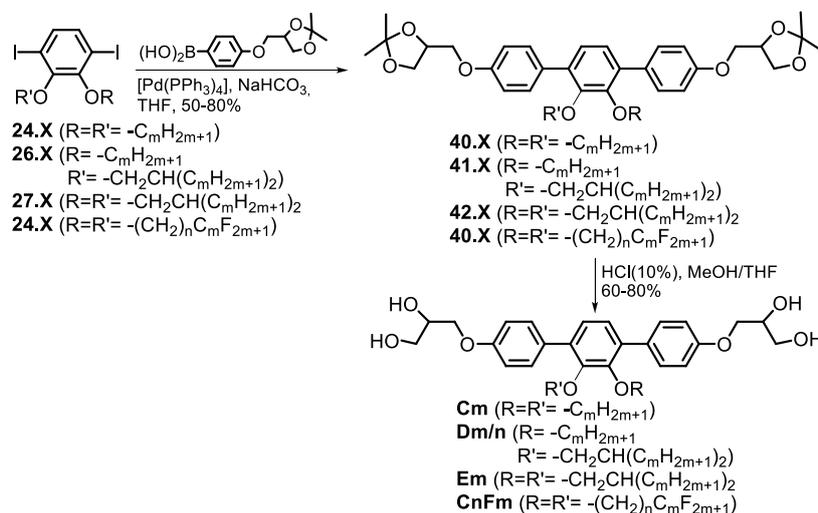
Die Synthese der *p*-Terphenylverbindungen mit einer lateral verzweigten Kette und einer einheitlich chiralen Kopfgruppe ist in Schema 2.13 dargestellt. Die chirale Kopfgruppe in (*R*)-Konfiguration ist als Tosylat kommerziell erhältlich, jedoch preisintensiv, weshalb eine Synthesestrategie entwickelt wurde, die eine Einführung der Kopfgruppe in einem späten Syntheseschritt ermöglichte. Zunächst wurde 2,5-Dibromphenol **14** in einer WILLIAMSON`SCHEN Ethersynthese mit den verzweigten Alkylbromiden **9.X** umgesetzt, wodurch die Halogenarene **16.X** erhalten wurden. Diese wurden nachfolgend in einer Pd<sup>0</sup>-katalysierten SUZUKI-Kreuzkupplung mit der Boronsäure **19.2** umgesetzt, woraufhin die Silylether **34.X** entstanden. Die anschließende Abspaltung der Silylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran<sup>[121]</sup> lieferte die *p*-Terphenylole **35.X**. Die *p*-Terphenylole **35.X** wurden einer WILLIAMSON`SCHEN Ethersynthese mit (*R*)-1,2-*O*-Isopropylidenglycerol-3-*p*-toluolsulfonat unterzogen und daraus die chiralen Acetonide **36.X** erhalten. Durch eine Entschützung der Glycerolgruppen der Acetonide **36.X** mit verdünnter Säure in Methanol wurden die Zielverbindungen **Am\*** erhalten<sup>[122]</sup>.



**Schema 2.13:** Synthese der einheitlich chiralen 2'-substituierten *p*-Terphenylderivate **Am\*** mit einer verzweigten lateralen Kette.

### 2.3.4 Synthese der 2',3'-disubstituierten *p*-Terphenylderivate **Cm**, **Dm/n**, **Em** und **CnFm** mit zwei lateralen Ketten

Die Synthese erfolgte über eine SUZUKI-Kreuzkupplung der Diiodarene **24.X**, **26.X** oder **27.X** mit der Boronsäure **19.1**, wodurch die Acetonide **40.X**, **41.X** und **42.X** erhalten wurden. Nach Entschützung der Glycerolgruppen wurden die Catechol-basierten Bolapolyphile **Cm**, **Dm/n**, **Em** und **CnFm** erhalten (Schema 2.14).

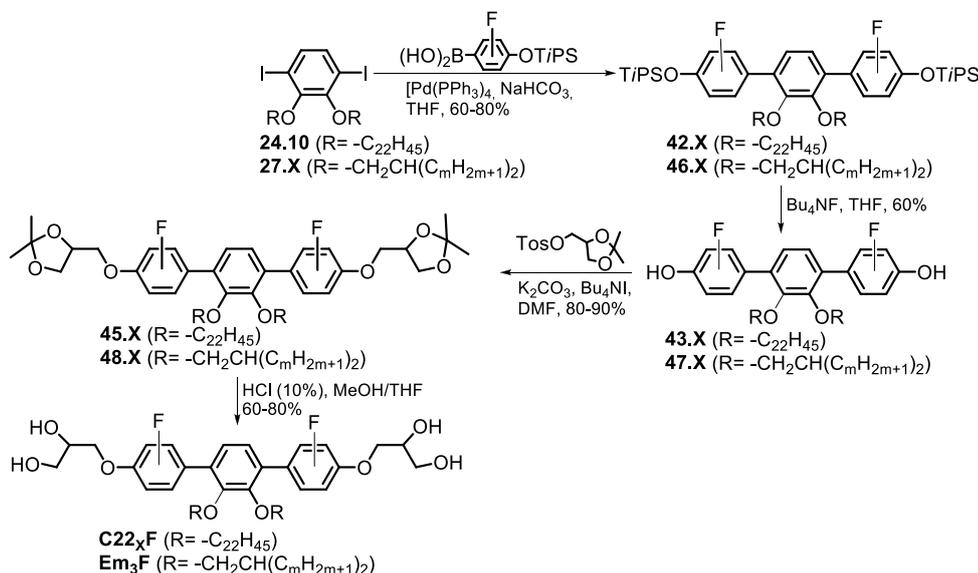


**Schema 2.14:** Darstellung der 2',3'-disubstituierten *p*-Terphenylderivate **Cm**, **Dm/n**, **Em** und **CnFm**.

### 2.3.5 Synthese der kernfluorierten 2',3'-disubstituierten *p*-Terphenylderivate **C22<sub>x</sub>F** und **Em<sub>3</sub>F** mit zwei lateralen Ketten

Das Diiodaren **24.10** wurde mit den *p*-Triisopropylsilyloxy-substituierten Boronsäuren **19.3** – **19.5** zu den Silylethern **42.X** umgesetzt. Die Halogenarene **27.X** wurden hingegen nur mit **19.3** umgesetzt, wodurch die Silylether **46.X** erhalten wurden. Die Silylether **42.X** und **46.X**

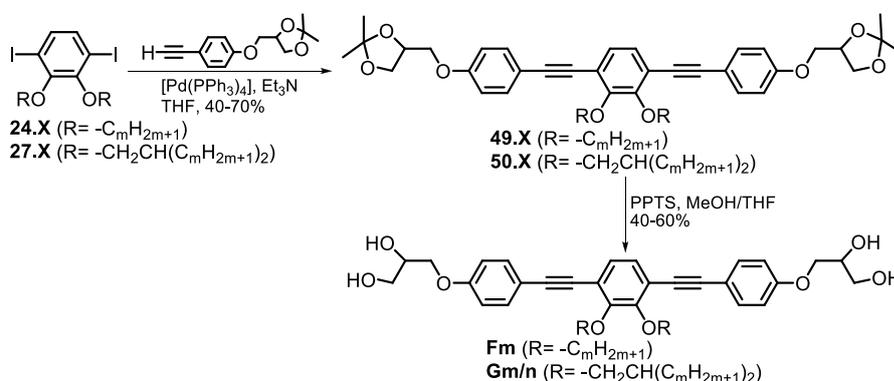
wurden anschließend mit Tetrabutylammoniumiodid zu den entsprechenden *p*-Terphenylenen **43.X** und **47.X** desilyliert, welche anschließend mit 1,2-*O*-Isopropylidenglycerol-3-*p*-toluolsulfonat **17** verethert wurden. Durch Entschützung der Acetonide **45.X** und **48.X** wurden die kernfluorierten Bolapolyphile **C22<sub>x</sub>F** und **Em<sub>3</sub>F** erhalten (Schema 2.15).



Schema 2.15: Darstellung der kernfluorierten 2',3'-disubstituierten *p*-Terphenylderivate **C22<sub>x</sub>F** und **Em<sub>3</sub>F**.

### 2.3.6 Synthese der 2,3-disubstituierten 1,4-Bis(phenylethynyl)benzolderivate **Fm** und **Gm/n** mit zwei lateralen Ketten

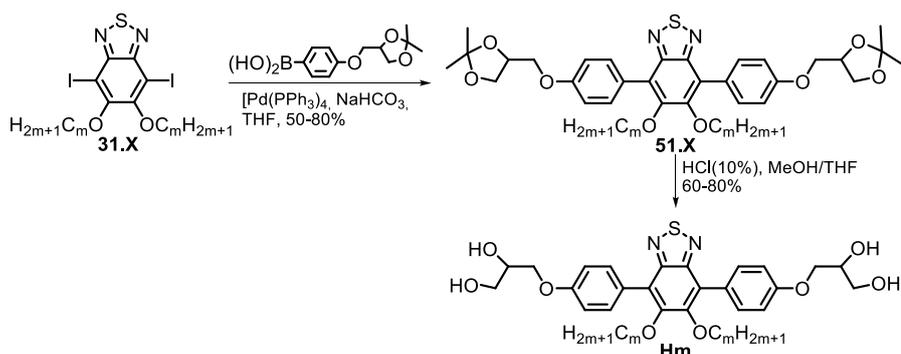
Die Darstellung der 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Struktur („Bistolane“) erfolgte über eine C-C-Kreuzkupplungsreaktion nach SONOGASHIRA<sup>[116]</sup> von den Dihalogenarenen **24.X** und **27.X** mit dem Phenylacetylen **33** (Schema 2.11), wodurch die Acetonide **49.X** und **50.X** erhalten wurden. Nach Entschützung der Acetonide **49.X** und **50.X** mit Pyridin-*p*-toluolsulfonat (PPTS) unter milden Bedingungen<sup>[123]</sup> wurden die Bolapolyphile **Fm** und **Gm/n** isoliert (Schema 2.16). Die Umsetzung der Acetonide mit verdünnter Salzsäure, wie es für die Terphenyle üblich ist, war nicht möglich, da die Dreifachbindung leicht durch Säuren protoniert werden kann, was zu einer Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen führt<sup>[124]</sup>.



Schema 2.16: Darstellung der 2',3'-disubstituierten 1,4-Bis(phenylethynyl)benzolderivate **Fm** und **Gm/n**.

### 2.3.7 Synthese der 5,6-disubstituierten *p*-Terphenylbasierten Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Hm**

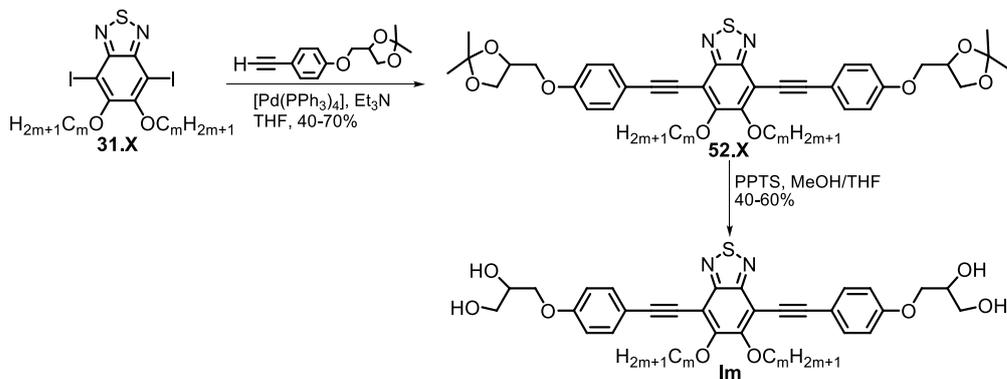
Die Synthese der 5,6-Dialkoxy-substituierten *p*-Terphenylbasierten Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Hm** ist in Schema 2.17 dargestellt und erfolgte ausgehend von den Diiodiden **31.X**, welche zunächst in einer SUZUKI-Kreuzkupplung mit der Boronsäure **19.1** umgesetzt wurden. Die entstandenen Acetonide **51.X** wurden im sauren Milieu entschützt und die Zielstrukturen **Hm** erhalten.



Schema 2.17: Synthese der 5,6-disubstituierten *p*-Terphenylbasierten Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Hm**.

### 2.3.8 Synthese der 5,6-disubstituierten 4,7-Bis(phenylethynyl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Im**

Zur Darstellung der Zielverbindungen **Im** wurden die Diiodide **31.X** mit dem Phenylacetylen **33** in einer Kreuzkupplung nach SONOGASHIRA gekuppelt. Die so dargestellten Acetonide **52.X** wurden mit PPTS in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch umgesetzt und dadurch die Bolapolyphile **Im** erhalten (Schema 2.18).

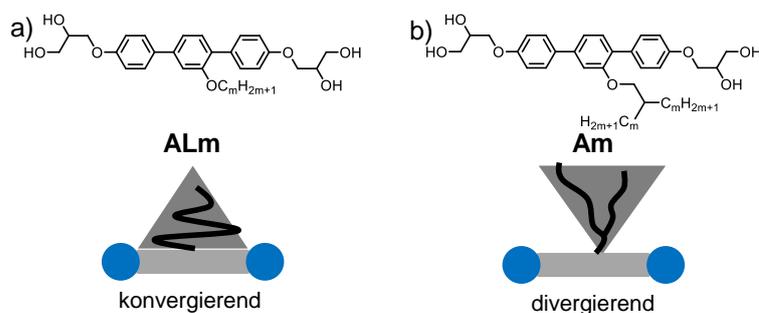


Schema 2.18: Synthese der 5,6-disubstituierten 4,7-Bis(phenylethynyl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Im**.

### 3 FLÜSSIGKRISTALLINE EIGENSCHAFTEN UND MESOPHASENVERHALTEN

In diesem Kapitel werden die flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten K- und  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile beschrieben, welche mit Hilfe von drei Methoden charakterisiert wurden: der dynamischen Differenzkalorimetrie, der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenbeugung. Die Durchführungen der Charakterisierungsmethoden sind detailliert im Abschnitt 5.1 beschrieben. Die Röntgendaten aller Zielverbindungen **A – I** sind am Anhang zu finden (Tabelle A.4 – Tabelle A.14). Aufbauend auf früheren Arbeiten wurden bei *p*-Terphenyl-Derivaten die Länge, die Art und die Anzahl der gebundenen lateralen Kette variiert und deren Effekte auf das Mesophasenverhalten untersucht. Weitere Variationen betrafen das aromatische  $\pi$ -System. Dazu wurden zum einen Kernfluorierungen und zum anderen Vergrößerungen des rigiden Segmentes durchgeführt, welche sowohl transversal, durch die Einführung einer lateralen Thiadiazol-Einheit, als auch longitudinal, durch die Synthese einer 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Struktur erfolgte.

In dieser Arbeit sollen die verschiedenen Bolapolyphile mit denen von LEHMANN synthetisierten *p*-Terphenylverbindungen **ALm** mit einer linearen Kette (Abbildung 1.9) am zentralen Benzolring und mit denen von POPPE und LEHMANN synthetisierten *p*-Terphenylverbindungen **Am** mit einer einfach verzweigten Kette (Abbildung 1.10), verglichen werden. Deren flüssigkristalline Eigenschaften und das Mesophasenverhalten sind an entsprechender Stelle nachzulesen<sup>[89,90]</sup>. Dabei soll vermehrt auf den Effekt der lateralen Kette auf die gebildeten Mesophasen eingegangen werden. Diese zeigt in Abhängigkeit von ihrer Struktur unterschiedliche Volumenverteilungen senkrecht zur Moleküllängsachse und führt zu zwei Grenzfällen. Befindet sich eine lineare Kette in lateraler Position, wie es für die Mesogene **ALm** gefunden wird, so wird von einer konvergierenden Form dieser ausgegangen (Abbildung 3.1a)<sup>[125]</sup>. Das bedeutet, dass sich die radiale Verteilung des Volumens mit steigendem Radius vom rigiden aromatischen Kern verkleinert. Der zweite Grenzfall wird erreicht, wenn eine divergierende Volumenverteilung vorliegt. Dabei wird das Kettenvolumen mit steigendem Abstand vom Kern größer, wie es für die verzweigten Ketten der Verbindungen **Am** gefunden wird (Abbildung 3.1b)<sup>[76]</sup>. Ein ähnliches Formkonzept wurde bereits für Lipide beschrieben<sup>[126]</sup>. Diese Betrachtungen beziehen sich auf die durchschnittliche Kettenverteilung in den selbstassemblierten Überstrukturen und entsprechen nicht unbedingt der Kettenkonformation der Einzelmoleküle in der Gasphase, wie sie aus Simulationen erhalten werden.



**Abbildung 3.1:** Allgemeine Strukturformeln und radiale Verteilung des Kettenvolumens mit wachsendem Abstand von der Moleküllängsachse der Verbindungen **ALm** (a) und **Am** (b).

Für lineare Alkylketten (konvergierende Systeme, **ALm**) wurde bereits beobachtet, dass hexagonal kolumnare Phasen mit Wabenstruktur mit steigender Kettenlänge stabilisiert werden (Abbildung 1.9)<sup>[89]</sup>. Diese werden für die verzweigten Analoga (divergierende Systeme, **Am**) nicht beobachtet, es kommt jedoch zur Ausbildung einer zeolithähnlichen kolumnaren Phase<sup>[94]</sup> und zur Ausbildung von Schichtstrukturen und kubischen Phasen (Abbildung 1.10)<sup>[90]</sup>. Die Volumenverteilung der Kette hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die selbst-assemblierten Strukturen bolapolyphiler Verbindungen, welcher in dieser Arbeit erweitert werden soll.

Zunächst soll jedoch die Einführung einer einheitlich chiralen Information in die Kopfgruppen von K-förmigen Bolapolyphilen und der daraus resultierende Einfluss auf das flüssigkristalline Verhalten solcher Verbindungen diskutiert werden.

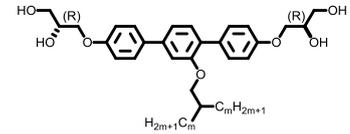
### **3.1 K-förmige Bolapolyphile mit polaren Kopfgruppen einheitlicher absoluter Konfiguration – Am\***

Chiralität ist ein wichtiger Faktor zur Ausbildung von chiralen Mesophasen, deren Struktur denen achiraler Mesogene ähneln, jedoch spezielle Eigenschaften besitzen. Die chirale nematische Phase N\*, auch als cholesterische Phase bekannt, wird nur durch enantiomerenreine oder enantiomeren angereicherte chirale Mesogene gebildet, deren Händigkeit eine helikale Überstruktur induzieren. Der Direktor  $n$  ändert sich dabei kontinuierlich um eine bestimmten Winkel<sup>[127]</sup>. Weitere chirale Mesophasen sind sogenannte blaue Phasen<sup>[128]</sup>, welche von chiralen kalamitischen Molekülen gebildet werden. Die Struktur wird mit Hilfe von Doppeltwistzylindern beschrieben, in denen der Direktor entlang der Zylinderachse rotiert. Ordnen sich die Zylinder senkrecht zueinander an, so entstehen Defekte, welche auf einem kubischen Gitter angeordnet (BPI und BPII)<sup>[129]</sup> oder isotrop im Raum verteilt sind (BPIII)<sup>[130]</sup>. Auch smektische Phasen können durch optisch aktive chirale Mesogene gebildet werden. In der chiralen SmC\*-Phase ändert sich der Direktor von Schicht zu Schicht, was zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur, in der die Helixachse parallel zur Schichtnormalen orientiert ist, führt<sup>[131]</sup>. Eine weitere Variante smektischer Phasen homochiraler Moleküle stellen die Twist-Grain-Boundary-Phasen (TGB) dar<sup>[132]</sup>, in denen eine helikale Überstruktur durch Verdrillung der smektischen Schichten selbst, d.h. entlang einer Achse parallel zu den Schichten, entsteht. Auch in kolumnaren Phasen können diskotische Moleküle eine helikale Überstruktur induzieren, was zur Bildung von chiralen kolumnaren Phasen führt<sup>[133]</sup>. Allerdings können auch chirale Mesophasen durch achirale Moleküle gebildet werden, wie es zum Beispiel für bent-core Mesogene<sup>[134,135]</sup> und polycatenare Verbindungen gefunden wurde<sup>[79]</sup>.

In den hier diskutierten Bolapolyphilen ist ein Chiralitätszentrum in den Glycerol-Gruppen zu finden, welche bedingt durch die Synthesestrategie als racemische Gemische der (*R,R*)-, (*R,S*)- und (*S,S*)-Diastereomere entstehen. Aufbauend auf Arbeiten von POPPE<sup>[90]</sup> und LEHMANN<sup>[94,136]</sup> sollen Bolapolyphile mit einer verzweigten lateralen Alkylkette und zwei terminalen Glycerolkopfgruppen einheitlicher absoluter Chiralität synthetisiert und analysiert werden. Dazu wurden Moleküle mit *p*-Terphenyl-Gerüst, einer in Position 2 verzweigten Alkylkette und zwei Glycerolgruppen mit (*R*)-Konfiguration dargestellt. Es stellte sich die Frage, ob die Einführung der chiralen Information in die polaren Kopfgruppen Einfluss auf das Mesophasenverhalten besitzt.

Die hier betrachteten Verbindungen **Am\*** bilden ausschließlich enantiotrope Mesophasen aus, deren Umwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Bei Kettenverlängerung wird eine breite Phasenvielfalt beobachtet, welche von kolumnaren bis zu kubischen Phasen und Schichtstrukturen führt. Im Vergleich zu **ALm** werden durch den Austausch einer linearen durch eine verzweigten Kette gleicher Länge die Umwandlungstemperaturen erniedrigt.

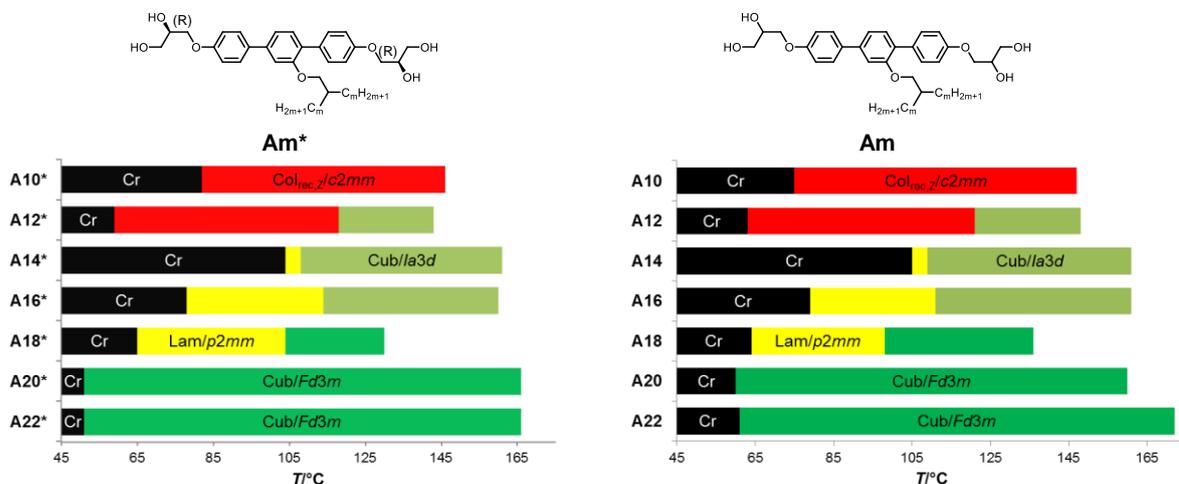
**Tabelle 3.1:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^{\text{a}}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_{\text{R}}$ ) der Verbindungen **Am\***.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$		Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_{\text{R}}$	
		[ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]				
<b>A10*</b>	10	Cr 82 [8.1]	$\text{Col}_{\text{rec},z}/c2mm$ 146 [4.4]	15.48, 6.23 (120)	0.52	
<b>A12*</b>	12	Cr 59[5.4]	$\text{Col}_{\text{rec},z}/c2mm$ 118 [2.3]	15.57, 6.22 <sup>b</sup> (85) 7.57 <sup>c</sup> (130)	0.56	
<b>A14*</b>	14	Cr 104 [30.8]	Lam/ $p2mm$ [2.4] 108	Cub/ $Ia3d$ [2.2] 161	2.05, 2.92 <sup>d</sup> (80) 7.60 <sup>b</sup> (140)	0.59
<b>A16*</b>	16	Cr 78 [18.6]	Lam/ $p2mm$ 114 [4.0]	Cub/ $Ia3d$ 160 [2.1]	2.07, 3.03 <sup>d</sup> (80) 7.55 <sup>b</sup> (140)	0.62
<b>A18*</b>	18	Cr 65 [12.8]	Lam/ $p2mm$ 104 [3.4]	Cub/ $Fd3m$ 130 [0.7]	2.08, 3.24 <sup>d</sup> (75) 6.33 <sup>b</sup> (100)	0.65
<b>A20*</b>	20	Cr 51 [32.7]	Cub/ $Fd3m$ 166 [2.8]	6.50 (140)	0.67	
<b>A22*</b>	22	Cr 51 [35.6]	Cub/ $Fd3m$ 166 [3.0]	6.67 (60)	0.69	

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ); <sup>b</sup>Daten für  $\text{Col}_{\text{rec}}$ -Phase; <sup>c</sup>Daten für Cub-Phase; <sup>d</sup>Daten für Lam-Phase,  $\text{Col}_{\text{rec},z}/c2mm$  – rechtwinklig kolumnare Phase mit Zeolithstruktur, Lam/ $p2mm$  – korrelierte Schichtstruktur mit  $p2mm$ -Gitter, Cub/ $Ia3d$  – kubische Phase mit Doppelgyroidstruktur, Cub/ $Fd3m$  – kubische Phase mit Diamantstruktur (Strukturen s. Abbildung 1.10).

Im Vergleich zu den Verbindungen **Am\*** bilden auch deren racemische Gemische, die Verbindungen **Am** (Abbildung 1.10), ausschließlich enantiotrope Mesophasen aus. Sowohl für die Reihe **Am\*** als auch für **Am** finden sich die gleichen Mesophasenstrukturen. Anhand der differentialkalorimetrischen Ergebnisse fällt auf, dass sich die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien von **Am\*** und **Am** nur marginal verändern. Einzig die Verbindungen **A20\*** und **A22\*** zeigen im Vergleich zu **A20** und **A22** einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine niedrigere (**A20**) bzw. höhere (**A22**) Klärpunktstemperatur (Abbildung 3.2).



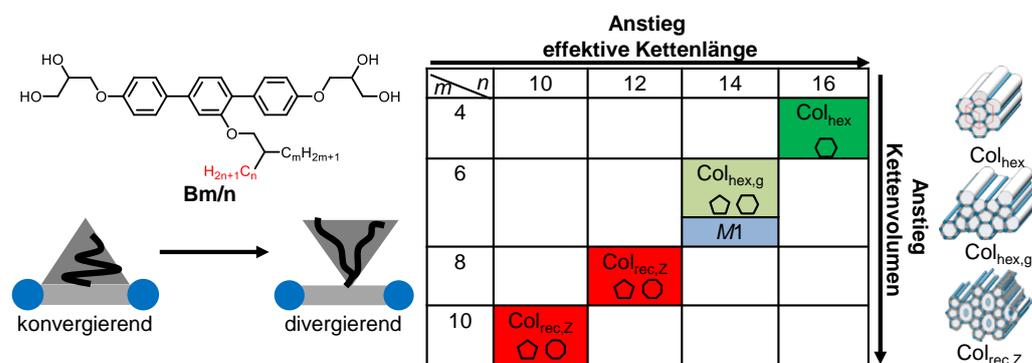
**Abbildung 3.2:** Mesophasenverhalten der Verbindungen **Am\*** und **Am**, Phasenmodelle s. Abbildung 1.10.

Generell kann gesagt werden, dass der Übergang von einer racemischen zu einer einheitlich chiralen Struktur der Glycerolgruppe für die hier beschriebenen Moleküle **Am/Am\*** keinen Einfluss auf das Mesophasenverhalten zeigt. Der Effekt einer einheitlichen Chiralität der Glycerolgruppen wurde bereits von WEBER für Bolapolyphile mit Biphenylsegment diskutiert. Auch dort wurde keine Änderung der Phasenstruktur festgestellt, lediglich eine Änderung der Schmelzpunkte der beiden Diastereomere (*RR*, *RS*) wurde gefunden, was hier bestätigt werden konnte<sup>[137]</sup>, weshalb im weiteren ausschließlich racemische Mischungen eingesetzt werden.

Im folgenden Kapitel sollen die Auswirkungen der Länge der Zweige der verzweigten lateralen Kette auf die gebildeten Phasenstrukturen bolapolyphiler Moleküle untersucht werden.

### 3.2 Variationen der verzweigten lateralen Alkylkette K-förmiger Bolapolyphile – Bm/n

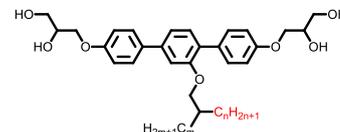
Aus vorherigen Untersuchungen wurde deutlich, dass bei bolaamphiphilen Molekülen der Ersatz einer linearen gegen eine verzweigte Alkylkette einen großen Einfluss auf die Mesophasen hat, da ein großes Volumen bei relativ geringer Kettenlänge erzeugt werden kann. Die Störung der molekularen Packung durch verzweigte terminale Ketten führt zu einer Herabsetzung der Umwandlungstemperaturen<sup>[138]</sup>, sowie zu einem Anstieg der Viskosität im Vergleich zu linearen Ketten<sup>[139]</sup>. Der Vorteil eines verzweigten Substituenten ist, dass dieser nicht nur die Möglichkeit bietet das Alkylkettenvolumen bei konstanter lateraler Kettenausdehnung zu steigern, sondern dieses Verhältnis auch gezielt zu verändern. Aus diesem Grund wurden K-förmige Mesogene bestehend aus einem *p*-Terphenyl-Gerüst, terminal gebundenen Glycerolgruppen und einer lateral substituierten verzweigten Alkylkette mit unterschiedlich langen Zweigen synthetisiert. Aufbauend auf Vorarbeiten von POPPE<sup>[94]</sup> wurde die in Abbildung 3.3 gezeigte Matrix aufgestellt. Neue Mesophasen konnten bereits durch Verschiebung des Verzweigungspunktes bei gleichbleibenden Kettenvolumen gefunden werden (Diagonale der aufgestellten Matrix), darunter eine zeolithähnliche  $Col_{rec,Z}/c2mm$ -Phase, welche aus Achtecken und Fünfecken besteht, und eine hexagonale Phase mit Supergitter, welche aus Sechs- und Fünfecken gebildet wird<sup>[94]</sup>. Um den Effekt einer Kettenverzweigung auf das Mesophasenverhalten weiter zu untersuchen, wurde die Matrix ergänzt. Dabei tritt ein Übergang von einer konvergierenden zu einer divergierenden Alkylkettenvolumenverteilung mit steigendem Abstand vom rigiden Gerüst auf.



**Abbildung 3.3:** Strukturformel der Verbindungsreihe **Bm/n** und dargestellte Matrix mit bisher bekannten Verbindungen, innerhalb der Matrix findet eine Umwandlung von einer konvergierenden zu einer divergierenden Volumenverteilung statt.

Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der synthetisierten Verbindungen **Bm/n** sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die beiden Indizes  $m$  und  $n$  beziehen sich auf die Länge der Alkylzweige nach dem Verzweigungspunkt. Die effektive Kettenlänge bezieht sich auf die maximale Kettenlänge ( $n+2$ ), wohingegen das Kettenvolumen das Gesamtvolumen des lateralen Substituenten beschreibt.

**Tabelle 3.2:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a,b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\phi_R$ ) der Verbindungen **Bm/n**.



Verb.	$m$	$n$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a,b,c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\phi_R$
<b>B4/10</b>	4	10	Cr 76 [2.8] Col <sub>squ</sub> /p4mm 150 [1.6] Iso	2.61 (140)	0.44
<b>B4/12</b>	4	12	Cr 42 [4.5] Col <sub>rec</sub> /p2gg 137* [-] Col <sub>squ</sub> /p4gm 149 [4.9] Iso	6.65, 6.29 <sup>b</sup> (120) 6.39 <sup>c</sup> (145)	0.47
<b>B4/14<sup>‡</sup></b>	4	14	Cr 57 [0.4] Col <sub>hex,g</sub> /p6mm + Col <sub>rec</sub> /p2gg 140 [3.7] Iso	9.78 (60) 6.89, 6.44 <sup>b</sup> (60)	0.50
<b>B4/16<sup>[94]</sup></b>	4	16	Cr 43 [26.2] Col <sub>hex</sub> /p6mm 145 [4.5] Iso	4.15 (135)	0.52
<b>B6/10</b>	6	10	Cr 52 [4.8] Col <sub>rec</sub> /p2gg 147 [3.3] Iso	6.78, 6.27 (100)	0.47
<b>B6/12<sup>‡</sup></b>	6	12	Cr 57 [5.3] Col <sub>rec</sub> /p2gg 130* [-] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 143 [3.8] Iso	6.75, 6.39 (120) 15.83, 6.28 (140)	0.50
<b>B6/14<sup>[94]</sup></b>	6	14	Cr 60 [3.6] M1* [-] 140 Col <sub>hex,g</sub> /p6mm 145 [4.0] Iso	9.74 (135)	0.52
<b>B6/16<sup>†</sup></b>	6	16	Cr 47 [10.0] Col <sub>hex</sub> /p6mm 142 [4.2] Iso	4.21 (120)	0.54
<b>B8/10</b>	8	10	Cr 111 [19.2] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 145 [4.1] Iso	15.48, 6.23 (130)	0.50
<b>B8/12<sup>[94]</sup></b>	8	12	Cr 94 [16.1] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 145 [4.2] Iso	15.51, 6.22, (135)	0.52
<b>B8/14</b>	8	14	Cr 65 [7.5] Col <sub>rec,g</sub> /p2gg 133 [3.3] Iso		0.54
<b>B8/16</b>	8	16	Cr 73 [16.2] Lam/p2mm 133 [3.3] Cub/Ia3d 149 [1.3] Iso	2.13, 3.66 <sup>e</sup> (100) 7.67 <sup>d</sup> (140)	0.56
<b>A10</b>	10	10	Cr 75 [7.1] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 147 [4.5] Iso	16.10, 6.40 (90)	0.52
<b>B10/12</b>	10	12	Cr 62 [5.8] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 135 [3.4] Iso	15.56, 6.25 (100)	0.54
<b>B10/14<sup>†‡</sup></b>	10	14	Cr 58 [7.4] Col <sub>rec,g</sub> /p2gg 107 [0.2] Rho/R3m 113 [1.9] Cub/Ia3d 147 [1.4] Iso	19.92, 18.39 <sup>b</sup> (100) 10.66, 7.79 <sup>f</sup> (106) 7.77 <sup>d</sup> (120)	0.56
<b>B10/16</b>	10	16	Cr 74 [9.1] Lam/p2mm 108 [2.8] Cub/Ia3d 155 [1.9] Iso	2.13, 3.67 <sup>e</sup> (80) 7.72 <sup>d</sup> (120)	0.58
<b>B4/26</b>	4	26	Cr 60 [35.2] Lam/p2mm 130 [0.9] Cub/Fd3m 146 [0.7] Iso	2.11, 3.65 <sup>e</sup> (100) 6.40 <sup>d</sup> (140)	0.61
<b>B6/24</b>	6	24	Cr 51 [32.7] Lam/p2mm 144 [2.3] Iso	2.18, 3.66 (100)	0.61

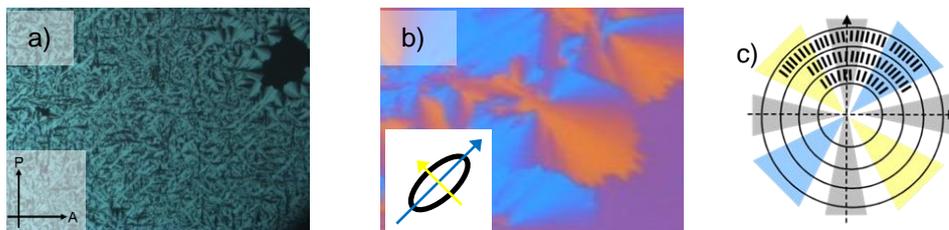
<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), <sup>b</sup>Daten für Col<sub>rec</sub>-Phase, <sup>c</sup>Daten für Col<sub>squ</sub>-Phase, <sup>d</sup>Daten für Cub-Phase, <sup>e</sup>Daten für Lam-Phase, <sup>f</sup>Daten für Rho/R3m-Phase, \*Umwandlung mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestimmt, Col<sub>squ</sub>/p4mm – Viereckwabenstruktur aus Quadraten, Col<sub>rec</sub>/p2gg – verzerrte Fünfeckwabenstruktur, Col<sub>squ</sub>/p4gm – Fünfeckwabenstruktur, Col<sub>hex</sub>/p6mm – Sechseckwabenstruktur (Strukturen s. Abbildung 1.9), Col<sub>hex,g</sub>/p6mm – hexagonale Wabenstruktur mit Supergitter bestehend aus fünfeckigen und sechseckigen Waben (Struktur s. Abbildung 3.3), Col<sub>rec,g</sub>/p2gg – rechtwinklig kolumnare Wabenstruktur mit Supergitter und unbekannter Struktur, Rho/R3m – unbekannte nichtkubische Netzwerkstruktur mit R3m-Gitter, Col<sub>rec,z</sub>/c2mm, Lam/p2mm, Cub/Ia3d, Cub/Fd3m analog Tabelle 3.1, † Werte der ersten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), ‡ - XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

Für alle hier gefundenen kolumnaren Phasen zeigt sich eine ähnliche Mesophasenstabilität (Klärpunkttemperatur), auch für die Umwandlungsenthalpie  $\Delta H_{\text{LC-Iso}}$  finden sich ähnliche Werte. Für die Verbindungen mit kubischen Phasen wird eine deutliche Verkleinerung der Umwandlungsenthalpie  $\Delta H_{\text{LC-Iso}}$  gegenüber den anderen Verbindungen **Bm/n** gefunden. Die Mesophasenstabilitäten nehmen für **B8/16**, **B10/14** und **B10/16**, welche kubische Phasen ausbilden, mit steigendem Kettenvolumen geringfügig zu.

Alle Verbindungen **Bm/n** zeigen enantiotrope Mesophasen und können sich in flüssigkristallinen Überstrukturen organisieren. Im Weiteren werden die einzelnen Mesophasen detailliert diskutiert, wobei mit der Verbindung **B4/10**, welche das geringste Kettenvolumen und die geringste effektive Kettenlänge ( $n + 2$ ) besitzt, begonnen wird. Anschließend wird auf Fünfeckwabenstrukturen, zeolithähnliche und hexagonale Strukturen eingegangen. Den Abschluss der Diskussion bilden kubische Phasen, korrelierte Schichtstrukturen und nichtkubische Netzwerkstrukturen.

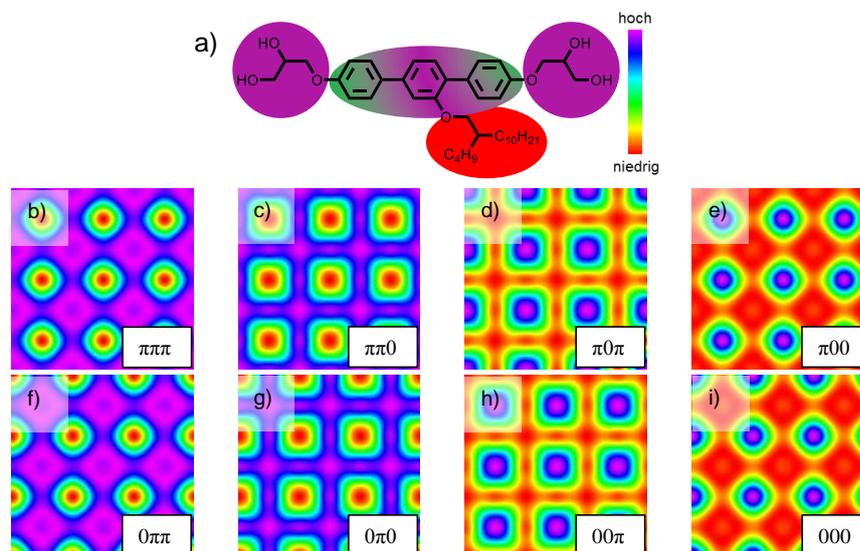
### 3.2.1 Die kolumnare Phase mit Viereckwabenstruktur

Verbindung **B4/10**, mit der kürzesten Alkylkette und dem geringsten lateralen Kettenvolumen in der hier vorgestellten Reihe ( $\varphi_R = 0.44$ ), zeigt nach dem Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand zwischen gekreuzten Polarisatoren eine sphärolithische Textur niedriger Viskosität. Zusätzlich treten pseudoisotrope Bereiche auf, was auf die Uniaxialität der Phase schließen lässt. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) wird mit einem  $\lambda$ -Plättchen bestimmt, wobei die Verschiebung der Interferenzfarben zu gelb oder blau einen Aufschluss zur Orientierung der optischen Achse der Moleküle in Bezug auf den Direktor gibt. Dies soll anhand eines Modells, in dem die Organisation der Moleküle in einer sphärolithischen Domäne dargestellt ist, genauer beschrieben werden (Abbildung 3.4c). Die Kreise zeigen eine einheitliche Orientierung der Zylinderwaben um einen Defekt (Längsschnitt), welche innerhalb einer Domäne konzentrisch angeordnet sind. Die schwarzen Balken beschreiben das rigide Gerüst der Moleküle. Ein  $\lambda$ -Plättchen besteht aus einem optisch anisotropen Material (z.B. Quarz) und besitzt eine Achse mit großem (langsame Achse) und eine Achse mit niedrigem Brechungsindex (schnelle Achse), welche senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Die Polarisationsebene des Lichtes, welche parallel zur langsamen Achse steht, wird somit um  $\lambda$  verzögert. Die Ausrichtung dieser beiden Achsen wird durch die Indicatrix verdeutlicht (Abbildung 3.4b). Verläuft die Konjugation des  $\pi$ -Systems parallel zur langsamen Achse des  $\lambda$ -Plättchens wird eine Blauverschiebung jener beobachtet (negatives  $\Delta n$ ). Entlang der schnellen Achse liegt eine Gelbverschiebung vor. Verläuft die Konjugation des  $\pi$ -Systems senkrecht zur langsamen Achse zeigt sich eine Gelbverschiebung der Indicatrix-Hauptachse (positives  $\Delta n$ ) und eine Blauverschiebung der schnellen Achse. In Abbildung 3.4b sieht man deutlich eine Blauverschiebung in südwestlicher und nordöstlicher Richtung, woraus geschlossen wird, dass das  $\pi$ -System senkrecht zur Kolumnenachse liegt, wie es für Wabenstrukturen gefunden wird. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist für diesen Fall negativ.



**Abbildung 3.4:** Texturen von **B4/10** zwischen gekreuzten Polarisatoren a)  $Col_{sq}/p4mm$ -Phase bei  $T = 120$  °C, b) Textur mit  $\lambda$ -Plättchen bei  $T = 98$  °C (klein: Indicatrix des  $\lambda$ -Plättchens, blauer Pfeil – schnelle Achse, gelber Pfeil – langsame Achse), c) Modell, Organisation der Moleküle innerhalb der sphärolithischen Domänen.

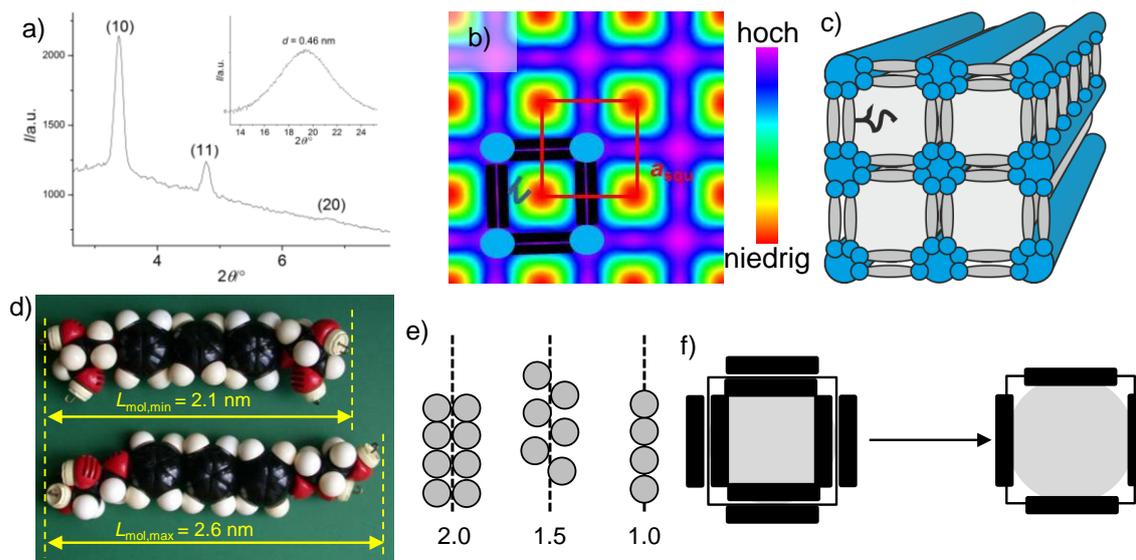
Röntgenographische Untersuchungen einer unorientierten Probe der Verbindung **B4/10** (Abbildung 3.6) zeigen drei Reflexe, deren  $d$ -Werte in einem reziproken Verhältnis von  $1:\sqrt{2}:2$  zueinander stehen. Die Reflexe können mit einem quadratischen Gitter mit  $p4mm$ -Symmetrie indiziert werden, wobei es sich dabei um den (10)-, (11)- und (20)-Reflex einer quadratisch kolumnaren Phase mit dem Gitterparameter  $a_{\text{squ}} = 2.61$  nm handelt. Der Gitterparameter  $a_{\text{squ}}$  entspricht der Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  zwischen den primären OH-Gruppen der beiden Glycerole unter Annahme einer maximal gestreckten Konformation ( $L_{\text{mol,max}} = 2.6$  nm, Abbildung 3.6d). Die diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46$  nm zeigt einen mittleren Abstand zwischen den Molekülen an, d.h. die einzelnen Moleküle haben keine fixierten Positionen, was den flüssigkristallinen Zustand der Probe belegt. Anhand der Gittersymmetrie, des Gitterparameters, der Indizierung und der relativen Intensitäten der Kleinwinkelreflexe können Elektronendichtekarten generiert werden, welche in Abbildung 3.5 gezeigt sind. Für jeden Reflex gibt es in einem zentrosymmetrischen Gitter zwei mögliche Phasenzuordnungen 0 und  $\pi$ . Deshalb werden  $2^n$ -ED-Karten erhalten, wobei  $n$  die Anzahl der zur Berechnung verwendeten Reflexe angibt. Da das Diffraktogramm drei Reflexe zeigt, wurden acht ED-Karten generiert.



**Abbildung 3.5:** a) Elektronendichten der einzelnen molekularen Segmente der Verbindung **B4/10**, b-i) aus Reflexen (10), (11) und (20) berechnete Elektronendichtekarten mit verschiedenen Phasenkombinationen.

Die erhaltenen ED-Karten weisen unterschiedlich große Bereiche der einzelnen Elektronendichten auf. Auf Grundlage der Elektronendichten der einzelnen Molekülsegmente (Abbildung 3.5a) muss nun die am besten zutreffende ED-Karte selektiert werden. Die ED-Karten der unteren Reihe sind mit der oberen identisch, sie sind jeweils nur um  $a/2$  verschoben, wodurch sich die Zahl der ED-Karten auf 4 reduziert. Die Glycerolgruppen weisen die höchste Elektronendichte (violett) auf, nehmen jedoch den kleinsten Volumenanteil innerhalb des Moleküls ein. Aus diesem Grund kann die ED-Karte  $\pi\pi\pi$  mit hohem Anteil großer Elektronendichte ausgeschlossen werden. Da die diskutierten Bolapolyphile bevorzugt Wabenstrukturen bilden, muss eine direkte Verknüpfung zweier hoher Elektronendichten über eine mittlere Elektronendichte vorhanden sein. Dies kann weder für  $\pi 0\pi$  noch für  $\pi 00$  gefunden werden. Es verbleibt die ED-Karte  $\pi\pi 0$ , zu welcher sich die molekulare Struktur gut zuordnen lässt (Abbildung 3.6b). Auf analoge Weise wurden die anderen ED-Karten generiert und se-

lektiert. Bei komplizierteren Phasenstrukturen wurden Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung von Prof. F. Liu (Xi'an Jiatong University, China) durchgeführt und die ED-Karten mit einer größeren Zahl an Reflexen verfeinert. Die ED-Karte zeigt eine regelmäßige Anordnung von Zentren niedriger Elektronendichte, in deren Peripherie Bereiche hoher Elektronendichte zu finden sind. An den Ecken des Vierecks sind Bereiche sehr hoher Elektronendichte lokalisiert, welche durch die polaren Glycerolgruppen gebildet werden. Diese sind durch die rigiden Segmente miteinander verbunden. Der Abstand zwischen zwei Bereichen hoher Elektronendichte entspricht somit der Moleküllänge. Aus der Elektronendichtekarte wird deutlich, dass sich die hier gebildete kolumnare Phase als eine regelmäßige Anordnung von Quadraten auffassen lässt. Das durch die Terphenyl-Einheiten gebildete Quadrat wird durch die Alkylketten gefüllt. Aus polarisationsmikroskopischen Betrachtungen ging hervor, dass die aromatischen Segmente im Mittel senkrecht zur Kolumnenlängsachse angeordnet sind, wodurch auf eine Wabenstruktur geschlossen werden kann<sup>[34]</sup>. Die gebildete kolumnare Phase wird aufgrund der experimentellen Belege als Viereckwabenstruktur charakterisiert, welche durch das kooperative Wasserstoffbrückennetzwerk der Glycerolgruppen stabilisiert wird. Das dreidimensionale Modell (Abbildung 3.6a) zeichnet sich durch zwei verschiedene Säulentypen aus – Säulen, die aus den über Wasserstoffbrücken-verknüpften polaren Glycerolgruppen gebildet werden und über die Terphenylgerüste miteinander verbunden sind und unpolare Säulen, welche die gebildeten quadratischen prismatischen Zellen ausfüllen. Ähnliche quadratische Phasen konnten bereits für Systeme mit Biphenyl-Segment und lateral gebundenen Semiperfluorketten beobachtet werden<sup>[64]</sup>. Auch für Terphenyl-Derivate mit einer lateral gebundenen linearen Alkylkette (Verbindung **AL10**, Abbildung 1.9)<sup>[89]</sup> oder einer symmetrisch verzweigten Alkylkette (Verbindung **A6**)<sup>[90]</sup> sind diese bereits bekannt. Anhand des Gitterparameters kann die Anzahl der Moleküle in einer Elementarzelle mit der hypothetischen Höhe  $h = 0.45$  nm ( $h$  entspricht dem Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung) und daraus die Molekülzahl pro Kolumnenwand berechnet werden (Tabelle 3.3). Es wird deutlich, dass die quadratische Einheitszelle mit  $h = 0.45$  nm von ca. drei Molekülen gebildet wird. Nach  $n_{\text{Wand}} = n_{\text{Zelle}}/2$  ergibt sich, dass jede Kolumnenwand aus durchschnittlich 1.5 Molekülen im Querschnitt besteht. Im Vergleich zu den Verbindungen **ALm** nimmt die Dicke der Wände ab (für **ALm** 2 Moleküle), was auf die Störung der molekularen Packung der Terphenyle durch die verzweigten und damit in Grenzflächennähe voluminösen Ketten zurückzuführen ist (Abbildung 3.6e).



**Abbildung 3.6:** Col<sub>squ</sub>/p4mm-Phase der Verbindung **B4/10** a)  $2\theta$ -Scan des Kleinwinkelbereichs bei  $T = 120$  °C, b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi\pi 0$ ) mit eingezeichneten Mesogenen, schwarz – rigides Segment + Alkylketten, blau - Glycerolgruppen, c) dreidimensionaler Ausschnitt der Col<sub>squ</sub>/p4mm-Wabenstruktur, d) CPK-Modelle der minimalsten und maximalsten Moleküllänge eines *p*-Terphenyl-basierten Bolapolyphils in Abhängigkeit von der Konformation der terminal verknüpften Glycerolgruppen, e) Wandstrukturen der Säulen, f) Vergrößerung der Säulenquerschnitte durch Änderung der Säulenwandstruktur von doppelwandigen Säulen (**ALm**) zu einfachwandigen Säulen, zu sehen ist die Zunahme der Querschnittsfläche durch dünnere Säulenwände.

Die zu **B4/10** isomere lineare Verbindung **AL12** mit identischer effektiver Kettenlänge von  $n = 12$  zeigt eine rechtwinklige kolumnare Phase mit *p2gg*-Symmetrie, welche aus gestauchten Fünfecken aufgebaut ist (Abbildung 1.9). Daher ist es verwunderlich, dass für **B4/10** mit größerem Kettenvolumen eine Viereckparkettierung gefunden wird. Dies kann anhand der Auswirkungen der Struktur der verzweigten Kette auf die Dicke der Säulenwände zurückgeführt werden. Da für verzweigte Ketten weniger Moleküle im Querschnitt der Säulenwände organisiert sind, erhöht sich das verfügbare freie Volumen der Viereckwaben (Abbildung 3.6f), wodurch diese auch für voluminösere Ketten gebildet werden können. Gleichzeitig stehen bei dünneren Wänden auch weniger Alkylketten zur Ausfüllung der prismatischen Zellen zur Verfügung, was den Effekt zusätzlich verstärkt. Andererseits führen dünnere Wände auch zu etwas kleineren Gitterparametern, was die o.g. Effekte wieder etwas abschwächt. Insgesamt resultieren komplexe Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Zellvolumen, was, wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt, zu komplexen Phasenstrukturen führen kann.

**Tabelle 3.3:** Strukturelle Parameter der Viereckwabenstruktur der Verbindung **B4/10**.

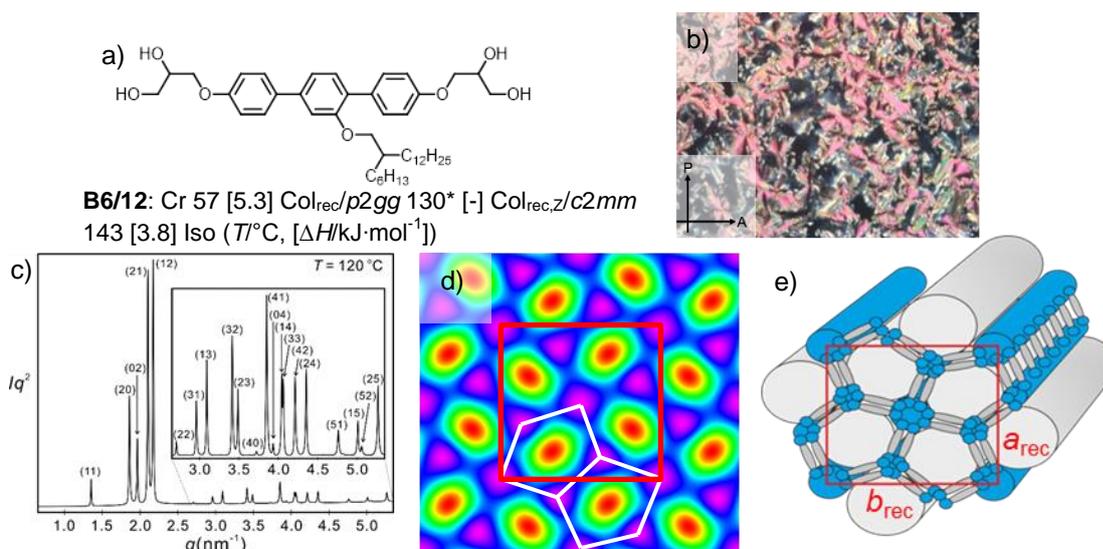
Verb.	Phase	$a_{\text{squ}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>B4/10</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.61	0.93	3.07	2.94	1.47

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für quadratisch kolumnare Phasen ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Säulenwand.

### 3.2.2 Die Col<sub>squ</sub>/p4gm- und Col<sub>rec</sub>/p2gg-Phasen – Fünfeckwabenstrukturen

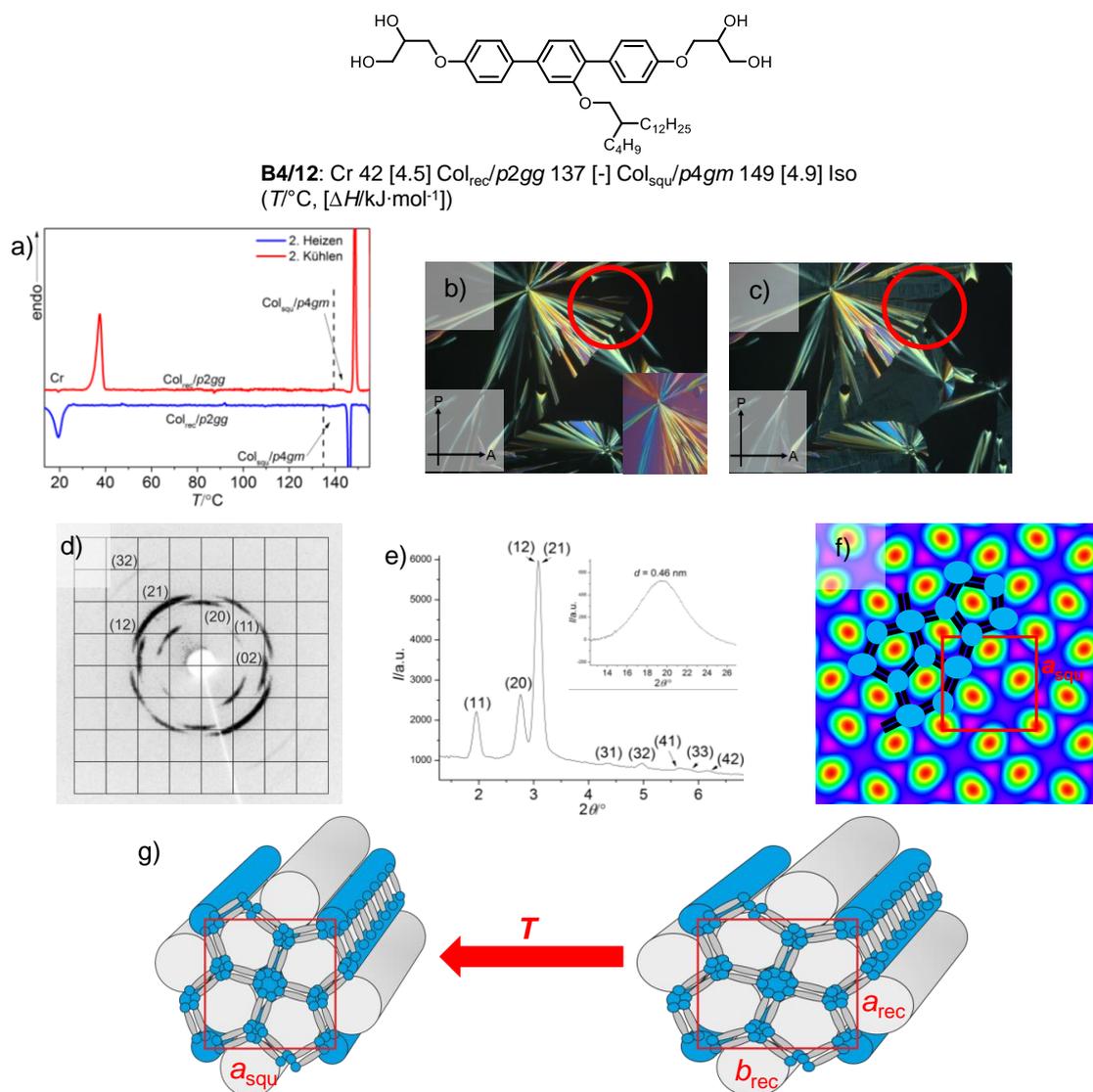
Ausgehend von **B4/10** führt eine Vergrößerung des Alkylkettenvolumens zur Ausbildung von Fünfeckwaben für **B4/12**, **B6/12** und **B6/10** ( $\varphi_{\text{R}} = 0.47 - 0.50$ ). **B6/10** zeigt eine flüssigkristalline Phase, welche durch eine doppelbrechende sphärolithische Textur gekennzeichnet ist

(Abbildung 3.7b). Röntgenographische Untersuchungen von **B6/12**, welche die gleiche Phase als TT-Phase zeigt, ergeben ein komplexes Diffraktogramm einer biaxialen Phase (Abbildung 3.7c), welches sich mit einem rechtwinkligen Gitter zuordnen lässt ( $a_{\text{rec}} = 6.75 \text{ nm}$ ,  $b_{\text{rec}} = 6.39 \text{ nm}$ ,  $a/b = 1.06$ ). Das Fehlen aller ungeraden  $h0$  und  $k0$ -Reflexe führt zu den Reflexbedingungen  $h0 = 2n$  und  $0k = 2n$ , wie es für rechtwinklige Phasen mit  $p2gg$ -Symmetrie charakteristisch ist. Die berechnete Elektronendichtekarte (Abbildung 3.7d), welche aus den ersten 14 Reflexen berechnet wurde, zeigt pentagonale Domänen niedriger und mittlerer Elektronendichte (rot/grün), welche von Bereichen hoher Elektronendichte umgeben sind (violett). Die höchste Elektronendichte kann an den Ecken der Polygone gefunden werden. Nach Zuordnung der Moleküle wird eine Fünfeckwabenstruktur aus gestauchten Fünfecken als mögliche Phasenstruktur vorgeschlagen (Abbildung 3.7e). Die Wabenstruktur wird aus drei verschiedenen Säulentypen gebildet – eine unpolare Säule, in der die Alkylketten lokalisiert sind und zwei verschiedenen polaren Säulen, in denen sich die Glycerolgruppen befinden. Die unterschiedlichen Durchmesser der polaren Säulen wird durch die unterschiedlichen Valenzen der Knotenpunkte ( $v = 3,4$ ) verursacht. Die Kalkulationen der strukturellen Parameter zeigt, dass die Elementarzelle mit der hypothetischen Höhe  $h = 0.45 \text{ nm}$  aus durchschnittlich 17 Molekülen gebildet wird, welche sich auf zehn Kolumnenwände verteilen (1.7 Moleküle pro Kolumnenwand, Tabelle 3.4). Im Vergleich zu **AL12** und **AL14** zeigt sich erneut, bedingt durch das höhere laterale Kettenvolumen und die verzweigte Kette, eine Abnahme der Molekülzahl und eine Störung der molekularen Ordnung innerhalb der Kolumnenwände (**AL12**: 24 Moleküle, 2.4 pro Wand, **AL14**: 23 Moleküle, 2.3 Moleküle pro Wand). Eine Fünfeckparkettierung einer euklidischen Fläche ist nur möglich, wenn die Winkel und die Seiten der Fünfecke verschieden sind, d.h. keine regulären Fünfecke vorliegen. Dies kann in flüssigkristallinen Phasen realisiert werden, da diese eine gewisse Flexibilität und Mobilität beibehalten, d.h. die Moleküle keine festen Positionen haben, was durch die diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.45 \text{ nm}$  belegt wird. Dadurch sind alle Innenwinkel der Fünfecke in den  $p2gg$ -Phasen unterschiedlich, weshalb die Bildung einer Fünfeckwabenstruktur möglich ist. Die Struktur der HT-Phase der Verbindung **B6/12** wird im nachfolgenden Abschnitt 3.2.3 diskutiert.



**Abbildung 3.7:**  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase mit Fünfeckwabenstruktur a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen von **B6/12**, b) Textur von **B4/12** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 105 \text{ °C}$ , c)  $q$ -Scan von **B6/12** bei  $T = 120 \text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, d) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $0000\pi0\pi0000\pi\pi\pi$ ) mit eingezeichneter Elementarzelle c) dreidimensionaler Strukturausschnitt.

Die Kettenverlängerung des langen Zweiges von **B4/10** um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen führt zu Verbindung **B4/12**, welche zwei Mesophasen, deren Umwandlung nicht durch einen DSC-Peak gekennzeichnet ist, ausbildet. Durch polarisationsmikroskopische Methoden konnte eine Änderung der Textur bei ca.  $137^\circ\text{C}$  im Heizen und bei  $135^\circ\text{C}$  im Kühlen beobachtet werden, wodurch ein Phasenübergang bei diesen Temperaturen angenommen wird (Abbildung 3.8b,c, roter Kreis – Veränderung der Doppelbrechung). Während die HT-Phase eine sphärolithische Textur mit homöotrop orientierten optisch isotropen Bereichen zeigt, ist die TT-Phase durch eine doppelbrechende sphärolithische Textur charakterisiert. Der durch POM-Untersuchungen detektierte Phasenübergang kann durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden. Das Röntgendiffraktogramm der HT-Phase (Abbildung 3.8e) kann mit einem quadratischen Gitter mit  $p4gm$ -Symmetrie (systematische Auslöschungen:  $h0 = 2n$ ) und dem Gitterparameter  $a_{\text{squ}} = 6.39\text{ nm}$  ( $= 2.5L_{\text{mol}}$ ) indiziert werden.



**Abbildung 3.8:** Verbindung **B4/12** a) DSC (2. Heiz-Kühl-Zyklus), b) Textur der Col<sub>squ</sub>/p4gm-Phase bei  $T = 145^\circ\text{C}$ , c) Textur der Col<sub>rec</sub>/p2gg-Phase bei  $T = 120^\circ\text{C}$ , roter Kreis Änderung der Doppelbrechung in den homöotrop orientierten Bereichen, d) Röntgenbeugungsbild der Col<sub>squ</sub>/p4gm-Phase ( $T = 145^\circ\text{C}$ ), e)  $2\theta$ -Scan des Klein- und Weitwinkelbereichs, f) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $00\pi\pi$ ) mit eingezeichneten Mesogenen (schwarz – rigide Segmente, blau – polare Glycerolgruppen) und dargestellter Elementarzelle, g) dreidimensionale Ausschnitte der Col<sub>squ</sub>/p4gm- und Col<sub>rec</sub>/p2gg-Phase, bei Temperaturerhöhung erfolgt eine Phasenumwandlung.

Die Elektronendichtekarte (Abbildung 3.8f) zeigt eine periodische Struktur aus hohen und niedrigen Elektronendichten, wobei sich nach Zuordnung der Moleküle erneut fünfeckige Waben ergeben. Eine detaillierte Analyse zeigt, dass zwei Ecken des Fünfecks eine vierfache ( $\nu = 4$ ) und drei Ecken eine dreifache Valenz ( $\nu = 3$ ) aufzeigen, wie es bereits für die  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase von **B6/12** gefunden wurde (Abbildung 3.7). Weiterhin ist sowohl für die  $p2gg$ - als auch für die  $p4gm$ -Phase eine spiegelsymmetrische Anordnung der Fünfecke zu erkennen, woraus ein Fischgrätenmuster („hering bone“) gebildet wird. Die Innenwinkel der Fünfeckwaben der  $p4gm$ -Phase sind nicht alle verschieden (wie für  $p2gg$ -Phasen gefunden), sondern gegenüberliegende Winkel sind gleich, was zum quadratischen Gitter führt. Innerhalb einer Elementarzelle mit der hypothetischen Höhe  $h = 0.45$  nm befinden sich ca. 17 Mesogene, welche sich auf 10 Kolumnenwände verteilen, d.h. eine Kolumnenwand wird erneut von ca. 1.7 Molekülen gebildet, wie es auch für die  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase von **B6/12** gefunden wurde (Tabelle 3.4). Die gebildete Phase kann als symmetrischere Variante der für die Verbindung **B6/12** diskutierten  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase angesehen werden. Die TT-Phase wird als  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase mit den Gitterparametern  $a_{\text{rec}} = 6.65$  nm und  $b_{\text{rec}} = 6.29$  nm ( $a/b = 1.06$ ) indiziert und entspricht ebenfalls einer gestauchten Fünfeckstruktur. Durch Temperaturniedrigung kommt zur Streckung der Kette, da diese bei tieferen Temperaturen mit höherem *all-trans*-Anteil im Konformerengleichgewicht vorliegt. Dies führt zu einer bevorzugten Parallelausrichtung der Alkylketten, wodurch die Fünfeckwaben verzerrt werden und ein Übergang einer  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ - zu einer  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase stattfindet. Auch die Verbindung **B6/10** bildet eine  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase ( $a_{\text{rec}} = 6.78$ ,  $b_{\text{rec}} = 6.27$  nm,  $a/c = 1.08$ ) über den gesamten LC-Bereich aus.

**Tabelle 3.4:** Strukturdaten der Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungen **B4/12**, **B6/12**, **B6/10** und **B4/14**.

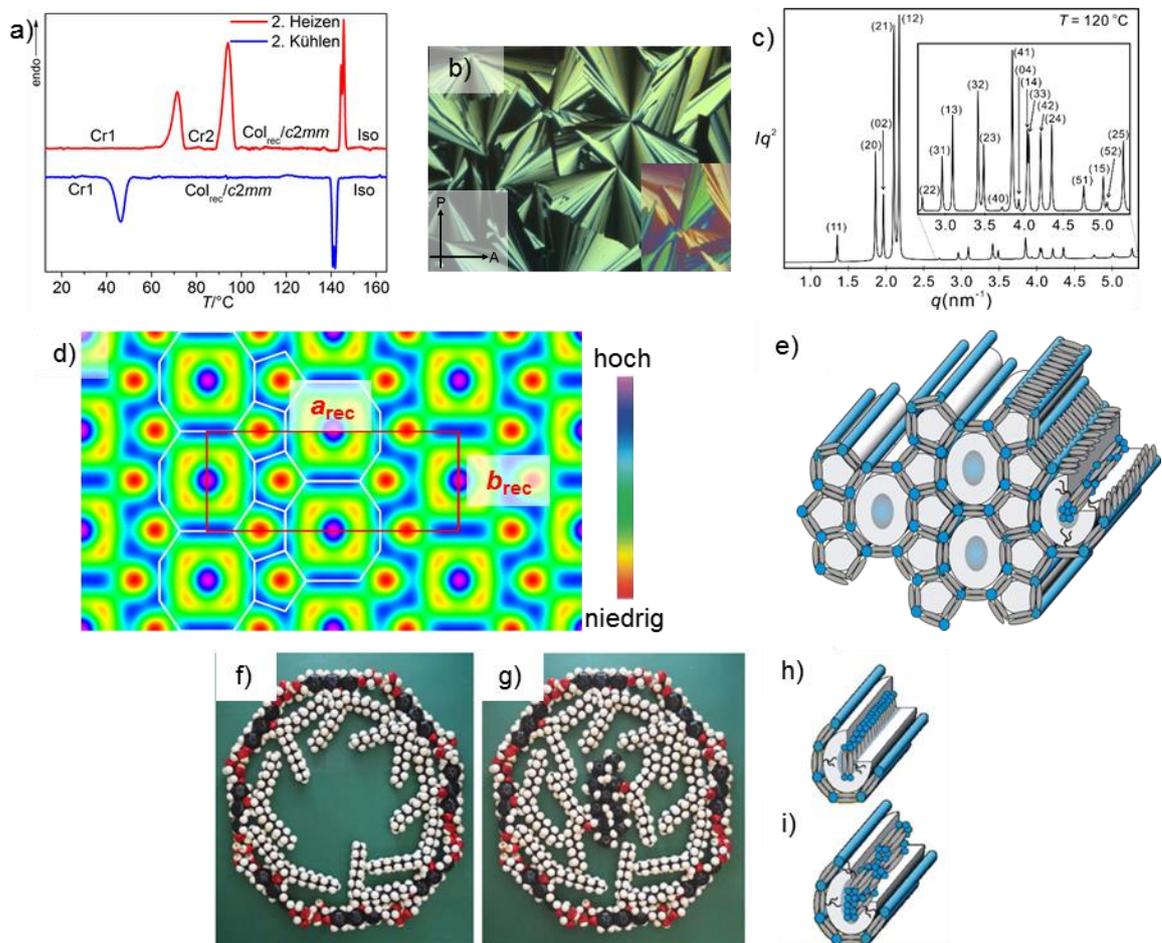
Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>B4/12</b>	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$	6.39	0.98	18.37	16.68	1.67
<b>B4/12</b>	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.65, 6.29	0.98	18.82	17.09	1.71
<b>B6/10</b>	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.78, 6.27	0.98	19.13	17.37	1.74
<b>B6/12</b>	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.75, 6.39	1.03	19.41	16.83	1.68
<b>B4/14</b>	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.89, 6.44	1.03	19.97	17.25	1.73

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  (für quadratisch kolumnare Phasen),  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  (für rechtwinklig kolumnare Phasen,  $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenyle und Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

### 3.2.3 $\text{Col}_{\text{rec},z}/c2mm$ -Zeolithphase – Kombinationen von Acht- und Fünfecken

Die HT-Phase von **B6/12** und die Verbindungen **B8/10**, **B8/12** und **B10/12** ( $\varphi_{\text{R}} = 0.50 - 0.54$ ) zeigen allesamt die gleich Phasenstruktur. Für die Verbindungen **B8/10**, **B8/12** und **B10/12** sind die zwei Arme der verzweigten lateralen Kette annähernd gleich lang. Beim Abkühlen aus dem Isotropen zeigen alle Verbindungen eine doppelbrechende sphärolithische Textur mit großen Fächerdomänen und negativem  $\Delta n$  (Abbildung 3.9b). Das bedeutet, dass die Moleküle im Mittel senkrecht zur Kolumnenlängsachse ( $c$ -Achse) liegen. Die erhaltenen Röntgenbeugungsbilder (Abbildung 3.9c) unterschieden sich von den vorher diskutierten Verbindungen und können mit einem rechtwinkligen Gitter mit  $c2mm$ -Symmetrie indiziert werden (**B6/12**:  $a_{\text{rec}} = 15.83$  nm und  $b_{\text{rec}} = 6.28$  nm,  $a/c = 2.52$ ). Da die Reflexbedingungen  $h0 = 2n$ ,  $0k = 2n$  und  $hk = 2n$  gelten, liegt eine  $c2mm$ -Symmetrie vor.

Die Elektronendichtekarte der Verbindung **B6/12** (Abbildung 3.9d), welche aus den ersten acht Reflexen berechnet wurde, zeigt verschiedene zirkuläre und rechteckige Bereiche hoher Elektronendichte (violett/blau, Glycerolgruppen/Aromaten) und kreisförmige Domänen niedriger Elektronendichte (rot, Alkylketten). Diese sind von einer mittleren Elektronendichte (grün, Aromaten) umgeben. Nach Zuordnung der Moleküle ergibt sich eine Wabenstruktur, welche aus zwei verschiedenen prismatischen Zellen mit achteckigem und fünfeckigem Querschnitt aufgebaut ist. Diese sind in alternierenden Bändern angeordnet, wobei für die Fünfeckbänder eine antiparallele Anordnung benachbarter Pentagons vorliegt. Innerhalb der Achtecke ist zudem ein weiterer Bereich hoher Elektronendichte zu sehen, was bedeutet, dass hier weitere Mesogene organisiert sein müssen. Dafür sind zwei verschiedene Varianten denkbar: zum einen können die Mesogene weiterhin senkrecht zur Kolonnenachse oder parallel zur  $c$ -Achse in bündelartigen Arrangements vorliegen (Abbildung 3.9h,i). Aufgrund der geringeren Doppelbrechung der Textur dieser Phase im Vergleich zu anderen Wabenstrukturen ist von einer coaxialen Organisation der zusätzlichen Moleküle auszugehen (Abbildung 3.9i).



**Abbildung 3.9:** Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phase der Verbindungen **B6/12**, **B8/12**, **B8/10**, **B10/12** und **A10** a) DSC der Verbindung **B8/12**, b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren von **B8/10** bei  $T = 130$  °C, c)  $q$ -Scan des Kleinwinkelbereichs von **B6/12** bei  $T = 140$  °C<sup>[136]</sup>, d) Elektronendichtekarte von **B6/12** (Phasenkombination:  $\pi\pi\pi 00000$ ) mit Elementarzelle (rotes Rechteck)<sup>[136]</sup>, e) dreidimensionaler Ausschnitt der Struktur, f) Schnitt durch eine achteckige Kolonne von **A10**, g) Schnitt durch eine achteckige Kolonne von **A10** mit zusätzlichen Molekülen, welche in der Mitte des Achtecks organisiert sind, h,i) Anordnungsmöglichkeiten der zusätzlichen Moleküle innerhalb der achteckigen Kolonne, f), g), h), i) übernommen aus Referenz [94], Verwendung mit freundlicher Genehmigung von HERRN Prof. C. TSCHIERSCHE.

Bei der Berechnung der strukturellen Parameter der Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phasen der Verbindungen **B6/12**, **B8/12**, **B10/12** und **B10/12** fällt auf, dass  $n_{\text{Zelle}}$  mit steigendem Kettenvolumen kleiner

wird, da der Platzbedarf der lateralen Ketten steigt (Tabelle 3.5). Die Molekülzahl pro Kolumnenwand kann für die Zeolithstruktur nicht zuverlässig bestimmt werden, da nicht bekannt ist wie viele Moleküle in einem coaxialen Bündel organisiert und wie viele Mesogene für die Bildung der Wabenwände notwendig sind. Aus diesem Grund wird die Annahme getroffen, dass sich die Kolumnenwandstärke im Vergleich zur Verbindung **A4** mit einer verzweigten Kette (Abbildung 1.10), welche eine Viereckwabenstruktur bildet<sup>[141]</sup>, nicht ändert. Für **A4** wird eine Zylinderwanddicke von 1.8 Molekülen gefunden, weshalb auch für die Zeolithstruktur 1.8 Moleküle pro Kolumnenwand angenommen werden<sup>[94]</sup>. Da eine Elementarzelle aus 18 Wänden gebildet wird, werden ca. 32 Moleküle benötigt um das Netzwerk/die Waben dieser zu bilden. Die restlichen Moleküle sind in den Molekülbündeln organisiert. Für die  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase resultieren somit Molekülbündel von 16 (**B6/12**), 13 (**B8/10**), 8 (**B8/12**) bzw. 5 (**B10/12**) Molekülen. Diese kolumnare Phase stellt eine bisher einzigartige Kombination aus Wabenstruktur und kolumnaren „rod bundle“-Phasen<sup>[96]</sup> dar und kann als LC-Variante für Zeolithe des Types *BIK* betrachtet werden<sup>[95]</sup>. Deshalb wird diese  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase auch als zeolithähnliche kolumnare Phase oder Zeolithphase bezeichnet und ist für **B8/12** bereits publiziert<sup>[94]</sup>.

**Tabelle 3.5:** Strukturelle Daten der  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phasen der Verbindungen **B6/12**, **B8/10**, **B8/12** und **B10/12**.

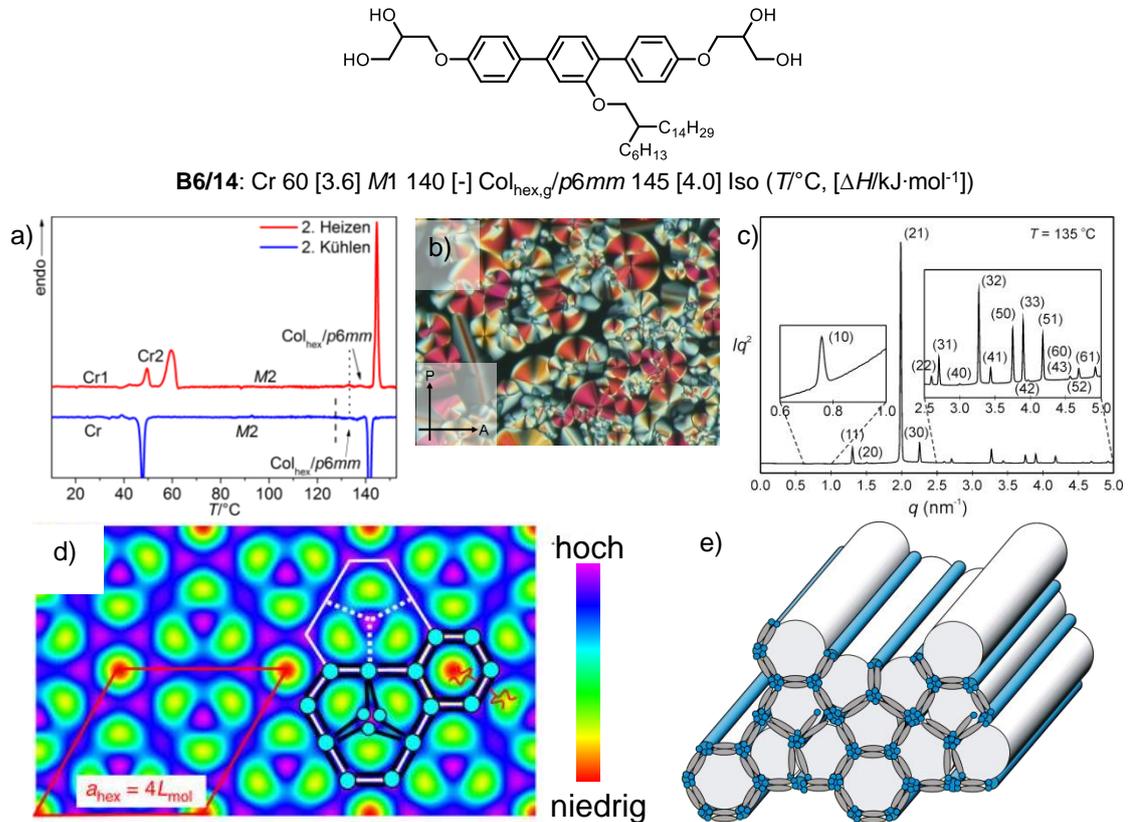
Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{zelle}}$	$n_{\text{wand}}$	$n_{\text{bündel}}$
<b>B6/12</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.83, 6.28	1.03	44.74	38.66	1.80	15.6
<b>B8/10</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.48, 6.23	1.03	43.40	37.50	1.80	12.7
<b>B8/12</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.51, 6.22	1.08	43.41	35.77	1.80	8.4
<b>B10/12</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.48, 6.27	1.13	43.68	34.40	1.80	5.0

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  (für rechtwinklig kolumnare Phasen,  $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenyle und Alkylketten),  $n_{\text{zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand,  $n_{\text{bündel}}$  – Anzahl der Moleküle pro Molekülbündel.

### 3.2.4 Hexagonal kolumnare Phase mit Supergitter – Fünfeck-Sechseckwabenstruktur

Für Verbindung **B6/14** ( $\phi_R = 0.52$ ) können zwei Mesophasen detektiert werden. Zum einen eine hexagonal kolumnare Mesophase mit Supergitter ( $a_{\text{hex}} = 9.66$  nm,  $Col_{\text{hex,g}}/p6mm$ )<sup>[90,94]</sup> und eine bisher unbekannte Mesophase, welche im weiteren als *M1*-Phase bezeichnet wird. Die  $Col_{\text{hex,g}}$ -Phase, deren Gitterparameter in etwa der vierfachen Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  entspricht, besteht aus einer regelmäßigen Anordnung unterschiedlicher Hexagons, einem regulären Hexagon, in dem alle Wände gleich lang sind, und einem großen 2-1-Hexagon, in dem jede zweite Wand die doppelte Moleküllänge aufweist (Abbildung 3.10e). Das große Hexagon lässt sich in drei Pentagons teilen, wodurch sich eine Struktur ergibt, in der jedes Hexagon von sechs Fünfecken umgeben ist. Die Elektronendichtekarte (Abbildung 3.10d) zeigt eine unvollständige Segregation der Aromaten von den Alkylketten innerhalb des 2-1-Hexagons, woraus geschlussfolgert werden kann, dass eine sterische Überfrachtung der Fünfeckwaben vorliegen muss. Durch die niedrigere Ordnung mischen sich die Aromaten und die Alkylketten teilweise, wodurch eine höhere Elektronendichte innerhalb der Fünfeckwaben generiert wird. Das Volumen der Alkylkette ist demnach für das Volumen der Fünfeckprismen zu groß. Das laterale Kettenvolumen, welches der Verbindung **AL22** (Abbildung 1.9) entspricht, würde die Ausbildung einer Sechseckwabenstruktur bevorzugen, jedoch ist die effektive Kettenlänge von **B6/14** ( $n + 2 = 16$ ) zu kurz um die Zentren der Sechsecke zu errei-

chen. Eine Raumauffüllung dieser kann nur erreicht werden, wenn die Alkylketten in einer gestreckten Konformation vorliegen, was einen Verlust von Entropie bedeuten würde. Die Entropieverringeringung wird offensichtlich von der Gesamtstruktur durch eine Verringerung der Ordnung in dem 2-1-Hexagon kompensiert. Die röntgenographischen Daten und ein dreidimensionaler Ausschnitt der Mesophasenstruktur der  $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase sind in Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abbildung 3.10:**  $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase der Verbindung **B6/14** a) DSC (2. Heiz-Kühl-Zyklus), b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 140\text{ °C}$ , c)  $q$ -Scan über den Kleinwinkelbereich bei  $T = 135\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, d) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi\pi0$ ), e) dreidimensionaler Strukturausschnitt, d) und e) übernommen aus Referenz [94], Verwendung mit freundlicher Genehmigung vom HERRN Prof. C. TSCHERSKE.

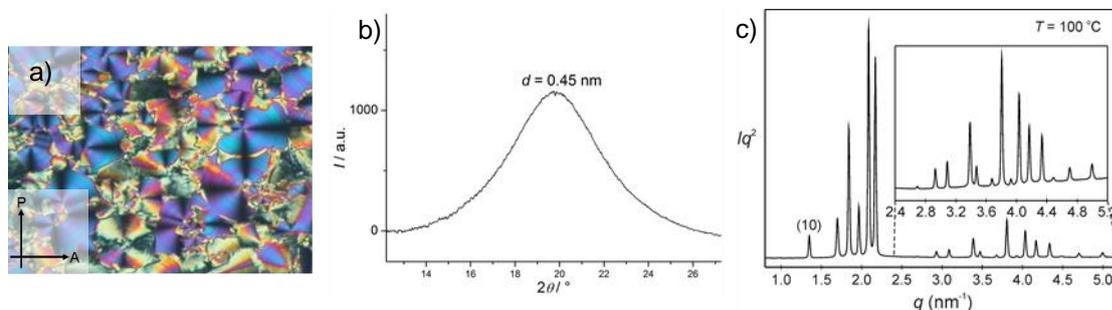
Eine Analyse der strukturellen Parameter zeigt, dass eine Elementarzelle mit  $h = 0.45\text{ nm}$  von ca. 31 Molekülen gebildet wird, welche sich auf 18 Kolumnenwände verteilen. Dies ergibt eine durchschnittliche Wandstärke von ca. 1.7 Molekülen (Tabelle 3.6), wie sie auch für die Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungen **B4/12**, **B6/12** und **B6/10** (Tabelle 3.4) gefunden wurde.

**Tabelle 3.6:** Strukturelle Daten der  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phasen der Verbindungen **B6/14**, **B4/14**, **B4/16**, **B6/16**.

Verb.	Phase	$a_{\text{hex}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>B6/14</b>	$\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$	9.66	1.08	36.37	29.97	1.66
<b>B4/14</b>	$\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$	9.78	1.03	37.27	32.21	1.79
<b>B4/16</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.15	1.08	6.71	5.53	1.84
<b>B6/16</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.21	1.13	6.91	5.44	1.81

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für hexagonal kolumnare Phasen ( $h = 0.45 - 0.46\text{ nm}$ , bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

Beim Kühlen erfolgt ab 140 °C eine sehr langsame Umwandlung der uniaxialen Mesophase in eine biaxiale Mesophase, wobei dieser Übergang nicht mit einer Umwandlungsenthalpie verknüpft ist. Das Röntgendiffraktogramm weist eine Vielzahl an Reflexen auf und konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt keinem Gitter zugeordnet werden, weshalb diese Mesophase mit *M1* bezeichnet wird (Abbildung 3.11).



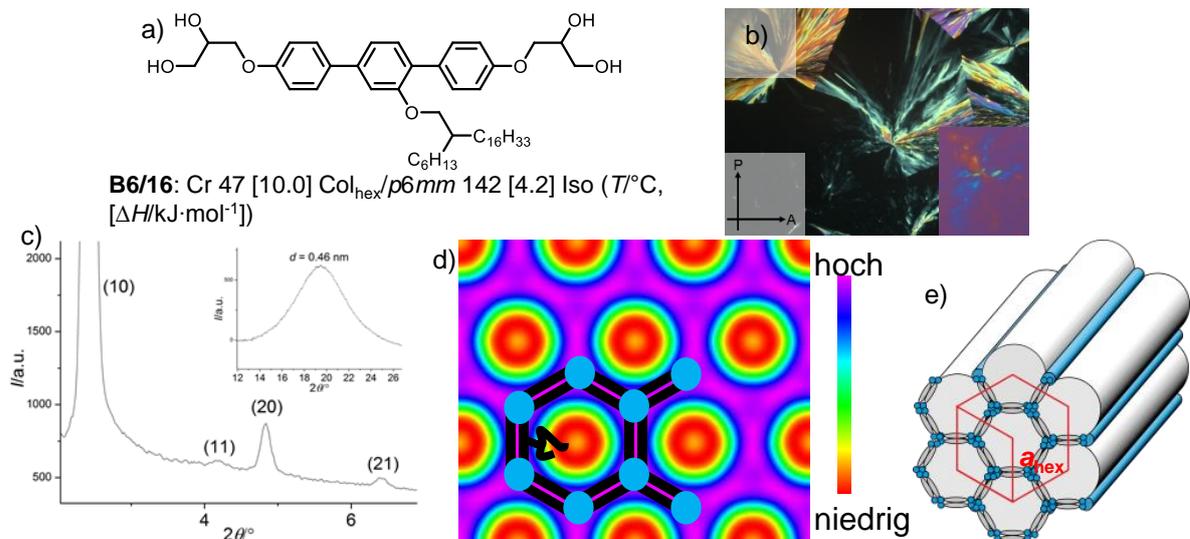
**Abbildung 3.11:** *M1*-Phase der Verbindung **B6/14** a) Textur bei  $T = 70$  °C, b)  $2\theta$ -Scan der diffusen Weitwinkelstreuung bei  $T = 80$  °C, c)  $q$ -Scan des Kleinwinkelbereichs bei  $T = 100$  °C<sup>[136]</sup>.

Für das niedrigere Homologe **B4/14** werden sowohl eine  $\text{Col}_{\text{hex,g}}$ -Phase (Tabelle 3.6, Abbildung 3.10) als auch eine Fünfeckwabenstruktur ( $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ , Tabelle 3.4, Abbildung 3.7) gefunden, welche über den gesamten LC-Bereich koexistieren.

### 3.2.5 Sechseckwabenstruktur

Für die Verbindungen **B4/16** und **B6/16** mit einer langen und einer kurzen Alkylkette ( $m = 4 - 6$ ,  $n = 16$ ,  $\varphi_{\text{R}} = 0.52 - 0.54$ ) findet man annähernd gleiches Verhalten. Die Verbindungen **B4/16** und **B6/16** zeigen eine enantiotrope Mesophase, welche über einen großen Temperaturbereich stabil ist und deren Stabilität durch die Volumenvergrößerung nicht beeinflusst wird. Diese hat jedoch einen Effekt auf die Mesophasenbreite, für **B6/16** wird ein um 15 K höherer Schmelzpunkt im Vergleich zu **B4/16** gefunden. Unterhalb des Klärpunktes zeigt sich für beide Verbindungen eine sphärolithische Textur, welche homöotrop orientierte optisch isotrope Bereiche aufweist, was die Uniaxialität der Phase belegt (Abbildung 3.b). Röntgenographische Untersuchungen von **B6/16** (Abbildung 3.c) zeigen vier Reflexe deren  $d$ -Werte ein reziprokes Verhältnis von  $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$  haben und mit einem hexagonalen Gitter als (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflex indiziert werden können. Die Symmetrie des Gitters ist  $p6mm$  und die Gitterparameter ergeben sich zu  $a_{\text{hex}} = 4.15$  nm (**B4/16**) und  $a_{\text{hex}} = 4.21$  nm (**B6/16**). Prinzipiell sind zwei verschiedene Molekülanordnungen innerhalb der hexagonalen Phase denkbar. Zum einen kann eine Organisation in dreieckigen Säulen erfolgen, wie es bereits für faciale<sup>[61]</sup> und X-förmige Polyphile<sup>[142,143]</sup> gefunden wurde, zum anderen ist eine Parkettierung mit regulären Hexagons möglich. Anhand des Gitterparameters können dreieckige Waben ausgeschlossen werden, da hierfür der Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  der Moleküllänge entsprechen sollte. Somit kann auf eine Parkettierung des Raumes bestehend aus regulären Sechsecken geschlossen werden. Wird die Länge einer Seite des Hexagons mit  $L_{\text{hex}} = a_{\text{hex}}/\sqrt{3}$  berechnet, ergibt sich ein Wert von  $L_{\text{hex}} = 2.40$  nm, was annähernd der maximalen molekularen Länge ( $L_{\text{mol,max}} = 2.6$  nm) entspricht und eine Organisation in regulären Hexagons nahelegt. Die Elektronendichtekarte, welche aus den vier beobachteten Reflexen berechnet wurde, zeigt kreisförmige Domänen niedriger Elektronendichte (rot), welche von Bereichen hoher Elektronendichte

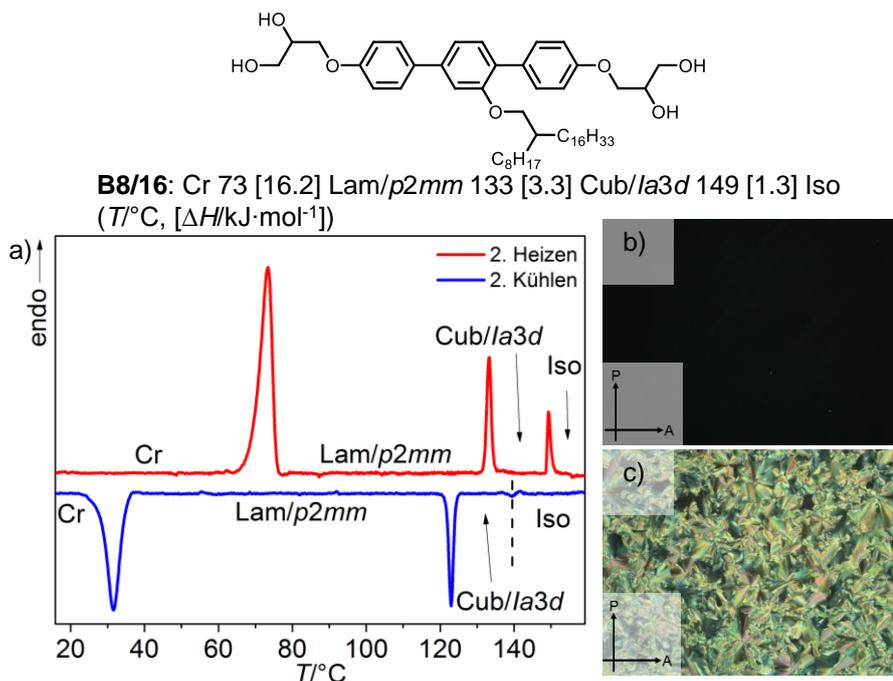
(violett) umgeben sind (Abbildung 3.d). Eine genaue Analyse der ED-Karte zeigt eine stäbchenförmige hohe Elektronendichte zwischen zwei elektronenarmen Domänen, welche von den *p*-Terphenyl-Segmenten gebildet werden. An jeder Ecke eines Hexagons befinden sich die wasserstoffbrückenbildenden Glycerolgruppen, welche durch die *p*-Terphenyle miteinander verbunden sind. Die Sechseckwaben werden erneut durch die Alkylketten gefüllt, welche eine geringere Elektronendichte als die anderen Bestandteile besitzen. Auch hier zeigen Berechnungen, dass jede Kolumnenwand innerhalb der Elementarzelle ( $h = 0.45$  nm) im Durchschnitt von ca. 1.8 Molekülen gebildet wird (Tabelle 3.6). Die Verbindungen **B4/16**, welche bereits publiziert ist<sup>[94]</sup>, und **B6/16** mit sehr unterschiedlichen Längen der beiden Äste der verzweigten Ketten verhalten sich wie ihr Analogon **AL22** mit einer linearen Kette annähernd gleichen Volumens ( $m = 22$ )<sup>[94,144]</sup>.



**Abbildung 3.12:** Col<sub>hex</sub>/p6mm-Phase der Verbindung **B6/16**, a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen, b) Textur bei  $T = 100$  °C, c) erhaltene Diffraktogramme ( $T = 120$  °C), d) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi 000$ ) mit eingezeichneten Mesogenen (blau – polare Glycerolgruppen, schwarz - rigide *p*-Terphenylsegmente + flexible Alkylketten), e) dreidimensionaler Strukturausschnitt der Sechseckwabenstruktur.

### 3.2.6 Cub/1a3d-Phasen und Schichtstrukturen

Die Verbindungen **B8/16**, **B10/14** und **B10/16** ( $\varphi_R = 0.56 - 0.58$ ) zeigen eine Zunahme der Mesophasenstabilität und des LC-Bereichs im Vergleich zu den kürzeren Homologen. **B10/14** zeigt innerhalb der drei Mesogene den niedrigsten Schmelzpunkt (60 °C) und die geringste Mesophasenstabilität. Für die drei Verbindungen wird beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine deutliche Zunahme der Viskosität beobachtet, die Mesophasen bleiben jedoch optisch isotrop, was auf eine kubische Phase deutet. Bei weiterem Abkühlen tritt eine Phasenumwandlung erster Ordnung auf, wobei die optisch isotrope durch eine doppelbrechende sphärolithische Textur ersetzt wird, welche keine isotropen Bereiche zeigt (Abbildung 3.13).



**Abbildung 3.13:** Verbindung **B8/16** a) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), b) Textur der Cub/*la3d*-Phase bei  $T = 130^{\circ}\text{C}$ , c) Textur der Lam/*p2mm*-Phase bei  $T = 100^{\circ}\text{C}$ .

Für das Diffraktogramm der HT-Phase von **B8/16** werden fünf Reflexe beobachtet, die ein  $d$ -Wert-Verhältnis von  $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}$  zeigen und als (211), (220), (321), (400) und (420)-Reflexe eines kubischen *la3d*-Gitters indiziert werden können. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{cub}} = 7.67\text{ nm}$  (**B8/16**),  $a_{\text{cub}} = 7.72\text{ nm}$  (**B10/16**) und  $a_{\text{cub}} = 7.77\text{ nm}$  (**B10/14**) bestimmt werden. Die gebildete bikontinuierliche kubische Phase ist aus zwei zueinander spiegelsymmetrischen interpenetrierenden Netzwerken aufgebaut, die durch eine unendlich periodische Minimalfläche (IPMS, Infinite Periodic Minimal Surface) voneinander separiert sind. Die Cub/*la3d*-Phase wird durch eine Gyroid-Minimalfläche (G-Fläche, SCHOEN'sche Minimalfläche) beschrieben<sup>[145]</sup>. Die gebildete Struktur wird als Doppelgyroidstruktur bezeichnet (Abbildung 3.14). Die Organisation der Moleküle innerhalb der kubischen Phase kann auf verschiedene Arten erfolgen und ist von der Molekülgestalt abhängig (Abbildung 1.6). Polycatenare Verbindungen bilden kubische *la3d*-Phasen bei denen die Aromaten die Netzwerke formen und die Alkylketten das Kontinuum ausfüllen. Die Aromaten sind innerhalb dieser Phase bevorzugt senkrecht zu den Netzwerken organisiert und deren konjugierten  $\pi$ -Systeme übereinander gestapelt, was oft in der Ausbildung einer helikalen Überstruktur resultiert<sup>[79]</sup>. Eine andere Anordnung konnte für X-förmige Bolapolyphile mit Oligo(phenylenethinyl)-Kern (OPE-Kern) gefunden werden<sup>[85]</sup>. Dabei bilden die polaren Glycerolgruppen die Netzwerke und die aromatischen Segmente bilden das Kontinuum zwischen diesen und verbinden die Netzwerke miteinander. Einen weiteren interessanten Ansatzpunkt liefert eine Arbeit von UNGAR und TSCHERSKE, welche die Organisation T-förmiger Biphenyl-Derivate in kubischen *la3d*-Phasen beschreibt<sup>[82]</sup>, wobei die Glycerolgruppen und die aromatischen  $\pi$ -Systeme in den Netzwerken organisiert sind und die Alkylketten das Kontinuum zwischen diesen bilden. Dabei organisieren sich die Stäbchen innerhalb der Netzwerke in molekularen Bündeln, welche parallel zur Segmentlängsachse liegen. Dieses Modell kann auf Grund der Analogie der Molekülstruktur für die betrachteten Verbindungen angewendet werden. Der Abstandes zwei-

er Knotenpunkte der Netzwerke kann gemäß  $d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}}/(2\sqrt{2})$  berechnet werden, welcher für Biphenyl-Derivate der doppelten Moleküllänge entspricht<sup>[82]</sup>. Für die betrachteten *p*-Terphenyle ergibt sich ein Abstand von nur einer molekularen Länge  $L_{\text{mol}}$  (Tabelle 3.8), woraus folgt, dass ein Netzwerksegment von einem Molekülbündel, welches zwischen zwei Knotenpunkten organisiert ist, gebildet wird. Beim hier vorliegenden Modell ist die Organisation der Moleküle analog zu den Biphenyl-Derivaten, die Aromaten und Glycerolgruppen liegen in den Netzwerken und die Alkylketten füllen das Kontinuum. Die Netzwerke zeigen Knotenpunkte mit dreifacher Valenz ( $v = 3$ ), die Zweige sind dabei in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet. Die Bildung einer *Cub/Ia3d*-Phase aus der  $\text{Col}_{\text{hex}}$ -Phase mit regulären Sechseckwaben bei Kettenverlängerung kann anhand eines einfachen Modells beschrieben werden. Sowohl für die  $\text{Col}_{\text{hex}}$ - als auch für die *Cub/Ia3d*-Phase werden Knotenpunkte mit  $v = 3$  gefunden. In den  $\text{Col}_{\text{hex}}$ -Phasen sind dies die polaren Säulen der Glycerolgruppen, während in den kubischen Phasen sphärische Aggregate vorhanden sind. Bei einer Kettenverlängerung bzw. Volumenvergrößerung reicht der Platz in den hexagonalen Zellen nicht mehr aus, wodurch die Wabenstruktur aufbricht. Die Kolumnenwände zerfallen in Bündel aus Terphenylen, welche die Gyroid-Netzwerke bilden. Die kolumnaren Aggregate der polaren Gruppen organisieren sich in Kugelmizellen, während die lateralen Alkylketten das Kontinuum zwischen den zwei Netzwerken füllen.

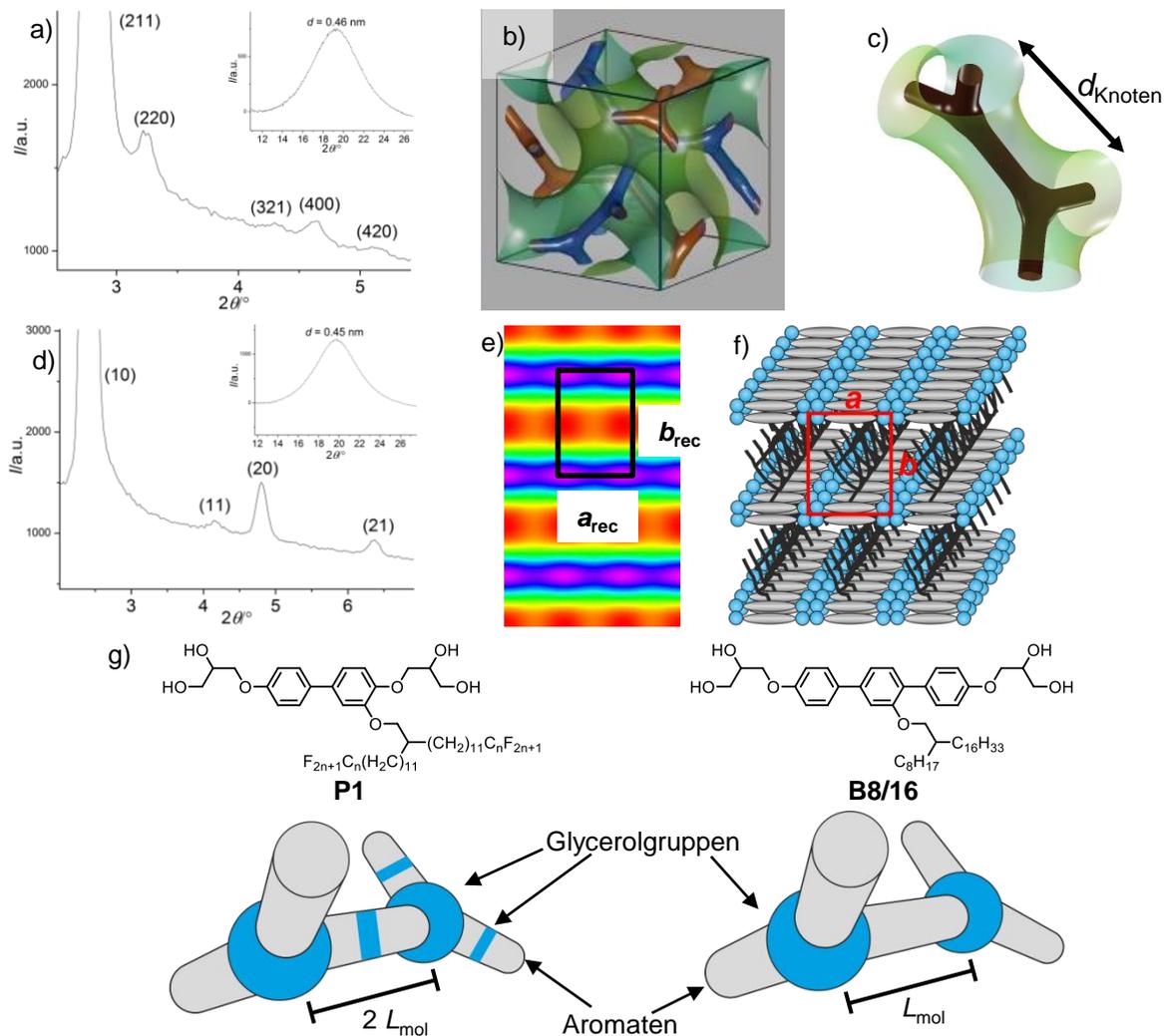
**Tabelle 3.7:** Strukturdaten der kubischen Phasen der Verbindungen **B8/16**, **B10/16**, **B10/14** und **B26/4**.

Verb.	Phase	$a_{\text{cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>B8/16</b>	<i>Cub/Ia3d</i>	7.67	1.18	451.22	340.33	2.71	14.20
<b>B10/16</b>	<i>Cub/Ia3d</i>	7.72	1.23	460.10	332.92	2.73	13.90
<b>B10/14</b> <sup>a</sup>	<i>Cub/Ia3d</i>	7.77	1.18	469.10	353.81	2.75	14.74
<b>B26/4</b>	<i>Cub/Fd3m</i>	6.40	1.33	262.14	175.42	2.77	10.96

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  für kubische Phasen,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}}$  – Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle pro Molekülbündel.

Die kubische Elementarzelle wird von ca. 330 – 350 Molekülen, welche auf 24 Netzwerksegmente verteilt sind, gebildet. Daraus folgt, dass ein Netzwerksegment ca. 14 Moleküle enthält, welche in bündelartigen Arrangements vorliegen (Tabelle 3.7). Dieser Wert entspricht dem, welcher bereits für *Cub/Ia3d*-<sup>[82]</sup> und kolumnare „rod-bundle“-Phasen<sup>[96]</sup> T-förmiger Bolapolyphile gefunden wurde. Der Unterschied zu den bekannten kubischen Phasen besteht darin, dass in diesem Fall ein Molekülbündel ( $d_{\text{Knoten}} = L_{\text{mol}}$ ) zwischen zwei Knotenpunkten lokalisiert ist, während für das literaturbekannte Polyphil **P1** (Abbildung 3.14g) zwei Molekülbündel ( $d_{\text{Knoten}} = 2L_{\text{mol}}$ ) ein Segment bilden. Der Grund ist in der unterschiedlichen Länge des aromatischen Systems und in der Position der lateralen Kette zu finden. In den Biphenyl-Derivaten, welche *Ia3d*-Phasen bilden, befindet sich die laterale Kette am äußeren Benzolring, wodurch diese in Nachbarschaft zu einer Glycerol-Gruppe steht. Dies führt zur sterischen Abschirmung der polaren Kopfgruppe, wodurch die Bildung multivalenter Knoten unterdrückt wird. Das Zusammenlagern von zwei Segmenten hebt die sterische Abschirmung der äußeren Glycerolgruppe auf. Die Bildung multivalenter Knoten erfolgt vorzugsweise über die nicht alkylsubstituierten Enden der Biphenyle<sup>[82]</sup>. Die hier beschriebenen *p*-Terphenyl-Derivate besitzen eine laterale Kette am mittleren Benzolring des rigiden Gerüsts, woraus keine sterischen Einschränkungen der Glycerolgruppen resultieren. Folglich sind beide Enden

zur Bildung multivalenter Knoten befähigt, wodurch benachbarte Knotenpunkte einen Abstand von  $L_{\text{mol}}$  zeigen.



**Abbildung 3.14:** Cub/ $1a3d$  und Lam/ $p2mm$ -Phasen der Verbindungen **B8/16** und **B10/16** a-c) Cub/ $1a3d$ -Phase, a) Klein- und Weitwinkelscan von **B8/16** bei  $T = 140$  °C, b) Struktur<sup>[146]</sup>, c) Strukturausschnitt, dargestellt ist ein Molekülbündel und zwei Knotenpunkte<sup>[147]</sup>, d-f) Lam/ $p2mm$ -Phase, d) Klein- und Weitwinkelscan von **B10/16** bei  $T = 80$  °C, e) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi 0\pi$ , rot – niedrige Elektronendichte, violett – hohe Elektronendichte, schwarz – Elementarzelle), f) dreidimensionaler Strukturausschnitt, g) molekulare Organisation innerhalb der Netzwerksegmente der Cub/ $1a3d$ -Phase, für das Polyphil **P1**<sup>[82]</sup> werden zwei Molekülbündel je Segment gefunden, für **B8/16** wird ein Netzwerksegment aus einem coaxialen Bündel gebildet, grau – aromatische Gerüste, blau – Glycerolgruppen.

Röntgenographische Untersuchungen der TT-Phase von **B10/16** (Abbildung 3.14d) zeigen vier Reflexe, welche sich als (01), (10), (11) und (12)-Reflexe eines rechtwinkligen Gitters mit  $p2mm$ -Symmetrie indizieren lassen. Die Gitterparameter ergeben sich zu  $a_{\text{rec}} = 2.13$  nm und  $b_{\text{rec}} = 3.66$  nm (**B8/16**) bzw.  $a_{\text{rec}} = 2.13$  nm und  $b_{\text{rec}} = 3.67$  nm (**B10/16**), wobei  $a$  der minimalen Moleküllänge ( $L_{\text{mol,min}} = 2.1$  nm) entspricht. Der (10)- und der (20)-Reflex sind wesentlich intensiver als der (11)- und (21)-Reflex, was für die Ausbildung einer Schichtstruktur spricht. Sind die  $p$ -Terphenyle parallel zur Schichtnormalen angeordnet, entspricht  $b$  dem Schichtabstand. Die Elektronendichtekarte (Abbildung 3.14e), welche aus den ersten drei Reflexen berechnet wurde, zeigt alternierende Schichten elektronenreicher (Glycerolgruppen + Aromaten) und elektronenarmer Domänen (Alkylketten). Innerhalb der Schichten sind die anisometrischen Elemente parallel zu diesen organisiert, woraus eine eindimensionale Positi-

onskorrelation resultiert. Die Segregation der Glycerolgruppen in eigene Domänen führt zu einer zusätzlichen Periodizität innerhalb der Schichten, wodurch eine Positions- und Orientierungsordnung auftritt, was zu einem zweidimensionalen Gitter führt (hier:  $p2mm$ -Gitter). Es handelt sich um eine korrelierte Schichtstruktur, welche im Weiteren mit Lam/ $p2mm$  bezeichnet wird. Die Strukturparameter, welche aus den Gitterparametern bestimmt wurden, zeigen, dass ca. 2.5 Moleküle eine Elementarzelle mit der hypothetischen Höhe  $h = 0.45$  nm bilden, was die Vermutung der Ausbildung einer Schichtstruktur zusätzlich bestätigt (Tabelle 3.8). Dass mehr als zwei Moleküle im Querschnitt der Schichten zu finden sind, ist typisch für Lam-Phasen und wurde auch in früheren Fällen beobachtet<sup>[148]</sup>.

**Tabelle 3.8:** Strukturdaten der Lam/ $p2mm$ -Phasen der Verbindungen **B8/16**, **B10/16**, **B24/6** und **B26/4**.

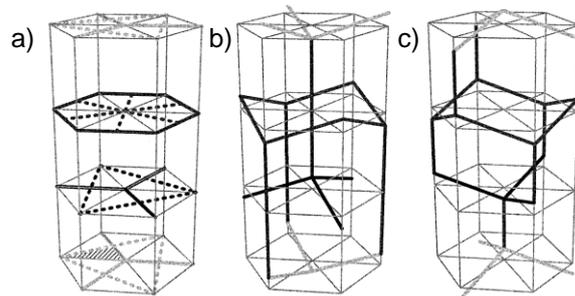
Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{zelle}}$	$n_{\text{wand}}$
<b>B8/16</b>	Lam/ $p2mm$	2.13, 3.66	1.18	3.51	2.65	2.65
<b>B10/16</b>	Lam/ $p2mm$	2.13, 3.67	1.23	3.52	2.55	2.55
<b>B24/6</b>	Lam/ $p2mm$	2.18, 3.66	1.33	3.59	2.40	2.40
<b>B26/4</b>	Lam/ $p2mm$	2.11, 3.65	1.33	3.46	2.32	2.32

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  für rechtwinklig kolumnare Systeme ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und der Alkylketten),  $n_{\text{zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Schicht.

### **3.2.7 Nichtkubische Netzwerkstrukturen und rechtwinklig kolumnare Phase mit Supergitter (Col<sub>rec,g</sub>/ $p2gg$ )**

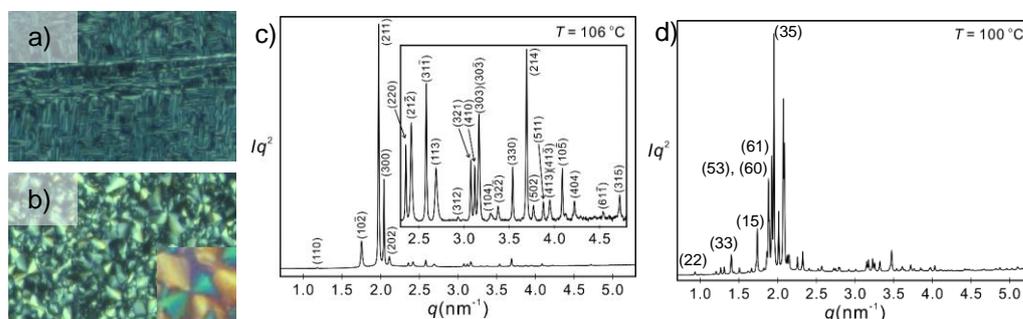
Für die Verbindung **B10/14** sind unterhalb der kubischen Phase noch zwei weitere Mesophasen zu beobachten. Dabei handelt es sich um eine Rho/ $R3m$ -Phase und eine Col<sub>rec,g</sub>/ $p2gg$ -Wabenstruktur mit Supergitter. Die rhomboedrische Phase (Abbildung 3.16a,c), welche eine hexagonale Symmetrie aufweist und als Übergangsstruktur zwischen einer kubischen Phase und einer Wabenstruktur gefunden wird ( $a = 10.66$  nm,  $c = 7.79$  nm), zeichnet sich durch eine unspezifische Textur aus. Für die  $R3m$ -Phase können vier verschiedene Strukturen in Betracht gezogen werden, zwei „mesh“-Phasen oder zwei verschiedene nichtkubische Netzwerkstrukturen, wie sie bereits in lyotropen Systemen beobachtet wurden (Abbildung 3.15)<sup>[149]</sup>. Die Elementarzelle der „mesh“-Phasen (Abbildung 3.15a) wird aus drei wabenähnlichen Schichten gebildet, und stellt die einfachste Struktur, welche der  $R3m$ -Symmetrie entspricht, dar. Die Schichten sind dabei entweder durch 2D hexagonale (durchgezogene schwarze Linien) oder trigonale Netze (gepunktete schwarze Linien), welche nicht miteinander verbunden sind, beschrieben und sind um 0,  $a/2$  und  $-a/2$  gegeneinander verschoben. Anhand der Gitterparameter wird die Länge einer Hexagonseite ( $L_{\text{hex}} = a_{\text{hex}}/\sqrt{3}$ ) zu  $L_{\text{hex}} = 6.15$  nm berechnet, was in etwa der dreifachen Moleküllänge entspricht. Die Wände der Polygone müssen demnach aus drei endverknüpften Molekülbündeln gebildet werden. Die Raumauffüllung dieser Struktur mit den lateralen Ketten wäre allenfalls möglich, wenn eine vollständige Interkalation der Alkylketten in  $c$ -Richtung vorliegt. Dieser Strukturvorschlag wird für die beobachtete  $R3m$ -Phase von **B10/14** als nicht wahrscheinlich angenommen. Weitere Möglichkeiten sind die nichtkubischen Netzwerkstrukturen (Abbildung 3.15b,c), welche aus adamantanoiden Netzwerken gebildet und mit vertikal verbundenen übereinanderliegenden Knoten beschrieben werden. Dafür können entweder zwei große interpenetrierende Netzwerke oder ein einfaches kleineres Netzwerk vorliegen. Abbildung 3.15b entspricht der gestreckten Variante der Cub/ $Pn3m$ -Phase (Doppeldiamant-Struktur)<sup>[76]</sup>, während für den letztgenannten Typ ein

Netzwerk entfernt wurde. Welcher Typ der nichtkubischen Netzwerkstrukturen hier vorliegt ist bislang nicht bekannt und muss in weiterführenden XRD-Untersuchungen geklärt werden.



**Abbildung 3.15:** Vier verschiedene Varianten für die Rho/ $R3m$ -Phase a) „mesh“-Phase mit Sechsecken (schwarze Linie) bzw. Dreiecken (gepunktete Linie), Stapelung von Waben, b,c) nichtkubische Netzwerkstrukturen mit adamantanoider Netzwerkgestalt, übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [149], Copyright [2001] American Chemical Society.

Als TT-Phase wird für **B10/14** eine weitere rechtwinklig kolumnare Phase ( $Col_{rec,g}/p2gg$ ) mit den Gitterparametern  $a_{rec} = 19.92$  und  $b_{rec} = 18.39$  nm gefunden, wobei es sich auf Grund des negativen  $\Delta n$  der sphärolithischen Textur um eine Wabenstruktur handeln sollte (Abbildung 3.16b,d). Die in der Matrix (Abbildung 3.18) benachbarten Moleküle **B6/14** ( $Col_{hex,g}$ ) und **B8/12** (Zeolithphase) geben einen Anhaltspunkt, dass diese Phase aus Fünfecken und Sechsecken, Fünfecken und größeren Polygonen oder einem Gemisch daraus bestehen könnte. Zur Erstellung eines Strukturvorschlages sind für beiden Phasen jedoch noch weitere Untersuchungen nötig. Aufgrund der großen Gitterparameter wird diese Phase als rechtwinklige Wabenstruktur mit Supergitter bezeichnet. Die Strukturdaten der beiden auftretenden TT-Phasen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.



**Abbildung 3.16:** TT-Phasen der Verbindung **B10/14** a) Textur der Rho/ $R3m$ -Phase ( $T = 110$  °C), b) Textur der  $Col_{rec,g}/p2gg$ -Phase ( $T = 80$  °C), c)  $q$ -Scan der Rho/ $R3m$ -Phase ( $T = 106$  °C)<sup>[136]</sup>, d)  $q$ -Scan der  $Col_{rec,g}/p2gg$ -Phase ( $T = 100$  °C)<sup>[136]</sup>.

Für **B8/14** wird ebenfalls eine LC-Phase ausgebildet, wobei es sich auf Grund der Analogien in Textur und Röntgendiffraktogramm um die rechtwinklige Wabenstruktur mit Supergitter handeln sollte. Dies muss jedoch in weiterführenden Untersuchungen bestätigt werden.

**Tabelle 3.9:** Strukturdaten der Rho/ $R3m$ - und  $Col_{rec,g}/p2gg$ -Phase der Verbindung **B10/14**.

Verb.	Phase	$a,b,c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$
<b>B10/14</b>	Rho/ $R3m$	10.66, 7.79	1.18	766.62	578.22
<b>B10/14</b>	$Col_{rec,g}/p2gg$	19.92, 18.39	1.18	164.85	124.33

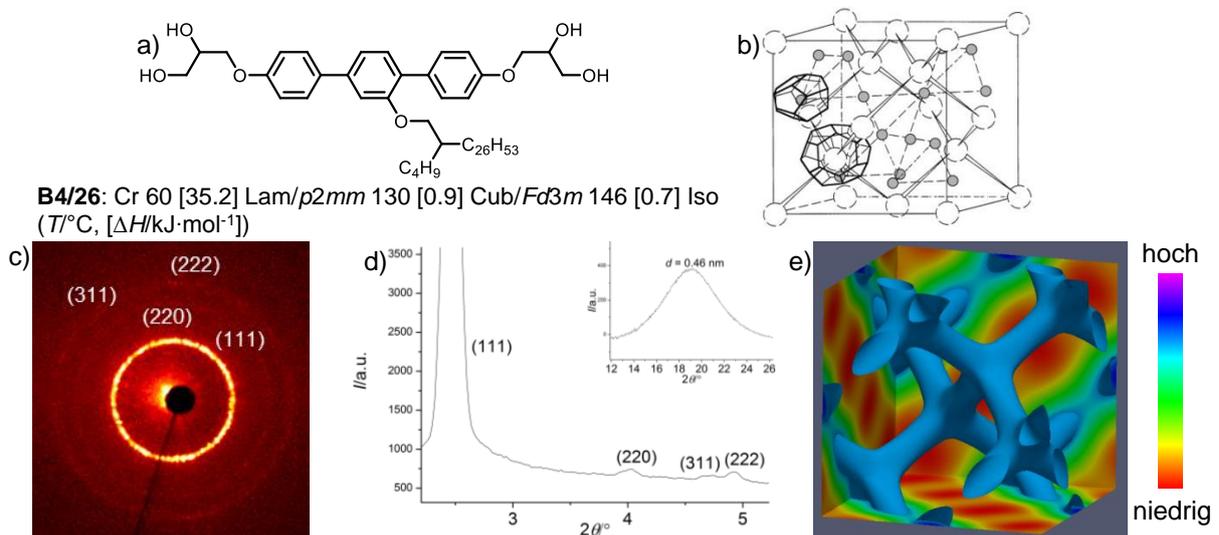
$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot c$  für rhomboedrische Systeme,  $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$  für rechtwinklig kolumnare Systeme ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ .

### 3.2.8 Cub/*Fd3m*-Phasen von K-förmigen Bolapolyphilen

Damit der Einfluss der Kettenlänge auf das Mesophasenverhalten K-förmiger Bolapolyphile erweitert werden kann, wurden die zwei Mesogene **B24/6** und **B26/4** mit einer verzweigten lateralen Kette mit einem sehr langen und einem kurzen Alkylzweig synthetisiert.

Die Verbindung **B24/6** zeigt eine korrelierte Schichtstruktur, welche durch die Gitterparameter  $a_{\text{rec}} = 2.18 \text{ nm}$  und  $b_{\text{rec}} = 3.66 \text{ nm}$  bestimmt ist. Auch für die TT-Phase von **B26/4** kann in röntgenographischen Untersuchungen eine Lam/*p2mm*-Phase gefunden werden, deren Gitterparameter  $a_{\text{rec}} = 2.11 \text{ nm}$  und  $b_{\text{rec}} = 3.65 \text{ nm}$  betragen. Die Gitterparameter zeigen eine Übereinstimmung zu den bisher beschriebenen Lam/*p2mm*-Phasen der Verbindungsreihe **Bm/n**. Aufgrund der Analogie in Textur, röntgenographischen Ergebnissen und Molekülzahl pro Einheitszelle (Tabelle 3.8) wird vom gleichen Modell, welches im Abschnitt 3.2.6 beschrieben ist, ausgegangen.

Die HT-Phase von **B26/4** ist optisch isotrop verbunden mit einer hohen Viskosität, was auf eine kubische Phase hindeutet. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 3.17d) zeigt einen intensiven (111)-Reflex, während die (220)-, (311)- und (222)-Reflexe eine geringe Intensität aufweisen. Die  $d$ -Werte weisen ein reziprokes  $d$ -Wert-Verhältnis von  $\sqrt{3}:\sqrt{8}:\sqrt{11}:\sqrt{12}$  auf und können anhand von zwei verschiedenen Raumgruppen kubischer Phasen indiziert werden: dem *Fd3m*- oder dem *Fd3*-Gitter. Das *Fd3m*-Gitter wird aufgrund seiner höheren Symmetrie gewählt, weshalb die gebildete kubische Phase als Cub/*Fd3m*-Phase bezeichnet wird. Der Gitterparameter ist  $a_{\text{cub}} = 6.40 \text{ nm}$  und damit kleiner als für die bisher gefundenen Cub/*Ia3d*-Phasen. Die diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46 \text{ nm}$  belegt das Vorliegen einer flüssigkristallinen Phase.



**Abbildung 3.17:** Cub/*Fd3m*-Phase der Verbindung **B26/4** a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen, b) schematische Struktur der inversen Mizellen der Cub/*Fd3m*-Phase für binäre Lipidmischungen (lyotrope Phase), c) Röntgenbeugungsbild bei  $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , d) Klein- und Weitwinkeldiffraktogramm bei  $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , e) Modell und ED-Karte von **A18**, wie sie in thermotropen Systemen gefunden wird, b) übernommen aus Referenz [150], Verwendung mit freundlicher Genehmigung der PCCP Owner Societies (Lizenznummer: 4357051221124).

Cub/*Fd3m*-Phasen sind in lyotropen Systemen für binäre Lipidmischungen sehr gut bekannt<sup>[150]</sup>. Sie werden in diesem Fall aus insgesamt 24 Mizellen (8 große, 16 kleine) gebildet, welche auf einem kubischen *Fd3m*-Gitter angeordnet sind. Die polaren Gruppen sind in den Mizellen organisiert und die Alkylketten füllen das Kontinuum zwischen diesen (Abbildung

3.17b). Die thermotrope Cub/*Fd3m*-Phase zeichnet sich durch eine andere Struktur aus. Die ED-Karte (Abbildung 3.17e) der Verbindung **A18** (Abbildung 1.10)<sup>[90]</sup> zeigt ein elektronenreiches Netzwerk, welches durch die Aromaten und Glycerolgruppen gebildet wird. Die Region außerhalb des Netzwerkes zeichnet sich durch eine niedrige Elektronendichte aus, da dort die Alkylketten lokalisiert sind, welche das Kontinuum bilden. Die Molekülorganisation entspricht der für Cub/*Ia3d*-Phasen. Betrachtet man die Knotenpunkte, so fällt auf, dass anstelle der Dreiarmsverzweigungen der Cub/*Ia3d*-Phasen nun Vierarmverzweigungen gefunden werden, welche eine tetraedrische Gestalt haben und die Glycerolgruppen beinhalten. Es handelt sich demnach um eine Diamantstruktur, welche aus einer Kombination von Mizellen (Glycerolgruppen in den Knoten) und Molekülbündeln („rod bundle“, Verbindung der Mizellen durch Molekülbündel) besteht. Bislang wurde für die hier beschriebene Verbindung **B26/4** keine Elektronendichtekarte generiert, die Analogie der XRD-Daten zur Cub/*Fd3m*-Phase der Verbindung **A18** lässt jedoch den Schluss zu, dass sie die gleiche Struktur besitzt.

Anhand der Gitterparameter kann die Molekülzahl pro Einheitszelle berechnet werden, woraus sich ca. 175 Moleküle pro Elementarzelle, welche auf 16 Netzwerksegmente verteilt sind, ergeben. Dies entspricht in etwa der Hälfte des Wertes für Cub/*Ia3d*-Phasen und hängt mit der Netzwerkanzahl zusammen (Cub/*Ia3d*: 2 Netzwerke, Cub/*Fd3m*: 1 Netzwerk). Der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten in der *Fd3m*-Phase wird nach der Gleichung  $d_{\text{Knoten}} = (\sqrt{3} \cdot a_{\text{cub}}) / 4$ <sup>[151]</sup> berechnet und ergibt einen Wert von ca. 2.8 nm, was in etwa der maximalen Moleküllänge ( $L_{\text{mol,max}} = 2.6$  nm) entspricht. Das bedeutet, dass ein Netzwerksegment aus einem Molekülbündel, welches 11 Moleküle enthält, besteht (Tabelle 3.7).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Variation der lateralen Kette einen signifikanten Einfluss auf das Mesophasenverhalten bolapolyphiler Moleküle zeigt. Das Zusammenspiel zwischen Kettenlänge und Kettenvolumen führt zu einer großen Phasenvielfalt. Mit steigender Kettenlänge konnte ein Übergang von kolumnaren Viereckwabenstrukturen über Fünfeckwabenstrukturen zu Sechseckwabenstrukturen beobachtet werden. Zusätzlich wurden komplexe Wabenstrukturen mit Supergitter gefunden, wobei es sich um eine Fünfeck-Sechseck-Parkettierung und eine zeolithähnliche Phase handelt. Auch kubische Phasen und Schichtstrukturen wurden innerhalb der Reihe **Bm/n** gefunden. Als Zwischenstrukturen zwischen einer zeolithähnlichen und einer kubischen Phase konnten eine große Wabenstruktur (Col<sub>rec,g</sub>/*p2gg*) und eine nichtkubische Netzwerkstruktur (Rho/*R3m*) beobachtet werden, deren Strukturen jedoch noch unbekannt sind. Für Verbindungen mit konstantem Kettenvolumen (**B4/16**, **B6/14**, **B8/12**) kann ein Übergang zwischen einer Sechseckwabenstruktur über eine Sechseck-Fünfeck-Wabenstruktur zu einer zeolithähnlichen Struktur, bestehend aus Fünf- und Achteckwaben beobachtet werden<sup>[94]</sup>. Damit konnte innerhalb der Reihe **Bm/n** gezeigt werden, dass die Länge und der Verzweigungspunkt der Alkylkette einen großen Einfluss auf die Selbstassemblierung der *p*-Terphenyle hat (Abbildung 3.18). Bereits für Verbindungen **Bm/n** mit einem langen und einem kurzen Alkylzweig kann eine Abweichung zu den Verbindungen **ALm** mit einer linearen Kette ausgemacht werden (Abbildung 3.18).

Mit steigender Kettenlänge tritt bei den Verbindungen **B24/6** und **B26/4** eine Umwandlung der kolumnaren Phase zu korrelierten Schichtstrukturen und kubischen Phasen ein. Die gefundene Cub/*Fd3m*-Phase lässt sich durch eine „single diamond“-Struktur beschreiben. Die Ausbildung von Lam-Phasen bei verringerter Temperatur kann mit einer gewissen Kettenver-

steifung erklärt werden, was die Parallelausrichtung der Ketten begünstigt und somit eine nahezu konstante Volumenverteilung der lateralen Kette unabhängig vom Abstand favorisiert.

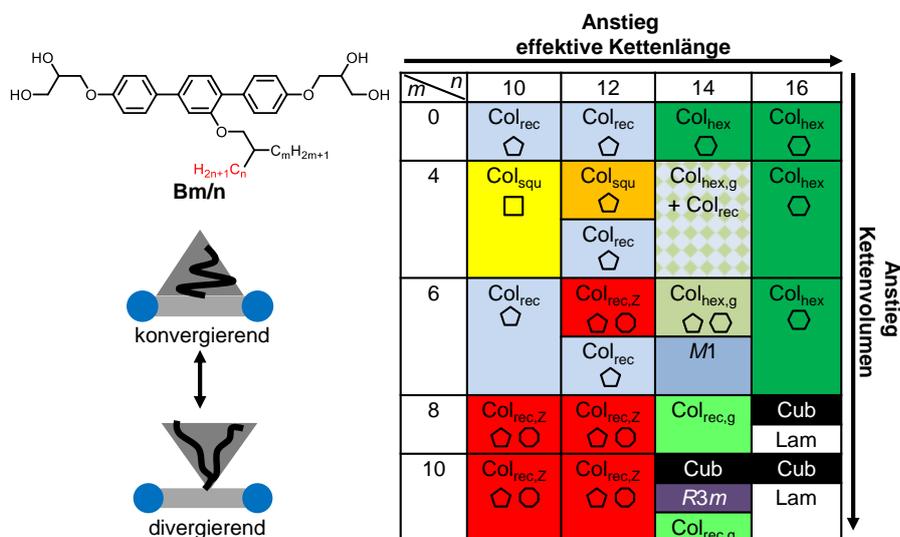


Abbildung 3.18: Vervollständigte Matrix der Verbindungsreihe **Bm/n** (Phasenbezeichnungen s. Tabelle 3.2).

### 3.2.9 Bolapolyphile Moleküle mit einer doppelt verzweigten lateralen Kette

Die Änderung der lateralen Kettenstruktur bei gleichbleibendem Kettenvolumen führte für die isomeren Verbindungen (**B4/16** → **A10**) zu neuartigen Mesophasenstrukturen<sup>[94]</sup>. Auf der Grundlage dieser Erkenntnis wurden weitere Mesogene synthetisiert, die eine kurze effektive Kettenlänge bei gleichzeitigem hohem Kettenvolumen zeigen. Dazu wurden die isomeren K-förmigen Bolapolyphile mit doppelt verzweigten Gruppen **BCit**, **B4/4<sub>h</sub>** und **BAd** dargestellt und deren LC-Eigenschaften diskutiert. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der dargestellten Mesogene sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Moleküle mit einer doppelt verzweigten Alkylkette werden nach der Länge der Substituenten nach dem letzten Verzweigungspunkt benannt und sind mit **Bm/n<sub>h</sub>** bezeichnet (effektive Kettenlänge:  $n + 4$ ). Das Mesogen mit einem Adamantylethyl-Substituenten ist als **BAd** und das Mesogen mit 2-(3,8-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecyl-Substituenten als **BCit** benannt.

Tabelle 3.10: Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\phi_R$ ) der Verbindungen **BCit**, **Bm/n<sub>h</sub>** und **BAd**.

Verb.	<i>m</i>	<i>n</i>	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter <i>a, b/nm</i> ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\phi_R$
<b>A10</b>	10	10	Cr 75 [7.1] Col <sub>rec.z/c2mm</sub> 147 [4.5] Iso	16.10, 6.40 (90)	
<b>BCit</b>	-	-	Cr 68 [1.5] <i>M2</i> 125 [2.4] Iso	-	0.52
<b>B4/4<sub>h</sub></b>	4	4	Cr 86 [0.7] <i>M3</i> 103 [0.1] <i>M4</i> 106 [0.2] <i>M5</i> 124 [0.1] <i>M6</i> 142 [2.2] Iso	-	0.52
<b>BAd</b>	Ad	Ad	Cr 153 [16.1] Iso	-	0.52
<b>B2/2<sub>h</sub></b>	2	2	Cr 141 [19.2] Col <sub>squ/p4mm</sub> 166 [5.9] Iso	2.52 (150)	0.43
<b>A6</b>	6	6	Cr 95 [11.5] Col <sub>rec/p2mm</sub> [0.5] Col <sub>squ/p4mm</sub> 175 [3.7] Iso	2.64 (160) <sup>b</sup> 3.09, 2.37 (105) <sup>c</sup>	0.43

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven (10 K·min<sup>-1</sup>), <sup>b</sup>Daten für Col<sub>squ</sub>-Phase, <sup>c</sup>Daten für Col<sub>rec</sub>-Phase Ad-Adamantylethyl-Substituent, *M2*, *M3*, *M4*, *M5*, *M6* – unbekannte Mesophasen, Col<sub>squ/p4mm</sub> – Viereckwabenstruktur, Col<sub>rec/c2mm</sub> – verzerrte Viereckwabenstruktur, Col<sub>rec.z/c2mm</sub> – Zeolithstruktur.

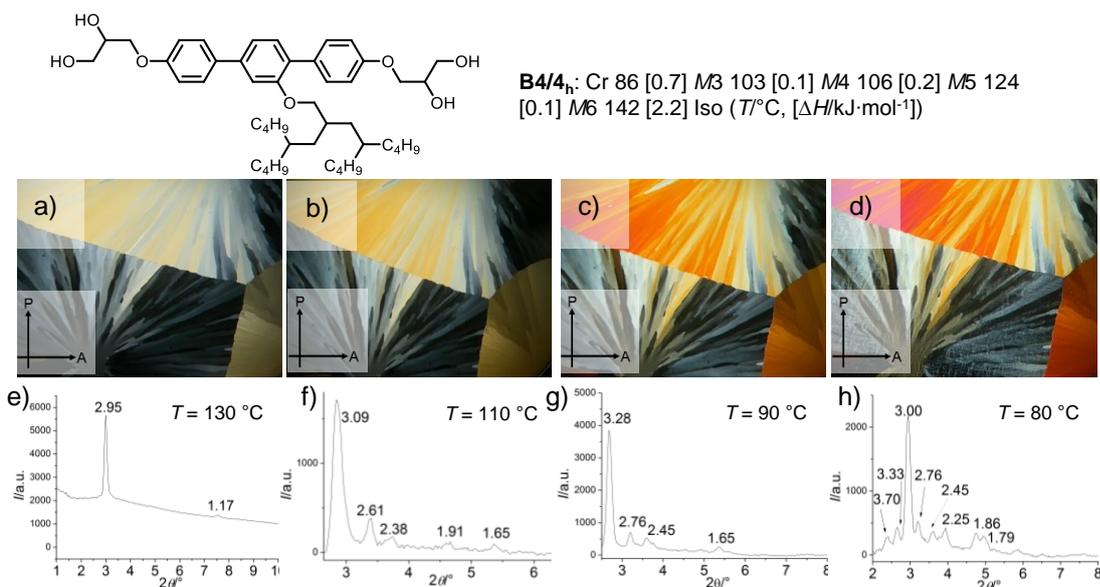
Für **B10Cit** zeigt sich eine Absenkung sowohl des Schmelz- als auch des Klärpunktes im Vergleich zu **A10**. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist eine doppelbrechende Textur mit mosaikartigen Domänen zu beobachten, welche auf die Biaxialität der ausgebildeten Mesophase schließen lässt. Röntgenuntersuchungen liefern das in Abbildung 3.19c dargestellte Diffraktogramm, welches bisher keinem Gitter zugeordnet werden konnte. Es bedarf daher weiterer Untersuchungen, weshalb diese Phase mit *M2* bezeichnet wird. Die diffuse Weitwinkelstreuung mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm belegt die Flüssigkristallinität der Phase.



**Abbildung 3.19:** *M2*-Phase der Verbindung **B10Cit** a) Strukturformel, b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 120$  °C, c) Kleinwinkel- und Weitwinkelscan bei  $T = 100$  °C.

Ein Vergleich der Diffraktogramme und Texturen mit den isomeren Verbindungen **A10**, **B8/12**, **B6/14** und **B4/16** zeigt, dass es sich um keine dieser flüssigkristallinen Phasen handeln kann.

**B4/4<sub>h</sub>** zeigt drei LC-LC-Übergänge im Heizen bei  $103$  °C,  $106$  °C und  $124$  °C. Ein Vergleich mit der Verbindung **A10** (Abbildung 1.10) mit linearer Kette zeigt eine geringe Erniedrigung der Klärpunktstemperatur um  $4$  K und eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes um  $4$  K. Zwischen gekreuzten Polarisatoren werden große mosaikartige Domänen schwacher Doppelbrechung sichtbar (Abbildung 3.20a). Am Phasenübergang bei  $120$  °C im Kühlen findet ein Anstieg der Doppelbrechung statt (Abbildung 3.20b), welcher sich am nächsten LC-LC-Übergang verstärkt (Abbildung 3.20c). Ab  $74$  °C kann die Bildung von Streifen innerhalb der mosaikförmigen Domänen beobachtet werden (Abbildung 3.20d).



**Abbildung 3.20:** Verbindung **B4/4<sub>h</sub>** im Kühlen a-d) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, a) *M6*-Phase bei  $T = 140$  °C, b) *M5*-Phase bei  $T = 115$  °C, c) *M4*-Phase bei  $T = 100$  °C, d) *M3*-Phase bei  $T = 80$  °C, e-h) Röntgendiffraktogramme des Kleinwinkelbereichs bei den angegebenen Temperaturen, die Zahlen entsprechen den gefundenen  $d$ -Werten.

Die Röntgendiffraktogramme sind entweder sehr komplex oder zeigen geringe Intensitäten der Reflexe. Eine eindeutige Phasenzuordnung konnte für keine dieser vier Phasen getroffen werden, weitere Untersuchungen sind hier von Nöten. Die hier vorliegenden Mesophasen werden als *M3*-, *M4*-, *M5*- und *M6*-Phase gekennzeichnet. Anhand der Textur kann geschlossen werden, dass uniaxiale, wahrscheinlich hexagonale Phasen (optisch isotrope homöotrope Bereiche) ausgebildet werden, der röntgenographische Beweis steht jedoch noch aus. Die sehr hohe Viskosität bei gleichzeitigem Vorliegen einer diffusen Weitwinkelstreuung deutet auf ein 3D-Gitter hin.

Der Adamantylethyl-Substituent erlaubt eine weitere Kettenverkürzung bei Erhalt eines relativ hohen Kettenvolumens (12 C-Atome). Für **BAd** werden jedoch keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet, lediglich ein Schmelzpunkt ist bei 153 °C sichtbar. Die Kette ist demnach zu kurz um die Kristallisation der aromatischen Segmente effektiv zu stören, oder zu rigide, was den Verlust aller flüssigkristallinen Eigenschaften bedeutet.

Die Verbindung **B2/2<sub>h</sub>** mit einer kürzeren doppelt verzweigten Kette ( $n = 2$ ) mit insgesamt 14 C-Atomen wurde ebenfalls dargestellt und zeigt eine Erniedrigung des Klärpunkts um 9 K und eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 46 K gegenüber der Verbindung **A6** (Abbildung 1.10) mit einer einfach verzweigten Kette gleichen Volumens. Die Bildung einer rechtwinklig kolumnaren Phase bei tiefer Temperatur, wie für **A6** beobachtet, kann für **B2/2<sub>h</sub>** nicht gefunden werden, stattdessen wird lediglich eine Viereckwabenstruktur mit einem Gitterparameter von  $a_{\text{squ}} = 2.52 \text{ nm}$  ( $= L_{\text{mol,max}}$ ) gebildet. Auch Verbindung **A4**, welche die gleiche effektive Kettenlänge besitzt, zeigt eine Viereckwabenstruktur mit einem marginal größeren Gitterparameter ( $a_{\text{squ}} = 2.63 \text{ nm}$ , Tabelle 3.11).

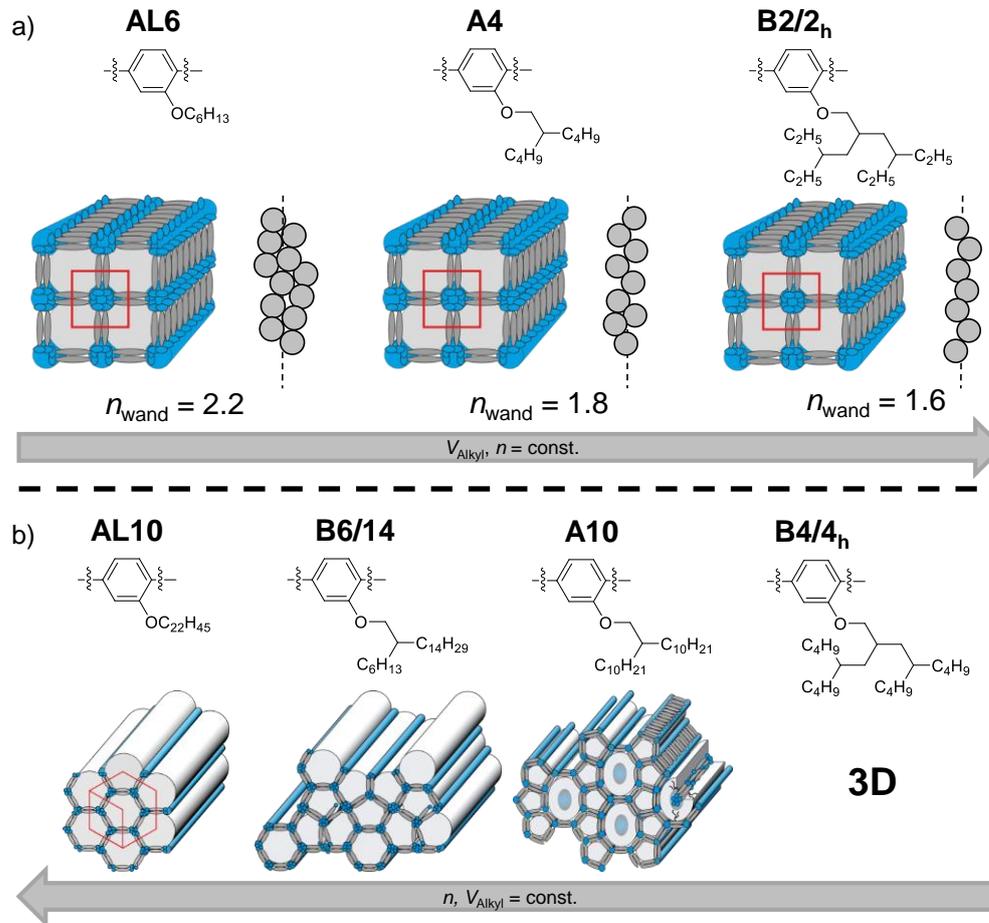
**Tabelle 3.11:** Strukturelle Daten der Viereckwabenstrukturen der Verbindungen **B2/2<sub>h</sub>**, **A6** und **A4**.

Verb.	Phase	$a_{\text{squ}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>B2/2<sub>h</sub></b>	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	2.52	0.78	2.86	3.26	1.63
<b>A6</b>	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	2.64	0.88	3.13	3.16	1.58
<b>A4</b>	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	2.63	0.78	3.11	3.55	1.77

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für quadratisch kolumnare Phasen ( $h = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$ , bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

Dieses Kapitel zeigte den Einfluss der Art der lateralen Kette auf die LC-Eigenschaften der K-förmigen Bolapolyphile **Bm/n**, **Bn/m<sub>h</sub>** und **BCit**. Dabei wurde festgestellt, dass die effektive Kettenlänge einen direkten Einfluss auf den gebildeten Phasentyp hat, während das Kettenvolumen die Dicke der Kolumnenwände steuert. Eine lineare Kette (**ALm**) bildet doppelwandige Kolumnen, während verzweigte und doppelt verzweigte Ketten ein Aufbrechen der Kolumnenwände zeigen, wodurch dünnere Zylinderwände gebildet werden. Für die Verbindungen **AL6**, **A4** und **B2/2<sub>h</sub>** mit gleicher effektiver Kettenlänge ( $n = 6$ ) werden Viereckwabenstrukturen gefunden, welche sich in der Dicke der Zylinderwände unterscheiden (Abbildung 3.21a). So kann eine Abnahme der Molekülzahl in der Richtung linear > verzweigt > doppelt verzweigt beobachtet werden. Wird das laterale Kettenvolumen konstant gehalten und eine Änderung der effektiven Kettenlänge durch den Einbau von verzweigten Ketten vorgenommen, findet eine Änderung des Wabenquerschnitts zu niedrigeren prismatischen Zellen in der Richtung linear > verzweigt > doppelt verzweigt statt. Für die Verbindungen **AL22**, **B6/14**, **A10** und **B4/4<sub>h</sub>**, welche ein identisches Kettenvolumen aufweisen, aber in ihrer effektiven Kettenlänge variieren, ändert sich der LC-Phasentyp von einer Sechseckwa-

benstruktur über eine Fünfeck-Sechseck-Wabenstruktur und eine Zeolithstruktur zu bisher unbekannten 3D-Phasen (Abbildung 3.21b).



**Abbildung 3.21:** Phasenstrukturen der Verbindungen **AL<sub>m</sub>**, **Am**, **B<sub>m/n</sub>** und **B<sub>m/n<sub>h</sub></sub>** mit steigendem Verzweigungsgrad der lateralen Kette a) bei Erhöhung des lateralen Kettenvolumens bei gleichbleibender effektiver Kettenlänge, b) bei Erniedrigung der effektiven Kettenlänge bei gleichbleibendem lateralen Alkylkettenvolumen.

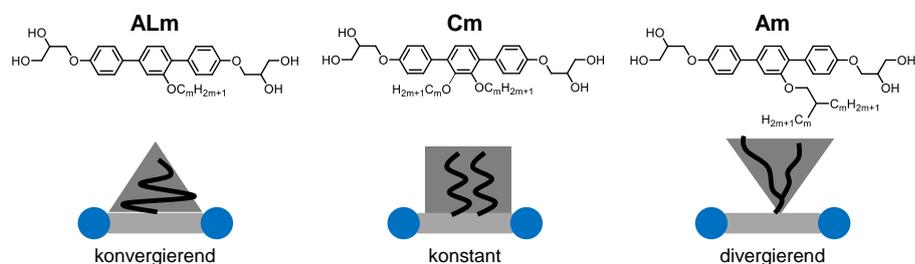
### 3.3 Variationen der lateralen Alkylketten von $\pi$ -förmigen Bolapolyphilen

#### 3.3.1 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit zwei linearen Alkylketten – **C<sub>m</sub>**

In diesem Kapitel soll das Mesophasenverhalten der  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile **C<sub>m</sub>** diskutiert werden. Im Vergleich zu den vorher betrachteten Verbindungen **Am\*** und **B<sub>m/n</sub>** ist die verzweigte Kette durch zwei zueinander *ortho*-ständige lineare Alkylketten ersetzt und somit auf einer Molekülseite fixiert. Die flüssigkristallinen Eigenschaften von **C<sub>m</sub>** sollen mit denen der Verbindungen **AL<sub>m</sub>** und **Am** (Abbildung 1.9, Abbildung 1.10) verglichen werden. In Bezug zu den Verbindungen **AL<sub>m</sub>** mit einer linearen lateralen Kette findet keine Verlängerung der lateralen Kette statt, einzig das Kettenvolumen wird durch die Einführung einer zweiten flexiblen Kette verändert.

Anhand eines einfachen Modells können die Unterschiede zwischen den verschiedenen Molekülstrukturen von **AL<sub>m</sub>**, **Am** und **C<sub>m</sub>** gezeigt werden. Betrachtet man die Volumenverteilung der lateralen Kette mit steigendem Abstand vom rigiden Kern, so ergeben sich für die Verbindungen **AL<sub>m</sub>**, **Am** und **C<sub>m</sub>** Unterschiede, welche durch die Kettenart bedingt sind. Während sich für **AL<sub>m</sub>** ein konvergierender Verlauf zeigt, wird für **Am** ein divergierender

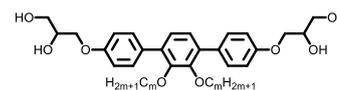
Verlauf gefunden. Für die Verbindungen **Cm**, welche zwei lineare Ketten besitzen, kann ein annähernd konstanter Verlauf des Kettenvolumens mit steigendem Abstand angenommen werden (Abbildung 3.22). Die Auswirkungen dieser, welche als Übergang zwischen dem konvergierenden und dem divergierenden Fall beschrieben werden kann, auf das Mesophasenverhalten  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile soll in diesem Kapitel beschrieben und anschließend mit den beiden anderen Fällen verglichen werden.



**Abbildung 3.22:** Volumenverteilungen der lateralen Ketten mit wachsendem Abstand vom rigiden Gerüst der Verbindungen **ALm**, **Am** und **Cm**.

Die betrachteten Verbindungen **Cm** bilden ausschließlich enantiotrope Phasen, deren Umwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tabelle 3.12 zusammengefasst sind. Einen Überblick über die flüssigkristallinen Eigenschaften gibt zudem Abbildung 3.23.

**Tabelle 3.12:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^{\text{a}}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_{\text{R}}$ ) der Verbindungen **Cm**.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$			Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_{\text{R}}$		
		[ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]						
<b>C6</b>	6	Cr 131 [6.3]	Col <sub>rec</sub> /p2mm 139 [0.5]	Col <sub>squ</sub> /p4mm 155 [5.2]	Iso	2.33, 2.90 <sup>b</sup> (135) 2.55 <sup>c</sup> (145)	0.39	
<b>C8</b>	8	Cr 130 [9.6]	Col <sub>squ</sub> /p4mm [8.9]	162	Iso	2.57 (140)	0.46	
<b>C10</b>	10	Cr 114 [34.5]	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 139 [5.8]	Iso		15.31, 6.16 (130)	0.51	
<b>C12</b>	12	Cr 88 [6.2]	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 134 [5.6]	Iso		15.51, 6.14 (120)	0.55	
<b>C14</b>	14	Cr 85 [2.6]	Col <sub>hex</sub> /p6mm 118 [5.7]	Iso		4.15 (100)	0.59	
<b>C16</b>	16	Cr 94 [6.3]	Col <sub>hex</sub> /p6mm 109 [3.2]	Cub/Ia3d 135 [1.6]	Iso	4.15 <sup>c</sup> (95) 7.58 <sup>d</sup> (110)	0.62	
<b>C18<sup>‡</sup></b>	18	Cr 93 [77.4]	Lam/p2mm 97 <sup>f</sup> [-]	Cub/Ia3d [1.1]	128	Iso	2.36, 3.27 <sup>e</sup> (75) 7.76 <sup>d</sup> (100)	0.64
<b>C20</b>	20	Cr 95 [64.5]	Cub/Fd3m [1.5]	129	Iso	6.18 (110)	0.67	
<b>C22</b>	22	Cr 99 [99.7]	Cub/Fd3m [2.9]	150	Iso	6.29 (120)	0.69	
<b>C24</b>	24	Cr 99 [100.5]	Cub/Fd3m 151 [3.4]	Iso		6.21 (130)	0.70	
<b>C26</b>	26	Cr 99 [103.8]	Cub/Fd3m 149 [2.8]	Iso		6.22 (120)	0.72	

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ); <sup>b</sup>Daten für Col<sub>rec</sub>-Phase; <sup>c</sup>Daten für Col<sub>hex</sub>-Phase <sup>d</sup>Daten für Cub-Phase, <sup>e</sup>Daten für Lam-Phase, <sup>f</sup>die Umwandlungsenthalpie des Lam/p2mm–Cub/Ia3d-Übergangs von **C18** kann nicht bestimmt werden, da der Umweltspeak im Heizen vom Schmelzpunkt überlagert ist, Phasenstrukturen analog zu Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2, ‡ - XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

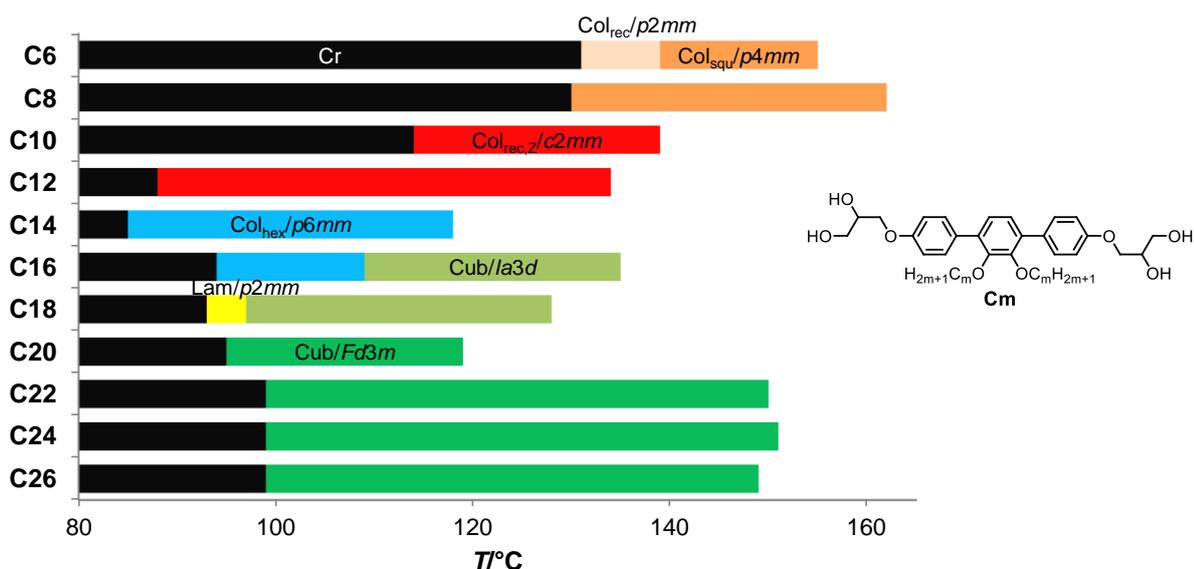
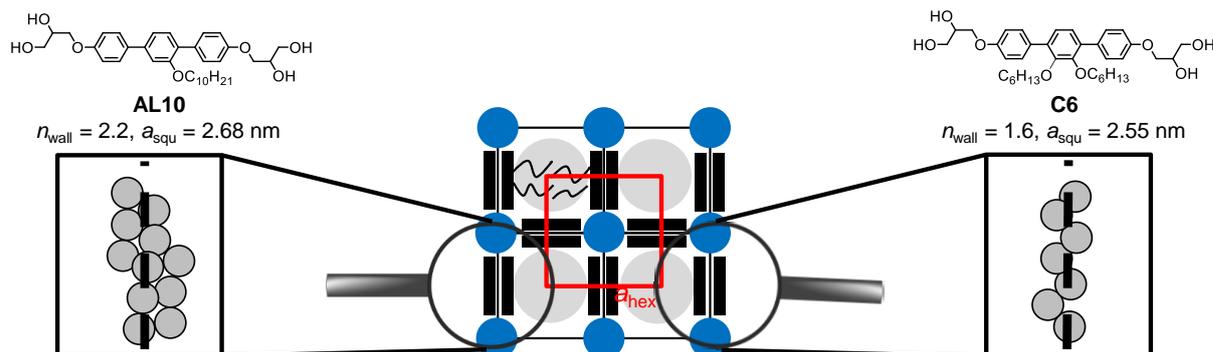


Abbildung 3.23: Mesophasenverhalten der Verbindungsklasse **Cm** im Heizen.

Generell wird festgestellt, dass der Ersatz einer verzweigten durch zwei lineare Ketten einen signifikanten Einfluss auf das flüssigkristalline Verhalten der Reihe **Cm** gegenüber den Verbindungen **Am** hat. So zeigt sich, dass die Mesophasenstabilitäten im Vergleich zur Reihe **Am** erniedrigt werden. Auch für diese Verbindungsklasse zeigt sich mit steigender Kettenlänge eine breite Mesophasenvielfalt. Analog zu den Verbindungen **Am** werden dabei für kurze Kettenlängen verschiedene kolumnare Phasen gebildet, welche bei Kettenverlängerung in kubische Phasen und Schichtstrukturen übergehen. Lediglich das Auftreten einer hexagonal kolumnaren Phase kann für **Am** nicht beobachtet werden.

Die Verbindungen **C6** und **C8** bilden eine quadratisch kolumnare Phase mit Viereckwabenstruktur, deren Textur durch lancettenförmige Domänen und große homöotrope optisch isotrope Bereiche gekennzeichnet ist. Die Gitterparameter konnten zu  $a_{\text{squ}} = 2.55 \text{ nm}$  (**C6**) und  $a_{\text{squ}} = 2.57 \text{ nm}$  (**C8**) bestimmt werden ( $= L_{\text{mol,max}}$ ). Der flüssigkristalline Charakter der Phase ist durch die diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46 \text{ nm}$  gegeben und die Fluidität konnte durch einfache Scherexperimente bestätigt werden. Innerhalb der Elementarzelle sinkt die Anzahl der Moleküle von **C6** zu **C8**, was auf das zunehmende laterale Kettenvolumen zurückzuführen ist. Auch für die Verbindungen **C6** und **C8** werden keine Doppelwandstrukturen erhalten, wie sie für **AL10** gefunden werden, sondern Wanddicken von ca. 1.5 Molekülen gefunden, d.h. die Moleküle zeigen entlang der *c*-Achse einen Versatz zueinander, wie es für verzweigte Ketten gefunden wurde (Abbildung 3.24, Abbildung 3.21a). Eine genaue Beschreibung der  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ -Phase ist in Kapitel 3.2.1 zu finden (ED-Karte s. Abbildung 3.25d). Während für **ALm** eine Viereckwabenstruktur ab einer Kettenlänge von  $n = 9$  gebildet wird, findet für **Cm** eine Verschiebung zu kürzeren Kettenlängen ( $n = 6$ ) statt, was mit Hilfe des verdoppelten Kettenvolumens begründet werden kann. Die Hinderung der Aromat-Aromat-Packung durch die Zweifachsubstitution am mittleren aromatischen Ring führt zusätzlich zu dünneren Kolumnenwänden (**C6**: 1.6 Moleküle, Tabelle 3.13), wodurch die polaren Säulen im Vergleich zu **AL9** und **AL10** kleiner werden. Dies resultiert in der Abnahme des Gitterparameters von **C6** und **C8** gegenüber den Verbindungen **AL9** und **AL10** (Tabelle 3.13). Die dünneren Kolumnenwände bieten gleichzeitig mehr Platz für die Alkylketten in-

nerhalb der prismatischen Zellen, was den Effekt des verringerten Gitterparameters teilweise kompensiert.



**Abbildung 3.24:** Vergleich der Kolumnenwandstrukturen zwischen AL10 und C6 innerhalb der Viereckwabenstruktur (Schnitt durch eine Kolumnenwand).

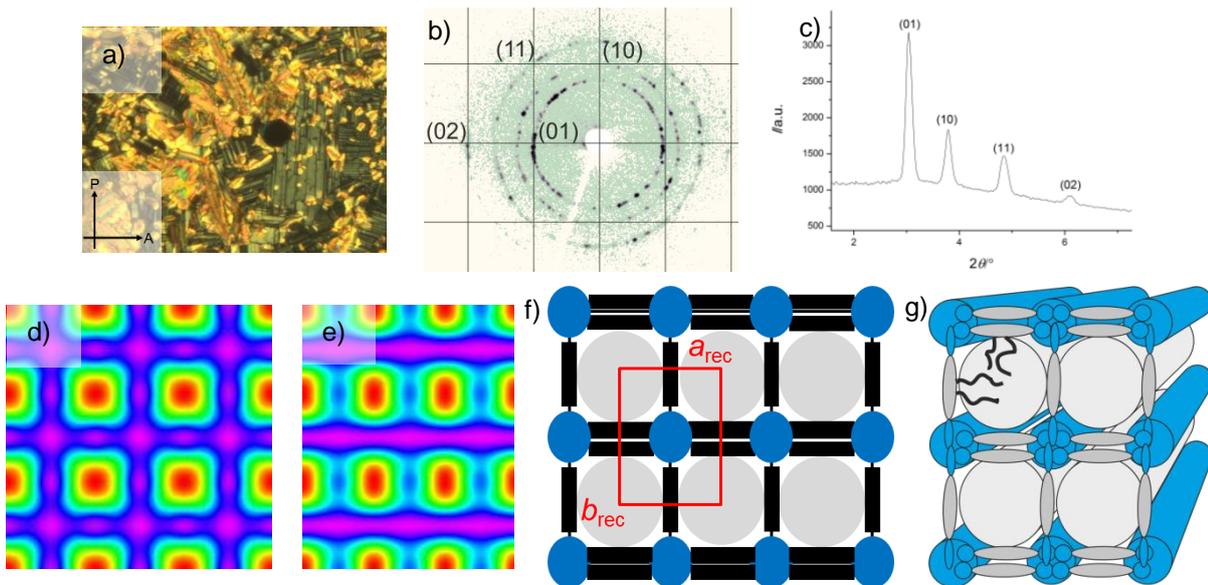
**Tabelle 3.13:** Strukturelle Daten der Viereckwabenstrukturen der Verbindungen C6, C8, AL9, AL10 und CCit.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
C6 <sup>a</sup>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.55	0.84	2.99	3.18	1.59
C6 <sup>b</sup>	Col <sub>rec</sub> /p2mm	2.33, 2.90	0.84	3.11	3.31	1.66
C8	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.57	0.94	3.04	2.88	1.44
AL9	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.74	0.75	3.38	4.52	2.30
AL10	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.68	0.77	3.23	4.18	2.20
CCit	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.53	1.04	3.00	2.89	1.45

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementensystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für quadratisch kolumnare Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$  für rechtwinklig kolumnare Phasen ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

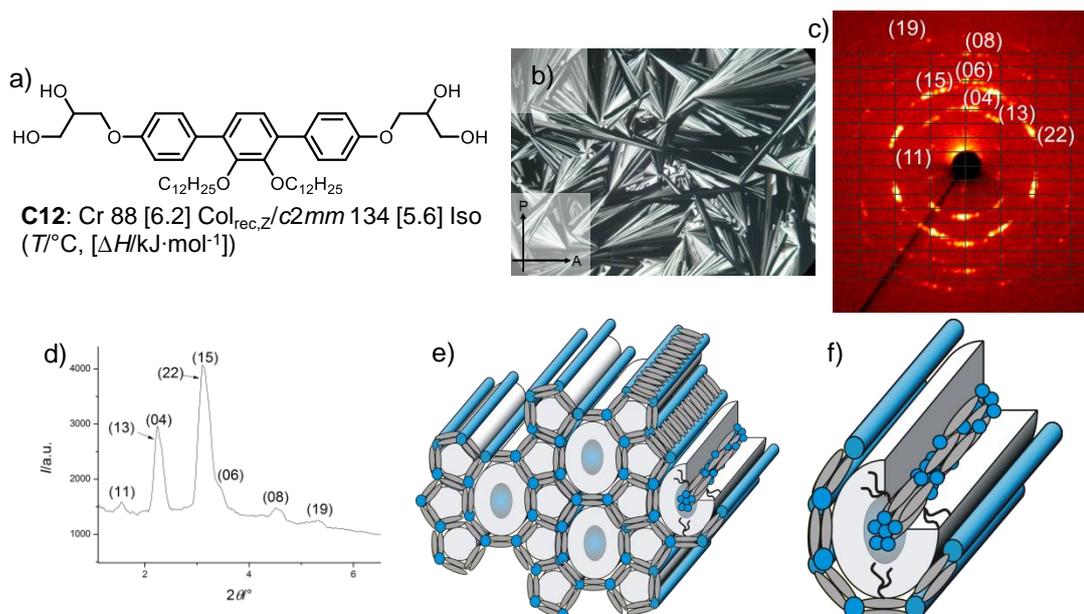
Für C6 kann bei  $T = 135$  °C im Kühlen eine Phasenumwandlung beobachtet werden, welche mit einer Texturänderung einhergeht. Die ehemals pseudoisotropen Bereiche werden doppelbrechend, was für die Biaxialität der gebildeten Phase spricht (Abbildung 3.25a). Im Röntgenbeugungsbild sind vier Reflexe zu erkennen, die mit Hilfe eines rechtwinkligen Gitters den Miller'schen Indizes (01), (10), (11) und (20) zugeordnet werden können (Abbildung 3.25c). Danach handelt es sich um eine Col<sub>rec</sub>/p2mm-Phase mit den Gitterparametern  $a_{\text{rec}} = 2.33$  nm (=  $L_{\text{mol}}$ ) und  $b_{\text{rec}} = 2.90$  nm. Im Unterschied zur Quadratwabenstruktur wird durch die Verzerrung des Gitters in eine Richtung der (10)-Reflex in zwei Reflexe aufgespalten, den (01) und den (10)-Reflex, welche die verschiedenen Längen der Elementarzelle beschreiben. Die Elektronendichtekarte, welche aus den vier beobachteten Reflexen berechnet wurde, zeigt elektronenreiche Bänder (violett) und elliptische Bereiche niedriger Elektronendichte (rot). Nach Zuordnung der Moleküle ergibt sich eine Wabenstruktur, in der die Terphenyle und die Glycerolgruppen die elektronenreichen Domänen bilden und die Alkylketten in den elektronenarmen Domänen lokalisiert sind. Vergleicht man die Intensität der Elektronendichte aller Zylinderwände, so fällt auf dass diese unterschiedlich sind. Es gibt elektronenreiche Domänen ober- und unterhalb der Rechtecke, was auf eine gute Separation zwischen Alkylketten und Aromaten deutet, und schmalere weniger elektronenreiche Domänen links und rechts davon (Abbildung 3.25d). In diesen ist die Separation zwischen Aromaten und Alkylketten zwar gegeben, eine Mischung der beiden Molekülteile muss trotzdem teilweise vorliegen. Eine Elementarzelle wird von ca. 3.3 Molekülen gebildet, dies entspricht einem Wert von 1.7 Molekülen pro Kolumnenwand. Dass die Verteilung der Moleküle in jeder Kolumnen-

wand jedoch nicht homogen erfolgen kann, ist anhand der Elektronendichtekarte zu sehen. Somit werden in  $a$ -Richtung wesentlich dickere Zylinderwände als in  $b$ -Richtung gebildet. In  $b$ -Richtung müssen zusätzliche Glycerolgruppen von Molekülen in  $a$ -Richtung interkaliert sein, was den Gitterparameter  $b$  ( $> L_{\text{mol}}$ ) erklärt. Dies ist in den Modellen durch die elliptische Form der polaren Gruppen verdeutlicht (Abbildung 3.25e,f). Ein analoger  $p4mm \rightarrow p2mm$ -Übergang von quadratischen zu rechteckigen Waben wurde bereits bei den Verbindungen **AL9** – **AL11** mit einer linearen Alkylkette beobachtet und mit der Kettenversteifung bei erniedrigter Temperatur begründet (Abbildung 1.9)<sup>[89]</sup>.



**Abbildung 3.25:**  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase der Verbindung **C6** bei  $T = 135 \text{ }^\circ\text{C}$  im Heizen a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren, b) Indizierung der Kleinwinkelstreuung mit einem rechteckigen Gitter, c) das abgeleitete Difraktogramm, d) berechnete Elektronendichte der  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase von **C6** (Phasenkombination:  $\pi\pi0$ ) e) berechnete Elektronendichtekarte der  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase, welche aus den vier beobachteten Reflexen berechnet wurde (Phasenkombination:  $\pi\pi0$ ), f) 2D-Modell, g) dreidimensionaler Strukturausschnitt.

Bei Kettenverlängerung wird für die Verbindungen **C10** und **C12** ebenfalls eine rechtwinklig kolumnare Phase gebildet, welche jedoch ein zentriertes Gitter besitzt (Abbildung 3.26). Die Gitterparameter der  $\text{Col}_{\text{rec,z}}/c2mm$ -Phase können zu  $a_{\text{rec}} = 15.31 \text{ nm}$  und  $b_{\text{rec}} = 6.16 \text{ nm}$  (**C10**) bzw.  $a_{\text{rec}} = 15.51 \text{ nm}$  und  $b_{\text{rec}} = 6.14 \text{ nm}$  (**C12**) berechnet werden. Aufgrund der Analogien in Textur und Röntgenbeugungsbild handelt es sich bei der ausgebildeten Phase um eine rechtwinklig kolumnare Phase mit Zeolithstruktur (Abbildung 3.26d), wie sie auch für die Verbindungen **A10** und **A12** mit einer einfach verzweigten Kette beobachtet wurde (Abbildung 1.10). Eine genaue Beschreibung der Mesophase ist in Abschnitt 3.2.3 zu finden. In der Reihe der linearen Verbindungen **ALm** wurde für **AL22**, welche ein vergleichbares Kettenvolumen zeigt, eine hexagonale Wabenstruktur gefunden, welche hier nicht vorliegt. Der Grund liegt in die Kolumnenwanddicke und vor allem in der reduzierten Länge der lateralen Ketten von **C10** und **C12** gegenüber **AL22**. Das laterale Kettenvolumen würde zwar ausreichen um die Fläche einer Sechseckwabe zu füllen, jedoch ist die Kettenlänge zu gering um das Zentrum der hexagonalen Waben zu erreichen, weshalb Fünfecke gebildet werden.



**Abbildung 3.26:** Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phase von **C12** a) Struktur und Umwandlungstemperaturen, b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 125^\circ\text{C}$ , c) Röntgenbeugungsbild des Kleinwinkelbereichs bei  $T = 120^\circ\text{C}$ , die Indizierung erfolgte mit Hilfe eines rechtwinkligen Gitters, d)  $2\theta$ -Scan des Kleinwinkelbereichs bei  $T = 120^\circ\text{C}$ , e) dreidimensionale Struktur der Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phase, f) oktagonale Kolumne mit eingezeichneten Molekülbündeln, die parallel zur Kolumnenlängsachse liegen.

**Tabelle 3.14:** Strukturparameter der Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phasen der Verbindungen **C10** und **C12**.

Verb.	Phase	$a,b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>C10</b>	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm	15.31, 6.16	1.04	42.44	36.31	1.80	9.80
<b>C12</b>	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm	15.51, 6.14	1.14	43.80	34.20	1.80	4.50

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenyle und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

Auf Grundlage der Gitterparameter erhält man 36 (**C10**) bzw. 34 Moleküle (**C12**) für eine Elementarzelle mit einer hypothetischen Höhe von  $h = 0.45$  nm (Tabelle 3.14).  $n_{\text{Bündel}}$  kann berechnet werden, indem angenommen wird, dass sich die Moleküzahl pro Kolumnenwand im Vergleich zu **Bm/n** nicht ändert ( $n_{\text{wand}} = 1.80$ ). Demnach liegen 10 Moleküle (**C10**) bzw. 5 Moleküle (**C12**) zusätzlich in Form von Bündeln vor, wie es auch für **B8/12** und **B10/12** beschrieben wurde (Tabelle 3.5).

Bei weiterer Kettenverlängerung, werden die Verbindungen **C14** und **C16** erhalten und es kann eine Umwandlung der zeolithähnlichen Col<sub>rec,z</sub>/c2mm-Phase zu einer Sechseckwabensstruktur, welche aus regulären Hexagons aufgebaut ist, beobachtet werden (Strukturbeschreibung s. Abschnitt 3.2.5, Tabelle 3.15). Die Ausbildung einer hexagonalen Wabenstruktur erfolgte für die linearen Verbindungen **ALm** ab einer Kettenlänge von  $n = 16$ , und konnte für der Reihe **Am** nicht beobachtet werden. Die Gitterparameter werden zu  $a_{\text{hex}} = 4.15$  nm (**C16** und **C18**) berechnet und sind, bedingt durch die dünneren Wände und der damit verbundenen Reduktion des Durchmessers der polaren Säulen an den Knoten etwas kleiner als für **AL16** und **AL18** (**AL16**: 4.26 nm, **AL18**: 4.25 nm, Tabelle 3.15).

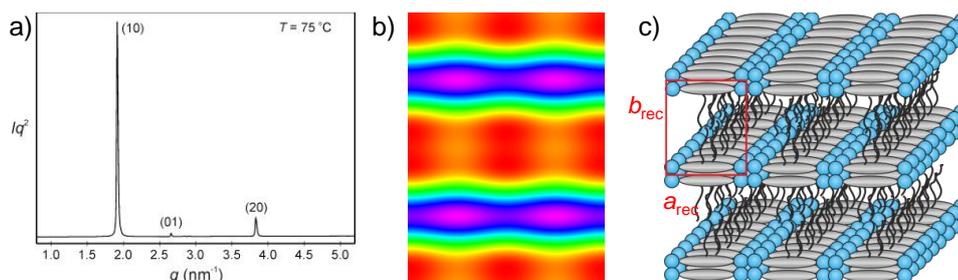
**Tabelle 3.15:** Strukturdaten der Sechseckwabenstrukturen der Verbindungen **C14**, **C16**, **AL16** und **AL18**.

Verb.	Phase	$a_{\text{hex}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>C14</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.15	1.24	6.86	4.92	1.64
<b>C16</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.15	1.34	6.86	4.56	1.52
<b>AL16</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.26	0.92	7.07	7.67	2.56
<b>AL18</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.25	0.95	7.04	7.43	2.48

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a_{\text{hex}}^2 \cdot h$  ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenyle und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}} = \text{Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand}$ .

Beim Erhitzen von **C16** kann eine Umwandlung der hexagonalen zu einer Cub/*Ia3d*-Phase (Strukturbeschreibung in Abschnitt 3.2.6) mit  $a_{\text{cub}} = 7.58$  nm beobachtet werden. Der direkte Übergang einer kolumnaren Phase mit Wabenstruktur in eine kubische Phase durch Verlängerung der lateralen Kette, konnte für bolopolyphile Moleküle bislang nicht beobachtet werden. Für Polyphile mit Biphenylsegment wurden bei Kettenverlängerung nach der  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase große Wabenstrukturen mit 8-10 Molekülen in der Peripherie gebildet<sup>[74]</sup>, welche bei weiterer Kettenverlängerung in verschiedene lamellare Phasen übergangen<sup>[71,72,92,93]</sup>. Erst für sehr voluminöse semiperfluorierte Ketten konnten schließlich kubische Phasen beobachtet werden<sup>[76,82]</sup>. Eine lamellare Phase zwischen der Wabenstruktur und der kubischen Phase findet man für die hier beschriebene Verbindung **C16** nicht. Es erfolgt ein direkter Übergang zwischen einer Phase mit positiver (Alkylketten in den prismatischen Zellen) zu einer Phase mit negativer Grenzflächenkrümmung (Alkylketten bilden das Kontinuum) ohne eine nicht gekrümmte Schichtstruktur zu durchschreiten. Dieser Übergang kann mit Hilfe eines einfachen Modells erklärt werden (Abbildung 3.28c). In der hexagonalen Wabenstruktur zeigen die Eckpunkte eine dreifache Valenz ( $v = 3$ ), was für die Knotenpunkte der Gyroidnetzwerke ebenfalls vorliegt. Die Cub/*Ia3d*-Phase mit Doppelgyroidstruktur kann demnach als eine aufgebrochene  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase betrachtet werden, wobei die Netzwerke aus den aufgebrochenen aber teilweise noch verknüpften Wabenwänden gebildet werden.

Bei weiterer Kettenverlängerung wird **C18** erhalten, welche beim Erhitzen zunächst eine LC-Phase mit doppelbrechender Textur zeigt. Anhand röntgenographischer Daten (Abbildung 3.27) kann eine  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase mit den Gitterparametern  $a_{\text{rec}} = 2.36$  nm ( $= L_{\text{mol}}$ ) und  $b_{\text{rec}} = 3.27$  nm indiziert werden. Die Intensitäten der (10)- und (20)-Reflexe sind wesentlich höher als die des (01)-Reflexes, was auf eine Schichtstruktur hindeutet. Die Rekonstruktion der ED-Karte zeigt eine korrelierte Schichtstruktur, wie diese bereits für **B10/16** beobachtet wurde (Abschnitt 3.1.2.6), weshalb die Mesophase erneut mit *Lam/p2mm* bezeichnet wird. Ein Vergleich mit den einfach verzweigten Verbindungen **A14** und **A16** (Abbildung 1.10) zeigt, dass der mit der Schichtdicke korrelierte Parameter  $b$  von **C18**, bedingt durch das höhere Kettenvolumen, größer ist. Der vergrößerte Parameter  $a$  aber auch ein Teil der Vergrößerung von  $b$  sind die Folge der dickeren Schichten der *p*-Terphenyle (**C18**: 2.2 Moleküle pro Wand, **A14**, **A16**: 1.8 – 1.9 Moleküle pro Wand, Tabelle 3.16).



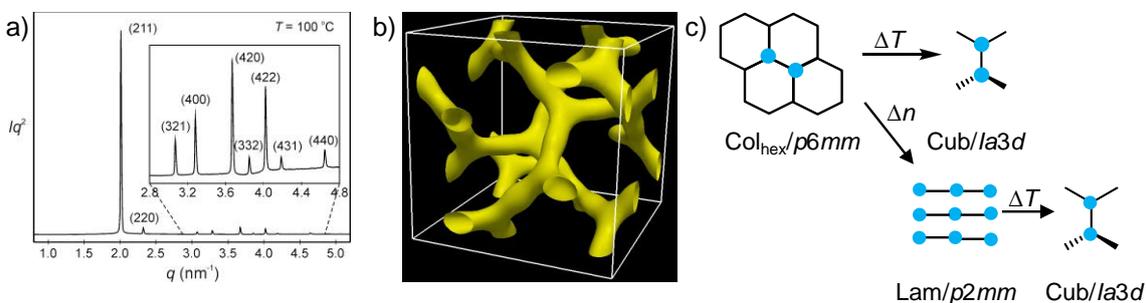
**Abbildung 3.27:** Röntgenographische Ergebnisse der Lam/ $p2mm$ -Phase der Verbindung **C18** a) Röntgendiffraktogramm bei  $T = 75 \text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, b) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi\pi 0$ ), c) dreidimensionaler Strukturausschnitt, in rot-Elementarzelle.

**Tabelle 3.16:** Strukturdaten der Lam/ $p2mm$ -Phasen der Verbindungen **A14**, **A16** und **C18**.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>A14</b>	Lam/ $p2mm$	2.05, 2.92	1.28	2.69	1.87	1.87
<b>A16</b>	Lam/ $p2mm$	2.06, 3.03	1.38	2.81	1.81	1.81
<b>C18</b>	Lam/ $p2mm$	2.36, 3.27	1.34	3.47	2.15	2.15

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach Immirzi bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$  ( $h = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$ , bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenyle und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

Beim Erhitzen der doppelbrechenden Lam-Phase tritt bei  $97 \text{ °C}$  eine Phasenumwandlung 1. Ordnung auf, welche durch einen DSC-Peak gekennzeichnet ist. Für **C18** kann bei hohen Temperaturen ebenfalls eine Cub/ $Ia3d$ -Phase gefunden werden, wie es bereits für **C16** beobachtet wurde ( $a_{\text{cub}} = 7.76 \text{ nm}$ ). Damit werden zwei verschiedene Wege zur Ausbildung kubischer Phasen innerhalb der Verbindungen **C16** und **C18** beobachtet: zum einen eine direkte Umwandlung zwischen Wabenstruktur und kubischer Phase und zum anderen die Bildung einer kubischen Phase aus einer lamellaren Phase (Abbildung 3.28c).



**Abbildung 3.28:** Allgemeine Darstellung des Phasenübergangs  $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Cub}/Ia3d$  und Röntgenographische Ergebnisse der Cub/ $Ia3d$ -Phase von **C18** a)  $q$ -Scan der bei  $T = 100 \text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi\pi 0\pi 0000$ )<sup>[136]</sup>, c) Übergang zwischen kolumnarer und kubischer Phase bei Temperaturerhöhung (**C16**), bei Kettenverlängerung ( $\Delta n$ ) kann für **C18** ein Übergang zwischen einer lamellaren und einer kubischen Phase ebenfalls bei Temperaturerhöhung beobachtet werden.

Eine zweite kubische Phase wird erhalten, wenn sehr lange Ketten im Molekül fixiert sind, wie es für **C20**, **C22**, **C24** und **C26** der Fall ist. Im Vergleich zu der vorher diskutierten Verbindung **C18** nimmt die Stabilität der Mesophase für die Reihe **C20** – **C26** mit steigender Kettenlänge zu. Die Verbindungen zeigen isotropen Charakter und weisen eine hohe Viskosität auf, was kubische Phasen vermuten lässt. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass es sich hierbei um eine Cub/ $Fd3m$ -Phase handelt, wie sie bereits für die Verbindung **B26/4** (Abbildung 3.17) beobachtet wurde. Die Gitterparameter werden zu  $a_{\text{cub}} = 6.18 \text{ nm}$  (**C20**),  $a_{\text{cub}} = 6.29 \text{ nm}$  (**C22**),  $a_{\text{cub}} = 6.21 \text{ nm}$  (**C24**), und  $a_{\text{cub}} = 6.22 \text{ nm}$  (**C26**) ermittelt, welche aufgrund der geringeren Kettenlänge kleiner als der Gitterparameter von **B26/4** ( $a_{\text{cub}} = 6.40 \text{ nm}$ ) sind. Die vorhandene diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$

beweist erneut das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase. Für **C20** und **C22** wird eine Elementarzelle von ca. 150 Molekülen, für **C24** und **C26** von ca. 130 Molekülen gebildet. Der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten ( $d_{\text{Knoten}} = (\sqrt{3} \cdot a_{\text{cub}})/4^{[151]}$ ) ergibt sich zu  $d_{\text{Knoten}} = 2.7$  nm, was in etwa einer Moleküllänge entspricht, wie es auch für die Cub/*Ia3d*-Phasen gefunden wurde. Das Netzwerk ist aus 16 Segmenten aufgebaut, was bedeutet, dass 8 (**C20**, **C22**) bzw. 7 Moleküle (**C24**, **C26**) ein Molekülbündel bilden (**Tabelle 3.17**). Innerhalb der homologen Reihe wird dieser Wert kleiner, was mit der steigenden Kettenlänge und einem damit verbundenen wachsenden Kettenvolumen zusammenhängt. Das System steuert einer Überfrachtung der Phase entgegen, indem weniger Moleküle pro Bündel organisiert werden.

**Tabelle 3.17:** Strukturdaten der kubischen Phasen der Verbindungen **C16**, **C18**, **C20**, **C22**, **C24** und **C26**.

Verb.	Phase	$a_{\text{cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>C16</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.58	1.34	435.52	289.26	2.68	12.05
<b>C18</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.76	1.44	467.29	288.81	2.74	12.03
<b>C20</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.18	1.54	236.03	136.41	2.67	8.52
<b>C22</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.29	1.64	248.86	135.05	2.72	8.44
<b>C24</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.21	1.74	239.48	122.49	2.69	7.66
<b>C26</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.22	1.84	240.64	116.40	2.69	7.27

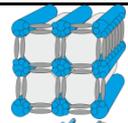
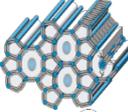
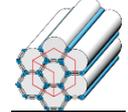
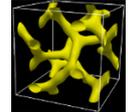
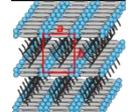
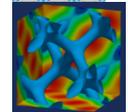
$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  für kubische Phasen,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}}$  – Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle Netzwerkbündel.

Innerhalb der homologen Reihe erfolgt durch die Kettenvergrößerung eine Phasenumwandlung von einer Doppelgyroid-Struktur zu einer Diamant-Struktur. Dies geht mit einer Veränderung von Dreiarmsverzweigungen zu Vierarmsverzweigungen einher. Dies ist sterisch ungünstig, da die Arme der Knoten in einer Cub/*Ia3d*-Phase in einem Winkel von  $120^\circ$  angeordnet sind, wohingegen in den Cub/*Fd3m*-Phasen die Arme einen Winkel von  $109^\circ$  zueinander bilden. Dadurch ist das verfügbare Volumen zwischen zwei Zweigen innerhalb der Cub/*Ia3d*-Phase größer. Der Grund für die Bildung der Cub/*Fd3m*-Phase lässt sich anhand des Energiebeitrags der kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen erklären, welche größere Aggregate gegenüber kleineren energetisch begünstigen<sup>[6]</sup>. Dadurch kann die kubische *Fd3m*-Phase mit höheren Koordinationszahlen für dünnere Bündel stabilisiert werden. In den Cub/*Ia3d*-Phasen bilden ca. 12 Moleküle ein Bündel, ein Knotenpunkt wird von drei Molekülbündeln oder ca. 36 Glycerolgruppen gebildet. Durch Kettenverlängerung werden Moleküle aus den Bündeln entfernt, da der freie Raum durch die Volumenerhöhung der lateralen Kette kleiner wird, d.h. der Energiebeitrag der stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Für ein bestimmtes Kettenvolumen ist der Beitrag so gering, dass die Stabilität der Cub/*Ia3d*-Phase nicht mehr gewährleistet ist und eine Phasenumwandlung erfolgt. Für **C20** (Cub/*Fd3m*) bilden ca. 8.5 Moleküle ein Molekülbündel, d.h. ein Knotenpunkt wird in der *Fd3m*-Phase von ca. 34 Molekülen/Glycerolen gebildet, wohingegen es in der *Ia3d*-Phase lediglich ca. 26 Mesogene wären. Der Durchmesser der Wasserstoffbrückenaggregate in den *Fd3m*-Phasen ist demnach in etwa so groß, wie für Cub/*Ia3d*-Phasen kürzerer Homologe. Die Ausbildung einer Doppeldiamantstruktur ist jedoch durch das eingeschränkte Volumen der Einheitszelle nicht möglich. Die Triebkraft zur Ausbildung der *Fd3m*-Phase besteht darin, den Energiebeitrag der kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen zu maximieren, oder das Volumen der Knotenpunkte konstant zu halten. Weitere Kettenverlängerungen in diesen Systemen können demnach nicht zu „single gyroid“-Phase führen, da der Energiebeitrag der kooperierenden Wasserstoffbrückennetze zu gering zur Stabili-

sierung jener wäre. Jedoch ist bei weiterer Kettenverlängerung die Bildung einer  $Pm3m$ -Phase<sup>[152]</sup>, bestehend aus einem Netzwerk („single plumbers nightmare“) oder einer Lam-Phase denkbar.

Innerhalb der homologen Reihe der Verbindungen **Cm** mit zwei linearen Alkylketten wird die Phasensequenz  $Col_{squ}/p4mm$  (Viereckwaben) –  $Col_{rec,z}/c2mm$  (Zeolithphase) –  $Col_{hex}/p6mm$  (Sechseckwaben) –  $Lam/p2mm$  –  $Cub/Ia3d$  –  $Cub/Fd3m$  beobachtet. Die kolumnaren Phasen stellen dabei Wabenstrukturen dar, in denen die Terphenyl-Segmente die Kolumnenwände bilden, welche die säulenförmigen Aggregate der Alkylketten umschließen. Eine Besonderheit innerhalb dieser Reihe stellt die  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase dar, welche aus Bändern von Fünfecken und Achtecken besteht. Die Achtecke können von den unpolaren Alkylketten jedoch nicht effizient gefüllt werden, wodurch sich weitere Moleküle innerhalb der Achtecke anordnen, welche parallel zur Kolumnenachse orientiert sind. Diese Phase stellt demzufolge eine Kombination aus zwei verschiedenen Molekülanordnungen dar: einer „klassischen“ Wabenstruktur und einer „rod-bundle“-Phase. Innerhalb der homologen Reihe konnten zwei verschiedene Wege zur Bildung kubischer Phasen bei Erhöhung der Kettenflexibilität durch Temperaturerhöhung gefunden werden: die direkte Umwandlung von Wabenstrukturen zu kubischen Phasen und bei geringfügig längeren Ketten die Bildung einer kubischen aus einer lamellaren Phase. Innerhalb der kubischen Phase bilden die Glycerolgruppen die multivalenten Knotenpunkte, welche durch Molekülbündel (aromatische Segmente) miteinander verbunden sind. Diese, zu den „rod bundle“-Phasen gehörenden kubischen Phasen, stellen eine Kombination aus mizellar kubischen Strukturen (polare Kugelmizellen in lipophiler Matrix,  $R_H + p$ -Terphenyl) und bikontinuierlich kubischen Phasen (polare Netzwerke in aliphatischer Matrix, Glycerol +  $p$ -Terphenyl) dar.

**Tabelle 3.18:** Vergleich der gebildeten Mesophasenstrukturen der Bolapolyphile **ALm**, **Cm** und **Am** in Abhängigkeit vom lateralen Kettenvolumen ( $\varphi_R$  – Volumenanteil der lateralen Kette am Gesamtmolekül).

Mesophase	Struktur	$\varphi_R$ ALm	$\varphi_R$ Cm	$\varphi_R$ Am
$Col_{squ}/p4mm$		0.32 – 0.36	0.39 – 0.46	0.33 – 0.47
$Col_{rec}/c2mm$		–	0.51 – 0.55	0.52 – 0.56
$Col_{hex}/p6mm$		0.44 – 0.52	0.59 – 0.62	–
$Cub/Ia3d$		–	0.62 – 0.64	0.56 – 0.62
$Lam/p2mm$		0.61	0.64	0.62 – 0.69
$Cub/Fd3m$		0.61	0.67 – 0.72	0.65 – 0.69

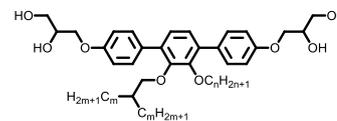
Ein Vergleich der Verbindungsklassen **ALm**, **Am** und **Cm** zeigt, dass die Art und die Anzahl der lateralen Ketten einen signifikanten Einfluss auf die selbstassemblierten Strukturen der Mesogene zeigen (Tabelle 3.18). In Abhängigkeit vom lateralen Kettenvolumen werden für die drei homologen Reihen Wabenstrukturen, Schichtstrukturen und kubische Phasen beobachtet. Die Verbindungen **ALm**, welche eine lineare laterale Kette tragen, zeigen Wabenstrukturen verschiedenster Querschnitte der prismatischen Zellen, welche von quadratisch, über fünfeckig zu sechseckig reichen. Außerdem werden mit steigender Kettenlänge korrelierte Schichten und eine *Cub/Fd3m*-Phase gefunden. Die Phasensequenz der Verbindungen **ALm** (Abbildung 1.9) mit steigender Kettenlänge lautet demnach: Col – Lam – *Cub/Fd3m*. Eine konvergierende Volumenverteilung der lateralen Kette mit steigendem Abstand vom rigiden Gerüst wird hierfür angenommen. Für die Reihe **Am** wird ebenfalls eine Wabenstruktur mit quadratischen Säulen beobachtet, welche bei Kettenverlängerung in eine zeolithähnliche Phase übergeht. Fünfeckstrukturen und Sechseckstrukturen werden nicht gefunden, sondern es erfolgt ein direkter Übergang von der Zeolithstruktur zu Schichtstrukturen und kubischen Phasen (*Cub/Ia3d* und *Cub/Fd3m*). Für diesen Fall ergibt sich die Phasensequenz  $Col_{\text{sq}}/p4mm - Col_{\text{rec,z}}/c2mm - Lam - Cub/Ia3d - Cub/Fd3m$  (Abbildung 1.10). Für **ALm** wird die *Cub/Fd3m*-Phase, im Vergleich zu **Am**, bei geringeren Volumenanteilen der lateralen Kette stabilisiert. Aus der Phasensequenz von **Am** wird geschlussfolgert, dass für die Bildung einer *Cub/Ia3d*-Phase eine mittlere Kettenlänge bei gleichzeitigem hohem lateralem Kettenvolumen notwendig ist. Für **Am** wird eine divergierendes Volumen mit steigendem Radius angenommen. Die Form der lateralen Kette spielt demnach einen entscheidenden Faktor für die zu bildende Phase. Für konvergierende Ketten werden Zylinderstrukturen, Schichtstrukturen und *Cub/Fd3m*-Phasen stabilisiert, während für den divergierenden Fall die zeolithähnliche Phase, Schichtstrukturen, *Cub/Ia3d*- und *Cub/Fd3m*-Phasen gebildet werden. Eine Sechseckwabenstruktur kann für **Am** nicht beobachtet werden. Für **Cm**, welche einen annähernd konstanten Verlauf des Kettenvolumens mit steigendem Abstand vom *p*-Terphenyl zeigen, werden sowohl Wabenstrukturen, Zeolithstrukturen, als auch Schichtstrukturen und kubische Phasen (*Ia3d* und *Fd3m*) gefunden. Auch die Ausbildung einer Sechseckwabenstruktur kann beobachtet werden. Diese wird im Vergleich zu den Verbindungen **ALm** jedoch bei höheren Kettenvolumina gebildet. Diese Tendenz konnte auch für die *Cub/Ia3d*-Phase im Vergleich zu **Am** gefunden werden. Die Verbindungen **Cm** zeigen somit sowohl Eigenschaften von **ALm** als auch von **Am**, sie können als Übergangstrukturen zwischen Molekülen mit linearen (**ALm**) und verzweigten Ketten (**Am**) angesehen werden.

### **3.3.2 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit verzweigten und linearen Ketten – Dm/n**

Eine Vergrößerung des unpolaren Teils des Moleküls führt zu einer breiten Mesophasenvielfalt und gegebenenfalls zu neuartigen Strukturen. Wie bereits erwähnt könnte eine Erhöhung der Kettenlänge bzw. des Kettenvolumens ein Weg zur „single plumbers nightmare“-Phase (*Cub/Pm3m*) sein. Aus diesem Grund wurde aufbauend auf Verbindung **C22** eine homologe Reihe synthetisiert bei der eine lineare Kette durch eine verzweigte Kette ausgetauscht wurde. Durch Variation der verzweigten Kette wurde die homologe Reihe der Verbindungen **Dm/n** erhalten, deren Umwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tabelle 3.19 zusammengefasst sind.

Die Mesogene **Dm/n** zeigen flüssigkristalline Eigenschaften und bilden ausschließlich enantiotrope Mesophasen aus. Im Vergleich zur Verbindungsreihe **Cm** hat die Einführung einer verzweigten Kette nur einen marginalen Einfluss auf die Mesophasenstabilität, jedoch werden niedrigere Schmelzpunkte gefunden, was den LC-Bereich vergrößert.

**Tabelle 3.19:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Dm/n**.



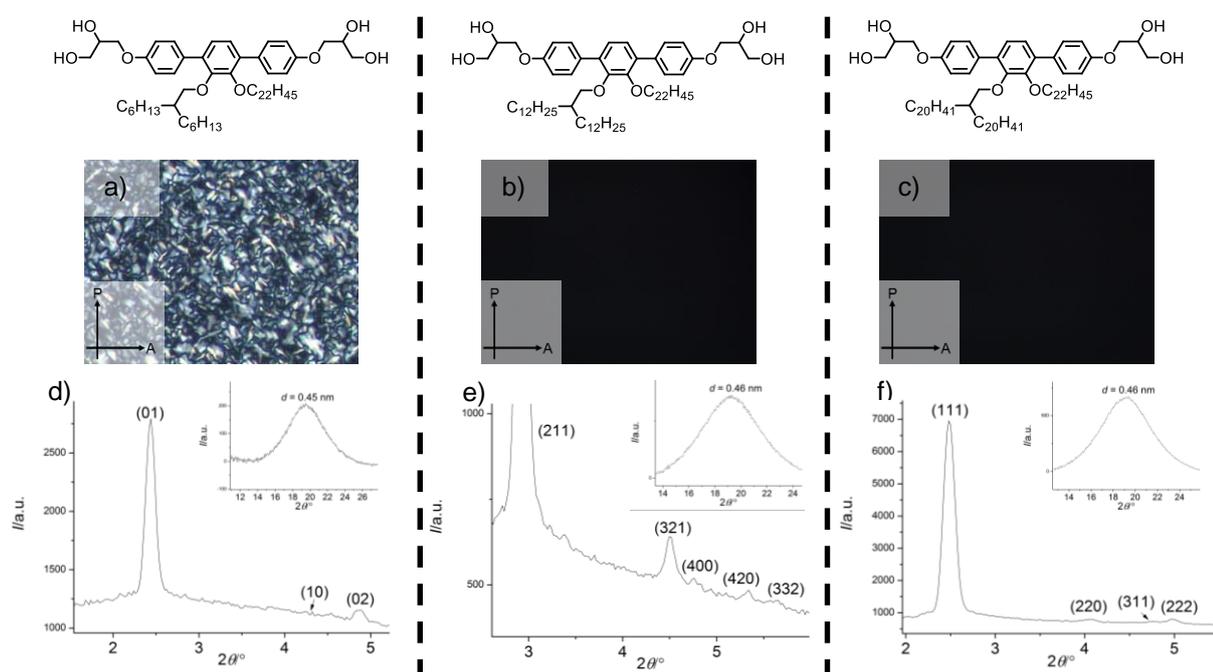
Verb.	$m$	$n$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
<b>D6/22</b>	6	22	Lam/ $p2mm$ 76 [1.5] Cub/ $Ia3d$ 120* [-] Iso	7.65 <sup>b</sup> (90) 2.09, 3.65 <sup>c</sup> (60)	0.64
<b>D8/22</b>	8	22	Cr 59 [20.9] Lam/ $p2mm$ 78 [3.1] Cub/ $Ia3d$ 141 [2.5] Iso	7.49 <sup>b</sup> (120) 2.20, 3.81 <sup>c</sup> (45)	0.67
<b>D10/22</b>	10	22	Cr 58 [19.1] Cub/ $Ia3d$ 141 [2.3] Iso	7.42 (100)	0.69
<b>D12/22</b>	12	22	Cr 76 [11.2] Cub/ $Ia3d$ 139 [2.5] Iso	7.42 (120)	0.70
<b>D14/22</b>	14	22	Cr 73 [10.1] Cub/ $Ia3d$ 129 [1.7] Iso	7.37 (120)	0.72
<b>D16/22</b>	16	22	Cr 62 [63.2] Cub/ $Fd3m$ 107 [1.4] Iso	6.22 (70)	0.73
<b>D18/22</b>	18	22	Cr 83 [85.5] Cub/ $Fd3m$ 120* [-] Iso	6.18 (90)	0.75
<b>D20/22</b>	20	22	Cr 83 [124.6] Cub/ $Fd3m$ 127 [2.7] Iso	6.16 (110)	0.76
<b>D22/22</b>	22	22	Cr 82 [57.1] Iso		0.77

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), <sup>b</sup>Werte für Cub-Phasen, <sup>c</sup>Werte für Lam-Phasen, Phasenstrukturen analog zu Tabelle 3.1.

Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand zeigen alle Verbindungen zunächst gleiches Verhalten. Am Phasenübergangspunkt von der isotropen Flüssigkeit zur HT-Mesophase tritt lediglich eine starke Viskositätszunahme auf, das isotrope Erscheinungsbild ändert sich jedoch nicht. Daraus kann auf die Ausbildung kubischer Phasen geschlossen werden. Für **D6/22** und **D8/22** kann bei weiterem Abkühlen ein Phasenübergang detektiert werden, welcher mit dem Erscheinen einer Doppelbrechung verbunden ist. Die isotrope kubische Phase wird durch eine doppelbrechende sphärolithische Textur ersetzt (Abbildung 3.29).

Röntgenographische Untersuchungen der doppelbrechenden TT-Phase von **D6/22** und **D8/22** zeigen, dass es sich bei der ausgebildeten Phase um  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ - ( $a_{\text{hex}} = 4.18\text{ nm}$  (**D6/22**),  $a_{\text{hex}} = 4.40\text{ nm}$  (**D8/22**)) oder  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phasen ( $a_{\text{rec}} = 2.09\text{ nm}$  und  $b_{\text{rec}} = 3.65\text{ nm}$  (**D6/22**),  $a_{\text{rec}} = 2.20\text{ nm}$ ,  $b_{\text{rec}} = 3.81\text{ nm}$  (**D8/22**)) handelt. Anhand der röntgenographischen Daten sieht man, dass die (10)- und (20)-Reflexe intensiver als der (01)-Reflex sind, was auf eine Schichtstruktur schließen lässt (Abbildung 3.29a). Da es sich um eine korrelierte Schichtstruktur mit primitivem Gitter handelt, wird die LC-Phase erneut als Lam/ $p2mm$ -Phase bezeichnet, deren Struktur bereits im früheren Abschnitt 3.2.6 ausführlich diskutiert wurde. Für die Verbindung **D6/22** stimmt der Gitterparameter  $a$  mit dem der Verbindung **A16** mit einer einfach verzweigten Kette (**A16**:  $a_{\text{rec}} = 2.06\text{ nm}$ ,  $b_{\text{rec}} = 3.03\text{ nm}$ ) überein, der Parameter  $b$ , welcher mit der Schichtdicke korrespondiert, ist im Vergleich dazu größer geworden. Dies geht mit der Kettenverlängerung der effektiven Kettenlänge von  $n = 18$  auf  $n = 22$  einher. Die Verbindung **D8/22** zeigt einen größeren Parameter  $a$ , welcher durch dickere Schichten bedingt ist (Tabelle 3.20), auch  $b$  ist durch das höhere Kettenvolumen vergrößert. Auch für die Verbindungen **Dm/n** werden dickere Schichten (2.1 Moleküle) im Vergleich zu den Verbindungen **Am** mit einer einfach verzweigten Kette (1.8 – 1.9 Moleküle, Tabelle 3.16) gebildet. Die HT-Phasen der Verbindungen **D6/22**, **D8/22**, **D10/22** und **D12/22** zeigen allesamt Beugungsbilder, welche einen intensiven (211)-Reflex zeigen und mit Hilfe eines kubischen  $Ia3d$ -

Gitters indiziert werden können. Der (220)-Reflex konnte lediglich für **D14/22** beobachtet werden. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{cub}} = 7.65$  nm (**D6/22**), 7.49 nm (**D8/22**), 7.42 nm (**C10/22**), 7.42 nm (**D12/22**) und 7.37 nm (**D14/22**) berechnet werden. Auffällig ist, dass die Gitterparameter mit steigendem Kettenvolumen kleiner werden und kleiner als für die vergleichbaren *Cub/Ia3d*-Phasen der homologen Reihe **Cm** sind. Werden anhand der Gitterparameter die Moleküle pro Einheitszelle bestimmt (Tabelle 3.20) so fällt auf, dass weniger Moleküle in einer Einheitszelle organisiert sind als für die *Cub/Ia3d*-Phasen von **C16** und **C18** (12 Moleküle pro Bündel, Tabelle 3.17) gefunden wurden. Dadurch sind auch weniger Moleküle in einem Netzwerkbündel organisiert, wodurch das Volumen der polaren Mizellen schrumpft, was eine Erklärung für den niedrigeren Gitterparameter gibt. Während für **D6/22** ca. 12 Moleküle in einem Bündel organisiert sind, werden für **D12/22** ca. 9 Moleküle gefunden.



**Abbildung 3.29:** Verbindungen **Dm/n** a-c) Texturen. a) der *Lam/p2mm*-Phase von **D6/22** bei  $T = 60$  °C, b) der *Cub/Ia3d*-Phase von **D12/22** bei  $T = 100$  °C, c) der *Cub/Fd3m*-Phase von **D20/22** bei  $T = 100$  °C, d-f) Diffraktogramme der Klein- und Weitwinkelstreuung, d) der *Lam/p2mm*-Phase von **D6/22** bei  $T = 60$  °C, e) der *Cub/Ia3d*-Phase von **D12/22** bei  $T = 110$  °C, f) der *Cub/Fd3m*-Phase von **D20/22** bei  $T = 110$  °C.

Ab Verbindung **D16/22** kann keine *Cub/Ia3d*-Phase mehr gefunden werden, sondern es erfolgt die Ausbildung einer *Cub/Fd3m*-Phase, wie es auch für die Verbindungen **Cm** beobachtet wurde. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{cub}} = 6.22$  nm (**D16/22**), 6.18 nm (**D18/22**) und 6.16 nm (**D20/22**) bestimmt werden, welche etwa denen der *Cub/Fd3m*-Phasen der Verbindungen **Cm** entsprechen. Auffällig ist, dass die Gitterparameter vom Kettenvolumen der verzweigten Alkylkette abhängig sind, auch hier findet ein Schrumpfen mit steigendem Volumen statt. Im Vergleich zur Verbindungsreihe **Cm** sind weniger Mesogene innerhalb einer Elementarzelle zu finden. Für **D16/22** besteht ein Bündel aus 7 Molekülen, während für **D20/22** nur noch 6 Moleküle in einem Molekülbündel organisiert sind. Dadurch wird die Größe der polaren sphärischen Mizellen an den Knotenpunkten kleiner, was abermals eine Erklärung für den schrumpfenden Gitterparameter bietet.

Wird das laterale Kettenvolumen weiter erhöht (Verbindung **D22/22**) gehen die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren.

**Tabelle 3.20:** Strukturdaten der LC-Phasen der Verbindungsreihe **Dm/n**.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Wand}}/n_{\text{Bündel}}$
<b>D6/22</b>	Lam/ $p2mm$	2.09, 3.65	1.44	3.43	2.12		2.12
<b>D8/22</b>	Lam/ $p2mm$	2.20, 3.81	1.54	3.77	2.18		2.18
<b>D6/22</b>	Cub/ $Ia3d$	7.65	1.44	447.70	276.70	2.70	11.5
<b>D8/22</b>	Cub/ $Ia3d$	7.49	1.54	420.19	242.84	2.65	10.1
<b>D10/22</b>	Cub/ $Ia3d$	7.42	1.64	408.52	221.70	2.62	9.2
<b>D12/22</b>	Cub/ $Ia3d$	7.42	1.74	408.52	208.96	2.62	8.7
<b>D14/22</b>	Cub/ $Ia3d$	7.37	1.83	400.32	194.69	2.61	8.1
<b>D16/22</b>	Cub/ $Fd3m$	6.22	1.93	240.64	110.97	2.69	6.9
<b>D18/22</b>	Cub/ $Fd3m$	6.18	2.03	236.03	103.48	2.68	6.5
<b>D20/22</b>	Cub/ $Fd3m$	6.16	2.13	233.74	97.67	2.67	6.1

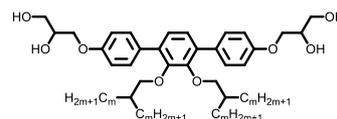
$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  (für rechtwinklige Phasen,  $h = 0.45 - 0.46$  nm, mittlerer Abstand der Terphenylsegmente und der Alkylketten),  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  (für kubische Phasen),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}}$  – Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle Netzwerk Bündel.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich der Ersatz einer linearen Kette der Verbindungen **Cm** durch eine verzweigte Kette auf das Mesophasenverhalten auswirkt. Innerhalb der Reihe **Dm/n** konnten lamellare Phasen und zwei verschiedene Typen kubischer Phasen gefunden werden. Die Struktur der kubischen Phasen entspricht denen der Verbindungen **Cm**. Die sterische Überfrachtung der kubischen Phasen wird durch das Entfernen von Mesogenen aus den Molekülbündeln kompensiert, wodurch der Gitterparameter der kubischen Phasen bei Kettenverlängerung kleiner wird. Unterschreitet die Molekülzahl einen Wert von ca. 6 Molekülen gehen die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren, wie dies für Verbindung **D22/22** der Fall ist. Für **Dm/n** konnte keine Cub/ $Pm3m$ -Phase beobachtet werden, d.h. dass die Volumenvergrößerung durch die Substitution einer linearen durch eine verzweigte Kette nicht ausreichend war um eine neue Mesophasenstruktur der Cub-Phase zu schaffen. Dieses Ziel soll im folgenden Kapitel weiter verfolgt werden.

### **3.3.3 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit verzweigten Ketten – Em**

Eine weitere Volumenvergrößerung des unpolaren Molekülteils, durch die Einführung einer weiteren verzweigten Kette, liefert die Verbindungen **Em**, welche einen stark divergierenden Verlauf des lateralen Kettenvolumens zeigen (Abbildung 3.33b). Auch für diesen Verbindungstyp wurde eine homologe Reihe mit  $m = 2$  bis  $m = 22$  synthetisiert, wobei alle Zweige gleichmäßig verlängert wurden. Die Umwandlungstemperaturen und korrespondierenden Enthalpien sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Alle Verbindungen **Em** zeigen flüssigkristallines Verhalten und bilden zumeist enantiotrope Mesophasen aus. Einzig die Verbindung **E6** zeigt eine monotrope Mesophase.

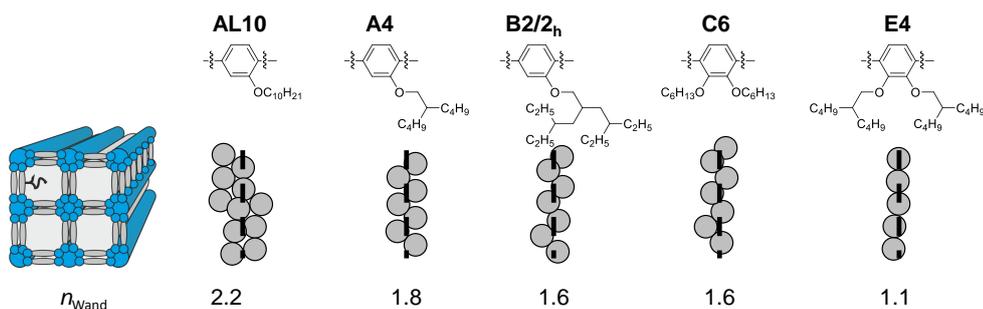
**Tabelle 3.21:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, c/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Em**.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
<b>E2</b>	2	Cr 142 [18.5] Iso		0.39
<b>E4</b>	4	Cr 112 [21.1] $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ 143 [6.1] Iso	2.44 (130)	0.50
<b>E6</b>	6	Cr 133 [29.8] (3D 120 [2.9]) Iso		0.58
<b>E8<sup>‡</sup></b>	8	Cr 107 [30.5] $3D_{\text{Hex}}^1/p6/mmm$ 125* $3D_{\text{Hex}}^2/p6/mmm$ 143 [4.1] Iso	6.03, 20.48 <sup>b</sup> (130) 6.08, 5.08 <sup>c</sup> (110)	0.64
<b>E10</b>	10	Cr 69 [40.0] $3D_{\text{Hex}}^2$ 130 [2.6] Iso		0.69
<b>E12<sup>‡</sup></b>	12	Cr 48 [61.4] $3D_{\text{Hex}}/R3m$ 114 [1.2] $\text{Cub}/Ia3d$ 133 [3.2] Iso	5.34, 2.21 <sup>d</sup> (95) 7.22 <sup>e</sup> (120)	0.72
<b>E14<sup>‡</sup></b>	14	Cr 48 [76.2] $3D_{\text{Hex}}/R3m$ 136 [4.9] Iso	5.60, 2.22 (120)	0.74
<b>E16</b>	16	Cr 48 [76.8] $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ 135 [5.2] Iso	3.32, 2.78 (120)	0.77
<b>E18</b>	18	Cr 60 [42.0] $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ 135 [4.4] Iso	3.43, 2.79 (120)	0.79
<b>E20</b>	20	Cr 59 [109.4] $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ 135 [4.6] Iso	3.57, 2.91 (100)	0.80
<b>E22</b>	22	Cr 66 [124.0] $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ 131 [3.9] Iso	3.67, 2.76 (120)	0.82

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), <sup>b</sup>Gitterparameter von  $3D_{\text{Hex}}^2$ , <sup>c</sup>Gitterparameter von  $3D_{\text{Hex}}^1$ , <sup>d</sup>Gitterparameter der  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase, <sup>e</sup>Gitterparameter der  $\text{Cub}/Ia3d$ -Phase, \*Übergang mit POM bestimmt,  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$  – Viereckwabenstruktur, 3D,  $3D_{\text{Hex}}^1/p6/mmm$ ,  $3D_{\text{Hex}}^2/p6/mmm$  – unbekannte dreidimensional hexagonale Strukturen,  $\text{Cub}/Ia3d$  – kubische Phase mit Doppelgyroidstruktur,  $3D_{\text{Hex}}/R3m$  – rhomboedrische Phase,  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$  – inverse kolumnare „rod bundle“-Phase, ‡ - XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

Während für die kurzkettigste Verbindung **E2** keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden konnten, werden diese erstmals für **E4** ( $m = 4$ ) ausgebildet. **E4** zeigt eine  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ -Phase mit Viereckwabenstruktur ( $a_{\text{squ}} = 2.44 \text{ nm}$ ), wie sie bereits für kurzkettige Analoga der Reihe **Cm** (Tabelle 3.13) und die Verbindung **B2/2<sub>h</sub>** mit einer doppelt verzweigten Kette ( $a_{\text{squ}} = 2.52 \text{ nm}$ , Tabelle 3.11) gefunden wurde. Vergleicht man die strukturellen Parameter dieser Phase mit anderen quadratischen Phasen der Reihen **ALm**, **Am** und **Cm** und der Verbindung **B2/2<sub>h</sub>** (Tabelle 3.22) fällt auf, dass sich die Molekülanzahl pro Elementarzelle mit der lateralen Kettenstruktur stark verändert. Die Mesogene **A4**, **B2/2<sub>h</sub>**, **C6** und **E4** weisen dabei eine identische effektive Kettenlänge ( $n = 6$ ) auf, lediglich die laterale Ausdehnung der Kette und die Kettenanzahl werden variiert. Die Kolumnenwandstärke wird dabei von **AL10** über **A4**, **B2/2<sub>h</sub>** und **C6** zu **E4** geringer (Abbildung 3.30). Für **E4** wird eine Kolumnenwand von nur noch ca. einem Molekül gebildet, wie es auch für X-förmige Polyphile üblich ist<sup>[98,153]</sup>. Die Kettenanzahl, -länge und das Kettenvolumen haben demnach einen direkten Einfluss auf die Phasenstruktur, z.B. weist die Verbindung **AL20** mit einer linearen Ketten gleichen Kettenvolumens wie **E4** eine hexagonale Wabenstruktur auf. Außerdem zeigt sich ein Einfluss auf die Kolumnenwanddicke.



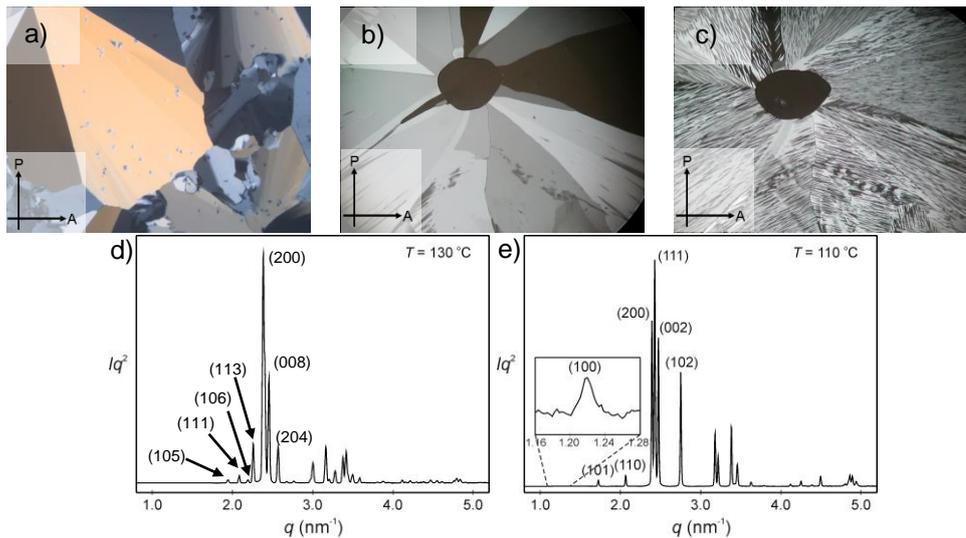
**Abbildung 3.30:** Vergleich der Wanddicken der  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phasen mit wachsendem Kettenvolumen, mit ansteigendem lateralem Kettenvolumen findet bei gleichbleibender effektiver Kettenlänge ein Übergang der Doppelwand- zu einer Einfachwandstruktur statt.

**Tabelle 3.22:** Strukturdaten der Viereckwabenstrukturen der Verbindungen **E4**, **A4**, **C6** und **AL10**.

Verb.	Phase	$a_{\text{sq}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>AL10</b> <sup>[89]</sup>	$\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$	2.68	0.77	3.23	4.18	2.18
<b>A4</b> <sup>[141]</sup>	$\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$	2.63	0.78	3.11	3.55	1.77
<b>B2/2<sub>h</sub></b>	$\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$	2.52	0.78	2.86	3.26	1.63
<b>C6</b>	$\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$	2.55	0.84	2.99	3.18	1.59
<b>E4</b>	$\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$	2.44	1.04	2.68	2.29	1.15

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{sq}}^2 \cdot h$  ( $h = 0.45 - 0.46$  nm, mittlerer Abstand der Terphenylsegmente und Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

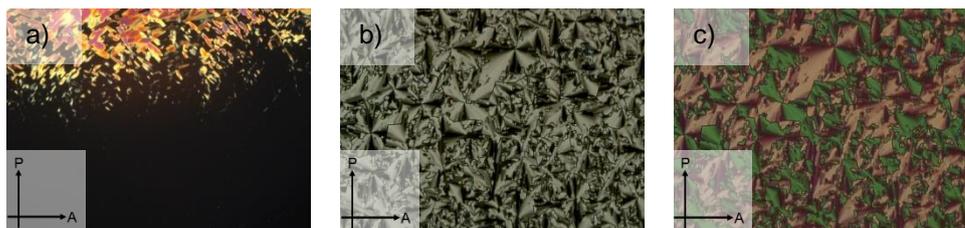
Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand wird für **E6** eine monotrope Phase beobachtet, welche über einen Temperaturbereich von 23 K stabil ist und sich durch eine Mosaiktextur auszeichnet (Abbildung 3.31a). Aufgrund des hohen Kristallisationsbestrebens von **E6** konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt keine röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt werden, weshalb diese Phase im Weiteren mit 3D bezeichnet wird. Jedoch kann eine Analogie zur Textur der Hochtemperaturphase von **E8** gefunden werden, welche sich lediglich im Grad der Doppelbrechung unterscheiden (Abbildung 3.31b). Anhand eines Kontaktpräparates kann die Ausbildung einer identischen Phase jedoch ausgeschlossen werden. Beim Abkühlen von **E8** kann ein LC-LC-Übergang beobachtet werden, welcher durch keinen DSC-Peak gekennzeichnet ist, da dieser sehr langsam verläuft. Ab 130 °C verändert sich die Textur zunehmend, in den mosaikartigen Domänen werden Streifen gebildet, welche ab 120 °C stärker werden (Abbildung 3.31c). Ab 120 °C bleibt die Textur bis zur Kristallisation bei 50 °C unverändert.



**Abbildung 3.31:**  $3D_{\text{Hex}}$ -Phasen von **E6** und **E8** a) Textur der 3D-Phase von **E6** bei  $T = 116\text{ °C}$ , b) Textur der hexagonalen  $p6/mmm$ -HT-Phase ( $3D_{\text{Hex}}^2$ ) von **E8** bei  $T = 141\text{ °C}$ , c) Textur der hexagonalen  $p6/mmm$ -TT-Phase ( $3D_{\text{Hex}}^1$ ) von **E8** bei  $T = 110\text{ °C}$ , d)  $q$ -Scan der  $3D_{\text{Hex}}^2$ -Phase von **E8** bei  $T = 130\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, e)  $q$ -Scan der  $3D_{\text{Hex}}^1$ -Phase von **E8** bei  $T = 110\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>.

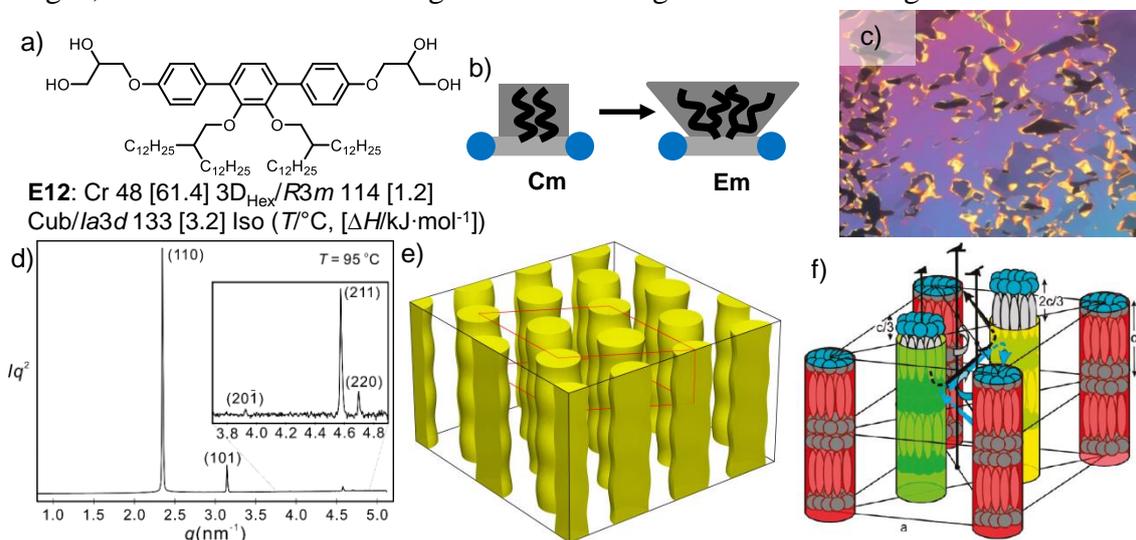
Röntgenographische Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung liefern das in Abbildung 3.31d dargestellte Diffraktogramm der HT-Phase von **E8**, welches zahlreiche Reflexe zeigt. Diese können einem dreidimensionalen Gitter mit  $p6/mmm$ -Symmetrie mit den Gitterparametern  $a = 6.08\text{ nm}$ , dem doppelten Schichtabstand der Lam/ $p2mm$ -Phasen der Verbindung **C18** (Tabelle 3.16), welche das gleiche laterale Kettenvolumen besitzt, und  $c = 20.48\text{ nm}$  ( $= 8L_{\text{mol}}$ ) zugeordnet werden. Für die TT-Phase wurden ebenfalls zahlreiche Reflexe beobachtet, welche erneut einem Gitter mit  $p6/mmm$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Die ermittelten Gitterparameter sind  $a = 6.03\text{ nm}$  und  $c = 5.08\text{ nm}$  ( $= 2L_{\text{mol}}$ ). Anhand der Gitterparameter kann die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle berechnet werden, welche sich zu 100 Molekülen für die TT-Phase, bzw. 400 Molekülen für die HT-Phase, ergeben. Da bisher keine Elektronendichtekarten für diese Phasen berechnet wurden, kann keine genaue Strukturzuordnung erfolgen, wodurch weitere Untersuchungen an dieser Stelle notwendig sind. Die beschriebenen Phasen werden vorläufig mit  $3D_{\text{Hex}}^1$  und  $3D_{\text{Hex}}^2$  bezeichnet. Die Verbindung **E10** bildet ebenfalls die beschriebene  $3D_{\text{Hex}}^2$ -Phase aus, was anhand eines Kontaktpräparates zwischen **E10** und **E8** belegt wurde. Die Gitterparameter konnten nicht bestimmt werden, da **E10** ein schlecht aufgelöstes Röntgendiffraktogramm zeigt.

Für das nächst höhere Homologe **E12** wird beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit erneut eine  $\text{Cub}/Ia3d$ -Phase ( $a_{\text{cub}} = 7.22\text{ nm}$ , Tabelle 3.23) ausgebildet, welche ab  $100\text{ °C}$  in eine doppelbrechende Phase übergeht (Abbildung 3.32a). Die beschriebene TT-Phase von **E12** kann auch für das nächste Homologe **E14** beobachtet werden.



**Abbildung 3.32:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren a) am Phasenübergang  $\text{Cub}_1 - 3D_{\text{Hex}}/R3m$  der Verbindung **E12** bei  $T = 100\text{ °C}$ , b) der  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ -Phase der Verbindung **E18** bei  $T = 100\text{ °C}$ , c) mit  $\lambda$ -Plättchen bei  $T = 100\text{ °C}$ .

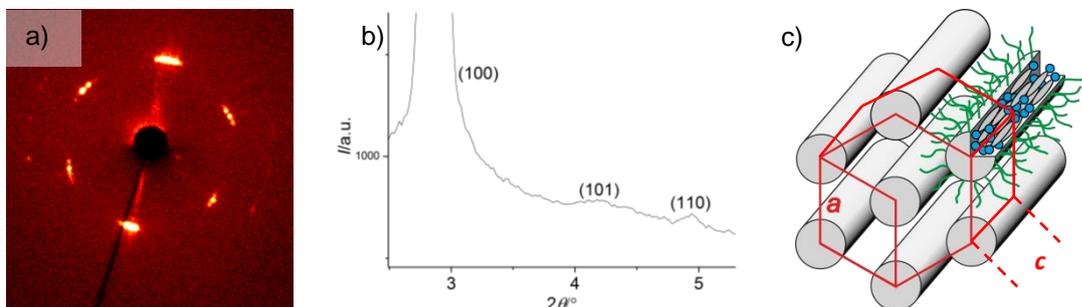
Die TT-Phase von **E12** und die LC-Phase von **E14** zeigen mosaikartige Texturen (Abbildung 3.33c). Röntgenbeugungsexperimente an **E12** zeigen fünf Reflexe, welche einem rhomboedrischen Gitter (**E12**:  $a = 5.34$  nm,  $c = 2.21$  nm, **E14**:  $a = 5.60$  nm,  $c = 2.22$  nm) mit  $R3m$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Der Gitterparameter  $c$  entspricht dabei  $L_{\text{mol}}$  ( $L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$  nm). Aus den fünf beobachteten Reflexen wurde eine ED-Karte berechnet (Abbildung 3.33e, nur hohe Elektronendichte ist dargestellt), welche eine säulenartige Anordnung der Moleküle innerhalb der Mesophase vermuten lässt<sup>[136]</sup>. Nach Zuordnung der Moleküle ergibt sich das in Abbildung 3.33f gezeigte Modell der  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase. Innerhalb der Phase bilden die Aromaten und die Glycerolgruppen Molekülbündel, welche parallel zur  $c$ -Achse liegen („rod bundle“-Phasen). Die Alkylketten füllen das Kontinuum zwischen diesen aus. Die Säulen, welche auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, zeigen entlang ihrer  $c$ -Achse eine Ondulation, welche auf die alternierenden Aromaten und Glycerolgruppen innerhalb der Molekülbündel (9 Moleküle, Tabelle 3.23) zurückzuführen ist. Die führt zu einem Versatz der Positionen der Säulen entlang  $c$ . Jede Einheitszelle wird aus drei Säulen gebildet, wobei jede Säule genau ein Segment enthält, welche entlang der  $c$ -Achse um 0 (rot),  $c/3$  (grün) oder  $2c/3$  (gelb) verschoben sind. Aus dem Gitterparameter  $a$  kann der Abstand benachbarter Kolonnen berechnet werden (**E12**:  $d_{\text{Col}} = 3.08$  nm, **E14**:  $d_{\text{Col}} = 3.23$  nm), welcher in etwa dem Schichtabstand der  $\text{Lam}/p2mm$ -Phasen der Verbindungreihe **Cm** (Tabelle 3.16) entspricht. Diese Phase wurde bisher nur einmal von PREHM für ein  $p$ -Terphenyl-Derivat mit zwei einfach verzweigten Ketten (ein Alkyl-Zweig, ein Semiperfluoralkyl-Zweig) an den beiden äußeren Benzolringen beschrieben<sup>[96]</sup>. Dort wurde die Segregation der  $R_{\text{F}}$ -Segmente von den Alkylsegmenten für die Ausbildung der  $R3m$ -Phase verantwortlich gemacht. Hier konnten wir zeigen, dass dies keine notwendige Voraussetzung für die Ausbildung dieser Phase ist.



**Abbildung 3.33:**  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase der Verbindung **E12** a) Struktur und Umwandlungstemperaturen, b) Volumenmodell der Verbindungen **Cm** und **Em**, c) Textur bei  $T = 90$  °C, d)  $q$ -Scan bei  $T = 95$  °C<sup>[136]</sup>, e) ED-Karte (Phasenkombination: 00000)<sup>[136]</sup>, dargestellt sind die Bereiche hoher Elektronendichte, in rot – Elementarzelle, f) Modellausschnitt der  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase, e) mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Referenz [96], Copyright [2011] American Chemical Society.

Anhand der beobachteten Texturen kann eine Phasenumwandlung ab der Verbindung **E16** angenommen werden, da die Mosaiktextur durch eine sphärolithische Textur ab **E16** ersetzt wird. Die LC-Phasen von **E16**, **E18**, **E20** und **E22** wurden ebenfalls mittels Röntgenbeugung untersucht, wobei das in Abbildung 3.34a dargestellte Röntgenbeugungsbild für die Verbindung **E16** erhalten wurde. Anhand des Beugungsbildes einer orientierten Probe sieht man,

dass in der ausgebildeten Phase eine hexagonale Symmetrie vorliegt. Die vorliegenden Reflexe können mit Hilfe eines dreidimensionalen hexagonalen Gitters mit den Gitterparameter  $a = 3.32$  nm und  $c = 2.78$  nm (**E16**),  $a = 3.43$  nm und  $c = 2.79$  nm (**E18**),  $a = 3.57$  nm und  $c = 2.91$  nm (**E20**) und  $a = 3.67$  nm und  $c = 2.76$  nm (**E22**) indiziert werden. Die Reflexe wurden den Miller'schen Indizes (100), (101) und (110) zugeordnet.



**Abbildung 3.34:**  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ -Phase von **Em** ( $m = 16 - 22$ ) a) Röntgenbeugungsbild von **E16** bei  $T = 120$  °C, b)  $2\theta$ -Scan über den Kleinwinkelbereich von **E20** bei  $T = 100$  °C, c) Strukturmodell der „rod bundle“-Typ kolumnaren Phase, c) mit freundlicher Genehmigung übernommen und modifiziert aus Referenz [96], Copyright [2011] American Chemical Society.

Bei dieser Mesophase kann es sich entweder um eine  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase (analog zu den niedrigeren Homologen **E12** und **E14**) oder um eine „rod bundle“-Phase mit  $p6/mmm$ -Symmetrie handeln. Aufgrund der veränderten Textur und der von PREHM beschriebenen Umwandlung von  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ - zu  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ -Phasen bei Kettenverlängerung<sup>[96]</sup> wird darauf geschlossen, dass ein anderer Typ von hexagonalen „rod bundle“-Phasen ausgebildet wird (Abbildung 3.34c). Die Indizierung als  $p6/mmm$ -Phase führt zu den in Tabelle 3.23 zusammengefassten Gitterparametern. Der Gitterparameter  $a$  nimmt mit steigender Kettenlänge zu und entspricht dem Abstand der Säulen. Der Gitterparameter  $c$  entspricht der Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  und nimmt mit steigender Kettenlänge ab, da weniger Moleküle pro Bündel organisiert sind und somit auch die Durchmesser der polaren Domänen der Glycerole kleiner werden (Tabelle 3.23). Innerhalb einer Elementarzelle ist ein Segment einer Kolumne organisiert, welches aus 11-10 Molekülen gebildet wird. Dies wurde bereits für die  $\text{Cub}/Ia3d$ -Phasen der Verbindungsreihe **Cm** gefunden und stimmt mit der von PREHM beschriebenen Phase überein<sup>[97]</sup>. Im Unterschied zur vorher beschriebenen  $3D_{\text{Hex}}/R3m$ -Phase zeigen die Säulen keinen Versatz zueinander, was im lateralen Alkylkettenvolumen begründet liegen muss. Ist eine kürzere Alkylkette substituiert, ist das Alkylkettenvolumen nicht ausreichend um den Raum zwischen den Säulen effizient zu füllen, wodurch die Kolumnen teilweise zueinander verschoben sind. Dies geht mit der Verkleinerung des freien Volumens zwischen den Säulen einher. Ist das unpolare Kettenvolumen groß genug, sind die Säulen nicht mehr zueinander versetzt, was zum Übergang  $3D_{\text{Hex}}/R3m - 3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$  führt. Auf die Ausbildung der  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ -Phase ist jedoch nur anhand der Textur geschlossen worden, eine Bestätigung dieses Übergang durch XRD-Messungen mit Synchrotronstrahlung steht noch aus.

**Tabelle 3.23:** Strukturdaten der Mesophasen der Reihe **Em**.

Verb.	Phase	$a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>E8</b>	$3D_{\text{Hex}}^1$	6.03, 5.08	1.43	159.97	99.56	
<b>E8</b>	$3D_{\text{Hex}}^2$	6.08, 20.48	1.43	655.64	408.06	
<b>E12</b>	<i>Cub/1a3d</i>	7.22	1.83	376.37	183.04	7.6
<b>E12</b>	$3D_{\text{Hex}}/R3m$	5.34, 2.21	1.83	54.58	26.54	8.8
<b>E14</b>	$3D_{\text{Hex}}/R3m$	5.60, 2.22	2.03	60.29	26.43	8.8
<b>E16</b>	$3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$	3.32, 2.78	2.23	26.54	10.59	10.6
<b>E18</b>	$3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$	3.43, 2.79	2.43	28.43	10.41	10.4
<b>E20</b>	$3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$	3.57, 2.91	2.63	32.11	10.87	10.9
<b>E22</b>	$3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$	3.67, 2.76	2.83	32.19	10.12	10.1

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot c$  (für dreidimensional hexagonale Phasen),  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  (für kubische Phasen),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Bündel}} = \text{Anzahl Moleküle pro Molekülbündel}$ .

Die Polyphile **Em** zeigen einen stark divergierenden Verlauf des Kettenvolumens mit steigendem Abstand vom rigiden Segment (Abbildung 3.33b). Es konnte gezeigt werden, dass ein Übergang zwischen Wabenstrukturen und kolumnaren „rod bundle“ Phasen über eine *Cub/1a3d*-Phase mit steigendem Kettenvolumen stattfindet. Eine Wabenstruktur wird für das kurzkettenige Polyphil **E4** gebildet und geht bei Kettenverlängerung in komplexe noch nicht aufgeklärte dreidimensional hexagonale Strukturen über. Die Ausbildung einer zeolithähnlichen Phase, wie für **A10** und **C10** gefunden wird, konnte für die Verbindung **E4** mit annähernd gleichem Kettenvolumen nicht beobachtet werden. Dies liegt zum einen an dem großen lateralen Kettenvolumen bei kurzer effektiver Kettenlänge und an den veränderten Kolumnenwandstrukturen (für **C10** und **A10**: 1.8 Moleküle, für **E4**: 1.1 Moleküle). Bei weiterer Kettenverlängerung wird eine *Cub/1a3d*-Phase beobachtet, die lediglich als HT-Phase von **E12** gefunden wird. Längere Ketten ( $n = 12 - 22$ ) zeigen hexagonal kolumnare 3D-Phasen ( $3D_{\text{Hex}}/R3m$ ,  $3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$ ), in denen die Aromaten parallel zur  $c$ -Achse orientiert sind.

### 3.3.4 $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit doppelt verzweigten Ketten

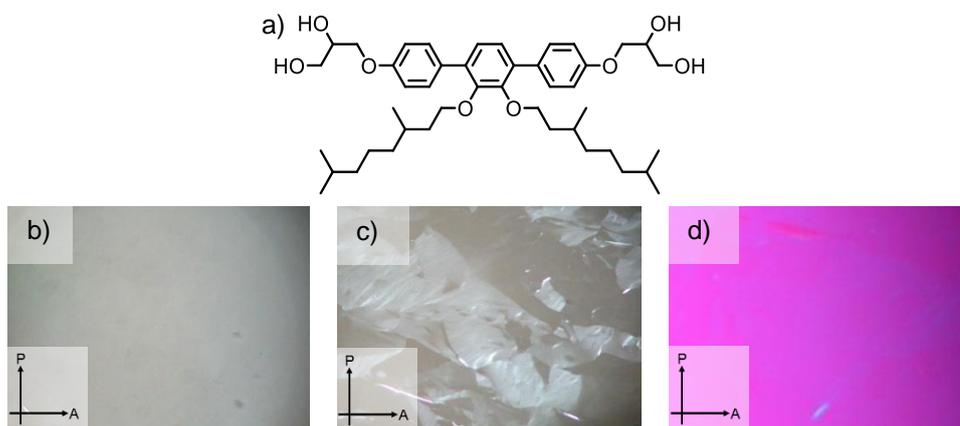
Um den Einfluss einer Kettenverzweigung auf die flüssigkristallinen Eigenschaften weiter zu untersuchen, wurden die Verbindungen **CCit** mit zwei verzweigten 3,7-Dimethyloctan-Ketten, **BAd**, mit zwei Adamantylethyl-Substituenten, und **E2/2<sub>h</sub>**, mit einer doppelt verzweigten Kette, synthetisiert. Das laterale Kettenvolumen bleibt für die Verbindungen **C10**, **CCit**, **CAd** und **E2/2<sub>h</sub>** annähernd konstant, jedoch ändert sich sowohl die effektive Länge als auch die laterale Ausdehnung der Kette. In Tabelle 3.24 sind die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der synthetisierten Verbindungen zusammengefasst.

**Tabelle 3.24:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^{\text{a}}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\phi_{\text{R}}$ ) der Verbindungen **C10**, **CCit**, **CAd** und **E2/2<sub>h</sub>**.

Verb.	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\phi_{\text{R}}$
<b>C10</b>	Cr 114 [34.5] $\text{Col}_{\text{rec,z}}/c2mm$ 139 [5.8] Iso	15.31, 6.16 (130)	0.51
<b>CCit</b>	Cr 101 [26.7] $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ 140 [4.9] Iso	2.53 (120)	0.51
<b>CAd</b>	Cr 206 [36.6] Iso		0.55
<b>E2/2<sub>h</sub></b>	Cr 113 [7.3] Iso		0.59

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $\text{Col}_{\text{rec,z}}/c2mm$  – Zeolithphase s. Abbildung 3.26,  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$  - Viereckwabenstruktur s. Abbildung 3.6.

Es zeigt sich, dass die Methylsubstitution entlang der lateralen Kette von **CCit** keinen Einfluss auf die Mesophasenstabilität gegenüber der Verbindung **C10** hat ( $T_{cl}$  steigt um 1 K im Vergleich zu **C10**), jedoch wird der Mesophasenbereich aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes größer. Bei langsamem Abkühlen können nur vereinzelte schwach doppelbrechende Domänen beobachtet werden, was für eine uniaxiale Phase spricht und auf eine sehr gute homöotrope Orientierung hindeutet. Durch schnelles Abkühlen können auch doppelbrechende lancettenartige Domänen beobachtet werden (Abbildung 3.35).



**Abbildung 3.35:**  $Col_{squ}/p4mm$ -Phase der Verbindung **CCit** a) Strukturformel, b) Textur nach langsamem Abkühlen ( $T = 125\text{ °C}$ ), c) Textur nach schnellem Abkühlen ( $T = 130\text{ °C}$ ), d) Textur mit  $\lambda$ -Plättchen nach schnellem Abkühlen ( $T = 130\text{ °C}$ ).

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass **CCit**, analog zur nichtmethylierten Verbindung **C8**, eine  $Col_{squ}/p4mm$ -Phase mit Viereckwabenstruktur ausbildet. Der Gitterparameter beträgt  $a_{squ} = 2.53\text{ nm}$  ( $= L_{mol,max}$ , Tabelle 3.13). In Kontrast dazu wird von Verbindung **C10**, mit gleichem Kettenvolumen jedoch längerer Kette, eine Zeolith-Struktur gebildet. Somit kann auch hier ein direkter Zusammenhang zwischen Mesophasenstruktur und Kettenlänge bei gleichem Kettenvolumen ausgemacht werden.

Für **CAd** können keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden. Die Adamantylethylkette ist demnach zu steif um eine LC-Phase auszubilden. Die Verbindung **E2/2<sub>n</sub>** mit den am stärksten verzweigten lateralen Ketten zeigt ebenfalls keinen flüssigkristallinen Charakter.

### 3.4 Einführung von Fluor in die lateralen Ketten und das Aromatengerüst

Zum besseren Verständnis des komplexen Phasenverhaltens  $K$ - und  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile wurde der Effekt von Fluor auf die flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden lineare und verzweigte Semiperfluoralkylketten in die Mesogene eingeführt und eine Kernfluorierung am aromatischen Gerüst vorgenommen. Dadurch werden sowohl die sterischen und polaren als auch die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen im Vergleich zu den Alkylverbindungen geändert. Für Perfluoralkylketten ist bekannt, dass diese, bedingt durch den größeren van der Waals-Radius des Fluors, ein ca. 1.5-fach größeres Volumen ausfüllen als vergleichbare Alkylketten. Auch besitzen semiperfluorierte Ketten eine andere Konformation. Liegen Alkylketten bevorzugt in einer planaren zick-zack-Anordnung vor, wird von semiperfluorierten Ketten eine helikale Konformation bevorzugt<sup>[154]</sup>. Semiperfluorketten stabilisieren, aufgrund des höheren intramolekularen Polaritätskontrasts zu den aromatischen Segmenten und polaren Gruppen, smektische, kolumnare und kubische Phasen, während nemati-

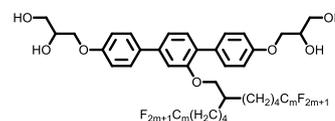
sche Phasen unterdrückt werden<sup>[37]</sup>. Die verschiedenen physikalischen und konformationellen Eigenschaften zwischen Alkylketten und semiperfluorierten Alkylketten führen zu einer Inkompatibilität beider Ketten, was zur Segregation dieser in verschiedene Domänen führt. Für amphiphile Moleküle wird der intramolekulare Polaritätskontrast durch Einführung einer Perfluorkette erhöht, wodurch die Nanophasensegregation begünstigt wird. Eine Erhöhung der Mesophasenstabilität kann durch den Einbau semiperfluorierter Ketten ebenfalls erzielt werden<sup>[155]</sup>.

Dieses Konzept soll nun auf die bisher untersuchten Systeme angewendet werden. Zunächst wird der Effekt einer einfach verzweigten perfluorierten Kette auf das Mesophasenverhalten von K-förmigen Bolapolyphilen (**B4Fm**) untersucht. Anschließend wird die verzweigte Kette durch zwei lineare Semiperfluoralkylketten verschiedener Längen ersetzt, wodurch  $\pi$ -förmige Bolapolyphile (**CnFm**) erhalten werden. Auch Kernfluorierungen an der Verbindung **C22** und der Reihe **Em** wurden durchgeführt, wodurch die Verbindungen **C22<sub>x</sub>F** und **Em<sub>3</sub>F** erhalten werden.

### 3.4.1 K-förmige Bolapolyphile mit einer verzweigten Semiperfluoralkylkette – **B4Fm**

Der Austausch einer verzweigten Alkylkette gegen eine verzweigte semiperfluorierte Alkylkette geht mit einem Anstieg der Mesophasenstabilität einher (Tabelle 3.25). So wird zum Beispiel für die Verbindung **A8** (Abbildung 1.10) ein Klärpunkt von 157 °C gemessen, während die korrespondierende Perfluorverbindung **B4F4** mit gleicher Kettenlänge einen Klärpunkt von 187 °C aufweist. Auch die Schmelzpunkte sind im Vergleich zu den analogen Alkylverbindungen **Am** erhöht. Mit steigender Kettenlänge werden für **B4Fm** kolumnare, kubische und lamellare Mesophasen gebildet.

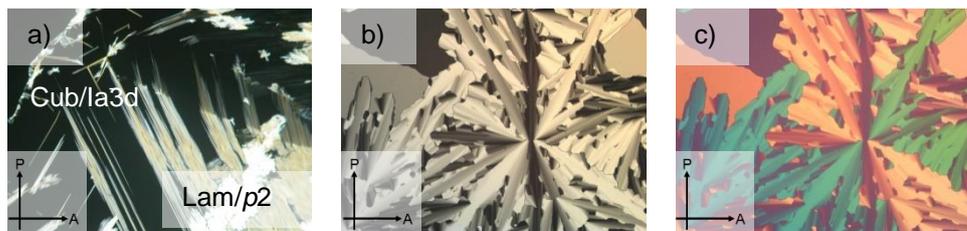
**Tabelle 3.25:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a,b,c/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **B4Fm**.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a,b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	Winkel $\gamma/^\circ$	$\varphi_R$
<b>B4F4</b> <sup>‡</sup>	4	Cr 159 [25.7] Cub <sup>1</sup> 185* Cub <sup>2</sup> 189 [2.1] Iso			0.52
<b>B4F6</b> <sup>‡</sup>	6	Cr 71 [5.6] Lam/ $p2$ 176 [5.1] Cub/ $1a3d$ 210 [3.5] Iso	2.21, 3.18 <sup>b</sup> (165) 7.66 <sup>c</sup> (190)	69.55	0.58
<b>B4F8</b> <sup>†</sup>	8	Cr 171 [4.0] Lam/ $p2$ 202 [7.8] Iso	2.14, 3.41 (180)	73.11	0.62

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven (10 K·min<sup>-1</sup>), <sup>b</sup>Gitterparameter der Lam-Phase, <sup>c</sup>Gitterparameter der Cub-Phase, \*Phasenübergang anhand von Röntgenmessungen bestimmt, <sup>†</sup>Werte der 1. Heizkurve (10 K·min<sup>-1</sup>), Cub<sup>1</sup>, Cub<sup>2</sup> – unbekannte kubische Phasen, Lam/ $p2$ - korrelierte Schichtstruktur mit schiefwinkligem  $p2$ -Gitter, <sup>‡</sup> - XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

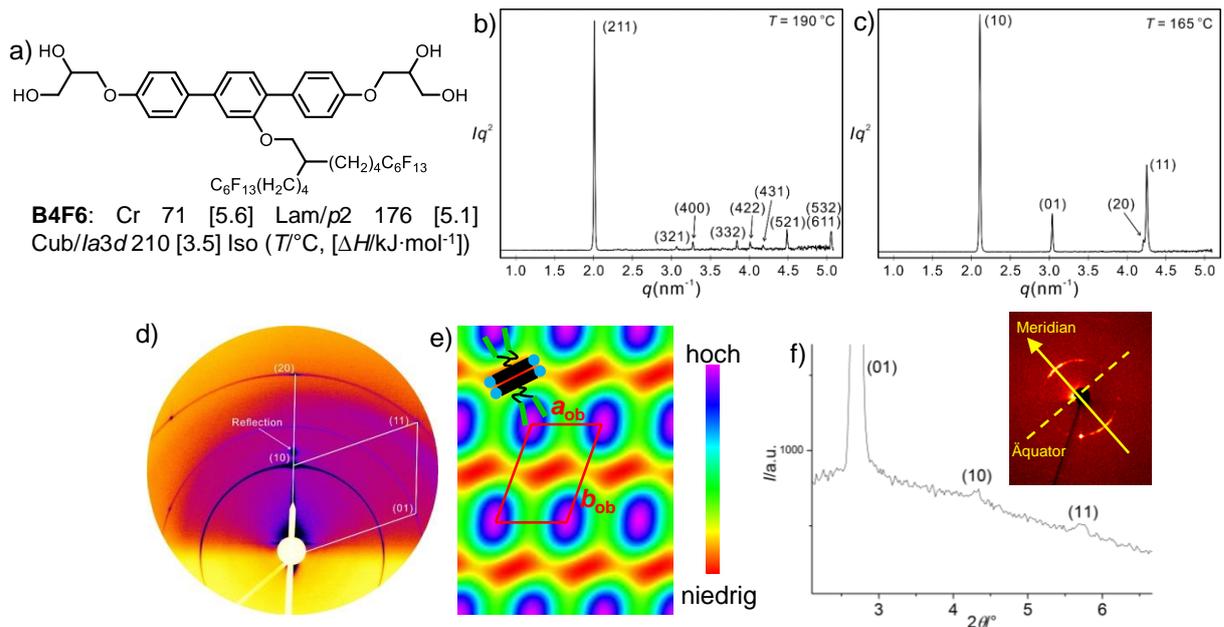
Die Verbindung **B4F4** zeigt nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine Zunahme der Viskosität, jedoch keine Doppelbrechung, was auf die Ausbildung einer kubischen Phase schließen lässt. Anhand röntgenographischer Untersuchungen ist bekannt, dass zwei verschiedene kubische Phasen ausgebildet werden, jedoch kann weder ein Umwandelungspeak im DSC noch eine sonstige Änderung der physikalischen Eigenschaften beobachtet werden, weshalb die Phasenübergangtemperatur durch Röntgenmessungen bestimmt wurde. Die HT-Phase von **B4F6** ist ebenfalls isotrop, jedoch tritt hier beim Kühlen ab 166 °C eine doppelbrechende LC-Phase mit unspezifischer Textur auf. Die Verbindung **B4F8** bildet ausschließlich eine doppelbrechende LC-Phase mit sphärolithischer Textur, die optisch negativ ist (Abbildung 3.36).



**Abbildung 3.36:** Texturen der Verbindungen **B4Fm** a) Phasenumwandlung zwischen der *Cub/Ia3d*- und *Lam/p2*-Phase der Verbindung **B4F6** bei  $T = 168\text{ °C}$ , b) *Lam/p2*-Phase von **B4F8** bei  $T = 160\text{ °C}$ , c) Textur der *Lam/p2*-Phase von **B4F8** mit  $\lambda$ -Plättchen bei  $T = 165\text{ °C}$ .

Für **B4F4** werden zwei verschiedene Mesophasen gefunden, wobei diese als *Cub/Ia3d*- und *Cub/Pm3n*-Phasen indiziert werden können. Hierbei handelt es sich lediglich um Vorschläge, da die Abweichungen der beobachteten  $d$ -Werte von den theoretischen  $d$ -Werten zu groß sind. Daher müssen weitere Untersuchungen erfolgen um die Struktur dieser beiden Phasen schlussendlich bestätigen zu können. Aus diesem Grund werden die Phasen mit  $\text{Cub}^1$  und  $\text{Cub}^2$  bezeichnet. Die Beobachtung von kubischen Phasen für diese Kettenlänge und dieses Kettenvolumen ist außergewöhnlich, da die isomere Alkylverbindung **A8** eine Viereckwabensstruktur zeigt. **A10**, welche ein ähnliches Kettenvolumen besitzt, zeigt eine kolumnare Phase mit Zeolithstruktur (Abbildung 1.10). Eine Semiperfluoralkylkette stabilisiert demnach kubische Phasen auch bei kurzen Kettenlängen.

Bei einer Kettenverlängerung des perfluorierten Teils wird Verbindung **B4F6** erhalten, welche ebenfalls zwei Mesophasen ausbildet. Das Diffraktogramm der HT-Phase (Abbildung 3.37b) kann einem *Cub/Ia3d*-Gitter mit dem Gitterparameter  $a_{\text{cub}} = 7.66\text{ nm}$  zugeordnet werden. Der Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten ( $d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}}/(2 \cdot \sqrt{2}) = 2.71\text{ nm}$ ) entspricht einer Moleküllänge, wie es auch für die *Cub/Ia3d*-Phasen der Verbindungsreihen **Bm/n** und **Cm** gefunden wurde (Tabelle 3.7, Tabelle 3.17). Die Alkylverbindung **A10** mit einer verzweigten Kette mit gleicher effektiver Kettenlänge zeigt eine rechtwinklige kolumnare Phase mit Zeolithstruktur, während **A14**, welche in etwa das identische Kettenvolumen besitzt, eine kubische Phase mit Doppelgyroidstruktur ausbildet, welche ebenfalls für **B4F6** gefunden wird.



**Abbildung 3.37:** Verbindung **B4F6** a) Strukturformel und Mesophasensequenz, b)  $q$ -Scan der Cub/*la*3*d*-Phase bei  $T = 190\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, c-f) Lam/*p*2-Phase, c)  $q$ -Scan bei  $T = 165\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, d) GISAXS-Streubild an einer teilorientierten Probe bei  $T = 120\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, e) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $0\pi\pi\pi$ ) mit eingezeichneten Mesogenen, f)  $2\theta$ -Scan des Kleinwinkelbereichs von **B4F8** mit Röntgenbeugungsbild bei  $T = 180\text{ °C}$ .

Die doppelbrechende TT-Phase der Verbindung **B4F6** wird beim Kühlen ab  $166\text{ °C}$  ausgebildet und zeigt in röntgenographischen Untersuchungen (Abbildung 3.37c,d) vier Reflexe im Kleinwinkelbereich, welche als (10)-, (01)-, (20)- und (11)-Reflex eines schiefwinkligen Gitters mit  $p2$ -Symmetrie indiziert werden können. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{ob}} = 2.21\text{ nm}$  ( $= L_{\text{mol}}$ ) und  $b_{\text{ob}} = 3.18\text{ nm}$  bestimmt werden. Die  $a$ - und  $b$ -Achse liegen in einem Winkel von  $\gamma = 69.55^\circ$  zueinander. Der WW-Bereich ist diffus und zeigt ein Maximum bei  $d = 0.53\text{ nm}$ , was dem Abstand der Semiperfluorketten entspricht. Für die  $p2$ -Phase ist entweder eine schichtartige oder eine bündelartige Organisation der Moleküle möglich. Entspricht die Anordnung einer Schichtstruktur, sollte sich eine optisch negative Doppelbrechung der Textur ergeben. Andererseits sollte  $\Delta n$  für eine bündelartige Organisation positiv sein und die Textur mosaikartige Domänen aufweisen. Abbildung 3.36c zeigt ein negatives  $\Delta n$ , weshalb die Schichtstruktur als mögliche Organisationsform angenommen wird. Die Phase wird im weiteren Verlauf als Lam/ $p2$ -Phase bezeichnet. Abbildung 3.37e zeigt die Elektronendichtekarte dieser LC-Phase. Es ist zu beachten, dass die Perfluoralkylketten die höchste Elektronendichte im Molekül aufweisen (violett), während für die Alkylspacer (grün), die Glycerolgruppen (gelb) und Aromaten (rot) nun mittlere und niedrige Elektronendichten gefunden werden (Abbildung 3.37e). Die Molekülorganisation ist analog zu bereits gefundenen Lam/ $p2mm$ -Phasen (Abschnitt 3.2.6). Die Verbindung **B4F8** bildet ebenfalls eine Lam/ $p2$ -Phase aus, wobei anhand des Röntgenbildes eine teilorientierten Probe ebenfalls auf eine Schichtstruktur geschlossen werden kann (Abbildung 3.37f). Das Streumaximum des (10)-Kleinwinkelreflexes liegt entlang des Meridians, wie es für lamellare Phasen charakteristisch ist<sup>[73]</sup>. Eine vergleichbare Verbindung mit ähnlicher Alkylkettenlänge wie **B4F8** ist die Verbindung **A12** (Abbildung 1.10), welche eine Col<sub>rec,z</sub>/ $c2mm$ -Phase mit Zeolithstruktur und eine Cub/*la*3*d*-Phase ausbildet. Keine dieser Phasen kann hier beobachtet werden, da das Volumen der fluorierten Kette offensichtlich zu groß für die Bildung dieser Strukturen ist. Eine nicht-

fluorierte Verbindung mit annähernd gleichem Kettenvolumen ist **A16**, welche eine kubische HT-Phase und eine korrelierte Schichtstruktur als TT-Phase ausbildet. Hier ist eine Analogie zu **B4F8** zu sehen, zwar wird keine kubische Phase beobachtet, aber auch für **B4F8** wird eine korrelierte Schichtstruktur gefunden. Das  $p2mm$ -Gitter wird durch die Perfluorsegmente offensichtlich verzerrt, wodurch ein schiefwinkliges  $p2$ -Gitter erhalten wird. Eine Substitution der Alkylketten durch semiperfluorierte Alkylketten resultiert demnach in der Stabilisation von Schichtstrukturen und Unterdrückung von kubischen Phasen für große Kettenlängen.

Für die Verbindungen **B4Fm** mit Semiperfluoralkylketten ist die Höhe der hypothetischen Elementarzelle ebenfalls  $d = 0.45 - 0.46$  nm. Zwar ist das Maximum der diffusen Streuung bei  $d = 0.53$  nm zu finden, dies beschreibt jedoch lediglich den Abstand der Semiperfluorketten. Der Abstand der  $p$ -Terphenyl-Segmente entspricht dem der entsprechenden Alkylverbindungen. Demnach wird eine Elementarzelle der Lam/ $p2mm$ -Phase von ca. 2.4 Molekülen gebildet (Tabelle 3.26). Für die Verbindung **A14**, welche ebenfalls die beschriebene korrelierte Schichtstruktur ausbildet und annähernd das gleiche laterale Kettenvolumen wie **B4F6** besitzt, werden ca. 1.9 Moleküle pro Elementarzelle gefunden. Der Ersatz einer Alkylkette durch eine semiperfluorierte Kette gleichen Volumens resultiert demzufolge in einer Erhöhung der Wanddicke. Eine Stabilisierung der gebildeten Mesophasenstruktur erfolgt durch den erhöhten intramolekularen Polaritätskontrast, welcher zu einer besseren Segregation der einzelnen Molekülteile führt.

**Tabelle 3.26:** Strukturelle Daten der Cub/ $Ia3d$  und der Lam-Phasen der Verbindungen **B4F6**, **B4F8**, **A14** und **A16**.

Verb.	Phase	$a, b/nm$ ( $\gamma/^\circ$ )	$V_{mol}/nm^3$	$V_{Zelle}/nm^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Bündel}/n_{Wand}$
<b>B4F6</b>	Cub/ $Ia3d$	7.66	1.23	449.46	325.21	13.55
<b>B4F6</b>	Lam/ $p2$	2.21, 3.18 (69.55)	1.23	2.96	2.14	2.14
<b>B4F8</b>	Lam/ $p2$	2.14, 3.41 (73.11)	1.38	3.14	2.03	2.03
<b>A14</b>	Lam/ $p2mm$	2.05, 2.92	1.28	2.69	1.87	1.87
<b>A16</b>	Lam/ $p2mm$	2.06, 3.03	1.37	2.81	1.82	1.82

$V_{mol}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{Zelle} = a \cdot b \cdot h$  für Lam/ $p2mm$ -Phase ( $h = 0.45$  nm, mittlerer Abstand der Terphenyl-Einheiten),  $V_{Zelle} = a_{cub}^3$  für kubische Phasen,  $V_{Zelle} = a \cdot b \cdot \sin(\gamma) \cdot h$  für Lam/ $p2$ -Phase,  $n_{Zelle} = 0.89 \cdot (V_{Zelle}/V_{mol})$ .

Für **B4Fm** wird bei Verlängerung der Perfluorkette eine Umwandlung von kubischen zu schiefwinkligen lamellaren Phasen beobachtet. Der Unterschied zu den Alkylverbindungen **Am** zeigt sich in der Stabilisation von Schichtstrukturen bei größeren Kettenvolumina. Während für **Am** bei großer Kettenlänge ( $m \geq 12$ ) kubische Phasen mit  $Ia3d$ - und  $Fd3m$ -Symmetrie auftreten, wird für **B4F8** eine Lam/ $p2$ -Phase gefunden. Auch werden für die Verbindungen **B4Fm** keine Waben- oder Zeolithstrukturen gebildet, wie es für die Alkylverbindungen **Am** üblich ist.

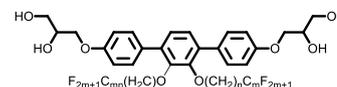
### 3.4.2 $\pi$ -förmige Bolopolyphile mit zwei linearen Semiperfluoralkylketten - CnFm

Der Effekt einer Kettenfluorierung soll an einem zweiten System untersucht werden. Dazu werden die zwei linearen Alkylketten von **Cm** durch zwei lineare Semiperfluoralkylketten ersetzt, wodurch die  $\pi$ -förmigen Bolopolyphile **CnFm** erhalten werden. In diesem Kapitel sollen ebenfalls Vergleiche zu analogen Alkylverbindungen (**Cm**, **Am**) gezogen und der Effekt der Kettenlänge und des Kettenvolumens diskutiert werden.

Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der Verbindungen **CnFm** sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst. Der Index  $n$  beschreibt die Länge des Alkylspacers und  $m$  kennzeich-

net die Anzahl der fluorierten Kohlenstoffatome. Auch hier werden, bedingt durch die Semi-perfluoralkylketten, höhere Schmelzpunkte und stabilere Mesophasen im Vergleich zu **Cm** gefunden. Bei Verlängerung des perfluorierten Anteils der Kette bei gleichbleibender Spacerlänge wird eine Zunahme der Mesophasenstabilität beobachtet. Wird jedoch der Alkylspacer verlängert und der perfluorierte Anteil konstant gehalten, findet eine Verringerung der Mesophasenstabilität statt, da der Fluorierungsgrad geringer wird.

**Tabelle 3.27:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^{\text{a}}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\phi_{\text{R}}$ ) der Verbindungen **CnFm**.



Verb.	$n$	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\phi_{\text{R}}$
<b>C4F4</b>	4	4	Cr 161 [24.8] Col <sub>squ</sub> /p4mm 167 [6.7] Iso		0.51
<b>C4F6</b> ‡	4	6	Cr 128 [18.9] Lam/c2mm 168 [5.0] Cub/1a3d 184 [2.8] Iso	2.18, 5.54 <sup>b</sup> (155) 7.49 <sup>c</sup> (175)	0.57
<b>C6F4</b> ‡	6	4	Cr 90 [5.5] Col <sub>rec,z</sub> /c2mm 150 [5.3] Iso	15.72, 6.20 (135)	0.55
<b>C6F10</b>	6	10	Cr 153 [38.9] Lam 185 [5.1] Cub <sup>3</sup> 197 [3.0] Iso		

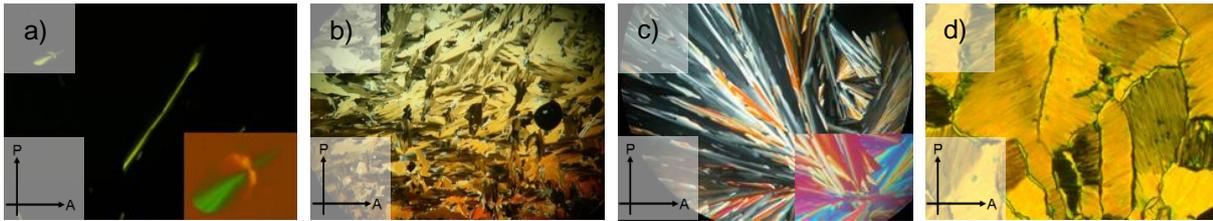
<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), <sup>b</sup>Werte der Lam-Phase, <sup>c</sup>Werte der Cub-Phase, Col<sub>squ</sub>/p4mm - Viereckwabenstruktur, Lam/c2mm – korrelierte Schichtstruktur mit c2mm-Gitter, Cub/1a3d- kubische Phase mit Doppelgyroidstruktur, Col<sub>rec,z</sub>/c2mm – Zeolithphase s. Abbildung 3.26, Cub<sup>3</sup> – unbekannte kubische Phase, Lam – lamellare Phase unbekannter Struktur, ‡ - XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

Für **C4F4**, welche die kürzeste Kette innerhalb der Reihe besitzt, wird nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine Textur mit großen homöotropen optisch isotropen Bereichen und lancettenförmigen Domänen beobachtet. Die doppelbrechenden Domänen weisen eine negative Doppelbrechung auf (Abbildung 3.38a). Die isomere Alkylverbindung **C8** zeigt eine Viereckwabenstruktur (Abbildung 3.25), weshalb zunächst davon ausgegangen wird, dass auch **C4F4** eine solche Phase bildet, was mit der beobachteten Textur im Einklang steht. Allerdings sind in den durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen keine BRAGG-Reflexe zu erkennen, weshalb weitere Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung erforderlich sind um eine eindeutige Phasenzuordnung vornehmen zu können.

Die Verbindung **C4F6** zeigt einen starken Viskositätsanstieg am Phasenübergangspunkt von der isotropen Flüssigkeit zur ebenfalls isotropen Mesophase. Ein DSC-Peak tritt bei  $162 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, wobei die isotrope LC-Phase durch eine doppelbrechende ersetzt wird, welche mosaikförmige und sphärolithische Domänen aufweist (Abbildung 3.38b). Die Domänengrenzen sind gebrochen, wie es häufig für rechtwinklig kolumnare Phasen beobachtet wird.

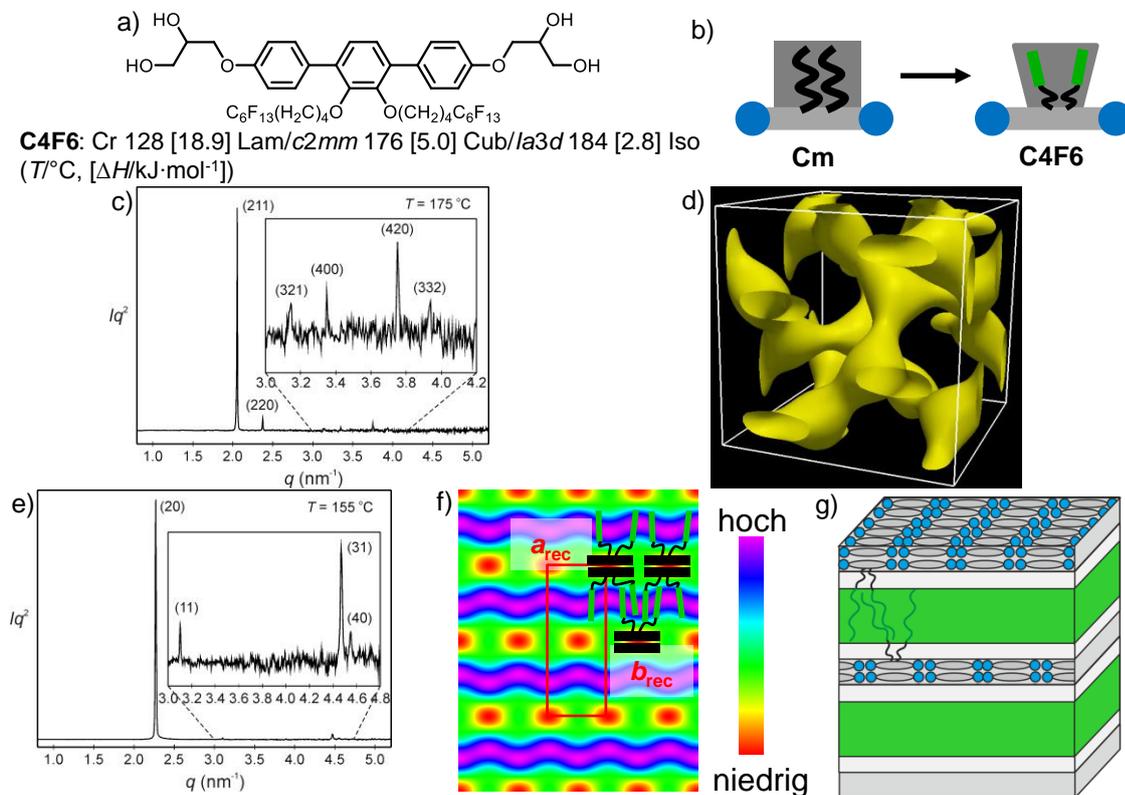
Für **C6F4** mit verlängertem Alkylspacer und verkürztem Perfluorsegment bei gleicher Gesamtkettenlänge wie **C4F6** wird eine sphärolithische Textur beobachtet, die aus sehr großen sphärolithischen Domänen besteht (Abbildung 3.38c). Homöotrop orientierte Bereiche sind für diese Phase nicht zu finden, was auf die Biaxialität dieser Mesophase hindeutet. Die Textur ähnelt der Zeolith-Phase von **C10** und **C12** (Abbildung 3.26).

Für das höchste hier synthetisierte Homologe **C6F10** kann bei hohen Temperaturen eine isotrope sehr viskose Phase beobachtet werden, die im Kühlen ab  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  in eine doppelbrechende Phase übergeht, welche sich durch mosaikförmige Domänen auszeichnet (Abbildung 3.38d). Die Viskosität ist im Vergleich zur Hochtemperaturphase verringert, was mit Hilfe einfacher mechanischer Scherexperimente nachgewiesen wurde.



**Abbildung 3.38:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindungsreihe **CnFm** a) Col<sub>squ</sub>-Phase von **C4F4** bei  $T = 160\text{ °C}$  und Aufnahme mit  $\lambda$ -Plättchen, b) Lam/ $c2mm$ -Phase von **C4F6** bei  $T = 150\text{ °C}$ , c) Col<sub>rec,Z</sub>/ $c2mm$ -Phase von **C6F4** bei  $T = 140\text{ °C}$  und Aufnahme mit  $\lambda$ -Plättchen, d) Lam-Phase von **C6F10** bei  $T = 175\text{ °C}$ .

Die Verbindung **C4F6** zeigt zwei verschiedene flüssigkristalline Phasen. Bei der HT-Phase handelt es sich um eine Cub/ $1a3d$ -Phase mit Doppelgyroidstruktur (Abbildung 3.39c,d), welche einen Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 7.49\text{ nm}$  aufweist. Dieser ist etwas kleiner als für die Alkylverbindungen **Cm** gefundenen Gitterparameter, was mit der kleineren Kettenlänge ( $\equiv$  **C10**) und dem geringeren Kettenvolumen ( $\equiv$  **C14**) zusammenhängt (**C16**:  $a_{\text{cub}} = 7.58\text{ nm}$ , **C18**:  $a_{\text{cub}} = 7.76\text{ nm}$ ). Auch hier entspricht  $d_{\text{Knoten}}$  einer Moleküllänge, d.h. dass ein Netzwerksegment jeweils aus einem Molekülbündel gebildet wird (Tabelle 3.28).



**Abbildung 3.39:** Verbindung **C4F6** a) Strukturformel und Mesophasensequenz, b) Modelle von **Cm** und **C4F6**, für **Cm** annähernd konstante Volumenverteilung der lateralen Kette, für **C4F6** divergierende Volumenverteilung der lateralen Kette mit steigendem Abstand vom rigiden Gerüst, c)  $q$ -Scan der Cub/ $1a3d$ -Phase bei  $T = 175\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, d) Elektronendichtekarte der Cub/ $1a3d$ -Phase (Phasenkombination:  $00\pi\pi0$ )<sup>[136]</sup>, gelb – Doppelgyroid-Struktur, in der die rigiden Segmente und Glycerolgruppen lokalisiert sind, e)  $q$ -Scan der Lam/ $c2mm$ -Phase bei  $T = 155\text{ °C}$ <sup>[136]</sup>, f) Elektronendichtekarte der Lam/ $c2mm$ -Phase (Phasenkombination:  $\pi\pi0$ ) mit eingezeichneten Mesogenen und Elementarzelle, g) dreidimensionaler Strukturanschnitt.

Das Diffraktogramm der TT-Phase von **C4F6** zeigt vier Reflexe, die als (20), (11), (31) und (40)-Reflexe eines rechtwinkligen Gitters mit den Gitterparametern  $a_{\text{rec}} = 2.18\text{ nm}$  ( $= L_{\text{mol,min}}$ ) und  $b_{\text{rec}} = 5.54\text{ nm}$  ( $> 2 L_{\text{mol}}$ ) indiziert werden können. Die Symmetrie des Gitters ist  $c2mm$ , da die Reflexbedingung  $h + k = 2n$  gilt. Die Elektronendichtekarte, welche aus den vier beo-

bachteten Reflexen berechnet wurde, zeigt eine Schichtstruktur, welche von alternierenden Bändern hoher (violett) und niedriger/mittlerer Elektronendichte (rot/grün) gebildet wird. Die ED-Karte der alkylsubstituierten Verbindung **C6** mit Brenzcatechin-basiertem *p*-Terphenyl-Gerüst (Abbildung 3.25d) zeigt eine höhere Elektronendichte der Glycerolgruppen als für das rigide Segment. Übertragen auf die perfluorierte Verbindung **C4F6** heißt dies, dass die Areale besonders niedriger Elektronendichte, hier rot, durch die aromatischen Segmente gefüllt werden, welche die Glycerolgruppen (mittlere Elektronendichte, grün) miteinander verbinden. Die hohen ED-Dichten (violett) werden von den elektronenreichen perfluorierten Segmenten gebildet. In den Bereichen mittlerer ED (grün) müssen zudem die Alkylspacer teilweise gemischt mit den Perfluorketten vorliegen (Abbildung 3.39f). Innerhalb der lamellaren Phase sind benachbarte Schichten um eine halbe Moleküllänge gegeneinander verschoben, woraus eine Zentrierung des Gitters folgt. Da hier erneut eine korrelierte Schichtstruktur vorliegt, wird die Phase mit *Lam/c2mm* bezeichnet. Eine optimale Raumauffüllung der lamellaren Phase bei geringer Kettenlänge kann demnach nur erreicht werden, wenn benachbarte Schichten gegeneinander verschoben sind (*c2mm*-Gitter), wodurch der zu füllende Raum kleiner wird. Aus Berechnungen der strukturellen Parameter (Tabelle 3.28) folgt, dass vier Moleküle eine Einheitszelle mit der hypothetischen Höhe  $h = 0.45$  nm bilden, d.h. dass innerhalb einer Schicht zwei Mesogene „Rücken an Rücken“ gepackt sein müssen, woraus eine Doppelwandstruktur resultiert (Abbildung 3.39g).

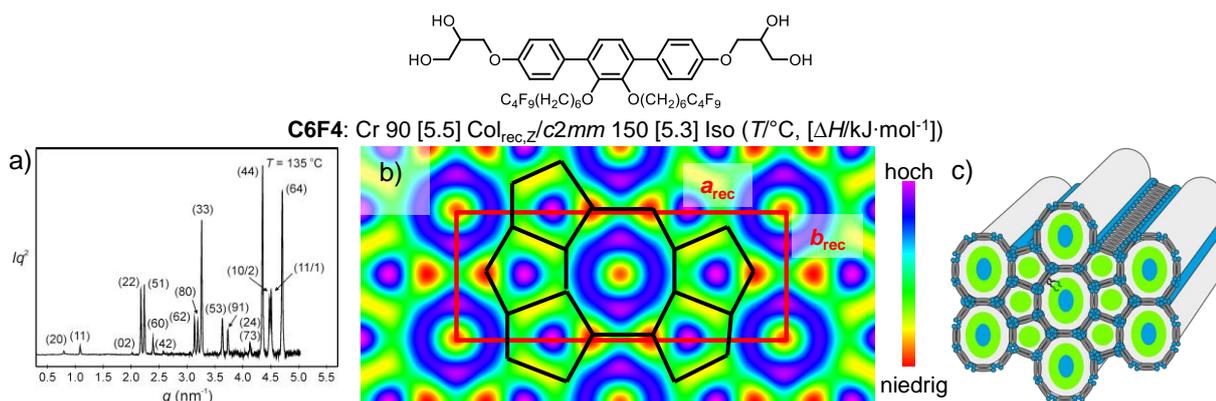
Ein Vergleich mit entsprechenden Alkylverbindungen **C10** und **C14** mit zwei linearen Ketten zeigt, dass das vergrößerte Volumen der lateralen Ketten bei annähernd gleicher Kettenlänge einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Mesophase hat. So wird für die Alkylverbindung **C10**, welche die gleiche Kettenlänge wie **C4F6** besitzt, eine rechtwinklig kolumnare Phase mit Zeolithstruktur gefunden, welche für **C4F6** jedoch nicht beobachtet werden kann. Für **C14**, welche annähernd das gleiche Kettenvolumen besitzt, wird eine Sechseckwabensstruktur beobachtet. Das Verhalten der Verbindung **C4F6** entspricht somit weder **C10** noch **C14**. Für die Verbindung **A14** mit einer verzweigten Kette (Abbildung 1.10) werden eine kubische Mesophase bei hoher Temperatur und eine lamellare Phase bei tiefer Temperatur gebildet, was dem Verhalten der hier beschriebenen Verbindung **C4F6** entspricht. Eine Erklärung für das Phasenverhalten von **C4F6** kann anhand der Volumenverteilung der lateralen Kette gegeben werden. Während für **Cm** eine annähernd konstante Verteilung mit steigendem Radius gefunden wird, zeigt dieses für  $\pi$ -förmige Bolapolyphile mit Semiperfluoralkylketten, bedingt durch das große Volumen des Perfluorsegments, einen divergierenden Verlauf (Abbildung 3.39b). Dies resultiert in einer Destabilisation von  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phasen und in der Stabilisierung von kubischen Phasen und Schichtstrukturen. Ein Vergleich der kubischen Gitterparameter von **A14** ( $a_{\text{cub}} = 7.79$  nm) und **C4F6** ( $a_{\text{cub}} = 7.49$  nm) zeigt, dass für **C4F6** ein kleinerer Gitterparameter gefunden wird (Tabelle 3.28), die Kettenlänge also auch einen Einfluss auf die Dimension des kubischen Gitters hat.

**Tabelle 3.28:** Strukturelle Daten der Lam/*c2mm*-Phase und der Cub/*Ia3d*-Phasen von **A14** und **C4F6**.

Verb.	Phase	<i>a, b/nm</i>	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}$	$n_{\text{Wand}}/n_{\text{Bündel}}$
<b>C4F6</b>	Lam/ <i>c2mm</i>	2.18, 5.54	1.19	5.33	3.99		2.00
<b>C4F6</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.49	1.19	420.19	314.26	2.65	13.10
<b>A14</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.70	1.28	456.53	317.43	2.72	13.23
<b>A14</b>	Lam/ <i>p2mm</i>	2.05, 2.92	1.28	2.69	1.87		1.87

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h$  (für rechteckig kolumnare Phasen,  $h = 0.45 - 0.46$  nm, mittlerer Abstand der Terphenylsegmente),  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  (für kubische Phasen),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}}$  – Abstand zwischen zwei Knotenpunkten,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle Netzwerk Bündel,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Mesogene pro Kolumnenwand.

Werden die Längen des Alkylspacers und der Perfluorkette invertiert wird Verbindung **C6F4** erhalten. Da es mit den zur Verfügung stehenden röntgenographischen Methoden nicht möglich war ein Beugungsbild zu erhalten, wurde die Probe mittels Synchrotronstrahlung untersucht (Abbildung 3.40). Dabei konnten eine Vielzahl an Reflexen beobachtet werden, welche mit Hilfe eines rechtwinkligen Gitters mit *c2mm*-Symmetrie indiziert werden konnten ( $a_{\text{rec}} = 15.72$  nm,  $b_{\text{rec}} = 6.20$  nm). Dies entspricht den Gitterparametern der Col<sub>rec,z</sub>/*c2mm*-Phase mit Zeolithstruktur der Alkylverbindung **C10** mit identischer Kettenlänge (Tabelle 3.29). Die rekonstruierte Elektronendichtekarte, welche aus den ersten fünf Reflexen generiert wurde, bestätigt diese Vermutung (Abbildung 3.40b, Struktur s. Abschnitt 3.2.3).



**Abbildung 3.40:** Col<sub>rec,z</sub>/*c2mm*-Phase der Verbindung **C6F4** a) Röntgendiffraktogramm bei  $T = 135$  °C<sup>[136]</sup>, b) berechnete Elektronendichtekarte (Phasenkombination: 00 $\pi\pi\pi$ ), c) dreidimensionaler Strukturausschnitt.

Die Bildung der Col<sub>rec,z</sub>/*c2mm*-Phase kann anhand der lateralen Kettenvolumina und Kettenlängen analoger Alkylverbindungen (**C10** und **C12**, s. Abschnitt 3.3.1) erklärt werden. Die effektive Kettenlänge entspricht der Verbindung **C10**, welche ebenfalls eine kolumnare Phase mit der beschriebenen Zeolithstruktur ausbildet. Das Kettenvolumen entspricht der Verbindung **C12**, auch diese Verbindung bildet die hier beschriebene Phase aus. Somit begünstigen sowohl das Kettenvolumen, als auch die Kettenlänge die zeolithähnliche kolumnare Phase. Ein Vergleich der strukturellen Parameter (Tabelle 3.29) zeigt, dass die Elementarzelle ( $h = 0.45$  nm) von **C6F4** ein ähnliches Volumen wie **C10** und **C12** aufweist. Die hypothetische Höhe der Elementarzelle beträgt auch hier  $h = 0.45$  nm, und es wird die gleich Kolumnenwandstruktur wie für **C10** und **C12** angenommen (1.8 Moleküle je Kolumnenwand). Ein Molekülbündel wird demnach für **C6F4** aus ca. 4 Molekülen gebildet, was in etwa dem Wert von **C12** entspricht.

**Tabelle 3.29:** Strukturelle Daten der  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phasen der Verbindungen **C6F4**, **C10** und **C12**.

Verb.	Phase	$a,b/nm$	$V_{mol}/nm^3$	$V_{Zelle}/nm^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Wand}$	$n_{Bündel}$
<b>C6F4</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.72, 6.20	1.15	43.86	33.94	1.80	3.86
<b>C10</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.31, 6.16	1.04	42.44	36.31	1.80	9.80
<b>C12</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.51, 6.14	1.14	43.80	34.19	1.80	4.50

$V_{mol}$  wurde mit dem Volumeninkrementensystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{Zelle} = a \cdot b \cdot h$  für rechtwinklig kolumnare Phasen ( $h = 0.45$  nm, mittlerer Abstand der *p*-Terphenyl-Segmente),  $n_{Zelle} = 0.89 \cdot (V_{Zelle}/V_{mol})$ ,  $n_{Wand}$  – Anzahl Mesogene pro Kolumnenwand,  $n_{Bündel}$  – Anzahl Mesogene pro Molekülbündel.

Die Phasenstrukturen der Verbindung **C6F10** konnten bisher nicht geklärt werden, da auch hier in röntgenographischen Untersuchungen keine Bragg-Reflexe beobachtet werden konnten. Ein weiteres Problem sind die hohen Umwandlungstemperaturen dieser Verbindung. Mit dem verwendeten Setup kann nur bis zu einer Temperatur von 180 °C gemessen werden, die HT-phase wird jedoch erst ab 185 °C ausgebildet. Anhand der Phasenmorphologien ähnlicher Alkylverbindungen könnte es sich bei der HT-Phase um eine kubische Phase mit „single diamond“-Struktur handeln, wie sie auch für **C20** und **C22** mit zwei linearen Ketten bzw. **A20** und **A22** mit einer verzweigten Kette gefunden wird. Aufgrund der Mosaiktextur und der geringen Viskosität sollte eine lamellare Phase ab 180 °C als TT-Phase ausgebildet werden, was in weiterführenden XRD-Untersuchungen bestätigt werden muss.

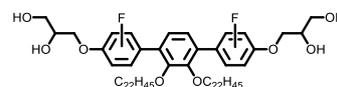
Eine Fluorierung der Ketten zeigt einen signifikanten Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften von **CnFm** im Vergleich zu den alkylierten Verbindungen **Cm**. Es werden stabilere Mesophasen gebildet, die Schmelzpunkte sind jedoch auch höher als für die vergleichbaren Alkylverbindungen **Cm**. Durch Verlängerung des perfluorierten Teils der Alkylkette konnte ein Übergang von Viereckwabenstrukturen zu kubischen Phasen und Schichtstrukturen beobachtet werden. Auch eine  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase mit Zeolithstruktur konnte gefunden werden. Das Mesophasenverhalten der Verbindungen **CnFm** ist analog zum Verhalten der Verbindungen **Am**, welche eine einfach verzweigte Kette besitzen. Durch den Einbau zweier linearer semiperfluorierter Ketten ist die Volumenverteilung mit zunehmendem Abstand vom rigiden Gerüst nicht mehr annähernd konstant, sondern zeigt einen eher divergierenden Verlauf wie es für die Verbindungen **Am** gefunden wird. In Abhängigkeit von der Anzahl der lateralen Ketten konnten ein Unterschied in den ausgebildeten Schichtstrukturen gefunden werden ( $Lam/p2$  für **B4Fm**,  $Lam/c2mm$  für **CnFm**). Die beiden Verbindungsreihen **B4Fm** und **CnFm** zeigen einen Unterschied in ihren selbstassemblierten Strukturen mit steigender Kettenlänge. Während für **B4Fm** lamellare Phasen bei großen Kettenlängen stabilisiert werden, bilden die Verbindungen **CnFm** bevorzugt kubische Phasen aus.

### **3.4.3 Kernfluorierungen an lateral substituierten Bolapolyphilen – C22<sub>x</sub>F und Em<sub>3</sub>F**

In diesem Abschnitt sollen nun Fluor-Atome in das rigide Grundgerüst eingeführt und die Auswirkungen auf das mesomorphe Phasenverhalten der Verbindungen **Cm** untersucht werden. Kernfluorierungen haben einen Einfluss auf das Mesophasenverhalten von X-förmigen Bolapolyphilen mit Oligophenylenthinyl-Kern (OPE) wie es bereits von M. POPPE beschrieben wurde<sup>[156]</sup>. So werden durch den Einbau von Fluor-Atomen kolumnare Dreieckwabenstrukturen destabilisiert und stattdessen  $Cub/Ia3d$ -Phasen stabilisiert. Weitere Untersuchungen an Molekülen mit OPE-Kern zeigen, dass eine Fluorsubstitution die Rotationsfreiheit der Mesogene um ihre Moleküllängsachse einschränkt, was sich im Auftreten einer zusätzlichen diffusen Streuung bei  $d = 0.33$  nm äußert (*face-to-face* WW,  $\pi$ -stacking)<sup>[85,87]</sup>.

Zur Untersuchung der Auswirkungen einer Kernfluorierung wurde ein Molekül mit sehr langen lateralen Alkylketten ( $n = 22$ ) gewählt, um den Einfluss dieser auf kubische Phasen zu untersuchen. Die äußeren Benzolringe des rigiden Kerns wurden schrittweise fluoriert. Ausgangspunkt war die Verbindung **C22** mit zwei linearen Ketten, welche in den Positionen 3 und 3'' (**C22<sub>3</sub>F**), 2 und 2'' (**C22<sub>2</sub>F**) und 3,3'', 5 und 5'' (**C22<sub>35</sub>F**) fluoriert wurde. Daraus resultiert eine Modifizierung des Terphenylgerüsts durch die Bildung von Akzeptor- (elektronenarmen) und Donoraromaten (elektronenreich, A-D-A-Konfiguration des rigiden Kerns). Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der Verbindungen **C22<sub>x</sub>F** sind in Tabelle 3.30 zusammengetragen. Einzig die Verbindung **C22<sub>3</sub>F** bildet weiterhin eine flüssigkristalline Phase aus, für die restlichen Verbindungen geht der LC-Charakter verloren. Im Vergleich zur unfluorierten Verbindung **C22** besitzt **C22<sub>3</sub>F** einen höheren Schmelz- und einen niedrigeren Klärpunkt, die Mesophasenstabilität wird durch eine Fluorierung der äußeren Ringe demnach verringert.

**Tabelle 3.30:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) der Verbindungen **C22<sub>x</sub>F**.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>C22</b>	22	Cr 99 [99.7] Cub/ <i>Fd3m</i> 150 [2.9] Iso	6.29
<b>C22<sub>3</sub>F</b>	22	Cr 111 [89.8] Cub/ <i>Fd3m</i> 137 [2.4] Iso	6.13
<b>C22<sub>2</sub>F</b>	22	Cr 88 [82.4] Iso	
<b>C22<sub>35</sub>F</b>	22	Cr 97 [91.8] Iso	

<sup>a</sup> Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), Cub/*Fd3m* – kubische Phase mit Diamantstruktur s. Abbildung 3.17.

**C22<sub>3</sub>F** bildet wie die unfluorierte Verbindung **C22** eine Cub/*Fd3m*-Phase aus. Der Gitterparameter beträgt  $a_{\text{cub}} = 6.13 \text{ nm}$  und ist etwas kleiner als der der unfluorierten Verbindung **C22** ( $a_{\text{cub}} = 6.29 \text{ nm}$ ). Im Weitwinkelbereich kann lediglich eine diffuse Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46 \text{ nm}$  gefunden werden, was gegen eine  $\pi$ -Wechselwirkung der Aromaten untereinander spricht.

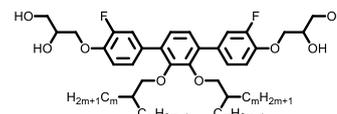
Vergleicht man die strukturellen Daten der kubischen Phasen so fällt auf, dass für das fluorierte Mesogen **C22<sub>3</sub>F** weniger Moleküle in einer Einheitszelle und somit weniger Moleküle in einem Molekülbündel organisiert sind, wodurch kleinere polare Sphäroide gebildet werden, was in einem kleineren Gitterparameter resultiert (Tabelle 3.31). Eine Erklärung hierfür ist, dass durch die Fluorsubstitution das Volumen des aromatischen Segments, welches zur effektiven Raumauffüllung beiträgt, größer wird, wodurch weniger Raum innerhalb der Einheitszelle zur Verfügung steht.

Tabelle 3.31: Strukturdaten der Mesophasen der Verbindungen **Em** und **Em<sub>3</sub>F**.

Verb.	Phase	<i>a,c/nm</i>	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>C22</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.29	1.64	248.86	135.05	2.72	8.5
<b>C22<sub>3</sub>F</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	6.13	1.65	230.35	124.25	2.65	7.8
<b>E4</b>	Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i>	2.44	1.03	2.68	2.31		1.1
<b>E4<sub>3</sub>F</b>	Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i>	2.43	1.04	2.66	2.27		1.1
<b>E12</b>	3D <sub>Hex</sub> / <i>R3m</i>	5.34, 2.21	1.83	54.58	26.54		8.8
<b>E12</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.22	1.83	376.37	183.04	2.55	7.6
<b>E12<sub>3</sub>F</b>	3D <sub>Hex</sub> / <i>R3m</i>	5.35, 2.19	1.84	54.58	26.40		8.8
<b>E12<sub>3</sub>F</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	7.06	1.84	351.90	170.21	2.50	7.1
<b>E16</b>	3D <sub>Hex,II</sub> / <i>p6/mmm</i>	3.32, 2.78	2.23	26.54	10.59		10.6
<b>E16<sub>3</sub>F</b>	3D <sub>Hex,II</sub> / <i>p6/mmm</i>	3.56, 2.78	2.24	30.51	12.12		12.1

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  für kubische Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = a^2 \cdot h$  für quadratisch kolumnare Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot c$  für dreidimensional hexagonale Phasen,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}} = (\sqrt{3} \cdot a_{\text{cub}})/4$  für Cub/*Fd3m*-Phasen,  $d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}}/(2 \cdot \sqrt{2})$  für Cub/*Ia3d*-Phasen,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle pro coaxialem Bündel.

Eine Fluorsubstitution am aromatischen Kern hat demzufolge keinen Einfluss auf den Phasentyp der Verbindung **C22**, da ebenfalls eine Cub/*Fd3m*-Phase ausgebildet wird und keine durch die Kernfluorierung induzierte  $\pi$ -Wechselwirkung nachweisbar ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Kettenstruktur variiert und der Effekt einer Fluorierung auf andere Phasenstrukturen untersucht. Dafür wurden die Terphenyl-Segmente der Verbindungsreihe **Em** mit zwei verzweigten Ketten fluoriert, da diese mit wachsender Kettenlänge eine Vielzahl verschiedener Mesophasen ausbilden. Es wurde nur eine Fluorierung in 3, 3'' Position durchgeführt, da, wie bereits aus Vorarbeiten ersichtlich, andere Substitutionsmuster oder höhere Fluoranteile zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften führen. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der erhaltenen Verbindungen **Em<sub>3</sub>F** sind in Tabelle 3.32 zusammengestellt und den nicht-fluorierten Verbindungen **Em** gegenübergestellt. Im Vergleich zu den unfluorierten Verbindungen **Em** zeigen **Em<sub>3</sub>F** verminderte Mesophasenstabilitäten und moderat erhöhte Schmelzpunkte.

Tabelle 3.32: Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Gitterparameter ( $a,c/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Em<sub>3</sub>F** und der korrespondierenden unfluorierten Verbindungen **Em**.

Verb.	<i>m</i>	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a,c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>E4</b>	4	Cr 112 [21.1] Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i> 143 [6.1] Iso	2.44 (130)
<b>E4<sub>3</sub>F</b>	4	Cr 82 [36.0] Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i> 120* Iso	2.43 (100)
<b>E6</b>	6	Cr 133 [29.8] (3D 120 [2.9]) Iso	
<b>E6<sub>3</sub>F</b>	6	Cr 91 [52.9] (3D 77 [1.3]) Iso	
<b>E10</b>	10	Cr 69 [40.0] 3D <sub>Hex</sub> <sup>2</sup> 130 [2.6] Iso	
<b>E10<sub>3</sub>F</b>	10	Cr 67 [49.0] 3D <sub>Hex</sub> <sup>2</sup> 105 [1.5] Iso	
<b>E12</b>	12	Cr 48 [61.4] 3D <sub>Hex</sub> / <i>R3m</i> 114 [1.2] Cub/ <i>Ia3d</i> 133 [3.2] Iso	7.22 (120) 5.34, 2.21 (95)
<b>E12<sub>3</sub>F</b>	12	Cr 50 [34.8] 3D <sub>Hex</sub> / <i>R3m</i> 85 [1.5] Cub/ <i>Ia3d</i> 115 [3.0] Iso	7.06 (90) 5.35, 2.19 (75)
<b>E16</b>	16	Cr 48 [76.8] 3D <sub>Hex,II</sub> / <i>p6/mmm</i> 135 [5.2] Iso	3.32, 2.78 (120)
<b>E16<sub>3</sub>F</b>	16	Cr 48 [83.2] 3D <sub>Hex,II</sub> / <i>p6/mmm</i> 107 [2.9] Iso	3.56, 2.78 (90)

<sup>a</sup> Werte der zweiten DSC-Heizkurven (10 K·min<sup>-1</sup>), \*Übergang mittels POM bestimmt, Phasenbezeichnungen s. Tabelle 3.21.

Die beschriebenen Verbindungen **Em<sub>3</sub>F** zeigen fast ausschließlich enantiotrope Phasen, lediglich **E6<sub>3</sub>F** zeigt eine monotrope flüssigkristalline Phase. Die periphere Substitution von Fluor zeigt ebenfalls keinen Einfluss auf die Phasenstrukturen von **Em** (Tabelle 3.31). Sie können

jedoch in Zukunft dazu dienen eine eindeutige Zuordnung der Phasen der rekonstruierten Elektronendichtekarten vorzunehmen (Phasenproblem). Da Fluor eine besonders hohe Elektronendichte besitzt, kann durch den Ersatz von H durch F überprüft werden, ob bei der gewählten Phasenkombination die korrekte Anordnung der Elektronendichteverteilung vorliegt. Schlussfolgernd bleibt festzuhalten, dass eine Kernfluorierung eines kurzen aromatischen Gerüsts (*p*-Terphenyl) keinen Einfluss auf die flüssigkristallinen Phasenstrukturen zeigt. Es werden identische Phasenstrukturen wie für die unfluorierten Analoga **C22** und **Fm** gebildet. Die Fluorierung zeigt jedoch einen Effekt auf die Umwandlungstemperaturen, so werden niedrigere Klärpunkte (Destabilisation der LC-Phasen) und höhere Schmelzpunkte gefunden (geringere LC-Phasenbreite). Für die *p*-Terphenyl-basierten Systeme können keine  $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen (*face-to-face* WW,  $\pi$ -stacking) beobachtet werden.

### **3.5 Variationen der rigiden Einheit $\pi$ -förmiger Bolapolyphile**

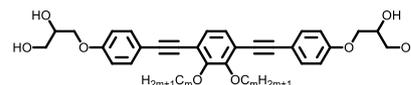
In den vorherigen Abschnitten wurde deutlich, dass Variationen des lateralen Substituenten sowohl in Art, Anzahl und chemischer Natur einen erheblichen Einfluss auf die Mesophasensequenzen K- und  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile hat. Aufbauend auf den vorherigen Erkenntnissen soll in diesem Kapitel der Einfluss des rigiden Strukturelements auf die flüssigkristallinen Eigenschaften  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile diskutiert werden. Dazu wurden zum einen 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Derivate („Bistolane“-Derivate, **Fm** und **Gm/n**) und zum anderen die Einführung einer Benzothiadiazol-Einheit (**Hm**) untersucht. Auch Mesogene, welche beide Elemente vereinen, wurden synthetisiert (Verbindungsreihe **Im**).

#### **3.5.1 $\pi$ -förmige Bistolane-Derivate mit zwei linearen Ketten – Fm**

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen einer longitudinalen Verlängerung des aromatischen Gerüsts auf die flüssigkristallinen Eigenschaften und die selbstassemblierten Strukturen beschrieben werden. Dafür wurden zwei Acetylen-Brücken zwischen die Benzolringe der *p*-Terphenyl-Verbindungen eingebaut, wodurch die „Bistolane“-Verbindungen **Fm** erhalten wurden. Diese besitzen analog zu den vorher betrachteten Verbindungen **Cm** (Abschnitt 3.31) zwei laterale lineare Alkylketten auf der gleichen Seite und terminal gebundene Glycerolgruppen. Die Moleküllänge steigt durch die Vergrößerung der rigiden Einheit auf  $L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1$  nm (Abbildung 3.41i,k), was etwa der 1.3-fachen Länge des *p*-Terphenylgerüsts entspricht. Das aromatische Segment ist nun nicht mehr verdrillt, wie es für *p*-Terphenyl-Verbindungen der Fall ist, sondern bevorzugt eine planare Anordnung. Bistolane mit terminalen flexiblen unpolaren Ketten bilden vorwiegend nematische Phasen und zeichnen sich durch eine hohe Doppelbrechung aus, welche sie attraktiv für Display-Anwendungen macht. Die Doppelbrechung wird vor allem durch die Länge des konjugierten Systems, die Molekülform und den Ordnungsparameter bestimmt. Ein Nachteil dieser Verbindungen stellen jedoch die hohen Klärpunkte dar, die durch Einführung von Substituenten in lateraler Position gesenkt werden können<sup>[157]</sup>.

Innerhalb der synthetisierten homologen Reihe **Fm** nimmt die Mesophasenstabilität zunächst von **F14** zu **F16** ab und wird anschließend mit steigender Kettenlänge größer. Der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie  $\Delta H_{\text{cr-LC}}$  steigen innerhalb der Reihe. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien sind in Tabelle 3.33 zusammengefasst.

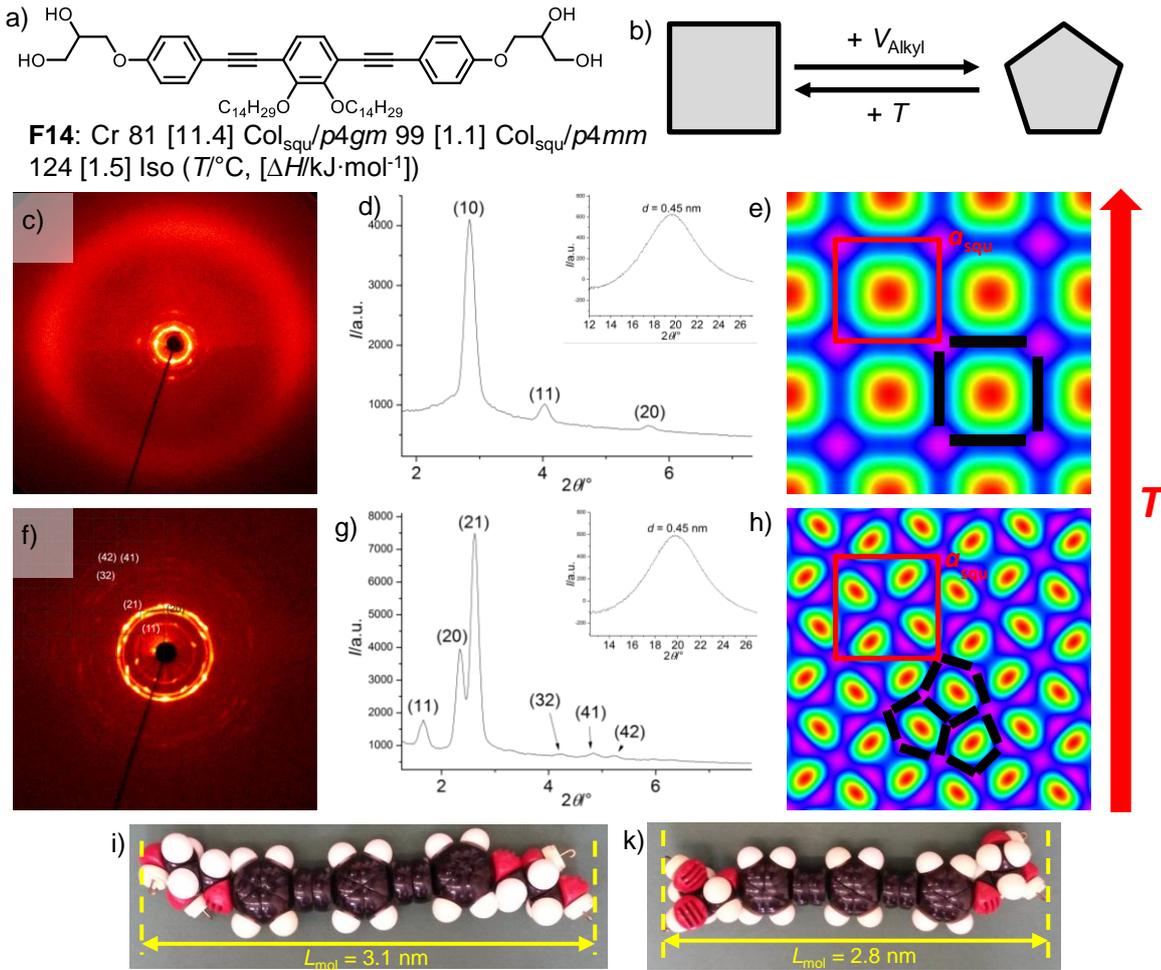
**Tabelle 3.33:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Fm**.



Verb.	$m$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$		Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
		[ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]			
<b>F14</b>	14	Cr 81 [11.4]	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 99 [1.1]	7.51 (80)	0.56
		[1.5] Iso	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ 124	3.11 (110)	
<b>F16</b>	16	Cr 92 [48.75]	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 107 [2.8]	7.53 (100)	0.59
<b>F18</b> <sup>‡</sup>	18	Cr 97 [68.2]	Cub/ $Pm3m$ 126 [0.8]	3.62 (110)	0.62
<b>F20</b> <sup>‡</sup>	20	Cr 98 [75.5]	Cub/ $Pm3m$ 134 [1.0]	3.62 (120)	0.64
<b>F22</b> <sup>‡</sup>	22	Cr 101 [84.8]	Cub/ $Ia3d$ 148 [1.5]	9.09 (120)	0.66

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), Phasenbezeichnungen analog Tabelle 3.2, Cub/ $Pm3m$  – kubische Phase mit primitivem Gitter, ‡ – Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung.

Bei der HT-Phase von **F14** handelt es sich um eine  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ -Phase mit Viereckwabenstruktur, welche eine regelmäßige Anordnung von Quadraten zeigt. Der Gitterparameter  $a_{\text{squ}}$  beträgt 3.11 nm und entspricht der maximalen Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  ( $L_{\text{mol, max}} = 3.1 \text{ nm}$ ). Beim Abkühlen kann eine Phasenumwandlung registriert werden, wobei eine quadratische Phase mit  $p4gm$ -Symmetrie ( $a_{\text{squ}} = 7.51 \text{ nm} = 2.5L_{\text{mol}}$ , Reflexbedingung  $h0 = 2n$ , Abbildung 3.41) ausgebildet wird. Für die  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phase sind aufgrund ihres Auftretens unterhalb einer Viereckwabenstruktur zwei verschiedene Wabenstrukturen möglich: zum einen können fünfeckige Zylinderquerschnitte gebildet werden<sup>[65,158]</sup>, zum anderen kann eine Kombination aus quadratischen und trigonalen Säulen vorliegen<sup>[159]</sup>. Da der Gitterparameter ca.  $2.5 L_{\text{mol}}$  entspricht muss es sich um eine Fünfeckwabenstruktur handeln, da der Gitterparameter für die entsprechende Dreieck-Viereck-Struktur ca.  $1.9 L_{\text{mol}}$  beträgt<sup>[158]</sup>. Die Fünfeckwabenstruktur wurde bereits für **B4/12** beobachtet und ist in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Die Umwandlung einer Viereck- in eine Fünfeckwabenstruktur bei Temperaturniedrigung ist höchstwahrscheinlich durch die Streckung der Ketten bedingt. So steigt der *all-trans*-Anteil der Alkylketten, wodurch effektiv längere Ketten resultieren, welche die Zentren von Fünfeckwaben erreichen. Mit Temperaturniedrigung kommt es demnach zur Expansion der Waben, wobei gleichzeitig dickere Wabenwände gebildet werden (Tabelle 3.34). Die Elementarzelle ( $h = 0.45 \text{ nm}$ ) der  $p4mm$ -HT-Phase wird von drei Molekülen gebildet, jede Wand ist demnach mit 1.5 Molekülen besetzt. Für die  $p4gm$ -TT-Phase bilden ca. 17.5 Moleküle eine Einheitszelle. Die Elementarzelle der Fünfeckwabenstruktur wird aus 10 Kolumnenwänden gebildet, woraus folgt, dass 1.7 Moleküle eine Kolumnenwand bilden. Die dickeren Wände vergrößern gleichzeitig die Anzahl der Alkylketten in den prismatischen Zellen und tragen somit zu einer besseren Raumauffüllung bei. Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung **F16** zeigen, dass ebenfalls eine  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phase mit Fünfeckwabenstruktur gebildet wird, deren Gitterparameter zu  $a_{\text{squ}} = 7.53 \text{ nm}$  bestimmt wurde und sich nur marginal von **F14** unterscheidet. Bei Volumenvergrößerung kann zwischen **F14** und **F16** ebenfalls ein Übergang zu Fünfeckwabenstrukturen beobachtet werden (Abbildung 3.41b), was durch die voluminöseren Alkylketten möglich ist. Im Vergleich zur  $p4gm$ -Phase von **F14** liegen für **F16** dünnere Kolumnenwände vor (Tabelle 3.34).



**Abbildung 3.41:** Verbindung **F14** a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen, b) Umwandlung von Viereck- zu Fünfeckwabenstrukturen durch Erhöhung des Kettenvolumens und durch Erniedrigung der Temperatur, wie es für die Reihe **Fm** gefunden wird, c-d) Col<sub>squ</sub>/p4mm-Phase c) Weitwinkelaufnahme bei  $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ , d)  $2\theta$ -Scans des Klein- und Weitwinkelbereichs bei  $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ , e) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi\pi 0$ , schwarze Balken – Aromaten der Mesogene, rot – Elementarzelle), f-h) Col<sub>squ</sub>/p4gm-Phase, f) Kleinwinkelbeugungsbild bei  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ , g)  $2\theta$ -Scans des Klein- und Weitwinkelbereichs bei  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ , h) Elektronendichtekarte (Phasenkombination:  $\pi 0 0 \pi$ , schwarze Balken – Aromaten der Mesogene, rot – Elementarzelle), i,k) CPK-Modelle des rigiden Gerüsts mit maximaler und minimaler Moleküllänge.

**Tabelle 3.34:** Strukturelle Daten der Mesophasen der Verbindungen **Fm**.

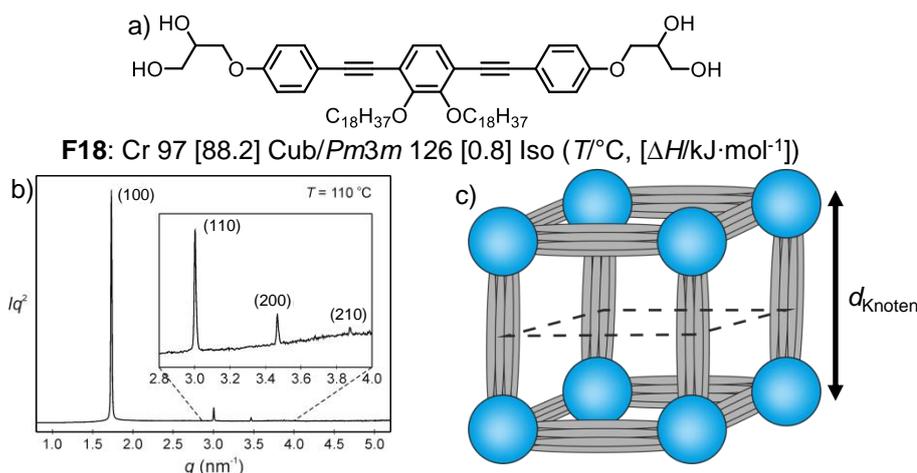
Verb.	Phase	$a/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}$	$n_{\text{Wand}}/n_{\text{Bündel}}$
<b>F14</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	3.11	1.30	4.35	2.99		1.50
<b>F14</b>	Col <sub>squ</sub> /p4gm	7.51	1.30	25.38	17.43		1.74
<b>F16</b>	Col <sub>squ</sub> /p4gm	7.53	1.40	25.52	16.28		1.63
<b>F18</b>	Cub/ $Pm\bar{3}m$	3.62	1.50	47.44	28.14	3.62	9.38
<b>F20</b>	Cub/ $Pm\bar{3}m$	3.62	1.60	47.44	26.39	3.62	8.80
<b>F22</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d$	8.98	1.70	724.15	379.11	3.17	15.80

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für Col<sub>squ</sub>-Phasen ( $h = 0.45 - 0.46\text{ nm}$ , mittlerer Abstand der Terphenyl-Einheiten und der Alkylketten),  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  für kubische Phasen,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

Bei weiterer Kettenverlängerung werden die Verbindungen **F18** und **F20** erhalten, welche eine optisch isotrope Phase zeigen. Das Röntgendiffraktogramm der der isotropen LC-Phase der Verbindung **F18** (Abbildung 3.42b) zeigt vier Reflexe, welche mit zwei verschiedenen kubischen Gittern indiziert werden können. Zum einen kann es sich bei der gesuchten Phase um eine Cub/ $Pm\bar{3}m$ -Phase handeln, zum anderen kann eine Indizierung als Cub/ $Im\bar{3}m$ -Phase erfolgen. Der Unterschied zwischen beiden Gittern ist die Innenzentrierung des  $Im\bar{3}m$ -Gitters

gegenüber dem  $Pm3m$ -Gitter. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{cub}} = 5.12 \text{ nm}$  ( $Im3m$ ,  $< 2L_{\text{mol}}$ ) und  $a_{\text{cub}} = 3.62 \text{ nm}$  ( $Pm3m$ ,  $> L_{\text{mol}}$ ) bestimmt werden. Da für die bisher beschriebenen Bolapolyphile kubische Netzwerkstrukturen ausgebildet wurden, wird dies auch für diese kubische Phase angenommen und mizellar kubische Phasen deshalb ausgeschlossen. Auf der Grundlage der  $Im3m$ -Indizierung sind zwei verschiedene Netzwerkorganisationen denkbar: zum einen können die Netzwerke auf den Kanten und im Zentrum des Kubus liegen, wodurch zwei interpenetrierende Netzwerke gebildet werden („plumbers nightmare“-Phase)<sup>[86,160]</sup>. Dies kann jedoch anhand des Gitterparameters ausgeschlossen werden, da dieser kleiner als der doppelten minimalen Moleküllänge ( $L_{\text{mol,min}} = 2.7 \text{ nm}$ ) ist (die Knoten mit sechsfacher Valenz der Glycerole sind voluminös und tragen zur Aufweitung von  $a_{\text{cub}}$  bei). Zum anderen können die hohen Elektronendichten der Glycerolgruppen auf den Ecken und im Zentrum des Würfels durch die Aromaten miteinander verbunden werden. Dies würde zu einer Koordinationszahl von 8 je Sphäroid führen. Die Raumdiagonale des Würfels ( $d_{\text{R}} = a_{\text{cub}} \cdot \sqrt{3}$ ) beträgt für die  $Cub/Im3m$ -Phase  $d = 8.89 \text{ nm}$ . Auch dies korrespondiert mit keinem Vielfachen von  $L_{\text{mol}}$ , weshalb diese Organisation ebenfalls als nicht wahrscheinlich anzusehen ist. Innerhalb der  $Cub/Pm3m$ -Phase (Abbildung 3.42) liegen die Mesogene ausschließlich auf den Kanten des Kubus. Die polaren sphärischen Mizellen besetzen die Ecken, zeigen eine Koordinationszahl von 6 und sind durch die Aromaten miteinander verbunden (Abbildung 3.42c). Die Kantenlänge ist durch den Gitterparameter  $a_{\text{cub}}$  gegeben, welcher größer als  $L_{\text{mol}}$  ist ( $a_{\text{cub}} = 3.62 \text{ nm}$ ,  $L_{\text{mol}} = 2.7 - 3.1 \text{ nm}$ ). Eine kubische Elementarzelle wird von drei Molekülbündeln gebildet, welche ca. 9 Moleküle pro Bündel beinhalten (Tabelle 3.34). Somit wird ein Knotenpunkt von ca. 56 Molekülen/Glycerolgruppen gebildet, wodurch relativ große Sphäroide gebildet werden, welche eine Erklärung für den großen Gitterparameter bieten. Die Flächendiagonale des Würfels ( $d_{\text{F}} = a_{\text{cub}} \cdot \sqrt{2}$ ) beträgt  $d_{\text{F}} = 5.12 \text{ nm}$  und beschreibt näherungsweise den Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Netzwerksegmenten, welcher von den Alkylketten überbrückt werden muss<sup>1</sup>. Die Länge der Alkylkette mit  $m = 18$  beträgt  $2.5 \text{ nm}$ , woraus unter Berücksichtigung der Dicke der Säulen ( $0.45 \text{ nm}$  pro Terphenyl, ergibt als Summe ca.  $3.0 \text{ nm}$  für die halbe Distanz) folgt, dass die Distanz zwischen den Netzwerksegmenten durch die flexiblen Ketten vollständig überbrückt werden kann. Die Struktur kann sowohl als eine bikontinuierliche Struktur (Netzwerke der Aromaten + Glycerole und Kontinuum der Alkylketten), als auch als eine mizellar kubische Phase (polare Glycerolsphären im Kontinuum der Kohlenwasserstoffsegmente) angesehen werden. Schlussfolgernd ist festzuhalten, dass die  $Cub/Pm3m$ -Phase (Abbildung 3.42c) eine mögliche Struktur für die hier beobachtete Phase ist und am besten mit den experimentell beobachteten Daten übereinstimmt. Das höhere Homologe **F20** bildet ebenfalls die beschriebene  $Cub/Pm3m$ -Phase mit einem Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 3.62 \text{ nm}$  aus. Die Struktur muss jedoch in weiterführenden XRD-Messungen bestätigt werden.

<sup>1</sup> Die Betrachtung der Flächendiagonale ist durch die Substitution der lateralen Kette am zentralen Benzolring notwendig, der Abstand, welcher überbrückt werden muss ist in Abbildung 3.41c durch gestrichelte Linien dargestellt, die Diagonale durch das gezeigte Rechteck entspricht der Flächendiagonalen.



**Abbildung 3.42:** Cub/*Pm3m*-Phase der Verbindung **F18** a) Strukturformel und Phasensequenz, b)  $q$ -Scan bei  $T = 110^\circ\text{C}$ <sup>[136]</sup>, c) dreidimensionaler Modellausschnitt.

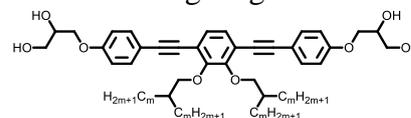
Für die Verbindung **F22** wird eine Cub/*Ia3d*-Phasen mit dem  $a_{\text{cub}} = 9.09$  nm (**F22**) beobachtet. Die Distanz zwischen zwei Knotenpunkten entspricht, wie bereits für **Cm** gefunden, einer maximalen Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  ( $L_{\text{mol,max}} = 3.1$  nm,  $d_{\text{Knoten}} = 3.07$  nm, Tabelle 3.34).

Mit steigender Kettenlänge findet innerhalb der Reihe **Fm** eine Umwandlung von quadratischen und pentagonalen Wabenstrukturen über Cub/*Pm3m*-Phasen zu einer Cub/*Ia3d*-Phase statt. Dabei muss eine Fragmentierung der polaren Säulen der kolumnaren Wabenstrukturen stattfinden, wobei sich die Fragmente in einer Cub/*Pm3m*-Phase anordnen. Die polaren Mizellen sind durch die Aromaten verknüpft, was zu würfelförmigen Aggregaten führt, welche von den Alkylketten gefüllt werden. Die kubischen Polyeder zeigen dabei eine hohe Analogie zur Viereckwabenstruktur, da innerhalb der dreidimensionalen Netzwerke weiterhin quadratische Waben gebildet werden. Diese Phase stellt eine neu kubische LC-Phase dar. Während für **Am** (Abbildung 1.10) und **Cm** (Abbildung 3.23) der Übergang von Phasen mit polygonaler Wabenstruktur zu kubischen Phasen mit der Ausbildung einer Zeolith-Zwischenphase und einer lamellaren Phase verbunden ist, findet dies für **Fm** über eine Fünfeckwabenstruktur und eine Cub/*Pm3m*-Phase statt. Für die Verbindungen **Cm** konnten keine Fünfeckwabenstrukturen gefunden werden, diese ist entweder durch die Zeolithphase oder durch eine hexagonale Wabenstruktur ersetzt (Abbildung 3.23). Innerhalb der Reihe **Fm** werden diese aber gebildet, da durch die longitudinale Verlängerung der Kolumnenwände die Waben vergrößert werden und somit mehr Raum innerhalb der Säulen zur Verfügung steht, wodurch die kleineren Fünfecke begünstigt werden. Die Ausbildung einer Cub/*Fd3m*-Phase bei großen Kettenlängen, wie für die Verbindungen **Cm** beobachtet, konnte für **Fm** nicht gezeigt werden. Eine mögliche Begründung kann in der geringeren Kettenlänge im Vergleich zur Länge des rigiden Gerüsts gesehen werden, für längere Alkylketten sollten demnach „single diamond“-Phasen beobachtet werden können.

### 3.5.2 $\pi$ -förmige Bistolanderivate mit zwei verzweigten Ketten – Gm/n

Eine weitere Erhöhung des lateralen Kettenvolumens ist unter Verwendung von zwei verzweigten Ketten möglich. Die erhaltenen Verbindungen **Gm/n** mit vier identischen Zweigen ( $m = n$ ) zeigen mesomorphes Verhalten, welches in Tabelle 3.35 zusammengetragen ist.

**Tabelle 3.35:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, c/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Gm/n**.



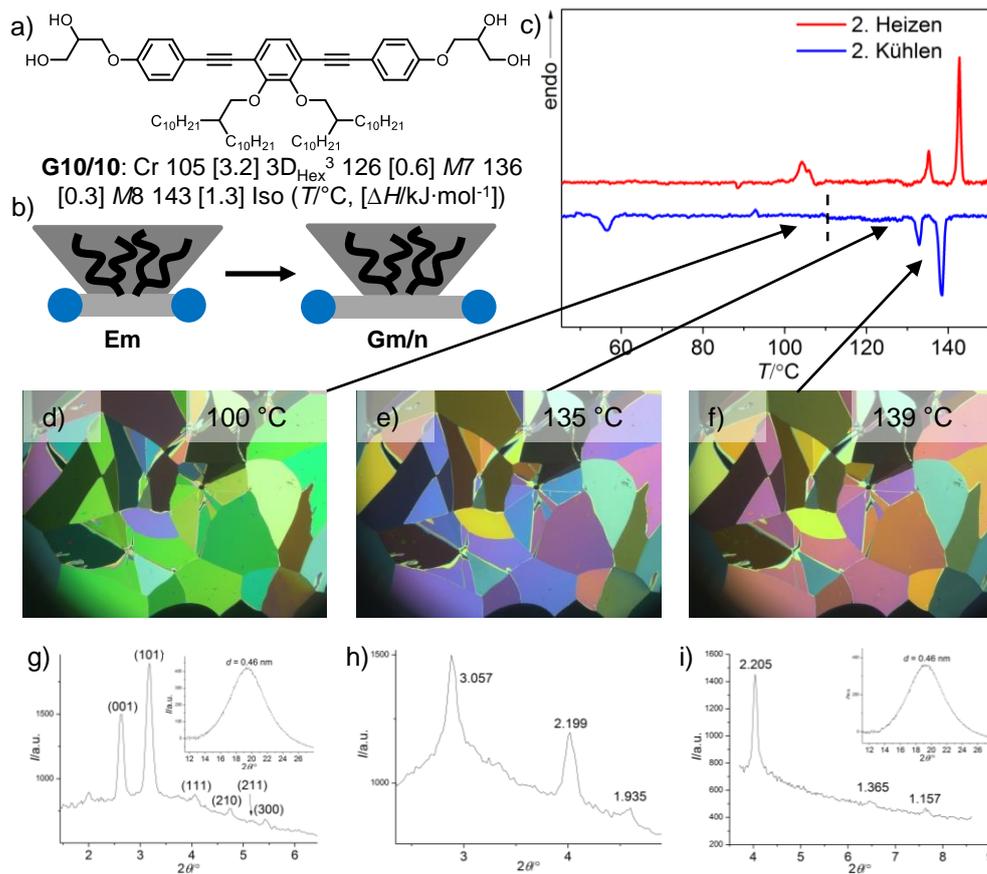
Verb.	m	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
<b>G10/10</b>	10	Cr 105 [3.2] $3D_{\text{Hex}}^3$ 126 [0.6] <i>M7</i> 136 [0.3] <i>M8</i> 143 [1.3] Iso	5.74, 3.36 (110)	0.66
<b>G12/12</b>	12	Cr 106 <i>M9</i> 139 $3D_{\text{Hex},l}/p6/mmm$ 155 Iso	3.53, 3.11 (150)	0.70
<b>G14/14</b>	14	Cr 39 <i>M9</i> 154 Iso		0.73
<b>G16/16</b>	16	Cr 51 <i>M9</i> 145 Iso		0.75
<b>G18/18</b>	18	Cr 53 <i>Cub/Ia3d</i> 136 Iso	8.58 (110)	0.77
<b>G20/20</b>	20	Cr 66 <i>Cub/Ia3d</i> 143 Iso	8.66 (120)	0.79
<b>G22/22</b>	22	Cr 71 <i>Cub/Ia3d</i> 138 Iso	8.46 (120)	0.80

<sup>a</sup>Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), *M7*, *M8*, *M9* – unbekannte Mesophasen,  $3D_{\text{Hex}}^3$  – hexagonale 3D-Phase unbekannter Struktur,  $3D_{\text{Hex},l}/p6/mmm$  – normale hexagonale 3D-Wabenstruktur, *Cub/Ia3d* – kubische Phase mit Doppelgyroidstruktur s. Abbildung 3.14.

Die Mesophasenstabilität steigt im Vergleich zu **Fm** durch die Einführung von zwei verzweigten Ketten an, der Schmelzpunkt wird erniedrigt. Innerhalb der homologen Reihe werden viele komplexe Mesophasen ausgebildet, die zum Teil noch unbekannt sind und deshalb mit *M7* – *M9* gekennzeichnet werden. Für lange Alkylketten ( $n = 18 - 22$ ) werden erneut kubische Phasen gefunden.

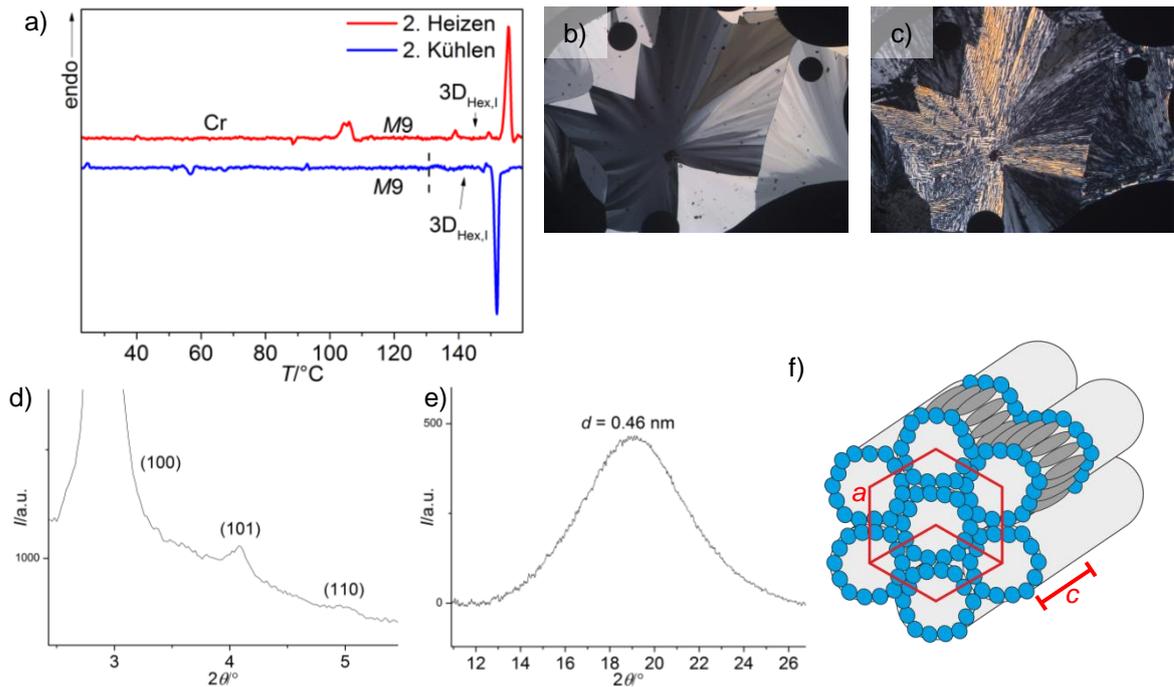
Die Textur der flüssigkristallinen HT-Phase von **G10/10** zeichnet sich durch mosaikförmige und schwarze Domänen aus. Im DSC ist eine LC-LC-Phasenumwandlung bei  $133 \text{ }^\circ\text{C}$  zu sehen, die Doppelbrechung der Mosaikdomänen wird höher und die schwarzen Bereiche bleiben erhalten. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie kann ein weiterer Phasenübergang bei  $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden, welcher mit einer plötzlichen Erhöhung der Doppelbrechung einhergeht (Abbildung 3.43c,d,e). Aufgrund der Mosaiktextur mit optisch isotropen homöotropen Bereichen kann auf eine Mesophase mit hexagonalem oder quadratischem Gitter als TT-Phase geschlossen werden. Das Kleinwinkeldiffraktogramm der TT-Phase (Abbildung 3.43f) kann mit einem dreidimensional hexagonalem Gitter mit den Gitterparametern  $a = 5.74 \text{ nm}$  ( $\sim 2L_{\text{mol}}$ ) und  $c = 3.36 \text{ nm}$  indiziert werden. Eine mögliche Phasenstruktur konnte jedoch noch nicht erstellt werden, da weitere XRD-Untersuchungen von Nöten sind, weshalb diese Phase als  $3D_{\text{Hex}}^3$ -Phase gekennzeichnet wird.

Die zwei HT-Phasen konnten bislang keiner Raumgruppe zugeordnet werden, da die Auflösung der Röntgenbeugungsbilder und der Diffraktogramme bzw. die Intensität der Reflexe unzureichend sind (Abbildung 3.43g,h), weshalb die unbekanntes Mesophasen mit *M7* und *M8* gekennzeichnet werden. Aufgrund der Textur kann es sich hierbei ebenfalls um 3D-hexagonale oder rhomboedrische Gitter handeln, wie sie für faciale Amphiphile gefunden wurden<sup>[55]</sup>.



**Abbildung 3.43:** Verbindung **G10/10** a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen, b) Entwicklung der Molekülformen von **Em** zu **Gm/n**, dargestellt ist die Verlängerung des rigid Gerüsts, c) DSC (zweiter Heizzyklus), d) Textur der  $3D_{Hex}^3$ -Phase bei  $T = 100$  °C, e) Textur der M7-Phase bei  $T = 135$  °C, f) Textur der M8-Phase bei  $T = 139$  °C, g)  $2\theta$ -Scans der  $3D_{Hex}^3$ -Phase bei  $T = 110$  °C, h)  $2\theta$ -Kleinwinkelscan der M7-Phase bei  $T = 125$  °C, i)  $2\theta$ -Scans der M8-Phase bei  $T = 135$  °C.

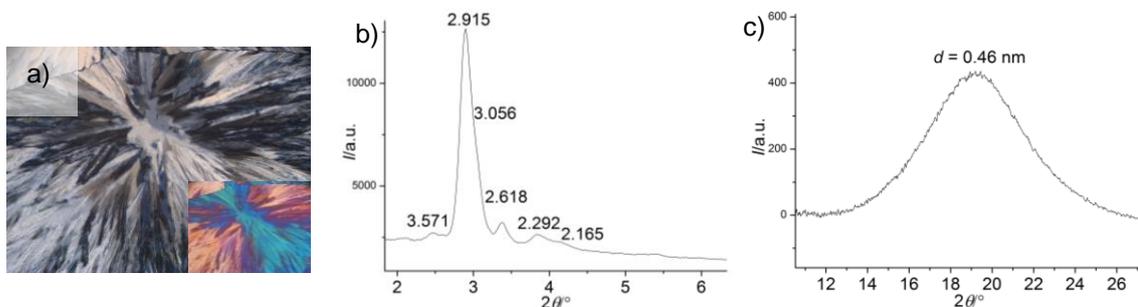
Bei Kettenverlängerung wird **G12/12** erhalten, welche ebenfalls eine mosaikartige Textur besitzt, wobei innerhalb der mosaikartigen Domänen Sphärolithe sichtbar sind (Abbildung 3.44b). Die HT-Phase kann als  $3D_{Hex}$ -Phase mit den Gitterparametern  $a = 3.53$  und  $c = 3.11$  nm ( $= L_{mol,max}$ ) indiziert werden, wobei den beobachteten Reflexen die Miller'schen Indizes (100), (101) und (110) zugeordnet werden können (Abbildung 3.44d). Aufgrund der Analogie von Textur und Gitterparametern zu facialen Amphiphilen<sup>[55]</sup>, wird angenommen, dass es sich bei der betrachteten Phase um eine normale kolumnare Wabenstruktur handelt, in der die Aromaten die Kolumnenwände bilden und parallel zur  $c$ -achse liegen. Die Alkylketten füllen die Säulen, welche auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, aus (normale Phase, Abbildung 3.44f). Der Gitterparameter  $a$  beschreibt hier den Abstand zwischen zwei Kolumnen. Die Korrelation der polaren Gruppen führt zu einer Periodizität entlang der  $c$ -Achse, was ein 3D-Gitter zur Folge hat. Aufgrund der dreidimensionalen Struktur wird diese Phase als  $3D_{Hex,I}/p6/mmm$ -Phase bezeichnet, welches ein Segment pro Elementarzelle enthält, das aus 16 Molekülen gebildet wird (Tabelle 3.36).



**Abbildung 3.44:** Mesomorphe Eigenschaften von **G12/12** a) DSC (Zweiter Heizzyklus), b) Textur der  $3D_{Hex,I}/p6/mmm$ -Phase bei  $T = 150\text{ °C}$ , c) Textur der  $M9$ -Phase bei  $T = 100\text{ °C}$ , d,e)  $2\theta$ -Scans der  $3D_{Hex,I}/p6/mmm$ -Phase bei  $T = 150\text{ °C}$ , f) Modell der  $3D_{Hex,I}/p6/mmm$ -Phase mit eingezeichneten Molekülen.

Die TT-Phase zeigt ein sehr komplexes Röntgendiffraktogramm (Abbildung 3.45b), welches bisher keiner Raumgruppe zugeordnet werden konnte. Die Auflösung einzelner Reflexe ist nicht möglich, da diese zum Teil überlagern und eine sehr geringe Intensität zeigen. Zur genauen Strukturaufklärung sind weitere Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung notwendig. Die Phase wird im Weiteren als  $M9$ -Phase bezeichnet.

Die Verbindung **G14/14** zeigt eine Textur geringer Doppelbrechung mit gebrochenen Sphärolithen. Aufgrund der niedrigen Doppelbrechung ist es möglich mit Hilfe eines  $\lambda$ -Plättchens das Vorzeichen der Doppelbrechung zu bestimmen, welches hier positiv ist (Abbildung 3.45a). Dies steht im Einklang mit einer Wabenstruktur, in der die Längsachsen der aromatischen  $\pi$ -Systeme parallel zur Hauptachse der Waben ( $c$ ) liegen. Das erhaltene Röntgendiffraktogramm ähnelt der  $M9$ -Phase der Verbindung **G12/12** (Abbildung 3.45b,c), welche auch für **G16/16** gefunden wird. Die geringe Doppelbrechung könnte dafür sprechen, dass weitere Moleküle senkrecht zur Spaltenlängsachse angeordnet sind. Eine genauere Strukturlösung ist aber bisher noch nicht möglich.



**Abbildung 3.45:** Unbekannte  $M9$ -Phase a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren von **G14/14** bei  $T = 140\text{ °C}$ , b)  $2\theta$ -Scan über den Kleinwinkelbereich von **G12/12** bei  $T = 130\text{ °C}$ , Zahlen entsprechen den  $d$ -Werten/nm, c)  $2\theta$ -Scan über den Weitwinkelbereich bei  $T = 130\text{ °C}$ .

Die Verbindungen **G18/18**, **G20/20** und **G22/22** zeigen einen anderen Phasentyp, aber untereinander ähnliches Verhalten und bilden beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes eine isotrope Phase mit hoher Viskosität aus, wie es für kubische Phasen charakteristisch ist. Mit Hilfe der XRD-Daten kann auf Cub/*Ia3d*-Phasen geschlossen werden. Die Gitterparameter können zu  $a_{\text{cub}} = 8.58 \text{ nm}$  (**G18/18**),  $8.66 \text{ nm}$  (**G20/20**) und  $8.46 \text{ nm}$  (**G22/22**) berechnet werden und entsprechen etwa den Gitterparametern der Cub/*Ia3d*-Phasen von **F20** und **F22** (Tabelle 3.34) mit zwei linearen Ketten. Die Distanz zwischen zwei Knotenpunkten entspricht erneut einer Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$ , wie es für alle in dieser Arbeit beschriebenen kubischen Phasen gefunden wurde. Vergleicht man die Anzahl der Moleküle pro Molekülbündel mit denen der vorher beschriebenen Cub/*Ia3d*-Phasen so stellt man fest, dass weniger Moleküle in einem Bündel organisiert sind (Tabelle 3.36, **Gm/n**: 8 – 9 Moleküle, **Cm** 13 Moleküle, **Fm** 15 Moleküle). Einzig für die Cub/*Ia3d*-Phasen von **Dm/n** (Tabelle 3.20) werden 11 – 8 Moleküle pro Bündel gefunden, was in etwa dem Wert für **Gm/n** entspricht. Für **Gm/n** wird selbst für hohe Kettenvolumina keine hexagonale „rod bundle“-Phase gebildet, wie es für die Terphenyl-Analoga **Em** der Fall ist (Abbildung 3.34). Der Grund dieser Beobachtung ist in den verschiedenen Molekülform zu sehen (Abbildung 3.43b). Während die Verbindungen **Em** eine stark konische Molekülform aufweisen, welche „rod bundle“-Typ hexagonale Phasen begünstigt, kann diese für **Gm/n**, bedingt durch das längere rigide Segment nicht angenommen werden. Die Molekülform ist weniger konisch, weshalb kubische Phasen gebildet werden.

**Tabelle 3.36:** Strukturdaten der  $3D_{\text{Hex,I}}/p6/mmm$ -Phase von **G12/12** und Cub/*Ia3d*-Phasen von **G18/18**, **G20/20** und **G22/22**.

Verb.	Phase	$a_{\text{cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>G12/12</b>	$3D_{\text{Hex,I}}/p6/mmm$	3.52, 3.11	1.89	33.56	15.80		15.80
<b>G18/18</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	8.58	2.49	631.63	225.76	3.03	9.41
<b>G20/20</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	8.66	2.69	649.46	214.88	3.06	8.95
<b>G22/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	8.46	2.89	605.50	186.47	2.99	7.77

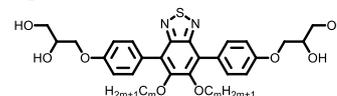
$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot c$  für hexagonale 3D-Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$  für kubische Phasen,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $d_{\text{Knoten}}$  – Distanz zwischen zwei Knotenpunkten,  $n_{\text{Bündel}}$  – Anzahl Moleküle pro Molekülbündel.

Die Verbindungsreihe **Gm/n** zeigt einen Übergang von mehreren verschiedenen, aber noch nicht vollständig aufgeklärten komplexen dreidimensionalen Strukturen mit hexagonaler Symmetrie, unter ihnen eine normale kolumnare Wabenstruktur ( $3D_{\text{Hex,I}}$ ), zu kubischen Strukturen. Ein Vergleich mit den entsprechenden Terphenyl-Verbindungen **Em** (Tabelle 3.21) zeigt, dass kubische Phasen von **Gm/n** für große Alkylkettenvolumina bevorzugt werden. Eine Erklärung dafür kann in den unterschiedlichen Molekülformen von **Em** und **Gm/n** (Abbildung 3.43b) gefunden werden. Auch für **Gm/n** kann, wie für **Fm**, keine „single diamond“-Struktur bei großen Kettenlängen ( $m = n = 22$ ) beobachtet werden. Der Grund hierfür ist erneut im Verhältnis der Kettenlänge zur Länge des rigiden Gerüsts zu sehen. Auch hier sollten Cub/*Fd3m*-Phasen bei weiterer Kettenverlängerung beobachtet werden können.

### 3.5.3 $\pi$ -förmige *p*-Terphenyl-basierte Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole mit zwei linearen Ketten – **Hm**

Benzothiadiazol (BTD)-modifizierte Moleküle zeigen besondere physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Extinktionskoeffizienten und eine hohe Fluoreszenz<sup>[161]</sup>, weshalb sie als Bausteine für funktionelle Materialien, z.B. organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)<sup>[162]</sup>, sehr gut geeignet sind. Weiterhin finden sie als optische Materialien, Chemosensoren und in organischen Solarzellen<sup>[163]</sup> Anwendung. Auch als Halbleitermaterialien können sie auf Grund ihrer hohen Elektronenaffinität eingesetzt werden<sup>[164]</sup>. Die elektronenziehenden Eigenschaften des 2,1,3-Benzothiadiazol-Segments in Kombination mit den elektromendrückenden Eigenschaften von Thiophenen können zu effizienten intramolekularen Ladungstransfersystemen führen. Einige Mesogene mit BTD-Segment wurden bereits synthetisiert und zeigen vorwiegend nematische und smektische Phasen<sup>[165–167]</sup>. Aber auch kolumnare Phasen wurden bereits für polykatenare Verbindungen beobachtet<sup>[168,169]</sup>. Dieses Konzept soll in die bisher beschriebenen  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile **Cm** (Abschnitt 3.3.1) integriert und die daraus resultierenden flüssigkristallinen Eigenschaften der Reihe **Hm** untersucht werden. Zudem soll geprüft werden, ob durch die alternierende Anordnung von Donor- und Akzeptor-Aromaten im aromatischen Segment eine Wechselwirkung ( $\pi$ -stacking) dieser beobachtet werden kann. Als System dient zunächst ein *p*-Terphenyl-Gerüst mit zwei terminal gebundenen Glycerolgruppen und zwei linearen Alkylketten am mittleren Benzolring. Die Thiadiazol-Einheit ist lateral am mittleren Benzolring gebunden. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der erhaltenen Verbindungen **Hm** sind in Tabelle 3.37 dargestellt.

**Tabelle 3.37:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Hm**.



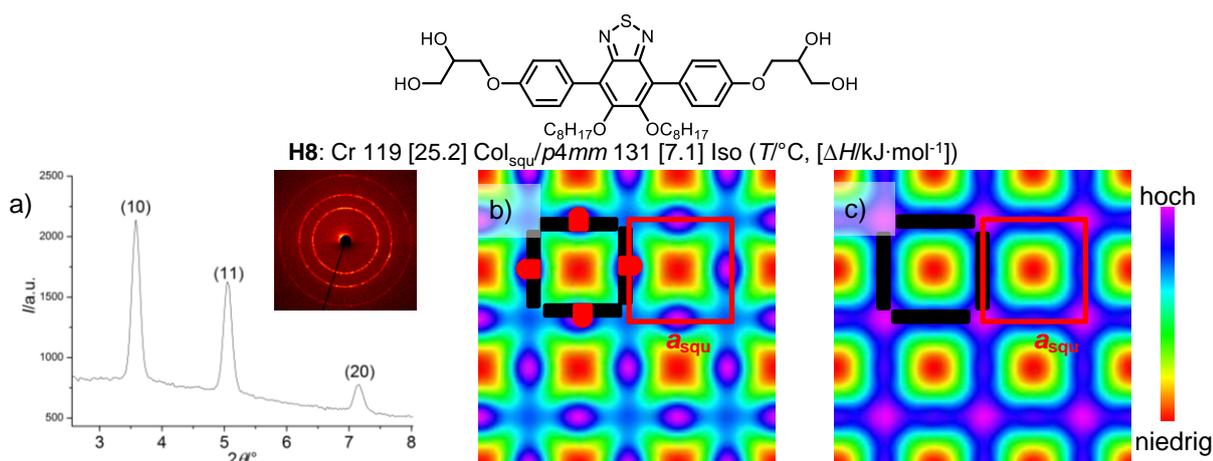
Verb.	<i>m</i>	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
<b>H8</b>	8	Cr 119 [25.2] Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i> 131 [7.1] Iso	2.47 (120)	0.44
<b>H10</b>	10	Cr 99 [12.5] Col <sub>squ</sub> / <i>p4gm</i> 116 [7.8] Iso	6.17 (100)	0.49
<b>H12</b>	12	Cr 87 [11.7] Col <sub>rec,g</sub> / <i>p2gg</i> 111 [6.6] Iso		0.53
<b>H14</b>	14	Cr 103 [9.9] Col <sub>hex</sub> / <i>p6mm</i> 112 [7.8] Iso	4.01 (105)	0.57
<b>H16</b>	16	Cr (101 Col <sub>hex</sub> / <i>p6mm</i> ) 108 Iso		0.60
<b>H18</b>	18	Cr 103 [62.7] Lam/ <i>p2mm</i> 107 [7.1] Iso	2.16, 3.36 (105)	0.63
<b>H20</b>	20	Cr 93 [42.6] Lam/ <i>p2mm</i> 105 [6.9] Iso	2.16, 3.72 (95)	0.65

<sup>a</sup> Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), Phasenbezeichnungen analog Tabelle 3.2.

Die Verbindungen **Hm** bilden fast ausschließlich enantiotrope Mesophasen aus, wobei mit steigender Kettenlänge eine Destabilisierung der mesomorphen Eigenschaften beobachtet werden kann. Nur für die Verbindung **H16** wird eine monotrope Phase gefunden. Alle hier auftretenden Mesophasen zeigen flüssigkristallinen Charakter, was durch das Vorhandensein einer diffusen Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$  belegt ist.

Für die Verbindung **H8** wird beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit ab  $128 \text{ }^\circ\text{C}$  eine doppelbrechende Textur beobachtet, welche sphärolithische Domänen aufweist. Mit Hilfe der XRD-Daten kann auf eine Viereckwabenstruktur geschlossen werden (Abbildung 3.46), wobei die Parkettierung des Raumes mit Quadraten erfolgt. Diese Mesophase konnte auch bei der Verbindungsreihe **Cm** bei einem niedrigen lateralen Kettenvolumen ( $\varphi_R = 0.44$ ) beobachtet werden (Abbildung 3.6). Der Gitterparameter beträgt  $a_{\text{squ}} = 2.47 \text{ nm}$  und entspricht der

maximalen Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  ( $L_{\text{mol,max}} = 2.6 \text{ nm}$ ). Ein Vergleich der Kleinwinkelstreuung von **H8** mit der von **C8** zeigt einen deutlich intensiveren (11)-Reflex, was auf eine veränderte Elektronendichteverteilung innerhalb der Moleküle zurückzuführen ist. Die berechnete Elektronendichtekarte (Abbildung 3.46b), welche aus den drei beobachteten Reflexen generiert wurde, zeigt quadratische Domänen niedriger Elektronendichte (rot), welche von Bereichen hoher Elektronendichte (violett) umschlossen sind. Auf den Kanten der Quadrate ist für Verbindung **H8** ein besonders hoher Elektronendichtekontrast zu erkennen, welcher auf das elektronenreiche Schwefel-Atom zurückzuführen ist. An den Eckpunkten des Quadrats sind die wasserstoffbrückenbildenden Glycerolgruppen zu finden, welche ebenfalls eine relativ hohe Elektronendichte aufweisen.



**Abbildung 3.46:** Col<sub>squ</sub>/p4mm-Phase der Verbindung **H8** a) Diffraktogramm der Kleinwinkelstreuung bei  $T = 120 \text{ °C}$  mit dazugehörigem Röntgenbeugungsbild, b) Elektronendichtekarte von **H8** (Phasenkombination:  $\pi\pi 0$ ), deutlich zu sehen ist die hohe Elektronendichte in der Peripherie, welche durch die Schwefel-Atome gebildet werden, schwarze Stäbchen – aromatisches System, rot- BTD-Einheiten, c) Elektronendichtekarte der vergleichbaren Verbindung **C8** mit *p*-Terphenyl-System.

In einer hypothetischen Einheitszelle der Höhe  $d = 0.45 \text{ nm}$  sind für **H8** 2.5 Moleküle lokalisiert, was bedeutet, dass eine Kolonnenwand von ca. 1.2 Molekülen gebildet wird (Tabelle 3.38). Für **C8** werden 1.4 Moleküle pro Kolonnenwand gefunden (Tabelle 3.13). Durch die als laterale Substituent fungierende Thiadiazol-Einheit wird das rigide Strukturelement verbreitert, wodurch eine „Rücken-an-Rücken“-Packung erschwert wird. Aus diesem Grund muss eine stärker gestaffelte Konformation der aromatischen Systeme vorliegen, was sich in verringerten Wanddicken niederschlägt.

**Tabelle 3.38:** Strukturelle Daten der Mesophasen der Verbindungsreihe **Hm**.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>H8</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	2.47	0.98	2.74	2.50	1.25
<b>H10</b>	Col <sub>squ</sub> /p4gm	6.17	1.08	17.13	14.30	1.43
<b>H14</b>	Col <sub>hex</sub> /p6mm	4.01	1.27	6.27	4.39	1.46
<b>H18</b>	Lam/p2mm	2.16, 3.36	1.47	3.27	1.98	1.98
<b>H20</b>	Lam/p2mm	2.16, 3.72	1.57	3.69	2.09	2.09

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$  für Col<sub>squ</sub>-Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot h$  für Col<sub>hex</sub>-Phasen,  $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$  für korrelierte Lam/p2mm-Phasen ( $h = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$ , mittlerer Abstand der Terphenyl-Einheiten und der Alkylketten),  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Wand}}$  – Anzahl Moleküle pro Kolonnenwand.

Die Verbindung **H10** zeigt im Gegensatz zu **H8** zwischen gekreuzten Polarisatoren ebenfalls sphärolithische Domänen und homöotrop orientierte optisch isotrope Bereiche. Die röntgenographischen Untersuchungen weisen auf eine quadratische Phase mit dem Gitterparameter

$a_{\text{squ}} = 6.17 \text{ nm}$  ( $= 2.5L_{\text{mol}}$ ) hin. Im Vergleich zur Verbindung **C10**, bildet **H10** eine andere Mesophasenstruktur aus. Eine  $\text{Col}_{\text{rec,z}}/c2mm$ -Phase mit Zeolithstruktur bestehend aus Acht- und Fünfecken wird hier nicht gefunden. Stattdessen wird eine Fünfeckwabenstruktur gebildet, welche für die Verbindungsreihe **Cm** nicht gefunden werden konnte. Auch für diese Phase werden weniger Moleküle pro Kolumnenwand gefunden (**H10**: 1.5 Moleküle, **C10**: 1.8 Moleküle). Die größere laterale Ausdehnung des rigiden Segmentes führt demnach auch hier zu einer stärkeren Staffelung der Aromaten und zu größeren Säulenquerschnittsflächen.

Zwischen  $87 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  bildet **H12** eine Mesophase mit sphärolithischer Textur aus. Diese Phase unterscheidet sich von den bisherigen untersuchten Strukturen dieser homologen Reihe. Das aus dem Röntgenbeugungsbild erhaltene Diffraktogramm ähnelt dem der rechtwinklig kolumnaren Phase mit Supergitter ( $\text{Col}_{\text{rec,g}}/p2gg$ ) der Verbindung **B10/14** (Abbildung 3.16). Aufgrund der Analogien in Textur und Röntgendiffraktogramm wird dieselbe Phasenstruktur vermutet. Die Gitterparameter konnten nicht bestimmt werden, da das Röntgendiffraktogramm schlecht aufgelöst ist, wodurch keine eindeutige Indizierung vorgenommen werden kann. Die hier beobachtete Mesophase  $\text{Col}_{\text{rec,g}}/p2gg$  tritt demnach zwischen pentagonalen und hexagonalen Phasen auf, woraus folgt, dass es sich um eine Fünfeckwabenstruktur, eine Kombination aus pentagonalen und hexagonalen Säulen oder um eine verzerrte hexagonale Wabenstruktur handeln könnte. Dies muss jedoch in weiteren Untersuchungen bestätigt werden.

Wie bereits erwähnt folgt auf die  $\text{Col}_{\text{rec,g}}/p2gg$ -Phase eine Sechseckwabenstruktur, wie sie von Verbindung **H14** über einen kleinen Temperaturbereich von 10 K ausgebildet wird. Die gebildete  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase hat einen Gitterparameter von  $a_{\text{hex}} = 4.01 \text{ nm}$ , und besteht aus sechseckigen prismatischen Zellen. Bei weiterer Kettenverlängerung wird Verbindung **H16** erhalten, welche eine monotrope Mesophase in einem sehr kleinen Temperaturbereich von 5 K ausbildet. Auch hier wird eine  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase angenommen, wobei auf Grund des hohen Kristallisationsbestrebens der Verbindung diese nicht röntgenographisch untersucht werden konnte. Für die Verbindung **C16** mit Terphenyl-Einheit wird ebenfalls eine hexagonale Wabenstruktur als TT-Phase gefunden, bei hoher Temperatur wird eine kubische Phase beobachtet, welche für das Benzothiadiazol **H16** nicht auftritt. Die Bildung einer kubischen Phase wird offensichtlich durch den Einbau eines Benzothiadiazol-Segmentes erschwert oder unterdrückt.

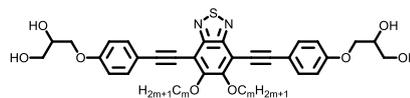
Die Verbindungen **H18** und **H20** zeigen beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit analoges Verhalten. Für **H18** und **H20** werden zwischen gekreuzten Polarisatoren doppelbrechende sphärolithische Texturen erhalten, welche eine niedrige Viskosität aufweisen, was auf lamellare Phasen schließen lässt. Die gebildeten Phasen können mit einem primitiven rechtwinkligen Gitter mit  $p2mm$ -Symmetrie ( $a_{\text{rec}} = 2.16 \text{ nm}$ ,  $b_{\text{rec}} = 3.36 \text{ nm}$  (**H18**) bzw.  $a_{\text{rec}} = 2.16 \text{ nm}$ ,  $b_{\text{rec}} = 3.72 \text{ nm}$  (**H20**)) indiziert werden. Die Einheitszelle wird, analog zur Reihe **Cm**, von zwei Molekülen gebildet. Es handelt sich also um korrelierte Lam-Phasen, wobei der konstante Parameter  $a$  der Länge der rigiden Einheit entspricht und der Parameter  $b$ , welcher mit der Kettenlänge zunimmt, mit dem Schichtabstand korrespondiert. Auch für **H20** und **H22** kann keine kubische Phase beobachtet werden, diese werden offensichtlich vollständig unterdrückt. Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass eine Verbreiterung des rigiden Segments durch eine Thiadiazol-Einheit einen signifikanten Einfluss auf das Mesophasenverhalten  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile zeigt. Die gefundene Mesophasensequenz  $\text{Col}_{\text{squ}} - \text{Col}_{\text{hex}} - \text{Lam}$  kann

nicht für die vergleichbaren Moleküle **Cm** gefunden werden. Die  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase mit Zeolithstruktur tritt innerhalb dieser Reihe nicht auf und wird demnach durch die Vergrößerung des rigiden Strukturelementes unterdrückt, da die Wanddicken innerhalb der Kolumnen kleiner werden. Auch bilden die Mesogene **Hm** keine kubischen Netzwerkstrukturen, da durch das relativ große laterale Thiadiazol-Segment offensichtlich keine Molekülbündel geformt werden können. Dies liegt in den höheren sterischen Wechselwirkungen der  $\pi$ -konjugierten Stäbchen begründet, wodurch eine dichteste Packung dieser nicht möglich ist.

### 3.5.4 $\pi$ -förmige 1,4-Bis(phenylethynyl)benzo[c][2,1,3]thiadiazol-basierte Bolopolyphile mit zwei linearen Ketten - **Im**

Abschließend wurde auch anhand der Verbindungen **Fm** eine Beeinflussung des Mesophasenverhaltens durch die Einführung eines lateralen Thiadiazol-Segments analysiert (Verbindungen **Im**). Daraus resultiert ebenfalls eine Verbreiterung des aromatischen Systems. Das aromatische Gerüst besteht, analog zu den Verbindungen **Hm**, aus Donor- und Akzeptoraromaten, welche durch Acetylenbrücken miteinander verknüpft sind (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D-Konfiguration des aromatischen Systems). Es soll geprüft werden, ob diese Struktur, im Gegensatz zu **Hm**, zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen („ $\pi$ -stacking“) befähigt ist. Die hier synthetisierten Moleküle zeigen fast ausschließlich enantiotrope Mesophasen, einzig **I8** bildet eine monotrope Phase beim Kühlen aus. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der Verbindungen **Im** sind in Tabelle 3.39 aufgeführt.

**Tabelle 3.39:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}^a$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) und Volumenanteil der lateralen Kette ( $\varphi_R$ ) der Verbindungen **Im**.



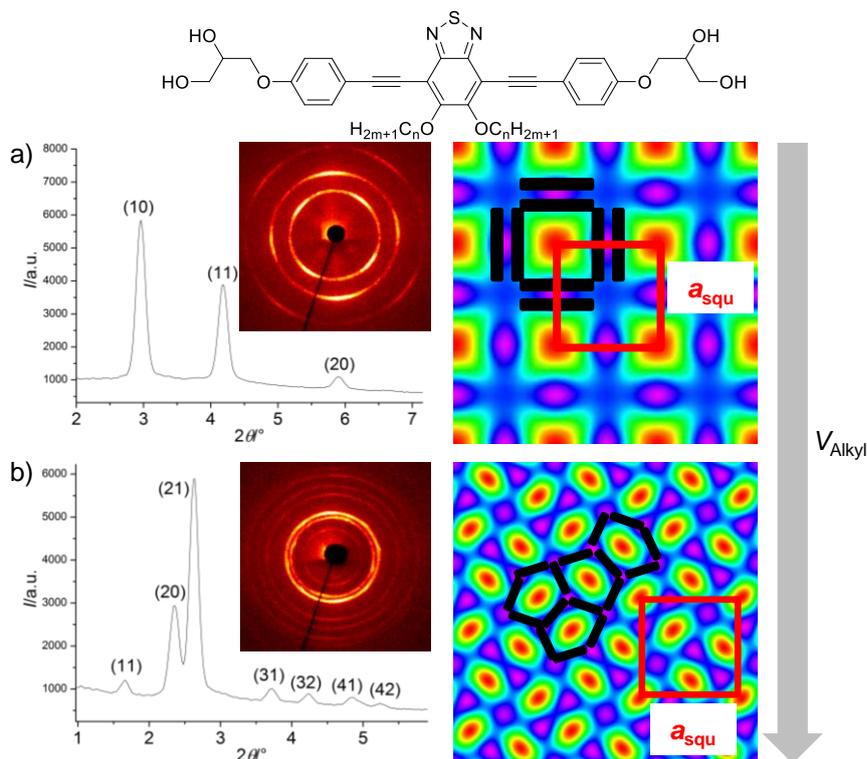
Verb.	<i>m</i>	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )	$\varphi_R$
<b>I8</b>	8	Cr (126 [8.1] $Col_{sq}/p4mm$ ) 156 [32.2] Iso	2.99 (140)	0.41
<b>I10</b>	10	Cr 136 [22.5] $Col_{sq}/p4mm$ 154 [8.6] Iso	3.04 (140)	0.46
<b>I12</b>	12	Cr 121 [25.1] $Col_{sq}/p4mm^1$ & $Col_{sq}/p4gm$ 134 $Col_{sq}/p4mm^2$ 139 [5.3] Iso	3.04 (135) 7.49 (120)	0.51
<b>I14</b>	14	Cr 122 [50.7] $Col_{sq}/p4gm$ 139 [6.7] Iso	7.54 (125)	0.54
<b>I16</b>	16	Cr 126 [62.2] $M10$ 134 [5.2] Iso		0.58

<sup>a</sup> Werte der zweiten DSC-Heizkurven ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $M10$  – unbekannte Mesophase, Phasenbezeichnung analog Tabelle 3.2.

Der Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen **Im** mit den vorher beschriebenen „Bistolanen“ **Fm** (Abschnitt 3.5.1) zeigt, dass sowohl die Schmelzpunkte als auch die Klärpunkte durch die Einfuhr einer Thiadiazol-Einheit erhöht werden. Dies kann ebenfalls gegenüber den Verbindungen **Hm** beobachtet werden. Innerhalb der Reihe **Im** sinkt der Klärpunkt mit steigender Kettenlänge, was insgesamt zu einer Verringerung der Mesophasenstabilität führt.

Untersuchungen der einzelnen Phasen zeigen typische Eigenschaften kolumnarer Wabenstrukturen, mit doppelbrechenden sphärolithischen Texturen. Durch mechanisches Scheren können unspezifisch doppelbrechende Texturen erzeugt werden. Mit steigender Kettenlänge findet eine Umwandlung zwischen zwei verschiedenen Wabenstrukturen (Viereckwabenstruktur zu Fünfeckwabenstruktur, Abbildung 3.47) statt, was durch röntgenographische Methoden bewiesen wurde. Für die TT-Phase von **I12** lassen sich zwei koexistierende Mesophasen finden, eine Viereckwabenstruktur und eine Fünfeckwabenstruktur. Bei Kettenverlänge-

nung zeigt **I14** lediglich eine Fünfeckwabenstruktur. In der Elektronendichtekarte der Viereckwabenstruktur von **I8** (Abbildung 3.47a) ist deutlich das elektronenreiche Schwefel-Atom des 2,1,3-Benzothiadiazol-Segments zu sehen (höchste Elektronendichte auf halber Kantenlänge). Die Gitterparameter der  $Col_{squ}/p4gm$ -Phasen von **Im** und **Fm** sind gleich, da beide Verbindungsklassen ein identisches rigides Segment besitzen. Auch für die strukturellen Daten (Tabelle 3.40) kann kein Unterschied zu den analogen „Bistolane“ **Fm** (Tabelle 3.34) festgestellt werden, jedoch ist ein Anstieg der Molekülzahl gegenüber der Viereckwabenstruktur der Reihe der Terphenyle **Hm** (Tabelle 3.38) auszumachen, was sich in dickeren Kolumnenwänden niederschlägt. Der Effekt der Bildung einer Fünfeckwabenstruktur bei Temperaturerniedrigung und bei Erhöhung des Kettenvolumens konnte bereits für die „Bistolane“-Verbindungen **Fm** beobachtet werden (Abbildung 3.41b).



**Abbildung 3.47:** Übergang von Viereck- zu Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungsreihe **Im** mit steigender Kettenlänge, röntgenographische Ergebnisse von a) **H8** bei  $T = 140\text{ °C}$ , b) **H14** bei  $T = 125\text{ °C}$ .

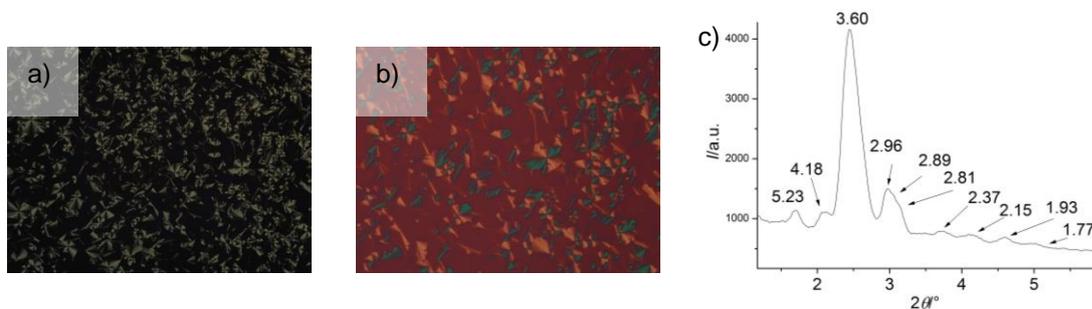
**Tabelle 3.40:** Strukturelle Daten der  $Col_{squ}$ -Phasen der Verbindungsklasse **Im**.

Verb.	Phase	$a_{squ}/\text{nm}$	$V_{mol}/\text{nm}^3$	$V_{Zelle}/\text{nm}^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Wand}$
<b>I8</b>	$Col_{squ}/p4mm$	2.99	1.04	4.02	3.44	1.72
<b>I10</b>	$Col_{squ}/p4mm$	3.04	1.14	4.16	3.25	1.63
<b>I12</b>	$Col_{squ}/p4mm$	3.07	1.24	4.24	3.04	1.52
<b>I12</b>	$Col_{squ}/p4gm$	7.49	1.24	25.25	18.12	1.81
<b>I14</b>	$Col_{squ}/p4gm$	7.54	1.34	25.58	16.99	1.70

$V_{mol}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach Immirzi bestimmt<sup>[140]</sup>,  $V_{Zelle} = a_{squ}^2 \cdot h$  für  $Col_{squ}$ -Phasen ( $h = 0.45 - 0.46\text{ nm}$ , mittlerer Abstand der Terphenyl-Einheiten),  $n_{Zelle} = 0.89 \cdot (V_{Zelle}/V_{mol})$ ,  $n_{Wand}$  – Anzahl Moleküle pro Kolumnenwand.

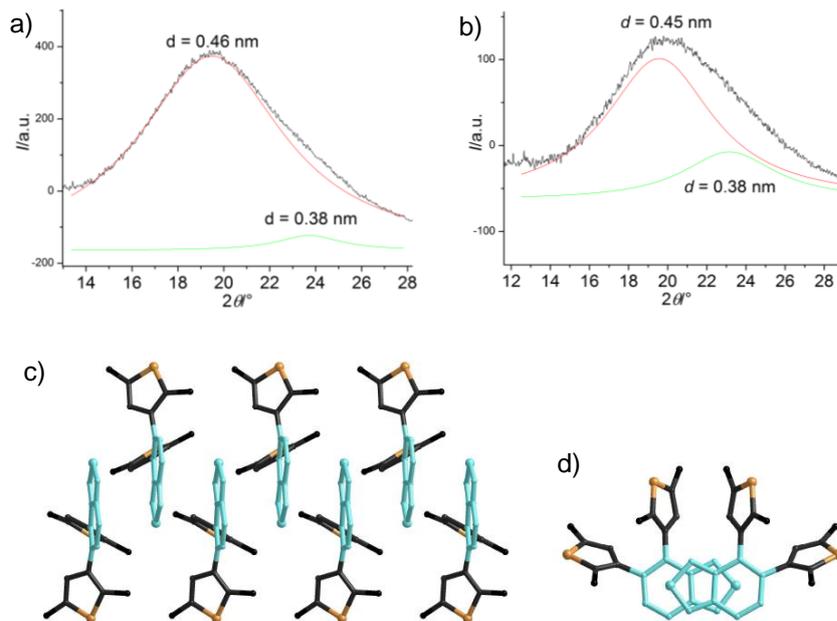
Für **I16** wird eine LC-Phase gefunden, welche in einem schmalen Temperaturbereich von 8 K ausgebildet wird und zwischen gekreuzten Polarisatoren eine optisch negative doppelbrechende Textur mit sphärolithischen Domänen zeigt (Abbildung 3.48). Es sollte sich demnach um eine Wabenstruktur handeln. Röntgenographische Untersuchungen zeigen ein sehr komplexes Diffraktogramm, welches bislang keiner uniaxialen Phase zugeordnet werden konnte.

Es werden zwar viele Reflexe beobachtet, jedoch sind diese teilweise überlagert, was eine eindeutige Zuordnung erschwert. Mit steigender Kette sollte sich die Form des Zylinderquerschnitts von Fünfecken zu Sechsecken erhöhen, weshalb es sich bei dieser Struktur entweder um eine Fünfeckwabenstruktur oder eine Fünfeck-Sechseck-Wabenstruktur handeln sollte. Zur korrekten Phasenzuordnung sind jedoch noch weitere Untersuchungen erforderlich, weshalb die unbekannte Phase mit *M10* bezeichnet wird.



**Abbildung 3.48:** *M10*-Phase der Verbindung **I16** a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 130\text{ °C}$ , b) Textur mit  $\lambda$ -Plättchen bei  $T = 130\text{ °C}$ , c)  $2\theta$ -Scan des Kleinwinkelbereichs bei  $T = 125\text{ °C}$ .

Betrachtet man die Weitwinkelstreuungen von **I8** und **I16**, so fällt auf, dass neben dem mittleren Abstand der Mesogene bei  $d = 0.45 - 0.46\text{ nm}$  eine schwache zusätzliche Schulter bei größeren Winkeln zu erkennen ist (Abbildung 3.49a,b), welche einen Abstand von  $d = 0.38\text{ nm}$  ( $\pi$ -stacking) zeigt. Bei diesen Molekülen ist erstmals eine Wechselwirkung der Aromaten innerhalb einer kolumnaren Wabenstruktur zu beobachten, wobei die geringe Intensität und der diffuse Charakter der Streuung für eine kleine Korrelationslänge der  $\pi$ -Wechselwirkung spricht. Röntgeneinkristall-Strukturuntersuchungen von 2,5-(Bismethylthiophen-3-yl)-2,1,3-benzothiadiazolen zeigen  $\pi$ -Wechselwirkungen benachbarter Systeme<sup>[170]</sup>. Auch bei diesen Molekülen liegt eine D- $\pi$ -A-Konfiguration des aromatischen Systems vor, wie sie auch für die Reihe **Im** gefunden wird. Die Struktur der BTD-Derivate zeigt eine antiparallele Anordnung der Benzothiadiazolgruppen, wie es in Abbildung 3.49c dargestellt ist. Der elektronenreiche Schwefel tritt dabei in Wechselwirkung mit dem Zentrum des benachbarten Benzol-Ringes (Abbildung 3.52d). Der Schwefel-Benzol-Abstand konnte zu  $d = 0.35\text{ nm}$  bestimmt werden, was dem Abstand des  $\pi$ -stackings entspricht<sup>[170]</sup>. Die gezeigte antiparallele Anordnung der Benzothiadiazol-Segmente entspricht der, die in den kolumnaren Wandstrukturen  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile vorliegen sollte. Die Konfiguration des aromatischen Systems führt demnach zu verstärkten *face-to-face*-Wechselwirkungen der Aromaten innerhalb der Kolumnenwände. Für die Elementarzelle mit der hypothetische Höhe  $h = 0.45\text{ nm}$  sind auch für die hier gefundenen Strukturen weniger als zwei Moleküle pro Kolumnenwand organisiert, d.h. die Moleküle liegen versetzt zueinander vor, was eine Stapelung der Mesogene, wie es in den Röntgenstrukturen von BTD-Molekülen gefunden wird, ermöglicht.



**Abbildung 3.49:** **I8** und **I16** a)  $2\theta$ -Scan der Weitwinkelstreuung von **I16** bei  $T = 125\text{ °C}$ , b)  $2\theta$ -Scan der Weitwinkelstreuung von **I8** bei  $T = 140\text{ °C}$ , c,d) Röntgeneinkristallstrukturanalyse von 2,5-(Bismethylthiophen-3-yl)-2,1,3-benzothiadiazol-Derivaten, zu sehen ist das  $\pi$ -stacking der BTD-Einheiten, c) und d) übernommen aus Referenz <sup>[170]</sup>, Verwendung mit freundlicher Genehmigung des WILEY and SONS Verlags (Lizenznummer: 4357060808204).

Die Mesogene **Im** zeigen bei steigender Kettenlänge einen Übergang von Viereck- zu Fünfeckwabenstrukturen. Zudem wird bei Kettenverlängerung eine bisher unbekannte Mesophase (**M10**) erfasst. Innerhalb der kolumnaren Phasen kann im Weitwinkelbereich eine zusätzliche diffuse Streuung bei  $d = 0.38\text{ nm}$  beobachtet werden, welche als verstärkte *face-to-face*-Wechselwirkung von aromatischen Systemen ( $\pi$ -stacking) interpretiert werden kann. Die elektronenreichen Schwefel-Atome treten dabei in Wechselwirkung mit benachbarten elektronenarmen Benzolringen, wodurch benachbarte Moleküle antiparallel zueinander angeordnet werden.



## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger K- und  $\pi$ -förmiger Bolapolyphile, welche komplexe LC Phasenstrukturen ausbilden sollten. Aufbauend auf bestehenden Arbeiten wurde dabei das Konzept der bolapolyphilen Selbstorganisation durch die Verwendung Catechol-basierender Molekülgeometrien erweitert. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen bestehen prinzipiell aus einem rigiden Grundgerüst, lateral daran angebondenen Ketten, welche auf einer Seite des Mesogens fixiert sind, und zwei terminal angeknüpften Glycerolgruppen. Der Fokus lag vor allem in der Variation der Länge, der chemischen Natur (Alkyl, Semiperfluoralkyl) und der Anzahl der lateralen Substituenten (eine oder zwei Ketten), sowie der Variation des rigiden aromatischen Grundgerüsts (*p*-Terphenyl, *p*-Bistolol, *p*-Diphenylbenzothiadiazol). Schwerpunkt war dabei die Etablierung der von Catechol abgeleiteten  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile **C – I**, welche mit ähnlichen T- und K-förmigen Polyphilen mit einer linearen oder einfach verzweigten Kette verglichen wurden. Einen Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen gibt Abbildung 4.1.

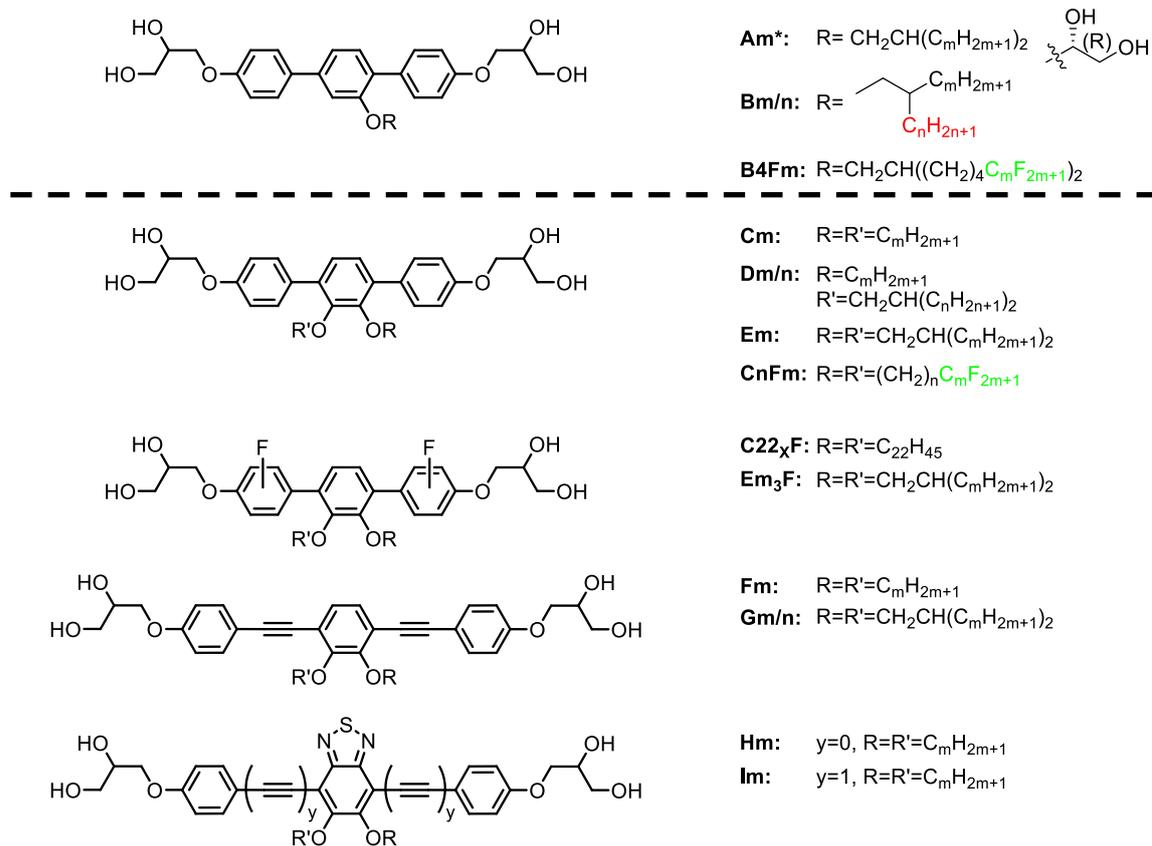
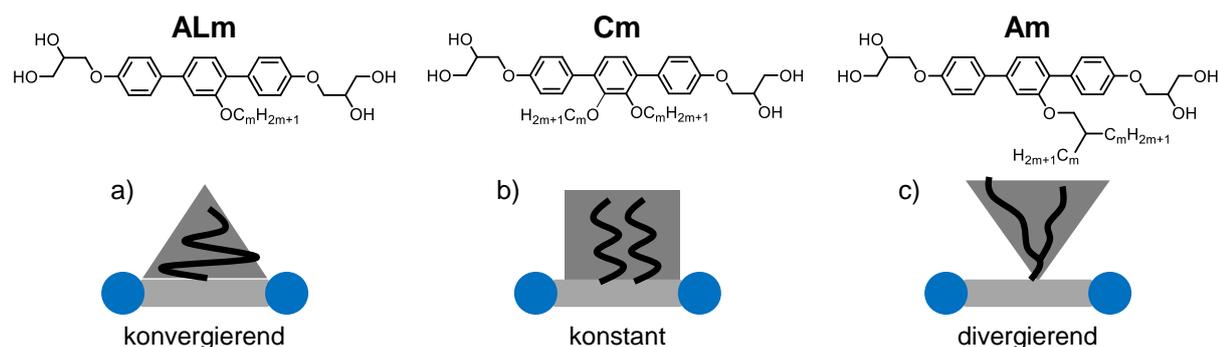


Abbildung 4.1: Übersicht über die synthetisierten Zielstrukturen.

Die Entwicklung und Etablierung eines effektiven Syntheseweges für die beschriebenen Verbindungen stellte eine essentielle Zielstellung dar. Die Schlüsselschritte waren hierbei C-C-Kreuzkupplungsreaktionen nach SUZUKI und SONOGASHIRA. Die Reinheit der Verbindungen wurde mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen sichergestellt. Die Charakterisierung der mesomorphen Eigenschaften erfolgte durch Polarisationsmikroskopie, DSC und röntgenographische Untersuchungen.

Ausgehend von den bekannten Terphenyl-Verbindungen **Am** mit einer einfach verzweigten Kette (Abbildung 1.10) konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer einheitlichen absoluten Chiralität der Glycerolgruppen (*R,R*-Konfiguration) keinen Einfluss auf das Mesophasenverhalten im Vergleich zu den racemischen Mischungen hat. Die Mesogene **Am\*** (*R,R*-Diastereomere) zeigen ähnliche Umwandlungstemperaturen und die gleichen Mesophasenstrukturen, wie deren racemische Analoga **Am**<sup>[90]</sup>. Dies bestätigte die bereits von WEBER für bolapolyphile Biphenyl-Derivate gezeigte Tendenz<sup>[137]</sup>, weshalb im Folgenden ausschließlich racemische Mischungen eingesetzt wurden.

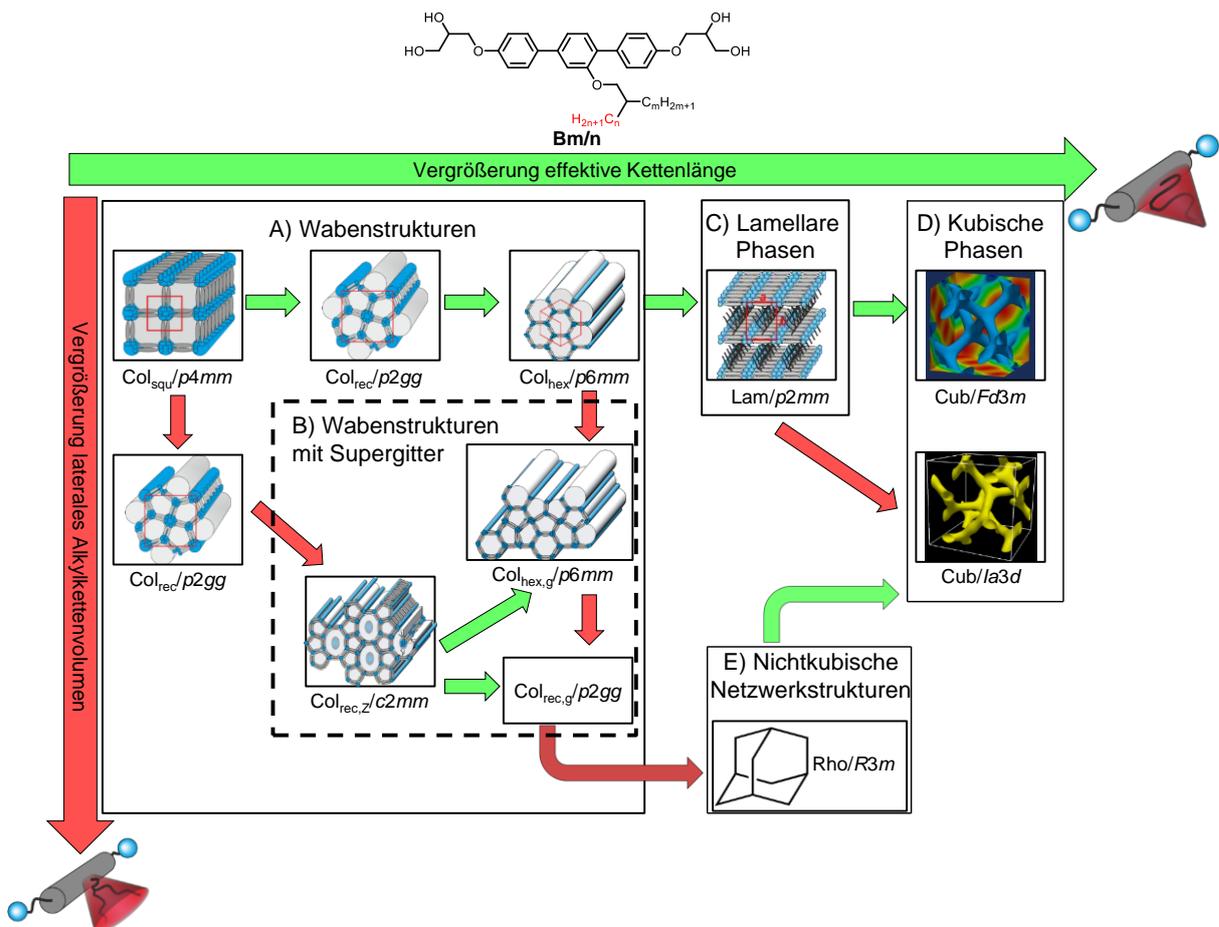
Innerhalb dieser Arbeit wurde ein einfaches Modell entworfen, welches die Abhängigkeit der Mesophasenstruktur von der Volumenverteilung der lateralen Kette mit steigendem Abstand vom rigiden Kern beschreibt. Vorbild dafür waren analoge Betrachtungen an Lipidmolekülen von Israelachvili<sup>[171,172]</sup>. Dabei ergeben sich generell zwei Grenzfälle, welche von der Art der lateralen Kette abhängen. Besitzt das Mesogen eine einzelne lineare Kette, so wird eine konvergierende Volumenverteilung gefunden (**ALm**)<sup>[89]</sup>. Befindet sich eine verzweigte Kette im Molekül, wird ein divergierender Verlauf des Kettenvolumens angenommen (**Am**, Abbildung 4.2a,c)<sup>[90,136]</sup>. Die hier schwerpunktmäßig untersuchten  $\pi$ -förmigen Verbindungen liegen dazwischen (Abbildung 4.2b).



**Abbildung 4.2:** Volumenverteilungen der lateralen Ketten verschiedener Bolapolyphile.

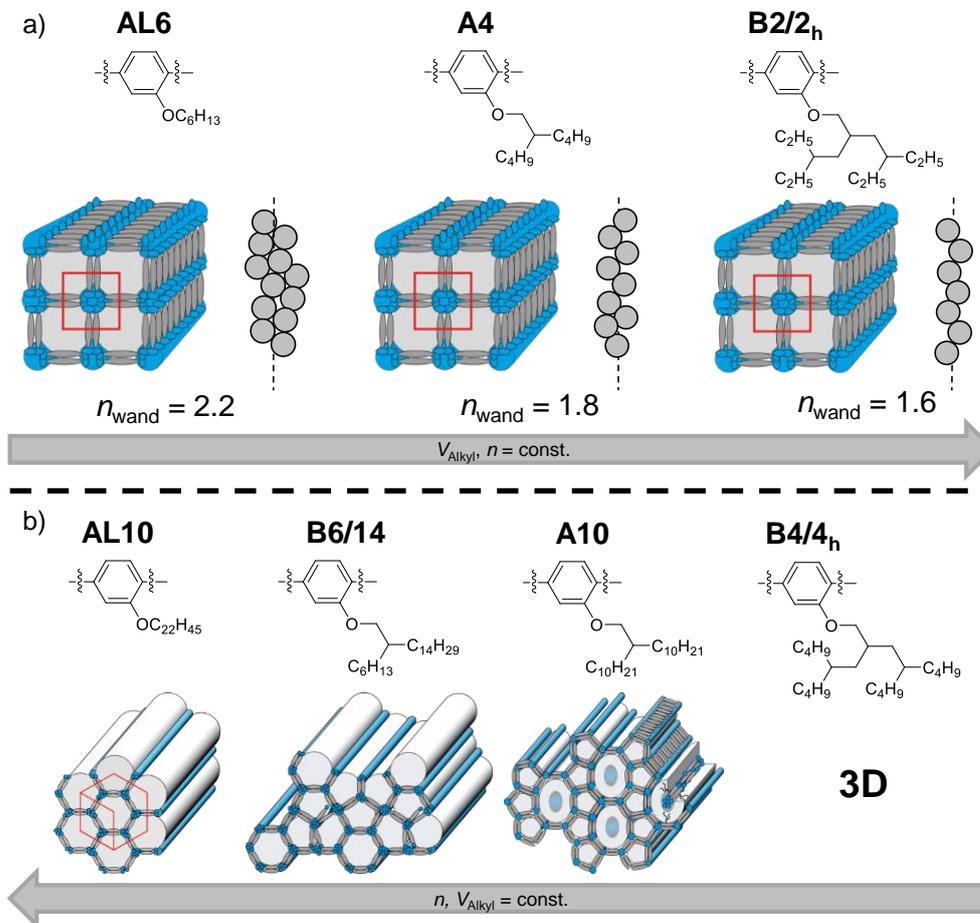
Die bolapolyphilen *p*-Terphenyl-Derivate **Bm/n**, mit unterschiedlich langen Zweigen innerhalb der verzweigten Kette, zeigen einen schrittweisen Übergang von einer konvergierenden zu einer divergierenden Volumenverteilung der lateralen Kette, weshalb für diese Reihe sowohl Charakteristika von **ALm** als auch von **Am** gefunden werden. Innerhalb der Verbindungsreihe **Bm/n** konnte innerhalb der kolumnaren Phasen ein Übergang von quadratischen ( $Col_{squ}/p4mm$ ) zu hexagonalen Waben ( $Col_{hex}/p6mm$ ) über Fünfeckwaben ( $Col_{rec}/p2gg$ ) bei Verlängerung der effektiven Kettenlänge gefunden werden (Abbildung 4.3A). Die kolumnaren Phasen stellen dabei Wabenstrukturen dar, in denen die Zylinderwände von den rigiden Terphenyl-Einheiten gebildet werden und die in den säulenförmigen Aggregaten segregierten Alkylketten umschließen. Die gebildeten Strukturen werden durch die von den Glycerolgruppen gebildeten Wasserstoffbrückennetzwerke (blau) stabilisiert. Ausgehend von den Wabenstrukturen führt eine weitere Kettenverlängerung zu korrelierten lamellaren Phasen ( $Lam/p2mm$ , Abbildung 4.3C) und einer kubischen Phase mit Diamantstruktur ( $Cub/Fd3m$ , Abbildung 4.3D). Bei der  $Cub/Fd3m$ -Phase handelt es sich um eine neue thermotrope LC-Phase, welche aus nur einem Netzwerk mit diamantähnlicher Struktur besteht. Bei Vergrößerung des lateralen Kettenvolumens bei gleichbleibender effektiver Kettenlänge konnte eine

Änderung der Viereckwabenstruktur zu einer Zeolithphase ( $Col_{rec,z}/c2mm$ ) über eine Fünfeckwabenstruktur ( $Col_{rec}/p2gg$ ) beobachtet werden (Abbildung 4.3A,B). Ausgehend von der Zeolithstruktur können durch weitere Steigerung der effektiven Kettenlänge zusätzliche komplexe Supergitter mit sehr großen Gitterparametern und hexagonaler ( $Col_{hex,g}/p6mm$ ) oder rechtwinkliger Symmetrie ( $Col_{rec,g}/p2gg$ ), aber noch unbekannter Struktur, gebildet werden (Abbildung 4.3B). Das rechtwinklige Supergitter geht bei Vergrößerung des Kettenvolumens in eine nicht kubische Netzwerkstruktur ( $Rho/R3m$ ) über, welche als adamantanoide Struktur aufgefasst werden kann (Abbildung 4.3E). Die genaue Struktur dieser rhomboedrischen Phase ist ebenfalls noch unbekannt, diese geht jedoch bei weiterer Kettenverlängerung in bikontinuierlich kubische Phasen über (Abbildung 4.3D). Die zwei kubischen Phasen, welche sich in der Anzahl der Netzwerke und den Valenzen der multivalenten Knoten unterscheiden, sind aus Molekülbündeln aufgebaut, welche parallel zu den Netzwerksegmenten liegen. Die Alkylketten füllen das Kontinuum zwischen den Netzwerken aus. Bezüglich der Ausbildung der kubischen Phasen konnte anhand der Beobachtungen von **Bm/n** geschlussfolgert werden, dass für die Organisation in einer  $Cub/Ia3d$ -Phase eine mittlere Alkylkettenlänge ( $n = 14$ ) bei gleichzeitigem hohem Kettenvolumen vorliegen muss, während für die Ausbildung einer  $Cub/Fd3m$ -Phase eine sehr lange Kette ( $n = 26$ ) essentiell ist.



**Abbildung 4.3:** LC-Mesophasen der Verbindungsreihe **Bm/n**, welche einen Übergang zwischen Mesogenen mit divergierender und konvergierender Volumenverteilung der lateralen Kette zeigen, entlang der grünen Pfeile nimmt die effektive Kettenlänge zu, entlang der roten Pfeile nimmt das laterale Alkylkettenvolumen zu.

Anhand der Reihen **ALm**, **Am**, **Bm/n** und **Bm/n<sub>h</sub>**, welche eine zunehmende Verzweigung der Ketten zeigen, konnte zudem ein direkter Einfluss der effektiven Kettenlänge auf den gebildeten Phasentyp ausgemacht werden, während die Anzahl der Zweige die Dicke der Kolumnenwände steuert (Abbildung 4.). Eine lineare Kette (**ALm**) bildet doppelwandige Kolumnen, während für einfach verzweigte und doppelt verzweigte Ketten dünnere Zylinderwände gebildet werden. So kann eine Abnahme der Molekülzahl im Querschnitt der Zylinderwand in der Richtung linear > einfach verzweigt > doppelt verzweigt beobachtet werden (Abbildung 4.a). Wird das laterale Kettenvolumen konstant gehalten und eine Änderung der effektiven Kettenlänge durch eine zunehmende Verzweigung der Ketten vorgenommen (Abbildung 4.b), findet ein Übergang von einer hexagonalen Wabenstruktur zu Strukturen erhöhter Komplexität in der Richtung linear > einfach verzweigt > doppelt verzweigt statt.

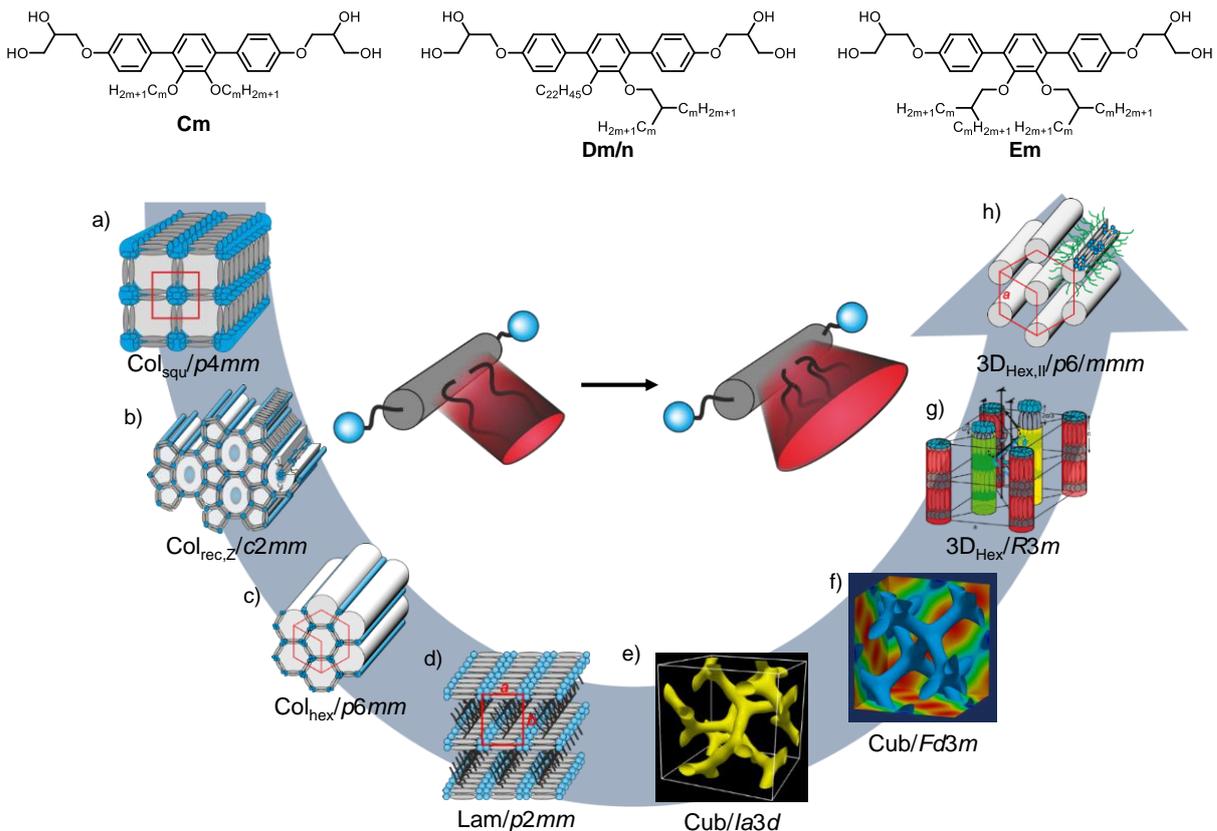


**Abbildung 4.4:** Phasenstrukturen der Verbindungen **ALm**, **Am**, **Bm/n** und **Bm/n<sub>h</sub>** mit steigendem Verzweigungsgrad der lateralen Kette a) bei Erhöhung des lateralen Kettenvolumens bei gleichbleibender effektiver Kettenlänge, b) bei Erniedrigung der effektiven Kettenlänge bei gleichbleibendem lateralem Alkylkettenvolumen.

Durch den Ersatz einer verzweigten Kette durch zwei zueinander *ortho*-ständige lineare Ketten wurden die Catechol-basierten Verbindungen **Cm** erhalten, welche bei Kettenverlängerung einen Übergang von Viereckwabenstrukturen ( $\text{Col}_{\text{sq}}$ ) über Zeolith-Phasen ( $\text{Col}_{\text{rec,Z}}$ ) zu einer einfachen hexagonalen Wabenstrukturen ( $\text{Col}_{\text{hex}}$ ) zeigen (Abbildung 4.5a-c). Bei weiterer Kettenverlängerung werden zudem korrelierte Schichtstrukturen ( $\text{Lam}/p2mm$ ) und kubische Phasen ( $Ia3d$  und  $Fd3m$ ) gebildet (Abbildung 4.5d-f). Die Mesophasenstrukturen entsprechen denen der verzweigten Verbindungen **Bm/n**. Interessanterweise ließen sich inner-

halb der Reihe **Cm** zwei verschiedene Wege zur Bildung kubischer Phasen ausmachen. Zum einen ein direkter Übergang ausgehend von einer Wabenstruktur und zum anderen ein Übergang über eine zusätzliche lamellare Phase. Die Verbindungen **Cm** mit zwei linearen Ketten zeigen sowohl Charakteristika von Verbindungen mit einer linearen Kette (**ALm**) sowie von Verbindungen mit einer verzweigten Kette (**Am**). Dies ist mit der Verteilung des lateralen Kettenvolumens zu erklären, da dies für **Cm** einen annähernd konstanten Verlauf mit steigendem Radius vom rigiden Kern zeigt und sie sich somit zwischen den Verbindungen **ALm** und **Am** einordnen (Abbildung 4.2).

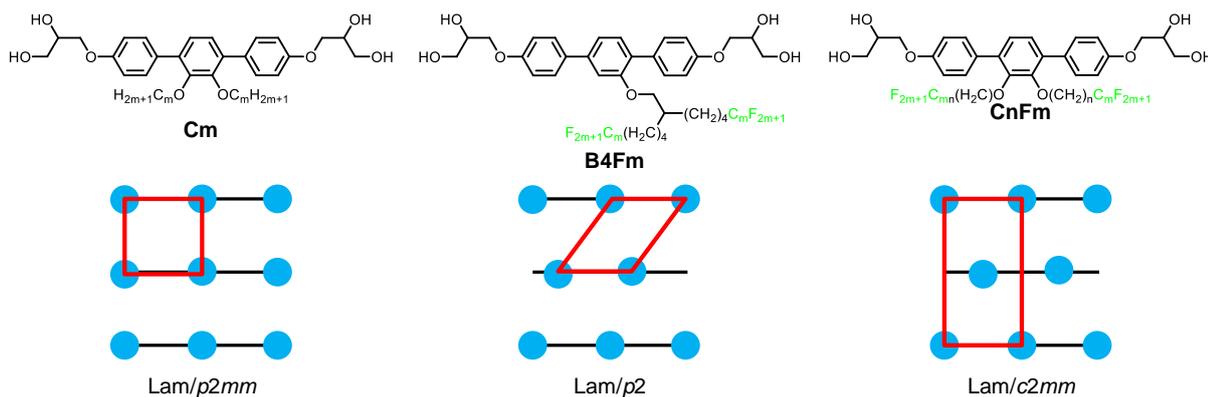
Eine schrittweise Vergrößerung des relativen Raumbedarfs des lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle wurde durch den Ersatz der linearen durch verzweigte Ketten erreicht, wodurch die Verbindungen **Dm/n** und **Em** erhalten wurden (Abbildung 4.5), welche erneut einen divergierenden Verlauf des Alkylkettenvolumens zeigen. Neben Wabenstrukturen, lamellaren und kubischen Phasen sind dabei auch hexagonal kolumnare „rod bundle“-Phasen bei einer stark konischen Kettenvolumenverteilung zu beobachten (Abbildung 4.5g,h). Diese treten oberhalb der kubischen Phasen auf. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Wabenstrukturen, bilden die rigiden Gerüste und Glycerolgruppen die Aggregate/Säulen und liegen parallel zur *c*-Achse und die Alkylketten füllen das Kontinuum. Für die rhomboedrische *R3m*-Phase findet sich dabei ein Versatz benachbarter Säulen, welcher bedingt durch das geringere Alkylkettenvolumen vorliegt.



**Abbildung 4.5:** Mesophasenverhalten der Verbindungen **Cm**, **Dm/n** und **Em** mit steigendem Kettenvolumen, entlang des Pfeils nimmt das Alkylkettenvolumen zu, es erfolgt ein Übergang von Wabenstrukturen zu kubischen Phasen, für sehr voluminöse verzweigte Alkylketten werden kolumnare „rod bundle“-Phasen gebildet.

Ein Übergang von der Organisation in Wabenstrukturen hin zu kubischen Phasen und korrelierten Schichtstrukturen ist auch bei den Verbindungen **B4Fm** und **CnFm** mit semiperfluor-

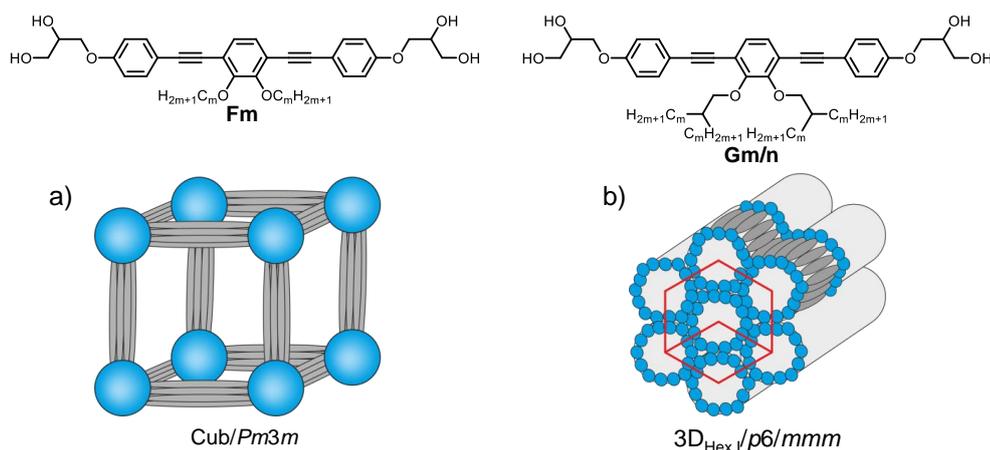
rierten Substituenten zu beobachten (Abbildung 4.6). Für die fluorierten Verbindungen mit zwei linearen Semiperfluorketten konnte eine Zeolithphase mit  $c2mm$ -Gitter beobachtet werden. Die Ausbildung der Zeolith-Phase ist demnach nicht auf Alkylketten beschränkt. Auch bei den Verbindungen mit Semiperfluorketten sind korrelierte Schichtstrukturen zu verzeichnen. Für die lamellaren Phasen wurden für Verbindungen mit einer einfach verzweigten Semiperfluorkette (**B4F6**, **B4F8**) Gitter mit  $p2$ - und für Verbindungen mit zwei linearen Semiperfluorketten (**C4F6**) lamellare Phasen mit  $c2mm$ -Symmetrie beobachtet, während für nicht-fluorierte Verbindungen **Cm** ausschließlich korrelierte Schichtstrukturen mit  $p2mm$ -Symmetrie gefunden wurden (Abbildung 4.6).



**Abbildung 4.6:** Korrelierte Schichtstrukturen (Lam-Phasen) der Verbindungen **Cm**, **B4Fm** und **CnFm**, durch Kettenfluorierung werden anstelle der Lam/ $p2mm$ -Phase Lam/ $p2$ - und Lam/ $c2mm$ -Phasen gebildet.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit Kernfluorierungen an  $\pi$ -förmigen Catechol-basierten Bolapolyphilen vorgenommen um den Einfluss dieser auf die Selbstorganisation zu untersuchen. Es zeigt sich, dass lediglich eine Fluorierung in den peripheren Positionen des  $p$ -Terphenyls in direkter Nachbarschaft zu den Glycerolgruppen die Flüssigkristallinität der Verbindungen erhält. Alle anderen Substitutionsmuster oder eine Erhöhung des Fluorierungsgrades führten zum Verlust des mesomorphen Charakters. Es konnte keine Änderung der Mesophasenstrukturen durch eine Kernfluorierung festgestellt werden. Lediglich die Mesophasenstabilität und der LC-Bereich wurden verringert. Eine verstärkte *face-to-face*  $\pi$ -Wechselwirkung benachbarter Mesogene konnte für die kernfluorierten Verbindungen jedoch nicht beobachtet werden. Ein zweiter Aspekt dieser Arbeit war die Vergrößerung des rigiden Segments  $\pi$ -förmiger Catechol-basierter Bolapolyphile. Dies erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen erfolgte der Einbau von zwei Acetylen-Brücken, wodurch die Moleküllängsachse verlängert wurde (longitudinal) und zum anderen eine Verbreiterung des rigiden Körpers durch ein laterales Thiadiazol-Segment. Die „Bistolane“-Derivate **Fm** mit zwei linearen Alkylketten zeigten einen Übergang zwischen Wabenstrukturen und kubischen Phasen, eine hexagonale Wabenstruktur konnte hier, wie für die kürzeren Moleküle **Cm** mit zwei linearen Ketten gefunden, nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde eine neuartige kubische Phase mit  $Pm3m$ -Symmetrie beobachtet, welche lediglich aus einem Netzwerk besteht (Abbildung 4.7a). Die Molekülbündel liegen dabei auf den Kanten und die multivalenten Knoten auf den Ecken eines Kubus, wodurch es zur Ausbildung eines kubisch primitiven Netzwerkes kommt. Diese repräsentiert eine neue kubische Organisationsform innerhalb thermotroper LC-Phasen. Moleküle mit zwei verzweigten Ketten am „Bistolane“-Gerüst (**Gm/n**) verhielten sich zunächst analog zu den vergleichbaren Terphenylen **Em**. Für kurze Kettenlängen wurden dreidimensi-

onale Strukturen, deren Struktur teilweise noch ungeklärt ist, gefunden, wobei sich unter ihnen eine dreidimensional hexagonale Wabenstruktur ( $3D_{\text{hex},I}/p6/mmm$ ), in der die Aromaten entlang der  $c$ -Achse orientiert sind und die Alkylketten die Säulen ausfüllen, befindet (Abbildung 4.7b). Diese Wabenstruktur ist in Bezug auf die Position der aromatischen Segmente invers zur hexagonalen „rod bundle“-Phase (Abbildung 4.5h). Bezüglich der Orientierung der rigiden Segmente ist sie gleichzeitig invers zur hexagonalen Wabenstruktur (Abbildung 4.5c). Bei Kettenverlängerung erfolgt der Übergang dieser  $3D_{\text{Hex},I}/p6/mmm$ -Phase zu  $\text{Cub}/Ia3d$ -Phasen.



**Abbildung 4.7:** Ausgewählte Mesophasenstrukturen der Verbindungsklassen **Fm** und **Gm/n** a)  $\text{Cub}/Pm3m$ -Phase, b)  $3D_{\text{Hex},I}/p6/mmm$ -Phase.

Durch die Verbreiterung des rigiden Segments mit einer lateralen Thiadiazol-Einheit wurden die Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Hm** und die Bistolane-basierten Benzo[*c*][2,1,3]thiadiazole **Im** erhalten, welche ebenfalls einen Übergang zwischen Wabenstrukturen verschiedener Querschnittsflächen und lamellaren Phasen zeigen (Abbildung 4.8). Die Bildung einer kubischen Phase wird weder für **Hm** noch für **Im** beobachtet. Durch Verbreiterung des rigiden Segments wird die Bildung kubischer Phasen offensichtlich unterdrückt. Für die Verbindungen **Im** konnte eine  $\pi$ -Wechselwirkung benachbarter Mesogene durch eine zweite diffuse Streuung bei  $d = 0.38$  nm beobachtet werden. Dies entspricht dem Abstand einer *face-to-face*-Wechselwirkung ( $\pi$ -stacking) benachbarter Aromaten, welche erstmals für diesen Molekültyp innerhalb von LC-Wabenstrukturen beobachtet wurde. Der elektronenreiche Schwefel tritt dabei in Wechselwirkung mit einem elektronenarmen Aromaten. Der diffuse Charakter und die geringe Intensität der Streuung sprechen jedoch für eine geringe Korrelationslänge dieser Wechselwirkung.

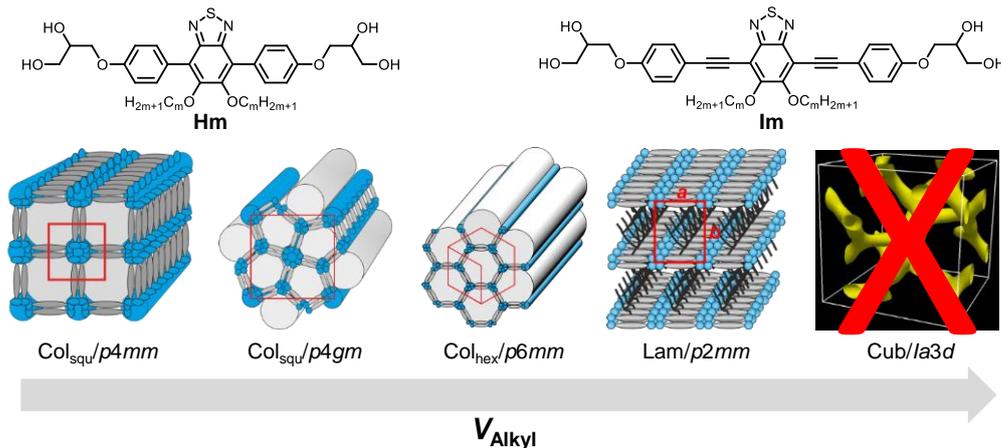


Abbildung 4.8: Mesophasensequenz von **Hm** und **Im** bei Verlängerung der lateralen Alkylketten.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten lateral substituierten K- und  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile zeigen eine außergewöhnliche Mesophasenvielfalt mit neuartigen Strukturen. Dabei ist vor allem die für die Catechol-basierende Bolapolyphile **Cm** gefundene Phasensequenz  $Lam - Cub/Ia3d - Cub/Fd3m$  hervorzuheben. Die  $Cub/Fd3m$ -Phase stellt eine neue thermotrope LC-Phase dar, welche aufgrund ihrer Struktur als „single diamond“-Phase bezeichnet wird. Sie verbindet eine bikontinuierliche Netzwerkstruktur mit einer mizellaren Struktur (polare Knoten der Glycerolgruppen) und repräsentiert dadurch eine neue Klasse kubischer LC-Phasen neben den bisher bekannten bikontinuierlichen und mizellaren Phasen. Zu diesem Phasentyp gehört auch die ebenfalls neue  $Pm3m$ -Phase (Abbildung 4.7b). Weiterhin führen die Variation der Kettenlänge als auch des Kettenvolumens der verzweigten Ketten zu einer Vielzahl komplexer Mesophasen. Das Zusammenspiel zwischen Kettenlänge und Kettenvolumen und die gezielte Veränderung von beiden konnte daher als ein neues Designkonzept zur Generierung komplexer Mesophasen etabliert werden. Damit können komplexe Wabenstrukturen mit verschiedenen prismatischen Zellen verwirklicht werden, ohne dass eine intrinsische Inkompatibilität der lateralen Ketten (z.B.  $R_F/R_H$ ) vorliegt. Hervorzuheben sind dabei die zeolithähnliche kolumnare Phase und die große hexagonale Fünfeck-Sechseckwabenstruktur. Viele der neuen komplexen LC-Phasen der K- und  $\pi$ -förmigen Bolapolyphile (Abbildung 4.3B,E) mit großen rechtwinkligen 2D- und verschiedenen 3D-hexagonalen Gittern müssen in weiterführenden Arbeiten noch aufgeklärt werden. Durch die Erarbeitung eines Konzepts, welches gezielt die Volumenverteilung der lateralen Kette in Abhängigkeit vom Abstand vom rigiden Gerüst steuert, konnte ein Beitrag zum Verständnis der Entwicklung von Komplexität bei der Selbstorganisation polyphiler Mesogene geleistet werden.

## **5 EXPERIMENTELLER TEIL**

### **5.1 Charakterisierungsmethoden der mesomorphen Eigenschaften**

#### **5.1.1 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)**

Die DSC-Messungen wurden an dem Gerät DSC-7 der Firma PERKIN-ELMER, mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min, durchgeführt. Die Umwandlungsenthalpien wurden, wenn nicht anders angegeben, der 2. Heizkurve entnommen. Zur Durchführung der Messung wurde die Probe in eine Aluminiumkapsel gefüllt und anschließend in das Gerät eingebracht. Die Probe wurde gegen eine Referenz, meist eine luftgefüllte Kapsel, bei linearer Temperaturführung vermessen.

#### **5.2.2 Polarisationsmikroskopie (POM)**

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Polarisationsmikroskop DMRXP, der Firma LEICA MICROSYSTEMS, durchgeführt. Dabei diente der Heiztisch FP 82-HAT, der Firma METTLER, als Probenhalter und Heizquelle. Texturfotos wurden mit den Kameras NIKON Coolpix E 4500 bzw. LEICA MC120 HD aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Für relativ dicke Proben wurde die Substanz zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen präpariert und anschließend aufgeschmolzen. Für die Präparation von dünnen Proben wurde die zu untersuchende Substanz in den isotropen Zustand aufgeheizt und zwischen Objektträger und Deckgläschen, ähnlich zu planaren Zellen, eingefüllt.

#### **5.2.3 Röntgenographische Untersuchungen (XRD)**

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem Kreutztisch mit Hochspannungsgenerator Kristalloflex 760H der Firma SIEMENS/BRUKER durchgeführt (Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Die Probenpräparation erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen: zum einen wurde die Probe auf einem Glasplättchen präpariert und anschließend langsam aus dem isotropen Zustand in den Mesophasenbereich abgekühlt. Zum anderen wurden isotrope Proben in eine Glaskapillare (Firma HILGENBERG) gefüllt und anschließend bestrahlt. Mit Hilfe des Flächendetektors Vantec 500 der Firma BRUKER wurden die erhaltenen Röntgendiffraktionen detektiert. Die Messzeit betrug dabei 15 – 30 Minuten. Der Probe-Detektor-Abstand betrug für die SAXS-Messungen 26.80 cm und für die WAXS-Messungen 9.00 cm. Die Auswertung der Röntgenbeugungsbilder erfolgte mit GADDS. Zur Kalibrierung des Geräts wurde Silberbehenat verwendet.

#### **5.2.4 Synchrotron-XRD-Messungen**

Die XRD-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden von PROF. Dr. Feng LIU, Universität Xi'an (China), durchgeführt. Die hochaufgelösten Kleinwinkel-Pulverdiffraktogramme wurden am Beamline BL16B1 in Shanghai (Shanghai Synchrotron Radiation Facility) vermessen. Die Probe wurde in eine Kapillare (Durchmesser: 1 mm) eingebracht, anschließend evakuiert und mit Hilfe eines LINKAM Heiztisches erhitzt. Als Heizmedium diente ein Silberblock. Das Röntgenbeugungsbild wurde mit einem MarCCD-Detektor detektiert. Zur Kalibrierung des Geräts wurden Silberbehenat und verschiedene N-Alkane verwendet.

### **5.2.5 Rekonstruktion der Elektronendichtekarte**

Mit Hilfe der relativen Intensitäten und der Indizierung der Reflexe ist es möglich Elektronendichtekarten zu generieren (Gleichung 1).

$$\rho_{hkl} = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$F_{hkl}$  bezeichnet den Strukturfaktor des Diffraktionspeaks mit dem Index ( $hkl$ ). Dies ist normalerweise eine komplexe Zahl, welche jedoch in direkter Proportionalität mit der gemessenen Intensität steht.

$$I_{hkl} = K \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gleichung 2})$$

Durch die Quadrierung des Strukturfaktors geht jede Information über das Vorzeichen verloren, was als Phasenproblem in der Röntgenbeugung bekannt ist. Es ist demnach nicht möglich eine direkte Zuordnung von Bereichen hoher und niedriger Elektronendichte vorzunehmen.  $K$  ist eine Konstante, welche vom Probenvolumen, Intensität des einfallenden Strahls, etc. abhängt. Da lediglich die relativen Elektronendichten interessieren ist  $K = 1$ . Daraus ergibt sich die Elektronendichte nach Gleichung 3.

$$E(xy) = \sum_{hkl} \sqrt{I(hk)} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky)+\phi_{hk}]} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Für zentrosymmetrische Raum- und Ebengruppen vereinfacht sich diese Gleichung, da  $I(hk)$  nur reale Werte annehmen kann und  $\phi_{hk}$  entweder 0 oder  $\pi$  beträgt. Daraus folgt das 2<sup>n</sup> ED-Karten erhalten werden, wobei  $n$  die Anzahl der zur Berechnung hinzugezogenen Reflexe angibt.

## **5.2 Synthetischer Teil**

### **5.2.1 Allgemeine Betrachtungen**

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet<sup>[173]</sup>. Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach Chromatographie, Umkristallisation oder Destillation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma MERCK verwendet. Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) der Firma MERCK durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm bzw. 366 nm) oder durch Besprühen mit einer Lösung von 12.5 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Cer(IV)-sulfat, 30 mL konzentrierter Schwefelsäure in 470 mL Wasser und anschließender Erwärmung. Hydrierungsreaktionen unter Wasserstoffüberdruck wurden in einer Hydrierungsapparatur der Firma PAAR INSTRUMENTS durchgeführt.

### **5.2.2 Identifizierung der Verbindungen**

Die Identität der Verbindungen wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an den Geräten VARIAN Gemini 2000 bzw. Unity Inova 500 durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei 27 °C durchgeführt, wobei Trimethylsilan (TMS) als Standard diente. Zur Auswertung der NMR-Spektren stand *MestReNova* 6.0.2 von MESTRELAB zur Verfügung.

Elementaranalysen wurden mit den Geräten Erba-CHNO-Analyzer 1102 der Firma CARLO-ERBA und am Gerät CHNS-932 der Firma LECO Co. durchgeführt. Massenspektrometrische Analysen wurden am Gerät HR-ESI-TOF der Firma BRUKER durchgeführt. Die Proben wur-

den dazu in THF (1 mg/mL) gelöst und mit LiCl (0.1 mg/mL) versetzt. Schmelzpunkte wurden am BOETIUS-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert.

### **5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften**

#### **5.2.3.1 AAV 1 Synthese der semiperfluorierten Alkanole**<sup>[99]</sup>

Alle Arbeiten sind unter einer Inertgasatmosphäre und unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass alle Lösungen mit Argon entgast werden.

Eine Lösung des Alkens (1 eq) und des Perfluoriodids (1 eq) wird in *n*-Hexan gelöst und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben. Der Ansatz wird zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wird das Gemisch über Kieselgel filtriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiter verwendet. Das Rohprodukt wird in Diethylether (abs.) gelöst und zu einer Suspension bestehend aus Lithiumaluminiumhydrid (3 eq) in Diethylether (abs.) getropft. Anschließend wird 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende wird überflüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und der entstehende Feststoff mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Nachdem die Phasen getrennt wurden, wird die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte solange mit 10%-iger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen bis die wässrige Phase klar bleibt. Weiterhin wird die organische Phase mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird erneut unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch oder mittels Hochvakuumdestillation gereinigt.

#### **5.2.3.2 AAV 2 Bromierung aliphatischer Alkohole**<sup>[103]</sup>

Der entsprechende aliphatische Alkohol (1eq), eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und konzentrierte Schwefelsäure (2 mL) werden in 48%-iger Bromwasserstoffsäure (50 mL) suspendiert und für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser gequench und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert wurde, werden die organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.3 AAV 3 Alkylierung von Malonestern**<sup>[100]</sup>

Unter einer Inertgasatmosphäre wird Natriumhydrid (3 eq, 60% in Mineralöl) in DMF (100 mL) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Nachfolgend wird tropfenweise der Malonester (1 eq) gefolgt von dem entsprechenden Alkylbromid (3 eq) zugegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Für die entsprechende Monoveretherung werden Natriumhydrid (1eq) und das entsprechende Alkylbromid (1 eq) in äquimolaren Mengen verwendet. Nach Reaktionsende wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Diethylether (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung, Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, wird das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.4 AAV 4 Decarboxylierung substituierter $\beta$ -Dicarbonsäureester**<sup>[101]</sup>

Eine Mischung aus dem substituierten  $\beta$ -Dicarbonsäureester (1 eq), Lithiumchlorid (2 eq) und Wasser (1 eq) in DMSO (150 mL) wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.5 AAV 5 Reduktion aliphatischer Carbonsäureester**<sup>[102]</sup>

Alle Arbeiten werden unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Lithiumaluminiumhydrid (1.5 eq pro Ester-Gruppe) wird in Diethylether (abs., 50 mL / g Lithiumaluminiumhydrid) suspendiert und der entsprechende Carbonsäureester (1 eq) in Diethylether (abs., 50 mL) so zugetropft, dass die Mischung gelinde siedet. Nachdem sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit Wasser versetzt bis überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid hydrolysiert ist. Der gebildete Feststoff wird durch langsame Zugabe von verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Anschließend werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte solange mit 10%-iger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen bis die wässrige Phase klar bleibt. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.6 AAV 6 Veretherung nach Williamson**<sup>[107]</sup>

Eine Suspension bestehend aus dem entsprechendem Phenolderivat (1 eq), einem Alkylbromid (1.1 eq pro phenolischer OH-Gruppe), Kaliumcarbonat (5 eq pro phenolische OH-Gruppe) und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid in einem geeigneten Lösungsmittel (DMF, Acetonitril, Ethanol, o.a.) wird sechs Stunden unter einer Inertgasatmosphäre bei 100 °C gerührt. Nach Reaktionsende wird das Gemisch mit Wasser gequench und mit Essigsäurethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal sorgfältig mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung (nur bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel) und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch und/oder durch Umkristallisation gereinigt.

#### **5.2.3.7 AAV 7 Einführung einer TiPS-Schutzgruppe**<sup>[109]</sup>

Unter einer Inertgasatmosphäre werden das entsprechende Phenolderivat (1.0 eq) und Imidazol (2.0 eq) in DMF (100 mL) gelöst und Triisopropylsilylchlorid (1.2 eq) langsam dazugegeben. Die Lösung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch auf Wasser (100 mL) gegeben. Es wird mit *n*-Hexan extrahiert (3x50 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.8 AAV 8 Synthese von Phenylboronsäuren**<sup>[63]</sup>

Unter einer Inertgasatmosphäre wird das entsprechende Halogenid (1.0 eq) in THF (100 mL) gelöst und das Gemisch auf -78 °C abgekühlt. *n*-Buthyllithium (1.5 eq, 1.6 M in *n*-Hexan) wird langsam zur Lösung getropft und anschließend das Gemisch für 30 Minuten bei -78 °C

gerührt. Danach gibt man Borsäuretrimethylester (3 eq) zum Ansatz und lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird Salzsäure (10%-ig) oder ein Sörensen-Puffer ( $pH = 5$ ) zugesetzt und für eine Stunde gerührt. Das Gemisch wird mit Diethylether (3x50 mL) extrahiert, mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt.

#### **5.2.3.9 AAV 9 Einführung einer Trimethylsilylgruppe in einen Aromaten durch Metall-Metall-Austausch**<sup>[112]</sup>

Ein substituiertes Brenzcatechin (1 eq) wird in *n*-Hexan (100 mL) und Tetramethylethylendiamin (40 mL) gelöst und *n*-Buthyllithium (1.3 eq, 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zum Ansatz getropft. Der Ansatz wird für 28 Stunden gerührt und anschließend auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Chlortrimethylsilan (1.1 eq) wird langsam zugegeben und das Gemisch innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von Wasser (100 mL) gequenscht und anschließend mit *n*-Hexan (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.10 AAV 10 Nitrierung am Aromaten**<sup>[114]</sup>

Eine Mischung aus Dichlormethan (100 mL) und dem entsprechenden Dialkoxybenzol (1 eq) wird auf  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und Salpetersäure (65%-ig) langsam zugegeben. Anschließend wird Schwefelsäure zugetropft und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird langsam auf Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert (3x50 mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

#### **5.2.3.11 AAV 11 Reduktion einer Nitrogruppe und Bildung eines Benzo[c][2,1,3]thiadiazols**<sup>[114]</sup>

Eine Dinitroverbindung (1 eq) und Zinn (5 eq) werden in Ethanol (150 mL) suspendiert und konzentrierte Salzsäure (50 mL) zugefügt. Das Gemisch wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt abgesaugt. Da das erhaltene Diamin sehr oxidationsempfindlich ist wird dieses direkt weiter verwendet.

Das Diamin (1 eq) wird in Dichlormethan (abs., 100 mL) und Triethylamin (10 eq) gelöst und eine Lösung aus Thionylchlorid (2 eq) in Dichlormethan (50 mL) langsam zugetropft. Nachdem das Gemisch für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, kühlt man ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Das erhaltene Öl wird in Wasser aufgenommen (100 mL) und für 30 Minuten gerührt, wobei das feste Rohprodukt erhalten wird. Das Rohprodukt wird abgesaugt und anschließend chromatographisch gereinigt.

#### **5.2.3.12 AAV 12 Iodierung am Aromaten mit [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol (PIFA)**<sup>[114]</sup>

Ein entsprechendes Benzo[c][2,1,3]thiadiazol (1 eq), Iod (1.2 eq) und PIFA (1.2 eq) werden in Dichlormethan gelöst und das Gemisch für fünf Stunden refluxiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Das Gemisch wird mit Dichlormethan (3x50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

### **5.2.3.13 AAV 13 C-C-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit substituierten Acetylen nach SONOGASHIRA**<sup>[116]</sup>

Unter einer Argonatmosphäre werden das entsprechende Arylhalogenid (1 eq) und das entsprechende Acetylen (1.1 eq pro Halogen-Atom) in trockenem Triethylamin (50 mL) vorgelegt. Die Lösung wird daraufhin eine Stunde mit Argon durchspült, damit gelöster Sauerstoff verdrängt wird. Anschließend werden Kupfer(I)-iodid (5 mol-%) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol-%) zum Reaktionsgemisch gegeben und dieses für 2 Tage bei Raumtemperatur (für Aryliodide) oder unter Rückfluss (für Arylbromide) gerührt. Nach Reaktionsende wird das Triethylamin unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser (50 mL) und Diethylether (50 mL) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

### **5.2.3.14 AAV 14 C-C-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäuren nach SUZUKI**<sup>[119,120]</sup>

Unter einer Inertgasatmosphäre werden das Arylbromid (1 eq) und die Boronsäure (2.2 eq) vorgelegt und in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran/Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1:1, v/v) gelöst. Anschließend wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol-%) zugegeben und der Ansatz 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende wird Wasser hinzugegeben und mit Essigsäureethylester (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

### **5.2.3.15 AAV 15 Abspaltung einer Triisopropylsilyl-Schutzgruppe**<sup>[121]</sup>

Das entsprechende Silan (1 eq) wird in Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst und langsam mit einer Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (0.4 eq, 1 M in THF) versetzt. Dabei wird eine rötliche Farbe des Ansatzes erhalten. Das Gemisch wird für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser (50 mL) und Methylenchlorid (50 mL) aufgenommen. Nachdem die Phasen getrennt wurden, wird die wässrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid (je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt kann anschließend säulenchromatographisch und/oder durch Umkristallisation gereinigt werden.

### **5.2.3.16 AAV 16 Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppe**

#### **Methode A**<sup>[122]</sup>

Zu einer Lösung des Acetonids in Methanol wird 10%-ige Salzsäure (5 mL) gegeben und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Ist kein Edukt mehr nachweisbar wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird erneut unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch und durch Umkristallisation gereinigt.

Methode B<sup>[123]</sup>

Das entsprechende Acetonid (1 eq) und PPTS (2 eq) werden in Tetrahydrofuran (20 mL / mmol) und Methanol (20 mL / mmol) gelöst und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser und Methylenchlorid aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch und durch Umkristallisation gereinigt.

**5.3 Chemikalien**

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

2,3-Isopropylidenglycerol ( <i>Aldrich</i> )	Tosylchlorid ( <i>Aldrich</i> )
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan) ( <i>Aldrich</i> )	1,2-Dimethoxybenzol ( <i>Aldrich</i> )
4-Bromphenol ( <i>Aldrich</i> )	TMEDA ( <i>Aldrich</i> )
Trimethylsilylchlorid ( <i>TCI</i> )	Triisopropylsilylchlorid ( <i>Aldrich</i> )
Tetrabutylammoniumfluorid ( <i>Aldrich</i> )	Tetrabutylammoniumiodid ( <i>Aldrich</i> )
Borsäuretrimethylester ( <i>Merck</i> )	2,5-Dibromanilin ( <i>ACROS</i> )
Thionylchlorid ( <i>Aldrich</i> )	Iodchlorid ( <i>Aldrich</i> )
Hexylbromid ( <i>Merck</i> )	Octylbromid ( <i>Merck</i> )
Decylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Dodecylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Tetradecylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Hexadecylbromid ( <i>Merck</i> )
Octadecylbromid ( <i>Merck</i> )	Eicosylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Docosylbromid ( <i>ABCR</i> )	Butylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Pentadecylbromid ( <i>Merck</i> )	Kupfer(I)-iodid ( <i>Aldrich</i> )
Malonsäurediethylester ( <i>VEB</i> )	Lithiumchlorid ( <i>Aldrich</i> )
4-Brom-1-buten ( <i>Aldrich</i> )	3-Buten-1-ol ( <i>Aldrich</i> )
5-Hexen-1-ol ( <i>Aldrich</i> )	Perfluoroctyliodid ( <i>ABCR</i> )
Perfluordecyliodid ( <i>ABCR</i> )	Perfluorbutyliodid ( <i>Aldrich</i> )
Trimethylsilylacetylen ( <i>ABCR</i> )	PPTS ( <i>Aldrich</i> )
Lithiumaluminiumhydrid ( <i>Aldrich</i> )	Bortribromid ( <i>ACROS</i> )
Essigsäureanhydrid ( <i>Aldrich</i> )	Kaliumiodat ( <i>Aldrich</i> )
Imidazol ( <i>Ferak Berlin</i> )	Iod ( <i>Aldrich</i> )
$\beta$ -Citronellol ( <i>Aldrich</i> )	Pd/C (10%) ( <i>ACROS</i> )
Dihydroxybenzol ( <i>Aldrich</i> )	2-Fluor-4-bromphenol ( <i>ABCR</i> )
4-Brom-3-fluorbenzol ( <i>ABCR</i> )	4-Brom-2,6-difluorbenzol ( <i>ABCR</i> )
1-Adamantanethanol ( <i>Aldrich</i> )	3-(Brommethyl)pentan ( <i>Aldrich</i> )
Bromwasserstoffsäure 48% ( <i>Aldrich</i> )	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat ( <i>Aldrich</i> )
Natriumhydrid (60% in Mineralöl) ( <i>Aldrich</i> )	2-Butylmalonsäurediethylester ( <i>Aldrich</i> )
( <i>R</i> )-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <i>Aldrich</i> )	
[Bis(trifluoracetoxy)iodo]benzol ( <i>Aldrich</i> )	

Folgende Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden:

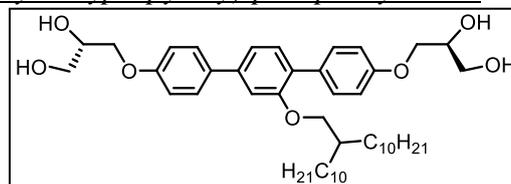
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	<i>n</i> -Bromtetracosan
2-Octylmalonsäuredimethylester	<i>n</i> -Bromhexacosan
2-Decylmalonsäuredihylester	
5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecanol	
7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecanol	
Triphenylphosphin	
<i>N</i> -Bromsuccinimid	
2-Tetradecylhexansäureethylester	

## 5.4 Analytische Zwischenstufen der Zielverbindungen

### 5.4.1 2'-Substituierte *p*-Terphenylderivate Am\* mit einer lateral verzweigten Alkylkette und chiralen Kopfgruppen einheitlicher absoluter Konfiguration

#### (*R,R*)-2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A10\*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 300 mg (0.37 mmol) (*R,R*)-2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.1**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

20 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1

Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 220 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 82 °C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub>  $M = 735.04$  g/mol

Cr 82 Col<sub>rec.z/c2mm</sub> 146 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

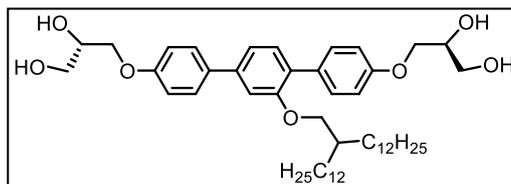
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.86 – 7.78 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.32 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.67 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.15 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.11, 131.10, 130.99, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-*C*), 71.29, 71.05 (OCH), 70.85, 70.74, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.66, 30.14, 29.76, 29.70, 29.39, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(73.37, 73.69) H(9.64, 9.63)

#### (*R,R*)-2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A12\*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 460 mg (0.53 mmol) (*R,R*)-2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.2**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

20 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 300 mg (72% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 59 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub>  $M = 791.15$  g/mol

Cr 59 Col<sub>rec.z/c2mm</sub> 118 Cub/*Ia3d* 143 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.86 – 7.78 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.32 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.68 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.68 – 1.18 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

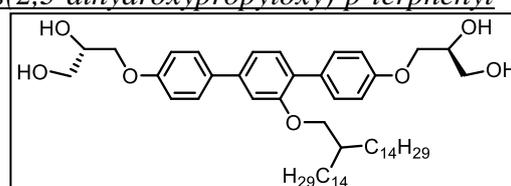
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.41, 158.74, 156.95, 141.16, 133.58, 131.11, 131.10, 130.99, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.30, 71.06 (OCH), 70.85, 70.75, 64.22, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.65, 30.14, 29.77, 29.76, 29.73, 29.70, 29.39, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub>·0.5H<sub>2</sub>O C(75.05, 74.75) H(9.95, 9.87)

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl

**A14\***

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 290 mg (0.31 mmol) (*R,R*)-2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.3**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 20 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1  
 Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 200 mg (76% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 104 °C

**Analytik:** C<sub>54</sub>H<sub>86</sub>O<sub>7</sub> *M* = 847.26 g/mol  
 Cr 104 Lam/p2mm 108 Cub/Ia3d 161 Iso (*T*/°C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.86 – 7.77 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.32 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.68 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.68 – 1.13 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

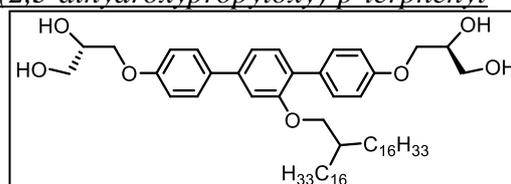
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.41, 158.74, 156.95, 141.16, 133.58, 131.11, 131.10, 130.99, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.31, 71.30 (OCH), 71.06, 70.85, 70.75, 64.22, 64.15 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.65, 30.15, 29.79, 29.77, 29.77, 29.73, 29.70, 29.39, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>54</sub>H<sub>86</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(74.96, 75.03) H(9.93, 10.25)

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl

**A16\***

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 370 mg (0.36 mmol) (*R,R*)-2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.4**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 20 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 260 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 78 °C

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>94</sub>O<sub>7</sub> M = 903.36 g/mol  
Cr 78 Lam/p2mm 114 Cub/1a3d 160 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.87 – 7.78 (m, 4H), 7.56\* (d, 1H), 7.55 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 4H), 6.91 (d, J = 25.3 Hz, 2H), 6.51 (d, J = 21.6 Hz, 2H), 4.69 – 4.55 (m, 4H), 4.55 – 4.47 (m, 2H), 4.35 – 4.21 (m, 4H), 4.12 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 1.94 – 1.80 (m, 1H), 1.68 – 1.11 (m, 60H), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H).

\*Signal von Pyridin überlagert

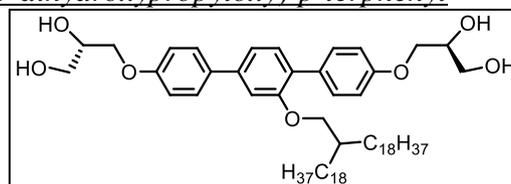
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.41, 158.74, 156.95, 141.16, 133.58, 131.11, 131.10, 130.99, 129.16, 128.31, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.31, 71.30 (OCH), 71.06, 70.85, 70.75, 64.22, 64.15 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.65, 30.15, 29.80, 29.77, 29.76, 29.74, 29.70, 29.38, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>58</sub>H<sub>94</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(75.61, 75.93) H(10.50, 10.20)

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl

**A18\***

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 520 mg (0.50 mmol) *(R,R)*-2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.5**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
20 mL Methanol  
10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 340 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 65 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>102</sub>O<sub>7</sub> M = 959.47 g/mol  
Cr 65 Lam/p2mm 104 Cub/Fd3m 130 Iso (T/°C)

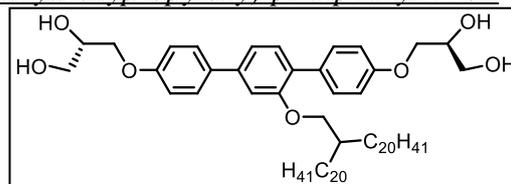
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.86 – 7.76 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.33 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.67 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.69 – 1.17 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.41, 158.74, 156.95, 141.16, 133.58, 131.11, 131.09, 130.99, 129.17, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.30, 71.28 (OCH), 71.07, 70.85, 70.75, 64.20, 64.13 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.65, 30.15, 29.80, 29.78, 29.76, 29.75, 29.74, 29.70, 29.38, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>62</sub>H<sub>102</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(76.18, 76.39) H(10.72, 10.45)

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **A20\***

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 370 mg (0.34 mmol) *(R,R)*-2'-(2-*n*-Eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.6**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

20 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 280 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>110</sub>O<sub>7</sub> *M* = 1015.58 g/mol

Cr 51 Cub/*Fd3m* 166 Iso (*T*/°C)

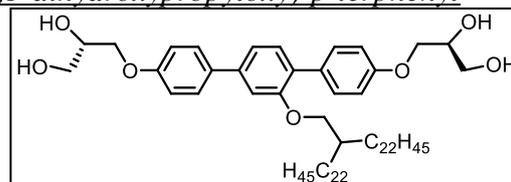
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.87 – 7.76 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.33 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 18.4 Hz, 2H, OH), 6.51 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 2H, OH), 4.70 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.19 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.83 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.71 – 1.15 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.72, 159.05, 157.26, 141.47, 133.89, 131.42, 131.30, 129.47, 128.62, 119.61, 115.62, 114.68, 111.44 (Aryl-*C*), 71.62, 71.61 (OCH), 71.16, 71.06, 64.53, 64.46 (OCH<sub>2</sub>), 38.57 (CH<sub>2</sub>CH), 32.21, 31.95, 30.46, 30.12, 30.09, 30.07, 30.07, 30.05, 30.03, 30.01, 29.70, 27.26, 23.02 (CH<sub>2</sub>), 14.36 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>66</sub>H<sub>110</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(76.69, 76.98) H(10.92, 10.85)

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl**A22\***

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 500 mg (0.42 mmol) *(R,R)*-2'-(2-*n*-Docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

20 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 340 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>118</sub>O<sub>7</sub> *M* = 1071.68 g/mol

Cr 51 Cub/*Fd3m* 166 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.82 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.68 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m,

4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.82 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.71 – 1.19 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

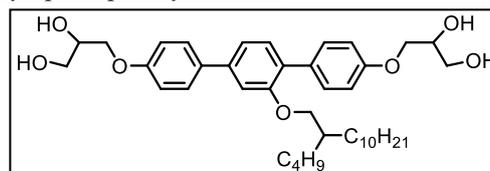
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 158.21, 157.54, 155.75, 139.96, 132.38, 129.91, 129.90, 129.79, 127.96, 127.11, 114.11, 113.17 (Aryl-C), 70.10, 70.08 (OCH), 69.65, 69.55, 63.00, 62.93 (OCH<sub>2</sub>), 37.06 (CH<sub>2</sub>CH), 30.70, 30.44, 28.95, 28.61, 28.58, 28.56, 28.55, 28.54, 28.50, 28.18, 25.75, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>70</sub>H<sub>118</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O C(77.15, 77.10) H(11.10, 10.63)

#### 5.4.2 2'-Substituierte p-Terphenylderivate Bm/n und B4Fm mit einer verzweigten lateralen Kette

##### 2'-(2-Butyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B4/10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 110 mg (0.15 mmol) 2'-(2-*n*-Butyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.5**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 70 mg (72% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 76

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>7</sub> M = 650.88 g/mol  
 Cr 76 Col<sub>squ</sub>/p4mm 150 Iso (T/°C)

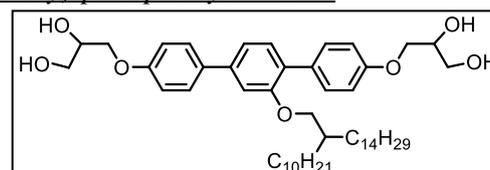
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.53 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.2 Hz, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.60 – 1.18 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.93, 141.15, 133.58, 131.10, 131.08, 130.97, 129.17, 128.30, 119.22, 115.31, 114.36, 111.13 (Aryl-C), 71.29, 71.04 (OCH), 70.86, 70.76, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.88, 31.63, 31.33, 30.13, 29.75, 29.69, 29.38, 29.06, 26.94, 23.10, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.01 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 685.3866 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 685.3845 (M<sup>+</sup> + Cl).

##### 2'-(2-Decylhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B10/14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 110 mg (0.13 mmol) 2'-(2-*n*-Decyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.6**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$  (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 60 mg (58% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 60 °C

Analytik:  $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{O}_7$   $M = 791.15$  g/mol

Cr 60 Col<sub>rec,g</sub>/p2gg 115 Cub/Ia3d 147 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

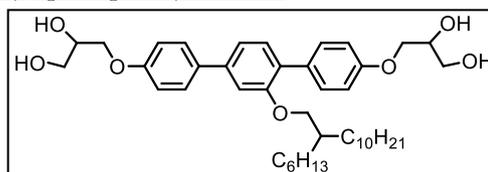
$^1\text{H NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.81$  (m, 4H, Aryl- $H$ ), 7.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.54 (s, 1H, Aryl- $H$ ), 7.43 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$  Hz, 4H, Aryl- $H$ ), 4.68 – 4.56 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.95 – 1.81 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.64 – 1.12 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.90, 160.23, 158.44, 142.66, 135.07, 132.60, 132.59, 132.48, 130.65, 129.80, 120.79, 116.81, 115.86, 112.62$  (Aryl-C), 72.80, 72.79 (OCH), 72.54, 72.35, 72.24, 65.71, 65.63 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.76 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 33.39, 33.15, 31.64, 31.29, 31.26, 31.23, 31.20, 30.88, 28.45, 24.21 ( $\text{CH}_2$ ), 15.55 ( $\text{CH}_3$ ).

HR-ESI: ber.: 825.5431 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 825.5403 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ).

2'-(2-Hexyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B6/10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 120 mg (70 mmol) 2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$  (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 70 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 52 °C

Analytik:  $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_7$   $M = 678.94$  g/mol

Cr 52 Col<sub>rec</sub>/p2gg 147 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

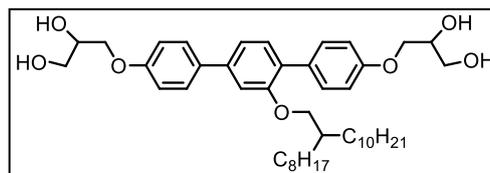
$^1\text{H NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.83$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H, Aryl- $H$ ), 7.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H, Aryl- $H$ ), 7.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.54 (s, 1H, Aryl- $H$ ), 7.43 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl- $H$ ), 7.27 (m, 4H, Aryl- $H$ ), 4.67 – 4.55 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.90 – 1.80 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.61 – 1.18 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.10, 131.09, 130.98, 129.16, 128.30, 119.28, 115.31, 114.36, 111.13$  (Aryl-C), 71.31, 71.29 (OCH), 71.05, 70.85, 70.75, 64.21, 64.14 ( $\text{OCH}_2$ ), 38.25 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 31.89, 31.83, 31.66, 31.65, 30.13, 29.75, 29.69, 29.38, 26.95, 26.88, 22.72, 22.70 ( $\text{CH}_2$ ), 14.06, 14.04 ( $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_7$  C(74.30, 73.83) H(9.20, 9.29)

2'-(2-Octyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B8/10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 120 mg (0.15 mmol) 2'-(2-*n*-Octyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.1**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 60 mg (57% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 111 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub>  $M = 706.99$  g/mol

Cr 111 Col<sub>rec,Z</sub>/c2mm 145 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

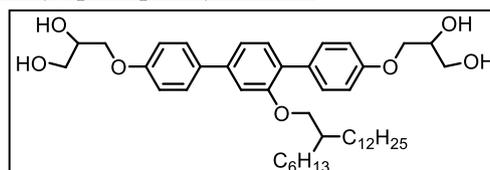
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.83$  (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.80 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.66 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.32 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 5.1$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.62 – 1.18 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.90, 160.23, 158.44, 142.66, 135.07, 132.60, 132.59, 132.48, 130.65, 129.80, 120.78, 116.81, 115.86, 112.62$  Aryl-*C*), 72.81, 72.79 (OCH), 72.54, 72.35, 72.24, 65.71, 65.64 (OCH<sub>2</sub>), 39.76 (CH<sub>2</sub>CH), 33.39, 33.15, 31.63, 31.25, 31.20, 31.13, 30.88, 28.44, 24.20 (CH<sub>2</sub>), 15.55 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub> C(74.75, 74.57) H(9.41, 9.60)

2'-(2-Hexyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B6/12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.19 mmol) 2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.2**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 90 mg (67% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 57 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub>  $M = 706.99$  g/mol

Cr 57 Col<sub>rec</sub>/p2gg 120 Col<sub>rec,Z</sub>/c2mm 143 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.83$  (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.79 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 6.91 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 19.9$  Hz, 2H, OH), 6.51 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}} = 19.2$  Hz, 2H, OH), 4.70 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.44 (m, 2H,

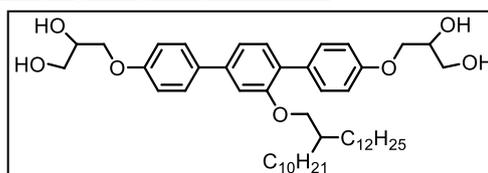
OCH), 4.33 – 4.18 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.18 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.39, 158.71, 156.92, 141.14, 133.56, 131.09, 131.08, 130.97, 129.15, 128.29, 119.27, 115.30, 114.34, 111.11 (Aryl-C), 71.30, 71.03 (OCH), 70.84, 70.73, 64.20, 64.13 (OCH<sub>2</sub>), 38.24 (CH<sub>2</sub>CH), 31.88, 31.82, 31.65, 30.13, 29.74, 29.71, 29.68, 29.37, 26.94, 26.87, 22.69 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub> C(74.75, 74.50) H(9.41, 9.56)

2'-(2-Decyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B10/12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 130 mg (0.15 mmol) 2'-(2-*n*-Decyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.8**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 70 mg (61% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 62 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>74</sub>O<sub>7</sub> M = 763.10 g/mol

Cr 62 Col<sub>rec.Z/c2mm</sub> 135 Iso (T/°C)

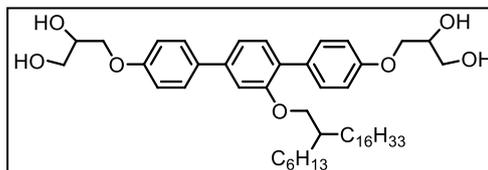
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.69 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.64 – 1.16 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.11, 131.09, 130.99, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.31, 71.29 (OCH), 71.04, 70.85, 70.74, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.65, 30.14, 29.77, 29.76, 29.72, 29.70, 29.39, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 797.5118 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 797.5108 (M<sup>+</sup> + Cl).

2'-(2-Hexyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B6/16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 200 mg (0.24 mmol) 2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.3**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 120 mg (66% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 47 °C

Analytik:  $C_{48}H_{74}O_7$   $M = 763.10$  g/mol  
Cr 47 Col<sub>hex</sub>/p6mm 142 Iso ( $T/^\circ C$ )

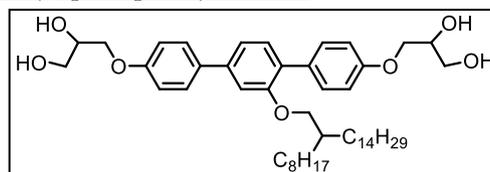
$^1H$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.85 - 7.81$  (m, 2H, Aryl-*H*), 7.81 - 7.77 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (d,  $^4J_{H,H} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.9$ ,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.32 - 7.25 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.69 - 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 - 4.46 (m, 2H, OCH), 4.34 - 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d,  $^3J_{H,H} = 5.2$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 - 1.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 - 1.10 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.0$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.10, 131.09, 130.98, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.36, 111.13$  (Aryl-*C*), 71.31, 71.29 (OCH), 71.05, 70.85, 70.75, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.26 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.83, 31.66, 30.15, 29.79, 29.76, 29.73, 29.69, 29.38, 26.96, 26.88, 22.72, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für  $C_{48}H_{74}O_7$  C(75.55, 75.67) H(9.77, 9.35)

2'-(2-Octylhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl **B8/14**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 130 mg (0.15 mmol) 2'-(2-*n*-Octyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.4**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 90 mg (79% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 65 °C

Analytik:  $C_{48}H_{74}O_7$   $M = 763.10$  g/mol  
Cr 65 Col<sub>rec.g</sub>/p2gg 133 Iso ( $T/^\circ C$ )

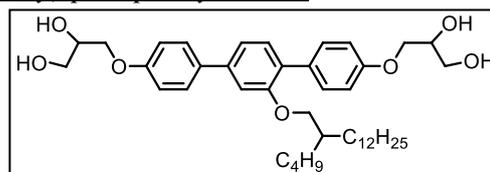
$^1H$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.86 - 7.82$  (m, 2H, Aryl-*H*), 7.82 - 7.78 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (d,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd,  $^4J_{H,H} = 7.9$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.32 - 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.67 - 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 - 4.47 (m, 2H, OCH), 4.31 - 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d,  $^3J_{H,H} = 5.3$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 - 1.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 - 1.16 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.11, 131.09, 130.98, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.36, 111.13$  (Aryl-*C*), 71.31, 71.29 (OCH), 71.05, 70.85, 70.74, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.65, 30.15, 30.12, 29.79, 29.76, 29.76, 29.73, 29.69, 29.64, 29.39, 26.96, 26.92, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für  $C_{48}H_{74}O_7$  C(75.55, 75.29) H(9.77, 9.97)

2'-(2-Butyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B4/12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 90 mg (0.12 mmol) 2'-(2-*n*-Butyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.9**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 40 mg (49% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 42 °C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>O<sub>7</sub>  $M = 678.94$  g/mol

Cr 42 Col<sub>rec</sub>/p2gg 137 Col<sub>sq</sub>/p4gm 150 Iso (T/°C)

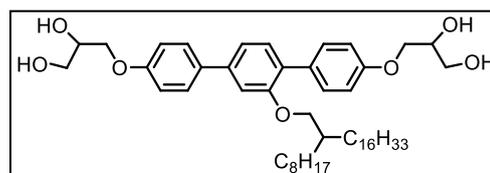
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.53 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.27 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.70 – 4.54 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.77 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.61 – 1.19 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.93, 141.16, 133.57, 131.10, 131.08, 130.98, 129.17, 128.30, 119.28, 115.32, 114.36, 111.12 (Aryl-*C*), 71.31, 71.30 (OCH), 71.03, 70.85, 70.75, 64.21, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.63, 31.33, 30.11, 29.77, 29.76, 29.75, 29.71, 29.69, 29.38, 29.06, 26.95, 23.08, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.01 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>O<sub>7</sub> C(73.30, 74.45) H(9.20, 9.22)

2'-(2-Octyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B8/16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 100 mg (0.11 mmol) 2'-(2-*n*-Octyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.11**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 50 mg (57% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 73 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub>  $M = 791.15$  g/mol

Cr 73 Lam/p2mm 133 Cub/Ia3d 149 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.87 – 7.82 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.82 – 7.78 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.31 – 7.24 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.67 – 4.56 (m, 4H,

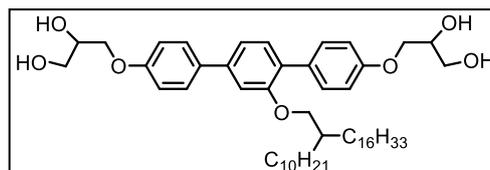
OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.16 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.11, 131.09, 130.98, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.36, 111.13 (Aryl-C), 71.30, 71.28 (OCH), 71.05, 70.85, 70.74, 64.20, 64.13 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.65, 30.15, 30.12, 29.79, 29.76, 29.75, 29.73, 29.69, 29.64, 29.39, 29.38, 26.96, 26.94, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> C(75.91, 75.47) H(9.94, 9.76)

2'-(2-Decyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B10/16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 2'-(2-*n*-Decyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.12**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 90 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 74 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> M = 819.20 g/mol  
 Cr 74 Lam/p2mm 108 Cub/Ia3d 155 Iso (T/°C)

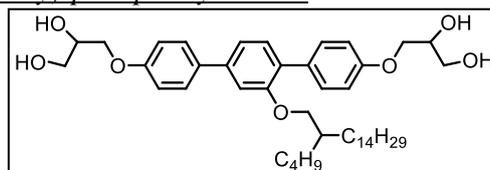
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.55 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.28 (m, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.13 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.11, 131.09, 130.99, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.37, 111.13 (Aryl-C), 71.31, 71.29 (OCH), 71.05, 70.85, 70.75, 64.22, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.65, 30.15, 30.14, 29.79, 29.76, 29.73, 29.71, 29.69, 29.39, 29.38, 26.96, 26.95, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> C(76.24, 75.96) H(10.09, 9.88)

2'-(2-Butylhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B4/14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 100 mg (0.13 mmol) 2'-(2-*n*-Butyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.10**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol

Reinigung: 10 mL Tetrahydrofuran  
Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 60 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff  
Fp: 57 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub>  $M = 706.99$  g/mol  
Cr 57 Col<sub>hex.g</sub>/p6mm + Col<sub>rec</sub>/p2gg 140 Iso (T/°C)

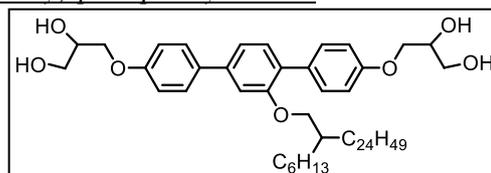
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.53 (s, 1H, Aryl-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, Aryl-H), 7.27 (m, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.32 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.60 – 1.16 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.40, 158.73, 156.93, 141.15, 133.58, 131.10, 131.08, 130.98, 129.17, 128.30, 119.28, 115.32, 114.36, 111.12 (Aryl-C), 71.31, 71.29 (OCH), 71.03, 70.85, 70.75, 64.20, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.63, 31.33, 30.15, 29.78, 29.77, 29.76, 29.72, 29.69, 29.38, 29.06, 26.95, 23.10, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.01 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub> C(74.75, 74.50) H(9.41, 9.61)

2'-(2-Hexylhexacosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B6/24

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.16 mmol) 2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-hexacos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.17**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 80 mg (57% d. Th.), farbloser Feststoff  
Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub>  $M = 875.31$  g/mol  
Cr 51 Lam/p2mm 144 Iso (T/°C)

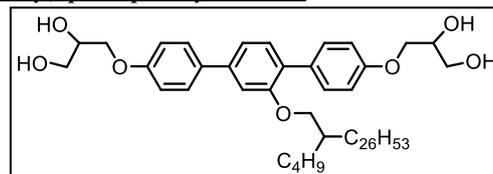
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H, Aryl-H), 7.54 (s, 1H, Aryl-H), 7.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 4H, Aryl-H), 4.66 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.82 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.12 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ /ppm = 159.40, 158.73, 156.94, 141.16, 133.58, 131.10, 131.09, 130.98, 129.16, 128.30, 119.29, 115.31, 114.36, 111.13 (Aryl-C), 71.31, 71.29 (OCH), 71.05, 70.85, 70.75, 64.22, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.26 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.83, 31.66, 30.16, 29.80, 29.79, 29.76, 29.75, 29.74, 29.69, 29.38, 26.97, 26.88, 22.72, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.07, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub> C(76.84, 76.56) H(10.36, 10.34).

2'-(2-Butyloctacosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B4/26

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 80 mg (0.08 mmol) 2'-(2-*n*-Butyl-*n*-octacos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.18**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 50 mg (71% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 60 °C

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub>  $M = 875.31$  g/mol  
 Cr 60 Lam/*p*2mm 130 Cub/*Fd*3m 146 Iso (*T*/°C)

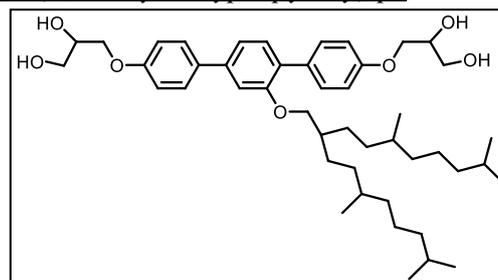
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.53 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.6 Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.68 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.32 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.18 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.40, 158.72, 156.93, 141.15, 133.57, 131.10, 131.08, 130.97, 129.17, 128.30, 119.28, 115.31, 114.36, 111.12 (Aryl-*C*), 71.31, 71.29 (OCH), 71.03, 70.84, 70.75, 64.20, 64.14 (OCH<sub>2</sub>), 38.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.64, 31.33, 30.16, 29.81, 29.77, 29.75, 29.69, 29.38, 29.07, 26.97, 23.11, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 14.02 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub> C(76.84, 77.03) H(10.36, 10.15).

2'-(2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl BCit

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 320 mg (0.39 mmol) 2'-(2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.13**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 210 mg (74% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 68 °C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub>  $M = 735.04$  g/mol  
 Cr 68 M2 125 Iso (*T*/°C)

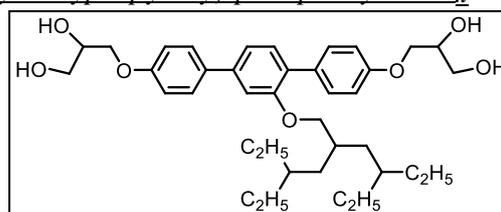
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.81 (m, 4H, Aryl-H), 7.56\* (d, 1H, Aryl-H), 7.55 (s, 1H, Aryl-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.28 (m, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.51 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.84 (s, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.72 – 1.38 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.20 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.20 – 1.06 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.99 – 0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

**<sup>13</sup>C NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.38, 158.72, 156.91, 141.15, 133.57, 131.13, 131.08, 130.97, 129.12, 128.29, 119.26, 115.29, 114.37, 111.04 (Aryl-C), 71.30, 71.28 (OCH), 71.17, 71.02, 70.84, 70.74, 64.21, 64.13 (OCH<sub>2</sub>), 39.31, 38.82, 37.29, 37.15 (CH<sub>2</sub>CH), 34.19, 34.15, 34.04, 34.00, 33.23, 33.09, 33.07, 29.01, 28.88, 28.72, 28.60, 27.96, 24.88, 24.86, 22.60, 22.50 (OCH<sub>2</sub>), 19.67, 19.58 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> C(75.16, 75.29) H(9.60, 9.97)

2'-(2-(2-Ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B2/2<sub>h</sub>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 250 mg (0.35 mmol) 2'-(2-(2-Ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **38.14**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

**Ausbeute:** 200 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 141 °C

**Analytik:** C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub> M = 622.83 g/mol

Cr 141 Col<sub>squ</sub>/p4mm 166 Iso (T/°C)

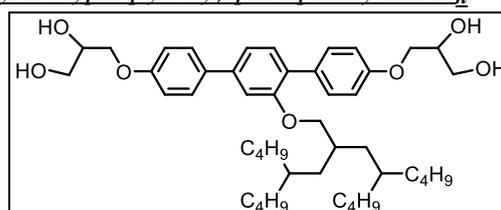
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.80 (m, 4H, Aryl-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.53 (s, 1H, Aryl-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.26 (m, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.51 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.54 – 1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.19 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.91 – 0.76 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.19, 157.53, 155.79, 139.95, 132.37, 129.87, 129.79, 127.97, 127.09, 118.05, 114.11, 113.19, 109.80 (Aryl-C), 78.34 (OCH<sub>2</sub>), 70.41 (OCH), 70.08, 69.65, 69.61, 63.01, 62.93 (OCH<sub>2</sub>), 36.24 (CH<sub>2</sub>CH), 34.83, 32.24 (CH<sub>2</sub>CH), 24.59, 24.24 (CH<sub>2</sub>), 9.49, 9.18 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub> C(73.28, 73.43) H(8.74, 8.62)

2'-(2-(2-Butylhexyl)-4-butyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B4/4<sub>h</sub>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 220 mg (0.27 mmol) 2'-(2-(2-Butylhexyl)-4-butyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **38.15**

5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH  
 Ausbeute: 150 mg (74% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 86 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 735.04 g/mol  
 Cr 86 M3 103 M4 106 M5 124 M6 142 Iso (T/°C)

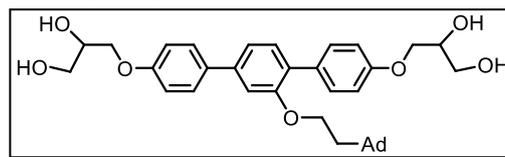
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.82 (m, 4H, Aryl-H), 7.59\* (d, 1H, Aryl-H), 7.56 (s, 1H, Aryl-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-H), 7.27 (m, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.16 – 2.01 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.18 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.01 – 0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 157.83, 157.15, 155.42, 139.58, 132.01, 129.53, 129.50, 129.44, 127.59, 126.72, 117.72, 113.74, 112.79, 109.48 (Aryl-C), 77.98 (OCH<sub>2</sub>), 70.14 (OCH), 69.76, 69.73, 69.28, 69.19, 62.70, 62.58 (OCH<sub>2</sub>), 35.46, 33.30, 32.41, 32.04 (CH<sub>2</sub>CH), 27.39, 26.91, 21.75, 21.70 (CH<sub>2</sub>), 12.59, 12.57 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> C(75.16, 75.10) H(9.60, 9.76).

2'-(1-Adamantylethyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl BAd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 240 mg (0.36 mmol) 2'-(1-Adamantylethyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **38.16**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF  
 Ausbeute: 100 mg (50% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 153 °C  
 Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub> M = 588.73 g/mol  
 Cr 153 Iso (T/°C)

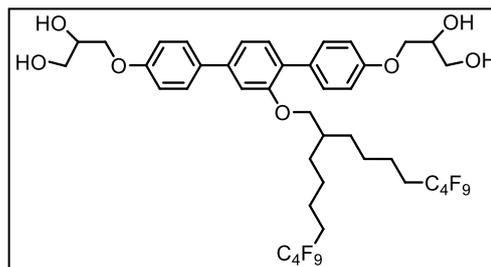
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.86 – 7.75 (m, 4H, Aryl-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 1H, Aryl-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.28 – 7.23 (m, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.54 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.32 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.85 (s, 3H, CH), 1.68 – 1.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 159.69, 159.03, 157.11, 141.45, 133.90, 131.51, 131.42, 131.29, 129.47, 128.62, 119.58, 115.62, 114.73, 111.47 (Aryl-C), 71.59, 71.16 (OCH), 71.09, 64.91, 64.49, 64.45 (OCH<sub>2</sub>), 43.49, 42.72, 37.17 (CH), 31.91, 28.98 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub> C(73.44, 73.28) H(7.53, 7.11).

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl **B4F4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 360 mg (0.33 mmol) 2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **39.1**

5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 240 mg (73% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 159 °C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>F<sub>18</sub>O<sub>7</sub> *M* = 1002.77 g/mol  
Cr 159 Cub<sub>1</sub> 185 Cub<sub>2</sub> 189 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.54 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (m, 4H, Aryl-*H*), 6.91 (s, 2H, OH), 6.51 (s, 2H, OH), 4.70 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.17 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 – 1.98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.45 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.26 (m, 6H, CH<sub>2</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

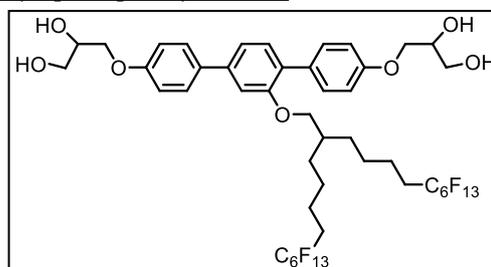
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.44, 158.79, 156.78, 141.21, 133.48, 131.13, 131.02, 130.95, 129.22, 128.28, 119.44, 115.31, 114.33, 111.20 (Aryl-*C*), 71.28 (OCH), 70.85, 70.70, 64.16, 64.12 (OCH<sub>2</sub>), 37.86 (CH<sub>2</sub>CH), 31.16, 30.48 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.97 Hz), 26.18, 20.53 (CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.56 – -80.93 (m, CF<sub>3</sub>), -113.21 – -114.15 (m, CF<sub>2</sub>), -123.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,F</sub> = 6.9 Hz, CF<sub>2</sub>), -125.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 10.7 Hz, CF<sub>2</sub>).

HR-ESI: ber.: 1037.2483 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1037.2495 (M<sup>+</sup> + Cl).

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl **B4F6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 300 mg (0.23 mmol) 2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **39.2**

5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF  
 Ausbeute: 200 mg (72% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 71 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> *M* = 1202.80 g/mol  
 Cr 71 Lam/p2 176 Cub/Ia3d 210 (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.40 (m, 1H, Aryl-*H*), 7.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.72 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.37 – 4.19 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 – 2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.68 – 1.47 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

\*Signal von Pyridin überlagert

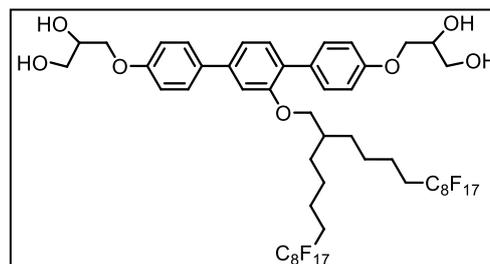
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.44, 158.79, 156.78, 141.21, 133.48, 131.13, 131.02, 130.95, 129.22, 128.28, 119.44, 115.31, 114.33, 111.20 (Aryl-*C*), 71.28 (OCH), 70.85, 70.70, 64.16, 64.12 (OCH<sub>2</sub>), 37.86 (CH<sub>2</sub>CH), 31.16, 30.48 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.97 Hz), 26.18, 20.53 (CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -82.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.8 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.75 – -115.12 (m, CF<sub>2</sub>), -122.99 (s, CF<sub>2</sub>), -123.98 (s, CF<sub>2</sub>), -124.43 (s, CF<sub>2</sub>), -126.90 – -127.62 (m, CF<sub>2</sub>).

HR-ESI: ber.: 1237.2355 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1237.2384 (M<sup>+</sup> + Cl).

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **B4F8**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 540 mg (0.36 mmol) 2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **39.3**

5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 130 mg (30% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 171 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> *M* = 1402.83 g/mol  
 Cr 171 Lam/p2 202 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.56\* (d, 1H, Aryl-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.29 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.68 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 – 2.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.69 – 1.49 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.34 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.25, 157.61, 155.59, 140.02, 132.29, 129.94, 129.83, 129.76, 128.03, 127.10, 118.26, 114.12, 113.14, 110.02 (Aryl-C), 70.09 (OCH), 69.66, 69.51, 62.97, 62.93 (OCH<sub>2</sub>), 36.59 (CH<sub>2</sub>CH), 29.88, 29.30 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.82 Hz), 24.96, 19.32 (CH<sub>2</sub>).

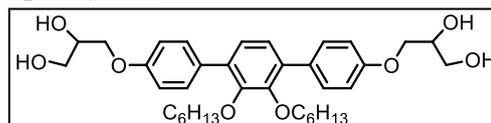
**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -82.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.73 – -115.02 (m, CF<sub>2</sub>), -122.74 (s, CF<sub>2</sub>), -123.02 (s, CF<sub>2</sub>), -123.88 (s, CF<sub>2</sub>), -124.36 (s, CF<sub>2</sub>), -127.12 – -127.40 (m, CF<sub>2</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 1437.2227 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1437.2247 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 5.4.3 2',3'-Disubstituierte *p*-Terphenylderivate Cm und CnFm mit zwei linearen Ketten

#### 2',3'-Dihexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-*p*-terphenyl C6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 410 mg (0.59 mmol) 2',3'-Dihexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **40.1**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

**Ausbeute:** 250 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 131 °C

**Analytik:** C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> *M* = 610.78 g/mol

Cr 131 Col<sub>rec</sub>/p2mm 139 Col<sub>squ</sub>/p4mm 155 Iso (*T*/°C)

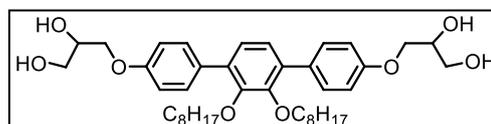
**<sup>1</sup>H NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.34 (s, 2H, Aryl-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 – 1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.08 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$ /ppm = 157.42, 149.35, 129.51, 129.19, 124.04, 112.99 (Aryl-C), 71.93 (OCH<sub>2</sub>), 69.76 (OCH), 69.27, 62.69 (OCH<sub>2</sub>), 30.02, 28.81, 24.25, 21.12 (CH<sub>2</sub>), 12.39 (CH<sub>3</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 645.3189 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 645.3166 (M<sup>+</sup> + Cl)

#### 2',3'-Dioctyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-*p*-terphenyl C8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 430 mg (0.57 mmol) 2',3'-Dioctyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **40.2**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

**Ausbeute:** 270 mg (71% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 130 °C

**Analytik:** C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>8</sub> *M* = 666.88 g/mol

Cr 130 Col<sub>squ</sub>/p4mm 162 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

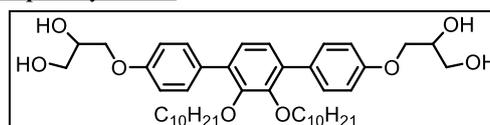
$^1\text{H NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.82$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.28 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30 – 1.13 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 157.43, 149.37, 129.48, 129.19, 124.00, 113.00$  (Aryl-C), 71.95 (OCH<sub>2</sub>), 69.74 (OCH), 69.22, 62.64 (OCH<sub>2</sub>), 30.25, 28.88, 27.87, 27.75, 24.62, 21.11 (CH<sub>2</sub>), 12.47 (CH<sub>3</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 701.3815 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 701.3777 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2',3'-Didecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 210 mg (0.29 mmol) 2',3'-Didecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.3**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 160 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 69 °C

**Analytik:** C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub>  $M = 722.99$  g/mol

Cr 114 Col<sub>rec.z</sub>/c2mm 139 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

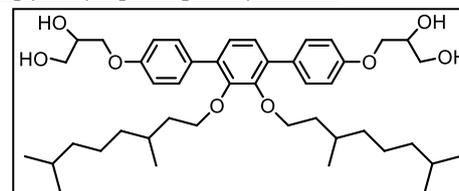
$^1\text{H NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.82$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.32 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 – 1.17 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 159.00, 150.94, 131.04, 130.75, 125.57, 114.57$  (Aryl-C), 73.53 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.79, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 31.90, 30.47, 29.71, 29.64, 29.53, 29.38, 26.22, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 757.4441 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 757.4401 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2',3'-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl CCit

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 350 mg (0.44 mmol) 2',3'-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.4**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O/THF

Ausbeute: 130 mg (40% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 101 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub>  $M = 722.99$  g/mol

Cr 101 Col<sub>squ</sub>/p4mm 140 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

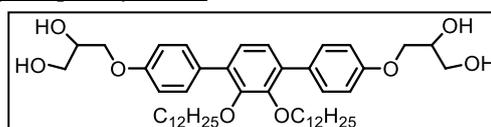
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.82$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.62 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.51 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.72 – 1.43 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH), 1.39 – 1.00 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 158.98, 150.99, 131.05, 130.72, 125.59, 114.60$  (Aryl-C), 71.88 (OCH<sub>2</sub>), 71.30 (OCH), 70.81, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 39.26, 39.26, 37.52 (CH<sub>2</sub>CH), 37.37, 37.36, 29.66, 27.95, 24.72, 24.71, 22.62, 22.52 (CH<sub>2</sub>), 19.50, 19.48 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 757.4441 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 757.4420 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Didodecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-p-terphenyl C12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 220 mg (0.28 mmol) 2',3'-Didodecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.5**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 150 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 87 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub>  $M = 779.10$  g/mol

Cr 88 Col<sub>rec,z</sub>/c2mm 134 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

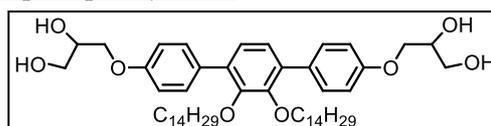
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.83$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.69 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.80 – 1.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 159.00, 150.95, 131.05, 130.75, 125.58, 114.58$  (Aryl-C), 73.53 (OCH<sub>2</sub>), 71.30 (OCH), 70.79, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 31.92, 30.49, 29.76, 29.75, 29.73, 29.56, 29.41, 26.24, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 813.5067 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 813.5051 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Ditetradecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-p-terphenyl C14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 300 mg (0.28 mmol) 2',3'-Ditetradecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.6**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 150 mg (55% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 79 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> M = 835.20 g/mol  
Cr 79 Col<sub>hex</sub>/p6mm 118 Iso (T/°C)

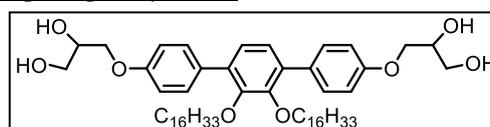
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.19 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 157.80, 149.74, 129.84, 129.55, 124.38, 113.38 (Aryl-C), 72.33 (OCH<sub>2</sub>), 70.10 (OCH), 69.59, 62.99 (OCH<sub>2</sub>), 30.71, 29.29, 28.60, 28.59, 28.55, 28.53, 28.37, 28.21, 25.05, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 869.5693 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 869.5684 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Dihexadecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 390 mg (0.40 mmol) 2',3'-Dihexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 190 mg (54% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 94 °C

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> M = 891.31 g/mol  
Cr 94 Col<sub>hex</sub>/p6mm 109 Cub/Ia3d 135 Iso (T/°C)

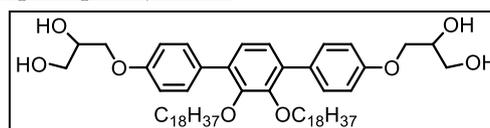
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 157.80, 149.75, 129.84, 129.55, 124.38, 113.38 (Aryl-C), 72.33 (OCH<sub>2</sub>), 70.09, 69.59, 62.99 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.29, 28.62, 28.62, 28.60, 28.58, 28.57, 28.51, 28.37, 28.20, 25.05, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 925.6319 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 925.6300 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Dioctadecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C18

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 300 mg (0.40 mmol) 2',3'-Dioctadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.8**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 250 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 93 °C

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> M = 947.42 g/mol

Cr 93 Lam/p2mm 97 Cub/1a3d 128 Iso (T/°C)

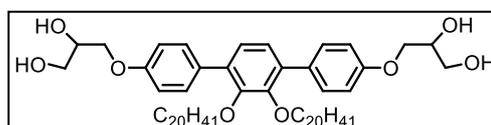
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.62 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 157.80, 149.75, 129.84, 129.55, 124.38, 113.38 (Aryl-C), 72.34 (OCH<sub>2</sub>), 70.10 (OCH), 69.59, 63.00 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.29, 28.62, 28.59, 28.57, 28.51, 28.38, 28.19, 25.06, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 981.6945 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 981.6895 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Dieicosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C20

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 220 mg (0.40 mmol) 2',3'-Dieicosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.9**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 210 mg (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 95 °C

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub> M = 1003.52 g/mol

Cr 95 Cub/Fd3m 129 Iso (T/°C)

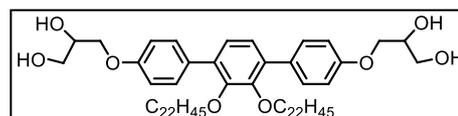
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, Aryl-H), 4.69 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.1, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.33 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.20 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 157.81, 148.99, 129.84, 129.55, 124.38, 113.38 (Aryl-C), 72.34 (OCH<sub>2</sub>), 70.10 (OCH), 69.59, 62.99 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.30, 28.64, 28.62, 28.61, 28.59, 28.58, 28.56, 28.50, 28.38, 28.19, 25.06, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1037.7571 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1037.7499 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 300 mg (0.26 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.10**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 270 mg (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 99 °C

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub> M = 1059.63 g/mol  
Cr 99 Cub/*Fd3m* 150 Iso (T/°C)

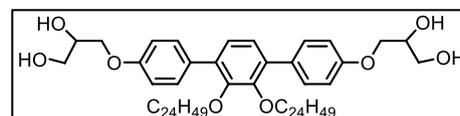
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 6.90 (s, 2H, OH), 6.50 (s, 2H, OH), 4.71 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.28 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.17 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 157.80, 149.75, 129.84, 129.55, 124.38, 113.38 (Aryl-C), 72.34 (OCH<sub>2</sub>), 70.11 (OCH), 69.59, 63.00 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.30, 28.64, 28.63, 28.61, 28.58, 28.56, 28.50, 28.39, 28.19, 25.06, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 11093.8197 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1093.8157 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Ditetracosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C24

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 210 mg (0.18 mmol) 2',3'-Ditetracosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.11**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus EtOAc

Ausbeute: 130 mg (66% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 99 °C

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1115.73 g/mol  
Cr 99 Cub/*Fd3m* 151 Iso (T/°C)

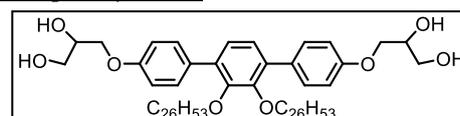
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.33 (s, 2H, Aryl-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.55 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.30 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.18 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.00, 150.95, 131.05, 130.75, 125.58, 114.59 (Aryl-C), 73.54 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.79, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 31.90, 30.50, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 29.78, 29.77, 29.76, 29.70, 29.59, 29.39, 26.27, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1149.8823 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1149.8743 (M<sup>+</sup> + Cl)

### 2',3'-Dihexacosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C26

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 250 mg (0.20 mmol) 2',3'-Dihexacosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.12**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus EtOAc  
 Ausbeute: 130 mg (66% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 99 °C  
 Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> *M* = 1171.84 g/mol  
 Cr 99 Cub/*Fd3m* 149 Iso (*T*/°C)

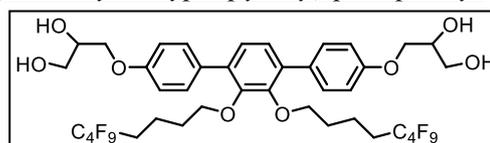
<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.84 – 1.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.21 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 158.99, 150.94, 131.03, 130.74, 125.57, 114.57 (Aryl-C), 73.53 (OCH<sub>2</sub>), 71.28 (OCH), 70.77, 64.18 (OCH<sub>2</sub>), 31.89, 30.49, 29.84, 29.83, 29.80, 29.78, 29.75, 29.69, 29.58, 29.38, 26.26, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1205.9449 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1205.9381 (M<sup>+</sup> + Cl)

2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9-nonafluorooctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl  
**C4F4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 540 mg (0.50 mmol) 2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **40.13**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 320 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 161 °C  
 Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> *M* = 990.71 g/mol  
 Cr 161 Col<sub>squ</sub>/*p4mm* 167 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.69 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.33 – 4.18 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 – 1.98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

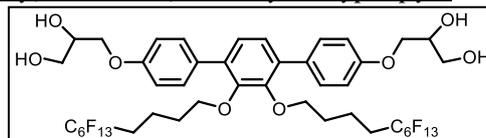
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.08, 150.52, 130.70, 130.63, 125.83, 114.60 (Aryl-C), 72.83 (OCH<sub>2</sub>), 71.26 (OCH), 70.72, 64.16 (OCH<sub>2</sub>), 30.20 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.92 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 29.52, 17.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.55 Hz, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -79.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.5 Hz, CF<sub>3</sub>), -112.61 – -112.87 (m, CF<sub>2</sub>), -122.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 7.7 Hz, CF<sub>2</sub>), -124.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 12.0 Hz, CF<sub>2</sub>).

HR-ESI: ber.: 1025.2119 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1025.2087 (M<sup>+</sup> + Cl)

2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyl-  
oxy)-p-terphenyl C4F6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 310 mg (0.24 mmol) 2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyl-  
oxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.14**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 220 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 128 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>F<sub>26</sub>O<sub>8</sub> M = 1190.74 g/mol  
Cr 128 Lam/c2mm Cub/Ia3d 184 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.71 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.26 – 2.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

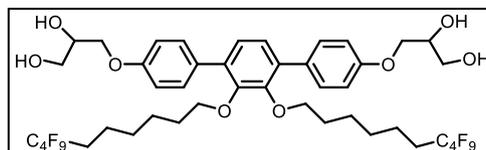
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 157.93, 149.39, 129.55, 129.46, 124.70, 113.46 (Aryl-C), 71.71 (OCH), 70.10, 69.57, 62.99 (OCH<sub>2</sub>), 29.17 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29.17 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 28.40, 16.09 (CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -82.16 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -115.09 – -115.38 (m, CF<sub>2</sub>), -123.07 (s, CF<sub>2</sub>), -124.05 (s, CF<sub>2</sub>), -124.53 (s, CF<sub>2</sub>), -127.23 – -127.43 (m, CF<sub>2</sub>).

HR-ESI: ber.: 1225.1991 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1225.1968 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyl-oxo)-p-  
terphenyl C6F4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 480 mg (0.43 mmol) 2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyl-oxo)-4,4''-  
bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.15**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 270 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 90 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1046.82 g/mol  
Cr 90 Col<sub>rec,z</sub>/c2mm 150 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.84 – 7.77 (m, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.32 – 7.27 (m, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 – 1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.29 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

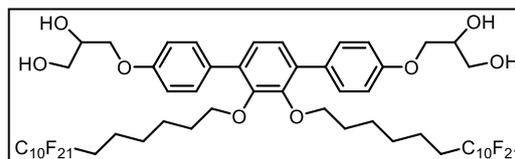
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.85, 149.63, 129.79, 129.56, 124.47, 113.38 (Aryl-C), 72.10 (OCH), 70.08, 69.58, 62.97 (OCH<sub>2</sub>), 29.20 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.02 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 28.92, 27.51, 24.60 (CH<sub>2</sub>), 18.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.47 Hz, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -82.24 – -82.35 (m, CF<sub>3</sub>), -115.19 – -115.44 (m, CF<sub>2</sub>), -125.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8.8 Hz, CF<sub>2</sub>), -127.04 – -127.24 (m, CF<sub>2</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 1081.2745 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1081.2732 (M<sup>+</sup> + Cl)

2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C6F10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 300 mg (0.17 mmol) 2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **40.16**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

**Ausbeute:** 150 mg (55% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 153 °C

**Analytik:** C<sub>56</sub>H<sub>48</sub>F<sub>42</sub>O<sub>8</sub> M = 1646.91 g/mol

Cr 153 Cub<sub>3</sub> 185 Lam 197 Iso (T/°C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.37 (s, 2H, Aryl-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 (m, 2H, OCH), 4.28 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.85, 149.63, 129.79, 129.56, 124.47, 113.38 (Aryl-C), 72.10 (OCH), 70.08 (OCH<sub>2</sub>), 69.58, 62.97 (OCH<sub>2</sub>), 29.20 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.02 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 28.92, 27.51, 24.60 (CH<sub>2</sub>), 18.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.47 Hz, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -80.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -113.99 (s, CF<sub>2</sub>), -121.38 – -122.12 (m, CF<sub>2</sub>), -122.76 (s, CF<sub>2</sub>), -123.21 (s, CF<sub>2</sub>), -126.16 (s, CF<sub>2</sub>).

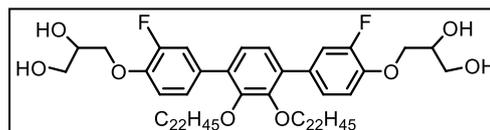
**HR-ESI:** ber.: 1681.2362 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1681.2347 (M<sup>+</sup> + Cl).

**5.4.4 Kernfluorierte 2',3'-disubstituierte p-Terphenylderivate C22<sub>x</sub>F mit zwei linearen**

**Ketten**

2',3'-Didicosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl C22<sub>3</sub>F

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 60 mg (0.05 mmol) 2',3'-Didicosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-p-terphenyl **45.1**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

10 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF  
 Ausbeute: 20 mg (40% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 111 °C  
 Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1095.61 g/mol  
 Cr 11 Cub/*Fd3m* 137 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.7, 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.58 – 7.54\* (m, 2H, Aryl-H), 7.45 – 7.37 (m, 2H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 4.73 – 4.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.63 – 4.55 (m, 2H, OCH), 4.34 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.19 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

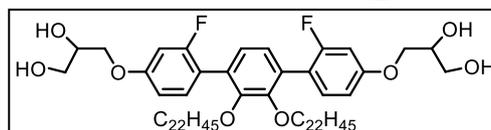
<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 153.52, 151.08 (Aryl-C), 147.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 10.7 Hz, Aryl-C), 131.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 6.9 Hz, Aryl-C), 125.67 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz, Aryl-C), 125.60, 117.70 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 19.2 Hz, Aryl-C), 114.76 (d, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, Aryl-C), 73.67, 73.66, 71.93 (OCH<sub>2</sub>), 71.17 (OCH), 64.06 (OCH<sub>2</sub>), 31.89, 30.45, 29.83, 29.81, 29.79, 29.78, 29.77, 29.76, 29.69, 29.56, 29.38, 26.26, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ/ppm = -134.94 (m, Aryl-F).

HR-ESI: ber.: 1129.8008 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1129.8001 (M<sup>+</sup> + Cl)

2',3'-Didocosoxyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-2,2''-difluor-p-terphenyl C22<sub>2</sub>F

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.13 mmol) 2',3'-Didocosoxyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,2''-difluor-p-terphenyl **45.2**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 20 mg (40% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 88 °C  
 Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1095.61 g/mol  
 Cr 88 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.34 (s, 2H, Aryl-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2H, Aryl-H), 4.68 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.31 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.13 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

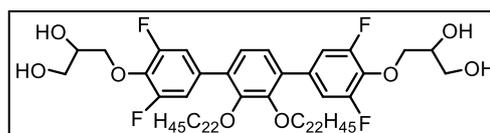
<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 163.52, 162.04, 161.61 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 107.8 Hz, Aryl-C), 161.07, 152.75, 134.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 5.2 Hz, Aryl-C), 132.49, 127.65, 119.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 16.1 Hz, Aryl-C), 112.25 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.7 Hz, Aryl-C), 103.98 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 26.1 Hz, Aryl-C), 77.15, 75.01 (OCH<sub>2</sub>), 72.76 (OCH), 65.59 (OCH<sub>2</sub>), 33.40, 31.90, 31.34, 31.30, 31.29, 31.25, 31.20, 30.99, 30.88, 27.60, 24.21 (CH<sub>2</sub>), 15.55 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz): δ/ppm = -111.77 (m, Aryl-F).

HR-ESI: ber.: 1129.8008 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1129.8029 (M<sup>+</sup> + Cl)

2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3'',5,5''-tetrafluor-*p*-terphenylC22<sub>35</sub>F

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 140 mg (0.11 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3'',5,5''-tetrafluor-*p*-terphenyl **45.3**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 10 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 80 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 97 °C

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>110</sub>F<sub>4</sub>O<sub>8</sub> *M* = 1131.59 g/mol  
 Cr 97 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.22 – 7.13 (m, 4H, Aryl-H), 7.10 – 7.05 (m, 2H, Aryl-H), 4.36 – 4.28 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 4.19 (m, 2H, OCH), 4.16 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 – 3.73 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.13 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

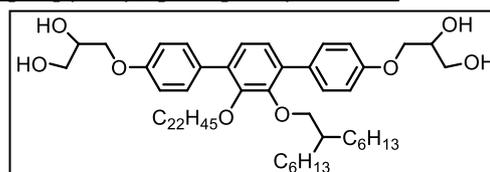
<sup>13</sup>C NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 156.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 6.5 Hz, Aryl-C), 154.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 6.4 Hz, Aryl-C), 150.88, 134.08 – 133.92 (m, Aryl-C), 133.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 9.3 Hz, Aryl-C), 125.46, 113.58 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 24.3 Hz, Aryl-C), 77.15, 73.88 (OCH<sub>2</sub>), 71.81 (OCH), 63.96 (OCH<sub>2</sub>), 31.89, 30.36, 29.82, 29.80, 29.78, 29.78, 29.76, 29.75, 29.73, 29.69, 29.50, 29.38, 26.24, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ/ppm = -129.11 – -129.27 (m).

HR-ESI: ber.: 1165.7820 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1165.7818 (M<sup>+</sup> + Cl)

5.4.5 2',3'-disubstituierte *p*-Terphenylderivate Dm/n mit einer linearen und einer verzweigten Alkylkette2'-Docosyl-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl D6/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 110 mg (0.11 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **41.1**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 80 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> *M* = 947.42 g/mol  
 Lam/p2mm 76 Cub/1a3d 120 Iso (*T*/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-H), 7.31 (s, 2H, Aryl-H), 7.26 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 4H, Aryl-H), 4.67 – 4.54 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.31 – 4.18 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>),

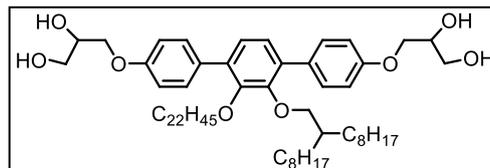
4.02 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.81 – 1.68 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 – 1.06 (m, 58H,  $\text{CH}_2$ ), 0.99 – 0.79 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.50, 160.50, 152.69, 152.37, 132.58, 132.38, 132.29, 127.26, 127.00, 116.07, 116.02 (Aryl-C), 78.12, 75.21 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.82, 72.80 (OCH), 72.31, 72.30, 65.77, 65.70 ( $\text{OCH}_2$ ), 40.76 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 33.48, 33.39, 32.97, 31.99, 31.36, 31.31, 31.30, 31.27, 31.25, 31.24, 31.19, 31.13, 30.88, 28.54, 27.75, 24.29, 24.21 ( $\text{CH}_2$ ), 15.62, 15.55 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 981.6945 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 981.6967 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2'-Docosyl-3'-(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl D8/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 150 mg (0.14 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.2**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

**Ausbeute:** 90 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 59 °C

**Analytik:**  $\text{C}_{64}\text{H}_{106}\text{O}_8$   $M = 1003.52$  g/mol  
 Cr 59 Lam/p2mm 78 Cub/1a3d 141 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

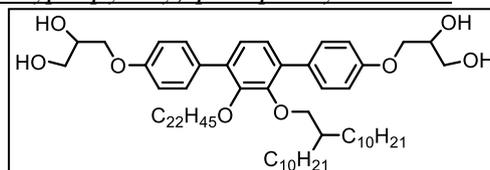
$^1\text{H}$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.86 – 7.79 (m, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.33 – 7.27 (m, 4H, Aryl-H), 4.71 – 4.57 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.57 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.37 – 4.23 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.06 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.89 – 1.71 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (m, 66H,  $\text{CH}_2$ ), 0.99 – 0.84 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.50, 160.50, 152.69, 152.37, 132.58, 132.38, 132.29, 127.26, 127.00, 116.07, 116.02 (Aryl-C), 78.12, 75.21 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.82, 72.80 (OCH), 72.31, 72.30, 65.77, 65.70 ( $\text{OCH}_2$ ), 40.76 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 33.48, 33.39, 32.97, 31.99, 31.36, 31.31, 31.30, 31.27, 31.25, 31.24, 31.19, 31.13, 30.88, 28.54, 27.75, 24.29, 24.21 ( $\text{CH}_2$ ), 15.62, 15.55 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 1037.7571 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 1037.7613 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2'-Docosyl-3'-(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl D10/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 150 mg (0.13 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.3**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 100 mg (73% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58 °C

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1059.63$  g/mol  
Cr 58 Cub/*Ia3d* 141 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.87 – 7.79 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.35 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.34 – 7.27 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.72 – 4.56 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.37 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.73 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.62 – 1.14 (m, 74H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

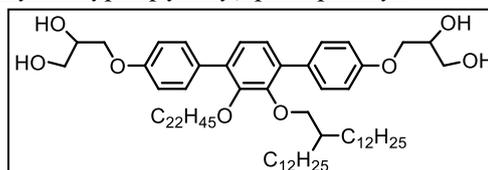
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.02, 159.01, 151.21, 150.89, 131.07, 130.89, 130.79, 125.76, 125.52, 114.58, 114.55 (Aryl-*C*), 76.66, 73.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.82, 70.79, 64.26, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.28 (CH<sub>2</sub>CH), 31.95, 31.90, 31.49, 30.52, 30.25, 29.86, 29.84, 29.82, 29.81, 29.80, 29.78, 29.76, 29.75, 29.69, 29.67, 29.46, 29.38, 27.12, 26.29, 22.75, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.07, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1093.8197 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1093.8207 (M<sup>+</sup> + Cl)

2'-Docosyl-3'-(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl

D12/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 200 mg (0.17 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **41.4**  
5 mL Salzsäure (10%-ig)  
30 mL Methanol  
20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 120 mg (63% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 76 °C

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1115.73$  g/mol  
Cr 76 Cub/*Ia3d* 139 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

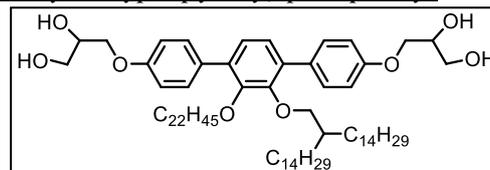
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.35 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.34 – 7.26 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.70 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.69 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.15 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.02, 159.01, 151.21, 150.89, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.76, 125.52, 114.57, 114.55 (Aryl-*C*), 76.66, 73.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.30 (OCH), 70.83, 70.79, 64.26, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.28 (CH<sub>2</sub>CH), 31.94, 31.90, 31.49, 30.53, 30.26, 29.87, 29.86, 29.85, 29.84, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.77, 29.70, 29.68, 29.44, 29.39, 27.13, 26.29, 22.74, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.07, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>72</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> C(77.51, 77.48) H(11.02, 11.17)

2'-Docosyl-3'-(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenylD14/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.12 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.5**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 80 mg (57% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 73 °C

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> M = 1171.84 g/mol

Cr 73 Cub/Ia3d 129 Iso (T/°C)

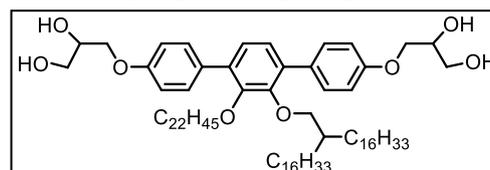
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 4H, Aryl-H), 4.71 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.71 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.19 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.83 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.02, 159.01, 151.21, 150.89, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.76, 125.52, 114.57, 114.55 (Aryl-C), 76.66, 73.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.30 (OCH), 70.83, 70.79, 64.26, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.28 (CH<sub>2</sub>CH), 31.94, 31.90, 31.49, 30.53, 30.26, 29.87, 29.86, 29.85, 29.84, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.77, 29.70, 29.68, 29.44, 29.39, 27.13, 26.29, 22.74, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.07, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1205.9449 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1205.9404 (M<sup>+</sup> + Cl)

2'-Docosyl-3'-(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenylD16/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 120 mg (0.09 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.6**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 60 mg (54% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 62 °C

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>138</sub>O<sub>8</sub> M = 1227.95 g/mol

Cr 62 Cub/Fd3m 107 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.7, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.71 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.71 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.19 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.83 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

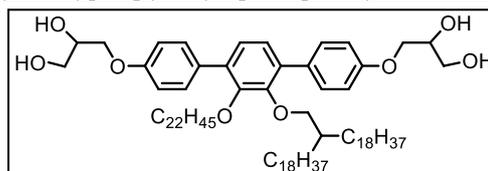
$^3J_{\text{H,H}} = 5.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.89 – 1.74 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 – 1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 – 1.16 (m, 96H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 159.02, 159.01, 151.21, 150.90, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.77, 125.52, 114.57, 114.55$  (Aryl-C), 76.67, 73.73 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.32, 71.30 ( $\text{OCH}$ ), 70.83, 70.79, 64.27, 64.20 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.27 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 31.92, 31.91, 31.49, 30.53, 30.26, 29.89, 29.87, 29.86, 29.84, 29.81, 29.80, 29.78, 29.77, 29.73, 29.71, 29.69, 29.41, 29.40, 27.13, 26.30, 22.73 ( $\text{CH}_2$ ), 14.06 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 1262.0075 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 1262.0055 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2'-Docosyl-3'-(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl D18/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 120 mg (0.09 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)

Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

**Ausbeute:** 80 mg (69% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 83 °C

**Analytik:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{146}\text{O}_8$   $M = 1284.05 \text{ g/mol}$

Cr 83 Cub/ $Fd\bar{3}m$  120 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

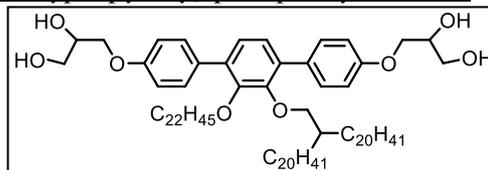
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7.87 - 7.80$  (m, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 11.8, ^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, Aryl-H), 4.71 – 4.58 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.58 – 4.48 (m, 2H,  $\text{OCH}$ ), 4.36 – 4.21 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.69 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 – 1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 – 1.16 (m, 104H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 159.02, 159.01, 151.21, 150.90, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.77, 125.52, 114.57, 114.55$  (Aryl-C), 76.67, 73.73 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.32, 71.30 ( $\text{OCH}$ ), 70.83, 70.79, 64.27, 64.20 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.27 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 31.92, 31.91, 31.49, 30.53, 30.26, 29.89, 29.87, 29.86, 29.84, 29.81, 29.80, 29.78, 29.77, 29.73, 29.71, 29.69, 29.41, 29.40, 27.13, 26.30, 22.73 ( $\text{CH}_2$ ), 14.06 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 1318.0701 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 1318.0659 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ )

2'-Docosyl-3'-(2-eicosyldocosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl D20/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.2.16A.



**Ansatz:** 180 mg (0.13 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-eicosyldocosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.8**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF  
 Ausbeute: 120 mg (69% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 83 °C  
 Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>154</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1340.16$  g/mol  
 Cr 83 Cub/*Fd3m* 127 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.86 – 7.80 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.36 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.34 – 7.28 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.72 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.75 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.19 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

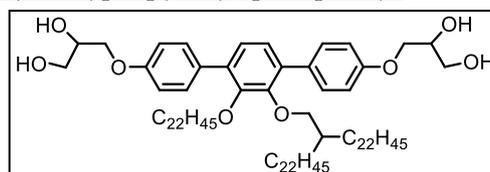
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.02, 159.01, 151.21, 150.90, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.76, 125.53, 114.58, 114.56 (Aryl-*C*), 76.68, 73.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.32, 71.31 (OCH), 70.83, 70.79, 64.27, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 39.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.48, 30.54, 30.26, 29.89, 29.88, 29.86, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 29.80, 29.79, 29.77, 29.71, 29.70, 29.40, 27.12, 26.30, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>88</sub>H<sub>154</sub>O<sub>8</sub> C(78.87, 78.91) H(11.58, 11.52)

2'-Docosyl-3'-(2-docosyltetraicosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl

D22/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 2'-Docosyloxy-3'-(2-docosyltetraicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **41.9**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 150 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 82 °C  
 Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1396.27$  g/mol  
 Cr 82 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.87 – 7.80 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.36 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.8, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.71 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.69 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>), 1.62 – 1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.16 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

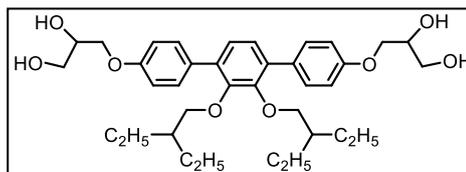
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.02, 159.01, 151.21, 150.90, 131.08, 131.07, 130.89, 130.79, 125.76, 125.53, 114.58, 114.56 (Aryl-*C*), 76.68, 73.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.32, 71.31 (OCH), 70.83, 70.79, 64.27, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 39.27 (CH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.48, 30.54, 30.26, 29.89, 29.88, 29.86, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 29.80, 29.79, 29.77, 29.71, 29.70, 29.40, 27.12, 26.30, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1430.1953 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1430.1889 (M<sup>+</sup> + Cl).

### 5.4.6 2',3'-Disubstituierte p-Terphenylderivate Em mit zwei verzweigten Ketten

#### 2',3'-Bis(2-ethylbutyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 310 mg (0.45 mmol) 2',3'-Bis(2-ethylbutyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.1**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 120 mg (44% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 142 °C

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> M = 610.78 g/mol  
 Cr 142 Iso (T/°C)

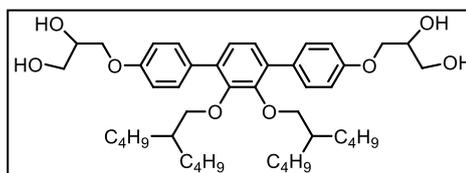
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 4H, Aryl-H), 7.31 (s, 2H, Aryl-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4H, Aryl-H), 4.69 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH), 4.34 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.65 – 1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.47 – 1.22 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 158.99, 151.04, 131.04, 130.85, 125.57, 114.51 (Aryl-C), 75.93 (OCH<sub>2</sub>), 71.27 (OCH), 70.86, 64.16 (OCH<sub>2</sub>), 41.89 (CH<sub>2</sub>CH), 23.14 (CH<sub>2</sub>), 10.96 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> C(70.79, 70.92) H(8.25, 8.33)

#### 2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 200 mg (0.25 mmol) 2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.2**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 115 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 112 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub> M = 722.99 g/mol  
 Cr 112 Col<sub>sq</sub>/p4mm 143 Iso (T/°C)

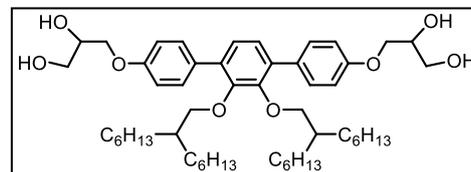
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 7.32 (s, 2H, Aryl-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 4.68 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.33 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.50 – 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.16 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.78, 149.89, 129.90, 129.72, 124.40, 113.29 (Aryl-C), 75.78 (OCH<sub>2</sub>), 70.12 (OCH), 69.60, 63.04 (OCH<sub>2</sub>), 37.90 (CH<sub>2</sub>CH), 29.83, 27.96, 22.00 (CH<sub>2</sub>), 12.91 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub> C(73.10, 72.78) H(9.20, 9.03)

2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **E6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 270 mg (0.29 mmol) 2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **42.3**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 180 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 133 °C

**Analytik:** C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>  $M = 835.20$  g/mol  
Cr 133 (3D 120) Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

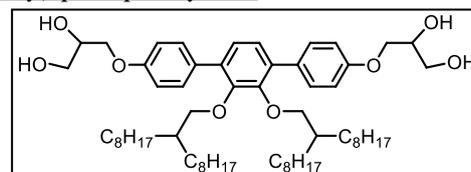
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.80 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.34 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.30 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.71 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H, OCH), 4.36 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.59 – 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.98, 151.11, 131.11, 130.92, 125.61, 114.50 (Aryl-C), 77.04 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.80, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.19 (CH<sub>2</sub>CH), 31.97, 31.39, 29.87, 27.00, 22.77 (CH<sub>2</sub>), 14.10 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> C(74.78, 74.26) H(9.90, 9.68)

2',3'-Bis(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **E8**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 300 mg (0.29 mmol) 2',3'-Bis(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **42.4**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 185 mg (67% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 107 °C

**Analytik:** C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub>  $M = 947.42$  g/mol  
Cr 107 3D<sub>Hex</sub><sup>1</sup> 125 3D<sub>Hex</sub><sup>2</sup> 143 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

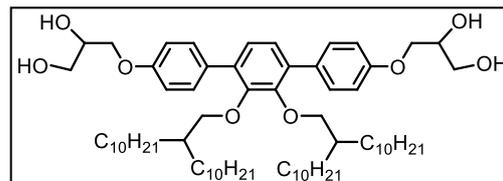
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.82 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.35 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.71 – 4.57 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.53 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H, OCH), 4.37 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.61 – 1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.24 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.81, 149.94, 129.93, 129.74, 124.44, 113.33 (Aryl-*C*), 75.89 (OCH<sub>2</sub>), 70.12 (OCH), 69.63, 63.07 (OCH<sub>2</sub>), 38.02 (CH<sub>2</sub>CH), 30.79, 30.23, 29.07, 28.61, 28.29, 25.90, 21.56 (CH<sub>2</sub>), 12.88 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> C(76.06, 75.77) H(10.43, 10.32)

2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl E10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 240 mg (0.21 mmol) 2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **42.5**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

**Ausbeute:** 100 mg (45% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 69 °C

**Analytik:** C<sub>68</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1059.63$  g/mol  
 Cr 69 3D<sub>Hex</sub><sup>2</sup> 130 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

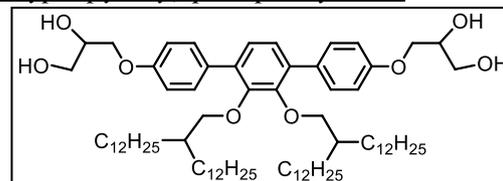
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.82 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.34 (s 2H, Aryl-*H*), 7.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.70 – 4.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2H, OCH), 4.34 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.61 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.21 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.46, 149.59, 129.58, 129.38, 124.08, 112.98 (Aryl-*C*), 75.54 (OCH<sub>2</sub>), 69.75 (OCH), 69.27, 62.69 (OCH<sub>2</sub>), 37.67 (CH<sub>2</sub>CH), 30.39, 29.88, 28.73, 28.32, 28.31, 28.25, 27.90, 25.55, 21.18 (CH<sub>2</sub>), 12.50 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für C<sub>68</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O C(75.79, 75.32) H(10.85, 10.50)

2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl E12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 350 mg (0.28 mmol) 2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **42.6**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 195 mg (59% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> M = 1171.84 g/mol

Cr 48 3D<sub>Hex</sub>/R3m 114 Cub/Ia3d 133 Iso (T/°C)

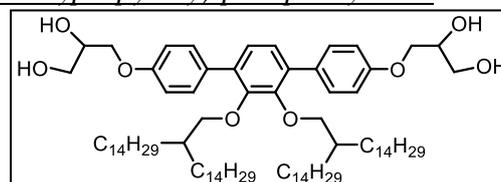
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 2H, Aryl-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.76 – 4.59 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.35 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.20 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.01, 151.14, 131.13, 130.93, 125.64, 114.53 (Aryl-C), 77.10 (OCH<sub>2</sub>), 71.30 (OCH), 70.82, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.93, 31.44, 30.30, 29.89, 29.84, 29.77, 29.44, 27.11, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>76</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> C(77.90, 77.64) H(11.18, 10.92)

2',3'-Bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-p-terphenyl E14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 180 mg (0.13 mmol) 2',3'-Bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 120 mg (72% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>146</sub>O<sub>8</sub> M = 1284.05 g/mol

Cr 48 3D<sub>Hex</sub>/R3m 136 Iso (T/°C)

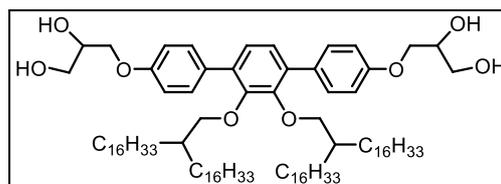
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.59 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH), 4.35 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.19 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.01, 151.15, 131.13, 130.94, 125.65, 114.54 (Aryl-C), 77.11 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.82, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.44, 30.30, 29.91, 29.88, 29.85, 29.82, 29.75, 29.42, 27.12, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>84</sub>H<sub>146</sub>O<sub>8</sub> C(78.57, 78.03) H(11.46, 11.53)

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 380 mg (0.26 mmol) 2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.8**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 120 mg (33% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub> M = 1396.27 g/mol

Cr 48 3D<sub>Hex,II</sub>/p6/mmm 135 Iso (T/°C)

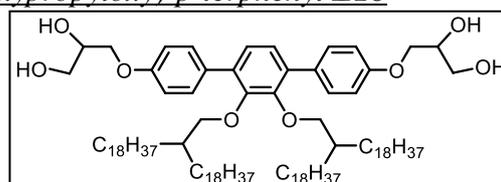
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.60 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH), 4.38 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.99 – 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.13 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.01, 151.15, 131.13, 130.93, 125.65, 114.53 (Aryl-C), 77.11 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.82, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.22 (CH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.44, 30.30, 29.91, 29.89, 29.87, 29.85, 29.82, 29.80, 29.73, 29.41, 27.12, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>92</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub> C(79.14, 79.19) H(11.69, 11.67)

2',3'-Bis(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E18

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 350 mg (0.22 mmol) 2',3'-Bis(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.9**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 240 mg (72% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 60 °C

Analytik: C<sub>100</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub> M = 1508.48 g/mol

Cr 60 3D<sub>Hex,II</sub>/p6/mmm 135 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.59 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.59 – 4.50 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.81 (m,

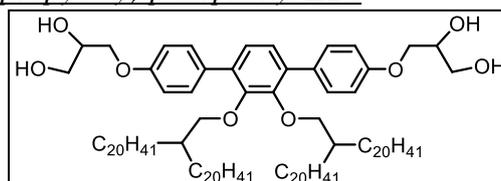
2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.21 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 160.49, 152.63, 132.61, 132.41, 127.13, 116.02 (Aryl-C), 78.60 (OCH<sub>2</sub>), 72.79 (OCH), 72.30, 65.74 (OCH<sub>2</sub>), 40.70 (CH<sub>2</sub>CH), 33.39, 32.92, 31.78, 31.40, 31.39, 31.37, 31.36, 31.34, 31.32, 31.30, 31.28, 31.26, 31.20, 30.88, 28.60, 24.20 (CH<sub>2</sub>), 15.53 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>100</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub> C(79.62, 79.37) H(11.89, 11.52)

2',3'-Bis(2-eicosyldocosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E20

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 120 mg (0.07 mmol) 2',3'-Bis(2-eicosyldocosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.10**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus EtOAc

Ausbeute: 80 mg (71% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 59 °C

Analytik: C<sub>108</sub>H<sub>194</sub>O<sub>8</sub> M = 1620.69 g/mol

Cr 59 3D<sub>Hex,II</sub>/ p6/mmm 135 Iso (T/°C)

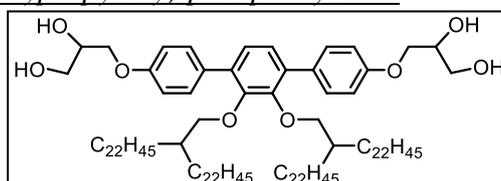
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.35 (s, 2H, Aryl-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.59 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.1, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.36 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.67 – 1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.17 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.02, 151.16, 131.14, 130.94, 125.66, 114.54 (Aryl-C), 77.13 (OCH<sub>2</sub>), 71.31 (OCH), 70.83, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.45, 30.32, 29.94, 29.93, 29.92, 29.91, 29.90, 29.88, 29.86, 29.85, 29.83, 29.82, 29.80, 29.79, 29.72, 27.13, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>108</sub>H<sub>194</sub>O<sub>8</sub> C(80.04, 79.88) H(12.07, 12.12)

2',3'-Bis(2-docosyltetraicosyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl E22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 190 mg (0.10 mmol) 2',3'-Bis(2-docosyltetraicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.11**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus EtOAc

Ausbeute: 120 mg (69% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 66 °C

Analytik: C<sub>116</sub>H<sub>210</sub>O<sub>8</sub> M = 1732.90 g/mol

Cr 66 3D<sub>Hex,II</sub>/p6/mmm 131 Iso (T/°C)

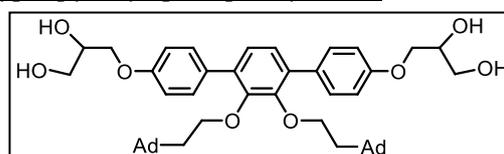
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.60 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH), 4.37 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.68 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.17 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 160.53, 152.66, 132.64, 132.44, 127.16, 116.05 (Aryl-C), 78.64 (OCH<sub>2</sub>), 72.83 (OCH), 72.33, 65.77 (OCH<sub>2</sub>), 40.73 (CH<sub>2</sub>CH), 33.42, 32.94, 31.82, 31.42, 31.40, 31.38, 31.37, 31.35, 31.34, 31.33, 31.32, 31.29, 31.28, 31.22, 30.91, 28.63, 24.23 (CH<sub>2</sub>), 15.56 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1766.5709 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1766.5676 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(1-adamantylethoxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-p-terphenyl CAd

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6A.



Ansatz: 270 mg (0.32 mmol) 2',3'-Bis(1-adamantylethyl)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.12**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 80 mg (35% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 206 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>O<sub>8</sub> M = 767.00 g/mol

Cr 206 Iso (T/°C)

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H), 7.37 (s, 2H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H), 4.62 (m, 4H), 4.51 (m, 2H), 4.32 – 4.19 (m, 4H), 4.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H), 1.85 (s, 6H), 1.70 – 1.52 (m, 16H), 1.46 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 12H).

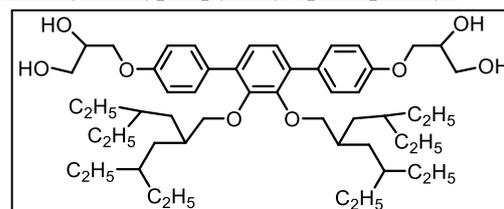
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 157.83, 149.96, 129.92, 129.53, 124.37, 113.45 (Aryl-C), 70.09 (OCH<sub>2</sub>), 69.63 (OCH), 68.58, 62.99 (OCH<sub>2</sub>), 43.19, 41.25, 35.71, 30.41, 27.49.

EA: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>O<sub>8</sub> C(75.16, 75.00) H(8.15, 8.21).

2',3'-Bis(2-(2-ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-p-terphenyl

E2/2<sub>h</sub>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6A.



Ansatz: 290 mg (0.32 mmol) 2',3'-Bis(2-(2-ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **42.13**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O  
 Ausbeute: 95 mg (40% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 113 °C  
 Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>  $M = 835.20$  g/mol  
 Cr 113 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H), 7.32 (s, 2H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H), 4.73 – 4.57 (m, 2H), 4.53 (m, 4H), 4.36 – 4.22 (m, 4H), 3.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H), 1.99 – 1.85 (m, 2H), 1.49 – 1.22 (m, 24H), 1.22 – 1.10 (m, 4H), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 24H).

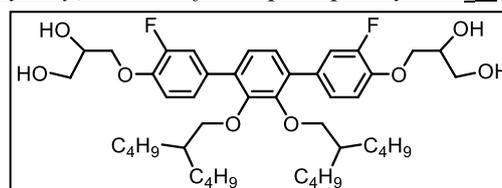
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.84, 149.99, 129.87, 129.70, 124.39, 113.33 (Aryl-C), 76.79 (OCH<sub>2</sub>), 70.12 (OCH), 69.63, 63.06 (OCH<sub>2</sub>), 36.41, 34.76 (CH<sub>2</sub>CH), 33.11, 24.48, 24.32 (CH<sub>2</sub>), 9.49, 9.34 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> C(74.78, 74.92) H(9.90, 9.86).

#### 5.4.7 Kernfluorierte 2',3'-disubstituierte p-Terphenylderivate Em<sub>3</sub>F mit zwei verzweigten Ketten

##### 2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl E4<sub>3</sub>F

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 150 mg (0.20 mmol) 2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-p-terphenyl **48.1**

5 mL Salzsäure (10%)

20 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 100 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 82 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $M = 758.97$  g/mol  
 Cr 82 Col<sub>squ</sub>/p4mm 120 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-H), 7.34 (s, 2H, Aryl-H), 4.74 – 4.64 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.60 (m, 2H, OCH), 4.36 – 4.24 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.52 – 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.15 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

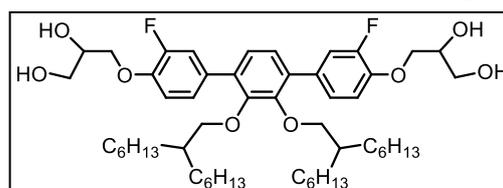
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 152.24 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 244.1 Hz, Aryl-C), 151.00, 146.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 10.6 Hz, Aryl-C), 131.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 6.8 Hz, Aryl-C), 125.62 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.0 Hz, Aryl-C), 125.52, 117.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 19.0 Hz, Aryl-C), 114.69 (Aryl-C), 77.05 (OCH<sub>2</sub>), 71.95 (OCH), 71.15, 64.06 (OCH<sub>2</sub>), 39.06 (CH<sub>2</sub>CH), 31.00, 29.14, 23.13 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 470 MHz):  $\delta$  / ppm = -135.08 (m, Aryl-F).

HR-ESI: ber.: 793.4252 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 793.4252 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl **E6<sub>3</sub>F**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 120 mg (0.13 mmol) 2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl **48.2**

5 mL Salzsäure (10%)

20 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O

Ausbeute: 50 mg (44% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 91 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $M = 871.18$  g/mol  
Cr 91 (3D 77) Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-H), 7.35 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 2H, Aryl-H), 4.74 – 4.64 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.64 – 4.56 (m, 2H, OCH), 4.37 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.57 – 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.19 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

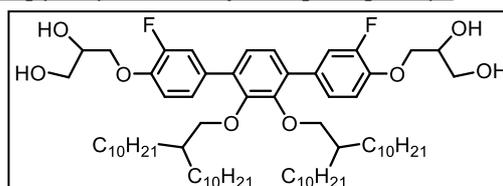
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 152.24 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 244.3 Hz, Aryl-C), 151.01, 147.32 – 146.79 (m, Aryl-C), 146.98, 146.89, 131.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.1 Hz, Aryl-C), 125.61 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.9 Hz, Aryl-C), 125.53, 117.65 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 18.9 Hz, Aryl-C), 114.68 (Aryl-C), 77.11 (OCH<sub>2</sub>), 71.93 (OCH), 71.14, 64.08 (OCH<sub>2</sub>), 39.15 (CH<sub>2</sub>CH), 31.93, 31.37, 29.81, 26.99, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 470 MHz):  $\delta$  / ppm = -135.02 (m, Aryl-F).

HR-ESI: ber.: 905.5504 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 905.5499 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl**E10<sub>3</sub>F**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 180 mg (0.15 mmol) 2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl **48.3**

5 mL Salzsäure (10%)

20 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 100 mg (61% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 67 °C

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1095.61$  g/mol  
Cr 67 3D<sub>Hex</sub><sup>2</sup> 105 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.77 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.57 – 7.54\* (m, 2H, Aryl-H), 7.48 – 7.40 (m, 2H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 4.78 – 4.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.64 – 4.56 (m, 2H, OCH), 4.38 – 4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.67 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.17 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>). \* Signal von Pyridin überlagert

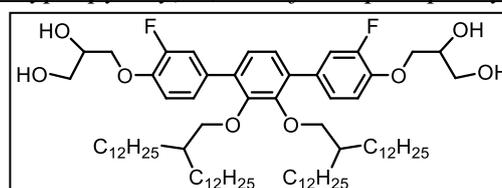
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 153.52, 151.08, 147.00 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 10.7$  Hz, Aryl-C), 144.85, 131.48 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 6.9$  Hz, Aryl-C), 125.67 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.4$  Hz, Aryl-C), 125.60, 117.70 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 19.2$  Hz, Aryl-C), 114.75 (Aryl-C), 77.21 (OCH<sub>2</sub>), 71.99 (OCH), 71.17, 64.12 (OCH<sub>2</sub>), 39.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.45, 30.27, 29.88, 29.83, 29.76, 29.43, 27.14, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -136.13 (m, Aryl-F).

**HR-ESI:** ber.: 1129.8008 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1129.7992 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl  
**E12<sub>3</sub>F**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 250 mg (0.19 mmol) 2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-p-terphenyl **48.4**

5 mL Salzsäure (10%)

20 mL Methanol

20 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 150 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 50 °C

**Analytik:** C<sub>76</sub>H<sub>128</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1207.82$  g/mol

Cr 50 3D<sub>Hex</sub>/R3m 85 Cub/Ia3d 115 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.78 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.7$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.57 – 7.55\* (m, 2H, Aryl-H), 7.45 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 2H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 4.75 – 4.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.65 – 4.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 4.37 – 4.25 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.06 – 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.14 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

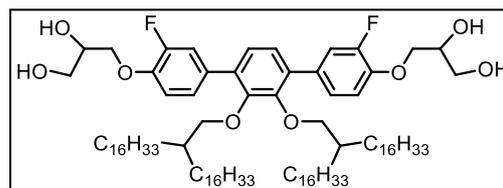
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 153.52, 151.08, 147.00 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 10.7$  Hz, Aryl-C), 144.85, 131.48 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 6.9$  Hz, Aryl-C), 125.67 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3.4$  Hz, Aryl-C), 125.60, 117.70 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 19.2$  Hz, Aryl-C), 114.75 (Aryl-C), 77.21 (OCH<sub>2</sub>), 71.99 (OCH), 71.17, 64.12 (OCH<sub>2</sub>), 39.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.45, 30.27, 29.88, 29.83, 29.76, 29.43, 27.14, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -134.93 (m, Aryl-F).

**HR-ESI:** ber.: 1241.9260 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1241.9321 (M<sup>+</sup> + Cl).

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl **E163F**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 170 mg (0.11 mmol) 2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl **48.5**  
 5 mL Salzsäure (10%)  
 20 mL Methanol  
 20 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 80 mg (51% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 48 °C  
 Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>160</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1432.25$  g/mol  
 Cr 48 3D<sub>Hex,i</sub> 107 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.57 – 7.55\* (m, 2H, Aryl-*H*), 7.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.36 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.75 – 4.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.65 – 4.57 (m, 2H, OCH), 4.37 – 4.25 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.06 – 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.14 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>). \*Signal von Pyridin überlagert

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$  / ppm = <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, pyridine)  $\delta$  153.52, 151.08, 147.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 10.7 Hz, Aryl-C), 144.85, 131.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 6.9 Hz, Aryl-C), 125.67 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 3.4 Hz, Aryl-C), 125.60, 117.70 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 19.2 Hz, Aryl-C), 114.75 (Aryl-C), 77.21 (OCH<sub>2</sub>), 71.99 (OCH), 71.17, 64.12 (OCH<sub>2</sub>), 39.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.45, 30.27, 29.88, 29.83, 29.76, 29.43, 27.14, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

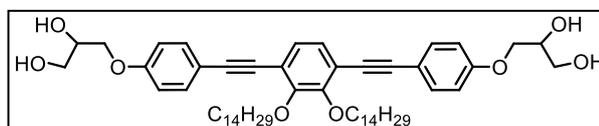
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -134.93 (m, Aryl-F).

HR-ESI: ber.: 1466.1764 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1466.1778 (M<sup>+</sup> + Cl)

**5.4.8 2',3'-Disubstituierte 1,4-Bis(phenylethynyl)benzolderivate Fm mit zwei linearen Ketten**

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-ditetradecyloxybenzol **F14**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 300 mg (0.31 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-ditetradecyloxybenzol **49.1**  
 30 mg (0.12 mmol) PPTS  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 150 mg (55% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 81 °C  
 Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>  $M = 883.25$  g/mol  
 Cr 81 Col<sub>squ/p4gm</sub> 99 Col<sub>squ/p4mm</sub> 124 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

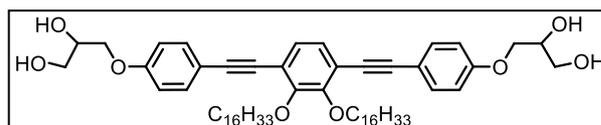
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.77 – 7.70 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.43 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.20 – 7.13 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.64 – 4.51 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 – 4.38 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 4.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11 – 1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.20 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$ /ppm = 158.85, 152.81, 132.08, 126.72, 118.54, 114.18, 114.05 (Aryl-*C*), 94.41, 84.04 (C≡C), 73.13 (OCH<sub>2</sub>), 69.93 (OCH), 69.66, 62.84 (OCH<sub>2</sub>), 30.71, 29.49, 28.60, 28.59, 28.57, 28.53, 28.48, 28.21, 25.23, 21.52 (CH<sub>2</sub>), 12.86 (CH<sub>3</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 917.5693 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 917.5684 (M<sup>+</sup> + Cl)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-dihexadecyloxybenzol **F16**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



**Ansatz:** 320 mg (0.31 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-dihexadecyloxybenzol **49.2**

35 mg (0.12 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1

Umkristallisation aus MeOH/THF

**Ausbeute:** 190 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 87 °C

**Analytik:** C<sub>60</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> *M* = 939.35 g/mol

Cr 92 Col<sub>squ</sub>/p4gm 107 Iso (*T*/°C)

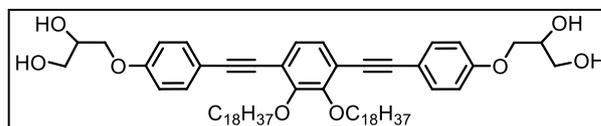
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.48 – 7.43 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.15 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz):  $\delta$ /ppm = 158.85, 152.83, 132.08, 126.71, 118.54, 114.20, 114.04 (Aryl-*C*), 94.40, 84.05 (C≡C), 73.12 (OCH<sub>2</sub>), 69.92 (OCH), 69.68, 62.84 (OCH<sub>2</sub>), 30.71, 29.50, 28.61, 28.59, 28.52, 28.49, 28.21, 25.24, 21.52 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

**HR-ESI:** ber.: 973.6319 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 973.6313 (M<sup>+</sup> + Cl)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-dioctadecyloxybenzol **F18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



**Ansatz:** 300 mg (0.28 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-dioctadecyloxybenzol **49.3**

30 mg (0.11 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1

Umkristallisation aus MeOH/THF

**Ausbeute:** 190 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

**Fp:** 93 °C

Analytik:  $C_{64}H_{98}O_8$   $M = 995.46$  g/mol  
Cr 97 Cub/*Pm3m* 126 Iso ( $T/^\circ C$ )

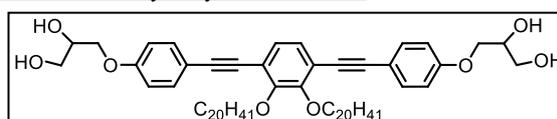
$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.48 - 7.43$  (m, 4H, Aryl-*H*), 7.15 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.48 (quin,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.3$ ,  $^3J_{H,H} = 5.2$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t,  $^3J_{H,H} = 5.3$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/ppm = 160.36$ , 154.34, 133.59, 128.22, 120.05, 115.71, 115.55 (Aryl-*C*), 95.92, 85.57 (C $\equiv$ C), 74.64 (OCH<sub>2</sub>), 71.44 (OCH), 71.20, 64.36 (OCH<sub>2</sub>), 32.22, 31.01, 30.14, 30.10, 30.09, 30.02, 30.00, 29.71, 26.75, 23.03 (CH<sub>2</sub>), 14.36 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1029.6945 ( $M^+ + Cl$ ) gef.: 1029.6939 ( $M^+ + Cl$ )

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-dieicosyloxybenzol F20

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 180 mg (0.16 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-dieicosyloxybenzol **49.4**

20 mg (0.06 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 90 mg (53% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 98 °C

Analytik:  $C_{68}H_{106}O_8$   $M = 1051.56$  g/mol  
Cr 98 Cub/*Ia3d* 134 Iso ( $T/^\circ C$ )

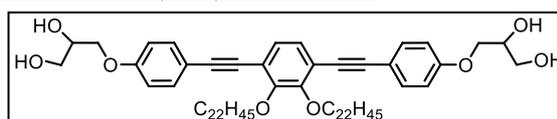
$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.74$  (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.42 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.16 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.62 – 4.50 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 – 4.38 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 4.24 (d,  $^3J_{H,H} = 5.0$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11 – 1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.18 (m, 64H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 160.01$ , 153.99, 133.24, 127.87, 119.70, 115.36, 115.20 (Aryl-*C*), 95.56, 85.21 (C $\equiv$ C), 74.28 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 70.84, 64.01 (OCH<sub>2</sub>), 31.86, 30.66, 29.79, 29.78, 29.76, 29.74, 29.73, 29.66, 29.65, 29.35, 26.40, 22.67 (CH<sub>2</sub>), 14.01 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1085.7571 ( $M^+ + Cl$ ) gef.: 1085.7574 ( $M^+ + Cl$ )

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-didocosyloxybenzol F22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 100 mg (0.08 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-didocosyloxybenzol **49.5**

10 mg (0.03 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 50 mg (56% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 101 °C

Analytik:  $C_{72}H_{114}O_8$   $M = 1107.67$  g/mol  
Cr 101 Cub/*Ia3d* 148 Iso ( $T/^\circ C$ )

$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.74 (d,  $^3J_{H,H} = 8.6$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.42 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.16 (d,  $^3J_{H,H} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.63 – 4.50 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.49 – 4.38 (m, 6H,  $OCH_2$ ,  $OCH$ ), 4.28 – 4.18 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 2.09 – 1.96 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.75 – 1.66 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.51 – 1.21 (m, 72H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

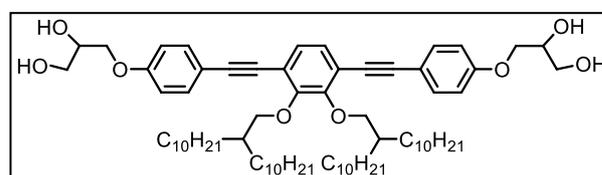
$^{13}C$  NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.04, 154.02, 133.27, 127.90, 119.73, 115.39, 115.23 (Aryl-*C*), 95.59, 85.24 ( $C\equiv C$ ), 74.31 ( $OCH_2$ ), 71.11 ( $OCH$ ), 70.87, 64.03 ( $OCH_2$ ), 31.89, 30.69, 29.82, 29.78, 29.76, 29.75, 29.69, 29.38, 26.43, 22.70 ( $CH_2$ ), 14.04 ( $CH_3$ ).

HR-ESI: ber.: 1141.8197 ( $M^+ + Cl$ ) gef.: 1141.8161 ( $M^+ + Cl$ ).

#### 5.4.9 2',3'-Disubstitierte 1,4-Bis(phenylethynyl)benzolderivate Gm/n mit zwei verzweigten Ketten

##### 1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol G10/10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 150 mg (0.13 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **50.1**

15 mg (0.05 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH = 9/1$   
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 100 mg (69% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 105 °C

Analytik:  $C_{72}H_{114}O_8$   $M = 1107.67$  g/mol  
Cr 105 3D<sub>Hex</sub><sup>3</sup> 126 *M7* 136 *M8* 143 Iso ( $T/^\circ C$ )

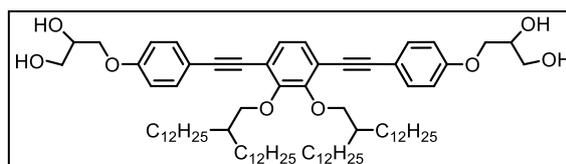
$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.75 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.40 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.17 (d,  $^3J_{H,H} = 8.9$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.60 – 4.48 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.43 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.1$  Hz, 2H,  $OCH$ ), 4.33 (d,  $^3J_{H,H} = 5.9$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 4.27 – 4.16 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 2.20 – 2.07 (m, 2H,  $CH_2CH$ ), 1.94 – 1.79 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.74 – 1.49 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.49 – 1.18 (m, 56H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$ /ppm = 160.06, 154.11, 133.29, 128.05, 119.57, 115.42, 115.20 (Aryl-*C*), 95.62, 85.34 ( $C\equiv C$ ), 77.62 ( $OCH_2$ ), 71.12 ( $OCH$ ), 70.89, 64.06 ( $OCH_2$ ), 39.56 ( $CH_2CH$ ), 31.94, 31.65, 30.34, 29.88, 29.86, 29.77, 29.44, 27.35, 22.73 ( $CH_2$ ), 14.06 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{72}H_{114}O_8$  C(78.07, 77.73) H(10.37, 10.20)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzolG12/12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 210 mg (0.16 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **50.2**

20 mg (0.06 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 150 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 106 °C

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> M = 1219.88 g/mol

Cr 106 M9 139 3D<sub>Hex,1/</sub> p6/mmm 155 Iso (T/°C)

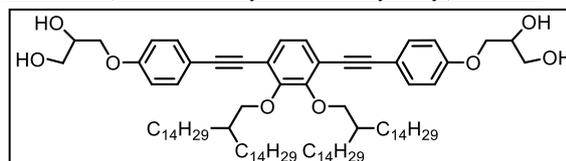
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.41 (s, 2H, Aryl-H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, OCH), 4.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 – 4.16 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 – 2.08 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.94 – 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.75 – 1.50 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.17 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.04, 154.09, 133.27, 128.03, 119.54, 115.40, 115.18 (Aryl-C), 95.60, 85.31 (C≡C), 77.61 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 70.86, 64.04 (OCH<sub>2</sub>), 39.53 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.62, 30.31, 29.86, 29.86, 29.82, 29.79, 29.73, 29.40, 27.32, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.02 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>80</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> C(78.77, 78.34) H(10.74, 10.84)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzolG14/14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 100 mg (0.07 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **50.3**

10 mg (0.03 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 60 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 39 °C

Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>146</sub>O<sub>8</sub> M = 1332.10 g/mol

Cr 39 M9 154 (T/°C)

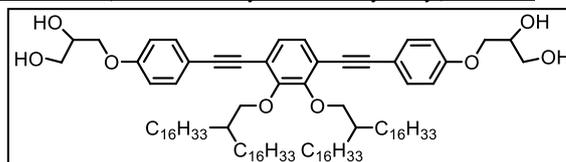
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.39 (s, 2H, Aryl-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.58 – 4.48 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, OCH), 4.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 – 4.15 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.19 – 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.94 – 1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.71 – 1.49 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.14 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.05, 154.11, 133.28, 128.04, 119.56, 115.42, 115.19 (Aryl-C), 95.60, 85.32 (C≡C), 77.62 (OCH<sub>2</sub>), 71.10 (OCH), 70.87, 64.05 (OCH<sub>2</sub>), 39.54 (CH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.64, 30.33, 29.89, 29.86, 29.84, 29.83, 29.80, 29.73, 29.41, 27.34, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>88</sub>H<sub>146</sub>O<sub>8</sub> C(79.34, 78.85) H(11.05, 11.14)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol  
**G16/16**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 170 mg (0.11 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **50.4**  
15 mg (0.04 mmol) PPTS  
30 mL Methanol  
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 120 mg (76% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub> M = 1444.31 g/mol  
Cr 51 M9 145 Iso (T/°C)

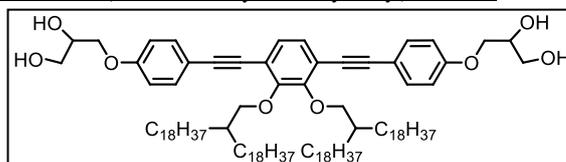
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.81 – 7.76 (m, 4H, Aryl-H), 7.44 (s, 2H, Aryl-H), 7.22 – 7.17 (m, 4H, Aryl-H), 4.63 – 4.53 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 – 4.19 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 – 2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.99 – 1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.53 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.16 (m, 104H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 160.07, 154.13, 133.30, 128.06, 119.58, 115.43, 115.21 (Aryl-C), 95.62, 85.34 (C≡C), 77.64 (OCH<sub>2</sub>), 71.12 (OCH), 70.90, 64.07 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (CH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.65, 30.35, 29.91, 29.89, 29.87, 29.86, 29.85, 29.82, 29.80, 29.73, 29.41, 27.36, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub> C(79.83, 79.88) H(11.31, 10.55)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol  
**G18/18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 250 mg (0.15 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **50.5**  
20 mg (0.06 mmol) PPTS  
30 mL Methanol  
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 180 mg (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 53 °C

Analytik: C<sub>104</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub> M = 1556.52 g/mol

Cr 53 Cub/Ia3d 136 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

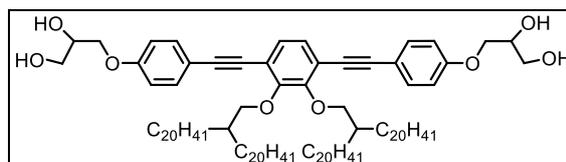
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.44 (s, 2H, Aryl-H), 7.20 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.63 – 4.53 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.47 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz, 2H, OCH), 4.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.29 – 4.20 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.24 – 2.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.99 – 1.85 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 – 1.54 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 – 1.14 (m, 120H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.04, 154.10, 133.26, 128.03, 119.55, 115.41, 115.18 (Aryl-C), 95.59, 85.31 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.62 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.09 (OCH), 70.86, 64.03 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.52 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 31.88, 31.62, 30.32, 29.88, 29.86, 29.84, 29.83, 29.81, 29.80, 29.77, 29.76, 29.69, 29.37, 27.33, 22.69 ( $\text{CH}_2$ ), 14.02 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 1590.3205 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 1590.3176 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ).

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol G20/20

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 390 mg (0.22 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **50.6**

25 mg (0.09 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 270 mg (73% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp:  $66^\circ\text{C}$

Analytik:  $\text{C}_{112}\text{H}_{194}\text{O}_8$   $M = 1668.73$  g/mol

Cr 66 Cub/Ia3d 143 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

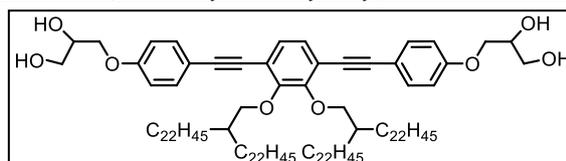
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.44 (s, 2H, Aryl-H), 7.20 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.63 – 4.53 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.47 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$  Hz, 2H, OCH), 4.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.28 – 4.20 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.25 – 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.98 – 1.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 – 1.54 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 – 1.20 (m, 136H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.05, 154.11, 133.28, 128.05, 119.56, 115.42, 115.19 (Aryl-C), 95.61, 85.32 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.63 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.11 (OCH), 70.88, 64.05 (OCH), 39.54 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 31.90, 31.64, 30.33, 29.90, 29.88, 29.86, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.76, 29.70, 29.39, 27.34, 22.70 ( $\text{CH}_2$ ), 14.04 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{112}\text{H}_{194}\text{O}_8$  C(80.61, 80.11) H(11.72, 11.64)

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol G22/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 80 mg (0.04 mmol) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **50.7**

10 mg (0.01 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1  
 Umkristallisation aus MeOH/THF  
 Ausbeute: 50 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 71 °C  
 Analytik: C<sub>120</sub>H<sub>210</sub>O<sub>8</sub>  $M = 1780.95$  g/mol  
 Cr 71 Cub/*Ia3d* 138 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

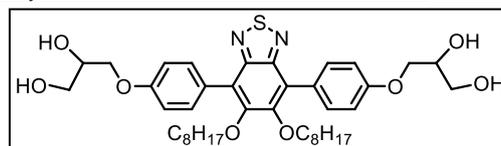
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.44 (s, 2H, Aryl-H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.63 – 4.53 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.28 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.25 – 2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.98 – 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.20 (m, 152H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 160.05, 154.11, 133.28, 128.05, 119.56, 115.42, 115.19 (Aryl-C), 95.61, 85.32 (C≡C), 77.63 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 70.88, 64.05 (OCH<sub>2</sub>), 39.54 (CH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.64, 30.33, 29.90, 29.88, 29.86, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.76, 29.70, 29.39, 27.34, 22.70 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1814.5709 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1814.5650 (M<sup>+</sup> + Cl).

#### 5.4.10 5,6-Disubstituierte Benzo[c][2,1,3]thiadiazolderivate Hm mit zwei linearen Ketten 4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H8**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 320 mg (0.40 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.1**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 220 mg (76% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 119 °C

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S  $M = 724.95$  g/mol  
 Cr 119 Col<sub>squ</sub>/*p4mm* 131 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

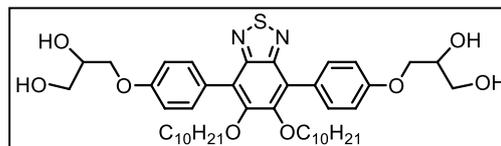
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.60 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH), 4.35 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.80 – 1.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.33 – 1.16 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 157.81, 151.69, 151.16, 131.09, 124.93, 122.52, 112.72 (Aryl-C), 77.98 (OCH<sub>2</sub>), 72.81 (OCH), 69.73, 62.64 (OCH<sub>2</sub>), 30.26, 28.87, 27.85, 27.76, 24.57, 21.12 (CH<sub>2</sub>), 12.48 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 759.3446 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 759.3449 (M<sup>+</sup> + Cl).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenyl)-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H10**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 240 mg (0.28 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.2**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 150 mg (69% d. Th.), gelber Feststoff

Fp: 99 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 781.05 g/mol  
 Cr 99 Col<sub>squ</sub>/p4gm 116 Iso (T/°C)

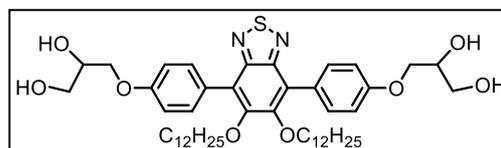
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.73 – 7.63 (m, 4H, Aryl-H), 7.11 – 7.02 (m, 4H, Aryl-H), 4.22 – 4.10 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 3.94 – 3.75 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz = 4.3 Hz, 2H, CHOH), 1.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz = 6.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.62 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.11 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 158.09, 153.01, 152.30, 132.03, 126.84, 123.71, 114.11 (Aryl-C), 74.36 (OCH<sub>2</sub>), 70.34 (OCH), 69.25, 63.67 (OCH<sub>2</sub>), 31.89, 30.16, 29.58, 29.56, 29.53, 29.35, 29.32, 25.91, 22.66 (CH<sub>2</sub>), 14.08 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S C(67.66, 67.65), H(8.26, 8.35), N(3.59, 3.46).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenyl)-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H12**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



Ansatz: 200 mg (0.22 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.3**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 130 mg (71% d. Th.), gelber Feststoff

Fp: 87 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 836.50 g/mol  
 Cr 87 Col<sub>rec,g</sub>/p2gg 111 Iso (T/°C)

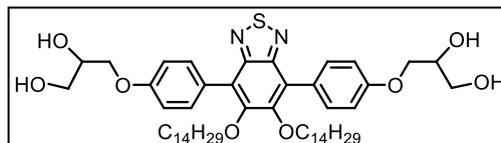
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 8.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 4H, Aryl-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 4H, Aryl-H), 4.72 – 4.60 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.60 – 4.50 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.20 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 159.33, 153.21, 152.68, 132.61, 126.45, 124.03, 114.25 (Aryl-C), 74.34 (OCH<sub>2</sub>), 71.24 (OCH), 70.74, 64.15 (OCH<sub>2</sub>), 31.87, 30.42, 29.72, 29.70, 29.69, 29.48, 29.37, 26.13, 22.67 (CH<sub>2</sub>), 14.00 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber. für  $C_{48}H_{72}N_2O_8S$  C(68.87, 69.33), H(8.67, 8.87), N(3.35, 3.14).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H14**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 330 mg (0.34 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.4**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH = 4/1$  (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 250 mg (82% d. Th.), gelber Feststoff

**Fp:** 103 °C

**Analytik:**  $C_{52}H_{80}N_2O_8S$   $M = 893.27$  g/mol  
 Cr 103 Col<sub>hex</sub>/p6mm 112 Iso ( $T/^\circ C$ )

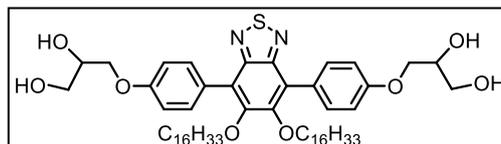
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.03 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.39 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.70 – 4.59 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.59 – 4.51 (m, 2H,  $OCH$ ), 4.35 – 4.24 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.13 (t,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 1.85 – 1.71 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.52 – 1.39 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.39 – 1.20 (m, 40H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.18, 152.06, 151.53, 131.45, 125.30, 122.87, 113.09 (Aryl-*C*), 73.19 ( $OCH_2$ ), 70.09 ( $OCH$ ), 69.59, 63.00 ( $OCH_2$ ), 30.71, 29.27, 28.62, 28.60, 28.57, 28.54, 28.35, 28.21, 24.99, 21.52 ( $CH_2$ ), 12.85 ( $CH_3$ ).

**EA:** ber. für  $C_{52}H_{80}N_2O_8S$  C(69.92, 69.81), H(9.03, 8.62), N(3.14, 3.31).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H16**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 250 mg (0.24 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.5**  
 5 mL Salzsäure (10%-ig)  
 30 mL Methanol  
 30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH = 4/1$  (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 160 mg (70% d. Th.), gelber Feststoff

**Fp:** 108 °C

**Analytik:**  $C_{56}H_{88}N_2O_8S$   $M = 949.37$  g/mol  
 Cr (101 Col<sub>hex</sub>/p6mm) 108 Iso ( $T/^\circ C$ )

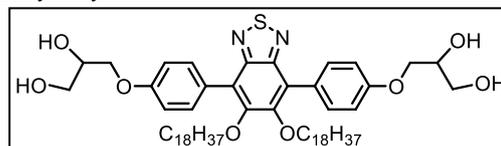
**<sup>1</sup>H-NMR** (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.03 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.39 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.72 – 4.60 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.60 – 4.50 (m, 2H,  $OCH$ ), 4.35 – 4.23 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.13 (t,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 1.86 – 1.72 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.49 – 1.37 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.37 – 1.20 (m, 48H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.32, 153.21, 152.68, 132.60, 126.45, 124.03, 114.25 (Aryl-C), 74.34 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.24 (OCH), 70.74, 64.15 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.85, 30.43, 29.79, 29.77, 29.76, 29.74, 29.72, 29.67, 29.50, 29.35, 26.15, 22.66 ( $\text{CH}_2$ ), 14.00 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$  C(70.85, 70.63), H(9.34, 9.26), N(2.95, 2.93).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-5,6-dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 180 mg (0.17 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.6**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 100 mg (59% d. Th.), gelber Feststoff

**Fp:** 103 °C

**Analytik:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$   $M = 1005.48$  g/mol  
Cr 103 Lam/p2mm 107 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

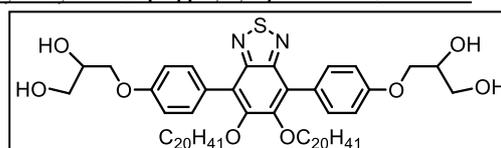
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.40 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.62 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.60 – 4.52 (m, 2H, OCH), 4.35 – 4.24 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.86 – 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 – 1.38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 – 1.21 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.18, 152.06, 151.53, 131.45, 125.30, 122.87, 113.10 (Aryl-C), 73.19 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.09 (OCH), 69.59, 62.99 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.70, 29.28, 28.64, 28.63, 28.61, 28.59, 28.58, 28.51, 28.36, 28.19, 25.00, 21.51 ( $\text{CH}_2$ ), 12.85 ( $\text{CH}_3$ ).

**HR-ESI:** ber.: 1039.6570 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ) gef.: 1039.6548 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ ).

4,7-Bis(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-5,6-dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **H20**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16A.



**Ansatz:** 180 mg (0.16 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **51.7**

5 mL Salzsäure (10%-ig)

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

**Reinigung:** Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

**Ausbeute:** 120 mg (71% d. Th.), gelber Feststoff

**Fp:** 93 °C

**Analytik:**  $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$   $M = 1061.58$  g/mol  
Cr 93 Lam/p2mm 105 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-H), 7.40 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.70 – 4.62 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.60 – 4.52 (m, 2H, OCH), 4.35 –

4.24 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.21 (m, 64H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

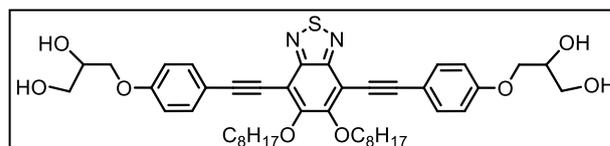
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 158.19, 152.06, 151.53, 131.45, 125.30, 122.87, 113.10 (Aryl-C), 73.19 (OCH<sub>2</sub>), 70.09 (OCH), 69.59, 63.00 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.28, 28.65, 28.63, 28.61, 28.59, 28.58, 28.56, 28.50, 28.36, 28.19, 25.00, 21.51 (CH<sub>2</sub>), 12.85 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 1095.7196 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 1095.7174 (M<sup>+</sup> + Cl).

#### 5.4.11 5,6-Disubstituierte 4,7-Bis(phenylethynyl)benzo[c][2,1,3]thiadiazolderivate Im mit zwei linearen Ketten

##### 4,7-Bis(2-(4-(2,3-dihydroxypropoxy))phenylethynyl)-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 500 mg (0.59 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **52.1**

100 mg (0.33 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 320 mg (70% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 156 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 772.99 g/mol  
Cr (145 Col<sub>squ</sub>/p4mm) 156 Iso (T/°C)

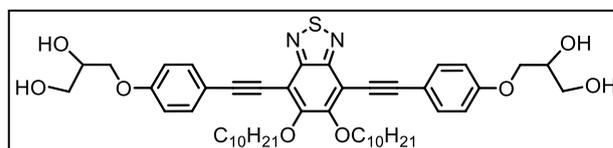
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.60 – 4.51 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, OCH), 4.29 – 4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.16 – 2.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.22 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ / ppm = 158.83, 156.16, 150.73, 131.94, 113.77, 113.60, 106.90 (Aryl-C), 99.86, 80.54 (C≡C), 73.61 (OCH<sub>2</sub>), 69.57 (OCH), 69.34, 62.46 (OCH<sub>2</sub>), 30.29, 29.15, 28.00, 27.82, 24.79, 21.14 (CH<sub>2</sub>), 12.47 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S C(69.54, 69.51), H(7.78, 7.45), N(3.38, 3.63).

##### 4,7-Bis(2-(4-(2,3-dihydroxypropoxy))phenylethynyl)-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **110**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 150 mg (0.16 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **52.2**

15 mg (0.06 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 100 mg (75% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 136 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 829.10 g/mol

Cr 136 Col<sub>squ</sub>/p4mm 154 Iso (T/°C)

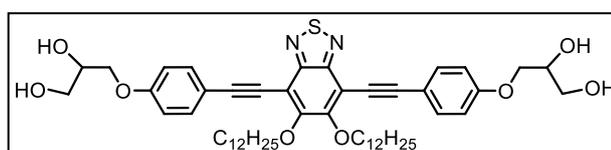
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, Aryl-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 – 4.43 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.43 – 4.34 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11 – 1.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.13 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.87 – 0.76 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ / ppm = 159.19, 156.52, 151.10, 132.30, 114.12, 113.98, 107.26 (Aryl-C), 100.21, 80.93 (C≡C), 73.97 (OCH<sub>2</sub>), 69.93 (OCH), 69.71, 62.83 (OCH<sub>2</sub>), 30.70, 29.53, 28.57, 28.48, 28.44, 28.20, 25.17, 21.52 (CH<sub>2</sub>), 12.86 (CH<sub>3</sub>).

HR-ESI: ber.: 863.4066 (M<sup>+</sup> + Cl) gef.: 863.4049 (M<sup>+</sup> + Cl).

4,7-Bis(2-(4-(2,3-dihydroxypropyloxy))phenylethynyl)-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **112**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 310 mg (0.32 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **52.3**

40 mg (0.13 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 4/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 75 mg (30% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 121 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 885.20 g/mol

Cr 121 Col<sub>squ</sub>/p4mm & Col<sub>squ</sub>/p4gm 134 Col<sub>squ</sub>/p4mm 139 Iso (T/°C)

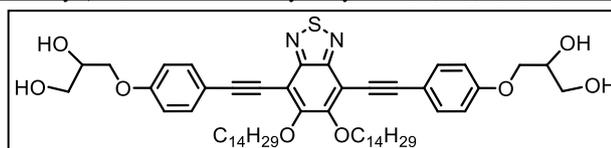
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H, Aryl-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.64 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.61 – 4.51 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 – 4.42 (m, 2H, OCH), 4.31 – 4.18 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.16 – 2.04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.83 – 1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.21 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 158.83, 156.16, 150.74, 131.94, 113.76, 113.63, 106.89 (Aryl-C), 99.85, 80.58 (C≡C), 73.61 (OCH<sub>2</sub>), 69.57 (OCH), 69.35, 62.47 (OCH<sub>2</sub>), 30.35, 29.17, 28.23, 28.23, 28.20, 28.16, 28.10, 27.85, 24.82, 21.16 (CH<sub>2</sub>), 12.50 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S C(70.56, 70.11), H(8.20, 8.35), N(3.16, 3.09).

4,7-Bis(2-(4-(2,3-dihydroxypropyloxy))phenylethynyl)-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **114**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 100 mg (0.10 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **52.4**

10 mg (0.04 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4/1$  (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 31 mg (33% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 122 °C

Analytik:  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$   $M = 941.31$  g/mol  
Cr 122 Col<sub>squ</sub>/p4gm 139 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

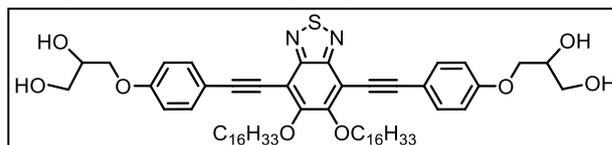
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 4H, Aryl- $H$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, Aryl- $H$ ), 4.57 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.54 – 4.43 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.43 – 4.34 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.13 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.11 – 1.94 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 – 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 – 1.37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 – 1.13 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 – 0.76 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$  / ppm = 159.19, 156.53, 151.10, 132.30, 114.13, 113.98, 107.25 (Aryl- $C$ ), 100.22, 80.94 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.97 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.93 (OCH), 69.71, 62.83 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.71, 29.54, 28.61, 28.60, 28.59, 28.53, 28.46, 28.21, 25.18, 21.52 ( $\text{CH}_2$ ), 12.85 ( $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$  C(71.45, 71.63), H(8.57, 8.48), N(2.98, 2.84).

4,7-Bis(2-(4-(2,3-dihydroxypropoxy))phenylethynyl)-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **II6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16B.



Ansatz: 150 mg (0.14 mmol) 4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **52.5**

15 mg (0.01 mmol) PPTS

30 mL Methanol

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$  (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 60 mg (43% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 126 °C

Analytik:  $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$   $M = 997.41$  g/mol  
Cr 126 M10 134 Iso ( $T/^\circ\text{C}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.85 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl- $H$ ), 7.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl- $H$ ), 4.64 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.61 – 4.51 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.49 – 4.43 (m, 2H, OCH), 4.27 – 4.21 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.18 – 2.01 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 – 1.70 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 – 1.18 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta$  / ppm = 158.83, 156.17, 150.75, 131.94, 113.76, 113.63, 106.89 (Aryl- $C$ ), 99.86, 80.58 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.61 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.57 (OCH), 69.36, 62.48 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.35, 29.18, 28.26, 28.24, 28.23, 28.16, 28.11, 27.84, 24.83, 21.15 ( $\text{CH}_2$ ), 12.49 ( $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. für  $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$  C(72.25, 72.05), H(8.89, 8.93), N(2.81, 2.54).



**LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] S. Kubik, *Chem. unserer Zeit* **2017**, *51*, 372.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [3] S. I. Stupp, *Science* **1997**, *276*, 384.
- [4] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 38.
- [5] K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5530.
- [6] G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [7] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154.
- [8] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- [9] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462.
- [10] J. Uchida, M. Yoshio, S. Sato, H. Yokoyama, M. Fujita, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14085.
- [11] M. Yan, J. Tang, H.-L. Xie, B. Ni, H.-L. Zhang, E.-Q. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8526.
- [12] J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals 2nd Ed.*, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [13] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to liquid crystals: Chemistry and physics*, Taylor & Francis, London **2004**.
- [14] C. Tschierske, T. Bellini, *Liquid crystals: Materials design and self-assembly*, Springer, Berlin **2012**.
- [15] J. F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 14.
- [16] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880.
- [17] M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7451.
- [18] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566.
- [19] M. Kumar, S. Kumar, *Polym. J.* **2017**, *49*, 85.
- [20] A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245.
- [21] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorpor. Nonlinear Opt.* **1988**, *165*, 45.
- [22] S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 57.
- [23] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139.
- [24] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902.
- [25] G. Castruita, V. García, E. Arias, I. Moggio, R. Ziolo, A. Ponce, V. González, J. E. Haley, J. L. Flikkema, T. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3770.
- [26] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231.
- [27] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707.
- [28] M. Gharbia, A. Gharbi, H.T. Nguyen, J. Malthête, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 312.
- [29] T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411.
- [30] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1959**, *14*, 882.
- [31] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1960**, *15*, 287.
- [32] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [33] C. Tschierske, *Chem. Sov. Rev.* **2007**, *36*, 1930.
- [34] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992.
- [35] J. Charvolin, *J. Chim. Phys.* **1983**, *80*, 15.
- [36] A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *165*, 317.
- [37] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.

- [38] V. Percec, M. Peterca, M. J. Sienkowska, M. A. Ilies, e. aqad, J. Smidrkal, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3324.
- [39] M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, A. N. Yakunin, V. Percec, U. Beginn, M. Möller, S. N. Chvalun, *Crystallogr. Rep.* **2012**, *57*, 151.
- [40] T. E. Strzelecka, M. W. Davidson, R. L. Rill, *Nature* **1988**, *331*, 457.
- [41] S. S. Zakharova, W. Jesse, C. Backendorf, J. R.C. van der Maarel, *Biophys. J.* **2002**, *83*, 1119.
- [42] R. Zana, *Dynamics of surfactant self-assemblies: Micelles, microemulsions, vesicles, and lyotropic phases*, Taylor & Francis, Boca Raton und London **2005**.
- [43] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 355.
- [44] C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 775.
- [45] J. M. Seddon, R. H. Templer, *Structure and Dynamics of Membranes - From Cells to Vesicles*, Vol. 1, Elsevier **1995**.
- [46] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
- [47] I. W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Univ. Press, Oxford **2003**.
- [48] <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/level/skeletal/index.html>.
- [49] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface focus* **2012**, *2*, 669.
- [50] K. Aissou, A. Choi, A. Nunnes, I. Manner, C. A. Ros, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 835.
- [51] V. Abetz, P. F. W. Simon, *Block Copolymers I*, Vol. 189, Springer. Berlin und Heidelberg **2005**.
- [52] S. Sioula, N. Hadjichristidis, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8429.
- [53] A. Nishizawa, Y. Takamishi, J. Yamamoto, A. Yoshizawa, *Liquid Crystals* **2011**, *38*, 793.
- [54] Z. Luo, G. Yao, Z. Gao, X. Cheng, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1942.
- [55] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4621.
- [56] A. G. Cook, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1708.
- [57] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* **2005**, *307*, 96.
- [58] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8608.
- [59] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16578.
- [60] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10669.
- [61] F. Liu, B. Chen, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9578.
- [62] R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2611.
- [63] M. Kölbel, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809.
- [64] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977.
- [65] X. H. Cheng, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, J. Kain, S. Diele, M. Prehm, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7872.
- [66] X. Cheng, X. Dong, R. Huang, X. Zeng, G. Ungar, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4729.
- [67] M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7856.
- [68] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9063.

- [69] X. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske, G. Ungar, *Science* **2011**, *331*, 1302.
- [70] R. Kieffer, M. Prehm, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, H. Hahn, H. Lang, G. Ungar, C. Tschierske, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1214.
- [71] M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072.
- [72] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614.
- [73] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6352.
- [74] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7972.
- [75] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10599.
- [76] X. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, F. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8324.
- [77] Y. Sun, P. Padmanabhan, M. Misra, F. A. Escobedo, *Soft Matter* **2017**, *13*, 8542.
- [78] A. J. Crane, F. J. Martínez-Veracoechea, F. A. Escobedo, E. A. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1820.
- [79] C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13115.
- [80] M. Impéror-Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *9*, 370.
- [81] M. Vogrin, N. Vaupotič, M. M. Wojcik, J. Mieczkowski, K. Madrak, D. Pocięcha, E. Gorecka, *PCCP* **2014**, *16*, 16067.
- [82] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6846.
- [83] M. Impéror-Clerc, *Interface focus* **2012**, *2*, 589.
- [84] P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165.
- [85] M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381.
- [86] A. C. Finnefrock, R. Ulrich, G. E. S. Toombes, S. M. Gruner, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13084.
- [87] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196.
- [88] M. Prehm, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2006**.
- [89] A. Lehmann, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2008**.
- [90] Silvio Poppe, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2014**.
- [91] M. Kölbl, T. Beyersdorff, I. Sletvold, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1077.
- [92] X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12930.
- [93] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4031.
- [94] S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8637.
- [95] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, Amsterdam und Boston **2007**.
- [96] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4906.
- [97] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14922.
- [98] R. Kieffer, M. Prehm, B. Glettner, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chem. Comm.* **2008**, 3861.
- [99] G. Johansson and, V. Percec, G. Ungar and, and J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 646.

- [100] O. Pokhonenko, A. Gissot, B. Vialet, K. Bathany, A. Thiéry, P. Barthélémy, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5329.
- [101] A. Paul Krapcho, J. F. Weimaster, J. M. Eldridge, E. G. E. Jahngen Jr., A. J. Lovey, and W. P. Stephens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 138.
- [102] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2548.
- [103] G. Dakka, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1223.
- [104] R. V. Henley, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1930**, 928.
- [105] C. K. Lee, J. S. Yu, H.-J. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 1207.
- [106] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6175.
- [107] A. Williamson, *Philos. Mag.* **1850**, *3*, 350.
- [108] M. Pettersson, B. M. Campbell, A. B. Dounay, D. L. Gray, L. Xie, C. J. O'Donnell, N. C. Stratman, K. Zoski, E. Drummond, G. Bora, A. Probert, T. Whisman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 865.
- [109] M. E. Hart, K. L. Suchland, M. Miyakawa, J. R. Bunzow, D. K. Grandy, T. S. Scanlan, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1101.
- [110] Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294.
- [111] B. G. Pring, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3873.
- [112] Z. Zhu, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3471.
- [113] E. Voisin, V. E. Williams, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 11262.
- [114] G. Nagarjuna, A. Kokil, J. Kumar, D. Venkataraman, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16091.
- [115] S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske, K. Bacia, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840.
- [116] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [117] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6080.
- [118] W. B. Austin, A. Bilow, W. J. Kelleghan, Lau, Kreisler S. Y., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.
- [119] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **2006**, *11*, 513.
- [120] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [121] Cheng, Jane Chi Ya, U. Hacksell, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3093.
- [122] K. Heyns, J. Weyer, H. Paulsen, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2317..
- [123] R. van Rijsbergen, M. J.O. Anteunis, A. de Bruyn, *J. Carbohydr. Chem.* **2006**, *2*, 395.
- [124] L. Hintermann, A. Labonne, *Synthesis* **2007**, *8*, 1121.
- [125] X. Zeng, G. Ungar, M. Impéror-Clerc, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 562.
- [126] P. R. Cullis, B. de Kruijff, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Biomembr.* **1979**, *559*, 399.
- [127] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307.
- [128] H.-S. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in liquid crystals*, Springer, New York **2001**.
- [129] L. Wang, Q. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 10.
- [130] H.-S. Kitzerow, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 63.
- [131] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 997.
- [132] J. W. Goodby, *Liquid crystals*, Vol. 95, Springer. Berlin und Heidelberg **1999**.
- [133] C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 171.
- [134] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907.
- [135] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408.
- [136] F. Liu, Xi'an Jiaotong University, *unpublizierte Ergebnisse*.

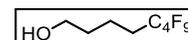
- [137] R. Weber, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2003**.
- [138] P. J. Collings, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Vol. 1, Taylor and Francis, London **1997**.
- [139] M. Lahtela, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, R. L. Rowley, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2626.
- [140] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 216.
- [141] S. Poppe, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2012**.
- [142] X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3317.
- [143] S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* **2017**, *9*, 471.
- [144] A. Scholte, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2011**.
- [145] A. Schoen, *NASA Tech. Note D5541* **1970**.
- [146] <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/surface/global/skeletal/index.html>.
- [147] <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/papers/doublegyroid/struts/index.html>.
- [148] M. Prehm, C. Enders, X. Mang, X. Zeng, G. Ungar, F. Liu, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2018**, *accepted*.
- [149] M. Leaver, A. Fogden, M. Holmes, C. Fairhurst, *Langmuir* **2001**, *17*, 35.
- [150] J. M. Seddon, J. Robins, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4485.
- [151] P. M. Duesing, R. H. Templer, J. M. Seddon, *Langmuir* **1997**, *13*, 351.
- [152] K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 808.
- [153] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676.
- [154] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine chemistry: Principles and commercial applications*, Springer, New York **1994**.
- [155] X. Cheng, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2001**.
- [156] M. Poppe, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2018**.
- [157] D. Węglowska, P. Kula, J. Herman, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 403.
- [158] H. Gao, Y. Ye, L. Kong, X. Cheng, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Soft Matter* **2012**, *8*, 10921.
- [159] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 195502.
- [160] A. C. Finnefrock, R. Ulrich, A. Du Chesne, C. C. Honeker, K. Schumacher, K. K. Unger, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1247.
- [161] X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901.
- [162] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 572.
- [163] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan, H. Tian, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 345.
- [164] P. Sonar, S. P. Singh, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, A. Sellinger, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3184.
- [165] A. A. Vieira, R. Cristiano, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo, *J. Mol. Struct.* **2008**, *875*, 364.
- [166] H. Gallardo, G. Conte, P. A. Tuzimoto, B. Behramand, F. Molin, J. Eccher, I. H. Bechtold, *Liquid Crystals* **2012**, *39*, 1099.
- [167] N. F. Marcelo, A. A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, I. H. Bechtold, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 675.
- [168] X. Li, A. Liu, S. Xun, W. Qiao, X. Wan, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3785.
- [169] D. Huang, M. Prehm, H. Gao, X. Cheng, Y. Liu, C. Tschierske, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 21387.
- [170] W. Zhu, X. Meng, Y. Yang, Q. Zhang, Y. Xie, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 899.

- [171] J. N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B. W. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1977**, 470, 185.
- [172] P. R. Cullis, M. J. Hope, C. P.S. Tilcock, *Chem. Phys. Lipids* **1986**, 40, 127.
- [173] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley VCH, Weinheim **2009**.
- [174] R. van Hameren, van Buul, Arend M, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micali, P. Schön, S. Speller, L. M. Sclaro, A. E. Rowan, Elemans, Johannes A A W, Nolte, Roeland J M, *Nano Lett.* **2008**, 8, 253.

## **ANHANG**

An-1 Analytische Daten der Zwischenstufen.....	An1
An-2 Zusätzliche Tabellen .....	An119
An-3 Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den ermittelten Beugungswinkeln .....	An130



**An-1 Analytische Daten der Zwischenstufen****1 Darstellung der linearen semiperfluorierten Alkanole 1.X****5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctanol 1.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 1.

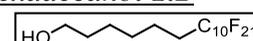
Ansatz:	4.33 g (0.06 mol)	3-Buten-1-ol
	20.00 g (0.06 mol)	Perfluorbutyliodid
	3.47 g (3.00 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
	6.84 g (0.18 mol)	Lithiumaluminiumhydrid
	100 mL	n-Hexan (abs.)
	100 mL	Diethylether (100 mL)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 1.) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2.) Et<sub>2</sub>O

Ausbeute: 14.94 g (85% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>O M = 292.14 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 – 2.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -81.03 – -81.13 (m, CF<sub>3</sub>), -114.55 – -114.82 (m, CF<sub>2</sub>), -124.43 – -124.58 (m, CF<sub>2</sub>), -125.99 – -126.15 (m, CF<sub>2</sub>).**7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosafuorhexadecanol 1.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 1.

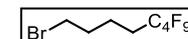


Ansatz:	1.55 g (0.02 mol)	5-Hexen-1-ol
	10.00 g (0.02 mol)	Perfluordecyliodid
	0.90 g (0.75 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
	2.28 g (0.06 mol)	Lithiumaluminiumhydrid
	100 mL	n-Hexan (abs.)
	100 mL	Diethylether (100 mL)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 1.) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2.) Et<sub>2</sub>O

Ausbeute: 6.50 g (53% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 95 °C

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>21</sub>O M = 620.24 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.13 – 1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67 – 1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -80.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.36 (s, CF<sub>2</sub>), -121.72 (s, CF<sub>2</sub>), -121.86 (s, CF<sub>2</sub>), -122.69 (s, CF<sub>2</sub>), -123.52 (s, CF<sub>2</sub>), -126.10 (s, CF<sub>2</sub>).**2 Darstellung der linearen semiperfluorierten Bromide 2.X****1-Brom-5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctan 2.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz:	14.94 g (0.05 mol)	5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctanol 1.1
	50 mL	Bromwasserstoffsäure (48%-ig)
	2 mL	Schwefelsäure
	50 mL	n-Hexan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Ausbeute: 12.87 g (73% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrF<sub>9</sub> M = 355.04 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.20 – 2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.02 – 1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -81.03 – -81.11 (m, CF<sub>3</sub>), -114.43 – -114.72 (m, CF<sub>2</sub>), -124.36 – -124.56 (m, CF<sub>2</sub>), -125.96 – -126.15 (m, CF<sub>2</sub>).

1-Brom-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-Henicosafluorhexadecan2.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 6.50 g (0.01 mol) 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosafluorhexadecanol **1.2**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 2 mL Schwefelsäure  
 50 mL n-Hexan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

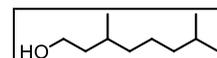
Ausbeute: 6.21 g (75% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 70 °C

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>BrF<sub>21</sub> M = 683.14 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.16 – 1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 10.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.33 (s, CF<sub>2</sub>), -121.71 (s, CF<sub>2</sub>), -121.84 (s, CF<sub>2</sub>), -122.68 (s, CF<sub>2</sub>), -123.50 (s, CF<sub>2</sub>), -126.09 (s, CF<sub>2</sub>).

3 Synthese der dialkylierten Malonsäureester 6.X3,7-Dimethyloctan-1-ol 3<sup>[174]</sup>

Alle Arbeiten sind unter einer Inertgasatmosphäre durchzuführen!

β-Citronellol (20.00 g, 0.13 mol) wird in EtOAc (60 mL) gelöst und 30 Minuten mit Argon durchspült. Anschließend wird Pd/C (10 mol-%, 1.00g) zum Ansatz gegeben und das Gemisch über Nacht in einer Hydrierapparatur geschüttelt. Der überschüssige Katalysator wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung weiter verwendet.

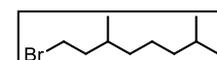
Ausbeute: 19.82 g (96% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O M = 158.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.74 – 3.62 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.05 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>, -CH), 0.93 – 0.84 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>).

1-Brom-3,7-dimethyloctan 4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.



Ansatz: 19.82 g (0.12 mol) 3,7-Dimethyloctan-1-ol **3**  
 100 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 5 mL Schwefelsäure (konz.)  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan

Ausbeute: 23.21 g (88% d. Th.), farblose Flüssigkeit

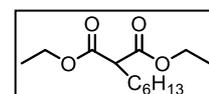
Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br m = 221.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.51 – 3.35 (m, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.82 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>), 1.74 – 1.59 (m, 2H, -CH), 1.59 – 1.46 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.20 – 1.07 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.84 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>).

n-Hexylmalonsäurediethylester 5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 20.00 g (0.12 mol) Malonsäurediethylester  
 16.50 g (0.10 mol) 1-Bromhexan  
 3.00 g (0.12 mol) Natriumhydrid  
 100 mL N,N-Dimethylformamid



Reinigung: Hochvakuumdestillation ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0.04\text{ mbar}$ )

Ausbeute: 18.27 g (75% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4$   $M = 244.33\text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 4.20$  (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.30 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{COCH}$ ), 1.87 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

### Di-*n*-butylmalonsäurediethylester 6.1<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 20.00 g (0.09 mol) *n*-Butylmalonsäurediethylester

15.07 g (0.11 mol) 1-Brombutan

6.66 g (0.28 mol) Natriumhydrid

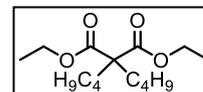
200 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 20.40 g (83% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$   $M = 272.38\text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 4.18$  (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.90 – 1.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 – 1.28 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 – 1.09 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).



### Ethyl-*n*-hexylmalonsäurediethylester 6.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 18.27 g (0.07 mol) *n*-Hexylmalonsäurediethylester 5

16.34 g (0.15 mol) 1-Bromethan

5.28 g (0.22 mol) Natriumhydrid

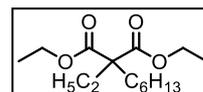
100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Hochvakuumdestillation ( $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C} - 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0.01\text{ mbar}$ )

Ausbeute: 7.42 g (73% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$   $M = 272.38\text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 4.17$  (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.92 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 – 1.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 – 1.19 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 – 1.07 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).



### *n*-Octyl-*n*-tetradecylmalonsäuremethylester 6.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 5.00 g (0.02 mol) 2-Octylmalonsäuredimethylester

6.11 g (0.02 mol) 1-Bromtetradecan

1.30 g (0.05 mol) Natriumhydrid

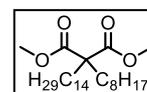
100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 7.78 g (80% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$   $M = 440.70\text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 3.70$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.93 – 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 – 1.07 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

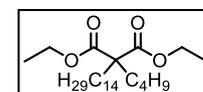


### *n*-Butyl-*n*-tetradecylmalonsäurediethylester 6.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 2.00 g (9.25 mmol) 2-Butylmalonsäurediethylester

3.08 g (11.10 mmol) 1-Bromtetradecan



0.69 g (27.75 mmol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.13 g (82% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> M = 412.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.18 (m, 30H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.18 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### *n*-Decyl-*n*-hexylmalonsäurediethylester 6.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Decylmalonsäurediethylester

2.00 g (0.01 mol) 1-Bromhexan

0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid

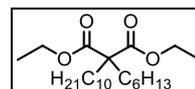
100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.90 g (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> M = 384.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.20 (m, 26H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### *n*-Butyl-*n*-decylmalonsäurediethylester 6.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Butylmalonsäurediethylester

3.54 g (0.02 mol) 1-Bromdecan

0.72 g (0.03 mol) Natriumhydrid

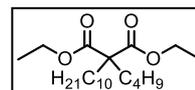
100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.95 g (85% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> M = 356.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 22H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.03 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### *n*-Decyl-*n*-tetradecylmalonsäurediethylester 6.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Decylmalonsäurediethylester

3.54 g (0.01 mol) 1-Bromtetradecan

0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid

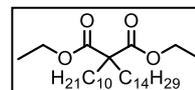
100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.33 g (87% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>31</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub> M = 496.81 g/mol

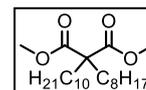
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.19 (m, 42H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



*n-Decyl-n-octylmalonsäuredimethylester 6.8*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Octylmalonsäuredimethylester  
 3.26 g (0.01 mol) 1-Bromdecan  
 0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.10 g (90% d. Th.), farbloses Öl

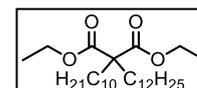
Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> M = 384.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.91 – 1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.19 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.85 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Decyl-n-dodecylmalonsäurediethylester 6.9*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Decylmalonsäurediethylester  
 3.47 g (0.01 mol) 1-Bromdodecan  
 0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.56 g (90% d. Th.), farbloses Öl

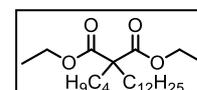
Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> M = 468.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.19 (m, 38H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Butyl-n-dodecylmalonsäurediethylester 6.10*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Butylmalonsäurediethylester  
 4.25 g (0.02 mol) 1-Bromdodecan  
 0.72 g (0.03 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.30 g (90% d. Th.), farbloses Öl

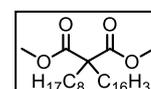
Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> M = 384.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (m, 26H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.97 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Hexadecyl-n-octylmalonsäuredimethylester 6.11*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Octylmalonsäuredimethylester  
 4.27 g (0.01 mol) 1-Bromhexadecan  
 0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.60 g (95% d. Th.), farbloses Öl

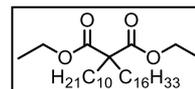
Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> M = 468.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.19 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.18 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Decyl-n-hexadecylmalonsäurediethylester 6.12*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-Decylmalonsäurediethylester  
 3.98 g (0.01 mol) 1-Bromhexadecan  
 0.50 g (0.02 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.80 g (83% d. Th.), farbloses Öl

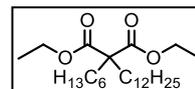
Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub> M = 524.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 4.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.21 (m, 46H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Hexyl-n-dodecylmalonsäurediethylester 6.13*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (12.28 mmol) 2-Hexylmalonsäurediethylester **5**  
 3.67 g (14.73 mmol) 1-Bromdodecan  
 0.61 g (24.56 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.25 g (84% d. Th.), farbloses Öl

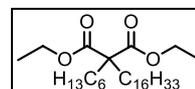
Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> M = 412.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 30H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*n-Hexyl-n-hexadecylmalonsäurediethylester 6.14*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 3.00 g (12.28 mmol) 2-Hexylmalonsäurediethylester **5**  
 4.50 g (14.73 mmol) 1-Bromhexadecan  
 0.61 g (24.56 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.60 g (80% d. Th.), farbloses Öl

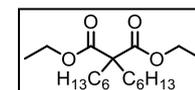
Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> M = 468.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.19 (m, 38H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

*Dihexylmalonsäurediethylester 6.15*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 10.00 g (0.06 mol) Malonsäurediethylester  
 21.79 g (0.13 mol) 1-Bromoctan  
 4.56 g (0.19 mol) Natriumhydrid  
 200 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 18.70 g (87% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> M = 328.26 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 4.17 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.07 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

Di-n-octylmalonsäurediethylester 6.16<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

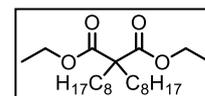
Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 17.96 g (0.09 mol) 1-Bromoctan  
 2.23 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 9.65 g (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> M = 384.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

Di-n-decylmalonsäurediethylester 6.17<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

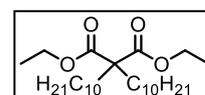
Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 19.91 g (0.09 mol) 1-Bromdecan  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 16.70 g (98% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> M = 440.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (m, 38 H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

2,2-Bis(3,7-dimethyloctyl)malonsäureethylester 6.18

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

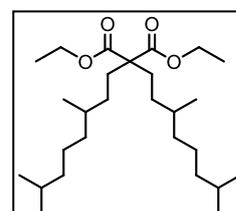
Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 19.91 g (0.09 mol) 1-Brom-3,7-dimethyloctan **4**  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 10.75 g (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> M = 440.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.79 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.47 (m, 2H, -CH), 1.46 – 1.33 (m, 2H, -CH), 1.33 – 1.18 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>), 1.18 – 1.02 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>), 0.91 – 0.83 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>).

Di-n-dodecylmalonsäuredimethylester 6.19<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 22.43 g (0.09 mol) 1-Bromdodecan  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

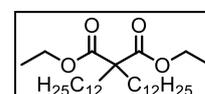
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.42 g (30% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 26 °C

Analytik: C<sub>31</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub> M = 496.81 g/mol

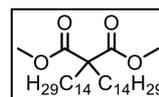
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (m, 46 H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).



*Di-n-tetradecylmalonsäuredimethylester 6.20*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 7.42 g (0.023 mol) *n*-Tetradecylmalonsäuredimethylester  
 7.49 g (0.027 mol) 1-Bromtetradecan  
 0.78 g (0.034 mol) Natrium  
 50 mL Methanol (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.42 g (30% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 26 °C

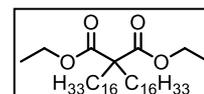
Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub> M = 524.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.70 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*Di-n-hexadecylmalonsäurediethylester 6.21*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 28.30 g (0.09 mol) 1-Bromhexadecan  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 75 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 15.16 g (83% d. Th.), weißer Feststoff

Fp: 28 °C

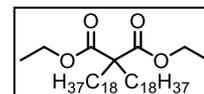
Analytik: C<sub>39</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub> M = 609.02 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (m, 62 H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*Di-n-octadecylmalonsäurediethylester 6.22*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 30.00 g (0.09 mol) 1-Bromoctadecan  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 15.17 g (76% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 31 °C

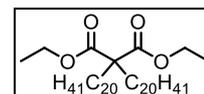
Analytik: C<sub>43</sub>H<sub>84</sub>O<sub>4</sub> M = 665.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4 H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (m, 70 H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*Di-n-eicosylmalonsäurediethylester 6.23*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) Malonsäurediethylester  
 10.84 g (0.03 mol) 1-Bromeicosan  
 0.75 g (0.036 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 11.40 g (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 32 °C

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>92</sub>O<sub>4</sub> M = 721.23 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.84 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.25 (m, 78 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.79 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Di-*n*-docosylmalonsäurediethylester 6.24*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) Malonsäurediethylester  
 11.68 g (0.03 mol) 1-Bromdocosan  
 0.75 g (0.03 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

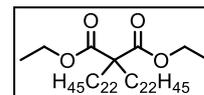
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 8.46 g (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 35 °C

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{100}\text{O}_4$   $M = 777.34$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.84 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.25 (m, 86 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.79 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).



*2,2-Bis(2-ethylbutyl)malonsäurediethylester 6.25*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

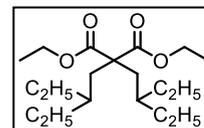
Ansatz: 4.43 g (0.03 mol) Malonsäurediethylester  
 10.00 g (0.06 mol) 1-Brom-2-*n*-ethyl-*n*-butan  
 2.16 g (0.09 mol) Natriumhydrid (60%-ig in Mineralöl)  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 4.93 g (45% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_4$   $M = 328.49$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 – 1.15 (m, 16H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.81 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).



*2,2-Bis(2-butylhexyl)malonsäurediethylester 6.26*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

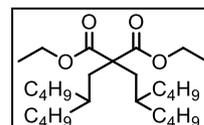
Ansatz: 2.63 g (0.02 mol) Malonsäurediethylester  
 8.00 g (0.04 mol) 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-hexan **9.1**  
 1.44 g (0.06 mol) Natriumhydrid (60%-ig in Mineralöl)  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 3.73 g (43% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$   $M = 440.70$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.12 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.42 – 1.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.32 – 1.12 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).



*n*-Hexyl-*n*-tetracosylmalonsäurediethylester 6.27

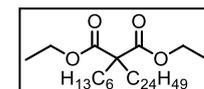
Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 0.73 g (2.99 mmol) 2-Hexylmalonsäurediethylester **5**  
 1.50 g (3.59 mmol) 1-Bromtetracosan  
 0.15 g (5.98 mol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.20 g (70% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 46 °C



Analytik:  $C_{37}H_{72}O_4$   $M = 580.97$  g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.17 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 54H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.19 – 1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz,  $^3J_{H,H} = 2.7$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### *n*-Butyl-*n*-hexacosylmalonsäurediethylester 6.28

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 0.96 g (4.48 mmol) *n*-Butylmalonsäurediethylester  
 2.00 g (4.48 mmol) 1-Bromhexacosan  
 0.32 g (13.46 mmol) Natriumhydrid  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

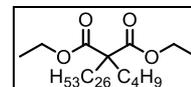
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst *n*-Hexan, dann CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.10 g (81% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50 °C

Analytik:  $C_{37}H_{72}O_4$   $M = 580.97$  g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.17 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.03 (m, 58H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.93 – 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 4 Darstellung der 2-Alkylmalonsäureester 7.X

##### *2-n*-Butyl-*n*-hexansäureethylester 7.1<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

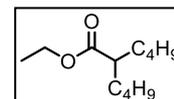
Ansatz: 20.40 g (0.07 mol) Di-*n*-butylmalonsäurediethylester **6.1**  
 9.42 g (0.22 mol) Lithiumchlorid  
 1.33 g (0.07 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 11.33 g (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{12}H_{24}O_2$   $M = 200.32$  g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.14 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.34 – 2.26 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.18 (m, 11H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



##### *2*-Ethyl-*n*-octansäureethylester 7.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

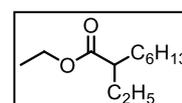
Ansatz: 20.23 g (0.07 mol) Ethyl-*n*-hexylmalonsäurediethylester **6.2**  
 9.33 g (0.22 mol) Lithiumchlorid  
 1.33 g (0.07 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 8.20 g (55% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{12}H_{24}O_2$   $M = 200.32$  g/mol

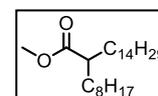
$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.14 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.24 (m, 1H, COCH), 1.68 – 1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 – 1.17 (m, 11H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.93 – 0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



##### *2-n*-Octyl-*n*-hexadecansäuremethylester 7.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 7.78 g (0.02 mol) *n*-Octyl-*n*-tetradecylmalonsäure-  
 dimethylester **6.3**  
 2-15 g (0.05 mol) Lithiumchlorid

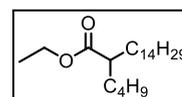


0.31 g (0.02 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)  
 Ausbeute: 3.40 g (45 % d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> M = 382.66 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.42 – 2.26 (m, 1H, COCH), 1.73 – 1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.15 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### 2-*n*-Butyl-*n*-hexadecansäureethylester 7.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.12 g (7.59 mmol) *n*-Butyl-*n*-tetradecylmalonsäure-  
 diethylester **6.4**  
 0.98 g (22.77 mmol) Lithiumchlorid  
 0.14 g (7.59 mmol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



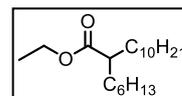
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.00 g (77 % d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> M = 340.58 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.36 – 2.25 (m, 1H, COCH), 1.68 – 1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.17 (m, 31H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### 2-*n*-Hexyl-*n*-dodecansäureethylester 7.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.90 g (0.01 mol) *n*-Decyl-*n*-hexylmalonsäurediethylester  
**6.5**  
 1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid  
 0.18 g (0.01 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



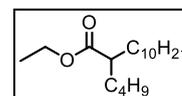
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.20 g (70 % d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> M = 312.53 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.35 – 2.25 (m, 1H, COCH), 1.69 – 1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.16 (m, 27H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.92 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### 2-*n*-Butyl-*n*-dodecansäureethylester 7.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.95 g (0.01 mol) *n*-Butyl-*n*-decylmalonsäurediethylester  
**6.6**  
 1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid  
 0.18 g (0.01 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.00 g (70 % d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> M = 284.48 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.36 – 2.24 (m, 1H, COCH), 1.68 – 1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.17 (m, 23H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.93 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2-*n*-Decyl-*n*-hexadecansäureethylester 7.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 4.33 g (0.01 mol) *n*-Decyl-*n*-tetradecylmalonsäure-  
diethylester **6.7**

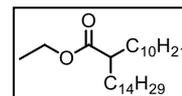
1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.80 g (70 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> M = 424.74 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 4.14 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.37 – 2.26 (m, 1H, COCH), 1.68 – 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.20 (m, 43H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.93 – 0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Octyl-*n*-dodecansäuremethylester 7.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 5.10 g (0.01 mol) *n*-Octyl-*n*-decylmalonsäurediethylester **6.8**

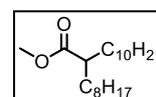
1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.40 g (73 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> M = 326.56 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.39 – 2.24 (m, 1H, COCH), 1.68 – 1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.15 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Decyl-*n*-tetradecansäureethylester 7.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 4.56 g (0.01 mol) *n*-Decyl-*n*-dodecylmalonsäure-  
diethylester **6.9**

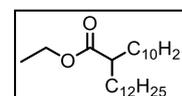
1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 3.40 g (85% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> M = 396.69 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.38 – 2.24 (m, 1H, COCH), 1.76 – 1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.16 (m, 39H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Butyl-*n*-tetradecansäureethylester 7.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 5.30 g (0.01 mol) *n*-Butyl-*n*-dodecylmalonsäure-  
diethylester **6.10**

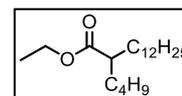
1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 3.64 g (90% d. Th.), farbloses Öl



Analytik:  $C_{20}H_{40}O_2$   $M = 312.53$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 2.36 – 2.25 (m, 1H,  $COCH$ ), 1.67 – 1.52 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.48 – 1.37 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.36 – 1.17 (m, 27H,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

### 2-n-Octyl-n-octadecansäuremethylester 7.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

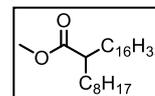
Ansatz: 5.60 g (0.01 mol) *n*-Octyl-*n*-hexadecylmalonsäure-  
dimethylester **6.11**  
1.29 g (0.03 mol) Lithiumchlorid  
0.18 g (0.01 mol) Wasser  
100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $CHCl_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.70 g (65% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{27}H_{54}O_2$   $M = 410.72$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.66 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.39 – 2.24 (m, 1H,  $COCH$ ), 1.68 – 1.49 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.49 – 1.36 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.36 – 1.15 (m, 40H,  $CH_2$ ), 0.92 – 0.84 (m, 6H,  $CH_3$ ).



### 2-n-Decyl-n-octadecansäureethylester 7.12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

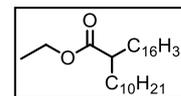
Ansatz: 4.80 g (9.14 mmol) *n*-Decyl-*n*-hexadecylmalonsäure-  
diethylester **6.12**  
1.18 g (27.42 mmol) Lithiumchlorid  
0.16 g (9.14 mmol) Wasser  
100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $CHCl_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 3.20 g (77% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{30}H_{60}O_2$   $M = 452.80$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 2.30 (m, 1H,  $COCH$ ), 1.69 – 1.50 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.50 – 1.35 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.35 – 1.15 (m, 47H,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).



### 2-n-Hexyl-n-tetradecylsäureethylester 7.13

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

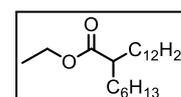
Ansatz: 4.25 g (10.30 mmol) *n*-Hexyl-*n*-dodecylmalonsäure-  
diethylester **6.13**  
1.33 g (30.90 mmol) Lithiumchlorid  
0.18 g (10.30 mmol) Wasser  
100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $CHCl_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.40 g (68% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{22}H_{44}O_2$   $M = 340.58$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 2.37 – 2.22 (m, 1H,  $COCH$ ), 1.68 – 1.50 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.50 – 1.35 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.35 – 1.16 (m, 31H,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ), 0.88 (td,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz,  $^3J_{H,H} = 2.2$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).



2-*n*-Hexyl-*n*-octadecansäureethylester 7.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 4.60 g (9.81 mmol) *n*-Hexyl-*n*-hexadecylmalonsäure-diethylester **6.14**

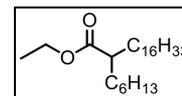
1.24 g (29.43 mmol) Lithiumchlorid

0.18 g (9.81 mmol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 3.20 g (82% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> M = 396.69 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.36 – 2.24 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.71 – 1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.15 (m, 39H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Hexyl-*n*-octansäureethylester 7.15<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 18.70 g (0.05 mol) *n*-Dihexylmalonsäurediethylester **6.15**

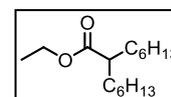
6.80 g (0.16 mol) Lithiumchlorid

1.00 g (0.05 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 7.70 g (55% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> M = 256.42 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.13 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.34 – 2.25 (m, 1H, COCH), 1.65 – 1.54 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.36 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.18 (m, 21H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Octyl-*n*-decansäureethylester 7.16<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 9.65 g (0.02 mol) Di-*n*-octylmalonsäurediethylester **6.16**

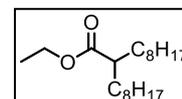
3.15 g (0.07 mol) Lithiumchlorid

0.45 g (0.02 mol) Wasser

50 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 5.71 g (73 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> M = 312.53 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.15 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H, CHCH<sub>2</sub>), 1.43 (m, 2 H, CHCH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 27 H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Decyl-*n*-dodecansäureethylester 7.17<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 16.70 g (0.03 mol) Di-*n*-decylmalonsäurediethyl-ester **6.17**

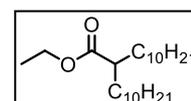
3.82 g (0.09 mol) Lithiumchlorid

0.54 g (0.03 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 8.45 g (76% d. Th.), farbloses Öl

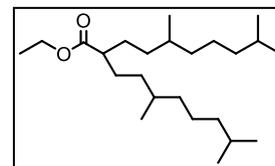
Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> M = 368.64 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.15 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 35 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecansäureethylester 7.18

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 10.75 g (0.02 mol) 2,2-Bis(3,7-dimethyloctyl)malonsäureethylester **6.18**  
 3.06 g (0.07 mol) Lithiumchlorid  
 0.43 g (0.23 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 6.10 g (69% d. Th.), farbloses Öl

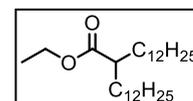
Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$   $M = 368.64$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.14 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 – 2.18 (m, 1H, CH), 1.69 – 1.54 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.44 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 – 1.17 (m, 15H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 – 0.98 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 – 0.81 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Dodecyl-n-tetradecansäureethylester 7.19<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 15.80 g (0.03 mol) Di-n-dodecylmalonsäuredimethylester **6.19**  
 3.82 g (0.09 mol) Lithiumchlorid  
 0.54 g (0.03 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 10.87 g (85% d. Th.), farbloses Öl

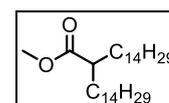
Analytik:  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$   $M = 424.74$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.15 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 43 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Tetradecyl-n-hexadecansäuremethylester 7.20<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.42 g (0.01 mol) Di-n-tetradecylmalonsäuredimethylester **6.20**  
 0.55 g (0.01 mol) Lithiumchlorid  
 0.12 g (0.01 mol) Wasser  
 50 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 1.34 g (48% d. Th.), farbloses Öl

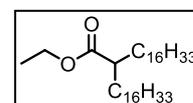
Analytik:  $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_2$   $M = 466.82$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.66 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.33 (m, 1 H, CH), 1.56 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 48 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Hexadecyl-n-octadecansäureethylester 7.21<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 15.16 g (0.02 mol) Di-n-hexadecylmalonsäurediethylester **6.21**  
 2.55 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

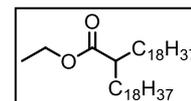


0.36 g (0.02 mol) Wasser  
 50 mL Dimethylsulfoxid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 1/1 (v/v)  
 Ausbeute: 7.54 g (70% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 30 °C  
 Analytik:  $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$  M = 536.96 g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.15 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 59 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2-n-Octadecyl-n-eicosansäureethylester 7.22<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 15.15 g (0.02 mol) Di-n-octadecylmalonsäurediethylester



#### 6.22

2.55 g (0.06 mol) Lithiumchlorid

0.36 g (0.02 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 1/1 (v/v)

Ausbeute: 7.07 g (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 32 °C

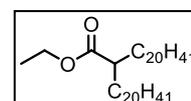
Analytik:  $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_2$  M = 593.06 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 67 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2-n-Eicosyl-n-docosansäureethylester 7.23<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 11.40 g (0.01 mol) Di-n-eicosylmalonsäurediethylester **6.23**



1.28 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 1/1 (v/v)

Ausbeute: 4.53 g (47% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 34 °C

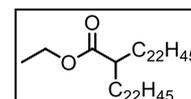
Analytik:  $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_2$  M = 649.17 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H, CH), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 75 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2-n-Docosyl-n-tetracosansäureethylester 7.24<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 11.40 g (0.01 mol) Di-n-docosylmalonsäurediethylester



#### 6.24

1.28 g (0.03 mol) Lithiumchlorid

0.18 g (0.01 mol) Wasser

100 mL Dimethylsulfoxid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 1/1 (v/v)

Ausbeute: 4.40 g (45% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 36 °C

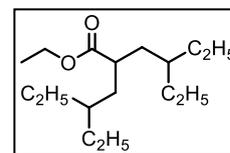
Analytik:  $\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{O}_2$  M = 705.27 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.16 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.29 (m, 1 H,  $\text{CH}$ ), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.25 (m, 83 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

4-Ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexansäureethylester 7.25

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.73 g (0.01 mol) 2,2-Bis(2-ethylbutyl)malonsäure-  
diethylester **6.25**  
1.01 g (0.02 mol) Lithiumchlorid  
0.15 g (0.01 mol) Wasser  
50 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 4.00 g (585% d. Th.), farbloses Öl

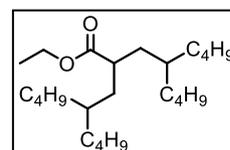
Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$   $M = 256.42$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.12 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.53 – 2.44 (m, 1H,  $\text{COCH}$ ), 1.64 – 1.55 (m, 4H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.44 – 1.09 (m, 13H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

4-Butyl-2-(2-butylhexyl)octansäureethylester 7.26

Die Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 3.73 g (0.01 mol) 2,2-Bis(2-butylhexyl)malonsäure-  
diethylester **6.26**  
1.01 g (0.02 mol) Lithiumchlorid  
0.15 g (0.01 mol) Wasser  
50 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/4 (v/v)

Ausbeute: 1.50 g (50% d. Th.), farbloses Öl

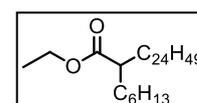
Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$   $M = 368.64$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.11 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.54 – 2.44 (m, 1H,  $\text{COCH}$ ), 1.66 – 1.54 (m, 4H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.41 – 1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.35 – 1.10 (m, 27H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 – 0.84 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Hexyl-n-tetracosansäureethylester 7.27

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 1.20 g (2.06 mmol) *n*-Hexyl-*n*-tetracosylmalonsäure-  
diethylester **6.27**  
0.26 g (6.18 mmol) Lithiumchlorid  
0.04 g (2.06 mmol) Wasser  
100 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 1/1 (v/v)

Ausbeute: 0.90 g (86% d. Th.), farbloses Öl

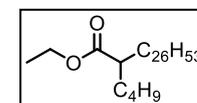
Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$   $M = 508.90$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.36 – 2.24 (m, 1H,  $\text{COCH}$ ), 1.71 – 1.47 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 – 1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 – 1.15 (m, 55H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Butyl-n-octacosansäureethylester 7.28

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 2.10 g (3.61 mmol) *n*-Butyl-*n*-hexacosylmalonsäure-  
diethylester **6.28**



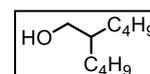
0.47 g (10.83 mmol) Lithiumchlorid  
 0.07 g (3.61 mmol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , 1/1 (v/v)  
 Ausbeute: 1.30 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 48 °C

Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$  M = 508.90 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.13 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.36 – 2.24 (m, 1H,  $\text{COCH}$ ), 1.68 – 1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 – 1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 – 1.16 (m, 55H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 – 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### **5 Synthese der verzweigten Alkohole 8.X**

#### **2-n-Butyl-n-hexan-1-ol 8.1**<sup>[143]</sup>



Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 11.33 g (0.06 mol) 2-n-Butyl-n-hexansäureethylester **7.1**  
 3.15 g (0.09 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 200 mL Diethylether

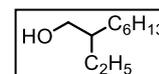
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 7.62 g (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  M = 158.28 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.50 – 1.40 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.39 – 1.22 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### **2-Ethyl-n-octan-1-ol 8.2**



Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 8.20 g (0.04 mol) 2-Ethyl-n-octansäureethylester **7.2**  
 2.80 g (0.08 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

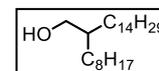
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 3.00 g (50% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  M = 158.28 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52 – 1.17 (m, 13H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 – 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### **2-n-Octyl-n-hexadecan-1-ol 8.3**



Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 3.40 g (8.88 mmol) 2-n-Octyl-n-hexadecansäureethylester **7.3**  
 0.62 g (17.76 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

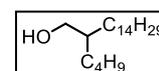
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.50 g (79% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$  M = 354.65 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.51 – 1.43 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.40 – 1.20 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### **2-n-Butyl-n-hexadecan-1-ol 8.4**



Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

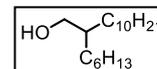
Ansatz: 2.00 g (5.87 mmol) 2-n-Butyl-n-hexadecansäureethylester **7.4**  
 0.42 g (11.74 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 1.10 g (63% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$   $M = 298.55$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.50 – 1.37 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.37 – 1.17 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 – 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-n-Hexyl-n-dodecan-1-ol 8.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.20 g (0.01 mol) 2-n-Hexyl-n-dodecansäureethylester **7.5**  
 0.86 g (0.02 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

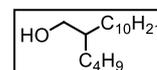


Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 1.80 g (66% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$   $M = 270.49$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.51 – 1.40 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.40 – 1.18 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 – 0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-n-Butyl-n-dodecan-1-ol 8.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.00 g (7.03 mmol) 2-n-Butyl-n-dodecansäureethylester **7.6**  
 0.53 g (14.06 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

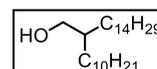


Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 1.67 g (98% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$   $M = 242.44$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.54 – 1.39 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.40 – 1.18 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 – 0.82 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-n-Decyl-n-hexadecan-1-ol 8.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.80 g (6.82 mmol) 2-n-Decyl-n-hexadecansäureethylester **7.7**  
 0.52 g (13.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

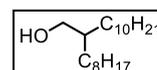


Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 2.13 g (82% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$   $M = 382.71$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.53 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.50 – 1.40 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.18 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

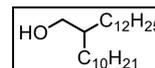
#### 2-n-Octyl-n-dodecan-1-ol 8.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.40 g (7.34 mmol) 2-n-Octyl-n-dodecansäuremethylester **7.8**  
 0.56 g (14.68 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 1.60 g (73% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$   $M = 298.55$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.50 – 1.40 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.37 – 1.21 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Decyl-n-tetradecan-1-ol 8.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

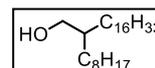
Ansatz: 3.40 g (8.57 mmol) 2-n-Decyl-n-tetradecansäureethylester **7.9**  
 0.65 g (17.14 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.87 g (94% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$   $M = 354.65$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.50 – 1.42 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.35 – 1.19 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Octyl-n-octadecan-1-ol 8.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.70 g (6.57 mmol) 2-n-Octyl-n-octadecansäuremethylester  
**7.10**

0.50 g (13.14 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

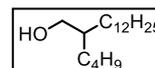
100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.45 g (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$   $M = 382.71$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.51 – 1.42 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.41 – 1.19 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Butyl-n-tetradecan-1-ol 8.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

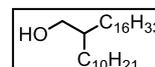
Ansatz: 3.64 g (0.01 mol) 2-n-Butyl-n-tetradecansäureethylester **7.11**  
 0.76 g (0.02 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.95 g (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$   $M = 270.49$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.53 – 1.41 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.40 – 1.17 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 – 0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Decyl-n-octadecan-1-ol 8.12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

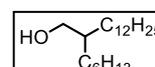
Ansatz: 3.20 g (7.07 mmol) 2-n-Decyl-n-octadecansäureethylester **7.12**  
 0.54 g (14.14 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.60 g (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}$   $M = 410.76$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.63 (bs, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.65 – 1.38 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.13 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Hexyl-n-tetradecan-1-ol 8.13

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 2.40 g (7.05 mmol) 2-n-Hexyl-n-tetradecansäureethylester **7.13**  
 0.54 g (14.10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 2.05 g (97% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$   $M = 298.55$  g/mol  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.56 (bs, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.53 – 1.41 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.41 – 1.20 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

*2-n-Hexyl-n-octadecan-1-ol* 8.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

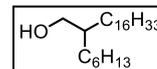
Ansatz: 3.20 g (8.07 mmol) *2-n-Hexyl-n-octadecansäureethylester* **7.14**  
 0.62 g (16.14 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.15 g (75% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$   $M = 354.65$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52 – 1.38 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.37 – 1.19 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



*2-n-Hexyl-n-octan-1-ol* 8.15<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

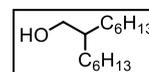
Ansatz: 7.70 g (0.03 mol) *2-n-Hexyloctansäureethylester* **7.15**  
 2.05 g (0.05 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 5.50 g (75% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$   $M = 214.39$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.49 – 1.41 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.23 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{OH}$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



*2-n-Octyl-n-decan-1-ol* 8.16<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

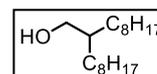
Ansatz: 5.71 g (0.02 mol) *2-n-Octyldecansäureethylester* **7.16**  
 2.05 g (0.05 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 4.00 g (82% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$   $M = 270.49$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 1 H,  $\text{OH}$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).



*2-n-Decyl-n-dodecan-1-ol* 8.17<sup>[143]</sup>

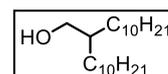
Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 8.45 g (0.02 mol) *2-n-Decyl-n-dodecansäureethylester* **7.17**  
 2.66 g (0.07 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 6.40 g (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$   $M = 326.35$  g/mol

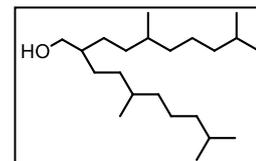


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 36 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecan-1-ol 8.18

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 6.10 g (0.02 mol) 2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecansäureethylester **7.18**  
 1.82 g (0.05 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 5.34 g (95% d. Th.), farbloses Öl

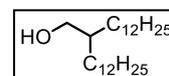
Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$  M = 326.35 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.60 – 1.45 (m, 5H,  $\text{CH}$ ), 1.45 – 1.18 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 – 0.99 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 – 0.84 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Dodecyl-n-tetradecan-1-ol 8.19<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 10.87 g (0.02 mol) 2-n-Dodecyl-n-tetradecansäureethylester **7.19**  
 2.66 g (0.07 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 4.32 g (50% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 28 °C

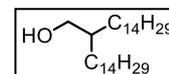
Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$  M = 382.71 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 44 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Tetradecyl-n-hexadecan-1-ol 8.20<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 7.54 g (0.01 mol) 2-n-Tetradecyl-n-hexadecansäuremethylester **7.20**  
 1.52 g (0.04 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 200 mL Diethylether



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 5.70 g (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 32 °C

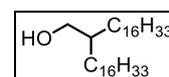
Analytik:  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$  M = 438.81 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 52 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Hexadecyl-n-octadecan-1-ol 8.21<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 7.05 g (0.01 mol) 2-n-Hexadecyl-n-octadecansäureethylester **7.21**  
 1.52 g (0.04 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 200 mL Diethylether



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 6.08 g (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 35 °C

Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{O}$  M = 494.92 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.43 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 60 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

2-n-Octadecyl-n-eicosan-1-ol 8.22<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 5.06 g (0.008 mol) 2-n-Octadecyl-n-eicosansäureethylester **7.22**  
 0.91 g (0.024 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether

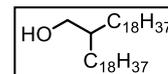
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 3.59 g (82% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 39 °C

Analytik:  $\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{O}$  M = 551.03 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 68 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).



2-n-Eicosyl-n-docosan-1-ol 8.23<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 4.54 g (0.01 mol) 2-n-Eicosyl-n-docosansäureethylester **7.23**  
 0.76 g (0.02 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 200 mL Diethylether

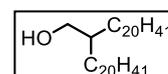
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 3.00 g (72% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 42 °C

Analytik:  $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{O}$  M = 551.03 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 76 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).



2-n-Docosyl-n-tetracosan-1-ol 8.24<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 4.40 g (0.01 mol) 2-n-Docosyl-n-tetracosansäureethylester **7.24**  
 0.76 g (0.02 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 200 mL Diethylether

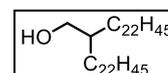
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.00 g (48% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 45 °C

Analytik:  $\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{O}$  M = 663.24 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2 H,  $\text{HOCH}_2$ ), 1.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.26 (m, 84 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).



4-Ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexan-1-ol 8.25

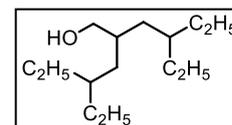
Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 4.00 g (0.02 mol) 4-Ethyl-2-(2-ethylbutyl)-  
 hexansäureethylester **7.25**  
 1.22 g (0.03 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 100 mL Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.80 g (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$  M = 214.39 g/mol

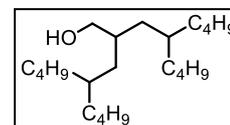


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.52 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.63 – 1.53 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.37 – 1.19 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 – 1.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0.84 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-Butyl-2-(2-butylhexyl)octan-1-ol 8.26

Die Darstellung erfolgte nach AAV 5.

Ansatz: 1.50 g (4.10 mmol) 4-Butyl-2-(2-butylhexyl)octan-  
säureethylester **7.26**  
0.43 g (12.30 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
50 mL Diethylether



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 0.72 g (54% d. Th.), farbloses Öl

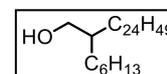
Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$  M = 326.60 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.57 m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.39 – 1.04 (m, 30H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-n-Hexyl-n-hexacosan-1-ol 8.27

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 0.90 g (1.77 mmol) 2-n-Hexyl-n-hexacosansäureethylester  
**7.27**  
0.14 g (3.54 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
100 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 0.70 g (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58 °C

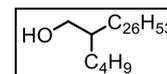
Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}$  M = 466.87 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.58 – 1.36 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.18 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 – 0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-n-Butyl-n-octacosan-1-ol 8.28

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 1.30 g (2.55 mmol) 2-n-Butyl-n-octacosansäureethylester **7.28**  
0.20 g (5.10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
100 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.04 g (87% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 64 °C

Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}$  M = 466.87 g/mol

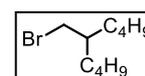
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52 – 1.39 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.37 – 1.18 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6 Darstellung der verzweigten Bromide 9.X

#### 1-Brom-2-n-butyl-n-hexan 9.1<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 7.62 g (0.05 mol) 2-n-Butyl-n-hexan-1-ol **8.1**  
50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent n-Hexan

Ausbeute: 5.70 g (52% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{10}H_{21}Br$   $M = 221.18$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.45 (d,  $^3J_{H,H} = 4.8$  Hz, 2H,  $BrCH_2$ ), 1.59 (m, 1H,  $CH$ ), 1.45 – 1.18 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

### 1-Brom-2-ethyl-n-octan 9.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

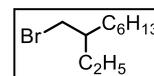
Ansatz: 3.00 g (0.02 mol) 2-Ethyl-*n*-octan-1-ol **8.2**  
 25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_4$   
 2 mL  $H_2SO_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 2.80 g (60% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{10}H_{21}Br$   $M = 221.18$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.49 – 3.41 (m, 2H,  $BrCH_2$ ), 1.58 – 1.48 (m, 1H,  $CH_2CH$ ), 1.47 – 1.38 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.37 – 1.22 (m, 10H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).



### 1-Brom-2-n-octyl-n-hexadecan 9.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

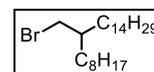
Ansatz: 2.50 g (7.05 mmol) 2-*n*-Octyl-*n*-hexadecan-1-ol **8.3**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_4$   
 2 mL  $H_2SO_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.90 g (65% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{24}H_{49}Br$   $M = 417.55$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{H,H} = 4.8$  Hz, 2H,  $BrCH_2$ ), 1.65 – 1.55 (m, 1H,  $CH_2CH$ ), 1.41 – 1.17 (m, 40H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).



### 1-Brom-2-n-butyl-n-hexadecan 9.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

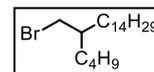
Ansatz: 1.10 g (3.68 mmol) 2-*n*-Butyl-*n*-hexadecan-1-ol **8.4**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_4$   
 2 mL  $H_2SO_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 0.83 g (63% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{20}H_{41}Br$   $M = 361.44$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.46 (d,  $^3J_{H,H} = 4.8$  Hz, 2H,  $BrCH_2$ ), 1.65 – 1.53 (m, 1H,  $CH_2CH$ ), 1.46 – 1.19 (m, 32H,  $CH_2$ ), 0.95 – 0.87 (m, 6H,  $CH_3$ ).



### 1-Brom-2-n-hexyl-n-dodecan 9.5

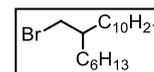
Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 1.80 g (6.65 mmol) 2-*n*-Hexyl-*n*-dodecan-1-ol **8.5**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_4$   
 2 mL  $H_2SO_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.16 g (52% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{18}H_{37}Br$   $M = 333.39$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.65 – 1.54 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.44 – 1.18 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 – 0.83 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

1-Brom-2-n-butyl-n-dodecan 9.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

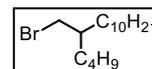
Ansatz: 1.67 g (6.89 mmol) 2-n-Butyl-n-dodecan-1-ol **8.6**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.50 g (71% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$  M = 305.34 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.65 – 1.53 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.45 – 1.17 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



1-Brom-2-n-decyl-n-hexadecan 9.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

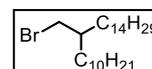
Ansatz: 2.13 g (5.56 mmol) 2-n-Decyl-n-hexadecan-1-ol **8.7**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 2.10 g (85% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{Br}$  M = 445.60 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.66 – 1.55 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.45 – 1.17 (m, 44H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



1-Brom-2-n-octyl-n-dodecan 9.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

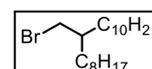
Ansatz: 1.60 g (5.36 mmol) 2-n-Octyl-n-dodecan-1-ol **8.8**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.90 g (98% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}$  M = 361.44 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.67 – 1.55 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.41 – 1.17 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



1-Brom-2-n-decyl-n-tetradecan 9.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

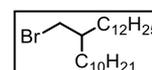
Ansatz: 3.10 g (8.09 mmol) 2-n-Decyl-n-tetradecan-1-ol **8.9**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 2.85 g (84% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{Br}$  M = 417.55 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.67 – 1.56 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.42 – 1.17 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



*1-Brom-2-n-octyl-n-octadecan 9.10*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

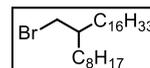
Ansatz: 2.75 g (7.19 mmol) 2-*n*-Octyl-*n*-octadecan-1-ol **8.10**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 2.45 g (75% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>Br M = 445.60 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.66 – 1.56 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.43 – 1.20 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-butyl-n-tetradecan 9.11*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

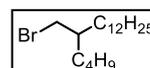
Ansatz: 2.95 g (0.01 mol) 2-*n*-Butyl-*n*-tetradecan-1-ol **8.11**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.70 g (51% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Br M = 333.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65 – 1.54 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.46 – 1.16 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.85 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-decyl-n-octadecan 9.12*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

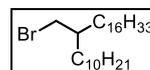
Ansatz: 2.60 g (6.33 mmol) 2-*n*-Decyl-*n*-octadecan-1-ol **8.12**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.20 g (40% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>57</sub>Br M = 473.66 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.67 – 1.54 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.41 – 1.17 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-hexyl-n-tetradecan 9.13*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

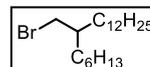
Ansatz: 2.05 g (6.87 mmol) 2-*n*-Hexyl-*n*-tetradecan-1-ol **8.13**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.70 g (68% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>Br M = 361.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65 – 1.54 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.41 – 1.18 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



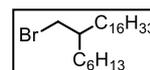
*1-Brom-2-n-hexyl-n-octadecan 9.14*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 2.15 g (6.06 mmol) 2-*n*-Hexyl-*n*-octadecan-1-ol **8.14**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.90 g (75% d. Th.), farbloses Öl

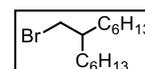
Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>Br M = 417.55 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.65 – 1.54 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.41 – 1.16 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.85 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).*1-Brom-2-n-hexyl-n-octan 9.15*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 5.50 g (0.02 mol) 2-*n*-Hexyl-*n*-octan-1-ol **8.15**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 4.52 g (68% d. Th.), farbloses Öl

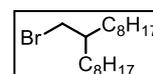
Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Br M = 277.28 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.54 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.41 – 1.18 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).*1-Brom-2-n-octyl-n-decan 9.16*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 4.00 g (0.01 mol) 2-*n*-Octyl-*n*-decan-1-ol **8.16**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 3.50 g (70% d. Th.), farbloses Öl

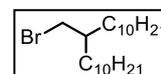
Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Br M = 333.39 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).*1-Brom-2-n-decyl-n-dodecan 9.17*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 6.40 g (0.02 mol) 2-*n*-Decyl-*n*-dodecan-1-ol **8.17**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 4.80 g (65% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>Br M = 389.50 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-(3,7-dimethyloctan)-5,9-dimethyldecane 9.18*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

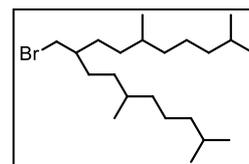
Ansatz: 5.43 g (0.02 mol) 2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecane-1-ol **8.18**  
 25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL Schwefelsäure (konz.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 4.42 g (72% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>Br M = 389.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.49 – 3.40 (m, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.59 – 1.47 (m, 5H, CH), 1.47 – 1.00 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-dodecyl-n-tetradecane 9.19*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

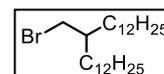
Ansatz: 4.32 g (0.01 mol) 2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradecane-1-ol **8.19**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 3.13 g (62% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>Br M = 444.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 44 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-tetradecyl-n-hexadecane 9.20*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 600 mg (1.40 mmol) 2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadecane-1-ol **8.20**  
 15 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

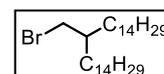
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 420 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 25 – 27 °C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>Br M = 501.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 52 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-hexadecyl-n-octadecane 9.21*<sup>[143]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 5.70 g (0.01 mol) 2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadecane-1-ol **8.21**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

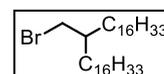
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

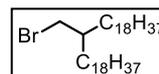
Ausbeute: 4.10 g (66% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 35 °C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>69</sub>Br M = 557.82 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).



*1-Brom-2-n-octadecyl-n-eicosan 9.22*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 6.08 g (0.01 mol) 2-*n*-Octadecyl-*n*-eicosan-1-ol **8.22**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

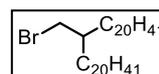
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 4.10 g (61% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 37 °C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>77</sub>Br M = 613.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 68 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-eicosyl-n-docosan 9.23*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 3.00 g (0.01 mol) 2-*n*-Eicosyl-*n*-docosan-1-ol **8.23**  
 50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

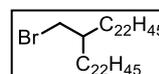
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 2.12 g (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 40 °C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>85</sub>Br M = 670.03 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 76 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-2-n-docosyl-n-tetracosan 9.24*<sup>[153]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 2.00 g (3.00 mmol) 2-*n*-Docosyl-*n*-tetracosan-1-ol **8.24**  
 25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

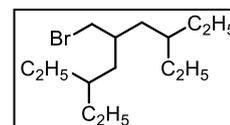
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.24 g (57% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 44 °C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>93</sub>Br M = 726.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 1 H, CH), 1.26 (m, 84 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

*1-Brom-4-ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexan 9.25*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 2.80 g (0.01 mol) 4-Ethyl-2-(2-ethylbutyl)-  
 hexan-1-ol **8.25**  
 25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 3.11 g (87% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Br M = 277.28 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.78 – 1.67 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.39 – 1.19 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.19 – 1.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0.90 – 0.81 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

*1-Brom-4-butyl-2-(2-butylhexyl)octan 9.26*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 720 mg (2.20 mmol) 4-Butyl-2-(2-butylhexyl)-  
octan-1-ol **8.26**

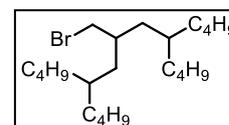
25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 700 mg (82% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{Br}$  M = 389.50 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.79 – 1.67 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.10 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.86 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).



*1-Brom-2-n-hexyl-n-hexacosan 9.27*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 0.70 g (1.50 mmol) 2-*n*-Hexyl-*n*-hexacosan-1-ol **8.27**

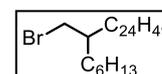
50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 0.42 g (53% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{Br}$  M = 529.76 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.66 – 1.54 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.41 – 1.19 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 – 0.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



*1-Brom-2-n-butyl-n-octacosan 9.28*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 1.04 g (2.23 mmol) 2-*n*-Butyl-*n*-octacosan-1-ol **8.28**

50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

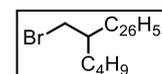
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 1.02 g (86% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 38 °C

Analytik:  $\text{C}_{32}\text{H}_{65}\text{Br}$  M = 529.76 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.45 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 1.65 – 1.55 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.41 – 1.17 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.82 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



*1-(2-Bromethyl)adamantan 9.27*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) 2-(1-Adamantyl)ethanol

5.77 g (0.02 mol) Triphenylphosphin

3.03 g (0.02 mol) N-Bromsuccinimid

100 mL Dichlormethan

Ausbeute: 2.71 g (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 70 °C



Analytik:  $C_{12}H_{19}Br$   $M = 243.18 \text{ g/mol}$

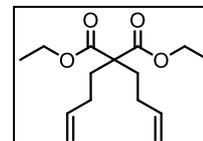
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 3.46 - 3.35$  (m, 2H,  $BrCH_2$ ), 1.96 (s, 3H, CH), 1.73 - 1.71 (m, 2H,  $BrCH_2CH_2$ ), 1.71 - 1.58 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.55 - 1.48 (m, 6H,  $CH_2$ ).

### 7 Darstellung der verzweigten semiperfluorierten Ketten 13.X

#### 2,2-Di(but-3-en-1-yl)malonsäurediethylester 10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 3.

Ansatz: 10.00 g (0.06 mol) Malonsäurediethylester  
 18.90 g (0.14 mol) 4-Brom-1-buten  
 4.80 g (0.20 mol) Natriumhydrid  
 100 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 12.50 g (78% d. Th.), farblose Flüssigkeit

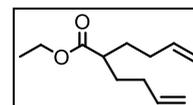
Analytik:  $C_{15}H_{24}O_4$   $m = 268.35 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 5.85 - 5.72$  (m, 2H,  $CHCH_2$ ), 5.09 - 4.91 (m, 4H,  $CHCH_2$ ), 4.18 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $OCH_2$ ), 2.11 - 1.89 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.25 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3$ ).

#### 2-(But-3-en-1-yl)hex-5-ensäureethylester 11

Der Darstellung erfolgte nach AAV 4.

Ansatz: 12.50 g (0.05 mol) 2,2-Di(but-3-en-1-yl)malonsäurediethylester 10  
 6.30 g (0.15 mol) Lithiumchlorid  
 0.84 g (0.05 mol) Wasser  
 100 mL Dimethylsulfoxid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/n$ -Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 7.25 g (74% d. Th.), farblose Flüssigkeit

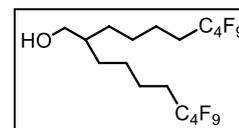
Analytik:  $C_{12}H_{20}O_2$   $m = 196.29 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 5.82 - 5.73$  (m, 2H,  $CHCH_2$ ), 5.05 - 4.94 (m, 4H,  $CHCH_2$ ), 4.14 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $OCH_2$ ), 2.42 - 2.34 (m, 1H,  $COCH$ ), 2.11 - 1.98 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.81 - 1.67 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.62 - 1.48 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.26 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $CH_3$ ).

#### 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorooctyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecan-1-ol 12.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 1.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) 2-(But-3-en-1-yl)hex-5-ensäureethylester 11  
 7.61 g (0.02 mol) Nonafluor-1-iodbutan  
 0.57 g (0.50 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 1.18 g (0.03 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 50 mL  $n$ -Hexan (abs.)  
 50 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 4.20 g (71% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $C_{18}H_{20}F_{18}O$   $M = 594.12 \text{ g/mol}$

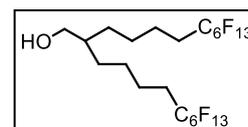
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 3.57$  (t,  $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $OCH_2$ ), 2.20 - 1.95 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.69 - 1.55 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.52 - 1.45 (m, 1H,  $CH_2CH$ ), 1.46 - 1.37 (m, 5H,  $CH_2CH$ ,  $CH_2$ ), 1.37 - 1.27 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.18 (t,  $^3J_{H,H} = 5.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $CH_2CH$ ).

$^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ , 470 MHz,  $cdCl_3$ ):  $\delta / \text{ppm} = -81.03 - -81.14$  (m,  $CF_3$ ),  $-114.43 - -114.75$  (m,  $CF_2$ ),  $-124.37 - -124.66$  (m,  $CF_2$ ),  $-125.95 - -126.22$  (m,  $CF_2$ ).

2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecan-1-ol 12.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 1.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) 2-(But-3-en-1-yl)hex-5-ensäureethylester **11**  
 9.81 g (0.02 mol) Tridecafluor-1-iodhexan  
 0.57 g (0.50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 1.18 g (0.03 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 50 mL *n*-Hexan (abs.)  
 50 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.70 g (72% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>F<sub>26</sub>O M = 794.11 g/mol

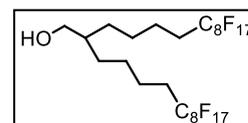
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 – 1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.71 – 1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.48 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 – 1.25 (m, 7H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH), 1.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.79 – -80.89 (m, CF<sub>3</sub>), -114.14 – -114.56 (m, CF<sub>2</sub>), -121.96 (s, CF<sub>2</sub>), -122.91 (s, CF<sub>2</sub>), -123.58 (s, CF<sub>2</sub>), -125.93 – -126.39 (m, CF<sub>2</sub>).

2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptadecafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-heptadecafluortetradecan-1-ol 12.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 1.

Ansatz: 2.00 g (0.01 mol) 2-(But-3-en-1-yl)hex-5-ensäureethylester **11**  
 10.92 g (0.02 mol) Heptadecafluor-1-iodoctan  
 0.57 g (0.50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 1.18 g (0.03 mol) Lithiumaluminiumhydrid  
 50 mL *n*-Hexan (abs.)  
 50 mL Diethylether (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 7.00 g (77% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>F<sub>34</sub>O M = 994.38 g/mol

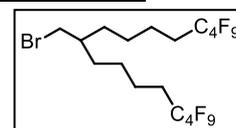
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.15 – 1.98 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.68 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.22 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.74 – -80.86 (m, CF<sub>3</sub>), -114.21 – -114.45 (m, CF<sub>2</sub>), -121.40 – -122.25 (m, CF<sub>2</sub>), -122.73 (s, CF<sub>2</sub>), -123.52 (s, CF<sub>2</sub>), -126.11 (s, CF<sub>2</sub>).

1-Brom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorocetyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecan 13.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 4.20 g (7.00 mmol) 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-Nonafluorocetyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecan-1-ol **12.1**  
 25 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>  
 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.62 g (57% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>BrF<sub>18</sub> M = 657.22 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.20 – 1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.75 – 1.54 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH), 1.50 – 1.28 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -81.01 – -81.17 (m,  $\text{CF}_3$ ), -114.34 – -114.81 (m,  $\text{CF}_2$ ), -124.35 – -124.66 (m,  $\text{CF}_2$ ), -125.85 – -126.35 (m,  $\text{CF}_2$ ).

1-Brom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecan 13.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 4.20 g (7.00 mmol) 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecan-1-ol **12.2**

50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)

0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$

2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

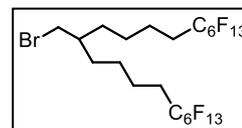
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.62 g (57% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrF}_{26}$   $M = 857.25$  g/mol

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 2.23 – 1.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 – 1.55 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.50 – 1.26 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -80.79 – -80.90 (m,  $\text{CF}_3$ ), -114.13 – -114.55 (m,  $\text{CF}_2$ ), -121.94 (s,  $\text{CF}_2$ ), -122.89 (s,  $\text{CF}_2$ ), -123.56 (s,  $\text{CF}_2$ ), -125.90 – -126.32 (m,  $\text{CF}_2$ ).



1-Brom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadecafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecan 13.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 2.

Ansatz: 7.00 g (8.00 mmol) 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptadecafluor-dodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecan-1-ol **12.3**

50 mL Bromwasserstoffsäure (48%-ig)

0.05 g (0.15 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$

2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$

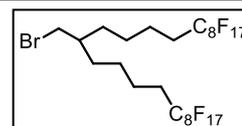
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2,53 g (30% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrF}_{34}$   $m = 1057.28$  g/mol

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 3.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 2.17 – 1.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 – 1.57 (m, 5H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 – 1.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

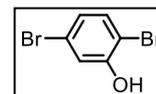
$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -80.79 (t,  $^3J_{\text{F,F}} = 10.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -114.09 – -114.60 (m,  $\text{CF}_2$ ), -121.74 (s,  $\text{CF}_2$ ), -121.92 (s,  $\text{CF}_2$ ), -122.72 (s,  $\text{CF}_2$ ), -123.51 (s,  $\text{CF}_2$ ), -125.91 – -126.26 (m,  $\text{CF}_2$ ).



**8 Darstellung der alkylierten Dibromphenole 16.X**

2,5-Dibromphenol 14<sup>[104]</sup>

Aus Natriumnitrit (7.59 g, 0.11 mol) und Schwefelsäure (150 mL) wird bei 0 °C eine Lösung bereitet, welche zu einer Lösung aus 2,5-Dibromanilin (25.00 g, 0.10 mol) und Schwefelsäure (150 mL) getropft wird. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, Wasser (150 mL) zugegeben und anschließend 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsansatz wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen bis das Destillat klar übergeht. Das Destillat wird mit Diethylether (3x100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ). Das Rohprodukt wird aus  $n$ -Pentan umkristallisiert.



Ausbeute: 23.90 g (90% d. Th.), farbloser Feststoff

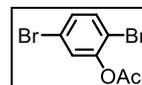
Fp: 72 °C

Analytik: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O M = 251.90 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.19 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-H).

### 2,5-Dibromphenylacetat 15

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 2,5-Dibromphenol **14** (10,00 g, 0.04 mol) und Essigsäureanhydrid (4.55 mL, 0.05 mol) in Methylenchlorid (50 mL) vorgelegt und langsam Triethylamin (6.93 mL, 0.05 mol) zugetropft. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid suspendiert und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)<sup>[105]</sup>. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan/CHCl<sub>2</sub> gereinigt.



Ausbeute: 9.43 g (81% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 56 °C

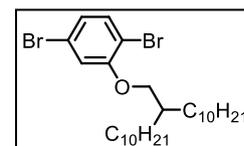
Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 293.94 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.29 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1H, Aryl-H), 7.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-H), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-decyl-*n*-dodec-1-yloxy)benzol 16.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 390 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-dodecan **9.17**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 410 mg (75% d. Th.), farbloses Öl

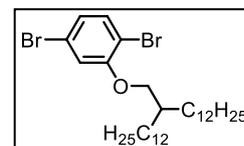
Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>O M = 560.49 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, Aryl-H), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.78 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.55 – 1.19 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)benzol 16.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 450 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-dodecyl-*n*-tetradecan **9.19**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 420 mg (70% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>2</sub>O M = 616.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-H), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-H), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.56 – 1.20 (m, 44H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,4-Dibrom-2-(2-*n*-tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)benzol 16.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 500 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-tetradecyl-*n*-hexadecan **9.20**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid

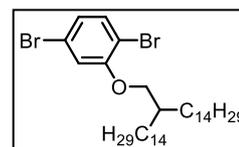
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 500 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>2</sub>O M = 672.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-*H*), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.79 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.57 – 1.20 (m, 52H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,4-Dibrom-2-(2-*n*-hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)benzol 16.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 560 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-hexadecyl-*n*-octadecan **9.21**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid

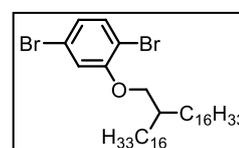
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 560 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50 °C

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>72</sub>Br<sub>2</sub>O M = 728.81 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-*H*), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.56 – 1.20 (m, 60H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,4-Dibrom-2-(2-*n*-octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)benzol 16.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 620 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-octadecyl-*n*-eicosan **9.22**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid

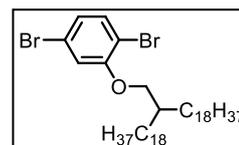
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 680 mg (87% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 53 °C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>Br<sub>2</sub>O M = 784.91 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-*H*), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.56 – 1.20 (m, 68H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



1,4-Dibrom-2-(2-*n*-eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)benzol 16.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 620 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-eicosyl-*n*-docosan **9.23**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid

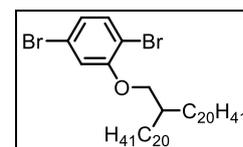
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 700 mg (84% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 56 °C

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>Br<sub>2</sub>O M = 841.02 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-*H*), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.79 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.57 – 1.20 (m, 76H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,4-Dibrom-2-(2-*n*-docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)benzol 16.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibromphenol **14**  
 730 mg (1.00 mmol) 1-Brom-2-*n*-docosyl-*n*-tetracosan **9.24**  
 680 mg (5.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 20 mL *N,N*-Dimethylformamid

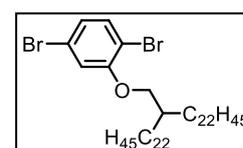
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 730 mg (82% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 59 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>96</sub>Br<sub>2</sub>O M = 897.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H, Aryl-*H*), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.56 – 1.20 (m, 84H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

9 Darstellung der Phenylboronsäuren 19.X1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylglycerol 17

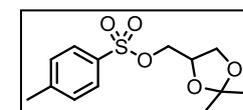
2,3-Isopropylidenglycerol (30.00 g, 0.23 mol) und NaOH (13.62 g, 0.34 mol) werden in einem Gemisch aus THF und Wasser (4/1, 200 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Tosylchlorid (47.66g, 0.25 mol) in THF (50 mL) langsam zum Gemisch getropft, wobei darauf geachtet wurde, dass das Gemisch eine Temperatur von 5 °C nicht überschreitet. Anschließend wird 3 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Reaktionsende wird mit Eiswasser gequench und mit Methylenechlorid (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wurde, wird das Rohprodukt aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 62.57 g (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 43 °C

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S M = 286.34 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.27 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.62 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.07 – 3.93 (m, 3H, -

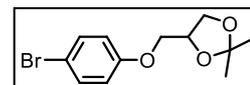


OCH<sub>2</sub>), 3.76 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

1,2-O-Isopropyliden-3-(4-bromphenyloxy)propan-1,2-diol 18.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 30.00 g (0.10 mol) 1,2-O-Isopropyliden-3-tosylglycerol **17**  
 16.47 g (0.09 mol) 4-Bromphenol  
 62.19 g (0.45 mol) Kaliumcarbonat  
 0.01 g (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 200 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>  
 Umkristallisation aus *n*-Pentan

Ausbeute: 24.23 g (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 33 °C

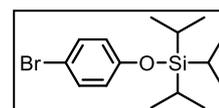
Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>3</sub> M = 287.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.41 – 7.34 (m, 2H, Aryl-H), 6.84 – 6.76 (m, 2H, Aryl-H), 4.46 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.62 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.16 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.85 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

4-(Bromphenyloxy)triisopropylsilan 18.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.

Ansatz: 10.00 g (0.06 mol) 4-Bromphenol  
 13.37 g (0.07 mol) Triisopropylsilylchlorid  
 8.17 g (0.12 mol) Imidazol  
 60 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 18.10 g (92% d. Th.), farbloses Öl

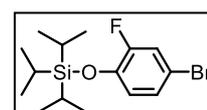
Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>BrOSi M = 329.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.33 – 7.28 (m, 2H, Aryl-H), 6.79 – 6.72 (m, 2H, Aryl-H), 1.30 – 1.18 (m, 3H, -SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 18H, -SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

(4-Brom-2-fluorphenoxy)triisopropylsilan 18.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.

Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) 4-Brom-2-fluor-4-phenol  
 6.06 g (0.03 mol) Triisopropylsilylchlorid  
 3.54 g (0.05 mol) Imidazol  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 9.20 g (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BrFOSi M = 347.34 g/mol

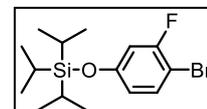
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 10.1, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1H, Aryl-H), 7.09 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 6.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.8 Hz, 1H, Aryl-H), 1.33 – 1.19 (m, 3H, SiCH), 1.09 (d, J = 7.2 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -128.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 9.6 Hz, Aryl-F).

(4-Brom-3-fluorphenoxy)triisopropylsilan 18.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.

Ansatz: 5.00 g (0.03 mol) 4-Brom-3-fluorphenol  
 6.06 g (0.03 mol) Triisopropylsilylchlorid

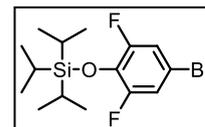


3.54 g (0.05 mol) Imidazol  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan  
 Ausbeute: 8.43 g (90% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BrFOSi M = 347.34 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.58 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 1.34 – 1.18 (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 18H, CHCH<sub>3</sub>).  
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -105.74 – -105.83 (m, Aryl-*F*).

*(4-Brom-2,6-difluorphenoxy)triisopropylsilan 18.5*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 7.

Ansatz: 5.00 g (0.02 mol) 4-Brom-2,6-difluorphenol  
 5.78 g (0.03 mol) Triisopropylsilylchlorid  
 3.04 g (0.05 mol) Imidazol  
 100 mL *N,N*-Dimethylformamid

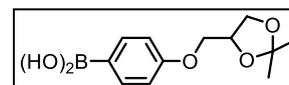


Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan  
 Ausbeute: 5.37 g (65% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BrF<sub>2</sub>OSi M = 365.33 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.08 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 1.36 – 1.18 (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 18H, CHCH<sub>3</sub>).  
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -126.87 – -126.98 (m, Aryl-*F*).

*4-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylboronsäure 19.1*<sup>[63]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 8.

Ansatz: 24.23 g (0.08 mol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-(4-bromophenoxy)propan-1,2-diol **18.1**  
 75 mL (0.12 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 24.94 g (0.24 mol) Borsäuretrimethylester  
 200 mL Tetrahydrofuran (abs.)



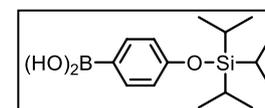
Reinigung: Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 6.70 g (34% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 142 °C  
 Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>5</sub> M = 252.07 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.84 – 7.79 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.46 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.62 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.19 – 4.12 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.00 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3.91 – 3.83 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3H, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure 19.2*

Die Darstellung erfolgte nach AAV 8.

Ansatz: 18.10 g (0.05 mol) 4-(Bromphenyl)triisopropylsilan **18.2**

50 mL (0.08 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 16.62 g (0.16 mol) Borsäuretrimethylester  
 200 mL Tetrahydrofuran (abs.)



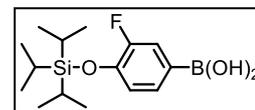
Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Pentan  
 Ausbeute: 6.90 g (47% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: > 250 °C  
 Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>BO<sub>3</sub>Si M = 294.27 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 8.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H, Aryl-*H*), 1.37 – 1.23 (m, 3H, -SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 18H, -SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure 19.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 8.

Ansatz: 9.20 g (0.03 mol) (4-Brom-2-fluorphenoxy)triisopropylsilan **18.3**  
 25 mL (0.04 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 8.10 g (0.08 mol) Borsäuretrimethylester  
 250 mL Tetrahydrofuran  
 100 mL Salzsäure (10%-ig)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 5.50 g (68% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: > 250 °C

Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BFO}_3\text{Si}$  M = 312.26 g/mol

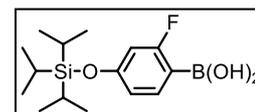
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.87 – 7.80 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.05 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$ ,  $^4J_{\text{H,F}} = 8.1$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 1.39 – 1.23 (m, 3H, SiCH), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 18H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -133.05 (m, Aryl-*F*).

### 2-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure 19.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 8.

Ansatz: 8.43 g (0.02 mol) (4-Brom-3-fluorphenoxy)triisopropylsilan **18.4**  
 19 mL (0.03 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 6.23 g (0.06 mol) Borsäuretrimethylester  
 250 mL Tetrahydrofuran  
 100 mL Salzsäure (10%-ig)



Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Pentan

Ausbeute: 2.73 g (44% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: > 250 °C

Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BFO}_3\text{Si}$  M = 312.26 g/mol

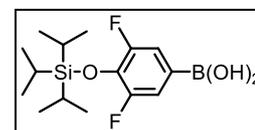
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.72 – 7.58 (m, 1H, Aryl-*H*), 6.77 – 6.65 (m, 1H, Aryl-*H*), 6.61 – 6.49 (m, 1H, Aryl-*H*), 1.35 – 1.20 (m, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.14 – 1.03 (m, 18H, CHCH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -108.76 – -109.20 (m, Aryl-*F*).

### 3,5-Difluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure 19.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 8.

Ansatz: 5.37 g (0.01 mol) (4-Brom-2,6-difluor-phenoxy)-triisopropylsilan **18.5**  
 15 mL (0.02 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 3.12 g (0.03 mol) Borsäuretrimethylester  
 250 mL Tetrahydrofuran  
 100 mL Salzsäure (10%-ig)



Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Pentan

Ausbeute: 2.73 g (% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: > 250 °C

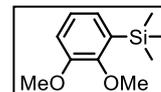
Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{O}_3\text{Si}$  M = 330.25 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.69 – 7.59 (m, 2H, Aryl-*H*), 1.43 – 1.22 (m, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.18 – 1.05 (m, 18H,  $\text{CHCH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -129.03 – -129.15 (m, Aryl-*F*).

### 10 Synthese der 3,6-Diiod-1,2-dialkyloxybenzole mit zwei linearen Ketten 23.X

#### 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol 20<sup>[112]</sup>



Die Darstellung erfolgte nach AAV 9.

Ansatz: 20.00 g (0.19 mol) 1,2-Dimethoxybenzol  
 100 mL (0.21 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 25 mL (0.20 mol) Trimethylsilylchlorid  
 20 mL TMEDA  
 100 mL *n*-Hexan (abs.)

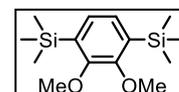
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 34.50 g (86% d. Th.), gelbliche Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$   $M = 210.34$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.08 – 7.02 (m, 1H, Aryl-*H*), 6.99 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.86 (s, 2H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.86 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 0.28 (s,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 10H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol 21<sup>[112]</sup>



Die Darstellung erfolgte nach AAV 9.

Ansatz: 34.50 g (0.16 mol) 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol **20**  
 125 mL (0.20 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)  
 30 mL (0.24 mol) Trimethylsilylchlorid  
 30 mL TMEDA  
 100 mL *n*-Hexan (abs.)

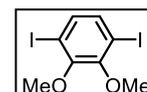
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent *n*-Hexan

Ausbeute: 30.00 g (67% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$   $M = 282.53$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm 7.10 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.82 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 0.28 (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol 22<sup>[112]</sup>



Unter einer Inertgasatmosphäre wird 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol **21** (30.00 g, 0.11 mol) in Methylenchlorid (200 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Iodmonochlorid (44.65 g, 0.27 mmol) in Methylenchlorid (100 mL) gegeben und die Lösung langsam zum Reaktionsansatz getropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Anschließend wird mit Natriumthiosulfat-Lösung gequenchet, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

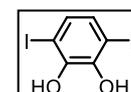
Ausbeute: 25.10 g (60% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 45 °C

Analytik:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{I}_2\text{O}_2$   $M = 389.86$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.23 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.86 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ).

#### 3,6-Diiodcatechol 23<sup>[112]</sup>



3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol **22** (10.00 g, 0.03 mol) wird in Methylenchlorid (150 mL) gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Anschließend wird Bortribromid (32.12 g, 0.13 mol) in Methylenchlorid (100 mL) langsam zum Gemisch getropft und über Nacht gerührt. Die erhaltene Lösung wird langsam auf Eiswasser gegeben und die wässrige

Phase anschließend mit Methylenchlorid (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ).

Ausbeute: 8.20 g (87% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 103 °C

Analytik:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_2$  M = 361.90 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.00 (s, 2H, Aryl-H), 5.61 (s, 2H, -OH).

### 3,6-Diiod-1,2-dihexyloxybenzol 24.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

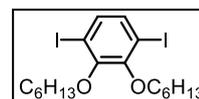
Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 250 mg (1.52 mmol) 1-Bromhexan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3$  = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 340 mg (93% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{O}_2$  M = 530.22 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-dioctyloxybenzol 24.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

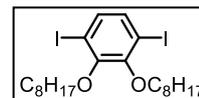
Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 300 mg (1.52 mmol) 1-Bromoctan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3$  = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 360 mg (89% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{O}_2$  M = 586.33 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-didecyloxybenzol 24.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

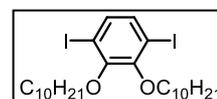
Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 340 mg (1.52 mmol) 1-Bromdecan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3$  = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 390 mg (88% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 62 °C

Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{O}_2$  M = 642.44 g/mol

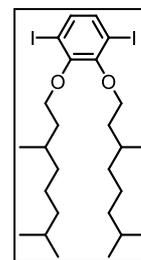


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.89 – 1.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.21 (m, 24H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 3,6-Diiod-1,2-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol 24.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 340 mg (1.52 mmol) 1-Brom-3,7-dimethyloctan **4**  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$  (v/v)

Ausbeute: 350 mg (79% d. Th.), farbloses Öl

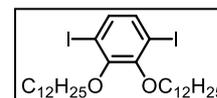
Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{O}_2$   $M = 642.44$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-H), 4.05 – 3.96 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.94 – 1.83 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.76 – 1.67 (m, 2H,  $-\text{OCH}$ ), 1.67 – 1.58 (m, 2H,  $-\text{OCH}$ ), 1.58 – 1.46 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.40 – 1.22 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.22 – 1.10 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 0.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 12H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 3,6-Diiod-1,2-didodecyloxybenzol 24.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 380 mg (1.52 mmol) 1-Bromdodecan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$  (v/v)

Ausbeute: 410 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 66 °C

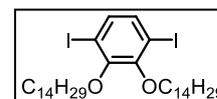
Analytik:  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{I}_2\text{O}_2$   $M = 698.54$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.89 – 1.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.21 (m, 32H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 3,6-Diiod-1,2-ditetradecyloxybenzol 24.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 430 mg (1.52 mmol) 1-Bromtetradecan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$  (v/v)

Ausbeute: 320 mg (62% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 70 °C

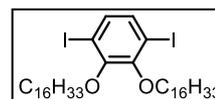
Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{I}_2\text{O}_2$   $M = 754.65$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-H), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.89 – 1.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.21 (m, 40H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

3,6-Diiod-1,2-dihexadecyloxybenzol 24.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 470 mg (1.52 mmol) 1-Bromhexadecan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 440 mg (79% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 75 °C

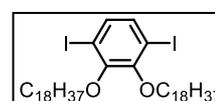
Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>68</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 810.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1,2-dioctadecyloxybenzol 24.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 510 mg (1.52 mmol) 1-Bromoctadecan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 590 mg (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 79 °C

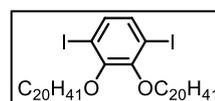
Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 866.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 56H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1,2-dieicosyloxybenzol 24.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 550 mg (1.52 mmol) 1-Bromeicosan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 230 mg (37% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 84 °C

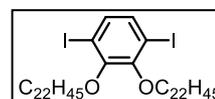
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>84</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 922.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol 24.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 600 mg (1.52 mmol) 1-Bromdocosan  
 960 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
30 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 560 mg (83% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 86 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>92</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 979.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-ditetracosyloxybenzol 24.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 0.50 g (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**

1.32 g (3.04 mmol) 1-Bromtetracosan

1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL *N,N*-Dimethylformamid

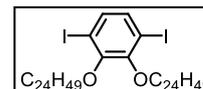
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 310 mg (22% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 79 °C

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>100</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1035.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-dihexacosyloxybenzol 24.12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 260 mg (0.71 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**

700 mg (1.57 mmol) 1-Bromhexacosan

980 mg (7.10 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL *N,N*-Dimethylformamid

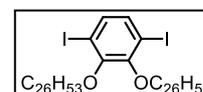
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: n-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 250 mg (32% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 92 °C

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>108</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1091.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.14 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-bis(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctyloxy)benzol 24.13

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**

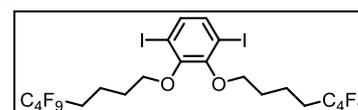
540 mg (1.52 mmol) 1-Brom-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctan **2.1**

950 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan = 1/1 (v/v)



Ausbeute: 530 mg (84% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{22}H_{18}F_{18}I_2O_2$   $M = 910.16$  g/mol

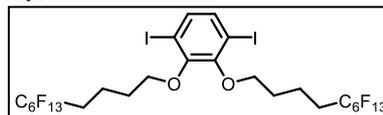
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 4.01 (t,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 2.28 – 2.06 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.99 – 1.81 (m, 8H,  $CH_2$ ).

$^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -81.02 – -81.21 (m,  $CF_3$ ), -114.53 – -114.85 (m,  $CF_2$ ), -124.40 – -124.59 (m,  $CF_2$ ), -125.96 – -126.22 (m,  $CF_2$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol 24.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.41 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 420 mg (0.91 mmol) 1-Brom-5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecan  
 580 mg (4.02 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/n$ -Hexan = 1/4 (v/v)

Ausbeute: 460 mg (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{26}H_{18}F_{26}I_2O_2$   $M = 1110.10$  g/mol

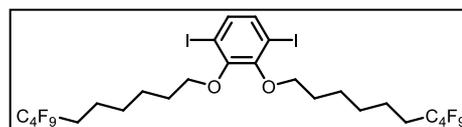
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.24 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.00 (t,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 2.28 – 2.09 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.97 – 1.81 (m, 8H,  $CH_2$ ).

$^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -80.83 – -80.93 (m,  $CF_3$ ), -114.33 – -114.58 (m,  $CF_2$ ), -121.98 (s,  $CF_2$ ), -122.95 (s,  $CF_2$ ), -123.55 (s,  $CF_2$ ), -126.05 – -126.36 (m,  $CF_2$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)benzol 24.15

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.55 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 470 mg (1.22 mmol) 1-Brom-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecan  
 760 mg (5.52 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/n$ -Hexan = 1/4 (v/v)

Ausbeute: 500 mg (94% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{26}H_{26}F_{18}I_2O_2$   $M = 966.26$  g/mol

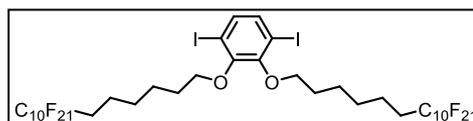
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 2.16 – 1.98 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.91 – 1.77 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.72 – 1.59 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.59 – 1.38 (m, 8H,  $CH_2$ ).

$^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ , 376 MHz):  $\delta$  / ppm = -81.06 – -81.17 (m,  $CF_3$ ), -114.51 – -114.78 (m,  $CF_2$ ), -124.42 – -124.65 (m,  $CF_2$ ), -125.99 – -126.18 (m,  $CF_2$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)benzol 24.16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.04 g (1.52 mmol) 1-Brom-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecan **2.2**  
 950 mg (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

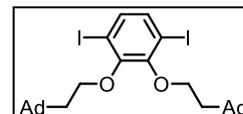


50 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 1/1 (v/v)  
 Ausbeute: 850 mg (82% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 93 °C  
 Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>F<sub>4</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1566.35 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.23 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.18 – 1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.73 – 1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.42 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).  
<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 10.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.46 (s, CF<sub>2</sub>), -121.80 (s, CF<sub>2</sub>), -122.00 (s, CF<sub>2</sub>), -122.76 (s, CF<sub>2</sub>), -123.54 (s, CF<sub>2</sub>), -126.16 (s, CF<sub>2</sub>).

### 3,6-Diod-1,2-bis(1-adamantylethyloxy)benzol 24.17

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiiodcatechol **23**  
 750 mg (3.04 mmol) 1-Brom-2-(1-adamantyl)ethan **9.29**  
 1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 600 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 156 °C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 686.45 g/mol

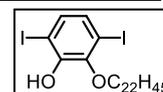
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.20 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.06 – 4.00 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 6H, CH), 1.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.66 – 1.59 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>).

## 11 Darstellung der unsymmetrisch substituierten 3,6-Diod-1,2-bis(alkyloxy)benzole 26.X

### 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol 25

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 2.00 g (5.53 mmol) 3,6-Diiiodbenzol-1,2-diol **22**  
 1.72 g (4.42 mmol) 1-Bromdocosan  
 0.33 g (8.30 mmol) Natriumhydroxid  
 100 mL Ethanol (abs.)



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 0.55 g (15% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

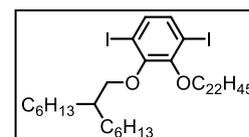
Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 670.49 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 5.97 (s, 1H, OH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1-(2-hexyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.37 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 130 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-hexyloctan **9.15**  
 260 mg (1.85 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 220 mg (68% d. Th.), farbloses Öl

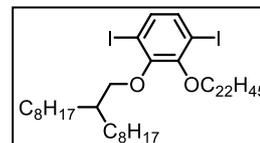
Analytik:  $C_{42}H_{76}I_2O_2$   $M = 866.86$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 3.95 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.90 – 1.75 (m, 3H,  $CH_2$ , CH), 1.46 – 1.21 (m, 58H,  $CH_2$ ), 0.94 – 0.84 (m, 9H,  $CH_3$ ).

### 3,6-Diiod-1-(2-octyldecyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.15 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 60 mg (0.18 mmol) 1-Brom-2-octyldecan **9.16**  
 100 mg (0.75 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $n$ -Hexan

Ausbeute: 90 mg (65% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 32 °C

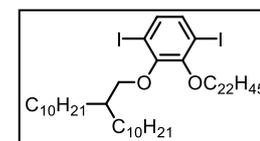
Analytik:  $C_{46}H_{84}I_2O_2$   $M = 922.97$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 3.95 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.90 – 1.75 (m, 3H,  $CH_2$ , CH), 1.46 – 1.21 (m, 66H,  $CH_2$ ), 0.94 – 0.84 (m, 9H,  $CH_3$ ).

### 3,6-Diiod-1-(2-decyldodecyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.37 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 180 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-decyldodecan **9.17**  
 260 mg (1.85 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $n$ -Hexan

Ausbeute: 200 mg (50% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 35 °C

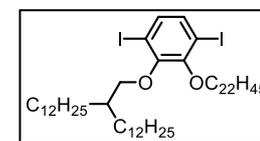
Analytik:  $C_{50}H_{92}I_2O_2$   $M = 979.07$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 3.95 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{H,H} = 6.1$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.89 – 1.76 (m, 3H,  $CH_2$ , CH), 1.45 – 1.18 (m, 74H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 9H,  $CH_3$ ).

### 3,6-Diiod-1-(2-dodecyltetradecyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.22 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 120 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-dodecyltetradecan **9.19**  
 150 mg (1.10 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $n$ -Hexan

Ausbeute: 190 mg (83% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 37 °C

Analytik:  $C_{54}H_{100}I_2O_2$   $M = 1035.18$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 7.21 (s, 1H, Aryl-H), 3.95 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.88 – 1.77 (m, 3H,  $CH_2$ , CH), 1.40 – 1.17 (m, 82H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 9H,  $CH_3$ ).

3,6-Diiod-1-(2-tetradecylhexadecyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.15 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 100 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-tetradecylhexadecan  
**9.20**

100 mg (0.75 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

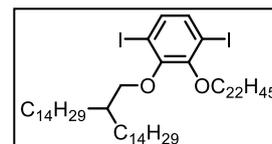
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 140 mg (86% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 41 °C

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>108</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1091.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.40 – 1.17 (m, 90H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1-(2-hexadecyloctadecyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.37 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 250 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-hexadecyloctadecan **9.21**  
 260 mg (1.85 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

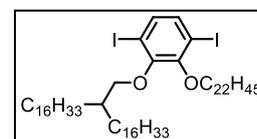
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 100 mg (25% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 45 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>116</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1147.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.44 – 1.13 (m, 98H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1-(2-octadecyleicosyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 120 mg (0.18 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 130 mg (0.21 mmol) 1-Brom-2-octadecyleicosan **9.22**  
 130 mg (0.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

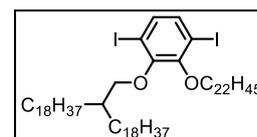
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 150 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 47 °C

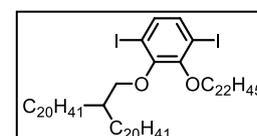
Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>124</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1203.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.45 – 1.18 (m, 106H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1-(2-eicosyldocosyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.37 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**  
 300 mg (0.45 mmol) 1-Brom-2-eicosyldocosan **9.23**



260 mg (1.85 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 190 mg (40% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 63 °C

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>132</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1259.60 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.44 – 1.13 (m, 114H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1-(2-docosyltetracosyloxy)-2-docosyloxybenzol 26.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.15 mmol) 3,6-Diiod-2-docosyloxyphenol **25**

130 mg (0.18 mmol) 1-Brom-2-docosyltetracosan **9.24**

100 mg (0.75 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

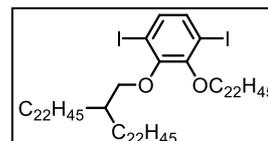
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 150 mg (76% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 67 °C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>140</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1315.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.21 (s, 1H, Aryl-*H*), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.44 – 1.13 (m, 122H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).



## 12 Synthese der 3,6-Diiod-1,2-bis(alkyloxy)benzole mit zwei verzweigten Ketten 27.X

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-ethylbutyloxy)benzol 27.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**

510 mg (3.04 mmol) 1-Brom-2-ethylbutan

1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

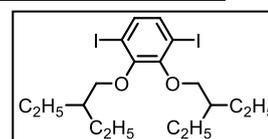
50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 480 mg (66% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 530.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.22 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.83 – 1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.64 – 1.40 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol 27.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**

680 mg (3.04 mmol) 1-Brom-2-butylhexan **9.1**

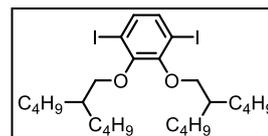
1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 640 mg (72% d. Th.), farbloses Öl



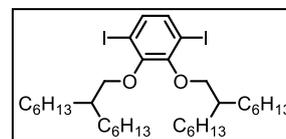
Analytik:  $C_{26}H_{44}I_2O_2$   $M = 642.44 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, Aryl-H), 3.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $OCH_2$ ), 1.93 – 1.82 (m, 2H,  $CH_2CH$ ), 1.61 – 1.48 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.45 – 1.23 (m, 20H,  $CH_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 12H,  $CH_3$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol 27.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 850 mg (3.04 mmol) 1-Brom-2-hexyloctan **9.15**  
 1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 500 mg (50% d. Th.), farbloses Öl

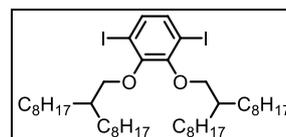
Analytik:  $C_{34}H_{60}I_2O_2$   $M = 754.65 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, Aryl-H), 3.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $OCH_2$ ), 1.94 – 1.83 (m, 2H,  $CH_2CH$ ), 1.53 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.45 – 1.19 (m, 36H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 12H,  $CH_3$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol 27.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 510 mg (1.52 mmol) 1-Brom-2-octyldecan **9.16**  
 960 mg (6.91 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 440 mg (74% d. Th.), farbloses Öl

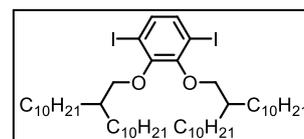
Analytik:  $C_{42}H_{76}I_2O_2$   $M = 866.86 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, Aryl-H), 3.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $OCH_2$ ), 1.94 – 1.83 (m, 2H,  $OCH_2CH$ ), 1.60 – 1.45 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.45 – 1.17 (m, 52H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $CH_3$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol 27.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.18 g (3.04 mmol) 1-Brom-2-decyldodecan **9.17**  
 1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL  $N,N$ -Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 900 mg (70% d. Th.), farbloses Öl

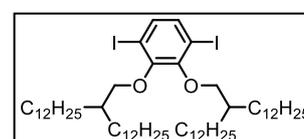
Analytik:  $C_{50}H_{92}I_2O_2$   $M = 979.07 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, Aryl-H), 3.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $OCH_2$ ), 1.94 – 1.79 (m, 2H,  $CH_2CH$ ), 1.61 – 1.46 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.46 – 1.17 (m, 68H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $CH_3$ ).

3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol 27.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**



1.35 g (3.04 mmol) 1-Brom-2-dodecyltetradecan **9.19**  
 1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.30 g (86% d. Th.), farbloses Öl

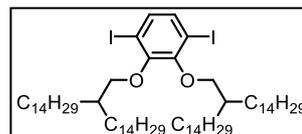
Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>108</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1091.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.87 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.59 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 27.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.70 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 770 mg (1.53 mmol) 1-Brom-2-tetradecylhexadecan **9.20**



970 mg (7.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 800 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

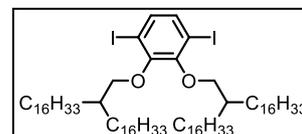
Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>124</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1203.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (d, *J* = 29.4 Hz, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 27.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 0.50 g (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.70 g (3.04 mmol) 1-Brom-2-hexadecyloctadecan **9.21**



1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.70 g (90% d. Th.), farbloses Öl

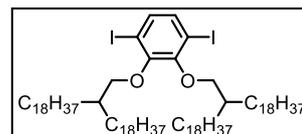
Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>140</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1315.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.65 – 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (d, *J* = 68.0 Hz, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol 27.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 500 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.87 g (3.04 mmol) 1-Brom-2-octadecyleicosan **9.22**



1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.56 g (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 42 °C

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>156</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1427.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-H), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.83 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.60 – 1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.17 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol 27.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 0.25 g (0.69 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.02 g (1.52 mmol) 1-Brom-2-eicosyldocosan **9.23**  
 0.95 g (6.90 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

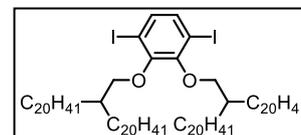
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 650 mg (61% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50 °C

Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>172</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1540.14 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.20 (s, 2H, Aryl-H), 3.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol 27.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 0.24 g (0.67 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 1.07 g (1.47 mmol) 1-Brom-2-octadecyleicosan **9.24**  
 0.92 mg (6.70 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

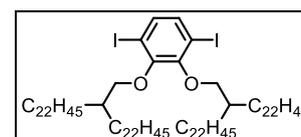
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 650 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>188</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 1652.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-H), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.67 – 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.15 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



### 3,6-Diiod-1,2-bis(4-ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexyloxy)benzol 27.12

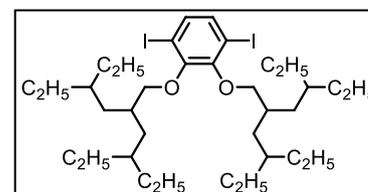
Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 0.50 mg (1.38 mmol) 3,6-Diiodcatechol **23**  
 0.85 mg (3.04 mmol) 1-Brom-4-ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexan **9.25**  
 1.90 g (13.80 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.00 g (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M = 754.65 g/mol



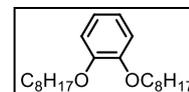
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.21 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.11 – 1.98 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 – 1.09 (m, 24H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 – 0.78 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

### 13 Darstellung der dialkylierten Brenzcatechine 28.X<sup>[114]</sup>

#### 1,2-Dioctyloxybenzol 28.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 3.86 g (0.02 mol) Octylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$

Ausbeute: 2.02 g (60% d. Th.), farbloses Öl

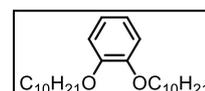
Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$   $M = 334.29$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 6.90 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.99 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.86 – 1.74 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.51 – 1.40 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.21 (m, 16H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 1,2-Didecyloxybenzol 28.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 4.42 g (0.02 mol) Decylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$

Ausbeute: 2.77 g (71% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 27 °C

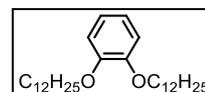
Analytik:  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$   $M = 390.64$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 6.93 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.00 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.87 – 1.78 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.53 – 1.43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.22 (m, 24H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 1,2-Didodecyloxybenzol 28.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 4.98 g (0.02 mol) Dodecylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 4/1$

Ausbeute: 3.50 g (79% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 32 °C

Analytik:  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$   $M = 446.75$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 6.90 – 6.85 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.86 – 1.71 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.50 – 1.41 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.18 (m, 32H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

1,2-Ditetradecyloxybenzol 28.4<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 5.55 g (0.02 mol) Tetradecylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

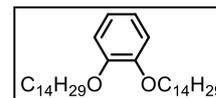
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 4/1

Ausbeute: 4.80 g (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 37 °C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub> M = 502.85 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 6.90 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.40 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.21 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,2-Dihexadecyloxybenzol 28.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 6.11 g (0.02 mol) Hexadecylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

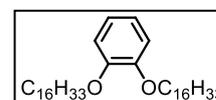
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 1/1

Ausbeute: 4.80 g (86% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 42 °C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub> M = 558.96 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 6.90 – 6.85 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.71 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.41 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.18 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,2-Dioctadecyloxybenzol 28.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 6.67 g (0.02 mol) Octadecylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

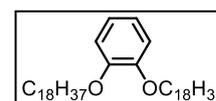
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 1/1

Ausbeute: 4.95 g (82% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 45 °C

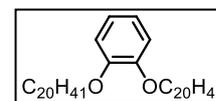
Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub> M = 615.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 6.93 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.22 (m, 56H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

1,2-Dieicosyloxybenzol 28.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

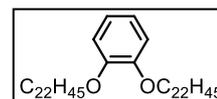
Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 7.95 g (0.02 mol) Eicosylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 1/1  
 Ausbeute: 5.64 g (84% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 52 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>86</sub>O<sub>2</sub> M = 671.17 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 6.93 – 6.87 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.22 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 1,2-Didocosyloxybenzol 28.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

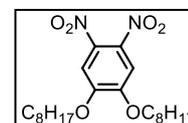


Ansatz: 1.00 g (0.01 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 7.79 g (0.02 mol) Docosylbromid  
 13.80 g (0.10 mol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 1/1  
 Ausbeute: 5.97 g (82% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 55 °C  
 Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>94</sub>O<sub>2</sub> M = 727.28 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 6.90 – 6.85 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.71 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.41 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.18 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 14 Darstellung der 4,5-Dinitro-1,2-dialkoxybenzole 29.X

#### 4,5-Dinitro-1,2-dioctyloxybenzol 29.1<sup>[114]</sup>

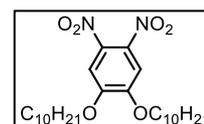
Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.



Ansatz: 2.55 g (7.62 mmol) 1,2-Dioctyloxybenzol **28.1**  
 15 mL Salpetersäure (70% -ig)  
 9 mL Schwefelsäure  
 30 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 2.68 g (83% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 80 °C  
 Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> M = 424.53 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.81 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.26 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4,5-Dinitro-1,2-didecyloxybenzol 29.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.



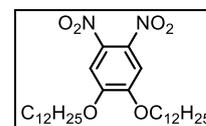
Ansatz: 2.77 g (7.09 mmol) 1,2-Didecyloxybenzol **28.2**  
 15 mL Salpetersäure (70% -ig)  
 9 mL Schwefelsäure  
 30 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 2.90 g (85% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 82 °C  
 Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> M = 480.64 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.10 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.81 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.42 – 1.19 (m, 24H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 4,5-Dinitro-1,2-didodecyloxybenzol 29.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 3.50 g (7.83 mmol) 1,2-Didodecyloxybenzol **28.3**  
 20 mL Salpetersäure (70%-ig)  
 10 mL Schwefelsäure  
 30 mL Dichlormethan



Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 3.67 g (88% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 80 °C

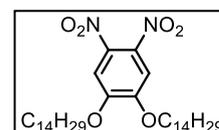
Analytik:  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$   $M = 536.74$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.28 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.09 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.80 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.56 – 1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.41 – 1.20 (m, 32H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 4,5-Dinitro-1,2-ditetradecyloxybenzol 29.4<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 4.80 g (0.01 mol) 1,2-Ditetradecyloxybenzol **28.4**  
 30 mL Salpetersäure (70%-ig)  
 18 mL Schwefelsäure  
 60 mL Dichlormethan



Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 3.40 g (57% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 77 °C

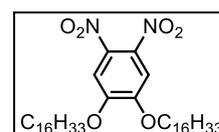
Analytik:  $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_6$   $M = 592.85$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.09 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.81 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.53 – 1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.42 – 1.26 (m, 40H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 4,5-Dinitro-1,2-dihexadecyloxybenzol 29.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 4.80 g (0.01 mol) 1,2-Dihexadecyloxybenzol **28.5**  
 30 mL Salpetersäure (70%-ig)  
 18 mL Schwefelsäure  
 60 mL Dichlormethan



Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 4.30 g (79% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 83 °C

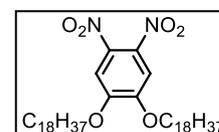
Analytik:  $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6$   $M = 648.96$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.10 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.81 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.42 – 1.19 (m, 48H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 4,5-Dinitro-1,2-dioctadecyloxybenzol 29.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 4.95 g (0.01 mol) 1,2-Dioctadecyloxybenzol **28.6**  
 30 mL Salpetersäure (70%-ig)

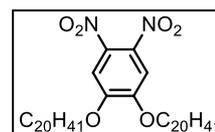


18 mL Schwefelsäure  
 60 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 5.40 g (96% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 85 °C  
 Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> M = 705.06 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.28 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.80 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.20 (m, 56H, -CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4,5-Dinitro-1,2-dieicosyloxybenzol 29.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 5.64 g (0.01 mol) 1,2-Dieicosyloxybenzol **28.7**  
 30 mL Salpetersäure (70%-ig)  
 18 mL Schwefelsäure  
 60 mL Dichlormethan

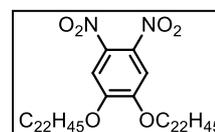


Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 6.00 g (94% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 88 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> M = 761.17 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-H), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.81 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.19 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4,5-Dinitro-1,2-didocosyloxybenzol 29.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 5.93 g (0.01 mol) 1,2-Didocosyloxybenzol **28.8**  
 30 mL Salpetersäure (70%-ig)  
 18 mL Schwefelsäure  
 60 mL Dichlormethan



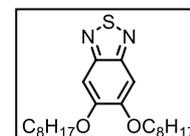
Reinigung: Umkristallisation aus EtOH  
 Ausbeute: 5.00 g (75% d. Th.), gelber Feststoff  
 Fp: 92 °C  
 Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> M = 817.28 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.29 (s, 2H, Aryl-H), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.81 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.19 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 15 Darstellung der 5,6-Dialkoxybenzo[c][2,1,3]thiadiazole 30.X

#### 5,6-Dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.1<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.00 g (4.71 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-dioctyloxybenzol **29.1**  
 2.80 g (23.55 mmol) Zinn  
 30 mL Salzsäure (konz.)  
 50 mL Ethanol  
 1.08 g (9.06 mmol) Thionylchlorid  
 4.58 g (45.30 mmol) Triethylamin  
 100 mL Dichlormethan



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 860 mg (46% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 95 °C

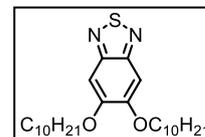
Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 392.60 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.23 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

5,6-Didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.00 g (4.16 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-didecyloxybenzol **29.2**  
 2.47 g (20.80 mmol) Zinn  
 30 mL Salzsäure (konz.)  
 50 mL Ethanol  
 0.89 g (7.46 mmol) Thionylchlorid  
 3.77 g (37.30 mmol) Triethylamin  
 100 mL Dichlormethan



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 780 mg (42% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 92 °C

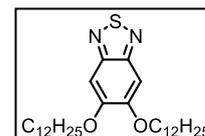
Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 448.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.84 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.67 – 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.19 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

5,6-Didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.00 g (3.73 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-didodecyloxybenzol **29.3**  
 2.21 g (18.63 mmol) Zinn  
 30 mL Salzsäure (konz.)  
 50 mL Ethanol  
 0.93 g (7.80 mmol) Thionylchlorid  
 3.95 g (39.00 mmol) Triethylamin  
 100 mL Dichlormethan



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.32 g (70% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 95 °C

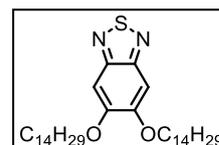
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 504.81 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.23 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

5,6-Ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.4<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 3.00 g (5.00 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-ditetradecyloxybenzol **29.4**  
 2.96 g (25.00 mmol) Zinn  
 30 mL Salzsäure (konz.)  
 100 mL Ethanol  
 1.19 g (10.00 mmol) Thionylchlorid  
 5.06 g (50.00 mmol) Triethylamin



100 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 0.61 g (25% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 87 °C  
 Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 560.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.84 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.67 – 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.19 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 5,6-Dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

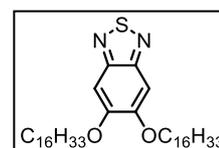
Ansatz: 4.00 g (6.00 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-dihexadecyloxybenzol  
**29.5**

3.68 g (31.00 mmol) Zinn  
 50 mL Salzsäure (konz.)  
 200 mL Ethanol  
 1.19 g (10.00 mmol) Thionylchlorid  
 5.06 g (50.00 mmol) Triethylamin  
 200 mL Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 1.90 g (52% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 85 °C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 627.02 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.84 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.67 – 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.19 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



### 5,6-Dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

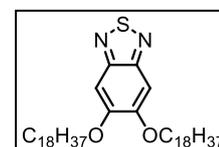
Ansatz: 4.00 g (6.00 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-dioctadecyloxybenzol  
**29.6**

3.32 g (28.00 mmol) Zinn  
 50 mL Salzsäure (konz.)  
 200 mL Ethanol  
 1.19 g (10.00 mmol) Thionylchlorid  
 5.06 g (50.00 mmol) Triethylamin  
 200 mL Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 1.02 g (40% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 68 °C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 673.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.23 (m, 56H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

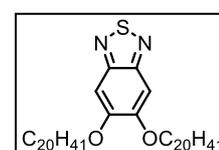


### 5,6-Dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.00 g (2.63 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-dieicosyloxybenzol  
**29.7**

1.56 g (13.14 mmol) Zinn

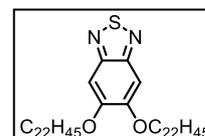


50 mL Salzsäure (konz.)  
 150 mL Ethanol  
 0.63 g (5.26 mmol) Thionylchlorid  
 2.66 g (26.30 mmol) Triethylamin  
 200 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 1.18 g (61% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 77 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 729.24 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.23 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 5,6-Didocosoxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 30.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.00 g (2.45 mmol) 4,5-Dinitro-1,2-didocosoxybenzol  
**29.8**



1.46 g (12.23 mmol) Zinn  
 50 mL Salzsäure (konz.)  
 150 mL Ethanol  
 0.58 g (4.89 mmol) Thionylchlorid  
 2.47 g (24.50 mmol) Triethylamin  
 200 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 1.08 g (56% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 80 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 785.34 g/mol

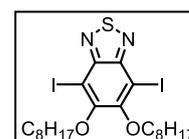
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.13 (s, 2H, Aryl-H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.23 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 16 Darstellung der 5,6-Dialkoxy-4,7-diiodbenzo[c][1,2,5]thiadiazole 31.X

4,7-Diiod-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.1<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 860 mg (2.19 mmol) 5,6-Dioctyloxybenzo[c][2,1,5]thiadiazol  
**30.1**



1.13 g (2.63 mmol) [Bis(trifluoracetoxyl)iod]benzol  
 350 mg (1.00 mmol) Iod  
 60 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1  
 Ausbeute: 1.32 mg (93% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 70 °C

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 644.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.23 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

4,7-Diiod-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 360 mg (0.80 mmol) 5,6-Didecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **30.2**

430 mg (1.00 mmol) [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol

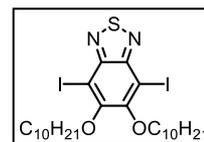
130 mg (1.00 mmol) Iod

60 mL Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 500 mg (89% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 69 °C

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 700.50 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.87 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).4,7-Diiod-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 1.32 g (2.61 mmol) 5,6-Didodecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **30.3**

1.34 g (3.13 mmol) [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol

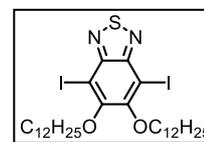
0.40 g (3.13 mmol) Iod

60 mL Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 1.80 g (91% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 75 °C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 756.60 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.21 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).4,7-Diiod-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.4<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 2.00 g (3.57 mmol) 5,6-Ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **30.4**

1.84 g (4.28 mmol) [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol

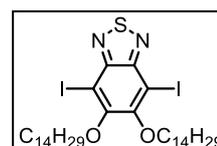
0.54 g (4.28 mmol) Iod

60 mL Dichlormethan

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 2.80 g (96% d. Th.), farbloser Feststoff

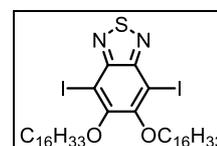
Fp: 78 °C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 812.71 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.23 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).4,7-Diiod-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 1.90 g (3.00 mmol) 5,6-Dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **30.5**

1.55 g (4.00 mmol) [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol

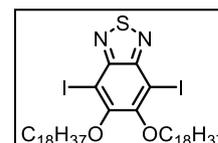


0.46 g (4.00 mmol) Iod  
 100 mL Dichlormethan  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 2.35 g (90% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 85 °C  
 Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 868.29 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.87 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4,7-Diiod-5,6-dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 500 mg (0.74 mmol) 5,6-Dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]-  
 thiadiazol **30.6**  
 320 mg (0.89 mmol) [Bis(trifluoracetoxyl)iod]benzol  
 115 mg (0.89 mmol) Iod  
 100 mL Dichlormethan

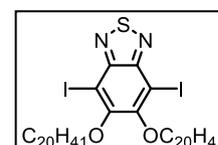


Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 450 mg (66% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 78 °C  
 Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>74</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 924.92 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.23 (m, 56H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4,7-Diiod-5,6-dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 31.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 12.

Ansatz: 260 mg (0.36 mmol) 5,6-Dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]-  
 thiadiazol **30.7**  
 200 mg (0.44 mmol) [Bis(trifluoracetoxyl)iod]benzol  
 60 mg (0.44 mmol) Iod  
 100 mL Dichlormethan



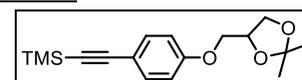
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 250 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 76 °C  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>82</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S M = 981.03 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.23 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 17 Darstellung von 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen 33

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethinyltrimethylsilan 32<sup>[68]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.

Ansatz: 20.00 g (0.07 mol) 1,2-O-Isopropyliden-3-(4-  
 bromphenyloxy)propan-1,2-diol **18.1**  
 7.90 g (0.08 mol) Trimethylsilylacetylen  
 4.04 g (3.50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 0.70 g (3.50 mmol) Kupfer(I)iodid  
 100 mL Triethylamin



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

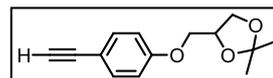
Ausbeute: 19.57 g (92% d. Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $C_{17}H_{24}O_3Si$   $M = 304.46$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.42 – 7.37 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.86 – 6.80 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.47 (quin,  $^3J_{H,H} = 5.1$  Hz, 1H, OCH), 4.16 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 1H,  $OCH_2$ ), 4.08 – 4.01 (m, 1H,  $OCH_2$ ), 3.97 – 3.91 (m, 1H,  $OCH_2$ ), 3.89 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 1H,  $OCH_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $OC(CH_3)_2$ ), 1.40 (d,  $^4J_{H,H} = 0.5$  Hz, 3H,  $OC(CH_3)$ ), 0.24 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen 33<sup>[68]</sup>

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyltrimethylsilan **32** (19.57 g, 0.06 mol) und Kaliumcarbonat (24.84 g, 0.18 mol)



werden in Methylenchlorid (200 mL) und Methanol (100 mL) suspendiert und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Wasser zum Gemisch gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid (2x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Eluent:  $CHCl_3$ )<sup>[118]</sup>.

Ausbeute: 7.32 g (53% d. Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $C_{14}H_{16}O_3$   $M = 232.28$  g/mol

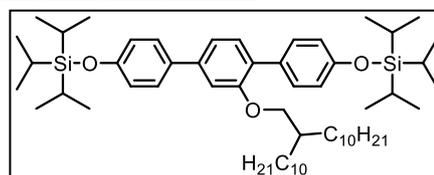
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.44 – 7.41 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.83 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.51 – 4.43 (m, 1H, OCH), 4.17 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 1H,  $OCH_2$ ), 4.09 – 4.03 (m, 1H,  $OCH_2$ ), 3.98 – 3.92 (m, 1H,  $OCH_2$ ), 3.90 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 1H,  $OCH_2$ ), 3.00 (s, 1H, CCH), 1.46 (s, 3H,  $OC(CH_3)_2$ ), 1.40 (s, 3H,  $OC(CH_3)_2$ ).

**18 Synthese der 2`-substituierten einheitlich chiralen Acetonide 36.X**

2`-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4`-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 34.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 410 mg (0.73 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-decyl-*n*-dodec-1-yloxy)benzol **16.1**  
430 mg (1.46 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**



50 mg (0.04 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpladium(0)  
20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $CHCl_3/n$ -Hexan = 4/1

Ausbeute: 440 mg (67% d. Th.), farbloses Öl

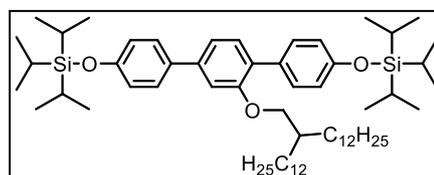
Analytik:  $C_{58}H_{98}O_3Si_2$   $M = 899.57$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.51 – 7.46 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.44 – 7.38 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.9$ ,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{H,H} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d,  $^3J_{H,H} = 5.3$  Hz, 2H,  $-OCH_2$ ), 1.79 – 1.64 (m, 1H,  $-OCH_2CH$ ), 1.39 – 1.18 (m, 42H,  $-CH_2$ ,  $-OSiCH(CH_3)_3$ ), 1.13 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 36H,  $-OSiCH(CH_3)_3$ ), 0.91 – 0.85 (m, 6H,  $-CH_3$ ).

2`-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4`-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 34.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 420 mg (0.68 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)benzol **16.2**



410 mg (1.38 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**  
 40 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenyl-phosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan} = 4/1$

Ausbeute: 570 mg (88% d. Th.), farbloses Öl

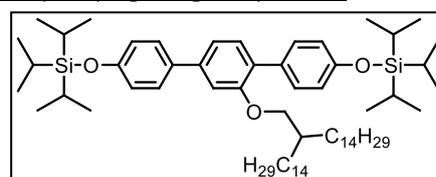
Analytik:  $\text{C}_{62}\text{H}_{106}\text{O}_3\text{Si}_2$   $M = 955.67$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.51 – 7.46 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.44 – 7.38 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.79 – 1.64 (m, 1H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.39 – 1.18 (m, 50H,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 36H,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 – 0.85 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

### 2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.74 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)benzol **16.3**  
 410 mg (1.38 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**



40 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan} = 4/1$

Ausbeute: 450 mg (60% d. Th.), farbloses Öl

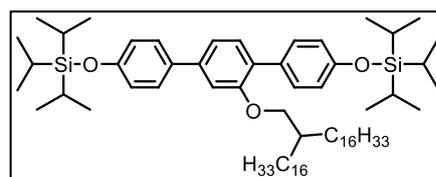
Analytik:  $\text{C}_{66}\text{H}_{114}\text{O}_3\text{Si}_2$   $M = 979.78$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.51 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.41 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.70 (m, 1H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.19 (m, 58H,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.16 – 1.09 (m, 36H,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

### 2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 560 mg (0.77 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)benzol **16.4**  
 460 mg (1.54 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**



45 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan} = 4/1$

Ausbeute: 700 mg (85% d. Th.), farbloses Öl

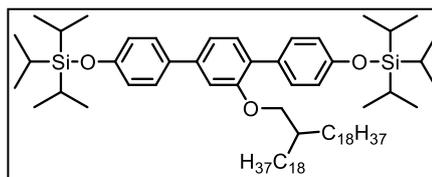
Analytik:  $\text{C}_{70}\text{H}_{122}\text{O}_3\text{Si}_2$   $M = 1067.89$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.51 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.41 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1.70 (m, 1H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.19 (m, 66H,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.16 – 1.09 (m, 36H,  $-\text{OSiCH}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 34.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 680 mg (0.87 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)benzol **16.5**  
 565 mg (1.91 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**  
 50 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 750 mg (77% d. Th.), farbloses Öl

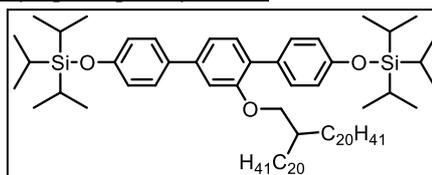
Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>130</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> M = 1123.99 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.51 – 7.46 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.44 – 7.38 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.64 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.39 – 1.18 (m, 74H, -CH<sub>2</sub>, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 36H, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 – 0.85 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 34.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 700 mg (0.83 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)benzol **16.6**  
 500 mg (1.66 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**  
 50 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 540 mg (56% d. Th.), farbloses Öl

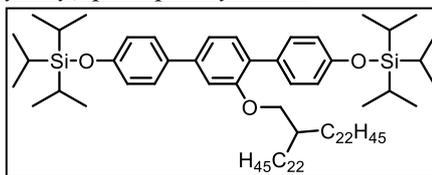
Analytik: C<sub>78</sub>H<sub>138</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> M = 1180.10 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.51 – 7.46 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.44 – 7.38 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.64 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.39 – 1.18 (m, 82H, -CH<sub>2</sub>, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 36H, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 – 0.85 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 34.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 730 mg (0.81 mmol) 1,4-Dibrom-2-(2-*n*-docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)benzol **16.7**  
 530 mg (1.78 mmol) 4-(Triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.2**  
 50 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan = 4/1

Ausbeute: 700 mg (70% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>146</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> M = 1236.21 g/mol

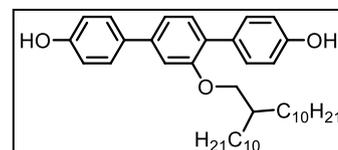
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.51 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.41 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.38 – 1.19 (m, 90H, -CH<sub>2</sub>, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 – 1.09 (m, 36H, -OSiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 440 mg (0.49 mmol) 2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.1**  
0.26 mL (0.20 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)  
25 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1  
Ausbeute: 180 mg (63% d. Th.), farbloser Feststoff  
Fp: 142 °C



Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub> M = 586.89 g/mol

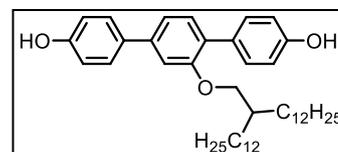
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.72 (s, 1H, -OH), 4.64 (s, 1H, -OH), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.67 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.46 – 1.16 (m, 36H-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 440 mg (0.49 mmol) 2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.2**  
0.24 mL (0.20 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)  
25 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1  
Ausbeute: 440 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff  
Fp: 137 °C



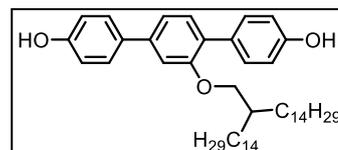
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>3</sub> M = 642.99 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.83 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.74 (s, 1H, -OH), 4.65 (s, 1H, -OH), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.64 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.42 – 1.15 (m, 44H-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 450 mg (0.44 mmol) 2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.3**  
0.23 mL (0.18 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)  
25 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 280 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 137 °C

Analytik:  $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{O}_3$  M = 699.10 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.55 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.72 (s, 1H, -OH), 4.64 (s, 1H, -OH), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H, - $\text{OCH}_2$ ), 1.79 – 1.67 (m, 1H, - $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.46 – 1.16 (m, 52H-  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H, - $\text{CH}_3$ ).

### 2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol 35.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 700 mg (0.65 mmol) 2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.4**

0.31 mL (0.26 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
(1 M in THF)

25 mL Tetrahydrofuran

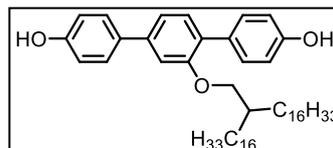
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 350 mg (71% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 138 °C

Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{82}\text{O}_3$  M = 755.21 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.83 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.74 (s, 1H, -OH), 4.65 (s, 1H, -OH), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.78 – 1.64 (m, 1H, - $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.42 – 1.15 (m, 60H-  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, - $\text{CH}_3$ ).



### 2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol 35.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 750 mg (0.67 mmol) 2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **34.5**

0.30 mL (0.26 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
(1 M in THF)

25 mL Tetrahydrofuran

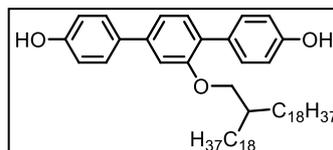
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 410 mg (76% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 140 °C

Analytik:  $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{O}_3$  M = 811.31 g/mol

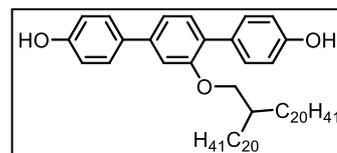
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.94 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.83 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.74 (s, 1H, -OH), 4.65 (s, 1H, -OH), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.78 – 1.64 (m, 1H, - $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.42 – 1.15 (m, 68H-  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, - $\text{CH}_3$ ).



2'-(2-*n*-Eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol 35.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 540 mg (0.46 mmol) 2'-(2-*n*-Eicosyl-*n*-docos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl  
**34.6**  
 0.20 mL (0.20 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
 (1 M in THF)



25 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)  
 Ausbeute: 320 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 136 °C

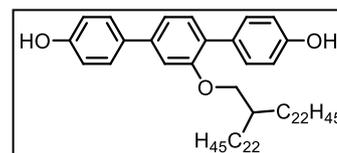
Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O<sub>3</sub> M = 867.42 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.72 (s, 1H, -OH), 4.64 (s, 1H, -OH), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.67 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.46 – 1.16 (m, 76H-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol 35.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 700 mg (0.57 mmol) 2'-(2-*n*-Docosyl-*n*-tetracos-1-yloxy)-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl  
**34.7**  
 0.23 mL (0.23 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
 (1 M in THF)



25 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)  
 Ausbeute: 390 mg (75% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 138 °C

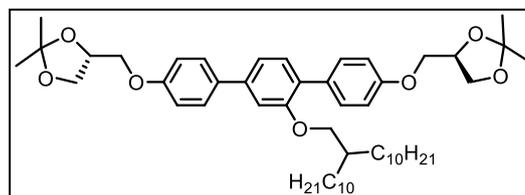
Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>106</sub>O<sub>3</sub> M = 923.52 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.48 – 7.43 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.95 – 6.88 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.72 (s, 1H, -OH), 4.64 (s, 1H, -OH), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.67 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.46 – 1.16 (m, 84H-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 36.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 180 mg (0.31 mmol) 2'-(2-*n*-Decyl-*n*-dodec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.1**  
 200 mg (0.68 mmol) (*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-*p*-toluolsulfonat  
 220 mg (1.55 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



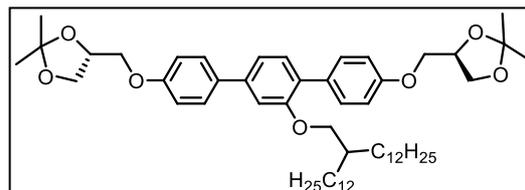
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)  
 Ausbeute: 200 mg (79% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> M = 815.17 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.51 (m, 2H, -OCH), 4.25 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.66 (m, 1H, -OCH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 400 mg (0.68 mmol) 2'-(2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.2**  
 430 mg (1.50 mmol) (*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-*p*-toluolsulfonat  
 470 mg (3.40 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 460 mg (78% d. Th.), farbloses Öl

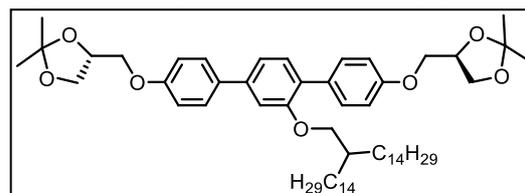
Analytik:  $\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{O}_7$   $M = 871.28$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.02 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, -OCH), 4.24 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.85 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.66 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 44H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

*(R,R)*-2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 340 mg (0.49 mmol) 2'-(2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.3**  
 300 mg (1.01 mmol) (*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-*p*-toluolsulfonat  
 350 mg (2.45 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 30 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 9/1$  (v/v)

Ausbeute: 290 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 45 °C

Analytik:  $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{O}_7$   $M = 927.38$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.51 (m, 2H, -OCH), 4.25 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.66 (m, 1H, -OCH), 1.48

(s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 52H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

(R,R)-2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 36.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 350 mg (0.46 mmol) 2'-(2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadec-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.4**

300 mg (1.01 mmol) (*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-*p*-toluolsulfonat

320 mg (2.30 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL *N,N*-Dimethylformamid

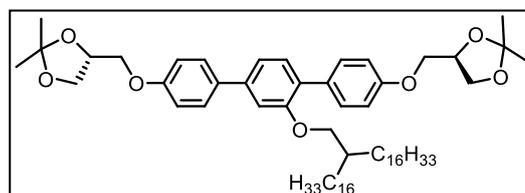
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 370 mg (83% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 47 °C

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>102</sub>O<sub>7</sub> M = 983.49 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.51 (m, 2H, -OCH), 4.25 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.66 (m, 1H, -OCH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 60H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



(R,R)-2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 36.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 410 mg (0.50 mmol) 2'-(2-*n*-Octadecyl-*n*-eicos-1-yloxy)-*p*-terphenyl-4,4''-diol **35.5**

320 mg (1.10 mmol) (*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-*p*-toluolsulfonat

350 mg (2.50 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL *N,N*-Dimethylformamid

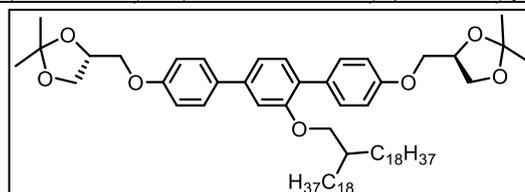
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 520 mg (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50 °C

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>110</sub>O<sub>7</sub> M = 1039.60 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.51 (m, 2H, -OCH), 4.25 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.66 (m, 1H, -OCH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 68H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



(R,R)-2'-(2-n-Eicosyl-n-docos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 36.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 320 mg (0.37 mmol) 2'-(2-n-Eicosyl-n-docos-1-yloxy)-p-terphenyl-4,4''-diol **35.6**

240 mg (0.81 mmol) (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-p-toluolsulfonat

260 mg (1.85 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL N,N-Dimethylformamid

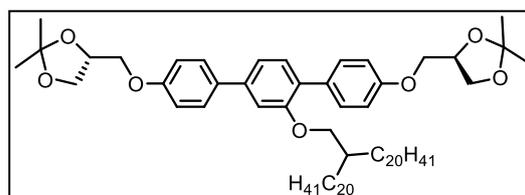
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 370 mg (92% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 55 °C

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>118</sub>O<sub>7</sub> M = 1095.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.53 – 7.48 (m, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.02 – 6.97 (m, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-H), 4.56 – 4.46 (m, 2H, -OCH), 4.24 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.85 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.66 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 76H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



(R,R)-2'-(2-n-Docosyl-n-tetracos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 36.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 390 mg (0.42 mmol) 2'-(2-n-Docosyl-n-tetracos-1-yloxy)-p-terphenyl-4,4''-diol **35.7**

270 mg (0.92 mmol) (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol-p-toluolsulfonat

300 mg (2.10 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

30 mL N,N-Dimethylformamid

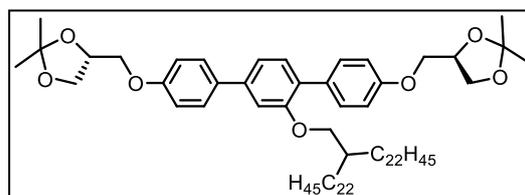
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 500 mg (95% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58 °C

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>126</sub>O<sub>7</sub> M = 1151.81 g/mol

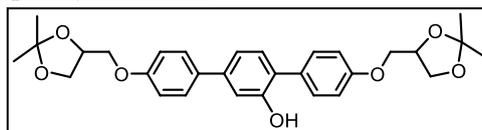
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.53 – 7.48 (m, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.02 – 6.97 (m, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-H), 4.56 – 4.46 (m, 2H, -OCH), 4.24 – 4.16 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.85 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>), 1.79 – 1.66 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 84H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



**19 Synthese der 2`substituierten Acetonide 38.X mit einer verzweigten Kette****4,4`-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2`-ol 37**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 2.64 g (0.02 mol) 2,5-Dibromphenylacetat **15**  
 6.80 g (0.02 mol) 4-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylboronsäure **19.1**  
 0.70 g (6.05 mmol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
 75 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung  
 100 mL Tetrahydrofuran  
 NaOH

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1

Ausbeute: 2.00 g (40%), farbloser Feststoff

Fp: 138 °C

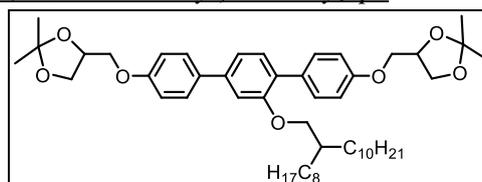
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 506.59 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.59 – 7.51 (m, 2H, Aryl-H), 7.46 – 7.38 (m, 2H, Aryl-H), 7.29 – 7.23 (m, 1H, Aryl-H), 7.21 – 7.15 (m, 2H, Aryl-H), 7.08 – 7.02 (m, 2H, Aryl-H), 7.02 – 6.96 (m, 2H, Aryl-H), 5.22 (s, 1H, OH), 4.57 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.24 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 – 3.90 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**2`-(2-n-Octyl-n-dodec-1-yloxy)-4,4`-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 38.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.30 mmol) 4,4`-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2`-ol **37**  
 120 mg (0.33 mmol) 1-Brom-2-n-octyl-n-dodecan **9.8**  
 400 mg (1.50 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL N,N-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 120 mg (51% d. Th.), farbloses Öl

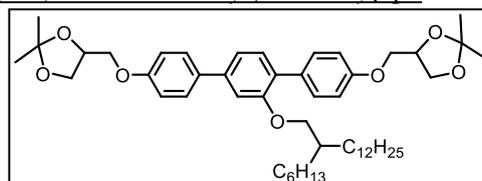
Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>O<sub>7</sub> M = 787.12 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.03 – 6.96 (m, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-H), 4.57 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.25 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.14 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8, 2.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**2`-(2-n-Hexyl-n-tetradec-1-yloxy)-4,4`-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 38.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.30 mmol) 4,4`-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2`-ol **37**  
 120 mg (0.33 mmol) 1-Brom-2-n-hexyl-n-tetradecan **9.13**  
 400 mg (1.50 mmol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (64% d. Th.), farbloses Öl

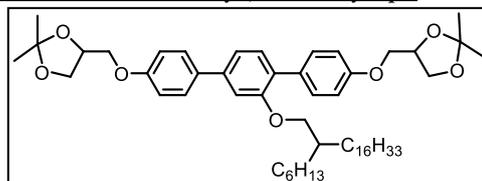
Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>O<sub>7</sub> M = 787.12 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.04 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.67 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (s, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.30 mmol) 4,4'-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**



140 mg (0.33 mmol) 1-Brom-2-*n*-hexyl-*n*-octadecan **9.14**

400 mg (1.50 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 200 mg (79% d. Th.), farbloses Öl

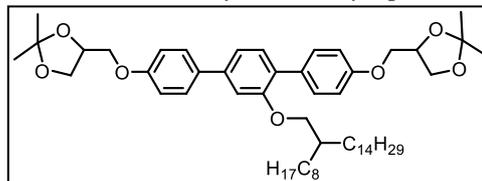
Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> M = 843.22 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.57 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.66 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.49 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.13 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Octyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 70 mg (0.14 mmol) 4,4'-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**



65 mg (0.15 mmol) 1-Brom-2-*n*-octyl-*n*-hexadecan **9.3**

100 mg (0.70 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 90 mg (76% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> M = 843.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>),

4.16 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.92 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.80 – 1.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.15 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.79 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Butyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 38.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

70 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-dodecan **9.6**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

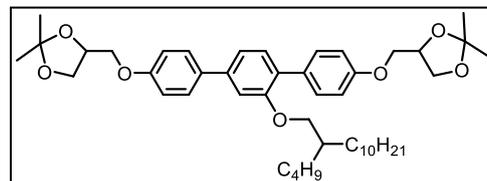
*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 110 mg (75% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub> M = 731.01 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.67 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.97 – 0.80 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



2'-(2-*n*-Decyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 38.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

100 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-hexadecan **9.7**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

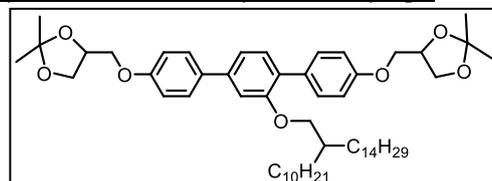
*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 110 mg (63% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>86</sub>O<sub>7</sub> M = 871.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.64 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



2'-(2-*n*-Hexyl-*n*-dodec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 38.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

80 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-hexyl-*n*-dodecan **9.5**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

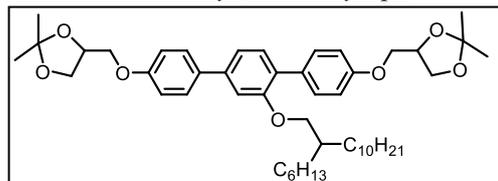
50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 120 mg (79% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 759.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.92 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.80 – 1.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.15 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.79 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



2'-(2-*n*-Decyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 38.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

100 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-tetradecan **9.9**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

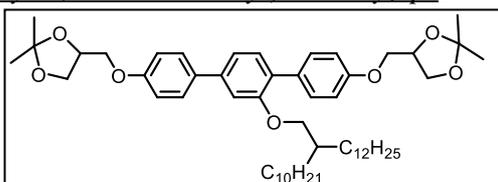
50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 130 mg (77% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> M = 843.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.52 – 7.48 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.67 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.17 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



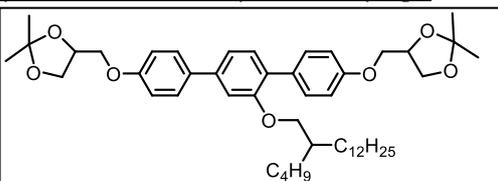
2'-(2-*n*-Butyl-*n*-tetradec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 38.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

80 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-tetradecan **9.11**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 90 mg (59% d. Th.), farbloses Öl

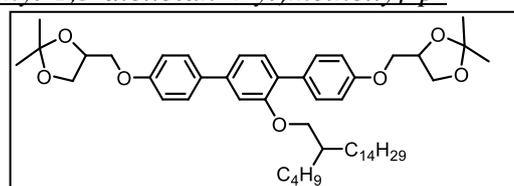
Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 759.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.64 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Butyl-*n*-hexadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.10**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**



80 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-hexadecan **9.4**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 100 mg (64% d. Th.), farbloses Öl

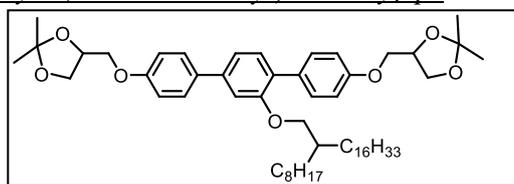
Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>O<sub>7</sub> M = 787.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.25 – 4.15 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.66 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.14 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.98 – 0.79 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Octyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.11**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**



100 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-octyl-*n*-octadecan **9.10**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 100 mg (57% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>86</sub>O<sub>7</sub> M = 871.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H,

Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.64 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-*n*-Decyl-*n*-octadec-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.12**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4'-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

110 mg (0.22 mmol) 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-octadecan **9.12**

140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

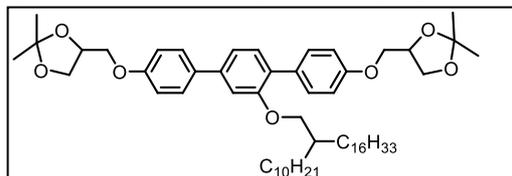
*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (83% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub> M = 899.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.64 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).



2'-(2-(3,7-Dimethyloctyl)-5,9-dimethyldecyloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **38.13**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

190 mg (0.47 mmol) 1-Brom-2-(3,7-dimethyloctan)-5,9-dimethyldecen

**9.18**

280 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL

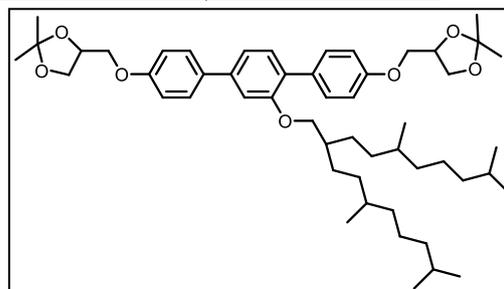
*N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 320 mg (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> M = 815.17 g/mol

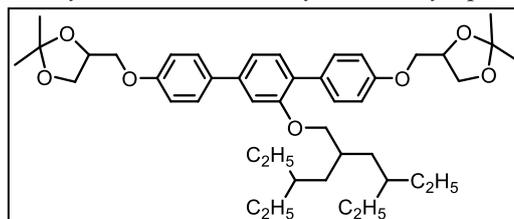
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.96 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.86 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 0.97 (m, 16H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.89 – 0.79 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).



2'-(2-(2-Ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 38.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2'-ol **37**  
 120 mg (0.43 mmol) 1-Brom-4-ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexan **9.25**  
 280 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 250 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

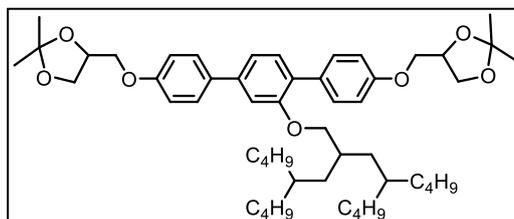
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>O<sub>7</sub> M = 702.96 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.57 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.52 – 7.47 (m, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-H), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-H), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.90 (m, 2H, Aryl-H), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.76 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.5 Hz, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.5 Hz, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.05 (m, 14H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.87 – 0.69 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-(2-Butylhexyl)-4-butyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 38.15

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2'-ol **37**  
 170 mg (0.47 mmol) 1-Brom-4-butyl-2-(2-butylhexyl)octan **9.26**  
 280 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (70% d. Th.), farbloses Öl

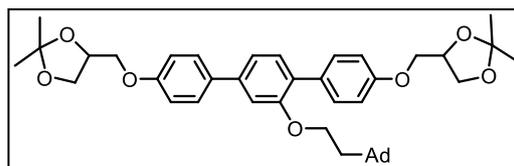
Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> M = 815.17 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.59 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.53 – 7.48 (m, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-H), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-H), 7.03 – 6.97 (m, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.90 (m, 2H, Aryl-H), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.90 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.02 (m, 30H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.80 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

2'-(1-Adamantylethyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl**38.16**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 250 mg (0.39 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2'-ol **37**  
 110 mg (0.43 mmol) 1-(2-Bromethyl)adamantan **9.29**  
 270 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 240 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

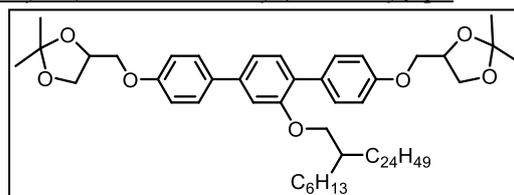
Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub> M = 668.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.58 – 7.53 (m, 2H, Aryl-H), 7.53 – 7.47 (m, 2H, Aryl-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Aryl-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.04 – 6.97 (m, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Aryl-H), 4.55 – 4.46 (m, 2H, OCH), 4.22 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.04 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 3H, CH), 1.77 – 1.65 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.65 – 1.49 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

2'-(2-n-Hexyl-n-hexacos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **38.17**

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2'-ol **37**  
 130 mg (0.24 mmol) 1-Brom-2-n-hexyl-n-hexacosan **9.27**  
 140 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (78% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 36 °C

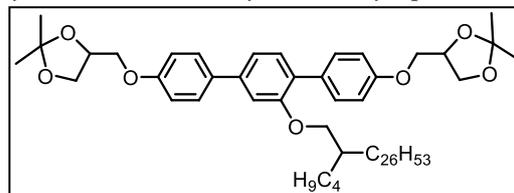
Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>98</sub>O<sub>7</sub> M = 955.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Aryl-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 – 3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.55 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.14 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.97 – 0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

2'-(2-n-Butyl-n-octacos-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **38.18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV

Ansatz: 100 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl-2'-ol **37**



130 mg (0.24 mmol) 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-octacosan **9.28**  
 150 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 160 mg (83% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 61 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>98</sub>O<sub>7</sub> M = 955.44 g/mol

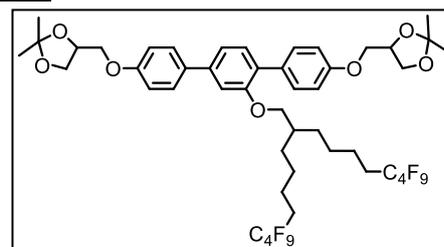
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.12 (s, 1H, Aryl-*H*), 7.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.48 (m, 2H, OCH), 4.25 – 4.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.17 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 – 3.97 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH), 1.50 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 – 1.18 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

## 20 Darstellung der 2'-substituierten Acetonide mit einer verzweigten semiperfluorierten Kette 39.X

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonafluorooctyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 39.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4''-Bis-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**  
 290 mg (0.43 mmol) 1-Brom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecan **13.1**  
 270 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat  
 10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 360 mg (84% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>F<sub>18</sub>O<sub>7</sub> M = 1082.89 g/mol

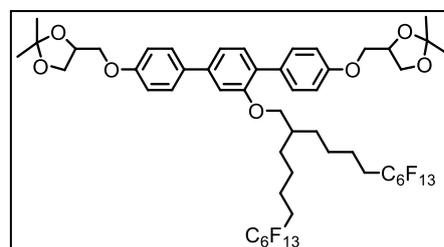
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.24 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.68 (m, 1H, CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 10.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.15 – -114.48 (m, CF<sub>2</sub>), -124.45 (s, CF<sub>2</sub>), -125.90 – -126.30 (m, CF<sub>2</sub>).

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 39.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4''-Bis-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**



370 mg (0.43 mmol) 1-Brom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecan **13.2**

270 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 300 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 56 °C

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>52</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1282.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.24 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.68 (m, 1H, CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 10.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.15 – -114.48 (m, CF<sub>2</sub>), -121.73 (s, CF<sub>2</sub>), -122.71 (s, CF<sub>2</sub>), -123.45 (s, CF<sub>2</sub>), -125.90 – -126.30 (m, CF<sub>2</sub>).

2'-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptadecafluordodecyl)-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **39.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 200 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol **37**

460 mg (0.43 mmol) 1-Brom-2-

(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadecafluordodecyl)-

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluorotetradecan **13.3**

270 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

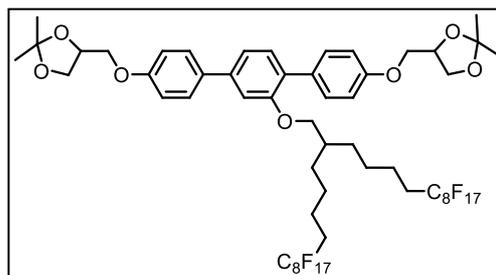
Ausbeute: 540 mg (93% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 70 °C

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>52</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 1482.95 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.3 Hz, 1H, Aryl-*H*), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.24 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.81 – 1.68 (m, 1H, CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 10.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.15 – -114.48 (m, CF<sub>2</sub>), -121.73 (s, CF<sub>2</sub>), -121.92 (s, CF<sub>2</sub>), -122.71 (s, CF<sub>2</sub>), -123.45 (s, CF<sub>2</sub>), -125.90 – -126.30 (m, CF<sub>2</sub>).



**21 Synthese der 2',3'-disubstituierten Acetonide 40.X mit zwei linearen Ketten****2',3'-Dihexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 340 mg (0.64 mmol) 3,6-Diod-1,2-dihexyloxybenzol **24.1**360 mg (1.41 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

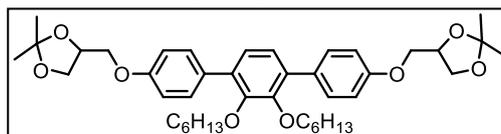
40 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst CHCl<sub>3</sub>, dann CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 410 mg (85% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>O<sub>8</sub> M = 690.91 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).**2',3'-Dioctyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 360 mg (0.61 mmol) 3,6-Diod-1,2-dioctyloxybenzol **24.2**340 mg (1.34 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

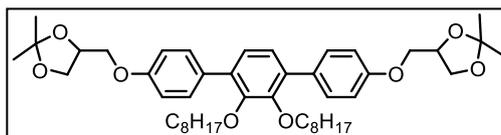
40 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst CHCl<sub>3</sub>, dann CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 430 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub> M = 747.01 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).**2',3'-Didecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.3**

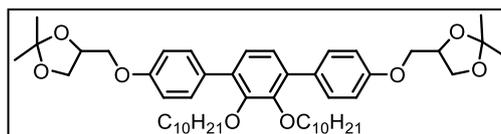
Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 390 mg (0.61 mmol) 3,6-Diod-1,2-didecyloxybenzol **24.3**380 mg (1.52 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst CHCl<sub>3</sub>, dann CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 210 mg (48% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{50}H_{74}O_8$   $M = 803.12$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.08 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.51 (quin,  $^3J_{H,H} = 6.11$  Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.4$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2',3'-Di(3,7-dimethyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 40.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 350 mg (0.54 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol **24.4**

350 mg (1.35 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

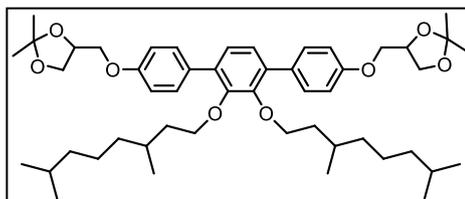
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 350 mg (81% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{50}H_{74}O_8$   $M = 803.12$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.50 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 7.07 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.95 (d,  $^3J_{H,H} = 8.8$  Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.52 (quin,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H, -OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ , 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.07 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.01 – 3.95 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3.95 – 3.89 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3.85 – 3.74 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.66 – 1.56 (m, 2H, -CH), 1.52 – 1.42 (m, 2H, -CH), 1.47 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 – 0.94 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 0.85 (d,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 12H, -CH<sub>3</sub>), 0.73 (d,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



2',3'-Didodecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 40.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 410 mg (0.59 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis-didodecyloxybenzol **24.5**

370 mg (1.47 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

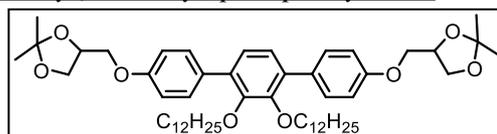
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: zunächst  $CHCl_3$ , dann  $CHCl_3/EtOAc = 4/1$  (v/v)

Ausbeute: 220 mg (48% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{54}H_{82}O_8$   $M = 859.22$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.08 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.51 (quin,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.50 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.13 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



2',3'-Ditetradecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 320 mg (0.42 mmol) 3,6-Diiod-1,2-ditetradecyloxybenzol **24.6**270 mg (1.05 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

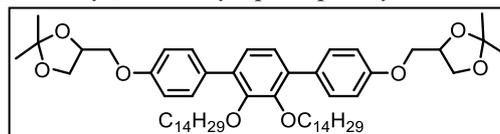
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (78% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> M = 915.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.47 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.03 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.09 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.89 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.50 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 – 1.11 (m, 44H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>).

2',3'-Dihexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 440 mg (0.42 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dihexadecyloxybenzol **24.7**350 mg (1.35 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

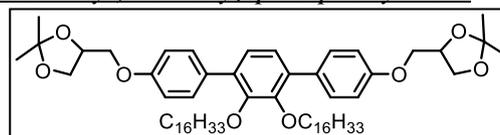
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 390 mg (74% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> M = 971.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 52H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2',3'-Dioctadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 590 mg (0.68 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dioctadecyloxybenzol **24.8**430 mg (1.70 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

50 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

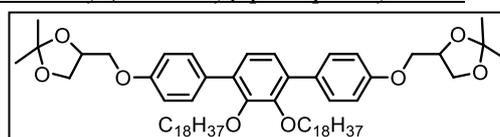
20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (43% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 43 °C

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub> M = 1027.54 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.54 – 7.48 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.08 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.97 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.50 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.13 (m, 60H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2',3'-Dieicosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 40.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 230 mg (0.25 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dieicosyloxybenzol **24.9**

160 mg (0.62 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

20 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

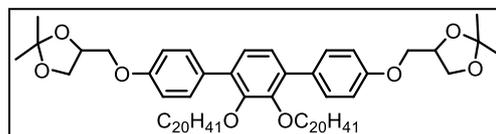
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (81% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 49 °C

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub> M = 1083.65 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.08 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 68H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 40.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 560 mg (0.57 mmol) 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol **24.10**

320 mg (1.25 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

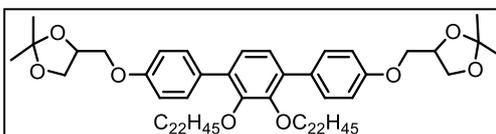
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (47% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 51 °C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1139.76 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.08 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 76H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

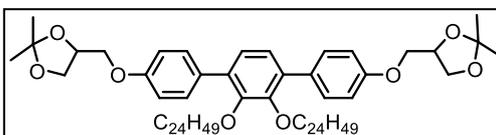


2',3'-Ditetracosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 40.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 310 mg (0.30 mmol) 3,6-Diiod-1,2-ditetracosyloxybenzol **24.11**

200 mg (0.66 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**



25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 210 mg (58% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 78 °C

Analytik: C<sub>78</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> M = 1195.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 84H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

2',3'-Dihexacosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 3,6-Diod-1,2-dihexacosyloxybenzol **24.12**

130 mg (0.51 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran

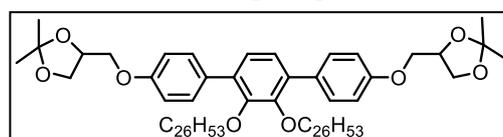
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 250 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 83 °C

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>138</sub>O<sub>8</sub> M = 1251.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.08 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.93 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.11 Hz, 2H, -OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.13 (m, 92H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).



2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.13

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 530 mg (0.58 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctyloxy)benzol **24.13**

330 mg (1.28 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

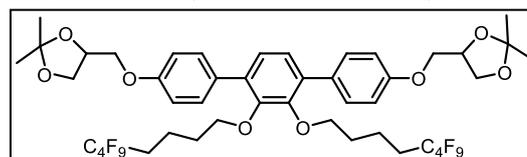
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 540 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 81 °C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1070.84 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 7.11 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-H), 4.50 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.95 (m, 2H,



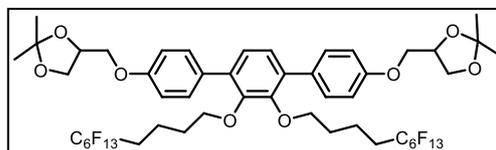
OCH<sub>2</sub>), 3.92 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.82 – 3.73 (m, J = 5.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.03 – 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -81.07 – -81.17 (m, CF<sub>3</sub>), -114.59 – -114.88 (m, CF<sub>2</sub>), -124.40 – -124.79 (m, CF<sub>2</sub>), -125.87 – -126.33 (m, CF<sub>2</sub>).

2',3'-Bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 460 mg (0.41 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol **24.14**



230 mg (0.90 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.03 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 310 mg (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 88 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>48</sub>F<sub>26</sub>O<sub>8</sub> M = 1270.87 g/mol

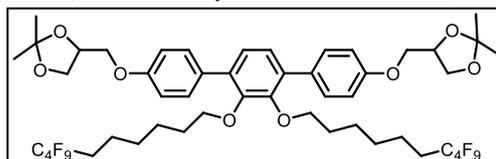
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.53 – 7.47 (m, 4H, Aryl-H), 7.11 (s, 2H, Aryl-H), 7.00 – 6.94 (m, 4H, Aryl-H), 4.20 – 4.11 (m, 2H, OCH), 4.11 – 4.04 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 – 3.83 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 – 3.72 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.10 – 1.86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.73 – 1.48 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -80.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.37 – -114.64 (m, CF<sub>2</sub>), -121.99 (s, CF<sub>2</sub>), -122.93 (s, CF<sub>2</sub>), -123.60 (s, CF<sub>2</sub>), -126.04 – -126.43 (m, CF<sub>2</sub>).

2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.15

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.52 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)benzol **24.15**



290 mg (1.14 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.03 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 480 mg (82% d. Th.), weißer Feststoff

Fp: 65 °C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>56</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1126.95 g/mol

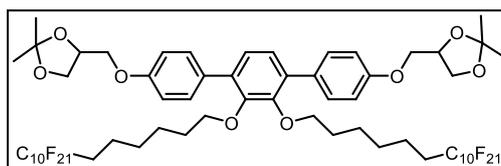
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.09 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11 – 1.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.23 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -81.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.3 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.46 – -114.81 (m, CF<sub>2</sub>), -124.50 (s, CF<sub>2</sub>), -125.99 – -126.24 (m, CF<sub>2</sub>).

2',3'-Bis(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 40.16

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.33 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)benzol **24.16**



200 mg (0.73 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

20 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (53% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 102 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>56</sub>F<sub>42</sub>O<sub>8</sub> M = 1727.04 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.09 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.84 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11 – 1.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.23 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

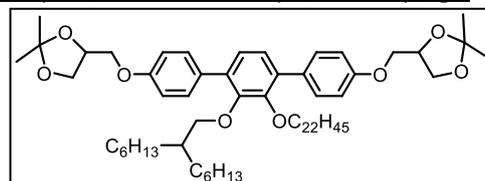
<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -80.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -114.48 (s, CF<sub>2</sub>), -121.79 (s, CF<sub>2</sub>), -121.99 (s, CF<sub>2</sub>), -122.75 (s, CF<sub>2</sub>), -123.53 (s, CF<sub>2</sub>), -126.16 (s, CF<sub>2</sub>).

22 Synthese der 2',3'-disubstituierten Acetonide 41.X mit einer linearen und einer verzweigten Kette

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 41.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 100 mg (0.12 mmol) 3,6-Diod-1-(2-hexyloctyloxy)-2-docosyloxybenzol **26.1**



70 mg (0.25 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 110 mg (89% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 38 °C

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub> M = 1027.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, H, 61CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 41.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 100 mg (0.12 mmol) 3,6-Diiod-1-(2-octyldecyloxy)-2-docosyloxybenzol

**26.2**

70 mg (0.25 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

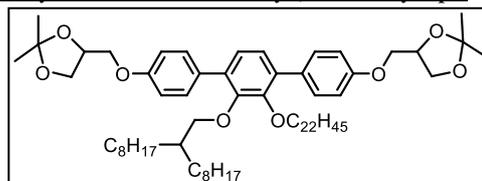
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 120 mg (92% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 57 °C

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub> M = 1083.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 69H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).



2'-(Docosyloxy)-3'-(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 41.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 100 mg (0.10 mmol) 3,6-Diiod-1-(2-decyldodecyloxy)-2-docosyloxybenzol

**26.3**

60 mg (0.22 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

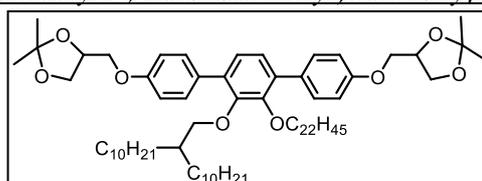
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 90 mg (79% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1139.76 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 77H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

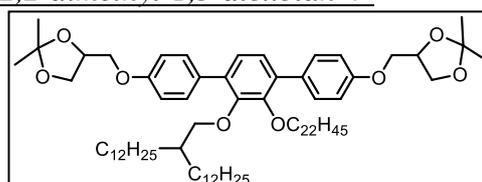


2'-(Docosyloxy)-3'-(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 41.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 190 mg (0.18 mmol) 3,6-Diiod-1-(2-dodecyltetradecyloxy)-2-docosyloxybenzol **26.4**

110 mg (0.40 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

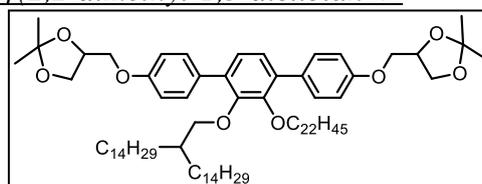


10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 200 mg (93% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 51 °C  
 Analytik: C<sub>78</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub> M = 1195.86 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 85H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.5**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 140 mg (0.13 mmol) 3,6-Diod-1-(2-tetradecylhexadecyloxy)-2-docosyl-oxybenzol **26.5**



80 mg (0.29 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 110 mg (67% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 52 °C

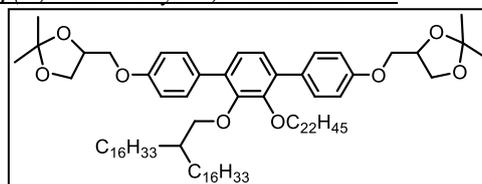
Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>138</sub>O<sub>8</sub> M = 1251.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 93H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 100 mg (0.09 mmol) 3,6-Diod-1-(2-hexadecyloctadecyloxy)-2-docosyl-oxybenzol **26.6**



50 mg (0.20 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 110 mg (93% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 45 °C

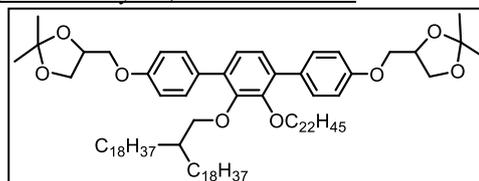
Analytik: C<sub>86</sub>H<sub>146</sub>O<sub>8</sub> M = 1308.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 101H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.7**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 150 mg (0.12 mmol) 3,6-Diiod-1-(2-hexadecyleicosyloxy)-2-docosyl-  
oxybenzol **26.7**



80 mg (0.26 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-  
phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 160 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 49 °C

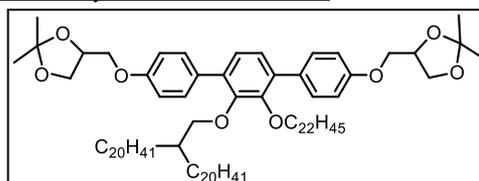
Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>154</sub>O<sub>8</sub> M = 1364.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 109H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-eicosyldocosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **41.8**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 100 mg (0.09 mmol) 3,6-Diiod-1-(2-eicosyldocosyl-oxy)-2-docosyloxy-  
benzol **26.8**



50 mg (0.17 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-  
boronsäure **19.1**

10 mg (0.05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 80 mg (70% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 53 °C

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub> M = 1420.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 117H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(Docosyloxy)-3'-(2-docosyltetracosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 41.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 150 mg (0.11 mmol) 3,6-Diod-1-(2-docosyltetracosyloxy)-2-docosyloxybenzol **26.9**

60 mg (0.22 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

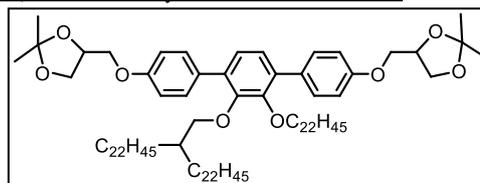
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 110 mg (74% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>170</sub>O<sub>8</sub> M = 1476.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.55 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.23 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 – 1.04 (m, 125H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).



23 Synthese der 2',3'-disubstituierten Acetonide 42.X mit zwei verzweigten Ketten

2',3'-Bis(2-ethylbutyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 480 mg (0.91 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-ethylbutyloxy)benzol **27.1**

510 mg (2.00 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

60 mg (0.05 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

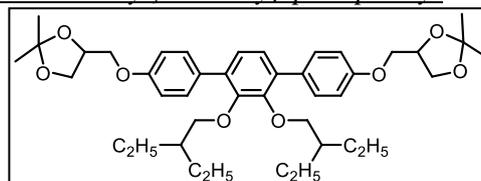
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 310 mg (50% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>O<sub>8</sub> M = 690.91 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.44 (m, 4H, Aryl-H), 7.04 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.50 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 – 0.98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.2

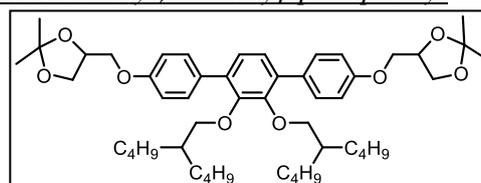
Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.47 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol **27.2**

270 mg (1.03 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung



30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)  
 Ausbeute: 200 mg (53% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 82 °C  
 Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub> M = 803.12 g/mol

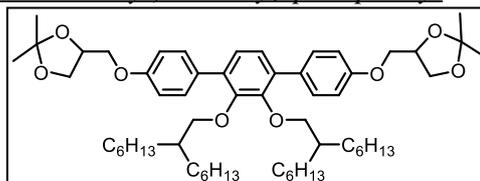
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.44 (m, 4H, Aryl-H), 7.04 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.50 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 – 0.98 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl

**42.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **27.3**  
 210 mg (0.73 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**  
 20 mg (0.02 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 270 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> M = 915.33 g/mol

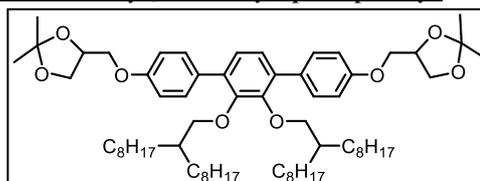
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-octyldecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl

**42.4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 440 mg (0.51 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol **27.4**  
 290 mg (1.12 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**  
 30 mg (0.03 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 300 mg (58% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub> M = 1027.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.26 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **27.5**

145 mg (0.56 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

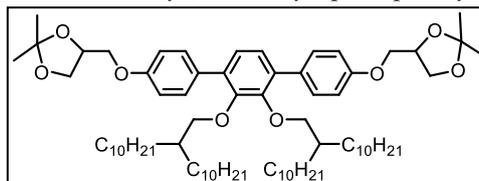
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 240 mg (80% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1139.76 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.46 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **27.6**

300 mg (1.01 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

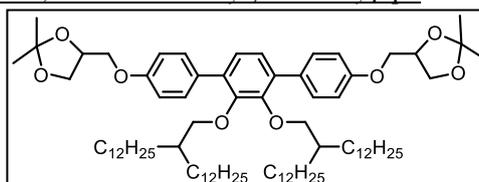
30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 350 mg (61% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>138</sub>O<sub>8</sub> M = 1251.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).



2',3'-Bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 200 mg (0.17 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **27.7**

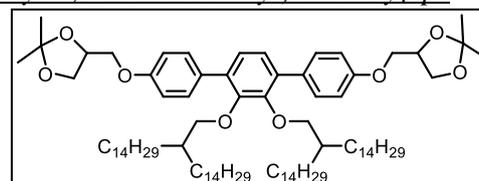
100 mg (0.37 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)



Ausbeute: 180 mg (68% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>154</sub>O<sub>8</sub> M = 1364.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 104H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

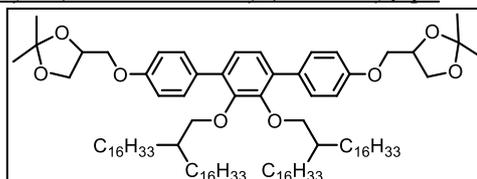
Ansatz: 500 mg (0.38 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **27.8**

220 mg (0.84 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

20 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 380 mg (68% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>170</sub>O<sub>8</sub> M = 1476.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-octadecyleicosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

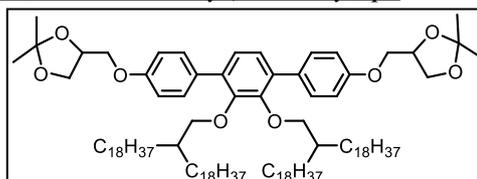
Ansatz: 500 mg (0.35 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **27.9**

200 mg (0.77 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**

20 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 9/1 (v/v)

Ausbeute: 380 mg (68% d. Th.), farbloses Öl

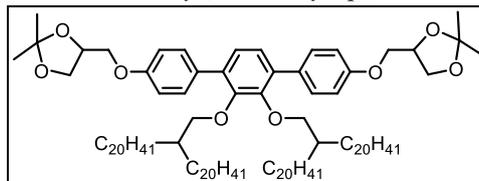
Analytik: C<sub>106</sub>H<sub>186</sub>O<sub>8</sub> M = 1588.61 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 136H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-icosyldocosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.10

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.19 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-icosyldocosyloxy)benzol **27.10**  
 120 mg (0.43 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 190 mg (59% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 54 °C

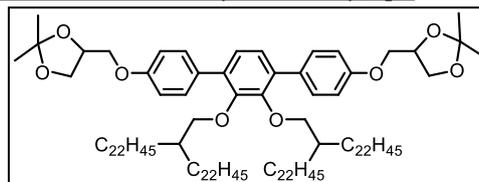
Analytik: C<sub>114</sub>H<sub>202</sub>O<sub>8</sub> M = 1700.82 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 152H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-docosyltetracosyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.11

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.18 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **27.11**  
 110 mg (0.40 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 190 mg (58% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 61 °C

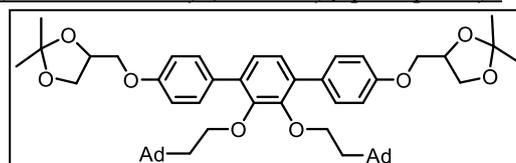
Analytik: C<sub>122</sub>H<sub>218</sub>O<sub>8</sub> M = 1813.03 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 – 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 – 1.04 (m, 168H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(1-adamantylethyl)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.12

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.36 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(1-adamantylethyloxy)benzol **24.17**  
 220 mg (0.80 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**  
 25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)



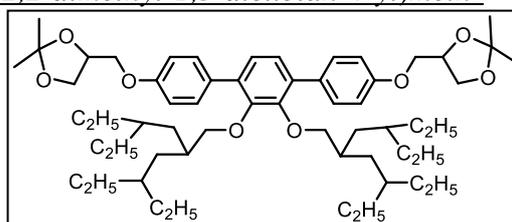
20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)  
 Ausbeute: 270 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 156 °C  
 Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>O<sub>8</sub> M = 847.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.52 – 7.48 (m, 4H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 6.98 – 6.94 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 – 3.79 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 6H, CH), 1.71 – 1.62 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.61 – 1.54 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.53 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.38 (m, 16H, CH<sub>2</sub>).

2',3'-Bis[2-(2-ethylbutyl)-4-ethylhexyloxy]-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 42.13

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-ethyl-2-(2-ethylbutyl)hexyloxybenzol **27.12**  
 200 mg (0.73 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **19.1**



25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 4/1 (v/v)

Ausbeute: 290 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> M = 915.33 g/mol

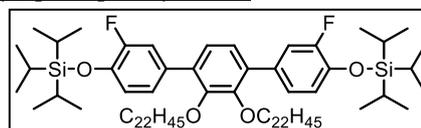
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.51 – 7.46 (m, 4H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.96 – 6.91 (m, 4H, Aryl-H), 4.51 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.16 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.48 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 – 1.00 (m, 22H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.99 – 0.81 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.76 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

24 Synthese der kernfluorierten 2'3'-disubstituierten Acetonide 45.X mit zwei linearen Ketten

2',3'-Didocosyloxy-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl 43.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 150 mg (0.15 mmol) 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol **24.10**  
 110 mg (0.34 mmol) 3-Fluoro-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**



10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 160 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 78 °C

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>140</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1260.13 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.38 – 7.29 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.21 – 7.11 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.11 – 6.99 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.00 – 6.91 (m, 2H, Aryl-*H*), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.16 (m, 82H, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.16 – 1.00 (m, 36H, CHCH<sub>3</sub>), 0.93 – 0.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -132.55 – -132.76 (m, Aryl-*F*).

2',3'-Didocosyloxy-2,2''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 43.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 200 mg (0.20 mmol) 3,6-Diod-1,2-didocosyloxybenzol **24.10**

150 mg (0.45 mmol) 2-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.4**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

40 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

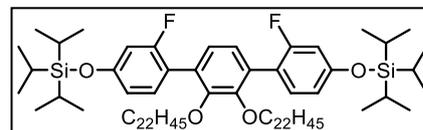
Ausbeute: 240 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 62 °C

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>140</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1260.13 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.20 – 7.09 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.07 – 7.02 (m, 2H, Aryl-*H*), 6.75 – 6.54 (m, 4H, Aryl-*H*), 3.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.20 (m, 82H, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.20 – 1.03 (m, 36H, CHCH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -112.63 – -112.76 (m, Aryl-*F*).



2',3'-Didocosyloxy-3,3''5,5''-tetrafluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl 43.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 200 mg (0.20 mmol) 3,6-Diod-1,2-didocosyloxybenzol **24.10**

150 mg (0.45 mmol) 3,5-Difluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.5**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

40 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

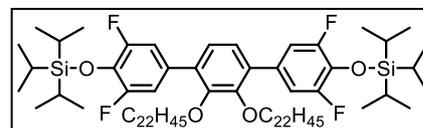
Ausbeute: 200 mg (85% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 98 °C

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>138</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1296.11 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 – 7.15 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.06 (s, 2H, Aryl-*H*), 3.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.64 – 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 – 1.14 (m, 82H, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 36H, CHCH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -136.34 – -136.45 (m, Aryl-*F*).



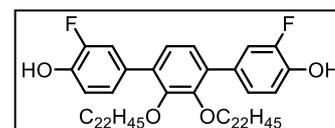
2',3'-Didocosyloxy-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol 44.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 160 mg (0.13 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **43.1**

15 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid

50 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 60 mg (50% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 82 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>100</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 947.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.23 (s, 2H, Aryl-H), 7.07 (s, 2H, Aryl-H), 7.07 – 6.99 (m, 2H, Aryl-H), 5.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.9 Hz, 2H, OCH), 3.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36 – 1.10 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -141.74 – -141.90 (m, Aryl-F).

### 2',3'-Didocosyloxy-2,2''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol 44.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 240 mg (0.19 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-2,2''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **43.2**

15 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid

50 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

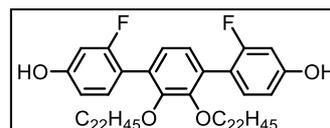
Ausbeute: 150 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 75 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>100</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 947.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 – 7.10 (m, 2H, Aryl-H), 7.03 (s, 2H, Aryl-H), 6.75 – 6.49 (m, 4H, Aryl-H), 3.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.70 – 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 – 1.09 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -111.99 – -112.18 (m, Aryl-F).



### 2',3'-Didocosyloxy-3,3'',5,5''-tetrafluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol 44.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 200 mg (0.15 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-3,3'',5,5''-tetrafluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl **43.3**

15 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid

50 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

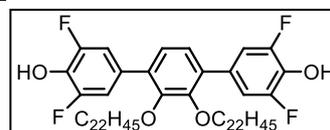
Ausbeute: 120 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 95 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>98</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub> M = 983.43 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.21 – 7.15 (m, 4H, Aryl-H), 7.06 (s, 2H, Aryl-H), 5.18 (s, 2H, OH), 3.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 – 1.14 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -136.31 – -136.46 (m, Aryl-F).



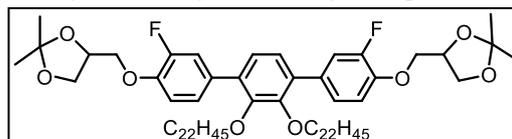
### 2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl 45.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 60 mg (0.06 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **44.1**

40 mg (0.14 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

90 mg (0.60 mmol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
 50 mL *N,N*-Dimethylformamid  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 60 mg (80% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 58 °C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>120</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1175.74 g/mol

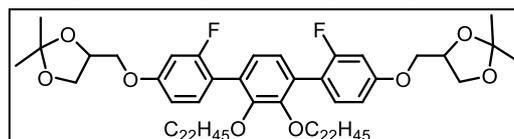
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.07 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.05 – 6.98 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.60 – 4.47 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 3.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.12 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -134.48 – -134.60 (m, Aryl-*F*).

2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,2''-difluor-*p*-terphenyl 45.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 150 mg (0.16 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-2,2''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **44.2**



100 mg (0.35 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

220 mg (1.60 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (80% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>120</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1175.74 g/mol

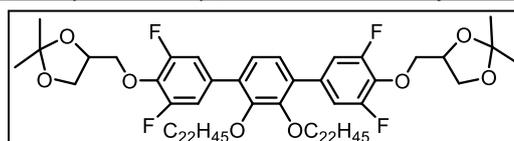
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.22 – 7.10 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.03 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.75 – 6.49 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.60 – 4.47 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 3.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.12 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -134.48 – -134.60 (m, Aryl-*F*).

2',3'-Didocosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3'',5,5''-tetrafluor-*p*-terphenyl 45.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 120 mg (0.12 mmol) 2',3'-Didocosyloxy-3,3'',5,5''-tetrafluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **44.3**



80 mg (0.27 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

170 mg (1.20 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 140 mg (90% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48 °C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>118</sub>F<sub>4</sub>O<sub>8</sub> M = 1211.72 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.21 – 7.15 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.06 (s, 2H, Aryl-*H*), 4.60 – 4.47 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 3.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.12 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

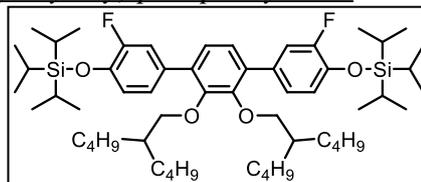
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = -128.74 – -128.82 (m, Aryl-*F*).

### 25 Darstellung der kernfluorierten 2,3`-substituierten Acetonide 48.X mit zwei verzweigten Ketten

#### 2,3`-Bis-(2-butylhexyloxy)-3,3`-difluor-4,4`-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl 46.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.47 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol **26.2**  
 330 mg (1.03 mmol) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**  
 30 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 180 mg (53% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>92</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 923.50 g/mol

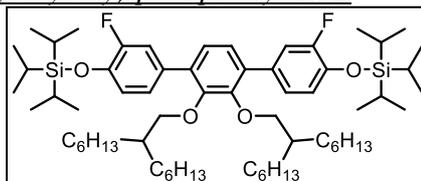
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 34H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 – 0.80 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -132.76 – -132.87 (m, Aryl-F).

#### 2,3`-Bis-(2-hexyloctyloxy)-3,3`-difluor-4,4`-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl 46.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **26.3**  
 230 mg (0.73 mmol) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**  
 20 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 200 mg (46% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>108</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1035.71 g/mol

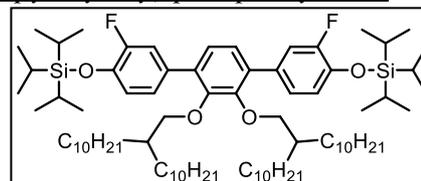
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-H), 7.19 – 7.13 (m, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.16 (m, 48H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 – 0.80 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -132.67 – -132.80 (m, Aryl-F).

#### 2,3`-Bis-(2-decyldodecyloxy)-3,3`-difluor-4,4`-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl 46.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.26 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **26.5**  
 180 mg (0.56 mmol) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**  
 15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 40 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 310 mg (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>140</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1260.13 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Aryl-H), 3.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.37 – 1.18 (m, 80H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 – 0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ -132.65 – -132.73 (m, Aryl-F).

2',3'-Bis-(2-dodecyltetradecyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl

**46.4**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.46 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **26.6**

320 mg (1.01 mmol) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**

30 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

40 mL Tetrahydrofuran

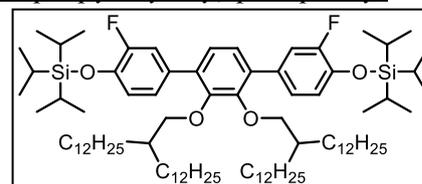
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 400 mg (64% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>156</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1372.35 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.21 – 7.11 (m, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 3.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 96H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 – 0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -132.62 – -132.76 (m, Aryl-F).



2',3'-Bis-(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl

**46.5**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 500 mg (0.38 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **26.8**

270 mg (0.84 mmol) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure **19.3**

20 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

40 mL Tetrahydrofuran

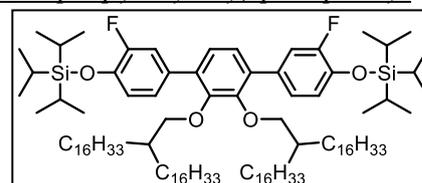
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 440 mg (73% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>104</sub>H<sub>188</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> M = 1596.77 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.21 – 7.11 (m, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 6.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 3.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 128H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 – 0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

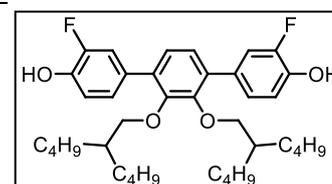
**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -132.62 – -132.76 (m, Aryl-F).



2',3'-Bis-(2-butylhexyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl-4,4''-diol **47.1**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 200 mg (0.25 mmol) 2',3'-Bis-(2-butylhexyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl **46.1**



100 mg (0.29 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
 30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 120 mg (90% d. Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 610.81 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.24 – 7.18 (m, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 7.03 – 7.00 (m, 2H, Aryl-H), 5.13 (s, 2H, OH), 3.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.62 – 1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.33 – 1.07 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).  
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -141.98 (t, J = 10.5 Hz, Aryl-F).

2',3'-Bis-(2-hexyloxyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl-4,4''-diol 47.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 180 mg (0.17 mmol) 2',3'-Bis-(2-hexyloxyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl **46.2**

20 mg (0.07 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
 30 mL Tetrahydrofuran

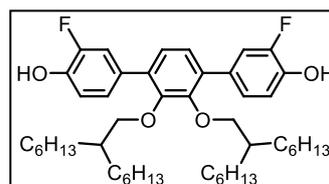
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 120 mg (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>68</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 723.03 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, Aryl-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, Aryl-H), 7.07 – 6.96 (m, 4H, Aryl-H), 5.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.2 Hz, 2H, OH), 3.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.41 – 1.06 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -141.91 – -142.04 (m, Aryl-F).



2',3'-Bis-(2-decyldodecyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl-4,4''-diol 47.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 310 mg (0.25 mmol) 2',3'-Bis-(2-decyldodecyl-oxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl **46.3**

1 mL Tetrabutylammoniumfluorid  
 (0.1 M in THF)

50 mL Tetrahydrofuran

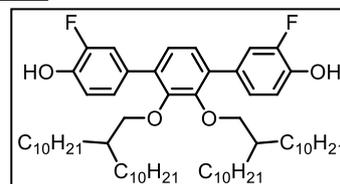
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 170 mg (72% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>100</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 947.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.24 – 7.19 (m, 2H, Aryl-H), 7.05 (s, 2H, Aryl-H), 7.04 – 7.00 (m, 2H, Aryl-H), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.35 – 1.07 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -140.23 – -142.06 (m, Aryl-F).

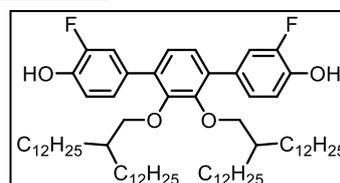


2',3'-Bis-(2-dodecylhexadecyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl-4,4''-diol 47.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 400 mg (0.29 mmol) 2',3'-Bis-(2-dodecyltetra-decyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl **46.4**

30 mg (0.12 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid



50 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 240 mg (78% d. Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 42 °C

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>116</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 1059.66 g/mol

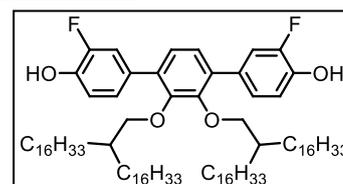
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-H), 7.08 – 6.98 (m, 4H, Aryl-H), 5.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.7 Hz, 2H, OH), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.03 (m, 90H, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -141.90 – -142.05 (m, Aryl-F).

### 2',3'-Bis-(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-difluor-p-terphenyl-4,4''-diol 47.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 440 mg (0.28 mmol) 2',3'-Bis-(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-p-terphenyl 46.5  
 30 mg (0.11 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid  
 30 mL Tetrahydrofuran



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (78% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>86</sub>H<sub>148</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = 1284.09 g/mol

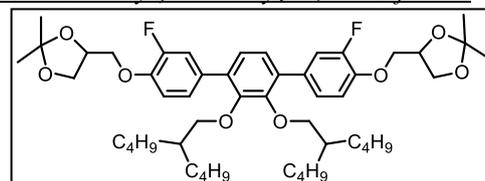
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Aryl-H), 7.08 – 6.98 (m, 4H, Aryl-H), 5.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.7 Hz, 2H, OH), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.03 (m, 126H, CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ / ppm = -141.90 – -142.05 (m, Aryl-F).

### 2',3'-Bis(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-p-terphenyl 48.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6.

Ansatz: 120 mg (0.20 mmol) 2',3'-Bis-(2-butylhexyloxy)-3,3''-difluor-4,4''-p-terphenyl-4,4''-diol 47.1



130 mg (0.44 mmol) 1,2-O-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol 17

300 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL N,N-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (95% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 839.10 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-H), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aryl-H), 7.04 (s, 2H, Aryl-H), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-H), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH), 4.12 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.06 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -134.57 (m, Aryl-F).

2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl 48.2

Die Darstellung erfolgte nach AVV 6

Ansatz: 120 mg (0.16 mmol) 2',3'-Bis-(2-hexyloctyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **47.2**

100 mg (0.35 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

220 mg (1.60 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

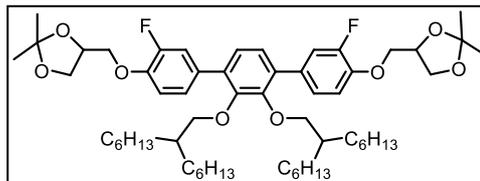
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 120 mg (79% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>88</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 951.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.04 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH), 4.12 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.06 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -134.57 (m, Aryl-*F*).



2',3'-Bis(2-decyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl 48.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6

Ansatz: 250 mg (0.26 mmol) 2',3'-Bis-(2-decyldodecyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **47.3**

170 mg (0.58 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

380 mg (2.64 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

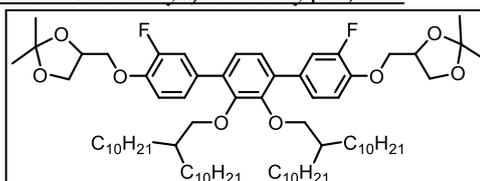
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 180 mg (60% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>120</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1175.74 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.04 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH), 4.12 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.06 (m, 70H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -134.57 (m, Aryl-*F*).



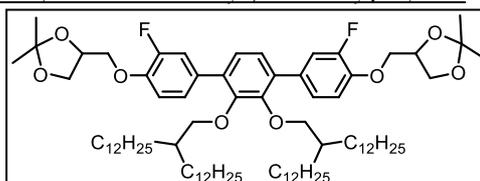
2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl 48.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6

Ansatz: 240 mg (0.23 mmol) 2',3'-Bis-(2-dodecyltetradecyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **47.4**

150 mg (0.51 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

320 mg (2.30 mmol) Kaliumcarbonat



10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid  
50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 250 mg (84% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>136</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1287.95 g/mol

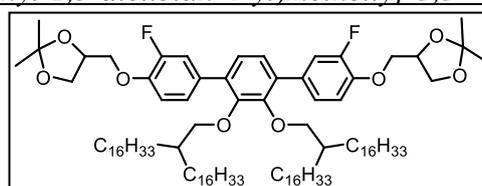
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.04 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH), 4.12 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.06 (m, 86H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -134.57 (m, Aryl-*F*).

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl 48.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 6

Ansatz: 220 mg (0.17 mmol) 2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl-4,4''-diol **47.5**



110 mg (0.37 mmol) 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylpropan-1,2-diol **17**

240 mg (1.70 mmol) Kaliumcarbonat

10 mg (0.03 mmol) Tetrabutylammoniumiodid

50 mL *N,N*-Dimethylformamid

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 170 mg (84% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>168</sub>F<sub>2</sub>O<sub>8</sub> M = 1512.37 g/mol

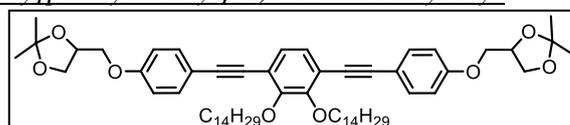
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Aryl-*H*), 7.25 – 7.21 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.04 (s, 2H, Aryl-*H*), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.56 – 4.46 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH), 4.12 – 4.09 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 – 1.06 (m, 118H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -134.57 (m, Aryl-*F*).

26 Darstellung der 2,3-disubstituierten 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-basierten Acetonide 49.X mit zwei linearen Ketten

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-ditetradecyloxybenzol 49.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 550 mg (0.73 mmol) 3,6-Diiod-1,2-ditetradecyloxybenzol **24.6**

380 mg (1.60 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**

50 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0)

10 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)iodid

50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

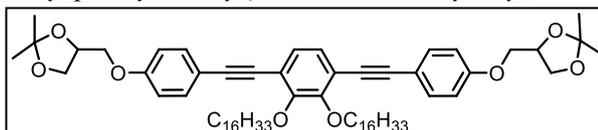
Ausbeute: 300 mg (43% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub> M = 963.37 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 – 7.43 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.15 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.86 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 – 3.94 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-dihexadecyloxybenzol **49.2**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



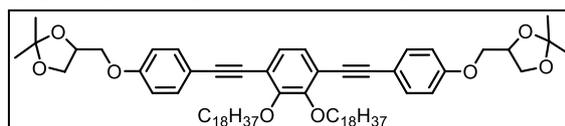
Ansatz: 450 mg (0.56 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dihexadecyloxybenzol **24.7**  
 290 mg (1.23 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen **33**  
 35 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 10 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 320 mg (57% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 61 °C  
 Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> M = 1019.48 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 – 7.44 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.15 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.91 – 6.86 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.59 – 1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-dioctadecyloxybenzol **49.3**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



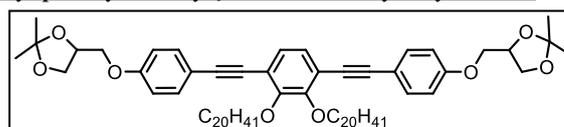
Ansatz: 490 mg (0.55 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dioctadecyloxybenzol **24.8**  
 280 mg (1.21 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen **33**  
 35 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 10 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 300 mg (51% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 65 °C  
 Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub> M = 1075.59 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 – 7.43 (m, 4H, Aryl-*H*), 7.15 (s, 2H, Aryl-*H*), 6.92 – 6.86 (m, 4H, Aryl-*H*), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 – 3.94 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethinyl}-2,3-dieicosyloxybenzol49.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



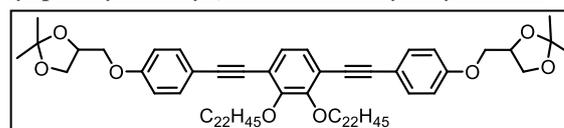
Ansatz: 210 mg (0.23 mmol) 3,6-Diiod-1,2-dieicosyloxybenzol **24.9**  
 120 mg (0.50 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-  
 acetylen **33**  
 15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 180 mg (69% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 63 °C  
 Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub> M = 1131.69 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, Aryl-H), 7.15 (s, 2H, Aryl-H), 6.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, Aryl-H), 4.53 – 4.44 (m, 2H, OCH), 4.22 – 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (s, 64H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethinyl}-2,3-didocoseyloxybenzol48.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 150 mg (0.15 mmol) 3,6-Diiod-1,2-didocoseyloxybenzol **24.10**  
 80 mg (0.33 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-  
 acetylen **33**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

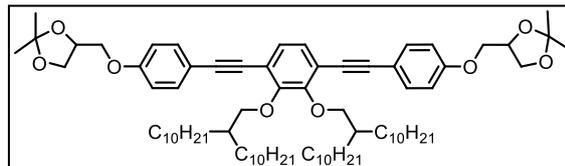
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>  
 Ausbeute: 100 mg (71% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 62 °C  
 Analytik: C<sub>78</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1187.80 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.41 (m, 4H, Aryl-H), 7.15 (s, 2H, Aryl-H), 6.92 – 6.83 (m, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.42 (m, 2H, OCH), 4.24 – 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 – 3.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.18 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

## 27 Darstellung der 2,3-disubstituierten 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-basierten Acetonide 50.X mit zwei verzweigten Ketten

### 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol 50.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 200 mg (0.20 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **27.5**  
 105 mg (0.45 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen **33**  
 15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

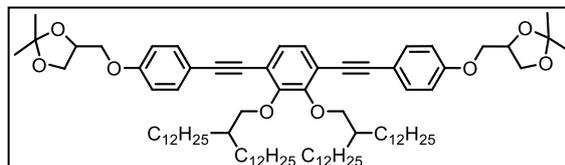
Ausbeute: 150 mg (64% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>78</sub>H<sub>122</sub>O<sub>8</sub> M = 1187.80 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 – 4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol 50.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **27.6**  
 120 mg (0.50 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen **33**

20 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

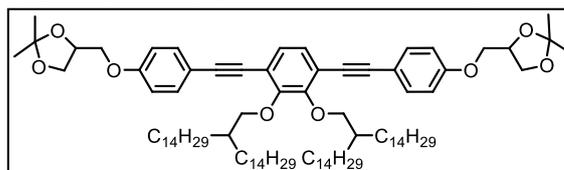
Ausbeute: 210 mg (70% d. Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>86</sub>H<sub>138</sub>O<sub>8</sub> M = 1300.01 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.16 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 50.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 250 mg (0.21 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-benzol **27.7**  
 120 mg (0.46 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

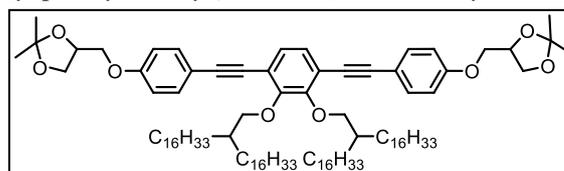
Ausbeute: 200 mg (67% d. Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>154</sub>O<sub>8</sub> M = 1412.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.41 (m, 2H, OCH), 4.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.63 – 1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.13 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 50.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 250 mg (0.19 mmol) 3,6-Diod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **27.8**  
 100 mg (0.42 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**  
 20 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 170 mg (60% d. Th.), gelblicher Feststoff

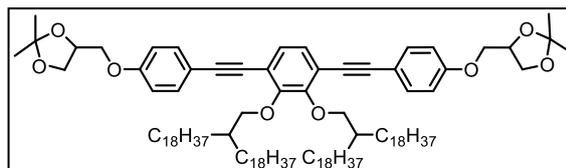
Fp: 70 °C

Analytik: C<sub>102</sub>H<sub>170</sub>O<sub>8</sub> M = 1524.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.16 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol 50.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 500 mg (0.35 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **27.9**  
 190 mg (0.77 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-  
 acetylen **33**  
 25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

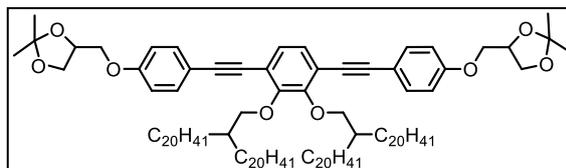
Ausbeute: 450 mg (79% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>110</sub>H<sub>186</sub>O<sub>8</sub> M = 1636.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.16 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyl-  
 oxy)benzol 50.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 350 mg (0.23 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **27.10**  
 120 mg (0.50 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-  
 acetylen **33**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 390 mg (95% d. Th.), gelblicher Feststoff

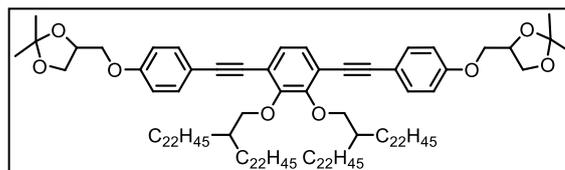
Fp: 50 °C

Analytik: C<sub>118</sub>H<sub>202</sub>O<sub>8</sub> M = 1748.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.48 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.90 – 6.84 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 – 4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.66 – 1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 – 1.16 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyl-tetracosyloxy)benzol 50.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 300 mg (0.18 mmol) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **27.11**  
 100 mg (0.40 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**  
 10 mg (0.01 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (65% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 64 °C

Analytik: C<sub>126</sub>H<sub>218</sub>O<sub>8</sub> M = 1861.07 g/mol

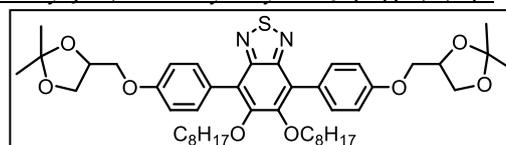
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.49 – 7.42 (m, 4H, Aryl-H), 7.14 (s, 2H, Aryl-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Aryl-H), 4.48 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 – 4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 – 3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.16 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

28 Synthese der 5,6-disubstituierten Benzo[c][2,1,3]thiadiazol-basierten Acetonide 51.X

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol 51.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 450 mg (0.70 mmol) 4,7-Diiod-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.1**



390 mg (1.54 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**  
 50 mg (0.04 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 320 mg (63% d. Th.), farbloses Öl

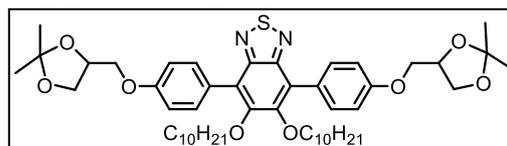
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 805.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol 51.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.36 mmol) 4,7-Diiod-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol



**31.2**

200 mg (0.79 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

30 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 240 mg (78% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 73 °C

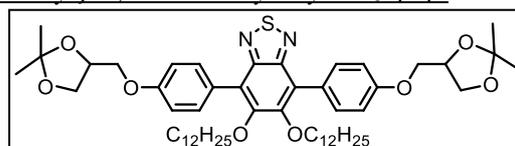
Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 861.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 51.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.40 mmol) 4,7-Diiod-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **31.3**



230 mg (0.79 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 200 mg (55% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 86 °C

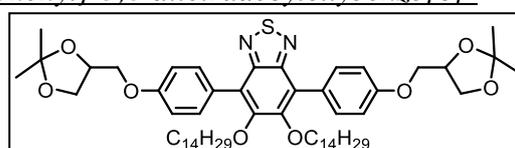
Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 917.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 51.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.37 mmol) 4,7-Diiod-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **31.4**



210 mg (0.81 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**  
 25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/EtOAc = 9/1 (v/v)  
 Ausbeute: 330 mg (92% d. Th.), gelblicher Feststoff  
 Fp: 90 °C

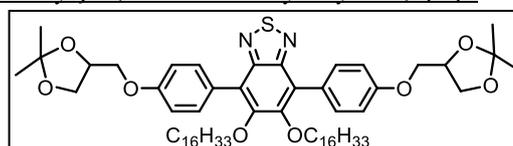
Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 973.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dihexadecyloxybenzo[c]-[2,1,3]thiadiazol **51.5**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 300 mg (0.35 mmol) 4,7-Diod-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **31.5**



200 mg (0.76 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

25 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 250 mg (69% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 95 °C

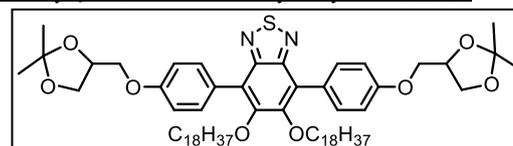
Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 1029.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dioctadecyloxybenzo[c]-[2,1,3]thiadiazol **51.6**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 200 mg (0.22 mmol) 4,7-Diod-5,6-dioctadecyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **31.6**



125 mg (0.48 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure **19.1**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  
 20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung  
 30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 180 mg (75% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 101 °C

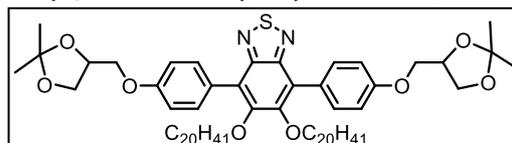
Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 1085.61 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl}-5,6-dieicosyloxybenzo[c]-[2,1,3]thiadiazol 51.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV 14.

Ansatz: 250 mg (0.25 mmol) 4,7-Diidod-5,6-dieicosyloxybenzo[c][2,1,3]-thiadiazol **31.7**



150 mg (0.55 mmol) 4-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)-phenylboronsäure **19.1**

15 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)

20 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung

30 mL Tetrahydrofuran

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 180 mg (63% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 105 °C

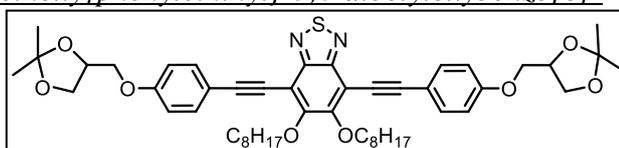
Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 1141.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.69 – 7.64 (m, 4H, Aryl-H), 7.09 – 7.03 (m, 4H, Aryl-H), 4.53 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 – 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 – 1.11 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

29 Synthese der 5,6-disubstituierten 1,4-Bis(phenylethynyl)benzo[c][2,1,3]thiadiazol-basierten Acetonide 52.X

4,7-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-5,6-dioctyloxybenzo[c]-[1,2,5]thiadiazol 52.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 450 mg (0.70 mmol) 4,7-Diidod-5,6-dioctyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.1**

360 mg (1.54 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**

40 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)

10 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)iodid

50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 500 mg (84% d. Th.), gelbliches Öl

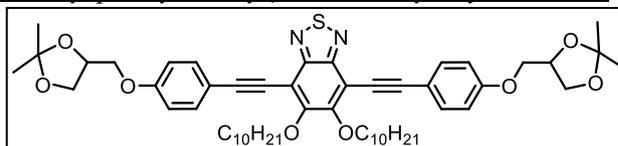
Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 853.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.61 – 7.56 (m, 4H, Aryl-H), 6.96 – 6.90 (m, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6,

$^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.6$ ,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 52.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 200 mg (0.29 mmol) 4,7-Diod-5,6-didecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.2**  
 150 mg (0.64 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**  
 20 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)  
 5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid  
 50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

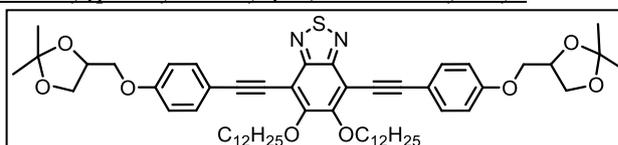
Ausbeute: 150 mg (57% d. Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 909.22 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.61 – 7.56 (m, 4H, Aryl-H), 6.96 – 6.90 (m, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.36 (t,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.6$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.6$ ,  $^3J_{H,H} = 5.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 52.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 300 mg (0.40 mmol) 4,7-Diod-5,6-didodecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.3**

210 mg (0.69 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**

25 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin palladium(0)

5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid

50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 310 mg (80% d. Th.), gelblicher Feststoff

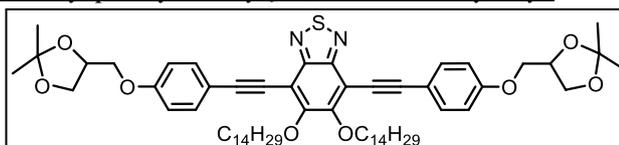
Fp: 87 °C

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 965.33 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.59 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 4H, Aryl-H), 6.93 (d,  $^3J_{H,H} = 8.6$  Hz, 4H, Aryl-H), 4.54 – 4.43 (m, 2H, OCH), 4.36 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 – 4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.62 – 1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 – 1.19 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 52.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 300 mg (0.37 mmol) 4,7-Diiod-5,6-ditetradecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.4**

290 mg (0.81 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**

25 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0)

5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid

50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 2/1 (v/v)

Ausbeute: 100 mg (30% d. Th.), gelblicher Feststoff

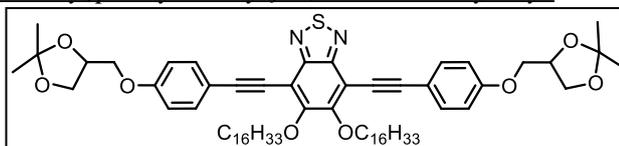
Fp: 65 °C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 1021.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-*H*), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.54 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.80 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,7-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol 52.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.



Ansatz: 300 mg (0.40 mmol) 4,7-Diiod-5,6-dihexadecyloxybenzo[c][2,1,3]thiadiazol **31.5**

180 mg (0.76 mmol) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-acetylen **33**

25 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0)

5 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid

50 mL Triethylamin (abs.)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 2/1 (v/v)

Ausbeute: 150 mg (40% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 107 °C

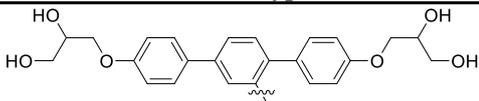
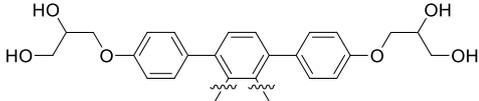
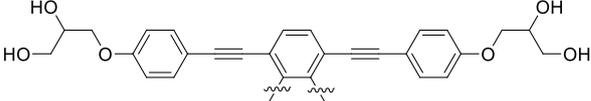
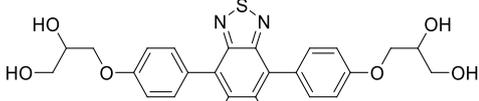
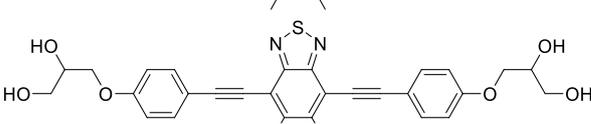
Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S M = 1077.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ / ppm = 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Aryl-*H*), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, Aryl-*H*), 4.54 – 4.45 (m, 2H, OCH), 4.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 – 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 – 1.19 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.80 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

**An-2 Zusätzliche Tabellen****Tabelle A.1:** Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI.

Atomgruppe	Volumeninkrement in Å <sup>3</sup>
-H	6.9
-C≡	15.3
>C<	11.0
-CH<	17.9
-CH <sub>2</sub> -	24.8
-CH <sub>3</sub>	31.7
-O-	9.2
Benzol(nur C-Atome)	75.2
-F	12.8
-CF <sub>2</sub> -	36.6
-CF <sub>3</sub>	49.4
-N=	12.8
S	23.8

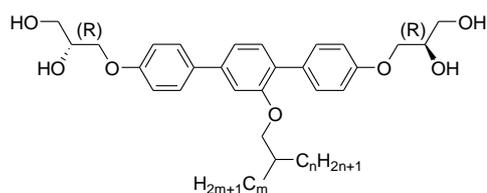
**Volumen der molekularen Bestandteile****Tabelle A.2:** Molekülvolumina der verwendeten rigiden Gerüste.

Gerüsttyp	Volumen/nm <sup>3</sup>
	0.52
	0.51
	0.57
	0.56
	0.62

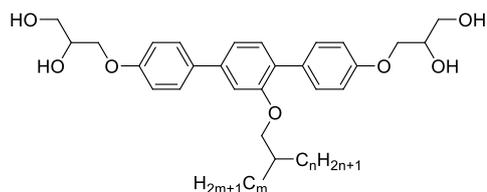
**Tabelle A.3:** Molekülvolumina der verwendeten lateralen Ketten.

OC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	V/nm <sup>3</sup>	OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> )	V/nm <sup>3</sup>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C <sub>m</sub> F <sub>2m+1</sub>	V/nm <sup>3</sup>
m = 6	0.16	m = 2	0.16	n = 4, m = 4	0.32
m = 8	0.21	m = 4	0.26	n = 4, m = 6	0.39
m = 10	0.26	m = 6	0.36	n = 6, m = 4	0.37
m = 12	0.31	m = 8	0.46	n = 6, m = 10	0.59
m = 14	0.36	m = 10	0.56		
m = 16	0.41	m = 12	0.66	<b>OCH<sub>2</sub>CH((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>)<sub>2</sub></b>	
m = 18	0.46	m = 14	0.76	m = 4	0.57
m = 20	0.51	m = 16	0.86	m = 6	0.72
m = 22	0.56	m = 18	0.96	m = 8	0.86
		m = 20	1.06		
		m = 22	1.16		

## XRD-Daten der Zielverbindungen

Tabelle A.4: XRD-Daten der Bolapolyphile **Am\***.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{cal.}$ (Å)	$d_{obs.} - d_{calc}$	$a, b$ (T/°C)
A10*	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm	(11)	5.776	5.776	0.00	$a_{rec} = 15.48$ nm $b_{rec} = 6.23$ nm (120 °C)
		(13)	3.973	3.973	0.00	
		(22)	2.871	2.853	0.02	
		(08)	1.949	1.956	0.01	
		(19)	1.727	1.792	0.07	
A12*	Col <sub>rec,z</sub> /c2mm	(11)	5.779	5.779	0.00	$a_{rec} = 15.57$ nm $b_{rec} = 6.22$ nm (85 °C)
		(13)	3.986	3.986	0.00	
		(22)	2.864	2.890	0.03	
		(06)	2.645	2.595	0.05	
		(24)	2.469	2.431	0.04	
A12*	Cub/1a3d	(08)	1.983	1.946	0.04	$a_{cub} = 7.57$ nm (130 °C)
		(19)	1.723	1.667	0.06	
		(211)	3.090	3.090	0.00	
		(220)	2.718	2.676	0.04	
A14*	Cub/1a3d	(321)	2.049	2.022	0.03	$a_{cub} = 7.60$ nm (140 °C)
		(400)	1.915	1.892	0.02	
		(211)	3.103	3.103	0.00	
		(220)	2.713	2.742	0.03	
A14*	Lam/p2mm	(321)	2.060	2.090	0.03	$a_{cub} = 7.60$ nm (140 °C)
		(400)	1.911	1.919	0.01	
		(420)	1.714	1.706	0.01	
		(01)	2.915	2.915	0.00	
A16*	Lam/p2mm	(10)	2.051	2.051	0.00	$a_{rec} = 2.05$ nm $b_{rec} = 2.92$ nm (80 °C)
		(11)	1.461	1.461	0.00	
		(211)	3.083	3.083	0.00	
		(220)	2.684	2.670	0.01	
A16*	Cub/1a3d	(321)	2.030	2.018	0.01	$a_{cub} = 7.55$ nm (140 °C)
		(420)	1.693	1.689	0.00	
		(01)	3.028	3.028	0.00	
		(10)	2.071	2.071	0.00	
A16*	Lam/p2mm	(02)	1.529	1.515	0.01	$a_{rec} = 2.07$ nm $b_{rec} = 3.03$ nm (80 °C)
		(20)	1.101	1.035	0.06	
		(01)	3.236	3.236	0.00	
		(10)	2.080	2.080	0.00	
A18*	Lam/p2mm	(02)	1.614	1.620	0.01	$a_{rec} = 2.08$ nm $b_{rec} = 3.24$ nm (75 °C)
		(111)	3.656	3.656	0.00	
		(220)	2.263	2.239	0.02	
		(311)	1.901	1.909	0.01	
A18*	Cub/Fd3m	(222)	1.837	1.828	0.01	$a_{cub} = 6.33$ nm (100 °C)
		(111)	3.752	3.752	0.00	
		(220)	2.300	2.298	0.00	
		(222)	1.859	1.876	0.02	
A20*	Cub/Fd3m	(111)	3.664	3.664	0.00	$a_{cub} = 6.50$ nm (60 °C)
		(220)	2.296	2.244	0.05	
		(311)	1.928	1.913	0.02	
A22*	Cub/Fd3m	(111)	3.664	3.664	0.00	$a_{cub} = 6.35$ nm (60 °C)
		(220)	2.296	2.244	0.05	
		(311)	1.928	1.913	0.02	

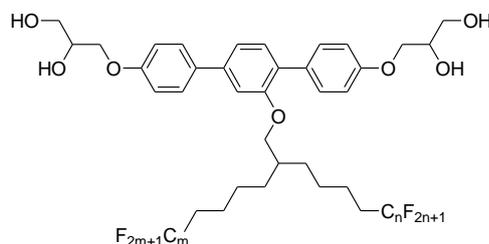
Tabelle A.5: XRD-Daten der Bolapolyphile **Bm/n**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{cal.}$ (Å)	$d_{obs.} - d_{calc}$	$a, b$ (T/°C)
B4/26	Cub/Fd3m	(111)	3.699	3.699	0.00	$a_{cub} = 6.40$ nm (140 °C)
		(220)	2.276	2.265	0.01	
		(311)	1.933	1.932	0.00	
		(222)	1.862	1.850	0.01	

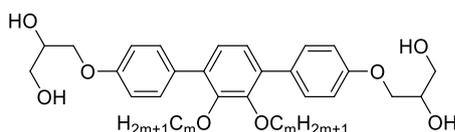
<b>B4/26</b>	Lam/ $p2mm$	(01)	3.652	3.652	0.00	$a_{rec} = 2.11 \text{ nm}$ $b_{rec} = 3.65 \text{ nm}$ (100 °C)
		(10)	2.110	2.110	0.00	
		(11)	1.834	1.827	0.01	
		(12)	1.387	1.381	0.01	
<b>B4/10</b>	Col/ $p4mm$	(10)	2.612	2.612	0.00	$a_{squ} = 2.61 \text{ nm}$
		(11)	1.849	1.847	0.00	
		(20)	1.314	1.306	0.01	
<b>B10/14</b>	Cub/ $1a3d$	(211)	3.17	3.17	0.00	$a_{cub} = 7.77 \text{ nm}$ (120 °C)
		(220)	2.75	2.75	0.00	
		(321)	2.08	2.08	0.00	
		(400)	1.94	1.94	0.00	
		(420)	1.74	1.74	0.00	
<b>B10/14</b>	Rho/ $R3m$	(110)	5.33	5.33	0.00	$a = 10.66 \text{ nm}$ $b = 7.79 \text{ nm}$ (106 °C)
		(102)	3.59	3.59	0.00	
		(211)	3.18	3.18	0.00	
		(300)	3.08	3.08	0.00	
		(202)	2.98	2.98	0.00	
		(220)	2.66	2.67	0.00	
<b>B10/14</b>	Col <sub>rec.g</sub> / $p2gg$	(33)	4.444	4.500	0.05	$a_{rec} = 19.92 \text{ nm}$ $b_{rec} = 18.39 \text{ nm}$ (80 °C)
		(15)	3.576	3.620	0.05	
		(61)	3.217	3.270	0.05	
		(16)	3.007	3.030	0.02	
		(55)	2.741	2.700	0.04	
		(2 10)	1.797	1.810	0.02	
<b>B6/10</b>	Col <sub>rec</sub> / $p2gg$	(11)	4.602	4.602	0.00	$a_{rec} = 6.78 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.27 \text{ nm}$ (100 °C)
		(02)	3.389	3.389	0.00	
		(20)	3.130	3.135	0.01	
		(12)	2.985	2.982	0.00	
		(21)	2.857	2.846	0.00	
		(13)	2.138	2.126	0.01	
		(31)	2.011	1.997	0.01	
		(23)	1.833	1.833	0.00	
<b>B8/10</b>	Col <sub>rec.z</sub> / $c2mm$	(14)	1.641	1.636	0.01	$a_{rec} = 15.48 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.23 \text{ nm}$ (130 °C)
		(11)	5.777	5.777	0.00	
		(13)	3.973	3.973	0.00	
		(22)	2.866	2.889	0.02	
		(24)	2.468	2.426	0.04	
		(26)	1.954	1.987	0.03	
		(35)	1.731	1.724	0.01	
<b>B6/12</b>	Col <sub>rec.z</sub> / $c2mm$	(36)	1.685	1.617	0.07	$a_{rec} = 15.83 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.28 \text{ nm}$ (140 °C)
		(2 0)	7.910	7.920	0.01	
		(1 1)	5.830	5.840	0.01	
		(3 1)	4.040	4.040	0.00	
		(4 0)	3.960	3.960	0.00	
		(0 2)	3.140	3.140	0.00	
		(2 2)	2.920	2.920	0.00	
		(5 1)	2.830	2.830	0.00	
		(6 0)	2.640	2.640	0.00	
		(4 2)	2.460	2.460	0.00	
		(7 1)	2.130	2.130	0.00	
<b>B6/12</b>	Col <sub>rec</sub> / $p2gg$	(11)	4.644	4.644	0.00	$a_{rec} = 6.81 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.35 \text{ nm}$ (140 °C)
		(02)	3.404	3.404	0.00	
		(12)	2.946	3.000	0.05	
		(31)	2.029	2.022	0.01	
		(23)	1.851	1.846	0.01	
		(32)	1.818	1.798	0.02	
		(14)	1.652	1.644	0.01	
		(41)	1.547	1.546	0.00	
		(24)	1.511	1.500	0.01	
		(42)	1.441	1.439	0.00	
<b>B10/12</b>	Col <sub>rec.z</sub> / $c2mm$	(11)	5.803	5.803	0.00	$a_{rec} = 15.56 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.25 \text{ nm}$ (100 °C)
		(13)	3.993	3.993	0.00	
		(04)	3.953	3.891	0.06	
		(14)	3.225	3.304	0.08	
		(22)	2.876	2.902	0.03	
		(23)	2.671	2.678	0.01	
		(24)	2.464	2.431	0.03	
<b>B6/16</b>	Col <sub>hex</sub> / $p6mm$	(10)	3.645	3.645	0.00	$a_{hex} = 4.21 \text{ nm}$ (120 °C)
		(11)	2.122	2.104	0.02	
		(20)	1.828	1.823	0.01	
		(21)	1.380	1.378	0.00	

<b>B8/14</b>	$Col_{rec,g}/p2gg$		4.827			
			4.457			
			3.577			
			3.214			
			3.008			
			2.747			
			2.456			
			1.798			
		1.763				
<b>B4/12</b>	$Col_{squ}/p4gm$	(11)	4.520	4.520	0.00	$a_{squ} = 6.39 \text{ nm}$ (145 °C)
		(20)	3.195	3.195	0.00	
		(21)	2.864	2.859	0.01	
		(31)	2.032	2.022	0.01	
		(32)	1.781	1.773	0.01	
		(41)	1.558	1.551	0.01	
		(33)	1.522	1.507	0.02	
		(42)	1.436	1.430	0.01	
<b>B4/12</b>	$Col_{rec}/p2gg$	(11)	4.571	4.571	0.00	$a_{rec} = 6.29 \text{ nm}$ $b_{rec} = 6.65 \text{ nm}$ (120 °C)
		(02)	3.326	3.326	0.00	
		(20)	3.155	3.145	0.01	
		(12)	2.904	2.940	0.03	
		(23)	1.819	1.812	0.01	
		(14)	1.623	1.608	0.02	
		(41)	1.534	1.531	0.00	
		(42)	1.436	1.422	0.01	
<b>B8/16</b>	$Cub/1a3d$	(211)	3.132	3.132	0.00	$a_{cub} = 7.67 \text{ nm}$ (140 °C)
		(220)	2.740	2.712	0.03	
		(321)	2.071	2.050	0.02	
		(400)	1.917	1.918	0.00	
		(420)	1.731	1.715	0.02	
<b>B8/16</b>	$Lam/p2mm$	(10)	3.659	3.659	0.00	$a_{rec} = 2.13 \text{ nm}$ $b_{rec} = 3.66 \text{ nm}$ (100 °C)
		(11)	2.127	2.127	0.00	
		(20)	1.835	1.839	0.00	
		(21)	1.386	1.387	0.00	
		(211)	3.151	3.151	0.00	
<b>B10/16</b>	$Cub/1a3d$	(220)	2.758	2.729	0.03	$a_{cub} = 7.72 \text{ nm}$ (120 °C)
		(321)	2.069	2.063	0.01	
		(400)	1.939	1.930	0.01	
		(420)	1.735	1.726	0.01	
		(01)	3.669	3.669	0.00	
<b>B10/16</b>	$Lam/p2mm$	(10)	2.133	2.133	0.00	$a_{rec} = 2.13 \text{ nm}$ $b_{rec} = 3.67 \text{ nm}$ (80 °C)
		(11)	1.840	1.844	0.00	
		(12)	1.391	1.391	0.00	
		(01)	3.663	3.663	0.00	
<b>B6/24</b>	$Lam/p2mm$	(10)	2.183	2.183	0.00	$a_{rec} = 2.18 \text{ nm}$ $b_{rec} = 3.66 \text{ nm}$ (100 °C)
		(02)	1.835	1.832	0.00	
		(12)	1.394	1.403	0.01	
		(10)	8.46	8.47	0.01	
<b>B4/14</b>	$Col_{hex,g}/p6mm$	(11)	4.89	4.89	0.00	$a_{hex} = 9.78 \text{ nm}$ (60 °C)
		(20)	4.23	4.23	0.00	
		(21)	3.20	3.20	0.00	
		(30)	2.82	2.82	0.00	
		(22)	2.45	2.45	0.00	
		(31)	2.35	2.35	0.00	
		(32)	1.94	1.94	0.00	
		(41)	1.85	1.85	0.00	
		(50)	1.69	1.69	0.00	
		(61)	1.66	1.66	0.00	
		(33)	1.63	1.63	0.00	
		(42)	1.60	1.60	0.00	
		(51)	1.52	1.52	0.00	
		(43)	1.39	1.39	0.00	
		(52)	1.35	1.36	0.01	
		(61)	1.29	1.29	0.00	
		(44)	1.22	1.22	0.00	
		<b>BCit</b>	$M2$		4.974	
	3.823					
	3.473					
	2.824					
<b>B4/4<sub>h</sub></b>	$M6$		2.950			
			2.796			

			1.961			
			1.567			
			1.170			
<b>B4/4<sub>h</sub></b>	<i>M5</i>		3.091			
			2.614			
			2.380			
			1.911			
			1.646			
<b>B4/4<sub>h</sub></b>	<i>M7</i>		1.197			
			3.284			
			2.758			
			2.454			
<b>B4/4<sub>h</sub></b>	<i>M3</i>		1.647			
			3.701			
			3.331			
			3.001			
			2.757			
			2.453			
			2.254			
			1.861			
<b>B2/2<sub>h</sub></b>	<i>Col<sub>squ</sub>/p4mm</i>		1.786			
			1.512			
		(10)	2.523	2.523	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.52 \text{ nm}$ ( $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(11)	1.785	1.784	0.00	
(20)	1.265	1.262	0.00			

Tabelle A.6: XRD-Daten der Bolopolyphile **B4Fm**.

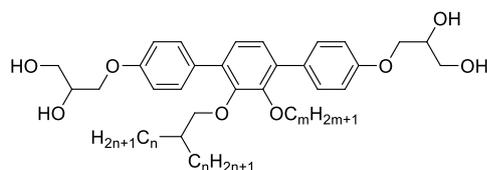
Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{cal.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc}}$	$a, b (T/^\circ\text{C})$
<b>B4F6</b>	<i>Lam/p2</i>	(10)	2.98	2.98	0.00	$a = 2.21 \text{ nm}$ $b = 3.18 \text{ nm}$ $\gamma = 69.55^\circ$ ( $165 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(01)	2.07	2.07	0.00	
		(20)	1.49	1.49	0.00	
		(11)	1.48	1.48	0.00	
<b>B4F6</b>	<i>Cub/1a3d</i>	(211)	3.13	3.13	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.66 \text{ nm}$ ( $190 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(321)	2.05	2.05	0.00	
		(400)	1.92	1.92	0.00	
		(332)	1.64	1.63	0.01	
		(422)	1.57	1.56	0.01	
		(431)	1.50	1.50	0.00	
		(521)	1.40	1.40	0.00	
		(532)	1.24	1.24	0.00	
<b>B4F8</b>	<i>Lam/p2</i>	(611)	1.24	1.25	0.01	$a = 2.22 \text{ nm}$ $b = 3.49 \text{ nm}$ $\gamma = 61.32$ ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(10)	3.31	3.31	0.00	
		(01)	2.11	2.10	0.00	
		(20)	1.66	1.65	0.01	
		(11)	1.56	1.56	0.00	

Tabelle A.7: XRD-Daten der Bolopolyphile **Cm**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{cal.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc}}$	$a, b (T/^\circ\text{C})$
<b>C6</b>	<i>Col<sub>squ</sub>/p4mm</i>	(10)	2.550	2.550	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.55 \text{ nm}$ ( $T = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(11)	1.804	1.803	0.00	
		(20)	1.279	1.275	0.00	
<b>C6</b>	<i>Col<sub>rec</sub>/c2mm</i>	(01)	2.901	2.901	0.00	$a_{\text{rec}} = 2.33 \text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 2.90 \text{ nm}$ ( $T = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ )
		(10)	2.333	2.333	0.00	
		(11)	1.823	1.818	0.01	
		(02)	1.452	1.451	0.00	
<b>C8</b>	<i>Col<sub>squ</sub>/p4mm</i>	(10)	2.570	2.570	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.57 \text{ nm}$

		(11)	1.820	1.817	0.00	$(T = 140\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(20)	1.287	1.285	0.00	
<b>C10</b>	Col <sub>rec</sub> /c2mm	(02)	3.079	3.080	0.00	$a_{\text{rec}} = 15.31\text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 6.16\text{ nm}$ $(T = 130\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(22)	2.853	2.857	0.00	
		(31)	3.892	3.930	0.04	
		(40)	3.828	3.828	0.00	
		(51)	2.735	2.742	0.01	
		(60)	2.562	2.552	0.01	
		(71)	2.051	2.061	0.01	
		(80)	1.923	1.914	0.01	
		(91)	1.645	1.640	0.01	
		(120)	1.287	1.276	0.01	
<b>C12</b>	Col <sub>rec</sub> /c2mm	(11)	5.711	5.711	0.00	$a_{\text{rec}} = 15.51\text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 6.14\text{ nm}$ $(T = 120\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(13)	3.956	3.956	0.00	
		(04)	3.870	3.878	0.01	
		(22)	2.875	2.855	0.02	
		(15)	2.765	2.769	0.00	
		(06)	2.580	2.586	0.01	
		(08)	1.937	1.939	0.00	
		(19)	1.661	1.660	0.00	
<b>C14</b>	Col <sub>hex</sub> /p6mm	(10)	3.593	3.593	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.15\text{ nm}$ $(T = 100\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(20)	1.804	1.797	0.01	
		(21)	1.368	1.358	0.01	
<b>C16</b>	Cub/Ia3d	(211)	3.093	3.093	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.58\text{ nm}$ $(T = 110\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(321)	2.013	2.025	0.01	
		(420)	1.684	1.694	0.01	
		(422)	1.533	1.546	0.01	
<b>C16</b>	Col <sub>hex</sub> /p6mm	(10)	3.596	3.596	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.15\text{ nm}$ $(T = 95\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(20)	1.804	1.798	0.01	
		(21)	1.366	1.359	0.01	
<b>C18</b>	Cub/Ia3d	(211)	3.12	3.12	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.76\text{ nm}$ $(T = 100\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(220)	2.70	2.70	0.00	
		(321)	2.04	2.04	0.00	
		(400)	1.91	1.91	0.00	
		(420)	1.71	1.71	0.00	
		(332)	1.63	1.63	0.00	
		(422)	1.56	1.56	0.00	
		(431)	1.50	1.50	0.00	
(440)	1.35	1.35	0.00			
<b>C18</b>	Lam/p2mm	(10)	3.27	3.27	0.00	$a_{\text{rec}} = 3.27\text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 2.36\text{ nm}$ $(T = 75\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(01)	2.36	2.36	0.00	
		(20)	1.64	1.64	0.00	
<b>C20</b>	Cub/Fd3m	(111)	3.57	3.57	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.18\text{ nm}$ $(T = 110\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(220)	2.24	2.19	0.05	
		(311)	1.88	1.86	0.02	
		(222)	1.80	1.79	0.02	
		(400)	1.54	1.55	0.01	
<b>C22</b>	Cub/Fd3m	(111)	3.63	3.63	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.29\text{ nm}$
		(220)	2.19	2.22	0.03	
		(400)	1.61	1.58	0.03	
		(440)	1.10	1.11	0.01	
<b>C24</b>	Cub/Fd3m	(111)	3.59	3.59	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.21\text{ nm}$
		(220)	2.21	2.20	0.01	
		(311)	1.88	1.87	0.01	
		(222)	1.80	1.79	0.01	
<b>C26</b>	Cub/Fd3m	(111)	3.594	3.594	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.22\text{ nm}$
		(220)	2.208	2.201	0.01	
		(222)	1.802	1.797	0.01	
<b>CCit</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	(10)	2.527	2.530	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.53\text{ nm}$ $(120\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(11)	1.790	1.789	0.00	
		(20)	1.267	1.265	0.00	
<b>C4F6</b>	Lam/c2mm	(20)	2.77	2.77	0.00	$a = 2.18\text{ nm}$ $b = 5.54\text{ nm}$ $(155\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(11)	2.03	2.03	0.00	
		(31)	1.41	1.41	0.00	
		(40)	1.38	1.38	0.00	
<b>C4F6</b>	Cub/Ia3d	(211)	3.06	3.06	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.49\text{ nm}$ $(175\text{ }^{\circ}\text{C})$
		(220)	2.65	2.65	0.00	
		(321)	2.00	2.00	0.00	
		(400)	1.88	1.88	0.00	
		(420)	1.67	1.67	0.00	
		(332)	1.60	1.60	0.00	

<b>C6F4</b>	Col <sub>rec.z/c2mm</sub>	(20)	7.86	7.86	0.00	$a = 15.72 \text{ nm}$ $b = 6.20 \text{ nm}$ (135 °C)
		(11)	5.77	5.77	0.00	
		(02)	3.10	3.10	0.00	
		(22)	2.89	2.88	0.01	
		(51)	2.81	2.80	0.01	
		(60)	2.62	2.62	0.00	
		(42)	2.44	2.43	0.01	
		(62)	2.00	2.00	0.00	
		(80)	1.97	1.96	0.01	
		(33)	1.92	1.92	0.00	
		(53)	1.73	1.73	0.00	
		(91)	1.68	1.68	0.00	
		(24)	1.52	1.52	0.00	
		(73)	1.52	1.52	0.00	
		(44)	1.44	1.44	0.00	
(10/2)	1.40	1.40	0.00			
(11/1)	1.39	1.39	0.00			
(64)	1.33	1.33	0.00			

Tabelle A.8: XRD-Daten der Bolopolyphile **Dm/n**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b (T/^\circ\text{C})$
<b>D6/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.125	3.125	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.65 \text{ nm}$ (90 °C)
		(420)	1.697	1.712	0.02	
		(431)	1.486	1.501	0.02	
		(622)	1.112	1.154	0.04	
<b>D6/22</b>	Lam/ <i>p2mm</i>	(10)	3.626	3.626	0.00	$a_{\text{rec}} = 2.09 \text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 3.63 \text{ nm}$ (60 °C)
		(11)	2.091	2.093	0.00	
		(20)	1.816	1.813	0.00	
<b>D8/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.056	3.056	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.49 \text{ nm}$ (120 °C)
		(321)	2.007	2.000	0.01	
		(400)	1.882	1.871	0.01	
		(420)	1.681	1.674	0.01	
<b>D8/22</b>	Lam/ <i>p2mm</i>	(10)	3.810	3.810	0.00	$a_{\text{rec}} = 2.20 \text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 3.81 \text{ nm}$ (45 °C)
		(20)	1.907	1.905	0.00	
		(21)	1.447	1.440	0.01	
		(30)	1.275	1.270	0.01	
<b>D10/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.030	3.030	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.42 \text{ nm}$ (100 °C)
		(321)	1.988	1.984	0.00	
		(400)	1.893	1.855	0.04	
		(420)	1.673	1.660	0.01	
<b>D12/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.028	3.028	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.42 \text{ nm}$ (110 °C)
		(321)	1.962	1.982	0.02	
		(400)	1.860	1.854	0.01	
		(420)	1.658	1.658	0.00	
		(332)	1.580	1.581	0.00	
<b>D14/22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.007	3.007	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.42 \text{ nm}$ (110 °C)
		(220)	2.632	2.604	0.03	
		(321)	1.971	1.968	0.00	
		(420)	1.648	1.647	0.00	
<b>D16/22</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	(111)	3.589	3.589	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.22 \text{ nm}$ (70 °C)
		(220)	2.209	2.198	0.01	
		(311)	1.900	1.874	0.03	
		(222)	1.810	1.795	0.02	
<b>D18/22</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	(111)	3.571	3.571	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.16 \text{ nm}$ (110 °C)
		(222)	1.790	1.786	0.00	
<b>D20/22</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	(111)	3.554	3.554	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.16 \text{ nm}$ (110 °C)
		(220)	2.183	2.176	0.01	
		(311)	1.853	1.856	0.00	
		(222)	1.774	1.777	0.00	

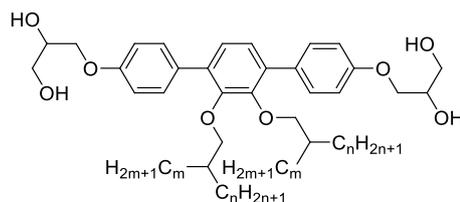
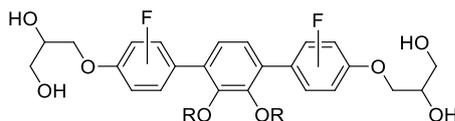
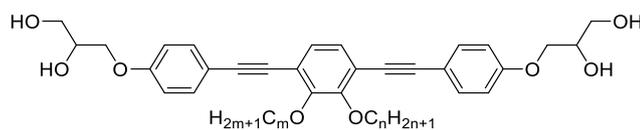


Tabelle A.9: XRD-Daten der Bolapolyphile Em.

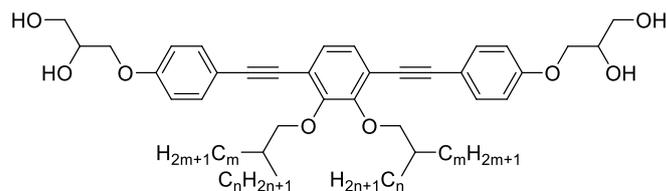
Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc}}$	$a, b$ (T/°C)
E4	Col <sub>squ</sub> /p4mm	(10)	2.436	2.436	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.44$ nm
		(11)	1.728	1.722	0.01	
		(20)	1.221	1.218	0.00	
		(21)	1.092	1.089	0.00	
		(22)	0.867	0.861	0.01	
E8	3D <sub>Hex</sub> <sup>1</sup>	(100)	5.21	5.21	0.00	$a = 6.03$ nm $b = 5.08$ nm (110 °C)
		(101)	3.64	3.64	0.00	
		(110)	3.02	3.02	0.00	
		(200)	2.61	2.61	0.00	
		(111)	2.59	2.59	0.00	
		(002)	2.54	2.54	0.00	
		(102)	2.28	2.28	0.00	
		(210)	1.98	1.97	0.01	
		(112)	1.95	1.94	0.01	
		(211)	1.86	1.85	0.01	
		E8	3D <sub>Hex</sub> <sup>2</sup>	(105)	3.23	
(111)	3.02			3.01	0.01	
(106)	2.87			2.86	0.01	
(113)	2.78			2.78	0.00	
(200)	2.63			2.63	0.00	
(008)	2.56			2.56	0.00	
(203)	2.45			2.46	0.01	
(204)	2.35			2.34	0.01	
(116)	2.27			2.27	0.00	
E10	3D <sub>Hex</sub> <sup>2</sup>		2.907			
			2.624			
			2.368			
			1.977			
			1.861			
E12	Cub/Ia3d	(211)	2.95	2.95	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.22$ nm (120 °C)
		(220)	2.55	2.55	0.00	
		(321)	1.93	1.93	0.00	
		(400)	1.81	1.81	0.00	
		(420)	1.61	1.61	0.00	
		(332)	1.54	1.54	0.00	
		(431)	1.42	1.42	0.00	
		(521)	1.32	1.32	0.00	
E12	3D <sub>Hex</sub> /R3m	(110)	2.67	2.67	0.00	$a = 5.34$ nm $c = 2.21$ nm (95 °C)
		(101)	2.00	1.99	0.01	
		(201)	1.60	1.60	0.00	
		(211)	1.37	1.37	0.00	
		(220)	1.34	1.34	0.00	
E14	3D <sub>Hex</sub> /R3m	(110)	2.80	2.80	0.00	$a = 5.60$ nm $c = 2.22$ nm (110 °C)
		(101)	2.02	2.02	0.00	
		(300)	1.62	1.62	0.00	
		(211)	1.41	1.41	0.00	
		(220)	1.40	1.40	0.00	
E16	3D <sub>Hex,II</sub> /p6/mmm	(100)	2.874	2.874	0.00	$a = 3.32$ nm $c = 2.78$ nm (120 °C)
		(101)	1.998	1.998	0.00	
E18	3D <sub>Hex,II</sub> /p6/mmm	(100)	2.972	2.972	0.00	$a = 3.43$ nm $c = 2.79$ nm (120 °C)
		(101)	2.033	2.033	0.07	
E20	3D <sub>Hex,II</sub> /p6/mmm	(100)	3.090	3.090	0.00	$a = 3.57$ nm $c = 2.91$ nm (100 °C)
		(101)	2.119	2.119	0.00	
		(110)	1.795	1.784	0.01	
E22	3D <sub>Hex,II</sub> /p6/mmm	(100)	3.182	3.182	0.00	$a = 3.67$ nm $c = 2.76$ nm (120 °C)
		(101)	2.172	2.172	0.00	
		(110)	1.854	1.837	0.02	

Tabelle A.10: XRD-Daten der Bolapolyphile **C22<sub>3</sub>F** und **Em<sub>3</sub>F**.

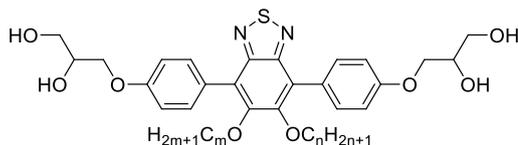
Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b (T/^\circ\text{C})$
<b>C22<sub>3</sub>F</b>	Cub/ <i>Fd3m</i>	(111)	3.541	3.541	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.13 \text{ nm}$ (120 °C)
		(220)	2.185	2.168	0.02	
		(311)	1.855	1.849	0.01	
		(222)	1.777	1.771	0.01	
<b>E10<sub>3</sub>F</b>	$3D_{\text{Hex}}^2$		2.896			
			2.615			
			2.320			
			1.943			
<b>E12<sub>3</sub>F</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	2.882	2.882	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.06 \text{ nm}$ (90 °C)
		(321)	1.842	1.887	0.05	
		(420)	1.599	1.578	0.02	
		(110)	2.674	2.674	0.00	
<b>E12<sub>3</sub>F</b>	$3D_{\text{Hex}}/R3m$	(101)	1.981	1.981	0.00	a = 5.35 nm c = 2.19 nm (75 °C)
		(211)	1.364	1.368	0.00	
		(100)	2.909	2.909	0.00	
<b>E16<sub>3</sub>F</b>	$3D_{\text{Hex,II}}/p6/mmm$	(101)	2.009	2.009	0.00	a = 3.56 nm c = 2.78 nm (90 °C)

Tabelle A.11: XRD-Daten der Bolapolyphile **Fm**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b (T/^\circ\text{C})$
<b>F14</b>	Col <sub>squ</sub> / <i>p4mm</i>	(10)	3.105	3.105	0.00	$a_{\text{squ}} = 3.11 \text{ nm}$ (110 °C)
		(11)	2.197	2.196	0.00	
		(21)	1.557	1.552	0.01	
<b>F14</b>	Col <sub>squ</sub> / <i>p4gm</i>	(11)	5.313	5.313	0.00	$a_{\text{squ}} = 7.51 \text{ nm}$ (80 °C)
		(20)	3.757	3.757	0.00	
		(21)	3.371	3.360	0.01	
		(32)	2.097	2.084	0.01	
		(41)	1.828	1.822	0.01	
		(42)	1.693	1.680	0.01	
		(51)	1.484	1.473	0.01	
		(52)	1.408	1.395	0.01	
<b>F16</b>	Col <sub>squ</sub> / <i>p4gm</i>	(11)	5.322	5.325	0.00	$a_{\text{squ}} = 7.53 \text{ nm}$ (100 °C)
		(20)	3.756	3.765	0.01	
		(21)	3.376	3.368	0.01	
		(41)	1.831	1.826	0.01	
<b>F18</b>	Cub/ <i>Pm3m</i>	(100)	3.62	3.62	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.62 \text{ nm}$
		(110)	2.09	2.09	0.00	
		(200)	1.81	1.81	0.00	
		(210)	1.62	1.62	0.00	
<b>F20</b>	Cub/ <i>Pm3m</i>	(100)	3.62	3.62	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.62 \text{ nm}$ (120 °C)
		(110)	2.56	2.56	0.00	
		(111)	2.09	2.09	0.00	
		(200)	1.81	1.81	0.00	
		(210)	1.62	1.62	0.00	
<b>F22</b>	Cub/ <i>Ia3d</i>	(211)	3.666	3.66	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.98 \text{ nm}$ (120 °C)
		(220)	3.218	3.175	0.04	
		(420)	2.015	2.008	0.01	

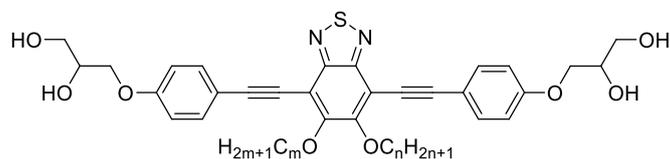
Tabelle A.12: XRD-Daten der Bolapolyphile **Gm/n**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc}}$	$a, b$ (T/°C)
G10/10	$3D_{\text{Hex}}^3$	(001)	3.359	3.359	0.00	$a = 5.74 \text{ nm}$ $c = 3.36 \text{ nm}$ (110 °C)
		(101)	2.783	2.783	0.00	
		(111)	2.187	2.182	0.01	
		(210)	1.864	1.877	0.01	
		(211)	1.708	1.639	0.07	
		(300)	1.630	1.656	0.03	
G10/10	$M7$		3.057			
			2.199			
			1.935			
			1.158			
G10/10	$M8$		2.634			
			2.205			
			1.365			
			1.157			
G12/12	$3D_{\text{Hex},l}/p6/mmm$	(100)	3.056	3.056	0.00	$a = 3.53 \text{ nm}$ $c = 3.11 \text{ nm}$ (150 °C)
		(101)	2.178	2.178	0.00	
		(110)	1.800	1.764	0.04	
G12/12	$M9$		3.571			
			2.915			
			3.056			
			2.618			
			2.292			
			2.165			
G14/14	$M9$		3.157			
			3.079			
			2.873			
			2.679			
			2.395			
			2.172			
G16/16	$M9$		3.250			
			3.091			
			2.799			
			2.359			
			2.199			
G18/18	$\text{Cub}/Ia3d$	(211)	3.469	3.469	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.50 \text{ nm}$ (110 °C)
		(420)	1.915	1.900	0.02	
G20/20	$\text{Cub}/Ia3d$	(211)	3.537	3.537	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.66 \text{ nm}$ (120 °C)
		(220)	3.016	3.063	0.05	
		(420)	1.919	1.937	0.02	
		(332)	1.834	1.847	0.01	
G22/22	$\text{Cub}/Ia3d$	(211)	3.453	3.453	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.46 \text{ nm}$ (120 °C)
		(220)	3.050	2.990	0.06	
		(420)	1.897	1.891	0.01	
		(332)	1.821	1.803	0.02	

Tabelle A.13: XRD-Daten der Bolapolyphile **Hm**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc}}$	$a, b$ (T/°C)
H8	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	(10)	2.467	2.467	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.47 \text{ nm}$ (120 °C)
		(11)	1.749	1.744	0.01	
		(21)	1.236	1.233	0.00	
H10	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$	(11)	4.359	4.359	0.00	$a_{\text{squ}} = 6.17 \text{ nm}$ (100 °C)
		(20)	3.081	3.082	0.00	
		(21)	2.754	2.757	0.00	

		(31)	1.950	1.950	0.00	
		(32)	1.712	1.710	0.00	
		(41)	1.495	1.495	0.00	
		(42)	1.380	1.378	0.00	
		(51)	1.212	1.209	0.00	
		(52)	1.147	1.145	0.00	
<b>H12</b>	Col <sub>rec.g</sub> /p2gg		4.386			
			3.431			
			3.079			
			2.890			
			1.886			
			1.726			
<b>H14</b>	Col <sub>hex</sub> /p6mm	(10)	3.475	3.475	0.00	$a_{\text{squ}} = 4.01 \text{ nm}$ (105 °C)
		(20)	1.741	1.737	0.00	
		(21)	1.317	1.313	0.00	
<b>H18</b>	Lam/p2mm	(01)	3.363	3.363	0.00	$a_{\text{rec}} = 2.16 \text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 3.36 \text{ nm}$ (105 °C)
		(10)	2.164	2.164	0.00	
		(11)	1.826	1.820	0.01	
		(02)	1.688	1.682	0.01	
		(20)	1.078	1.082	0.00	
<b>H20</b>	Lam/p2mm	(01)	3.723	3.723	0.00	$a_{\text{rec}} = 2.16 \text{ nm}$ $b_{\text{rec}} = 3.72 \text{ nm}$ (120 °C)
		(10)	2.157	2.157	0.00	
		(11)	1.868	1.866	0.00	
		(20)	1.079	1.079	0.00	

Tabelle A.14: XRD-Daten der Bolopolyphile **Im**.

Verb.	Phase	(hkl)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}}$	$a, b$ (T/°C)
<b>I8</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	(10)	2.985	2.985	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.99 \text{ nm}$ (140 °C)
		(11)	2.112	2.111	0.00	
		(20)	1.498	1.493	0.01	
<b>I10</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	(10)	3.044	3.044	0.00	$a_{\text{squ}} = 2.04 \text{ nm}$ (140 °C)
		(11)	2.155	2.152	0.00	
		(20)	1.525	1.522	0.00	
<b>I12</b>	Col <sub>squ</sub> /p4mm	(10)	3.040	3.040	0.00	$a_{\text{squ}} = 3.04 \text{ nm}$ (120 °C)
		(11)	2.154	2.150	0.00	
		(20)	1.524	1.520	0.00	
<b>I12</b>	Col <sub>squ</sub> /p4gm	(11)	5.295	5.295	0.00	$a_{\text{squ}} = 7.49 \text{ nm}$ (120 °C)
		(20)	3.711	3.744	0.03	
		(21)	3.320	3.349	0.03	
		(31)	2.351	2.368	0.02	
		(32)	2.079	2.077	0.00	
		(41)	1.806	1.816	0.01	
		(42)	1.674	1.674	0.00	
<b>I14</b>	Col <sub>squ</sub> /p4gm	(11)	5.334	5.334	0.00	$a_{\text{squ}} = 7.54 \text{ nm}$ (125 °C)
		(20)	3.745	3.772	0.03	
		(21)	3.362	3.373	0.01	
		(31)	2.379	2.385	0.01	
		(32)	2.089	2.092	0.00	
		(41)	1.823	1.829	0.01	
<b>I16</b>	M10		5.225			
			4.178			
			3.601			
			2.960			
			2.890			
			2.810			
			2.374			
			2.153			
	1.927					
	1.773					

**An-3 Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den ermittelten Beugungswinkeln**

Lamellare Phasen:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Rechtwinklig kolumnare Phasen:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 \right]$$

Schiefwinklig kolumnare Phasen:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot \sin^2 \gamma} \cdot \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 - \frac{2hk \cdot \cos \gamma}{ab} \right]$$

Hexagonale kolumnare Phasen:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + hk + k^2) \right]$$

Kubische Phasen:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

## **LEBENS LAUF**

### Persönliche Angaben

Name	Silvio Poppe
Geburtsdatum	06.05.1990
Geburtsort	Nordhausen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### Schulbildung

07/00 – 06/08	Friedrich-Schiller-Gymnasium Bleicherode Abitur „gut“
---------------	--

### Zivildienst

10/08 – 07/09	Zivildienst, Kindergarten „Ida-Vogeler-Seele“ Nordhausen
---------------	--

### Akademischer Werdegang

10/09 – 09/12	Bachelorstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/12 – 07/14	Masterstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
seit 09/14	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie, AK Prof. C. Tschierske

### Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse

### Stipendien und Auszeichnungen

2015	Nachwuchswissenschaftler-Preis der DFKG
2012	Jacob-Volhard-Stipendium

Halle (Saale), den 07.06.2018

Silvio Poppe



## PUBLIKATIONSLISTE

### Publikationen mit Hauptautorenschaft

S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8637.

S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* **2017**, *9*, 471.

### Publikationen mit Co-Autorenschaft

S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840.

M. Alaasar, S. Poppe, Q. Dong, F. Liu, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13869.

M. Alaasar, S. Poppe, Q. Dong, F. Liu, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10801.

M. Alaasar, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem Eur. J.* **2017**, *23*, 5541.

M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381.

M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196.

M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676.

J. Freudenberg, S. Poppe, W. H. Binder, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 47507.

S. Werner, J. Ebenhan, M. Poppe, S. Poppe, H. Ebert, C. Tschierske, K. Bacia, *Polymers* **2017**, *9*, 476.

M. Alaasar, S. Poppe, C. Kerzig, C. Klopp, A. Eremin, C. Tschierske, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8454.

M. Alaasar, S. Poppe, Q. Dong, F. Liu, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10941.

M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, K. Busse, S. Poppe, H. Hussain, D. Reichert, J. Kressler, *Macromolecules* **2018**, akzeptiert.



## KONFERENZBEITRÄGE

“Bolapolyphiles with liquid crystalline and membrane modifying properties“, S. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, Poster P21, 41<sup>st</sup> German Conference on Liquid Crystals, Magdeburg (Germany), March 25<sup>th</sup> – 27<sup>th</sup>, 2014.

“Liquid Crystalline Zeolites“, S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, F. Liu, C. Tschierske, Vortrag O14, 42<sup>nd</sup> German Liquid Crystal Conference, Stuttgart (Germany), 4<sup>th</sup> – 6<sup>th</sup> March, 2015.

“T-shaped bolapolyphiles with cubic LC phases“, S. Poppe, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, Poster P22, 13<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, Manchester (England), 7<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup> September, 2015.

“Formation of new complex LC phases by T-shaped bolapolyphiles“, S. Poppe, A. Lehmann, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, Vortrag O28, 1<sup>st</sup> Joint Meeting of the German & British Liquid Crystal Societies, Edinburgh (Scotland), 21<sup>st</sup> – 23<sup>rd</sup> March, 2016.

“Cubic and non-cubic phases of  $\pi$ -shaped bolapolyphiles“, S. Poppe, A. Scholte, F. Liu, C. Tschierske, Poster P34, 2<sup>nd</sup> Joint Meeting of the German British Liquid Crystal Societies, Würzburg (Germany), 3<sup>rd</sup> – 5<sup>th</sup> April, 2017.

“Formation of complex LC phases by catechol based bolapolyphiles“, S. Poppe, F. Liu, C. Tschierske, Vortrag C26, 45. Arbeitstagung Flüssigkristalle der DFKG, Luxembourg (Luxembourg), 21<sup>st</sup> – 23<sup>rd</sup> March, 2018.

“Complex LC phases by catechol based bolapolyphiles with two lateral chains“, S. Poppe, F. Liu, C. Tschierske, Vortrag 2-E-14, 27<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Kyoto (Japan), 22<sup>nd</sup> – 27<sup>th</sup> July, 2018.



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Diese Dissertation wurde bisher an noch keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle (Saale), den 07.06.2018

Silvio Poppe