

Chirale radiale Multiin-Mesogene

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Guido Pahl
aus Berlin

Fakultät II
Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Herbert Schumann
Berichter: Prof. Dr. Karola Rück-Braun
Berichter: Prof. Dr. Günter Scherowsky

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2002

Berlin 2003

D83

Abstract

Pahl, Guido

Chirale radiale Multiin-Mesogene

In den letzten Jahren wurde eine große Anzahl von neuen Molekülgeometrien mit flüssigkristallinen Eigenschaften gefunden. Einige der wichtigsten Molekülgeometrien und Mesophasentypen werden im ersten Teil der Arbeit einführend vorgestellt. Zu den Vertretern mit scheibenförmiger Geometrie gehören die radialen Multiine, die sich durch ein hoch ungesättigtes Kernsystem auszeichnen. Ihre Eigenschaften hängen in vielfältiger Weise von Strukturparametern, wie z.B. dem Durchmesser, der Symmetrie, den elektronischen Eigenschaften sowie der molekularen Peripherie ab.

In der vorliegenden Arbeit werden nach der Vorstellung bekannter radialer Multiine die Einflüsse einzelner Strukturparameter der neuen Multiine diskutiert.

Es wird über die Auswirkung von Ether-, Thioether- und Ester-Brücken, als Bindeglied zwischen dem Multiin-Kern und seinen peripheren Ketten, auf die gebildete Mesophase berichtet. Es wird gezeigt, daß in der Reihenfolge $O > S > COOR$ die Mesophasenbreite zunimmt. Unter anderem wird ein neues radiales Multiin mit Esterfunktionen beschrieben, welches eine außergewöhnlich breite Mesophase von $\Delta T = 264$ K ausbildet.

Die bereits gewonnenen Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der radialen Multiine werden im Zusammenhang mit der Chiralität als einer weiteren Struktureigenschaft diskutiert. Anhand von Vergleichen strukturverwandter radialer Multiine mit 1, 5, 6 und 10 Chiralitätszentren wird versucht, erste Zusammenhänge zwischen der Anzahl von Chiralitätszentren und dem Mesophasenverhalten herzustellen.

Außerdem wird über eine Reihe radialer Multiine berichtet, bei denen die chirale Information der jeweiligen peripheren Ketten von Position eins bis vier variiert wurde. Diese Variation sowie die Auswirkung auf das Mesophasenverhalten („Odd-Even-Effekt“) wird vergleichend diskutiert.

Mit einem veränderten Synthesekonzept im letzten Schritt der Multiinsynthese, wird ein Weg zu neuen radialen Multiin-Mesogenen vorgestellt. Hierzu wird über Versuche des schrittweisen Aufbaus eines radialen Multiin-Kerns über regioselektive Einführung unterschiedlicher Acetylen-Segmente mit Hilfe einer selektiven CC-Kupplungsreaktion an einen mit verschiedenen funktionellen Gruppen substituierten „Ankerkern“ berichtet.

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	2
2.1. Einführung in das Gebiet der Flüssigkristalle	2
2.1.1. Historisches	2
2.1.2. Der vierte Aggregatzustand	4
2.2. Calamitische Mesogene	4
2.2.1. Die nematische Phase calamitischer Verbindungen	5
2.2.2. Die cholesterische Phase calamitischer Verbindungen	6
2.2.2.1. Selektivreflexion	8
2.2.2.2. Helixinversion	9
2.2.3. Smektische Phasen	10
2.3. Amphiphile Mesogene	11
2.4. Diskotische Mesogene	13
2.4.1. Mesophasen diskotischer Verbindungen	16
2.5. Induzierte Mesophasen	19
2.5.1. Mesophaseninduktion in calamitischen Systemen	19
2.5.2. Wasserstoff-Brücken gestützte Mesophasen amphiphiler Multiole	21
2.5.3. Lyotrope nematische Mesophasen diskotischer Verbindungen	23
2.5.4. Induktion an diskotischen Nematogenen durch dipolare Carbocyclen	23
2.5.5. Charge-Transfer induzierte Mesophasen in diskotischen Systemen	24
2.6. Einführung in das Gebiet der radialen Multiin-Mesogene	3
2.6.1. Strukturmerkmale und ihre Wirkung auf das Mesophasenverhalten	30
2.6.2. Cholesterische N_D^* -Phasen und die Messung von Drehsinn und Ganghöhe	34
2.6.2.1. Messung der Selektivreflektion	35
2.6.2.2. Die modifizierte Grandjean-Cano Methode	36
3. EIGENE ARBEITEN – ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
3.1. Zielsetzung	38
3.2. Grundlegende Synthesestrategien von Multiinen	38
3.2.1. Verwendete Bausteine zur Synthese von Multialkylarenen	39
3.2.1.1. Acetylen – Derivate	39
3.2.1.2. Halogenarene – „AnkerKerne“ für die Kupplungsreaktion	40
3.3. Synthesen	42
3.3.1. Synthese der Acetylen - Derivate	42
3.3.2. Synthese der Aren-„Ankerkerne“	48
3.3.3. Synthese der radialen Multiine	49
3.3.4. Versuche zum Aufbau neuer radialer Multiin-Mesogene über selektive Kreuzkupplungsreaktionen	55
3.3.5. Versuche neue radiale Multiinsysteme über regioselektiv eingeführte funktionelle Gruppen zu gewinnen	60
3.4. Eigenschaften der synthetisierten radialen Multiin- Verbindungen	65
3.4.1. Auswirkung von Strukturparametern und funktionellen Gruppen auf das Mesophasenverhalten radialer Multiine	65
3.4.2. Neue Kernstrukturen	65
3.4.3. Periphere Brückenfunktionen und ihre Effekte auf die Mesophase	70
3.4.4. Kernsymmetrie und Kerndurchmesser	73
3.5. Cholesterische Mesophasen chiraler radialer Multiine	74
3.5.1. Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe p	75
3.5.2. Position chiraler Information und ihre Auswirkung auf die Mesophase	77
4. ZUSAMMENFASSUNG	80

5. EXPERIMENTELLER TEIL	81
5.1. Apparaturen und Materialien.....	81
5.1.1. Verwendete Apparaturen.....	81
5.1.2. Verwendete Materialien	82
5.2. Darstellung von Vorstufen für Synthesen radialer Multiine.....	82
5.2.1. Darstellung von Perhalogenarenen	82
5.2.1.1. Darstellungsversuche von 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-iodbenzol.....	83
5.2.1.2. Darstellung von Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester und 4-Trifluormethylsulfonyloxy-2,3,5,6-tetrabrom-trifluormethyl-sulfonsäurephenylester .	84
5.2.2. Darstellung von (R)-4-Methylhexanol als neue chirale Lateralkette für radiale Multiine	85
5.2.3. Veretherung der Alkohole mit Phenol- oder Thiophenolderivaten.....	87
5.2.4. Veresterung von (S)-2-Methylbutanol und (S)-3,7-Dimethyloctanol mit 4-Iodbenzoesäure....	91
5.2.5. Synthese von (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-iodphenyl-ester	92
5.2.6. Ethinylierung iods substituierter Arene.....	94
5.2.7. Ethinylierung bromsubstituierter Benzolvertreter.....	97
5.2.8. Selektive Pd-vermittelte CC-Kupplung an 4-Bromiodbenzol.....	100
5.2.8.1. Synthesen von 4-Ethinylphenylethinyl-alkyloxy-benzol-Derivaten	102
5.2.9. Synthese von Ethinylzinkchlorid- und Ethinyltributylstannan-Verbindungen.....	105
5.2.10. Selektive Kupplung an mehrfach-bromierten Trifluormethansulfon-säurephenylestern.....	106
5.2.11. Regioselektive Palladium-vermittelte Reaktionen mit Alkylacetylenen an Hexabrombenzol und 1,2,3,4,5-Pentabrom-hexadecyloxy-benzol.....	112
5.3. Synthese radialer Multiine.....	114
5.3.1. Radiale Hexaine	115
5.3.2. Radiale Pentaine	118
5.3.3. Ein 1,12-dodecyldioxy-überbrücktes radiales Pentain.....	124
5.3.4. Benzol-zentrierte radiale Decaine.....	125
5.3.5. Versuche zur Darstellung von Hexainen des Coronenkernsystems	128
5.3.6. Tetraine des 6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa- dibenzo[b,k]cyclooctadecen - Kernsystems.....	130
5.3.7. Ein radial-symmetrisches Triin.....	132
5.3.8. Versuche zur Darstellung von Trifluormethansulfonsäureester radialer Pentaine als Vorstufen für gemischt substituierte radiale Hexaine.....	133
6. LITERATURVERZEICHNIS.....	135

Verwendete Abkürzungen

Mesophasen:

Col	kolumnar
D _L	diskotisch lamellar
N	nematisch
N _D	nematisch diskotisch
N _{Col}	nematisch kolumnar
Sm	smektisch
Φ	phasmidisch

Indices:

h	hexagonal
r	rechtwinklig
ob	oblique
o	ordered
d	disordered

SONSTIGES:

abs.	absolutiert
CT	Charge-Transfer
DMF	Dimethylformamid
EDA	Elektronen-Donor-Akzeptor
EE	Essigsäure-ethyl-ester
konz.	konzentriert
MTB-Ether	2-Methoxy-2-methyl-propan
PE	Petrolether
TAPA	2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-aminooxy)-propionsäure
TCNQ	2-(4-Dicyanidomethylen-cyclohexa-2,5-dienyliden)-malonnitril
Tf	Trifluormethylsulfonsäure (Triflat)
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenon
Tosylat	4-Toluolsulfonsäureester

1. Einleitung

Die Selbstorganisation von Molekülen zu übergeordneten Strukturen, wie beispielsweise von Proteinen oder der DNS, wo erst der geordnete Zustand die für das Leben so wichtigen Funktionen ermöglicht, hat schon immer eine große Faszination auf die Naturforscher ausgeübt. Eine spezielle Form der Selbstorganisation liegt bei „Flüssigkristallen“ vor. Dieser Zustand, der seit seiner Entdeckung vor über 100 Jahren auch als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet wird, besitzt sowohl typisch flüssige als auch typisch kristalline Eigenschaften.

Seit der Entdeckung des flüssigkristallinen Zustandes sind zahlreiche Substanzen mit den unterschiedlichsten Molekülgeometrien als potentielle Flüssigkristall-Vertreter entdeckt worden. Doch erst Ende der 60er Jahre erlangten die bis dahin nur vom theoretischen Standpunkt interessanten Verbindungen auch anwendungsbezogenen Charakter. Heute sind Flüssigkristalle aus den Bereichen der Medizin oder der Technik kaum noch weg zu denken. Die für viele Anwendungen genutzten, fast ausschließlich aus stabförmigen Molekülen gebildeten chiralisierten Mesophasen, finden sich z.B. in der weit verbreiteten Displaytechnik oder als medizinisches Diagnoseinstrument in der Thermotopographie wieder. Scheibenförmige chirale Mesogene sind dagegen ein bislang nahezu unbearbeitetes Forschungsgebiet.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die wichtigsten Molekülgeometrien und Mesophasentypen sowie deren Variation und Induktion vorgestellt.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich dann mit der Synthese chiraler scheibenförmiger Multiine sowie der Diskussion ihrer mesomorphen Eigenschaften. In Weiterführung der genannten Synthesen wird ein Synthesekonzept vorgestellt, das eine Einführung einer genau bestimmaren Anzahl von chiralen Zentren oder funktionellen Gruppen in einer radialen Multiin-Struktur ermöglichen sollte.

2. Theoretischer Teil

2.1. Einführung in das Gebiet der Flüssigkristalle

2.1.1. Historisches

Die Geschichte der Entdeckung von Flüssigkristallen beginnt 1854, als im Rahmen der von R. Virchow durchgeführten Untersuchungen von Nervenfasern („Mylinformen“) erstmals Eigenschaften, die aus heute verständlichen lyotrop flüssigkristallinen Zuständen resultierten, beschrieben wurden ^[1]. Im Jahre 1888 beobachtete der Botaniker F. Reinitzer, daß Cholesterylbenzoat scheinbar zwei Schmelzpunkte aufweist ^[2]. Der Begriff „Flüssigkristall“ („flowing crystals“) für den Zustand zwischen den beiden angeblichen Schmelzpunkten von Cholesterylbenzoat geht auf durchgeführte polarisationsmikroskopische Untersuchungen des Physikers O. Lehmann ^[3] zurück, der hierdurch als Gründer der modernen Flüssigkristallforschung bekannt wurde.

In den darauffolgenden Jahren sind zahlreiche stabförmige (calamitische) flüssigkristalline Verbindungen synthetisiert worden, so daß am Anfang des 20. Jahrhunderts bereits zahlreiche Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und dem Auftreten flüssigkristalliner Phasen vorlagen.

Nachdem bereits 1923 die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen durch nicht-calamitische Moleküle diskutiert ^[4] und seit 1938 theoretisch behandelt ^[5] wurde, ist 1961 die sogenannte „Carbonaceous Mesophase“ entdeckt worden. Sie tritt bei der Pyrolyse von Steinkohle-Teerpech auf und besteht aus einem komplexen Multikomponentensystem aus großen, scheibenförmigen, polykondensierten Aromaten ^[6].

Das auch reine Verbindungen mit scheibenförmiger Molekülgeometrie zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind, wurde erst 1977 von S. Chandrasekhar entdeckt, der Experimente an schon im Jahr 1937 synthetisierten Hexaestern des Hexahydroxybenzols durchführte ^[7]. In späteren Jahren wurden weitere flüssigkristalline Vertreter unterschiedlicher Molekülgeometrien realisiert (Abbildung 1, S. 3).

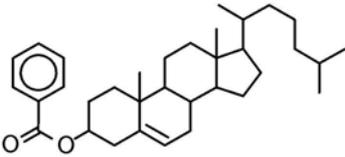
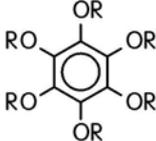
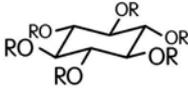
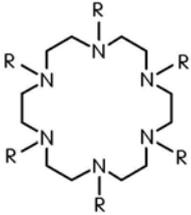
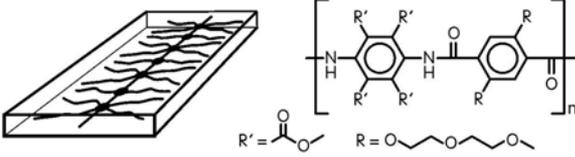
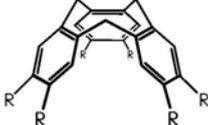
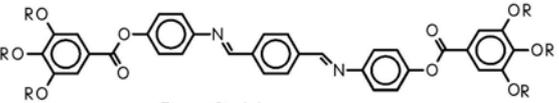
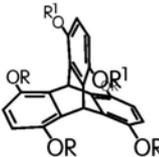
Molekül- geometrie	Entdeckungs- jahr	Strukturbeispiel
calamitisch	1888	
calamitische Amphiphile	1910	$\text{NaO} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} (\text{---})_n$
discotisch (aromatisch)	1977	 $\text{R} = \text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$
discotisch (alicyclisch)	1984	 $\text{R} = \text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$
discotisch (makrocyclisch)	1985	 $\text{R} = \text{COPhOC}_n\text{H}_{2n+1}$
sanidisch	1980	 $\text{R}' = \text{---}$ $\text{R} = \text{---}$
konisch/ pyramidal	1985	 $\text{R} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$
phasmidal	1985	 $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
epitaxygenal	1990	 $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $\text{R}^1 = \text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$

Abbildung 1: Bekannte Molekülgeometrien thermotroper Flüssigkristalle, sortiert in chronologischer Reihenfolge der Erwähnung der jeweils ersten Beispielsysteme ^[8].

2.1.2. Der vierte Aggregatzustand

Die Moleküle in einer isotrop flüssigen Phase besitzen gegenüber einem kristallinen Festkörper keine dreidimensionale Fernordnung der Molekülschwerpunkte. Hier tritt nur eine Nahordnung direkt benachbarter Moleküle auf. Charakteristisch für den flüssigkristallinen Zustand ^{19]} ist eine molekulare Ordnung, die zwischen der eines Festkörpers und der einer isotropen Flüssigkeit liegt. Aus diesem Grund wird der flüssigkristalline Zustand auch als der „Vierte Aggregatzustand“ bezeichnet. Typische Merkmale einer flüssigkristallinen Phase sind sowohl Doppelbrechung, die bei anisotropen kristallinen Festkörpern beobachtet werden, als auch Fluidität, wie bei isotropen flüssigen Phasen.

Der Übergang vom anisotrop kristallinen zum anisotrop flüssigen Zustand kann durch Zufuhr von thermischer Energie (thermotrope Mesophase) oder durch Lösemittel (lyotrope Mesophase) induziert werden. Oberhalb einer bestimmten Temperatur- oder Lösemittelmengengrenze geht die Mesophase am Klärpunkt in eine isotrope Flüssigkeit über. Alle flüssigkristallinen Phasen zeichnen sich durch eine Formanisotropie der sie aufbauenden Einheiten aus, unabhängig davon, ob dies einzelne Moleküle, Molekülaggregate, wie z.B. Micellen in lyotropen Phasen, oder mesogene Gruppen eines Polymers sind. Letztere können über flexible Spacer aneinander oder an eine Polymerhauptkette gebunden sein.

2.2. Calamitische Mesogene

Calamitische (stabförmige) Mesogene gehören zu den am längsten bekannten und meist untersuchten flüssigkristallinen Verbindungen ^[10, 11]. Die von ihnen ausgebildeten Mesophasen lassen sich grob in zwei Haupttypen einteilen. Die nematische Phase N (von griech.: nema = Faden), zu der auch die cholesterische Phase N* gehört und der smektische Phasentyp Sm (von griech.: smegma = Seife; Schmiere), welcher in über 18 Unterklassen auftritt (Abbildung 2, S. 5).

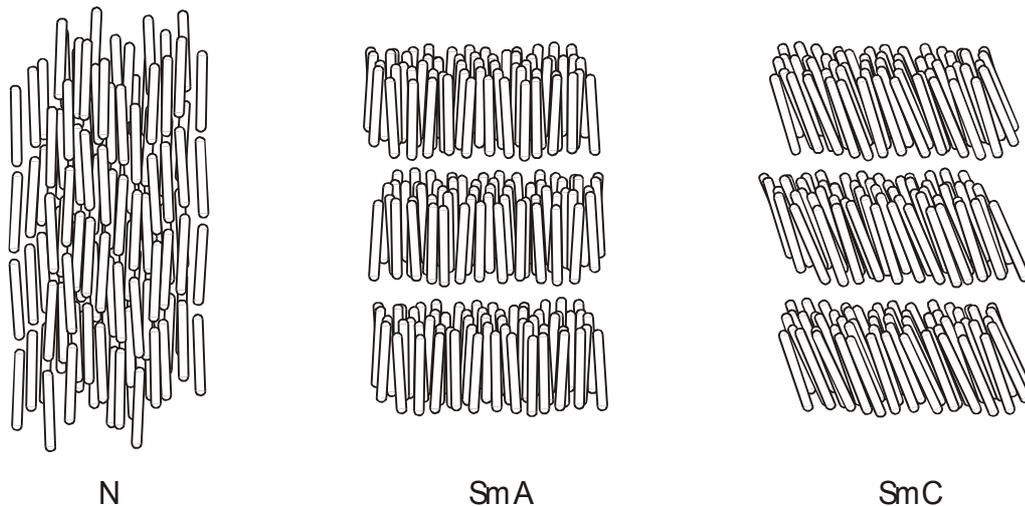


Abbildung 2: Bildhafte Darstellung molekularer Anordnungen der häufigsten flüssigkristallinen Phasen thermotroper calamitischer Mesogene; links: die nematische Phase (N); Mitte: die smektische A Phase (SmA); rechts: die smektische C Phase (SmC).

2.2.1. Die nematische Phase calamitischer Verbindungen

Charakteristisch für die Struktur einer nematischen Phase ist eine im Mittel parallele Anordnung der Moleküle bei gleichzeitiger statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte. Die Bewegungsfreiheitsgrade in allen drei Raumrichtungen bleiben erhalten, nur die Rotation wird auf einen Freiheitsgrad parallel zur Moleküllängsachse eingeschränkt. Diese Achse wird auch als Vorzugsrichtung oder Direktor \vec{n} bezeichnet. Ein Maß für die Parallelität der Moleküllängsachsen innerhalb einer nematischen Phase ist der Ordnungsparameter S :

$$S = \frac{(3 \cos^2 \Theta - 1)}{2} \quad \text{Gleichung 1}$$

Hierbei gibt Θ den Winkel zwischen den Direktoren \vec{n} der betrachteten Moleküle an (Abbildung 3, S. 6), so daß S Werte zwischen null (isotrope Phase) bis eins (ideale nematische Mesophase) annehmen kann.

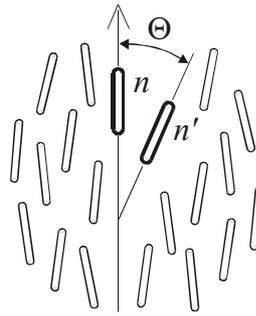


Abbildung 3: Darstellung zur Ausbildung einer Vorzugsrichtung calamitischer Moleküle in der flüssigkristallinen Phase.

Meist gefundene Werte liegen im Bereich zwischen 0.5 bis 0.8. In speziellen Fällen kann in dünnen Schichten eine parallele Orientierung auch makroskopischer Bereiche durch Randanbindungskräfte sowie magnetische oder elektrische Felder erzielt werden. Diese Eigenschaft calamitischer nematischer Flüssigkristalle wird vor allem in der heutigen Displaytechnik verwendet ^[12].

2.2.2. Die cholesterische Phase calamitischer Verbindungen

Die durch chirale Mesogene oder durch Mischungen nichtchiraler Mesogene mit chiralen Dotierstoffen (chirale Induktion) hervorgerufene cholesterische Phase (N^*) ist die einfachste Variante einer nematischen Mesophase. Von Chiralität wird immer dann gesprochen, wenn ein Objekt sich nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen läßt. Beide Phasentypen sind in der Regel unbegrenzt mischbar. Werden in einer cholesterischen Phase die Direktoren \vec{n} entlang einer zu ihnen senkrecht stehenden Achse \vec{a} betrachtet, beschreiben diese eine Schraubenlinie (Helix). Diese helixartige Überstruktur wird durch die Ganghöhe p (Pitch) und den Drehsinn (Händigkeit; S- oder L-Nomenklatur) charakterisiert (Abbildung 4, S. 7).

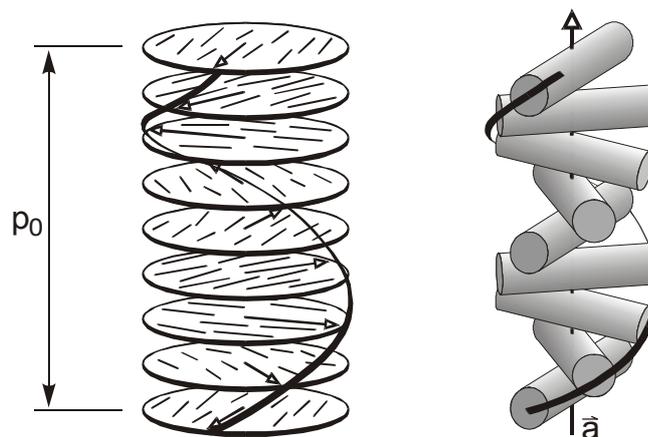


Abbildung 4: Darstellung der Ganghöhe p_0 in einer cholesterischen Mesophasenstruktur. Entlang der auf den Direktoren \vec{n} (s. Schnitte mit dem hervorgehobenen Direktorpfeil) stehenden Achse \vec{a} ist eine linkshändige Helix illustriert. Bei zentrosymmetrischen Molekülen ist bei der Drehung des Direktors um 180° Anfangs- und Endzustand nicht unterscheidbar. Die Identitätsperiode der cholesterischen Phase ist in diesem Fall gleich der halben Ganghöhe ($p_0 = p/2$).

Durch äußere Einflüsse, wie Temperatur, Druck, elektrische oder magnetische Felder kann die Ganghöhe verändert werden. In induzierten cholesterischen Phasen aus einem nicht-chiralen Nematogen und einem chiralen Dotierstoff, welcher selbst keine mesogenen Eigenschaften besitzen muß, ist die Ganghöhe zusätzlich von der Konzentration abhängig. Die Ganghöhe p nimmt in den meisten Fällen mit abnehmender Konzentration c des Dotierstoffes zu. Als Maß für die konzentrationsabhängige Verdrillungsstärke eines chiralen Auxiliars wurde die HTP (Helical Twisting Power; c in Gew.-%) eingeführt:

$$HTP = \lim_{c \rightarrow \infty} \frac{1}{pc}$$

Gleichung 2

2.2.2.1. Selektivreflexion

Eine besondere Eigenschaft von cholesterischen Phasen ist das Auftreten von Selektivreflexion und des Circular dichroismus ^[13] in hoch verdrillten Phasen. Liegt die Ganghöhe der helicalen Überstruktur im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereiches ($\lambda = 390\text{-}790\text{ nm}$), so kann selektive Reflexion, der dem Pitch p der korrespondierenden Spektralfarbe mit

$$\lambda = p\bar{n} \quad \text{Gleichung 3}$$

beobachtet werden. Hierbei ist \bar{n} das quadratische Mittel aus den Brechungsindices n_{\parallel} und n_{\perp} der Mesophase.

In Analogie zu einem Kristallgitter ist eine Helix eine räumlich periodische Struktur in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Die Selektivreflexion kann somit mit dem Braggschen Reflexionsgesetz verglichen werden. Licht mit der entgegengesetzten Händigkeit der Phase wird nicht reflektiert, sondern transmittiert (Abbildung 5).

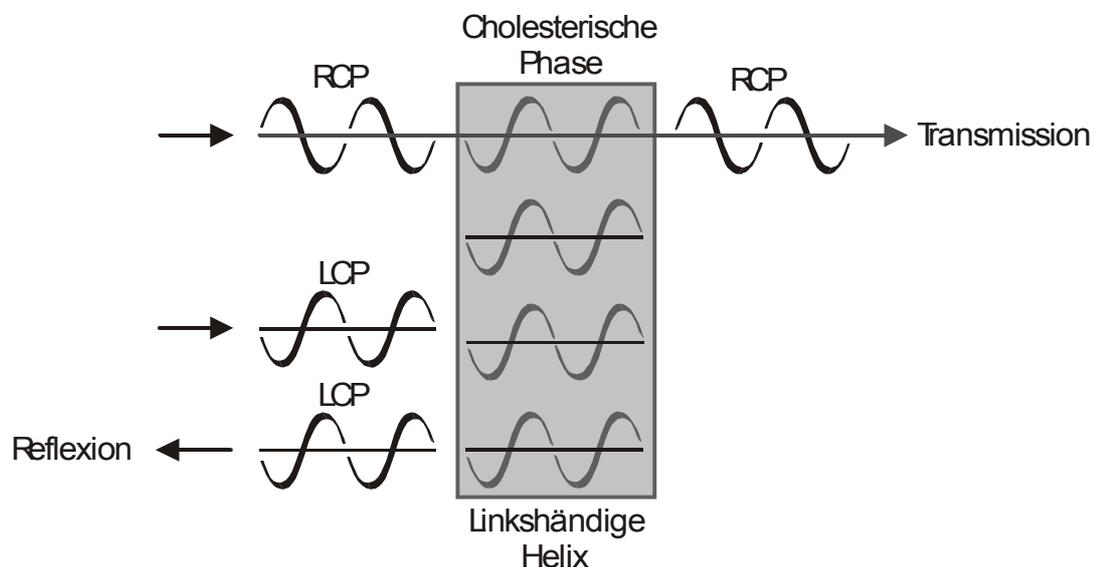


Abbildung 5: Circular dichroismus an einer linkshändigen Helix. Transmission tritt bei rechts kreisförmig polarisiertem Licht (RCP) und Reflexion bei links kreisförmig polarisiertem Licht (LCP) auf.

Die Ganghöhe wird durch verschiedene physikalische Größen, wie z.B. durch Änderung der Temperatur, ein Ultraschallfeld bedingter Druck, elektrische oder

magnetische Felder, beeinflusst. Temperaturerhöhungen bewirken eine Verschiebung der Reflexion zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung durch Größerwerden der Ganghöhe). Diese physikalischen Abhängigkeiten der reflektierten Spektralfarbe kann als Indikator für die genannten Energieformen genutzt werden ^[12], wie z.B. die in der Medizin zur Erkennung von Tumoren (Thermotopographie).

2.2.2.2. Helixinversion

Mit steigender Temperatur windet sich durch thermische Bewegung der Moleküle die helicale Überstruktur auf, bis diese bei der Inversionstemperatur T_i völlig verschwunden ist. Die nun nicht-chirale Phase geht in seltenen Fällen bei weiterem Temperaturanstieg wieder in eine helicale Überstruktur über, jedoch mit einer entgegengesetzten Händigkeit (Helixinversion; Abbildung 6).

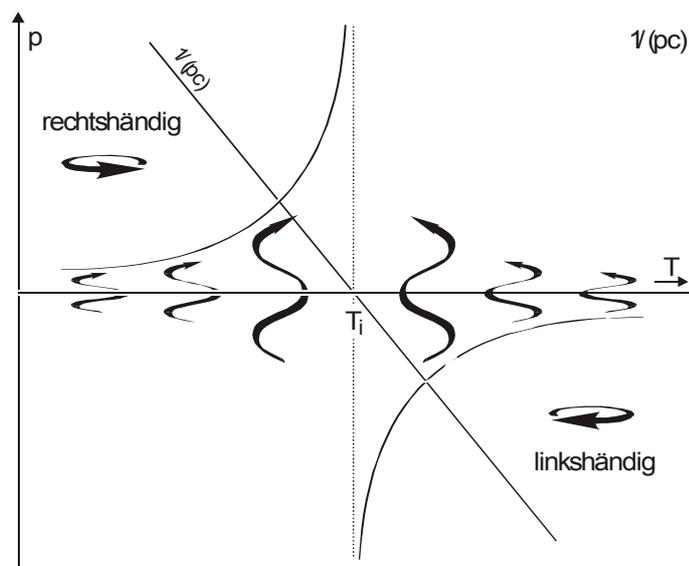


Abbildung 6: Darstellung der HTP ($1/pc$) und der Ganghöhe p in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Pitch p durchläuft bei der Inversionstemperatur T_i eine Polstelle mit Vorzeichenwechsel.

Für binäre Mischungen ist dieses Phänomen lange bekannt ^[14] und kann für diese auch qualitativ erklärt werden ^[15, 16, 17].

Weniger bekannt sind Beispiele für Einkomponentensysteme, die eine temperaturabhängige Helixinversion aufweisen ^[18].

Für Mesogene mit zwei Chiralitätszentren gibt es Erklärungsversuche, die beide Chiralitätszentren des Mesogens getrennt betrachten, so daß von einem Modell für eine 1:1 Mischung zweier Komponenten ausgegangen wird ^[19].

2.2.3. Smektische Phasen

Im Gegensatz zur nematischen Phase weisen die smektischen Phasen ^[11] eine zweidimensionale Schichtstruktur annähernd parallel zueinander angeordneter Moleküle auf, die (mit Ausnahme der kubischen SmD- und SmQ) gegeneinander verschiebbare Schichtstrukturen bilden. Heute sind 18 verschiedene smektische Phasentypen, die von A bis T indiziert sind, bekannt ^[20].

In der SmA-Phase stehen die Direktoren \vec{n} der Moleküle senkrecht zur Schichtebene und weisen innerhalb der Schicht eine statistische Verteilung der Molekülschwerpunkte auf. Die SmC-Phase verhält sich ähnlich. Der Direktor \vec{n} der SmC-Phase weist aber zusätzlich einen Tiltwinkel ω zur Schichtebene auf (Abbildung 2, S. 3).

In höher geordneten smektischen Phasen sind zusätzlich die Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichtebene hexagonal (SmB, SmI, SmF, SmJ und SmG), orthogonal (SmE) oder monoklin (SmH und SmK) angeordnet. Chiralisierung führt bei den getilteten smektischen Phasen der Typen C, I, F, G, J, M, O oder Q teilweise zur Ausbildung von helicalen Überstrukturen des Direktorfeldes ^[15, 21]. Die Tiltrichtung der Moleküle ändert sich dabei von Schicht zu Schicht um einen konstanten Winkel.

2.3. Amphiphile Mesogene

Amphiphile Mesogene zeichnen sich allgemein durch die Vereinigung zweier zu konträren Wechselwirkungen befähigter Partialstrukturen in einem Molekül aus.

Amphiphile bestehen meist aus einem hydrophilen Kopf- und einem lipophilen Molekülteil. Die hydrophile Kopfgruppe ist zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen befähigt und besteht in der ionischen Variante z.B. aus Alkalimetall-carboxylaten ^[22, 23], -sulfaten ^[24] sowie Alkylammoniumsalzen ^[25, 26]. Die nicht-ionischen amphiphilen Mesogene ^[26, 27, 28] sind meist als Lipide ^[27, 29] bekannt. Der lipophile Teil besteht meist aus einer oder mehreren langen aliphatischen Kohlenwasserstoffketten.

Durch die ambivalenten Wechselwirkungsarten der Moleküle bildet sich ein konträres Solvationsverhalten (Mikrophasenseparation), welches zu den in Abbildung 7 dargestellten Aggregationsformen führt ^[29, 30].

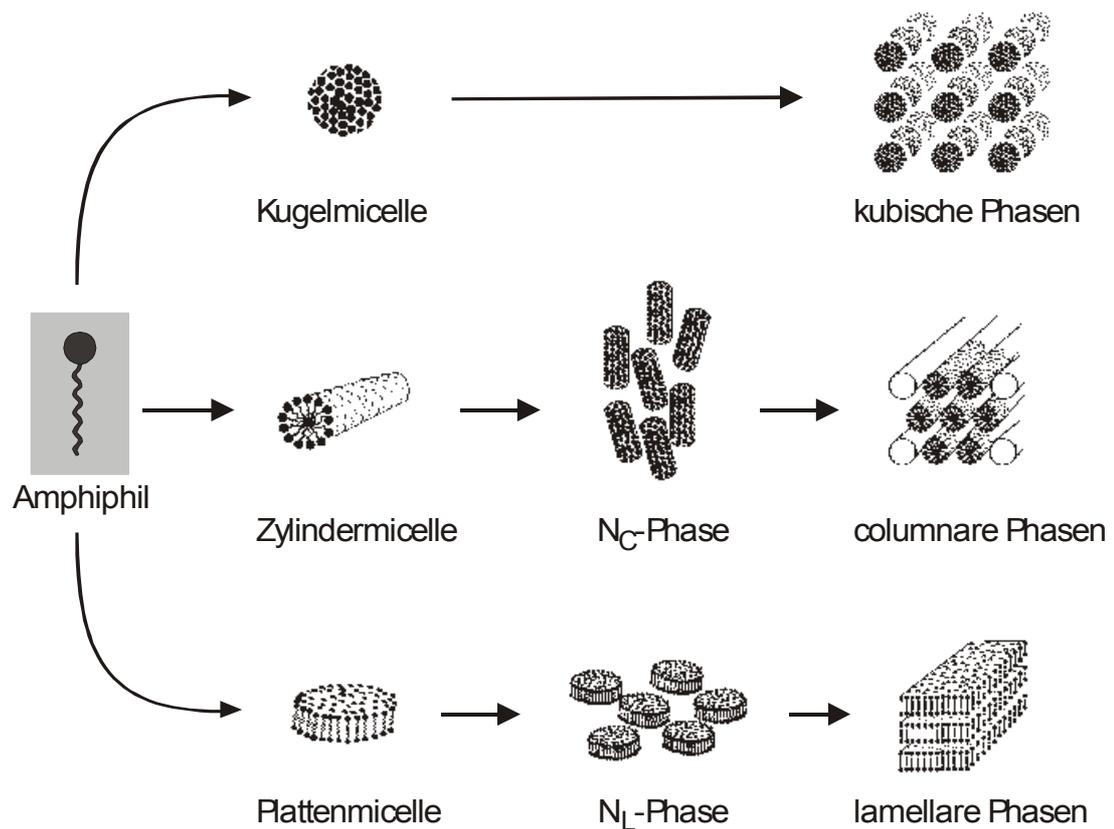


Abbildung 7: Beispiele der Aggregationsformen klassischer Amphiphile zu Micellen (N_C und N_L: nematisch kolumnare bzw. nematisch lamellare {lenticulare} Phase).

Die sich in lyotropen Systemen bildenden mesogenen supramolekularen Strukturen sind für biologische Systeme von großer Bedeutung. So sind z.B. die mesomorphen Eigenschaften natürlicher Phospholipide für den Aufbau und die Funktion von Zellmembranen ^[29, 31] lebenswichtig.

Als polares Lösemittel kann ein organisches Lösemittel ^[32] oder, wie in den meisten Fällen, Wasser ^[23] verwendet werden. Mit abnehmender Solvenskonzentration verstärkt sich das Bestreben, zu Micellen verschiedenster Geometrie zu aggregieren. Die Micellen können kugel-, zylinder- oder plattenförmig sein und bilden durch intermicellare Wechselwirkungen Mesophasen unterschiedlicher Struktur aus.

Die lyotropen Mesophasen sind im Gegensatz zu den thermotropen Mesophasen primär von der Solvenskonzentration und sekundär von der Temperatur abhängig.

Solche lyotropen Mesophasen können auch von stabförmigen Makromolekülen, wie z.B. dem Tabakmosaikvirus ^[33, 34], zahlreichen Polypeptiden ^[34, 35, 36] und Polysacchariden ^[36, 37] sowie DNA oder RNA ^[38], ausgebildet werden.

2.4. Diskotische Mesogene

Die ersten Beispiele diskogener Verbindungen, Hexaester des Hexahydroxybenzols, verfügen über einen starren, ebenen, aromatischen, meist scheibenförmigen oder elliptischen Zentral-„Kern“, der mit einem Kranz aus flexiblen paraffinischen Lateralketten (typisch sind 4 bis 8) umgeben sein kann ^[39] (Abbildung 8). Die Seitenketten sind häufig über Ether- oder Esterfunktionen an den Kern gebunden, die einen wesentlichen Einfluß auf die Art und Stabilität der gebildeten Mesophase ^[40] ausüben. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien ließen sich eine Vielzahl entsprechender Flüssigkristalle synthetisieren (Abbildung 9, S. 14, a-d).

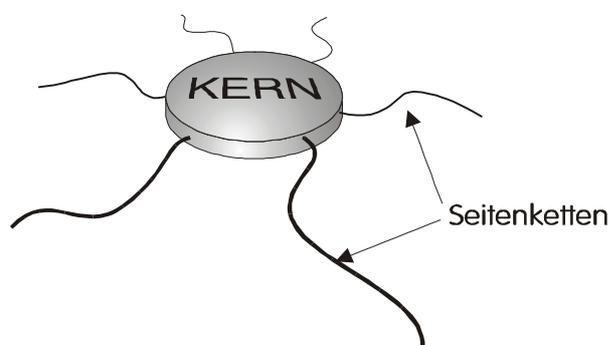


Abbildung 8: Allgemeine Architektur „klassischer“ scheibenförmiger Mesogene.

Mit der Entdeckung kolumnarer Mesophasen z.B. bei Derivaten des scyllo-Inosits (Abbildung 9, S. 14, g-i) ^[39, 41, 42] scheinen die oben erwähnten Strukturmerkmale jedoch nicht zwingend notwendig zu sein. Diese besitzen einen alicyklischen gesättigten Kernbereich und bilden, obwohl ihr Kerndurchmesser kleiner ist, thermodynamisch stabilere Mesophasen (breitere Mesophasenbereiche ΔT) als die oben genannten ungesättigten Derivate aus.

Die Vergrößerung des zentralen Kerns (Benzol oder Naphthalin) diskogener Verbindungen durch flächige Partialstrukturen, die direkt oder meist über zweigliedrige laterale Spacer an den zentralen „Ankerkern“ gebunden sind, führt zu sogenannten „Super-Disc“-Verbindungen. Diese Macrocyklen dessen periphere Ringe den Raum und die Fläche um den zentralen Kern ausfüllen, wie z.B. bei den radialen Multiinen ^[43] (Abbildung 9, S. 14, e) oder den sogenannten „Pizzanen“ ^[44] (Abbildung 9, S. 14, f) zu erkennen ist, bilden ebenfalls stabilere Mesophasen aus.

Weitere Beispiele für makrocyclische flache Kernstrukturen sind z.B. die Derivate des Phthalocyanins ^[45] oder die vierkernigen Palladium- ^[46, 47] bzw. Platinorganyle ^[48] (Abbildung 10, S. 15).

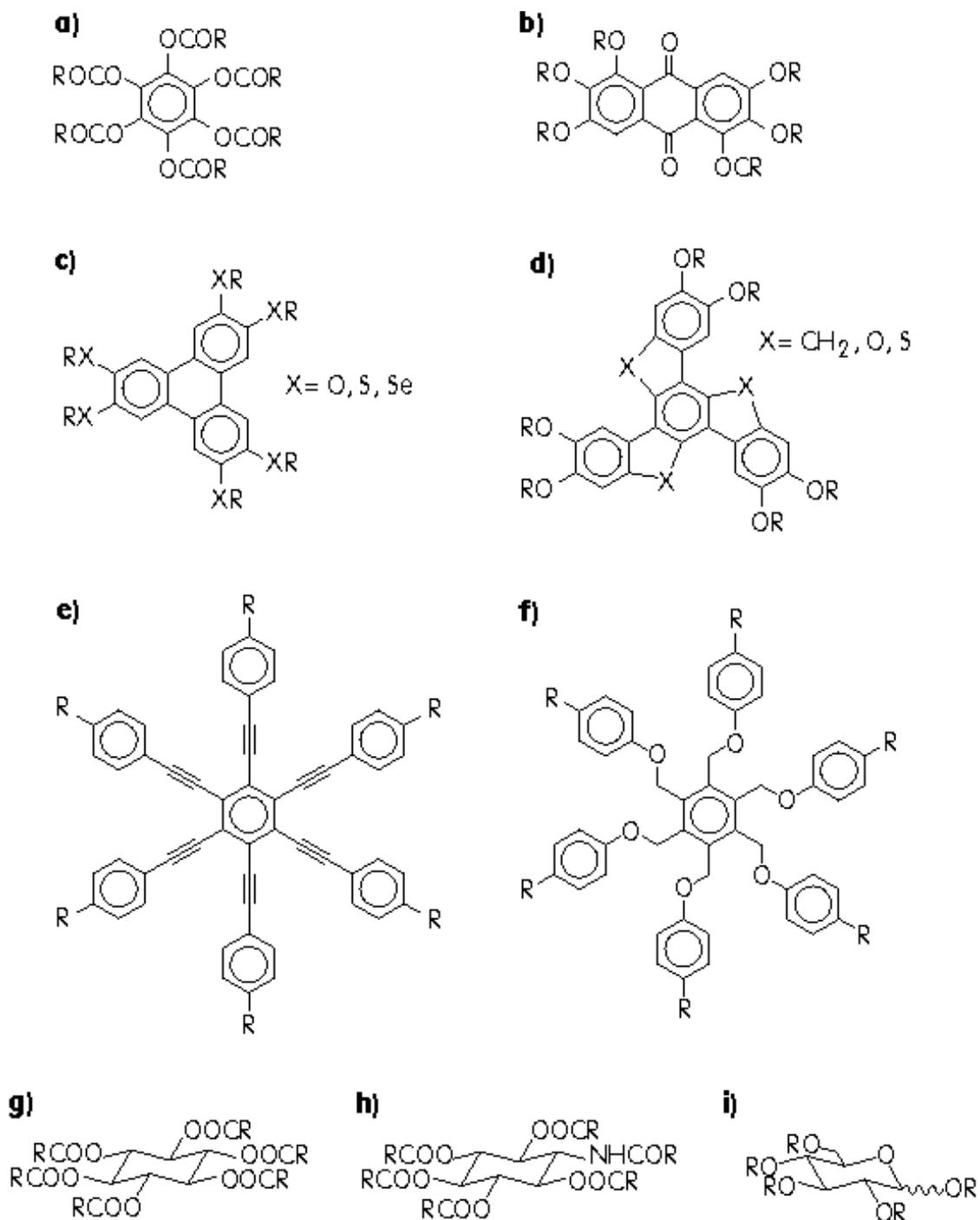


Abbildung 9: Beispiele für Mesogene mit starren, flachen/ebenen und ungesättigten (a-f), mit „Super-Disc“ (e und f) und mit gesättigten (g-i) „Kernbereichen“:

a) ^[49], b) $\text{R} = \text{OCOC}_n\text{H}_{2n+1}$ oder $\text{R} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ^[50], c) $\text{X} = \text{O}$ ^[51], Ether + Ester], $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ^[52], d) ^[51], e) ^[43], f) ^[44], g) ^[39], h) ^[53], i) ^[54].

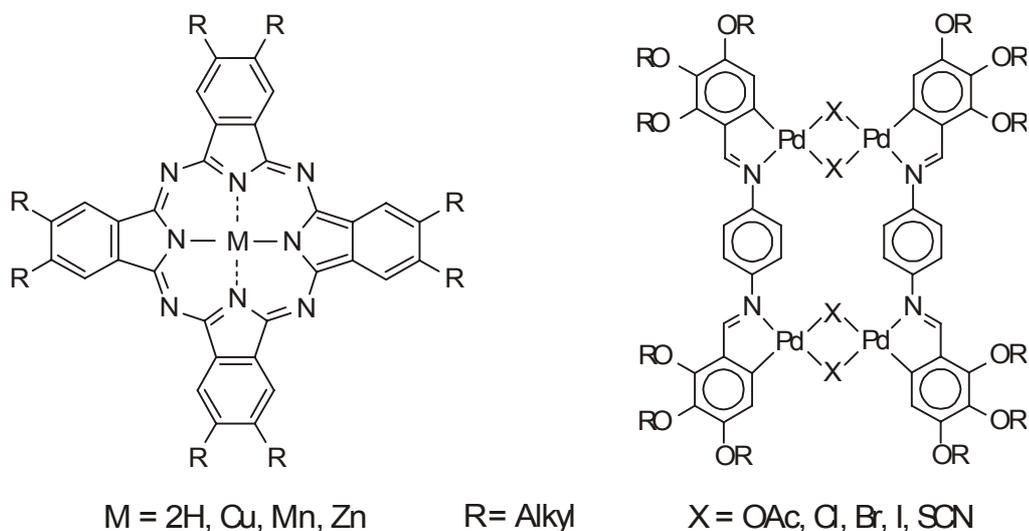


Abbildung 10: Beispiele für makrocyclische Mesogene: eine von mehreren Reihen der Phthalocyanin-Derivate ^[45] und vierkernigen Metall-Komplexe ^[46, 47, 48] (Pd- oder Pt).

Die Voraussetzung, daß diskotische Mesogene flach sein müssen, wurde mit der Entdeckung der pyramidalen Mesophasen ^[55] von Verbindungen mit fixierter Kronenstruktur aufgehoben (s. S. 3). Auch die Zwischenstellung der sowohl in calamitischen als auch diskotischen Phasen erscheinenden phasmidischen Mesogene veranschaulicht die Vielfältigkeit diskotischer Verbindungen ^[56]. Phasמידe haben einen starren, stabförmigen Zentralteil, der an beiden Enden zwei bis drei aliphatische Ketten trägt. Durch Aggregation der speziellen molekularen Stäbe kann in dieser ursprünglich „phasmidisch“ genannten Mesophase (Abbildung 11, S.16) eine diskotische Überstruktur ausgebildet werden, die nach Röntgenuntersuchungen den Phasentyp Col_h ergeben hat (Definition diskotischer Phasentypen siehe Abbildung 12, S. 17).

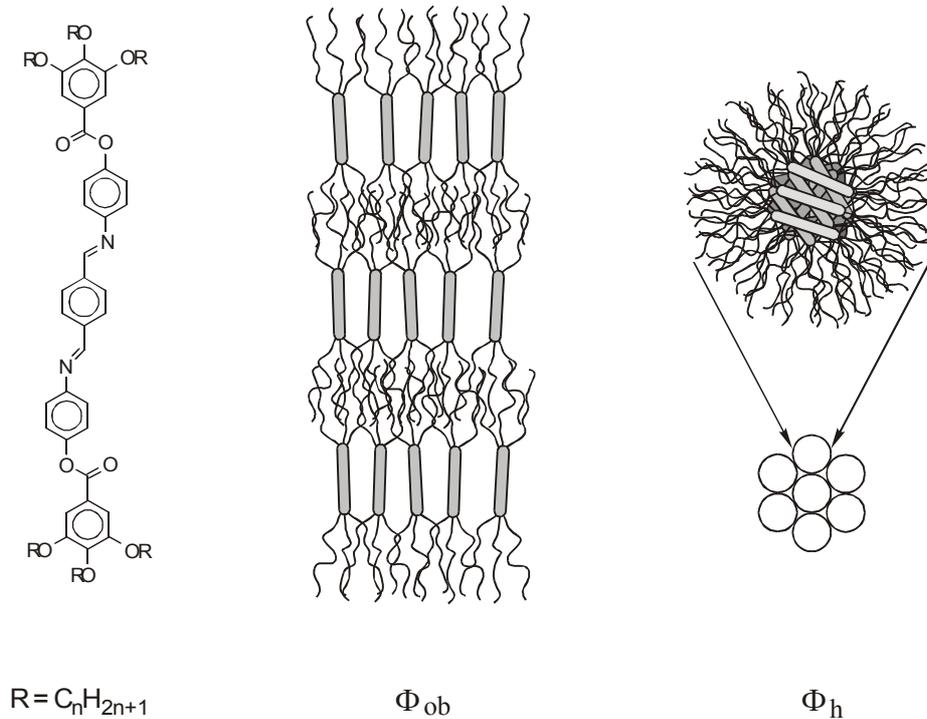


Abbildung 11: Schematische Darstellung der möglichen mesomorphen Aggregationsformen eines phasmidischen Mesogens ^[56]: Φ_{ob} = phasmidische Phase mit einem zweidimensionalen schiefwinkligen Gitter: Φ_h = phasmidische Phase mit einem hexagonalen Gitter.

2.4.1. Mesophasen diskotischer Verbindungen

Analog zu den calamitischen Mesogenen bilden diskotische Mesogene nematische, nematisch cholesterische (Abbildung 12, S. 17) und den smektischen Phasen verwandte lamellare Phasen aus (Abbildung 13, S. 18). Weiterhin bekannt sind die kolumnare und die chirale kolumnare Phase (Abbildung 12).

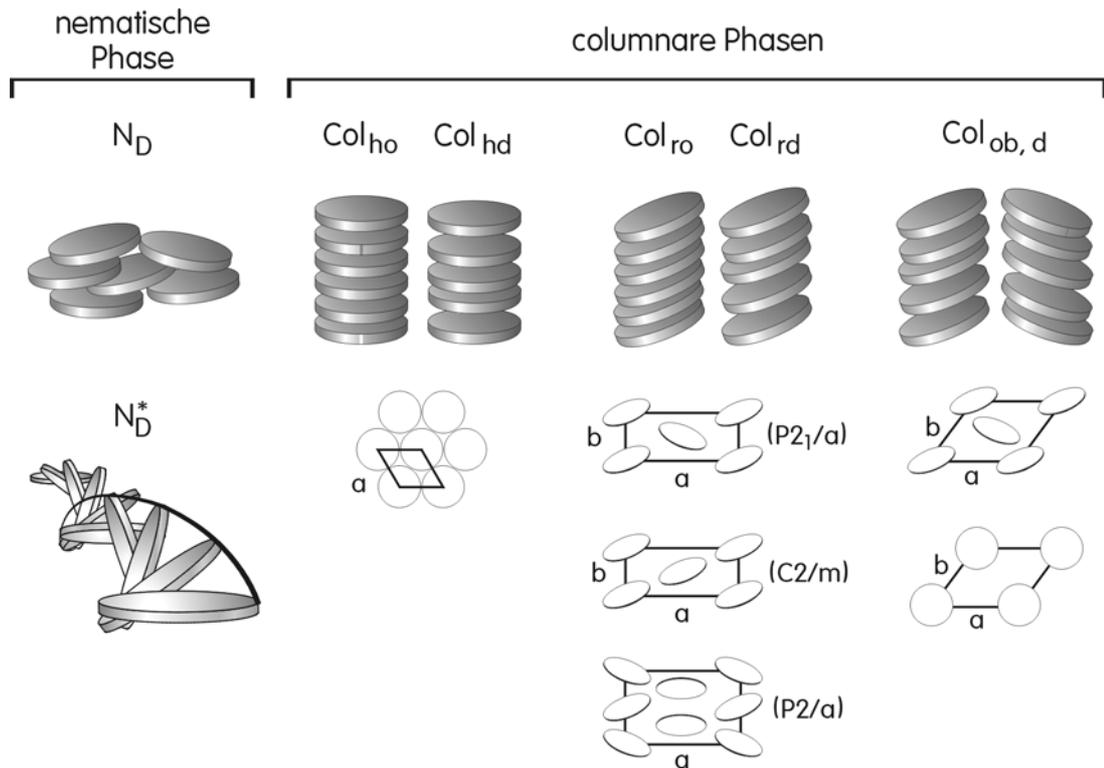


Abbildung 12: Nomenklatur und Struktur der wichtigsten Mesophasen diskotischer Verbindungen.

In der nematisch diskotischen Phase (N_D) liegt eine nahezu parallele Orientierung der Scheiben vor, wobei die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt sind. Der senkrecht zur Molekülebene definierte Direktor \vec{n} nematisch diskotischer Phasen (N_D) verhält analog dem Direktor nematischer Phase calamitischer Verbindungen (Abbildung 4, S. 7). So sind ebenfalls bei den chiralen diskotischen Phasen (N_D^*) Phänomene, wie z.B. Selektivreflexion und temperaturabhängige Helixinversion, zu beobachten.

Die häufiger auftretenden kolumnaren Phasen (Col) entstehen bei geeigneten intermolekularen Wechselwirkungen durch Stapelung scheibenförmiger Moleküle in Säulen. Eine Differenzierung der verschiedenen kolumnaren Phasen erfolgt nach der Anordnung der Säulen zueinander unter Angabe der zweidimensionalen Gittersymmetrie (h: hexagonal, r: rechtwinklig und ob: oblique = schiefwinklig) und der Ordnung der Moleküle innerhalb der Säulen (o: ordered, d: disordered). Eine zusätzliche Unterscheidung wird bei den Col_{rd} -Phasen nach den Raumgruppen ihrer zweidimensionalen kristallographischen Gitter vorgenommen (s. Abbildung 12).

Der Einfluß molekularer Chiralität scheibenförmiger Mesogene auf kolumnare Phasen ist, trotz einer ganzen Reihe von Beispielen, bisher nur bei wenigen Beispielen^[57] näher untersucht worden. Besonders bemerkenswert ist, daß die in ihrer Struktur noch nicht aufgeklärte kolumnare Phase eines Dibenzopyren-Derivates ferroelektrisches Schalten zwischen zwei stabilen Zuständen zuläßt^[58]. Dies ist eine Voraussetzung für eine Anwendung in der Displaytechnik.

Bei den lamellaren Phasen (Col_{L1} und Col_{L2}) diskotischer Kupferdiketonat-Verbindungen liegen die Moleküle in gegeneinander verschiebbaren Schichten vor. Analog zu der SmC-Phase ist der Direktor gegenüber der Schichtnormalen getiltet, ohne daß innerhalb einer Schicht eine Positionsordnung der Moleküle vorliegt.

In der Col_{L2} -Phase ordnen sich die einzelnen Moleküle zusätzlich zu Kolumnen an, die aber keine Positionskorrelation zu Kolumnen in nebenliegenden Schichten haben (Abbildung 13).

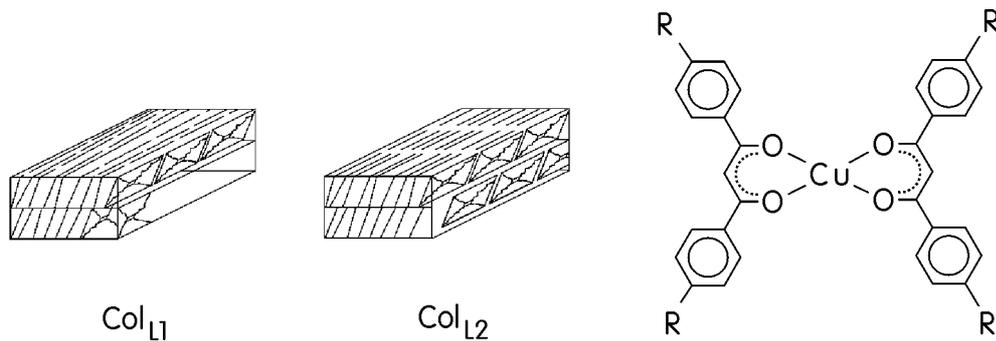


Abbildung 13: Molekulare Strukturen zweier Serien von Kupferdiketonat-Verbindungen und ihre diskotisch lamellaren Mesophasen (D_{L1} : R = Alkyloxy^[59]; D_{L2} : R = Alkyl^[60]).

2.5. Induzierte Mesophasen

Die Ausbildung thermotroper Mesophasen wird vor allem durch anisotrope Dispersionswechselwirkungen, sterische und orientierungsabhängige Abstoßungskräfte, zwischen den beteiligten Molekülen erklärt ^[61]. Daß intermolekulare Wechselwirkungen einen großen Einfluß auf die molekulare Aggregation zu höher geordneten flüssigkristallinen Systemen haben, wird anhand der in Kap. 2.3 erwähnten micellaren Strukturen deutlich. Zu erwähnen sind hier z.B. ionische Strukturen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Charge-Transfer-Situationen, Wasserstoff-Brückenbindungen und sterische Effekte.

Eine Mesophaseninduktion liegt dann vor, wenn in Mischungen neue, bei den Einzelkomponenten nicht auftretende Mesophasentypen, auftreten und/oder die Stabilisierung einer ihrer Phasen zu beobachten ist.

2.5.1. Mesophaseninduktion in calamitischen Systemen

Die Induktion oder Variation von Mesophasen durch Mischungen verschiedener calamitischer Verbindungen hat besonders für technische Anwendungen eine große Bedeutung ^[62].

Durch Mischung zweier smektischer Mesogene können beispielsweise nematische Phasen induziert werden. Die höher geordnete Molekülaggregation der smektischen Phase wird hierbei durch z.B. unterschiedliche Moleküllängen gestört, so daß sich eine weniger geordnete nematische Phase ausbildet ^[63]. Ein einfaches Beispiel für die Induktion einer nematischen Mesophase aus nicht-mesogenen Verbindungen durch Wasserstoff-Brücken gestützte Dimerisierung stellen die Derivate der Zimtsäure ^[64] dar.

Die Induktion binärer Mischungen calamitischer Verbindungen zu geordneten smektischen Phasen ist mit dem im Kap. 2.3 vorgestellten Gebiet der amphiphilen Verbindungen verwandt. So tritt in Mischungen nematischen Verbindungen mit unterschiedlicher terminaler Polarität eine Mikrophasenseparation auf, die zu einer Bildung von Schichten aus polaren und unpolaren Molekülen führt ^[65] (Abbildung 14, S. 20).

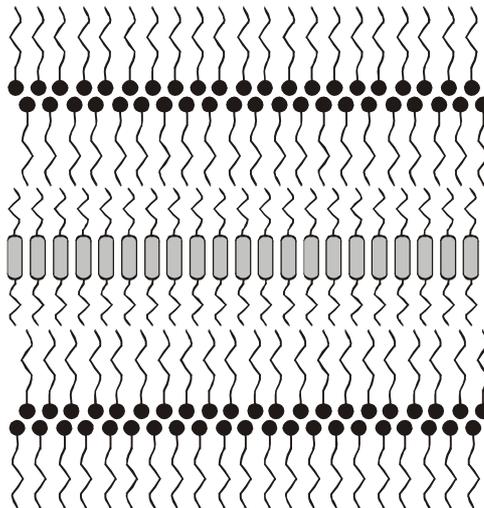


Abbildung 14: Darstellung mikrophasenseparierter Schichten in einer Mischung zweier Nematene mit unterschiedlicher terminaler Polarität.

Im Fall der nematischen „Doppelschwabenschwanzverbindungen“ in Mischung mit den nematischen 4,4'-Bis-n-alkyloxyazobenzol-Derivaten wird durch Füllen des Totvolumens („Space-filling-effekt“) eine SmA-Phase induziert ^[66] (Abbildung 15).

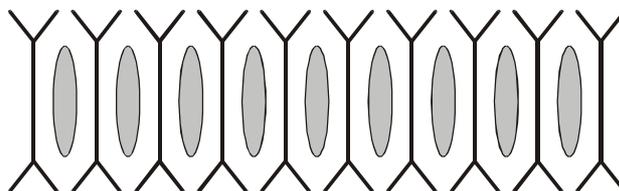


Abbildung 15: Modellhafte Darstellung der molekularen Anordnung in einer Schicht.

Ein Beispiel für Phaseninduktion beruhend auf Wasserstoff-Brückenbindungen und Charge-Transfer-Wechselwirkungen sind die binären Mischungen von 4,4'-Diacyl-Derivaten des Biphenyls mit N,N'-Dialkyl-4,4-diaminobiphenyl. Die Moleküle bilden Elektronen-Donorakzeptor (EDA) Komplexe aus, die zusätzlich über Wasserstoff-Brückenbindungen synergetisch im Raum fixiert sind ^[67] (Abbildung 16, S. 21).

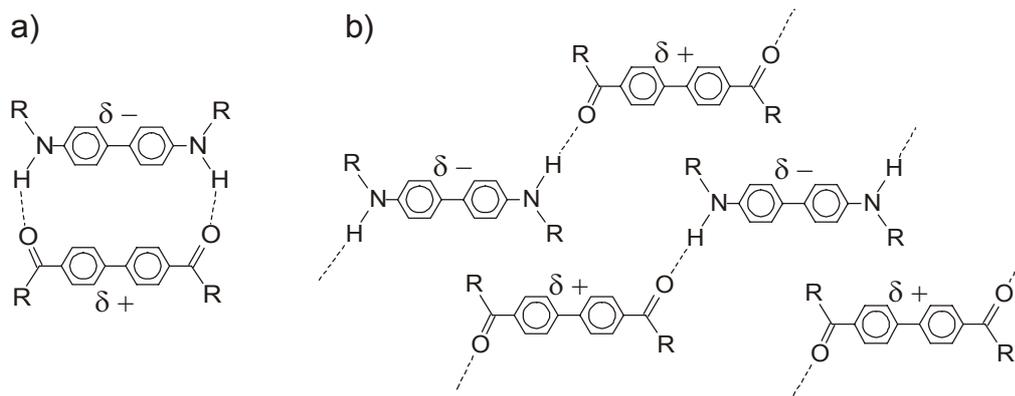


Abbildung 16: Zwei mögliche Anordnungen der Einzelkomponenten in den EDA-Komplexen aus 4,4-Diacyl-Derivaten des Biphenyls mit N,N'-Dialkyl-4,4-diaminobiphenyl: a) cyclische Anordnung, b) Kettenanordnung. δ^+ bzw. δ^- gibt die Partialladungen wieder.

2.5.2. Wasserstoff-Brücken gestützte Mesophasen amphiphiler Multirole

Eine besondere Auswirkung der Phaseninduktion kann bei Mesogenen mit einer Multiol-Partialstruktur ^[68], die einen langen aliphatischen Rest tragen, beobachtet werden. Über Wasserstoff-Brücken werden intermolekulare Netzwerke gebildet, die zu smektischen oder kolumnaren (H_X) Phasen (mit Schicht bzw. Säulenstrukturen) führen (Abbildung 17, S. 22). Durch Zugabe geeigneter Mengen Wassers können diese supramolekularen Strukturen stabilisiert werden, d.h. die Klärtemperaturen werden erhöht und damit der Mesophasenbereich ΔT vergrößert. Dieses Verhalten zeigt, daß ein fließender Übergang von einer Mesophaseninduktion zu einem lyotropen System existiert.

Der Mesophasen-Typ wird durch die Anzahl, die Position und durch die stereochemische Anordnung der Hydroxylgruppen und Alkyloxy-Substituenten bestimmt.

Häufig zeigen Kohlenhydrat-Mesogene mit einer langen aliphatischen Kette eine Schichtstruktur des SmA-Typs ^[69], die einen Schichtabstand zwischen der einfachen und der doppelten Moleküllänge aufweisen ^[70, 71].

Die kolumnare H_X -Phase wird meist von Inosit-Mesogenen gebildet ^[72]. Dabei ordnen sich die Moleküle in einem dreidimensionalen dynamischen Netzwerk aus Wasserstoff-Brücken zu hexagonal gepackten Säulen an, die um den polymorphen lyophilen Zylinder einen „Mantel“ aus aliphatischen Ketten tragen.

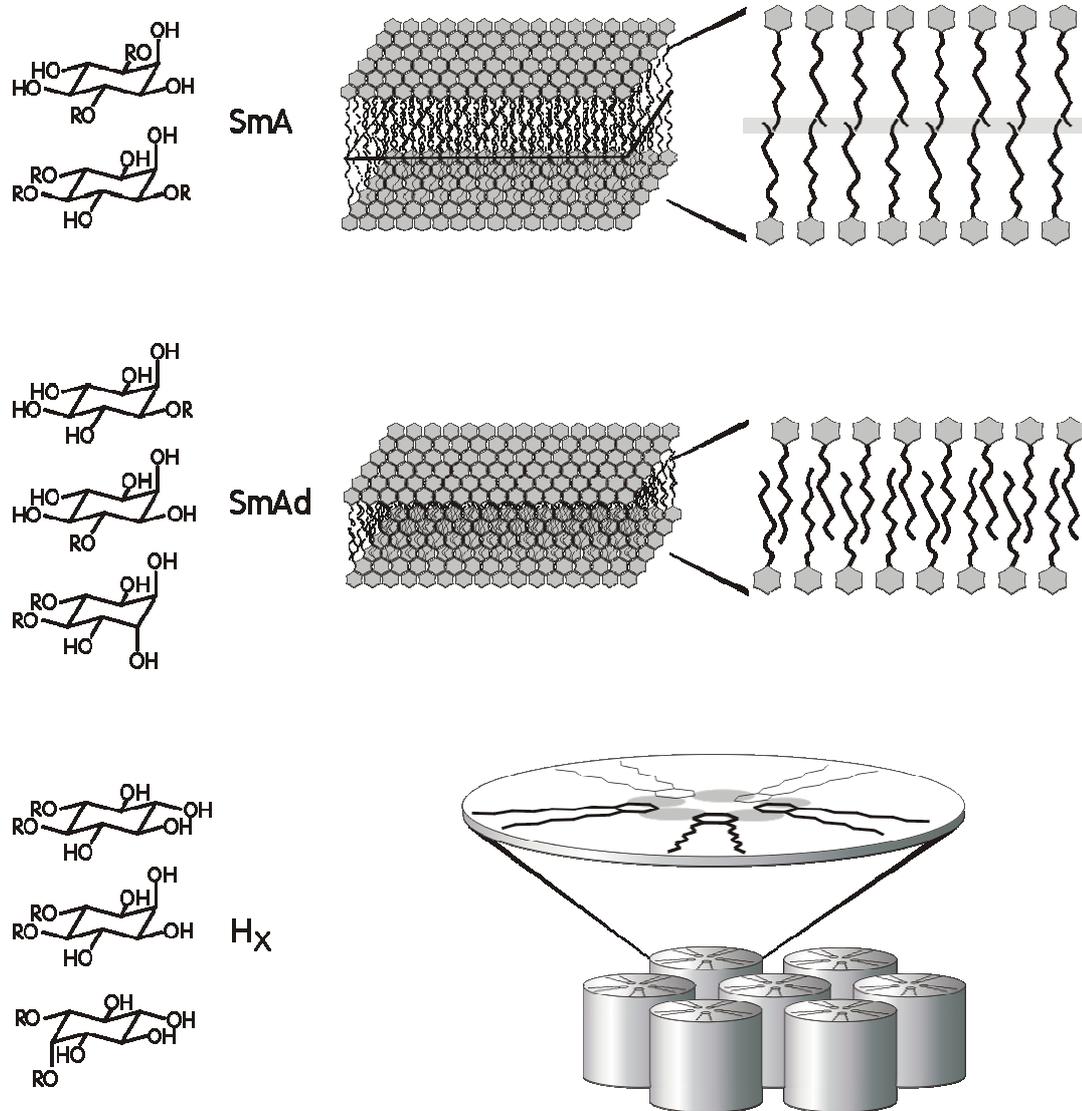


Abbildung 17: Mesomorphe Assoziationsformen ausgewählter Inositol-Ether mit je vier bzw. fünf freien Hydroxylgruppen ^[69, 70, 72]: R = Alkyl, SmA = smektisch A (Doppelschichtstruktur), SmAd = smektisch Ad (Interkalierte Doppelschichtstruktur), H_x = hexagonal kolumnar.

2.5.3. Lyotrope nematische Mesophasen diskotischer Verbindungen

Durch die Zumischung geeigneter apolarer organischer Lösemittel zu kristallinen oder hoch geordneten mesomorphen Phasen diskotischer Verbindungen können niedriger geordnete Mesophasen, vor allem solche des nematischen Typs induziert werden. Die aliphatischen Lösemittel-Moleküle halten sich im Bereich der aliphatischen Diskogen-Peripherie auf und erweitern den apolaren Anteil in der Phase, der zu einer Verminderung der interkolumnaren Korrelation führt.

Die Hexaamide des Hexaaminobenzols ^[73], die Kupfer- und Rhodiumcarboxylate ^[74], die Multiine (sowohl rein als auch ihre CT-Komplexe mit TNF, CT-Komplexe s. Kap. 2.5.5) und die vierkernigen Palladiumorganyle (sowohl rein als auch ihre CT-Komplexe mit TNF) ^[47, 75] bilden mit apolaren organischen Lösemitteln Lyomesophasen aus. Sehr häufig werden bei den oben genannten Beispielen nematisch kolumnare Lyomesophasen (N_{Col}) gefunden, oft in Kombination mit hexagonal kolumnaren Lyomesophasen, wie z.B. bei den Hexaamiden des Hexaaminobenzols.

2.5.4. Induktion an diskotischen Nematogenen durch dipolare Carbocyclen

Reine Naphthalin- und Triphenylen-zentrierte Hexaine bilden eine nematisch diskotische Mesophase (N_D) aus, die durch Zugabe unterschiedlich substituierter dipolarer aromatischer Carbocyclen, wie z.B. Brombenzol, Nitrobenzol oder 1,2-Dicyanobenzol, höher geordnete kolumnare Phasen ausbilden ^[76].

Die stabilisierende Wirkung der dipolaren Moleküle auf die Mesophase beruht vermutlich auf einer Reduktion des Totvolumens zwischen den Multiinmolekülen.

Dabei wird angenommen, daß sich die carbocyclischen Moleküle im Bereich der molekularen „Buchten“ und der aliphatischen Peripherie der Hexaine aufhalten.

Die elektronischen Wechselwirkungen der dipolaren Dotierstoff-Moleküle mit dem aromatischen Elektronensystem der Multiine scheinen keinen wesentlichen Einfluß zu haben. So konnte in Mischungen von (S,S,S,S,S)-Hexakis[(3,7-dimethyl-octyloxy)-4-ethinylphenyl]-naphthalin eine Phaseninduktion mit offenkettigen polaren Dotierstoffen, wie z.B. Acetonitril und 3-Brom-1-propin und sogar mit apolaren Carbocyclen, wie z.B. Cyclohexan und Benzol, nachgewiesen werden ^[77].

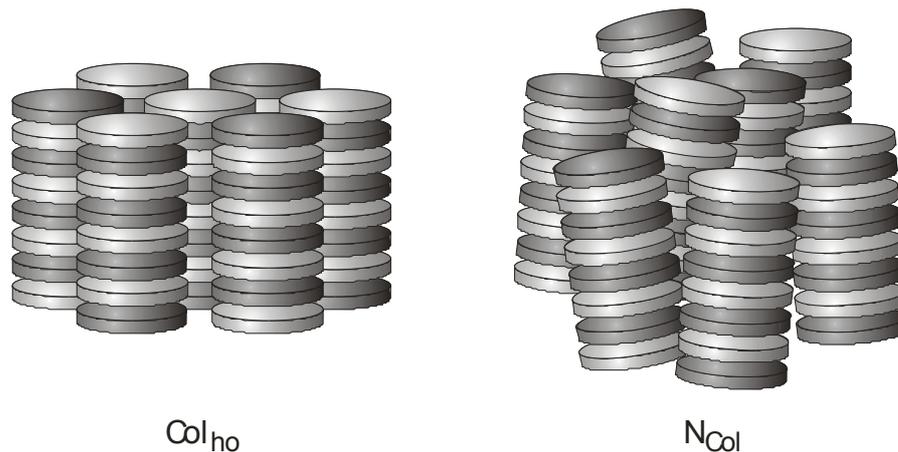


Abbildung 19: Schematische Darstellung der durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen induzierten kolumnar hexagonal geordneten (Col_{ho}) und thermotrop nematisch kolumnaren (N_{Col}) Phase (die dunkleren Scheiben stellen das Pentain, hellere Scheiben das TNF dar).

Das Auftreten einer thermotropen N_{Col} -Phase (Abbildung 19), dessen Existenz bereits 1986 postuliert wurde ^[83], konnte zum ersten Mal 1990 gezielt variiert und charakterisiert werden ^[79, 84, 85].

Dieser Phasentyp tritt z.B. in CT-Komplexen radialer Pentakis-(phenylethynyl)-alkyloxy-benzole mit einer langen Alkyloxykette auf ^[84], sogar wenn die reine Substanz keine mesogenen Eigenschaften aufweist. Die Alkyloxykette des Donors, die mit einem Teil aus dem starren Kernbereich des Multiins herausragt (Abbildung 20, S. 26), bewirkt eine sterische Hinderung der regelmäßigen zweidimensionalen Anordnung der Säulen zu einem hexagonalen Gitter ^[79], so daß die Säulen wie Stäbe analog denen bei calamitischen Nematogenen fungieren. In Verbindungen mit einer Alkyloxykette, deren Länge innerhalb des „Super-Disc-Kerns“ liegt, wird ausschließlich eine Col_{ho} Phase stabilisiert, da die interkolumnare Anordnung nicht mehr durch die zu den Kernen asymmetrischen Lateralfunktionen gestört wird.

Bei den Pentakis(4-ethinylphenyl)-alkyloxy-benzolen liegt der Übergang von N_{Col} zu Col_{ho} bei einer Alkyloxy-Kettenlänge von C9. Die Alkylkette des C9-Ethers ragt 0.5 nm aus den gebildeten Kolumnen heraus und vermag zwar deren hexagonale Anordnung zu stören, aber nicht zu verhindern. In Abhängigkeit von der TNF-Konzentration wird hier daher sowohl eine Col_{ho} - als auch eine N_{Col} -Phase beobachtet (Abbildung 19, S. 25). In Mischungen von (+)-TAPA als chiralem Akzeptor und

einem Pentakis(ethinylphenyl)-hexadecyloxy-benzol kann eine kolumnare cholesterische N_{Col}^* -Phase beobachtet werden ^[85].

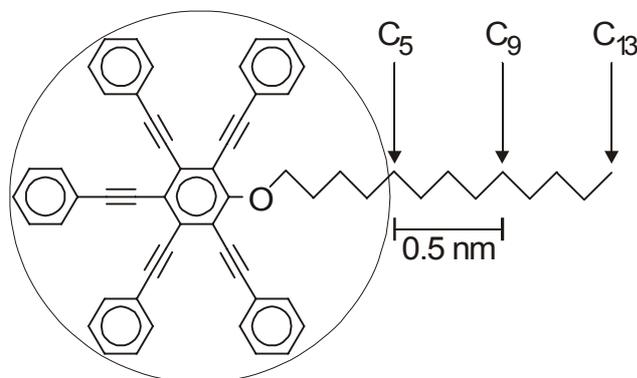


Abbildung 20: Modellhafte Darstellung dreier Alkyloxy-pentaine bei gestreckter Konformation der Etherkette.

Ein Beispiel für eine, der lamellaren Col_{L2} -Phase verwandten, Charge-Transfer induzierten Mesophase mit einer Schichtstruktur sind Mischungen des scheibenförmigen Donormoleküls 2,6,2',6'-Tetrakis-(4-dodecyloxy-phenyl)-[4,4']-bithiopyranylidin mit TCNQ als Akzeptor ^[86]. Innerhalb der Schichtstruktur, die elektrisch leitend ist, ordnen sich die Donor-Moleküle zu Stapeln an, die aber keine zweidimensionale Gitterordnung zueinander aufweisen (Abbildung 21). Die Lage der Akzeptor-Moleküle konnte noch nicht eindeutig bestimmt werden, vermutlich bilden die TCNQ-Moleküle eigene Stapel zwischen den Donor-Kolumnen aus.

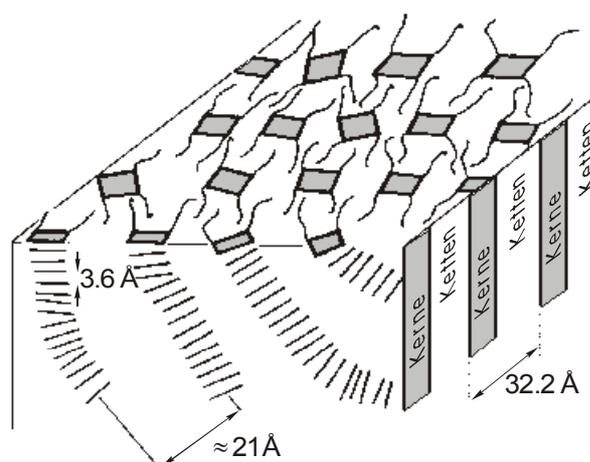


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Anordnung von Donor-Molekülen in der Mesophase des CT-Komplexes 2,6,2',6'-Tetrakis-(4-dodecyloxy-phenyl)-[4,4']-bithiopyranylidin und 2-(4-Dicyanidomethylencyclohexa-2,5-dienyliden)-malonnitril (TCNQ) ^[86].

2.6. Einführung in das Gebiet der radialen Multiin-Mesogene

Die ersten radial hochsymmetrischen Multiine des Hexaiintyps wurden von unserer Arbeitsgruppe erstmals 1987 publiziert ^[43]. Benzol-, Naphthalin- und Triphenylenzentrierte Derivate (Typ **A**, **B** bzw. **C**; Abbildung 22), die jeweils sechs Lateralketten tragen, gehören zu den bekannten Vertretern dieser Spezies.

Die Eigenschaften der gebildeten Phasen hängen in verschiedenster Weise von den Strukturelementen, wie der Kerngeometrie, der Kernsymmetrie und den peripheren funktionellen Gruppen eines Mesogens ab. Grundlegend können die radialen Multiine in fünf Gruppen eingeteilt werden: Hexaine (Typ **A**, **B**, **C**), Pentaine (Typ **D**), Twins (Typ **E**), Tetraine (Typ **F**, **G**, **H**, **I**), Triine (Typ **J**).

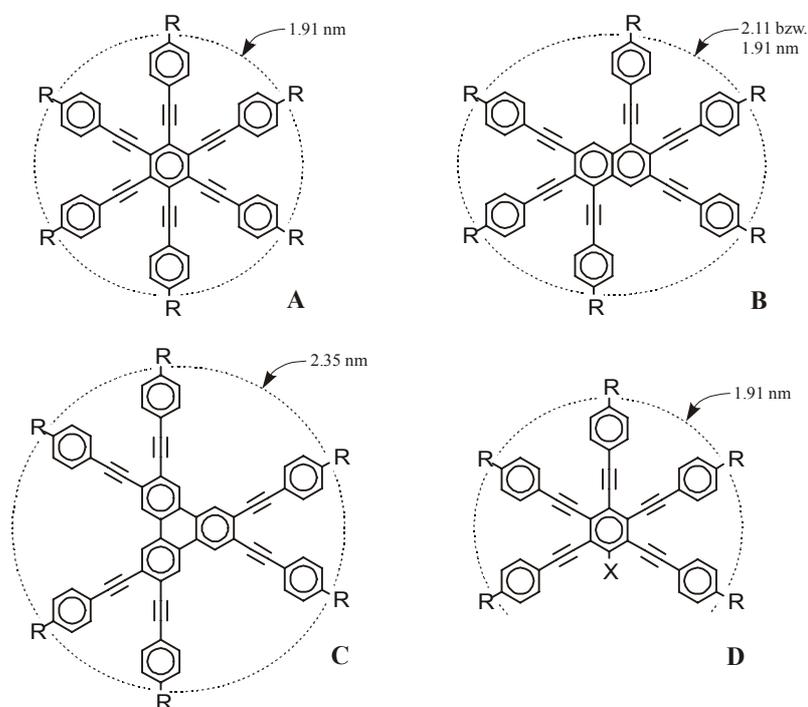
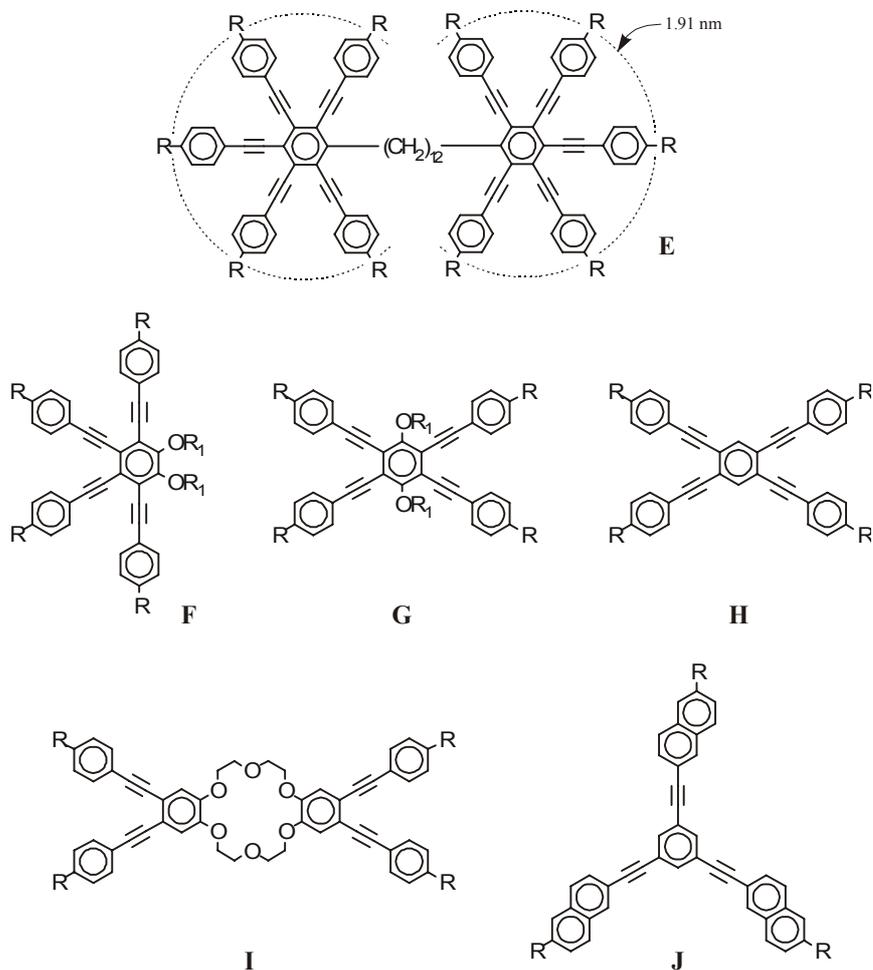


Abbildung 22: Kernstruktur-Typen bekannter Multiine mit verschiedenen zentralen „Anker“-Gruppen, wie z.B. Benzol, Naphthalin und Triphenylen (R = Alkyl, Alkyloxy, Thioalkyloxy; X = $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, COOH , $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, COOEt , CN , CF_3 , CH_3).

Die an den Kreisbögen angegebenen Durchmesser entsprechen den diagonalen Abständen zwischen den jeweils ersten noch in der Ebene liegenden Atomen der Substituenten R.

Fortsetzung Abbildung 22:



Innerhalb der Multiintypen lassen sich weitere Unterteilungen definieren, die sich durch ihren an dem „Ankerkern“ gebundenen Ethynylrest unterscheiden (vgl. Abbildung 23, S. 29, Typ **A₁ – D₄**).

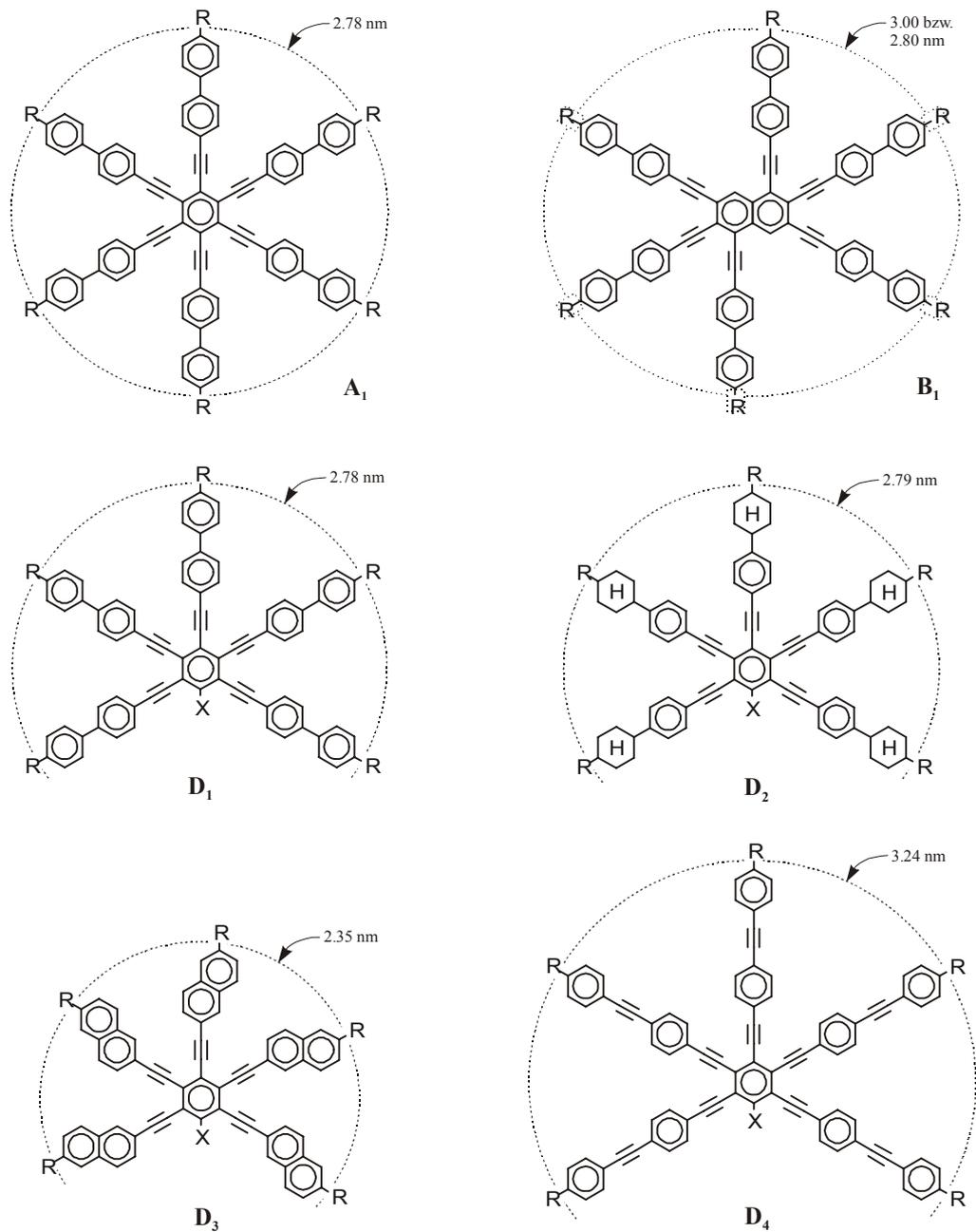


Abbildung 23: Hexain- und Pentain-Strukturen die sich durch einen erweiterten Kernbereich auszeichnen (R = Alkyl, Alkyloxy ; X = Alkyloxy). Die an den Kreisbögen angegebenen Durchmesser entsprechen den diagonalen Abständen zwischen den jeweils ersten noch in der Ebene liegenden Atomen der Gruppe R.

2.6.1. Strukturmerkmale und ihre Wirkung auf das Mesophasenverhalten

Die hochsymmetrischen Hexaine des Typs **A** ^[43, 87] bilden ausschließlich eine monomesomorphe nematisch diskotische Phase (N_D) aus. Das elliptisch naphthalinzentrierte Multiin (Typ **B**) zeigt hingegen ein komplexes Phasenverhalten von $K \rightarrow N_D \rightarrow Col_{ro} \rightarrow Col_{ho} \rightarrow I$.

Wird die Kernsymmetrie des benzolzentrierten Hexains z.B. durch Ersatz einer Ethinyleinheit durch eine Alkyloxyfunktion zum Pentain (Typ **D**) oder bei überbrückten Derivaten zu Twin-Multiinen (Typ **E**) weiter verringert, wird gleichermaßen die Mesophase destabilisiert bzw. die Nahordnung innerhalb des flüssigkristallinen Zustandes gestört. Anhand der niedrigeren Umwandlungstemperaturen der Pentaine **12** und **13** (Tabelle 1, S. 32) im Vergleich zu dem Hexain **4** läßt sich die Auswirkung der Symmetrie auf die Mesophase ablesen. Die aus Tetrabrombenzkatechin oder Tetrabrom-p-benzochinon synthetisierten Tetraine des Typs **F-H** zeigen, welchen Einfluß die Art und Stellung der Substituenten auf die Mesophase haben. Tetrain **F** mit $R_1 = C_9H_{19}$ und $R = C_5H_{11}$ sowie **H** mit $R = C_5H_{11}$ oder $R = C_7H_{15}$ bilden eine monotrope nematische Phase aus. Die Vertreter des Typs **G**, die sich durch zwei axial gegenüberliegende Alkyloxy-Reste auszeichnen, bilden keine Mesophase aus. Das zu einem Tetrain über ein 18-Krone-6-Ring überbrückte Diin-Derivat Typ **I** (S. 27) zeigt ebenfalls kein Mesophasenverhalten.

Erwartungsgemäß zeigt auch das Triin Typ **J** mit $R = C_{10}H_{22}$ trotz seiner größeren abgedeckten Kernzwischenräume durch die Naphthalinkerne gegenüber Benzolkernen kein Mesophasenverhalten.

Die Biphenyl-Multiine des Typs **A₁**, **B₁** und **D₁** zeichnen sich durch eine Vergrößerung des aromatischen Kernbereiches um eine Phenyleinheit je Ethinyleinheit aus. Die Phenylringe sind zur diskotischen Ebene des Moleküls um bis zu 90° gedreht. Im Gegensatz zu den planaren Multiintypen **A-J** sind die Moleküle in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt, so daß nur eine Stapellung zu Spalten bevorzugt ist ^[47]. Die Multiine **9-10**, **15-17** (Tabelle 1, S. 32) zeigen alle eine kolumnare Mesophase, die im Falle von **10-16** erst bei höheren Temperaturen, d.h. bei höherer Molekülbewegung, in eine weniger geordnete nematische Mesophase übergehen. Werden die äußeren sperrigen Phenylringe der Multiine des Typs **D₁** durch flexible Cyclohexylringe zum Typ **D₂** substituiert, ist ebenfalls die Bildung einer kolumnaren Phase bevorzugt ^[77] (Tabelle 1). Die hier aus der Kernebene gedrehten

CH₂-Gruppen der Cyclohexylringe genügen bereits, die kolumnare Phase zu induzieren.

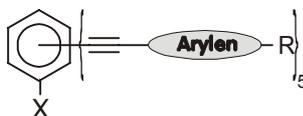
Die Kernbereiche der Multiine des Typs **D₃** zeichnen sich durch Naphthylen-Einheiten aus, die ebenfalls wie im Fall der Typen **A₁**, **B₁** und **D₁** eine Drehung aus der Ebene des zentralen „Ankerkerns“ aufweisen. Diese Anordnung ist jedoch flexibler und nicht mit der starren Anordnung der Multiine des Typs **A₁** oder **D₁** vergleichbar. Diese als flach anzusehende Konfiguration kann sich nicht mehr mit anderen Molekülen „verhaken“, was sich durch die bei höheren Temperaturen ausbildende nematische Phase bestätigt findet (Tabelle 1, S. 32 und Tabelle 2, S. 68).

Die Multiine des Typs **D₃** sind durch ihre versetzte Anordnung des Naphthalinkernes im äußeren Kernbereich weniger symmetrisch als ein Vertreter des Typs **D** und besitzen eine größere Raumauffüllung des Kernbereichs. Die zu erwartende Tendenz dieses Multiintyps eine kolumnare Phase zu bilden, ist in den vorliegenden Beispielen siehe Tabelle 1 (S. 32) und Tabelle 2 (S. 68) nicht erkennbar.

Das Multiin **3** (Typ **D₄**) mit dem bisher größten bekannten Kerndurchmesser von 3.24 nm und einer Mesophasenbreite von $\Delta T = 207$ K verdeutlicht diese Beobachtung. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Größe des Kerns ist dagegen klein.

Die peripheren Funktionen an einem Kerngerüst lassen sich besonders leicht und vielgestaltig variieren. Durch die Wahl der aliphatischen Ketten, die auch durch z.B. Sauerstoff-, Schwefel- oder Esterbrücken an den starren Kern gebunden sein können, ist eine große Zahl verschieden funktionalisierter Multiine synthetisierbar.

Tabelle 1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) ausgewählter radialer Multiine. K=kristalline, Col=kolumnare, N_D=nematisch diskotische und I=isotrope Phase.



Multiin	Typ	Arylen	X	R	K	Col	N _D	I	ΔT
1	D ₂		OC ₁₆ H ₃₃	C ₅ H ₁₁	• 115	• 262	-	•	147
2	D ₃		OC ₁₆ H ₃₃	H	• {173	-	•}	177	• -
3	D ₄		OC ₁₆ H ₃₃	C ₈ H ₁₇	• 58	• 251	• 265	•	207
4	A		-	C ₅ H ₁₁	• 170	-	• 185	•	15
5	A		-	C ₆ H ₁₃	• 124	-	• 143	•	19
6	A		-	C ₇ H ₁₅	• 99	-	• 133	•	34
7	A		-	C ₈ H ₁₇	• 80	-	• 96	•	16
8	A		-	C ₉ H ₁₉	• 71	-	• 88	•	17
9	A ₁		-	C ₅ H ₁₁	• 170	• >240	-	•	>70
10	D ₁		OC ₁₆ H ₃₃	H	• 171	• 230	• 250	•	79
11	D		OC ₁₆ H ₃₃	H	• 94	-	-	•	-
12	D		OC ₉ H ₁₉	C ₅ H ₁₁	• 86	-	• 110	•	24
13	D		OC ₁₁ H ₂₃	C ₅ H ₁₁	• 75	-	• 101	•	26
14	A		-	H	• 310	-	-	•	-
15	D ₁		OC ₁₆ H ₃₃	C ₅ H ₁₁	• 106	• 285	-	•	179
16	B ₁		-	C ₉ H ₁₉	• 58	• 180	• 222	•	>164
17	B ₁		-	C ₈ H ₁₇	• 75	• >240	-	•	>165
18	B		-	C ₈ H ₁₇	• 60 N _D	113 Col _r	137 Col _g	199	• 139
19	A		-	OC ₇ H ₁₅	• 109	-	• 193	•	84
20	B		-	OC ₅ H ₁₁	• 144	-	• >250	•	>106
21	B		-	C ₆ H ₁₃	• 70 N _D	98 Col _r	135 Col _g	>245	• >176
22	B		-	C ₉ H ₁₉	• 69	-	• 110	•	41

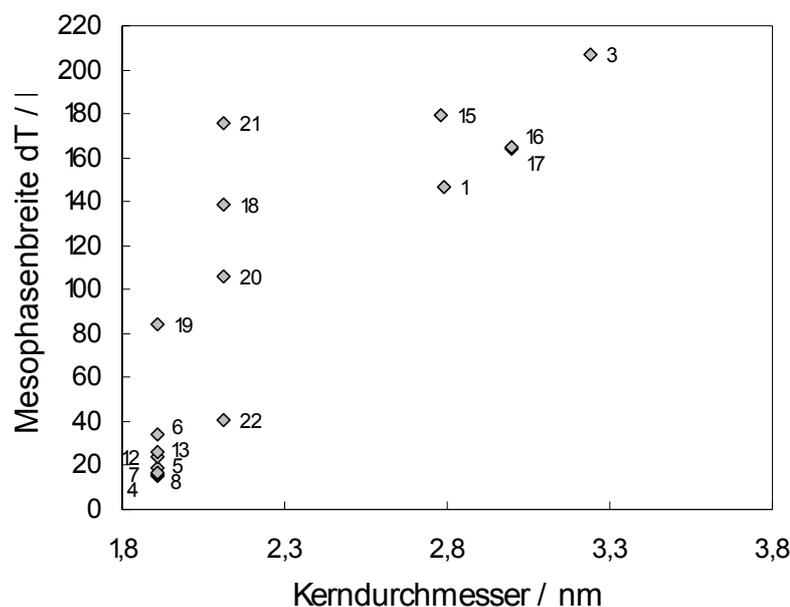


Abbildung 24: Mesophasenbreiten ausgewählter Mesogene (s. kleine Zahlen an den Markierungen) in Abhängigkeit ihres Kerndurchmessers. Mit zunehmenden Kerndurchmesser ist eine Verbreiterung der Mesophasen zu erkennen. Die Stabilisierung der Mesophase durch Sauerstoffatome ist anhand der Verbindungen **6** und **19** deutlich erkennbar.

Die Einführung einer Sauerstoff-Brückenfunktion zwischen den aliphatischen Ketten und dem Kernbereich bewirkt eine Verbreiterung der Mesophase ΔT . Der Sauerstoff induziert am aromatischen Kernsystem einen negativen Induktions- sowie einen positiven Mesomerie-Effekt. Bei dem Vergleich der Mesophasenbreiten von Multiin **9** ($\Delta T = 16$ K) und **19** ($\Delta T = 84$ K) ^[88] ist die stabilisierende Wirkung der Etherbrücken erkennbar (vgl. hierzu Kap. 3.4.3).

Die Multiine ohne aliphatische Ketten zeigen eine deutliche Tendenz einen kristallinen Phasenzustand beizubehalten. Die bisher bekannten Ausnahmen sind die Biphenyl-Vertreter, Typ **D₁** und **D₃**, mit fünf aliphatischen Wasserstoffen (Tabelle 1), die nematische Phasen ausbilden. Bei Substitution der Wasserstoffe durch Methylgruppen werden bereits enantiotrope Mesophasen ausgebildet. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt der Schmelzpunkt sowie der Klärpunkt der Verbindungen ab (Tabelle 1, z.B. Hexaine **4-8**, Abbildung 25).

Die Mesophasenbreite wird von der Alkylkettenlänge in der aliphatischen Peripherie nur wenig verändert. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Verdünnung von gebildeten Mesophasen durch apolare Lösemittel in lyotropen Mischpräparaten, so daß hier von den aliphatischen Ketten eines Multiins, auch als „internes Lösemittel“, gesprochen wird.

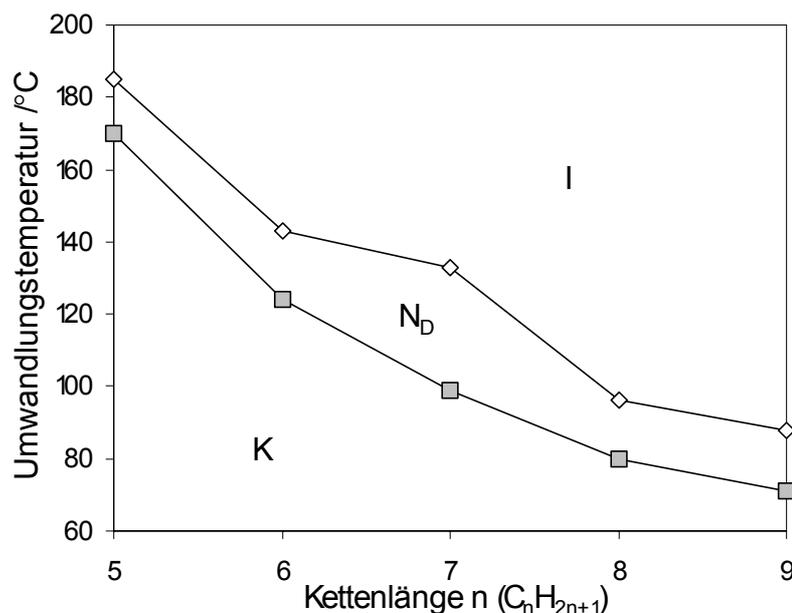


Abbildung 25: Mit steigender Alkylkettenlänge ($n = 5-9$) der Hexaine **4-8** (Tabelle 1) nehmen die Phasenumwandlungstemperaturen ab. K = kristalline, N_D = nematisch diskotische und I = isotrope Phase.

2.6.2. Cholesterische N_D^* -Phasen und die Messung von Drehsinn und Ganghöhe

Als ein weiteres Strukturelement sei hier die Chiralität genannt. Bisher waren nur wenige Beispiele scheibenförmiger chiraler Mesogene [89] oder Mi schungen scheibenförmiger Mesogene mit chiralen Dotierstoffen [75, 90, 91, 92, 93] (S. 25) bekannt. Mit der Synthese von (S)-Pentakis(butyl-4-ethinylphenyl)-(2-methylbutyloxy)-benzol (**131**, s. Tab.2, S. 68) [77, 94] wurde die chirale Information erstmalig in ein radiales Multiin-Mesogen integriert. Die resultierende N_D^* -Phase konnte nun ohne die physikalischen Einflüsse eines Dotierstoffes untersucht werden.

Zur Bestimmung der Ganghöhe (p ; Pitch) wurden die unten genannten Methoden, die auch in vorangegangenen Arbeiten ^[77, 94, 95] beschrieben worden sind, angewendet:

1. Messung der Selektivreflektion. Diese Methode ist nur bei stark verdrillten N_D^* -Phasen anwendbar, welche eine helicale Ganghöhe p in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts aufweisen (s. S. 8) ^[94].
2. Die modifizierte Grandjean-Cano-Methode (s. S. 36) kann für Substanzen mit einer Ganghöhe $p > 1 \mu\text{m}$ angewandt werden ^[94].

In Mischungen von nematischen Phasen mit einem chiralen Dotierstoff besteht für kleine Konzentrationen des Dotierstoffes eine lineare Abhängigkeit zwischen der reziproken Ganghöhe $1/p$ und der Dotierstoffkonzentration c in Gewichtsprozent. Der sich aus dieser Abhängigkeit ergebene Ausdruck $htp = 1/pc$ wird als Verdrillungsstärke (htp ; helical twisting power) bezeichnet ^[94].

Dieser Ausdruck eignet sich auch zur Beschreibung von Mischungen mehrerer chiraler Komponenten. In Mischungen zweier chiraler radialer Multiine konnte gezeigt werden, daß die resultierende Ganghöhe einer Additivitätsregel gehorcht ^[77, 94].

$$\frac{1}{p} = \sum_n htp_n(T) * c_n \quad \text{Gleichung 4}$$

2.6.2.1. Messung der Selektivreflektion

Ein parallel zur Helixachse einfallender Lichtstrahl der Wellenlänge λ_0 wird reflektiert, wenn die Ganghöhe p einem Vielfachen n dieser Wellenlänge entspricht. Die so definierbaren pseudo-nematischen Gitterebenen einer planar-orientierten cholesterischen Phase können durch das Braggsche Gesetz mit

$$\lambda = \bar{n} p \cos \vartheta \quad \text{Gleichung 5}$$

beschrieben werden.

Durch Bestimmung des mittleren Brechungsindex \bar{n} der Probe und des Einfallswinkels ϑ des Lichtes wird durch einsetzen der Snelliussche Gleichung

$$\sin \theta = \bar{n} \sin \vartheta \quad \text{Gleichung 6}$$

in die Braggschen Gleichung, nach Umformung, die Winkelabhängigkeit der Selektivreflektion erhalten^[94].

$$\lambda(\theta) = \bar{n}p \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Für das senkrecht zur Probe ($\theta = 0$) selektiv reflektierte Licht gilt folgende Beziehung:

$$\lambda(0) = \bar{n}p \quad \text{bzw.} \quad p = \frac{\lambda(0)}{\bar{n}} \quad \text{Gleichung 8}$$

2.6.2.2. Die modifizierte Grandjean-Cano Methode

Gegenüber der konservativen Grandjean-Cano Methode^[96] wird bei der modifizierten Grandjean-Cano-Methode^[97] die Probe zwischen Objekträger und eine konvexe Linse gebracht (Abbildung 26, S. 37). Durch Vorbehandlung der Glasoberflächen mit Trimethylchlorsilan kann eine bessere planare Randanbindung der Probenmoleküle erreicht werden.

Die sich bildenden Helices können nur an den Bereichen ungestört entstehen, an denen der Abstand zwischen Objekträger und Linse ein Vielfaches der Ganghöhe (Pitch) beträgt. An diesen Positionen treten die typischen Grandjean-Cano-Linien (Disklinationslinien) auf. An den übrigen Stellen werden die Helices gestaucht oder gestreckt, was zu einer ungeordneteren Phase führt (helle Bereiche).

Die Ganghöhe p einer Helix läßt sich aus dem Abstand $r_n - r_{n-1}$ der Disklinationslinien und dem Linsenradius R aus folgender Beziehung ermitteln^[97]:

$$\frac{p}{2} = \sqrt{(R^2 - r_n^2)} - \sqrt{(R^2 - r_{n+1}^2)} \quad \text{Gleichung 9}$$

Wird der Polarisator gegenüber dem Analysator nach rechts gedreht, können die durch Doppelbrechung entstehenden Farbmuster nach innen oder außen wandern. Wandern die Farbringe nach innen, liegt eine rechtshändige Helix vor, wandern sie nach außen eine linkshändige Helix^[98].

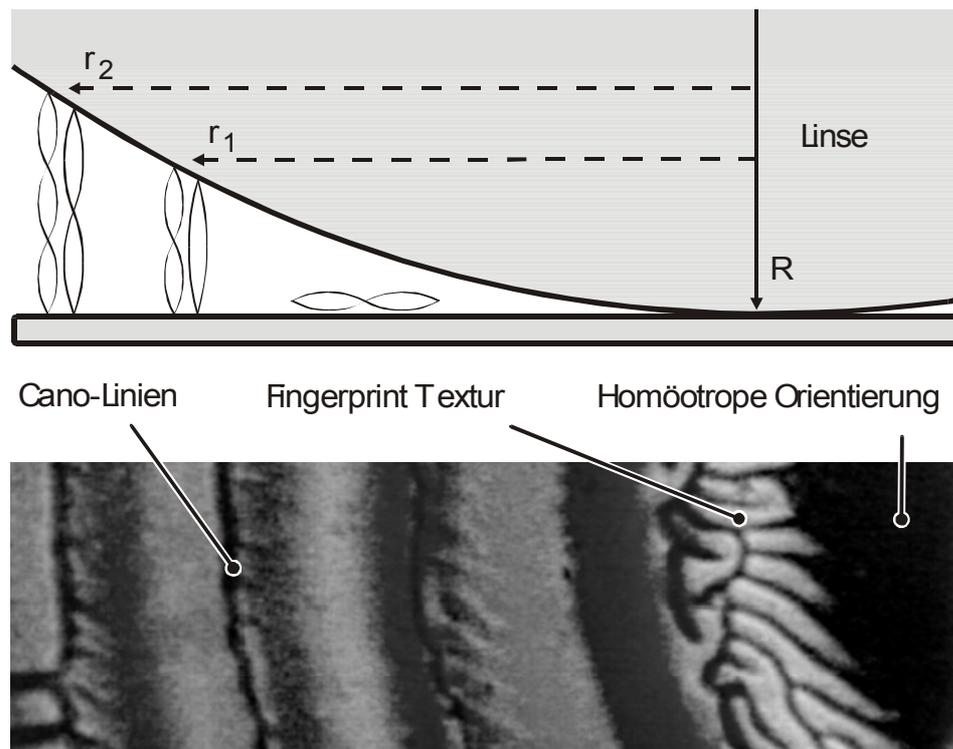


Abbildung 26: Oben: Ausschnitt der Anordnung nach der modifizierten Grandjean-Cano-Methode^[94, 97] mit schematisch dargestellten Ganghöhen. Unten: Ausschnitt der konzentrischen Disklinationslinien in einer cholesterisch diskotischen Phase.

3. Eigene Arbeiten – Ergebnisse und Diskussion

3.1. Zielsetzung

Die vielfältige strukturelle Variierbarkeit von radialen Multiinen machen systematische Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen möglich.

Aufbauend auf den Erkenntnissen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bekannter Multiin-Verbindungen, die bisher ihren Schwerpunkt auf der Variationen des Kerngerüsts und den peripheren Kettenlängen hatten, ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese neuer Multiin-Strukturen und die Untersuchung ihrer mesogenen Eigenschaften.

3.2. Grundlegende Synthesestrategien von Multiinen

Die Schlüsselreaktion der Synthese hoch ungesättigter und starrer radialer „Kerne“ (Abbildung 27) ist die Pd-katalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion mehrerer Ethinderivate an einen polybromierten aromatischen „Ankerkern“ nach K. P. C. Vollhardt [99].

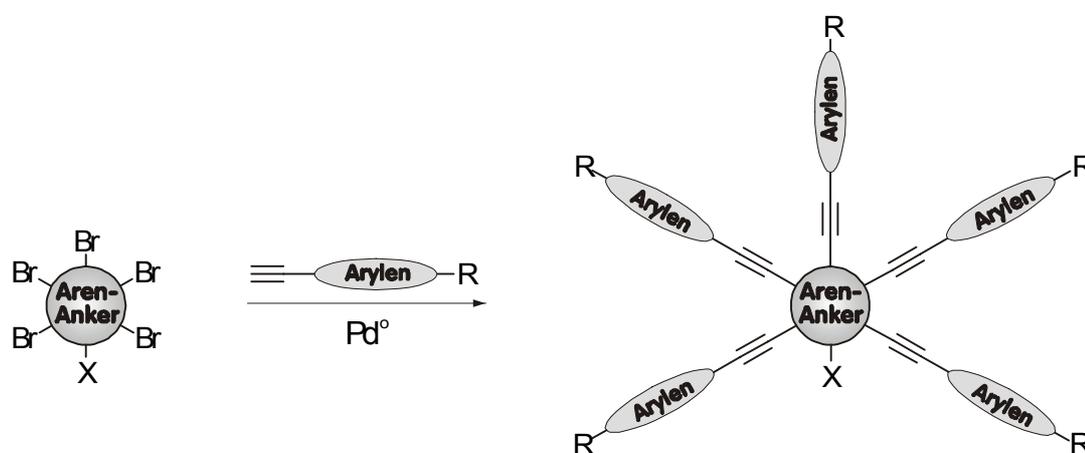


Abbildung 27: Grundlegendes Syntheseprinzip zu großflächigen radialen Multialkynylarenen.

Die Kombination verschiedener Ethinderivate mit verschiedenen „Ankerkernen“ erlaubt die Synthese einer Vielzahl von Multiinen mit einer großen Variation der resultierenden Strukturparameter, wie z.B. Durchmesser, Geometrie, sowie Symmetrie [43, 47, 87, 94, 100, 101, 102, 103, 104, 105].

3.2.1. Verwendete Bausteine zur Synthese von Multialkylarenen

3.2.1.1. Acetylen – Derivate

Die Acetylene **23** - **40** (Abbildung 28, S. 39) zeichnen sich durch Unterschiede in den aliphatischen Ketten, dem starren π -konjugierten cyclischen Bereich und in der Ether-, Thioether- und Ester-Überbrückung zwischen diesen beiden Bereichen aus.

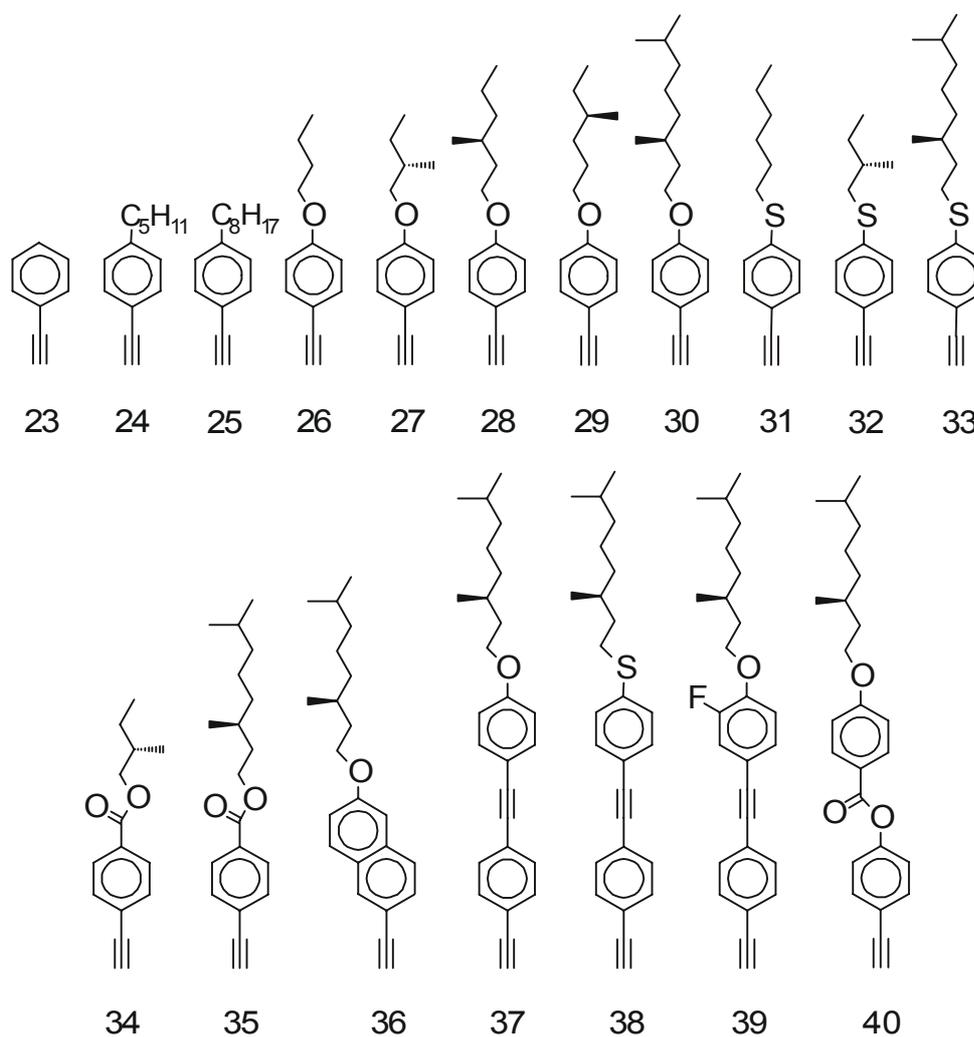


Abbildung 28: Verwendete Acetylene für die Synthese radialer Multiene.

Die Variation der Brückenfunktionen radialer Multiine, bei gleichbleibenden aliphatischen Resten (vgl. z.B. **27**, **32**, **34** oder **30**, **33**, **35**) und Kerngerüsten, ermöglicht die ersten Untersuchungen ihrer Wirkung auf die gebildeten Mesophasen.

Die Acetylene **27-29** unterscheiden sich durch die Position des chiralen Zentrums. Das von Heppke et al. synthetisierte (S)-Ethinyl-4-(1-methylheptyloxy)-benzol ^[106] ergänzt die Reihe der Verbindungen bei denen das Chiralitätszentrum von Position eins bis vier auf der Alkyloxykette wandert. Die aus diesen Acetylenen synthetisierten chiralen radialen Multiinverbindungen ermöglichen erste Untersuchungen des Odd-Even Effektes ^[107] in dieser Substanzklasse.

Der Einbau einer weiteren Phenylethinyl-Einheit ausgehend von **30** und **33** zu **37** und **38** bewirkt eine Vergrößerung des starren Kernbereichs der resultierenden Multiine.

Verbindung **39**, die einen Fluor-Substituenten trägt, verursacht in den resultierenden Multiinen in mehrere Richtungen weisende Dipole sowie eine Störung der Symmetrie.

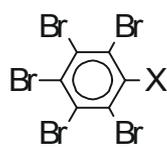
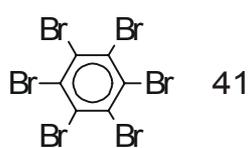
Die aus Acetylen **40** syntetisierbaren radialen Multiine weisen Ester-Brücken zwischen den Phenylkernen des Kerngerüsts auf, die eine flexible Konformation des Kernbereichs zulassen und zusätzlich ein Dipolmoment im Kernbereich induzieren.

3.2.1.2. Halogenarene – „AnkerKerne“ für die Kupplungsreaktion

In dieser Arbeit wurden die für die Symmetrie entscheidenden funktionellen Gruppen, wie Br, I bzw. Tf gewählt (Abbildung 29).

Verbindungen **42-45** unterscheiden sich lediglich in ihren aliphatischen Ketten. Die aus zwei „Ankerkernen“ der Verbindung **42** über eine Dietherbrücke zu einem Twin zusammengesetzte Verbindung **46** enthält zehn für die Kupplungsreaktion zur Verfügung stehende reaktive Zentren. Das bisher noch nicht verwendete 1,2,5,6,9,10-Hexabrom-coronen **47** ist eine dem Hexabromtriphenylen ^[85] strukturell ähnliche Verbindung. Das quasi dreifach über Ethen-Gruppen erweiterte Triphenylen **47**, führt zu einer größeren Symmetrie, Starrheit und Ausdehnung des Ringsystems.

Mit Hilfe der Triflat-substituierten Penta- und Tetrabrombenzole **50** und **51** sollen, durch Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivitäten von Brom- und Triflatfunktionen, gezielt asymmetrische Hexaine aufgebaut werden (s. Kap. 3.3.4 u. Kap.3.3.5, S. 61), die neue Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehung ermöglichen.



X = OH 42

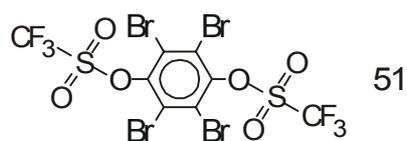
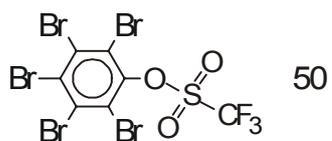
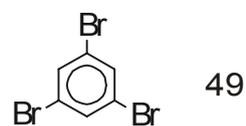
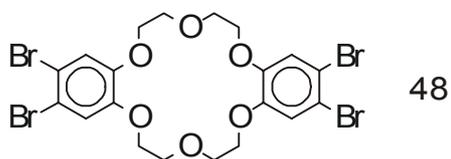
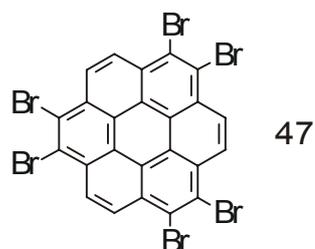
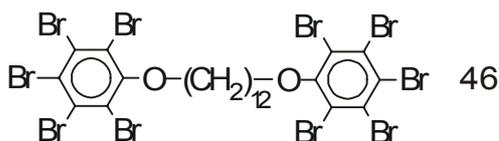
X = OC₃H₂₇ 43X = OC₆H₃₃ 44X = OC₈H₃₇ 45

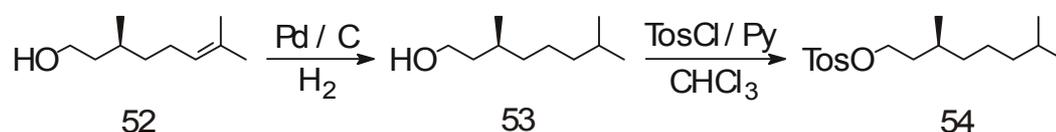
Abbildung 29: Bromierte und Triflat-veresterte „Ankerkerne“ für den Palladium-atalysierten Aufbau neuer Multiene.

3.3. Synthesen

3.3.1. Synthese der Acetylen - Derivate

Zur Anknüpfung der terminalen Alkylketten an die Acetylene wurden z.T. kommerziell erhältliche Verbindungen, wie z.B. Iodoctan, Iodbutan, (S)-2-Methylbutanol und (S)-3,7-Dimethyl-oct-6-en-ol (**52**) direkt oder in modifizierter Form verwendet. Durch Hydrierung von **52** mit H₂/Pd-Kohle bei 50 bar wurde (S)-3,7-Dimethyl-octanol (**53**) dargestellt (Syntheschema 1).

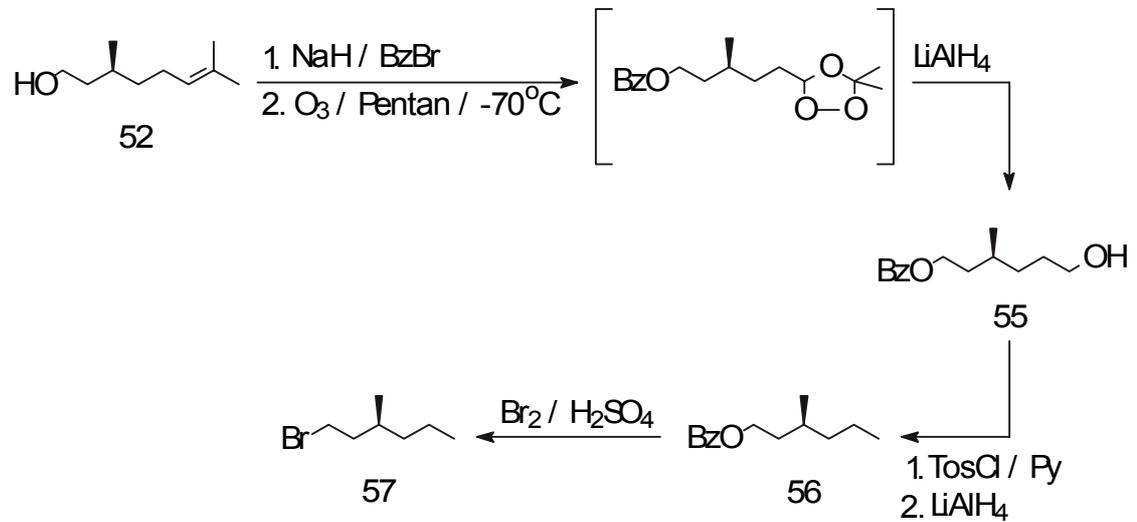
Syntheschema 1



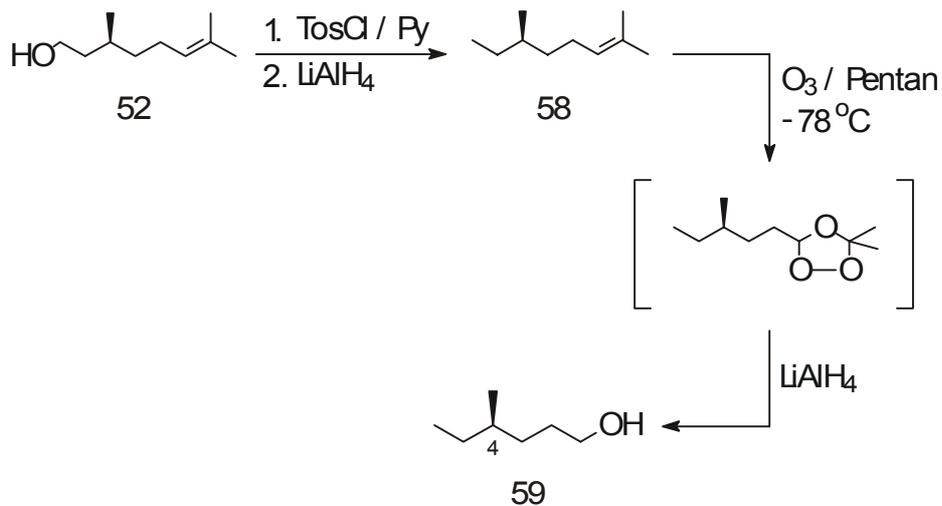
Die Alkylketten der Acetylene **28** und **29** wurden jeweils in einer mehrstufigen Reaktion aus **52** erhalten. Um die bei **28** verwendete Alkylkette zu synthetisieren, wurde der Alkohol **52** zunächst mit einer Benzyl-Schutzgruppe geschützt. Mittels Ozonolyse gefolgt von einer reduktiven Aufarbeitung mit einem Lithiumaluminimhydridkomplex wurde **55** erhalten. Die Entfernung der entstandenen Alkoholfunktion führt zum geschützten Alkohol **56**, der durch Brom in konzentrierter Schwefelsäure zu Verbindung **57** ^[95] gespalten wurde (Syntheschema 2).

Die an der vierten Position chiral verzweigte Alkylkette **59** wurde durch Entfernung der Alkoholfunktion und eine anschließende Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung aus **52** synthetisiert (Syntheschema 3).

Syntheschema 2

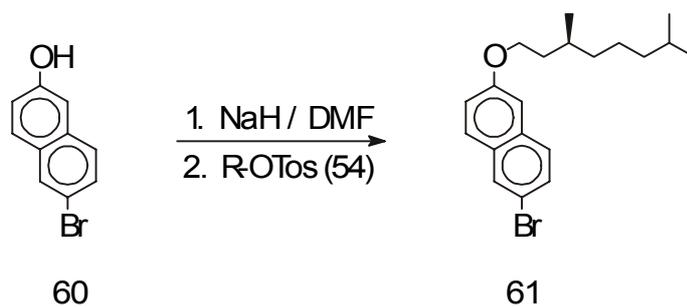


Syntheschema 3

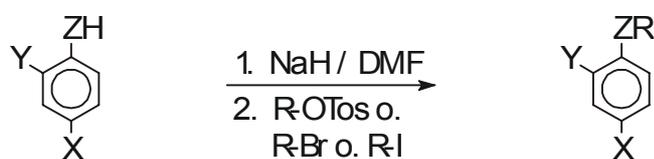


Der Aufbau der Acetylene **26-33** und **36-39** erfolgte ausgehend vom käuflichen, mit Brom oder Iod para-substituierten Phenol bzw. Thiophenol. Im ersten Schritt wurde das Phenol mit NaH deprotoniert und mit einer entsprechenden Alkylbrom-, Alkyljod- oder Alkyltosylverbindung in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verethert (Syntheschema 4 u. 5).

Syntheschema 4



Syntheschema 5



62 X=I, Y=H, Z=O

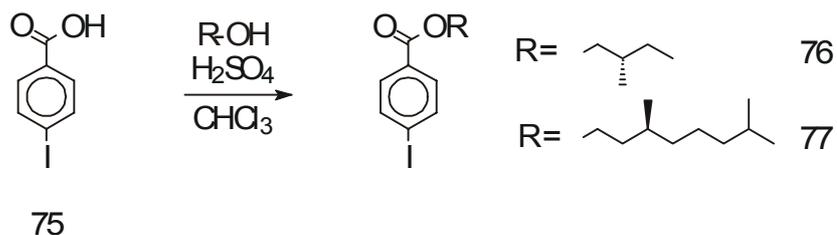
63 X=Br, Y=H, Z=S

64 X=Br, Y=F, Z=O

R	X	Y	Z	
	I	H	O	65
	I	H	O	66
	I	H	O	67
	I	H	O	68
	I	H	O	69
	I	H	O	70
	Br	F	O	71
	Br	H	S	72
	Br	H	S	73
	Br	H	S	74

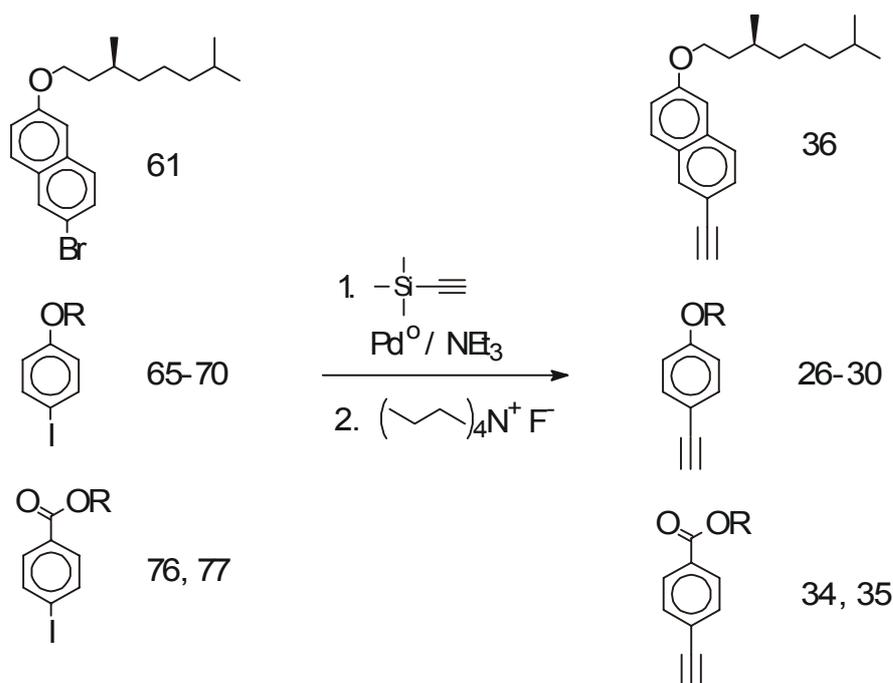
Die Vorstufen **76** und **77** der Acetylene **34** und **35**, wurden durch eine klassische Methode aus der freien Carbonsäure **75** und den entsprechenden Alkoholen in einer säurekatalysierten Kondensation am Wasserabscheider synthetisiert (Syntheschema 6).

Syntheschema 6



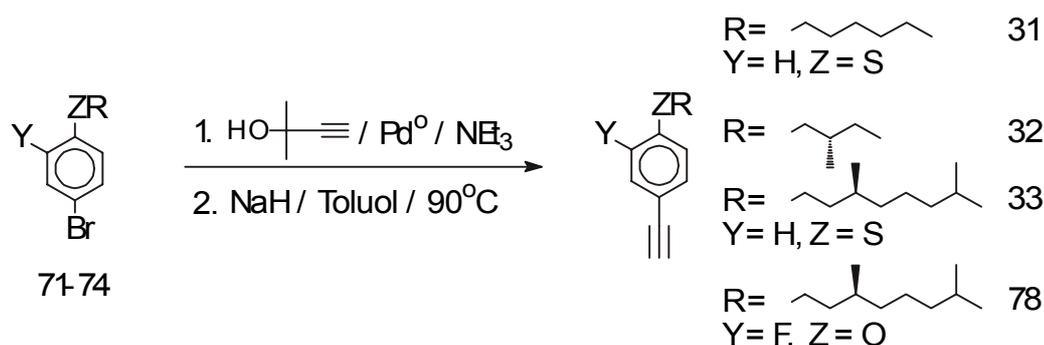
Die nach Syntheschemata 4 und 5 erhaltenen Halogenverbindungen wurden im Falle der Iodderivate mit Trimethylsilylacetylen bei 20-40 °C in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators gekuppelt (Syntheschema 7). Eine Ausnahme bildet der (S)-(3,7-Dimethyl-octyl)-6-brom-2-naphthylether **61**, dessen Reaktivität am Bromzentrum so hoch ist, daß hier eine quantitative Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen bei Raumtemperatur erfolgte.

Syntheschema 7



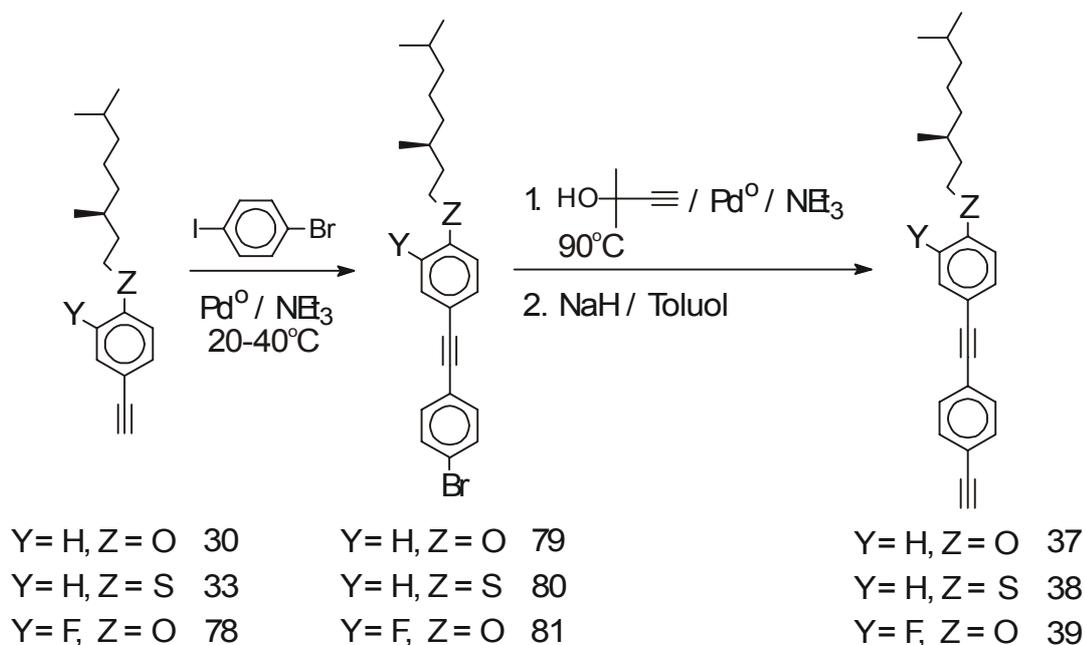
Die Brom-substituierten Verbindungen **71-74** mußten aufgrund der geringeren Reaktivität und der daraus resultierenden höheren Reaktionstemperatur (70-90 °C) mit 2-Methyl-3-buten-2-ol umgesetzt werden, da Trimethylsilylacetylen leicht flüchtig ist (Syntheschema 8).

Syntheschema 8



Die auf diesem Wege erhaltenen Acetylene **30**, **33** und **78** wurden in einer selektiven Pd-katalysierten CC-Kupplungsreaktion via 4-Bromiodbenzol in die Diacetylene **37-39** überführt (Syntheschema 9).

Syntheschema 9

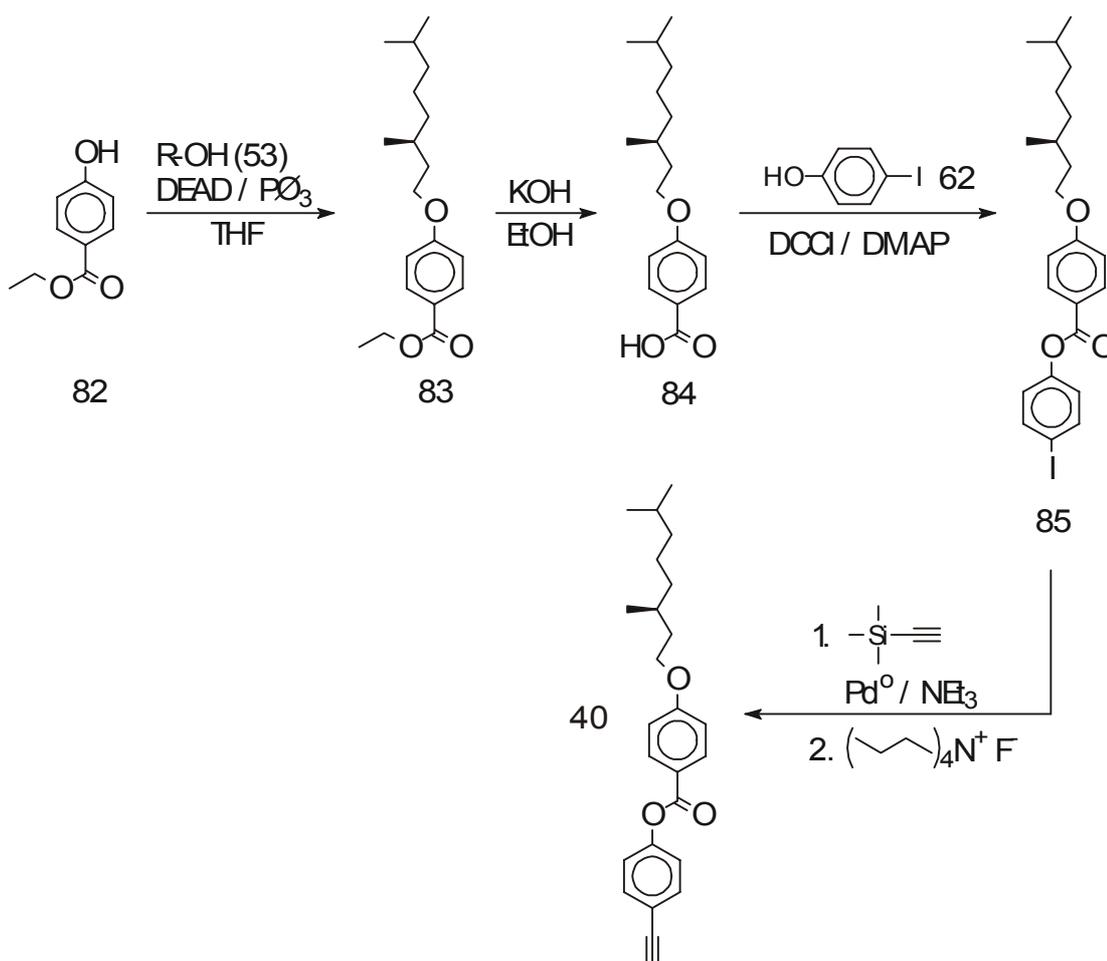


Die über die unterschiedliche Reaktivität von Brom bzw. Iod gesteuerte Kupplungsselektivität ^[108a, 109] des 4-Bromiodbenzols ermöglichte zunächst eine CC-

Kupplung am Iodzentrum mit dem Acetylen zwischen 20 °C und 40 °C unter Bildung von **79-81**. Das Bromid wurde im zweiten Schritt mit 2-Methyl-3-butin-2-ol bei 75-100 °C zu den geschützten Acetylen-Intermediaten und schließlich nach Abspaltung von Aceton zu den Biacetylenen **37-39** umgesetzt.

Ausgehend vom Ethyl-4-hydroxybenzoesester **82** konnte das Acetylen **40** in mehreren Schritten aufgebaut werden. Unter milden Reaktionsbedingungen der Mitsunobu-Reaktion ^[110] wurde der Alkohol **53** mit **82** verethert. Nach Verseifen des Esters zu Verbindung **84** wurde in einer klassischen Veresterungsreaktion mit 4-Iodphenol, Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) und Dimethylaminopyridin (DMAP) in abs. Dichlormethan, **85** erhalten. Verbindung **85** wurde, wie schon beschrieben, weiter zum Acetylen **40** umgesetzt (Syntheschema 10).

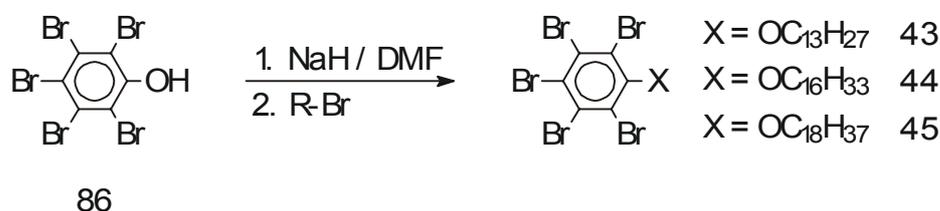
Syntheschema 10



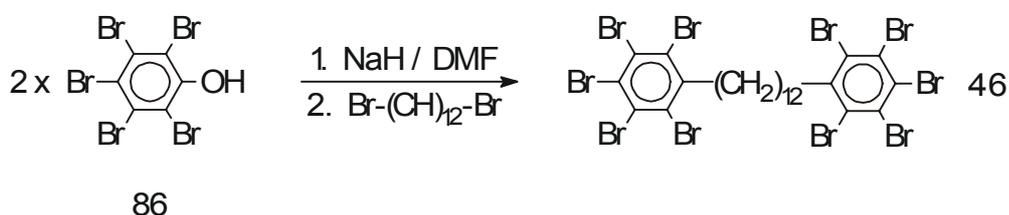
3.3.2. Synthese der Aren-, „Ankerkerne“

Die Pentabrom-alkyloxy-benzole **43-45** wurden ähnlich wie in Syntheschema 4 und 5 aus den entsprechenden Tridecyl-, Hexadecyl- bzw. Oktadecylbromiden und 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol in DMF mit NaH dargestellt ^[90] (Syntheschema 11). Das aus zwei 2,3,4,5,6-Pentabromphenol-Einheiten zusammengesetzte Twin-Derivat **46** wurde aus 1,12-Dibromdodecan durch zweifache Veretherung erhalten (Syntheschema 12).

Syntheschema 11

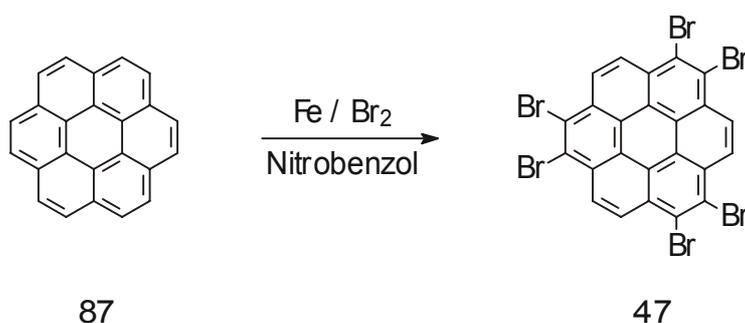


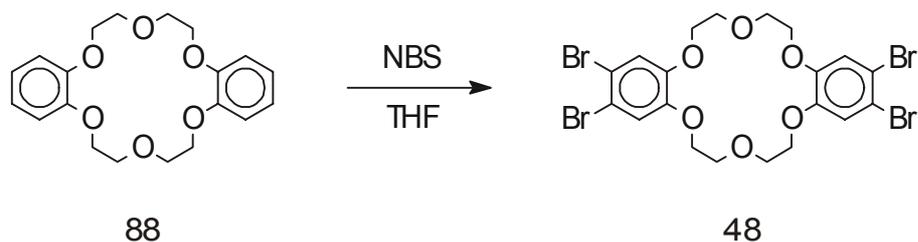
Syntheschema 12



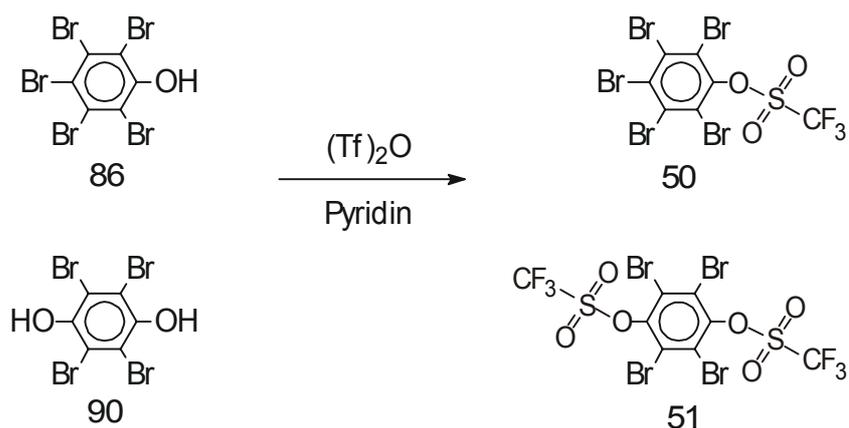
1,2,5,6,9,10-Hexabrom-coronen **47** wurde durch die Eisen-vermittelte Bromierung in Nitrobenzol dargestellt ^[111] (Syntheschema 13). Eine Strukturaufklärung konnte aufgrund der geringen Löslichkeit erst nach Folgereaktionen durchgeführt werden.

Syntheschema 13



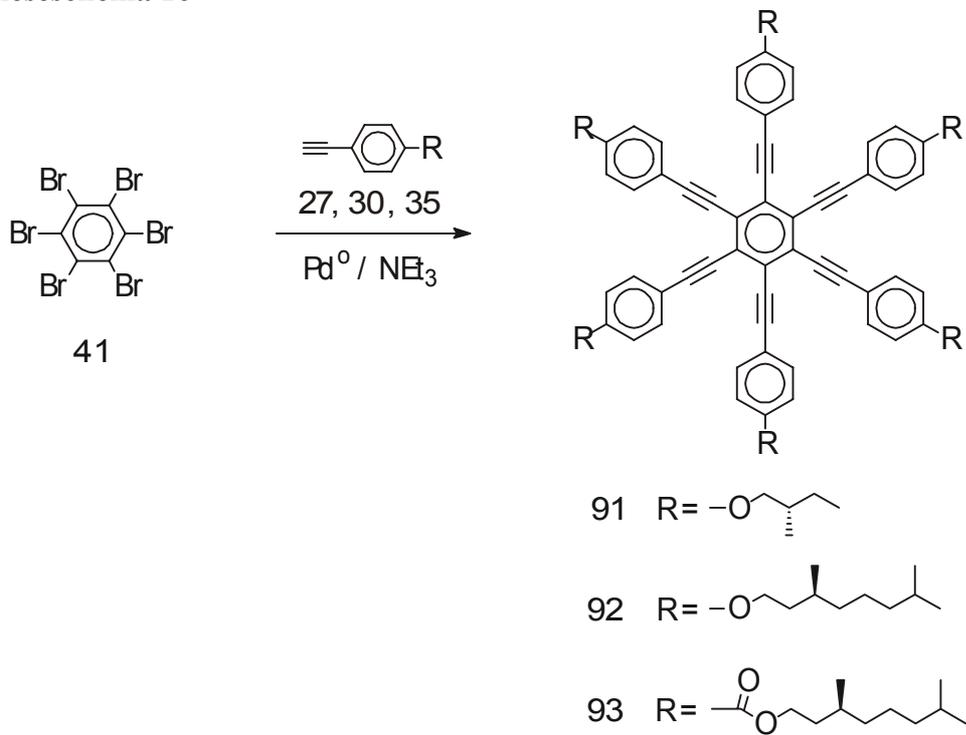
Syntheschema 14

2,3,4,5,6-Pentabromphenol bzw. 2,3,5,6 Tetrabromphenyl-1,4,-diol wurde mit Trifluormethansäureanhydrid in Pyridin zum Trifluormethansäure-pentabromphenolester **50** bzw. 4-Triflurmetylsulfonyloxy-2,3,5,6-tetrabrom-trifluormethylsulfonsäure-phenylester **51** umgesetzt ^[112] (Syntheschema 15).

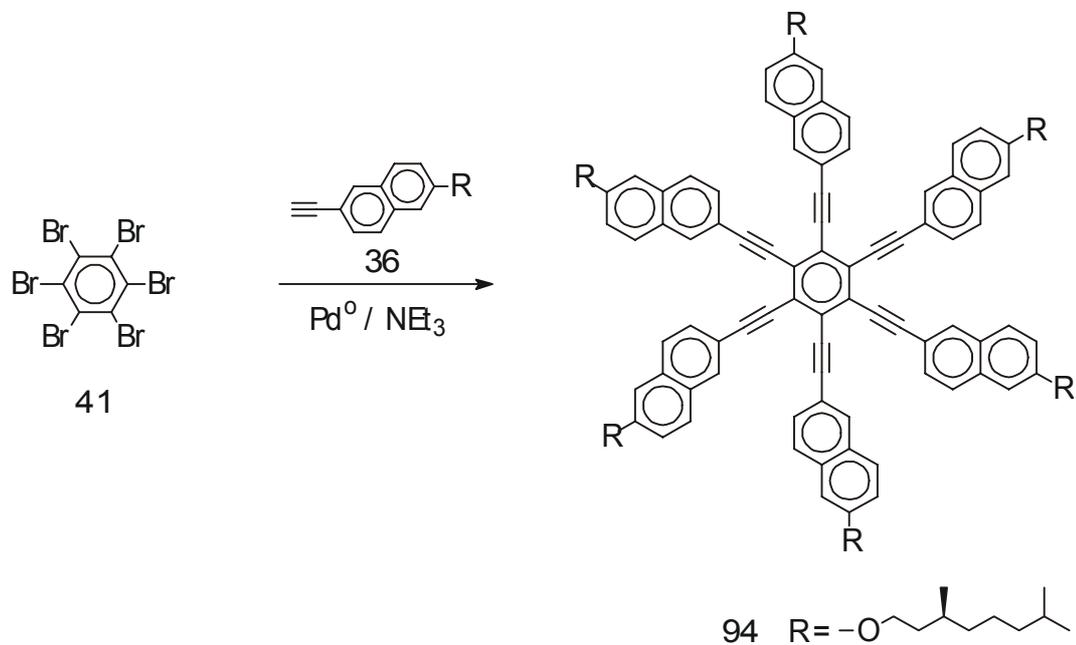
Syntheschema 15**3.3.3. Synthese der radialen Multiine**

Wie im Synthesekonzept (S. 38) vorgestellt, wurden die radialen Multiine **91** bis **111** dargestellt ^[99]. Durch einen zweifachen äquivalenten Überschuß des jeweiligen Acetylens pro Bromfunktion des „Ankerkerns“ wurden in einem Syntheseschritt alle fünf, sechs bzw. zehn Bromatome durch die entsprechenden Ethinyl-Derivate substituiert (Syntheschema 16-24).

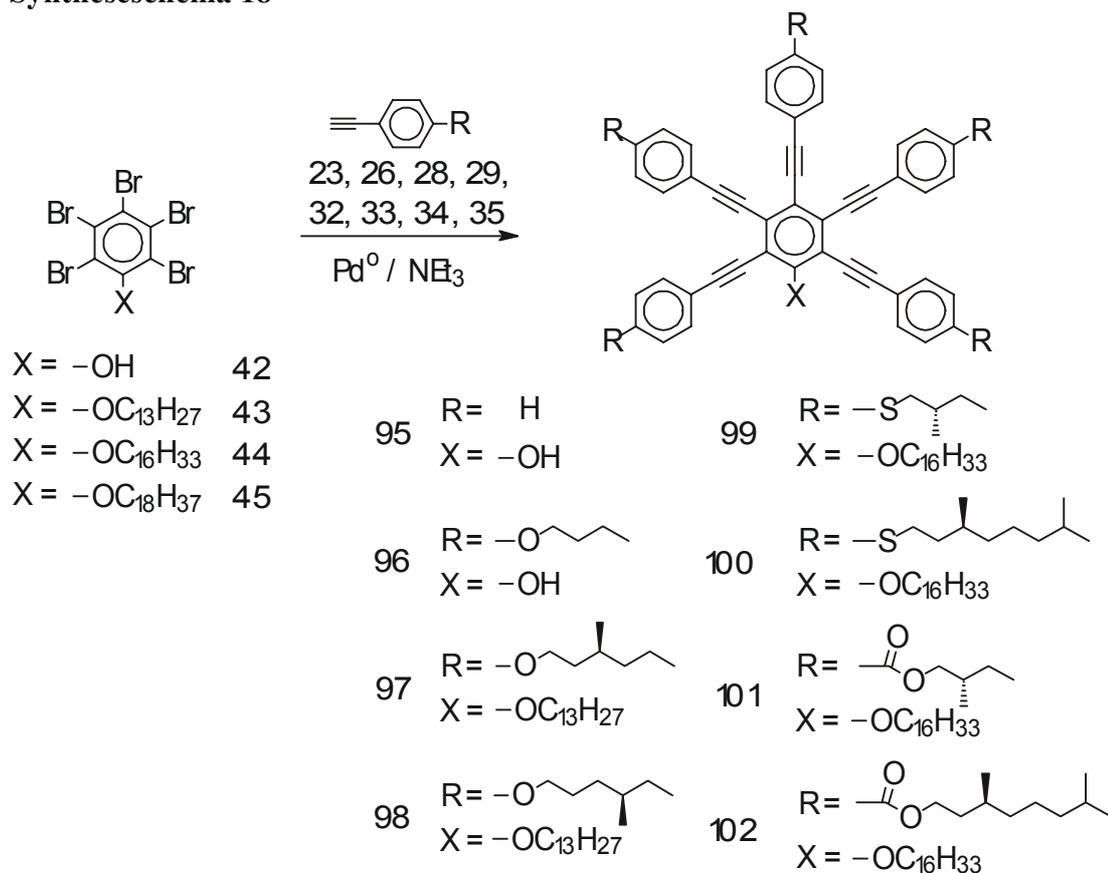
Syntheschema 16



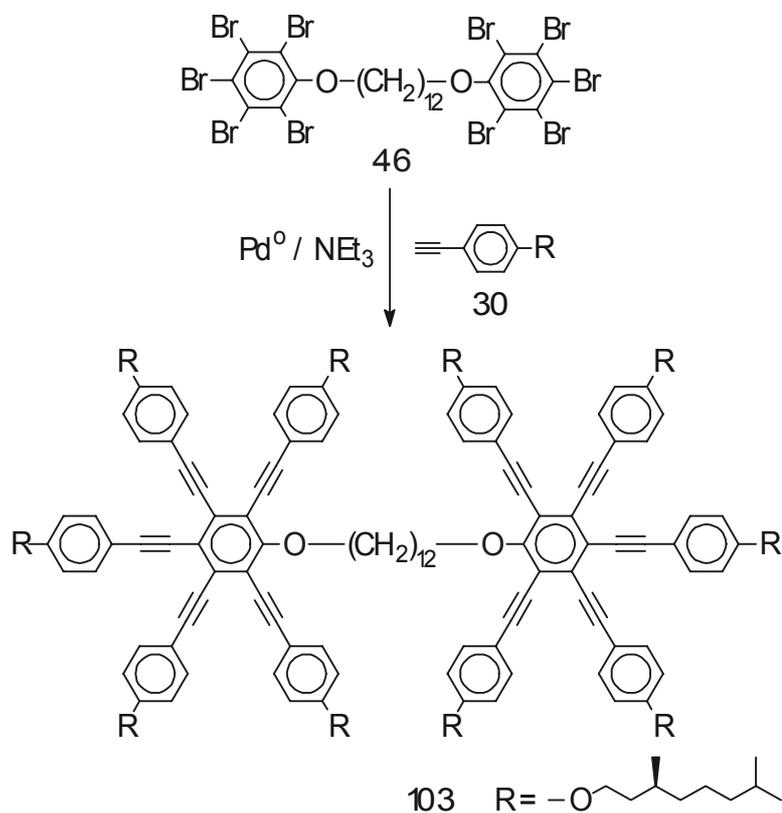
Syntheschema 17



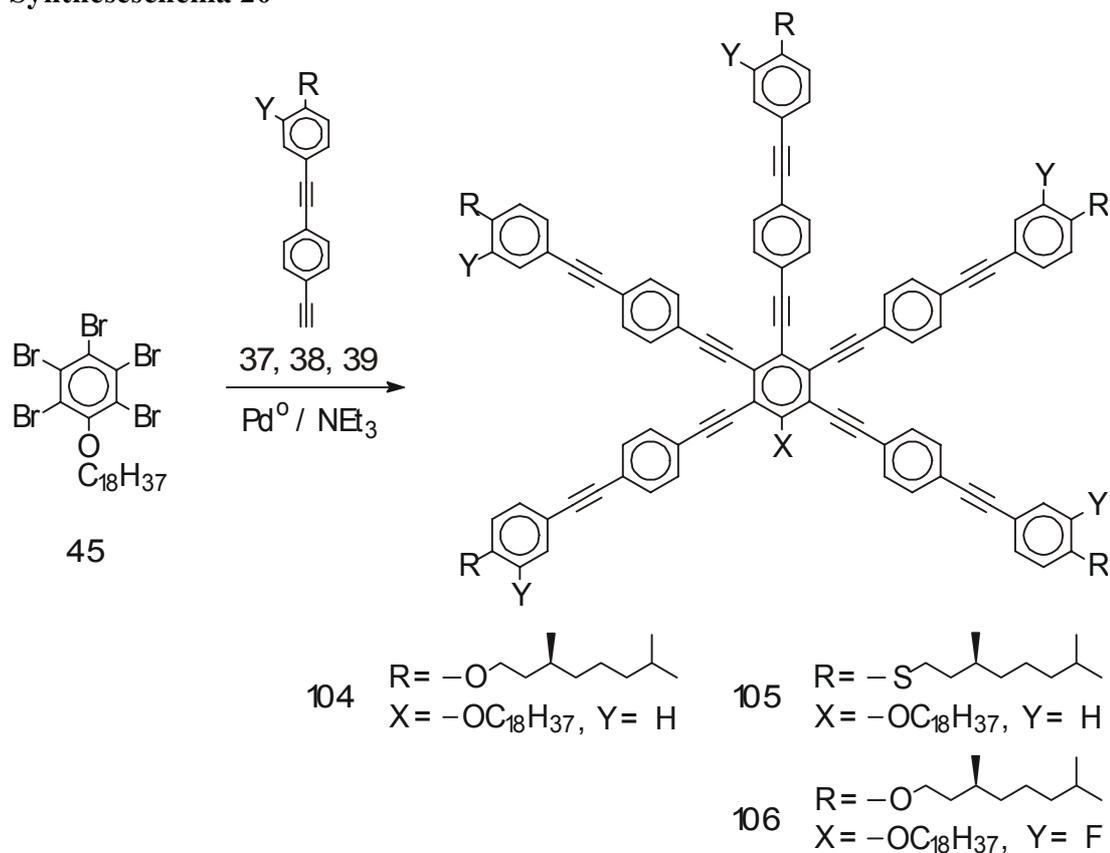
Syntheschema 18



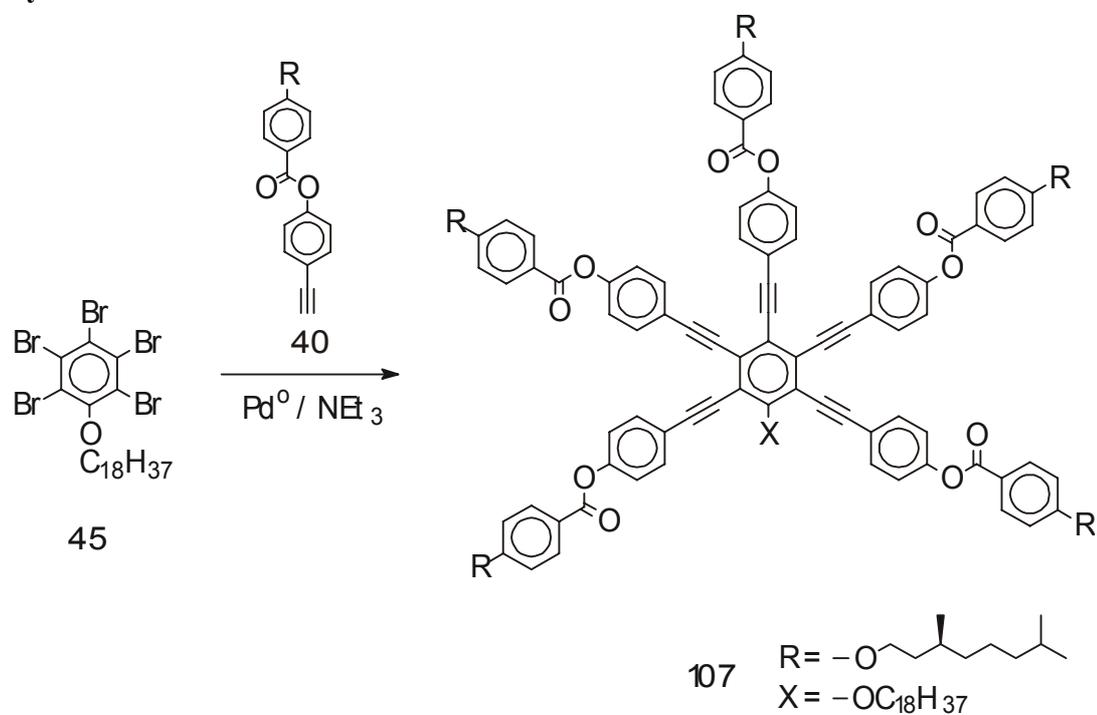
Syntheschema 19



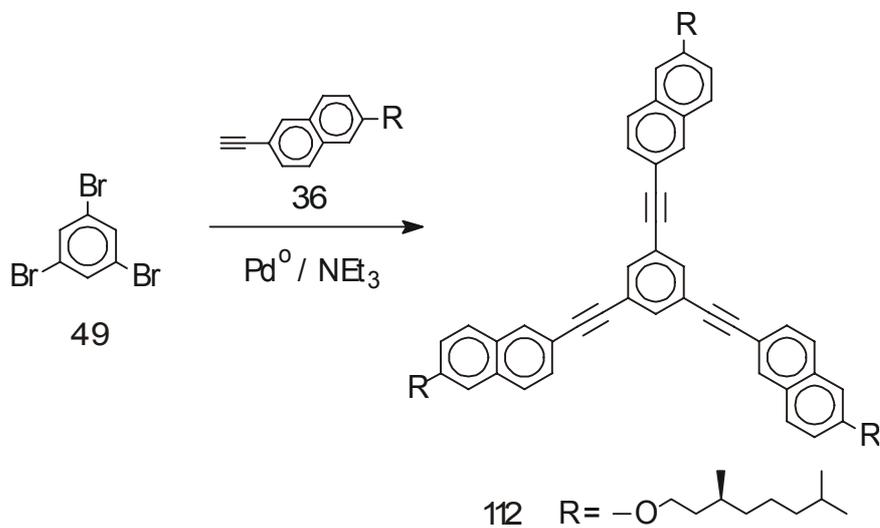
Syntheschema 20



Syntheschema 21



Syntheschema 24



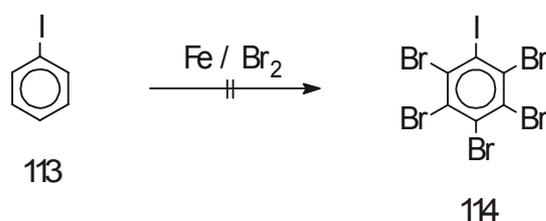
3.3.4. Versuche zum Aufbau neuer radialer Multiin-Mesogene über selektive Kreuzkupplungsreaktionen

Der selektive stufenweise Aufbau von Molekülen über Pd-katalysierte CC-Kupplungsreaktionen gewann auch auf dem Gebiet der Flüssigkristallforschung in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Analog zu den an 1-Brom-4-iodbenzol selektiv geführten, im Syntheschema 9 dargestellten Synthesen (s. S. 46), lag der Gedanke nahe, diese Methode auch auf den Aufbau radialer Multiine anzuwenden.

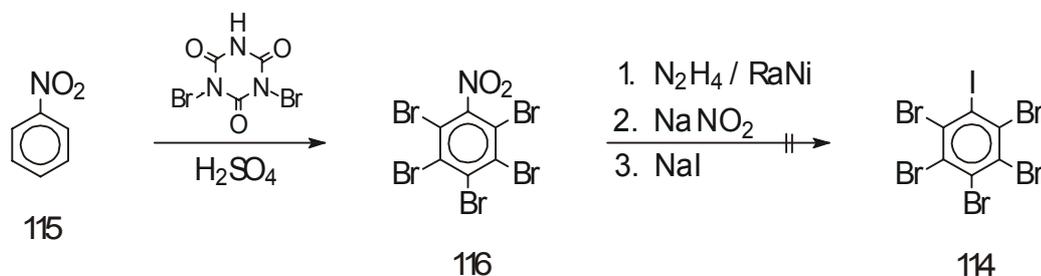
Die naheliegende Ableitung vom einfachen 1-Brom-4-iodbenzol führt zum 1,2,3,4,5-1,2,3,4,5-Pentabrom-6-iodbenzol **114** als Multiin-„Ankerkern“, das schon 1939 von G. F. Hennion und J. G. Anderson ^[113] über eine Eisen-vermittelte Bromierung an Iodbenzol oder Iodisopropylbenzol synthetisiert wurde (Syntheschema 24). Versuche mit Dibromisocyanursäure als alternatives Bromierungsagens sowie auch beschriebene Eisen-vermittelte Reaktionen lieferten nur Hexabrombenzol.

Ausgehend von 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-nitrobenzol wurde als dritter Syntheseweg versucht, ein Iodatomb durch eine Sandmeyer-Reaktion einzuführen (Syntheschema 25) ^{[108d, 113, [114]}.

Syntheschema 24



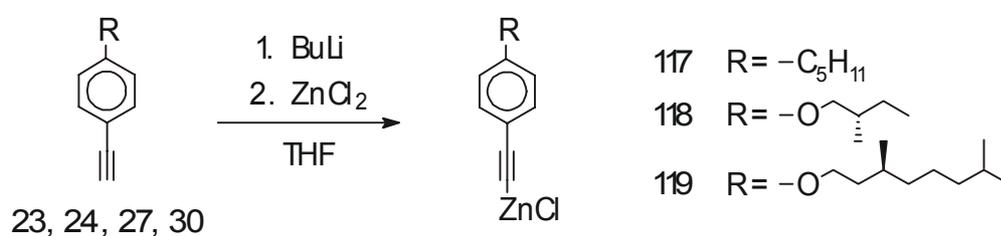
Syntheschema 25



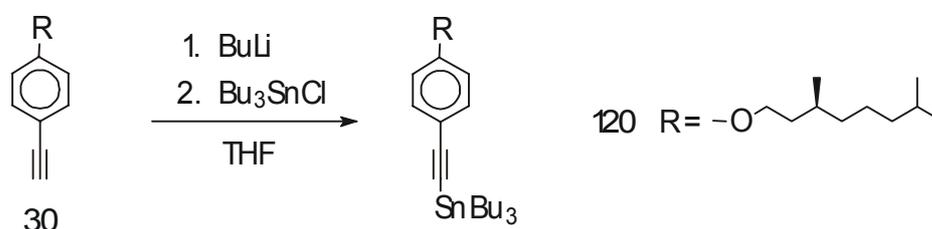
Ein weiterer Weg, eine Differenzierung in der Reaktivität analog zu den unterschiedlichen Halogenen wie Brom und Iod zu erreichen, ist die Einführung einer Triflatfunktion (Syntheschema 28). Experimente von Gray et al. und J. K. Stille et al. ^[108] haben gezeigt, daß eine deutliche Differenzierbarkeit in der Reaktivität aromatischer Substituenten in der Reihenfolge Ar-I > Ar-OTf > Ar-Br besteht.

Die hierfür verwendeten, mit Zinkchlorid und Tetrabutylzinnchlorid metallierten Acetylene wurden jeweils vor der Kreuzkupplung frisch hergestellt. Im ersten Schritt wurde das freie Acetylen bei 0 °C mit Butyllithium deprotoniert und mit Zinkchlorid oder Tributylzinnchlorid zu **117-120** umgesetzt ^[115] (Syntheschema 26 u. 27).

Syntheschema 26



Syntheschema 27



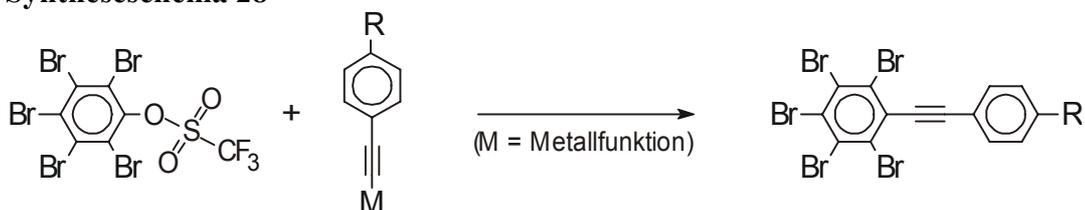
In einer Variationsreihe von Reaktionsbedingungen, in Anlehnung an bekannte Versuche, wie z.B. mit Trifluormethansulfosäure-4-bromo-phenylester ^[108], wurden die im Syntheschema 28 zusammengestellten Versuche durchgeführt. Als Katalysator wurde für die Zink-metallierten Acetylene das

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und für die Zinn-metallierten Derivate das Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid verwendet. Durch Zugabe von LiCl sollte die Reaktion an den Triflat-Substituenten kinetisch begünstigt werden ^[109, 116].

Aus den in den Syntheschemata 28-31 durchgeführten Versuchen konnten bisher nur schwer trennbare Gemische, bestehend aus dem Dimer des jeweils verwendeten Acetylen, monosubstituierte und disubstituierte Produkte, isoliert werden. Die monosubstituierten Verbindungen konnten in Ausbeuten von $\leq 1\%$ isoliert und in den

meisten Fällen nur im Massenspektrum, anhand der spezifischen Molekülmasse, nachgewiesen werden. Es wurde hauptsächlich paradisubstituierte Produkt gefunden. Als Hauptprodukt entstanden die aus den jeweiligen Acetylenen gebildeten Dimere. Um die Tendenz der Bildung paradisubstituierter Produkte zu verstärken, wurde ausgehend vom 1,4-Bistriflat **51** mit einer äquivalenten Menge Acetylen **120** umgesetzt (Syntheschema 29). Eine Verbesserung der Diinprodukt-Ausbeute konnte jedoch auch so nicht erreicht werden (Ergebnisse siehe Kap. 5.2.10, S. 106)

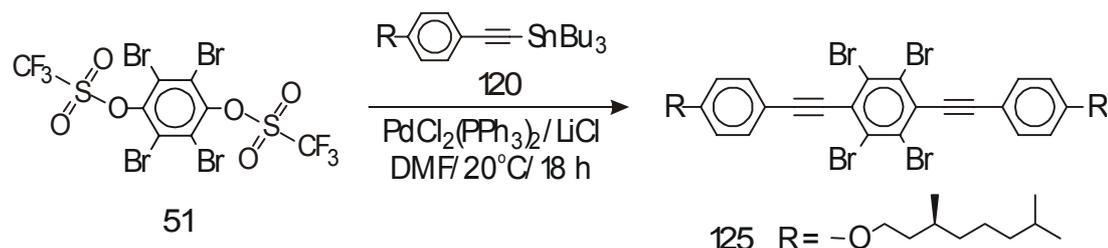
Syntheschema 28



50	23/ -H	Pd(PPh ₃) ₄ / DMF/ NEt ₃ 60°C/ 25h	121
		Pd(PPh ₃) ₄ / LiCl/ DMF NEt ₃ / 60°C/ 48h	
	117/ -ZnCl	Pd(PPh ₃) ₄ / THF 20°C/ 3h	122
		Pd(PPh ₃) ₄ / THF 40°C/ 12h	
		Pd(PPh ₃) ₄ / THF 60°C/ 7d	
	118/ -ZnCl	Pd(PPh ₃) ₄ / THF 60°C/ 8d	123
	119/ -ZnCl a)	Pd(PPh ₃) ₄ / THF 60°C/ 8d	124
	119/ -ZnCl b)	Pd(PPh ₃) ₄ / THF 60°C/ 5d	
119/ -ZnCl a)	Pd(PPh ₃) ₄ / LiCl/ THF 68°C/ 5d		
120/ -SnBu ₃	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ / LiCl/ DMF 20°C/ 18h		

a) Zugabe über 1h, b) Zugabe über 2 d

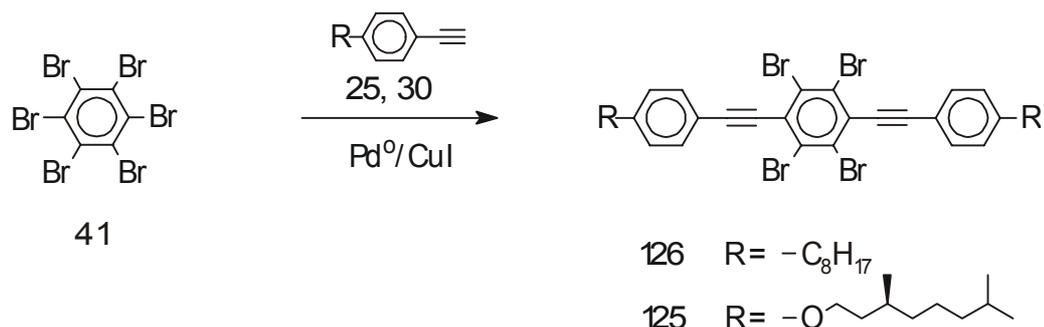
Syntheschema 29



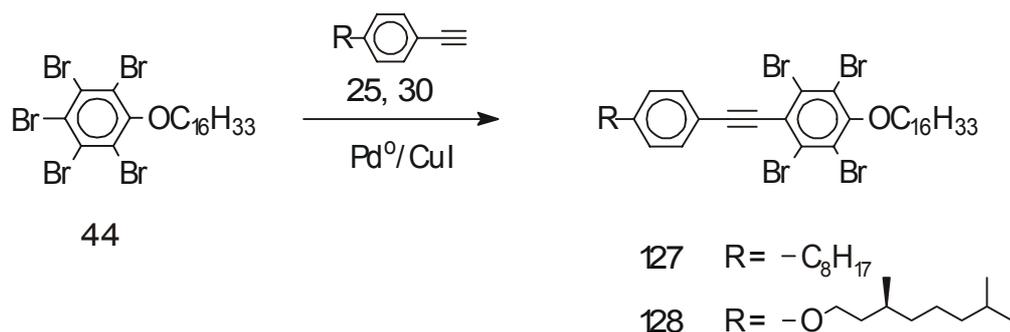
Um die Regioselektivität der Ausbildung parasubstituierter Produkte näher zu untersuchen, wurden die in den Syntheschemata 30 und 31 aufgezeigten Versuche durchgeführt.

Als Vergleich zu den mit Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester **50** durchgeführten Versuchen wurde Hexabrombenzol **41** mit einer zweifachen äquivalenten Menge des jeweiligen Acetylens **25** bzw. **30** umgesetzt (Syntheschema 30). Mit dem 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol (Syntheschema 31) sollte der Einfluß einer Alkyloxygruppe auf die Kupplungsreaktion im Hinblick der Lenkung zu parasubstituierten Produkten untersucht werden. Der +M-Effekt des Sauerstoffs, der zu einer sich günstig auswirkenden δ^- -Ladung in der Paraposition führt, als auch der Raumanspruch der Kette, sollten die dargestellten Kupplungsprodukte **127** und **128** begünstigen.

Syntheschema 30

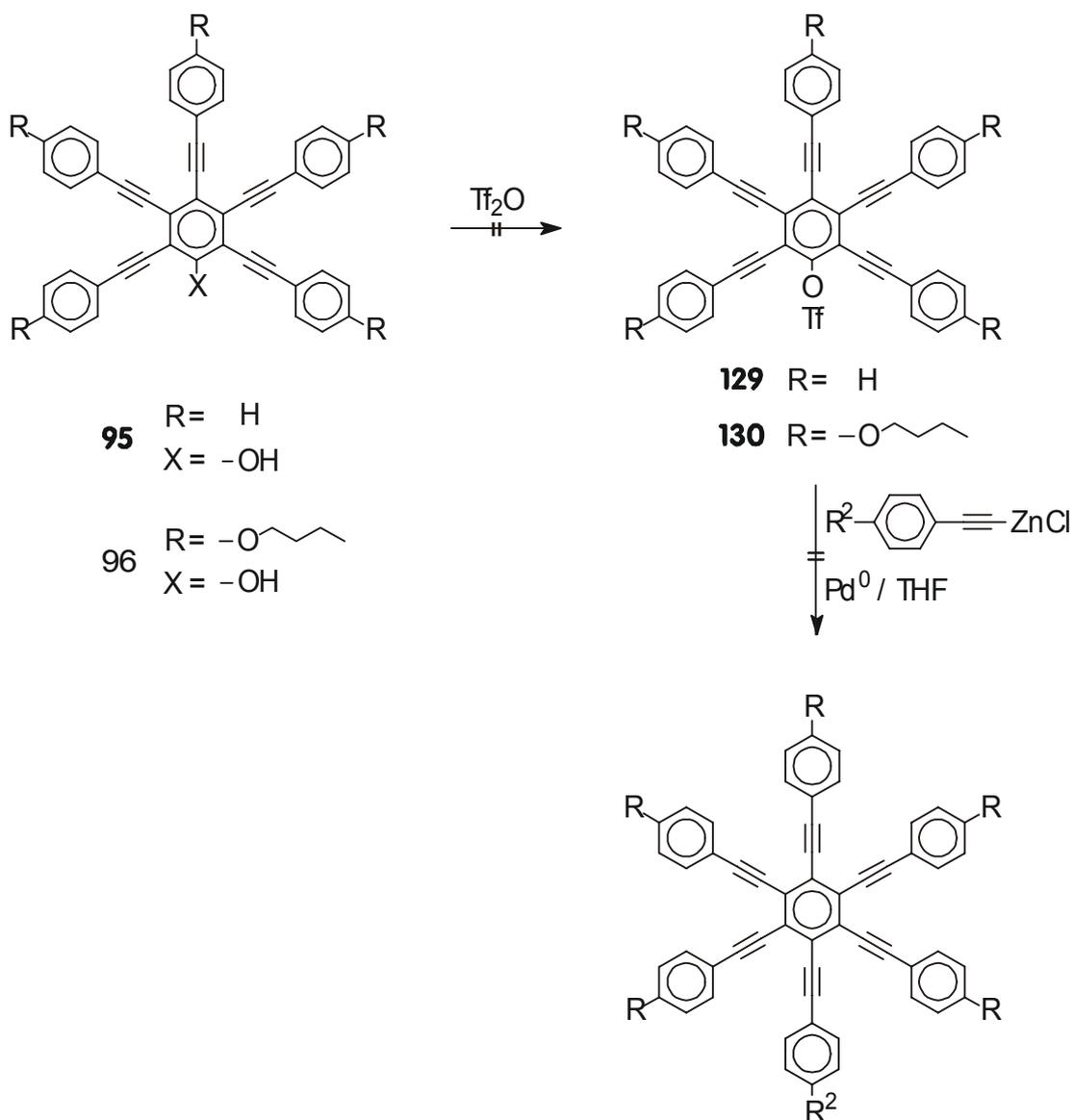


Syntheschema 31



Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute konnte aber nicht erzielt werden. Ausgehend von den radialen Pentainen **95** und **96** (siehe Syntheschema 18 und Syntheschema 32) wurde versucht, die am zentralen Phenylring befindliche Hydroxyfunktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum entsprechenden Triflat zur Reaktion zu bringen. Im zweiten Schritt sollte ein beliebiges Acetylen über die neu gebildete funktionelle Gruppe gekuppelt werden. Anstelle des gewünschten Triflat-Produkts, konnte aus mehreren Versuchen nur das Edukt isoliert und nachgewiesen werden, so daß der zweite Syntheseschritt nicht durchgeführt werden konnte.

Syntheschema 32



3.3.5. Versuche neue radiale Multiinsysteme über regioselektiv eingeführte funktionelle Gruppen zu gewinnen

Bisher sind vor allem radiale Pentaine und Hexaine als mesogene Multiinvertreter bekannt. Kupplungen perbromierten Benzols mit Acetylenen erlauben jedoch immer nur die Bildung gleich substituierter Multiinkerne, die nur eine durch das eingesetzte Acetylen bestimmte einheitliche Funktionalisierung im und um den Kernbereich aufweisen (s. S. 27).

Die in den Arbeiten von Gray et al. ^[108] (vgl. Syntheschema 9, S. 46) beschriebenen regioselektiven CC-Kupplungen waren das Motiv diese auf Synthesen zu regiospezifisch substituierten Multiinen zu übertragen.

In diesen Arbeiten sind unter anderem Kupplungen an zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, wie z.B. Iod und Brom, häufig para-substituierten Benzols oder Naphthalins mit einem Nucleophil in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators zu calamitischen Mesogenen beschrieben.

Die Methode der selektiven Kupplung mit Hilfe von unterschiedlichen Halogenfunktionen und einem Acetylen beruht auf der Eigenschaft der Halogenfunktion, bei bestimmten Temperaturen in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators zu reagieren. Zahlreiche Arbeiten ^[108a, 108b, 108f, 115, 117] haben gezeigt, daß die Reaktivität in der Reihenfolge der Substituenten $Cl < Br < I$ zunimmt. Die aromatischen Iod-Vertreter reagieren in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster bereits bei Raumtemperatur, während Brom-Derivate bei ca. 60 °C und die Chlor-Vertreter sehr schlecht bei 100 °C reagieren.

Die Reaktivität hängt aber auch vom Aromatentyp bzw. deren Substituenten ab. Bei verschiedenen asymmetrisch durch Triflatfunktionen substituierten Benzolen ^[118], α -, bzw. β -halogenierten oder α -, bzw. β -triflatisierten Pyridinen oder Pyrimidinen ^[108b, 108d, 114, 119, 120] tritt eine Beeinflussung durch sterische bzw. elektronische Effekte auf, die eine regiospezifische Differenzierung bis hin zu einer Umkehr der oben angegebenen Reaktivitätsreihenfolge der funktionellen Gruppen bewirkt.

Die Möglichkeit, Multiinkerne über einen geeigneten funktionell regiospezifisch substituierten „Ankerkern“ stufenweise aufzubauen, führt bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Acetylene zu den unten dargestellten Substitutionsmustern (Abbildung 30).

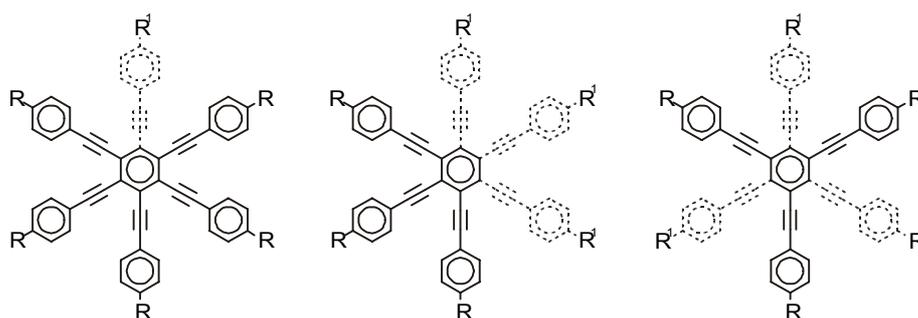


Abbildung 30: Drei Beispiele möglicher radialer Hexaine mit einem regio-spezifischen Substitutionsmuster, die über geeignete funktionalisierte Kerne, durch eine thermisch kontrollierte selektive Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion denkbar sind. Die nacheinander selektiv eingeführten Acetylene sind mit gestrichelten ($-R^1$) u. vollen Linien ($-R$) hervorgehoben.

Anstelle der Untersuchung physikalischer Eigenschaften bekannter Penta-, Hexa- oder Decaine, die sich jeweils aus nur einem Acetylen aufbauen, könnten hier Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in jeder erdenklichen Variation studiert werden.

Die Auswirkungen der Anzahl und der räumlichen Verteilung von funktionellen Gruppen, wie z.B. Ether- bzw. Esterbrücken, Alkylketten oder Chiralitätszentren, um einen radialen Hexainkern auf die gebildeten Mesophasen, bieten neue Ansatzpunkte zur Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung bei Multiinmesogenen. Als „Ankerkern“ sind perbromierte Arene denkbar, die an ausgewählten Positionen ein oder mehrere Iod-Substituenten tragen. Ein naheliegendes Beispiel eines selektiv substituierbaren „Ankerkernes“ ist das 1,2,3,4,5-1,2,3,4,5-Pentabrom-6-iodbenzol, dessen Synthese jedoch nicht gelang^[108d, 113].

Die Verwendung von Trifluoressigsäureester (TfO) als Abgangsgruppe in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion machte die Synthese zu reaktiv differenzierbaren „Ankerkernen“ leichter zugänglich^[121]. Durch eine klassische Veresterungsreaktion von z.B. 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol, 2,3,5,6-Tetrabrom-phenyl-1,4-diol oder 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trihydroxybenzol mit Trifluoressigsäureanhydrid (Tf_2O) können eine Reihe verschiedenster Substitutionsmuster realisiert werden (vgl. Abbildung 31, S. 62).

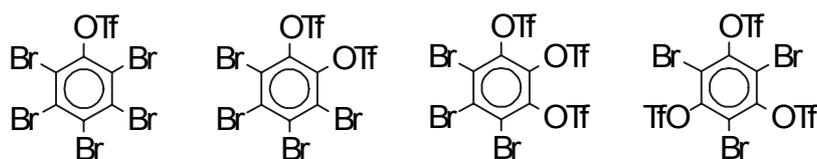


Abbildung 31: „Ankerkerne“ mit unterschiedlicher Anzahl von Brom- und Triflatsubstituenten (Tf = SO_3CF_3) für selektive Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in unterschiedlichen Ringpositionen.

Die Wahl geeigneter Metallorganyle zur Synthese der benötigten nucleophilen Acetylderivate erfolgte nach Recherchen bekannter Palladium-, Nickel- oder auch Kupfer-katalysierter ^[122] Kreuzkupplungsreaktionen, wie z.B. der Kumada- ^[123, 124], Stille- ^[125, 126], Suzuki- ^[117] oder der Heck-Reaktion ^[99, 127]. Bewährte und in hohen Ausbeuten darstellbare Zinn- oder Zinkacetylenverbindungen als Metallorganyl-Komponenten erschienen für die Synthese am geeignetsten ^[128, 129, 130, 131, 132]. Aufgrund der zu erwartenden Nebenreaktionen von z.B. Bor-, Aluminium-, oder Magnesiumorganyle ^[133, 134] wurden diese nicht in Betracht gezogen.

Ausgehend von 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol wurde das entsprechende Monotriflat durch eine Esterkondensation mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TfO_2) gewonnen. In ersten Versuchen wurden verschiedene Zinkchlorid- oder Tetrabutylzinnacetylen-Derivate eingesetzt. Die resultierenden Produkte wurden in Ausbeuten von maximal 3% erhalten. Häufig waren die Ausbeuten sehr klein, so daß das gewünschte Produkt nur im Massenspektrum nachgewiesen werden konnte. Bemerkenswert sind die immer auftretenden disubstituierten Tetrabrom-benzol-Derivate.

Arbeiten von Gray et al. ^[108b] mit $\text{ArB}(\text{OH})_2$ in Biarylsynthesen zeigten eine deutliche Unterscheidung der thermischen Reaktivität von Halogen bzw. Triflat-Substituenten in der Reihenfolge $\text{ArI} > \text{ArOTf} > \text{ArBr}$.

Diese klare Unterscheidung verändert sich jedoch bei metallierten Ethen- oder Ethinderivaten als nucleophiler Kupplungspartner in der Reihenfolge $\text{ArI} > \text{ArBr} \sim \text{ArOTf}$ ^[115].

Unter Berücksichtigung von Lösemittelleffekten ^[116a], Ligandeneffekten ^[109d] sowie des Einflusses von Ionen ^[116a-c] ist dennoch eine Differenzierung zwischen den Brom- bzw. Triflatarylen möglich. Untersuchungen mit verschiedenen Zusätzen anorgan-

ischer Salze zeigten Auswirkungen auf Ausbeuten und einen Effekt auf die Kinetik im oxidativen Additionschritt des Palladium-Katalyse-Zyklus (Abbildung 32).

So kann der Zusatz von LiCl die obere Reaktivitätsreihenfolge in $\text{ArI} \gg \text{ArOTf} > \text{ArBr}$ verändern [116c]. Die Anwendung auf das Per(brom)monotriflatssystem brachte keinen Fortschritt hinsichtlich der Regioselektivität. Versuche, die begünstigte Parasubstitution mit dem parasubstituierten Bistriflatderivat **51** zu nutzen, hatten ebenfalls keine Verbesserung der Diin-Ausbeuten ergeben (vgl. S. 58).

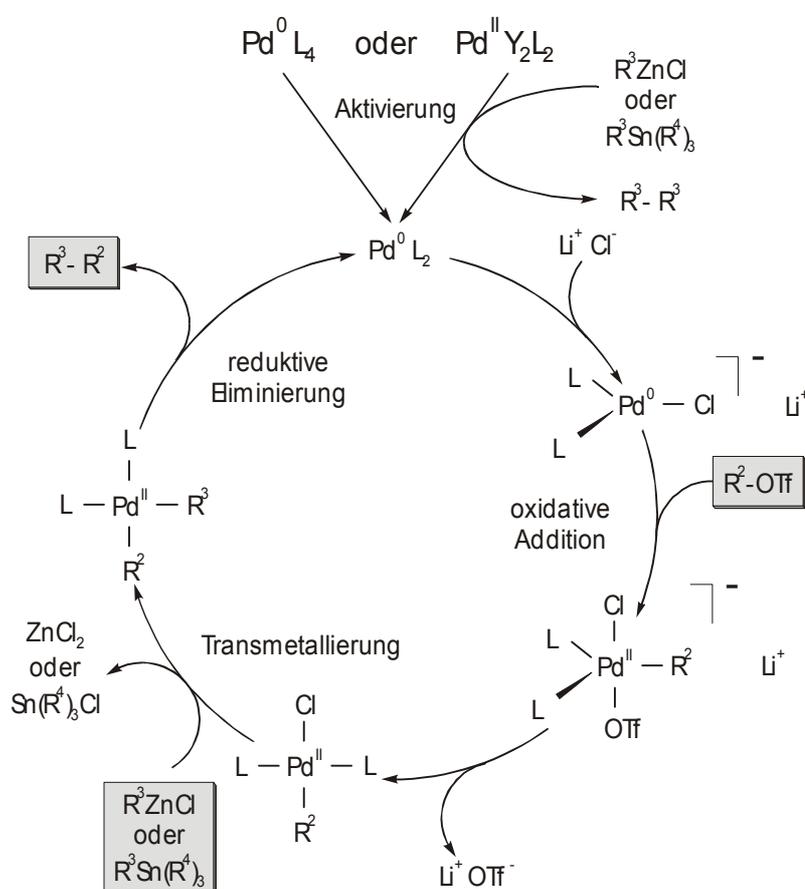


Abbildung 32: Palladium-Katalyse-Zyklus für Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Metallorganen und Triflatverbindungen sowie der Effekt von LiCl auf den Reaktionsmechanismus [116a-c].

In der Arbeit von Vollhardt et al. [135] wurde die bevorzugte Bildung von parasubstituierten Produkten genutzt, um gezielt Oligophenylene aufzubauen. In einer Pd-katalysierten regioselektiven Kupplung eines Acetyls mit 1,2,3,4-Tetrabrombenzol reagierten zunächst nur die C1- und C4-Positionen (Abbildung 33, S. 64).

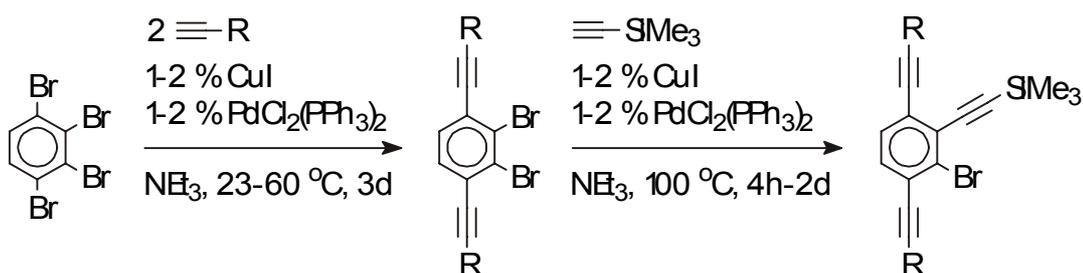


Abbildung 33: Regioselektive 1,4-Substitution an 1,2,3,4-Tetrabrom-benzol {R = Si(CH₃)₂[C(CH₃)₂CH(CH₃)₂] (80%); Pr (51%); CH₂C₆H₁₁ (58%)}
[135]

In Anlehnung an dieses Ergebnis wurde Hexabrombenzol mit zwei Äquivalenten eines Acetylen unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Als Vergleichssystem wurde die Reaktion ausgehend von Pentabrom-hexadecyloxy-benzol analog mit einem Äquivalent eines Acetylen durchgeführt. Die resultierenden Ausbeuten sind wie bei den Triflatderivaten ebenfalls sehr klein, so daß der Nachweis der hier auftretenden mono- und disubstituierten Produkte nur im Massenspektrum möglich war. Bei allen durchgeführten Versuchen ist der hohe Anteil an Acetylendimeren auffällig, der im Vergleich zu den unselektiv geführten Kupplungen in einem schlechteren Verhältnis zur gewünschten Produktausbeute liegt.

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren scheinen nicht auf perbromierte oder pertriflatisierte Systeme übertragbar zu sein. Zu den in der Literatur entnommenen Systemen liegen die Unterschiede in der Anzahl und in der sterischen Dichte der funktionellen Gruppen, die Effekte auf die elektronischen und räumlichen Verhältnisse während der Kreuzkupplungsreaktion haben müssen. Die hier verwendeten perbromierten „Ankerkerne“ zeichnen sich durch eine größere Elektronenarmut, einen größeren Mesomerieeffekt, geringere Löslichkeiten und durch sterisch anspruchsvollere Übergangszustände aus.

3.4. Eigenschaften der synthetisierten radialen Multiin-Verbindungen

3.4.1. Auswirkung von Strukturparametern und funktionellen Gruppen auf das Mesophasenverhalten radialer Multiine

Die empirisch hergeleiteten Erklärungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind ein Versuch, die oft komplexen Faktoren, die die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bewirken und deren Eigenschaften bestimmen, zu erklären. Bisher wurden Variationen des Kerngerüsts und der peripheren Kettenlängen untersucht. Über Einflüsse der Brückenfunktionen zwischen dem starren Kern und den flexiblen Ketten oder die Auswirkung der Modifikation von Anzahl und Position von chiralen Gruppen, ist nur wenig bekannt.

Mit der Synthese von (S)-Pentakis(butyl-4-ethinylphenyl)-(2-methylbutyloxy)-benzol (**131** s. Tabelle 2) ^{177, 94)} wurde erstmalig eine chirale Information in ein radiales Multiin-Mesogen integriert. Die resultierende N_D^* -Phase konnte nun ohne die physikalischen Einflüsse eines Dotierstoffes untersucht werden.

Die in Tabelle 2 (S. 68) dargestellten Multiine stellen eine Weiterentwicklung des ersten Vertreters der chiralen Multiine dar. Die Anzahl der chiralen Gruppen variiert zwischen 5, 6 bzw. 10 bei den verschiedenen radialen Multiintypen. Das Chiralitätszentrum innerhalb der Ketten variiert zwischen der ersten bis vierten Position. Diese Variationen stellen interessante Untersuchungsmöglichkeiten der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von chiralen Gruppen dar.

3.4.2. Neue Kernstrukturen

Die neuen Kernstrukturen **A₁**, **D₅** und **D₆** unterscheiden sich durch Kernaufbau, Symmetrie und die funktionellen Gruppen. Das Multiin **94** (Typ **A₁**, Tabelle 2, S. 68) zeichnet sich durch eine höhere Symmetrie als die Verbindung **140** (Typ **D₃**) aus. Mit dem Symmetriezuwachs von **94** geht erwartungsgemäß eine Erhöhung des Schmelzpunktes und des Klärpunktes einher. Die Mesophasenbreite von **94** mit $\Delta T = 212$ K ist gegenüber **140** mit $\Delta T = 100.7$ K außergewöhnlich groß.

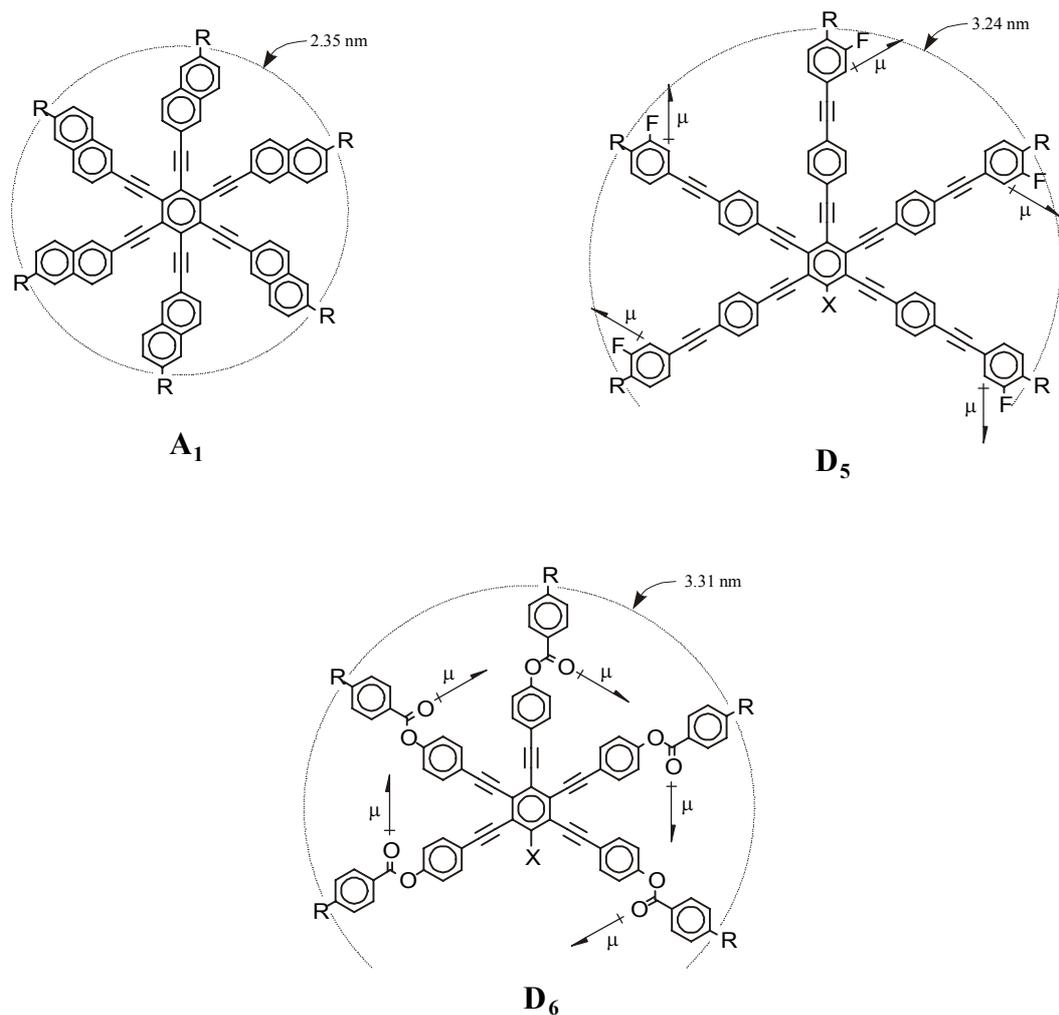


Abbildung 34: Neue Hexain- und Pentain-Strukturen Typ A₁, D₅ und D₆ (vgl. Abbildung 22 ; R = Alkyloxy; X = Alkyloxy). Die an den Kreisbögen angegebenen Durchmesser entsprechen den diagonalen Abständen zwischen den jeweils ersten noch in der Ebene liegenden Atomen der Gruppe R. Die Pfeile geben das lokale durch die Fluor- bzw. Esterfunktion erzeugten Dipolmoment μ an (Typen D₅ und D₆).

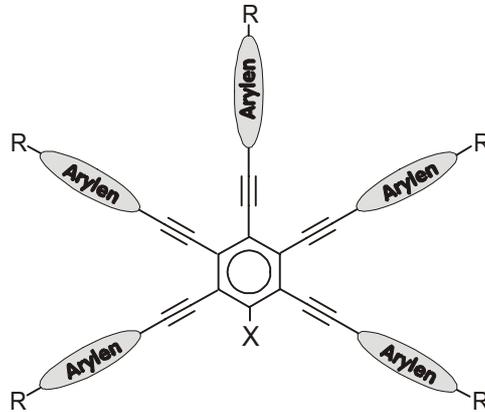
Verbindung **106** (Typ D₅, Tabelle 2, S. 68) zeigt eine enantiotrope Phasensequenz $K \rightarrow Col \rightarrow N_D^* \rightarrow I$ mit einer Breite von $\Delta T = 147.3$ K. Die Fluor-Atome an den Arylenen wirken sich bei Betrachtung der Umwandlungstemperaturen sowohl stabilisierend auf die kristalline Phase als auch destabilisierend auf die Mesophase aus. Im Vergleichssystem **104**, ohne Fluoratome, liegt der Schmelzpunkt 45.2 °C niedriger als bei **106**. Die vom Kern weg gerichteten Dipolmomente der Fluoratome scheinen einen erheblichen Beitrag zur Gitterenergie von **106** im kristallinen Zustand

zu leisten. Die Orientierung zum Kristallgitter bildet sich jedoch nicht spontan. Bei einer Kühlrate von 10 °C/min geht das System bei -28.2 °C in einen Glasszustand über. Der Phasenübergang vom Flüssigkristallinen zum Isotropen des Vergleichsystems **104** ist um 8.6 °C höher gegenüber **106**, was vermutlich auf den sterischen Einfluß der Fluoratome zurückzuführen ist.

Die Verbindung **107** zeichnet sich durch flexible Ester-Gruppen anstelle der Ethinyl-Funktionen im Kernbereich aus (Abbildung 34, Typ **D₆**). Die Flexibilität im Kernbereich wirkt sich erwartungsgemäß destabilisierend auf die kristalline Phase aus. Bei einer Temperatur von -4.7 °C erstarrt **107** in Form eines Glases, was im Vergleich des Schmelzpunktes von **104** mit 82.4 °C relativ niedrig ist.

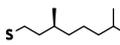
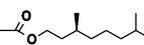
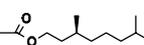
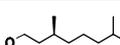
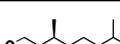
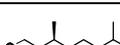
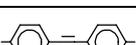
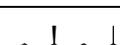
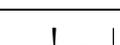
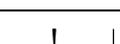
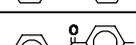
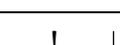
Die Breite der Mesophase mit 193.7 K ist dagegen sehr groß und deutet auf den stabilisierenden Einfluß der Ester in der Mesophase hin (vgl. hierzu Esterderivate **93**, **101**, **102**; Tabelle 2, vgl. hierzu auch Untersuchungen an Triphenylen-Derivaten^[136]). Trotz des stabilisierenden Einflusses des Esters und des erweiterten Kerndurchmessers wird hier eine nematische Mesophase ausgebildet, deren Viskosität eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Beim erwärmen geht die zunächst cholesterische Textur bei 185 °C in eine Textur mit Fingerprintlinien über.

Tabelle 2: Vergleichende Zusammenstellung aller neuen und bekannten chiralen Multiine, ihre Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen (°C).
 K = kristalline, Col = kolumnare, N_D^* = nematisch diskotische und I = isotrop flüssige Phase.



Multiin	Typ	Arylen	X	R	K	Col	N^*	I	ΔT
131	D			C ₄ H ₉	• 118	-	• {117}	•	1 [77]
132	D			C ₅ H ₁₁	• 77.8	-	• 98.4	•	20.6 [77]
133	D		OC ₁₆ H ₃		- keine Angabe	-	-	•	[106]
134	D		OC ₁₁ H ₂₃		• 134.6	-	-	•	- [77]
135	D		OC ₁₆ H ₃₃		• 87.7	-	• 100.1	•	12.4 [77]
91	A		-		• 253	-	-	•	-
97	D		OC ₁₃ H ₂₇		• 34.6	-	• 102	•	67.4 [95]
98	D		OC ₁₃ H ₂₇		• 83	-	• 103	•	20
136	D		OC ₁₃ H ₂₇		• -47	-	• 38.7	•	85.7 [95]
137	A		OC ₁₆ H ₃₃		• Tg -36	-	• 23.4	•	59.4 [77]
92	A		-		• 85.1	-	• 125.7	•	40.6
138	D		OC ₁₃ H ₂₇		• Tg	-	• 48.4	•	~ [95]

Fortsetzung der Tabelle 2:

Multin	Typ	Arylen	X	R	K	Col	N*	I	ΔT
99	D		OC ₁₆ H ₃₃		•	-4	•	- 220	• 224
100	D		OC ₁₆ H ₃₃		•	-	-	- -	• -
101	D		OC ₁₆ H ₃₃		•	27	•	- 280	• 253
102	D		OC ₁₆ H ₃₃		•	-8.1	•	- 256	• 264.1
93	A		-		•	119	•	- 271.6	• 152.6
103	E		O(CH ₂) ₁₂ O		•	41.5	-	• 52.9	• 11.4
139	D ₃		OC ₁₆ H ₃₃		•	134.4	-	• 221.2	• 86.8 [95]
140	D ₃		OC ₁₆ H ₃₃		•	55	-	• 155.7	• 100.7 [77]
94	A ₂		-		•	85	•	- 297	• 212
141	E		O(CH ₂) ₁₂ O		•	242.4	-	• 267.1	• 24.7 [77]
104	D ₄		OC ₁₈ H ₃₇		•	82.4	• 168	• 255.9	• 173.5
105	D ₄		OC ₁₈ H ₃₇		•	54.8	• 175.3	• 199.1	• 144.3
106	D ₅		OC ₁₈ H ₃₇		• ¹	Tg -28.2	• 186.2	• 247.3	• 147.3
107	D ₆		OC ₁₈ H ₃₇		•	Tg -4.7	-	• 189	• 193.7

1: Die Substanz kristallisierte sehr langsam aus. Durch Mikroskopie wurde ein Schmelzpunkt von 100°C gefunden. Der angegebene Glaspunkt wurde mittels DSC-Messung bestimmt.

3.4.3. Periphere Brückenfunktionen und ihre Effekte auf die Mesophase

Die stabilisierende Wirkung polarer Gruppen, wie z.B. von Sauerstoff im peripheren Kernbereich, ist bei den vorgestellten Multiinen **6** und **19** (Tabelle 1, S. 32) deutlich abzulesen. Die Orientierung gegensätzlicher Polaritäten und Partialladungen im Kerngerüst, die durch Mesomerie- und Induktionseffekte der Brückenfunktionen verursacht werden, scheinen eine stärkere zwischenmolekulare Fernordnung in der flüssigkristallinen Phase sowie eine Erhöhung der Gitterenergie im kristallinen Zustand zu fördern.

Bei der Betrachtung der neuen Multiine **99**, **101**, **102**, im Vergleich mit den bekannten Vertretern **135** ^[77] und **137** ^[77] mit unterschiedlichen Brückenfunktionen ist eine deutliche Tendenz zu breiteren Mesophasen (ΔT) in Abhängigkeit der Reihenfolge $OR < SR < COOR$ zu beobachten (Abbildung 35). Das Multiin **102** bildet mit $\Delta T = 264.1$ K die bisher breiteste von Multiinen gebildete Mesophase aus. In Bezug auf die Schmelzpunkte ist ein entgegengesetzter Effekt zu erkennen. Während die Etherbrücken eine Stabilisierung des kristallinen Zustandes fördern, ist bei den Thioether- und Esterderivaten eine Destabilisierung zu erkennen.

Beim Vergleich der Atomradien von Sauerstoff (60.4 pm) und Schwefel (103.5 pm) zum benachbarten Kohlenstoff (77.2 pm) wird deutlich, daß die Schwefelatome aus der Ebene des Kerngerüstes herausragen und scheinbar die Bildung kristalliner Packungen störend beeinflussen.

Erkennbar ist eine Analogie zu den Mesophasen der erwähnten Biphenylderivate **15-17** in Kap. 2.6.1. S. 32. Die Schwefel- bzw. Esterderivate bilden ebenfalls kolumnare Phasen aus, die auf die eingeschränkte intramolekulare Gleitfähigkeit im mesogenen Zustand zurückgeführt werden kann (vgl. auch Tabelle 2, **104** u. **105** mit $\Delta T_{Col} = 85.6$ K u. $\Delta T_{Col} = 120.5$ K).

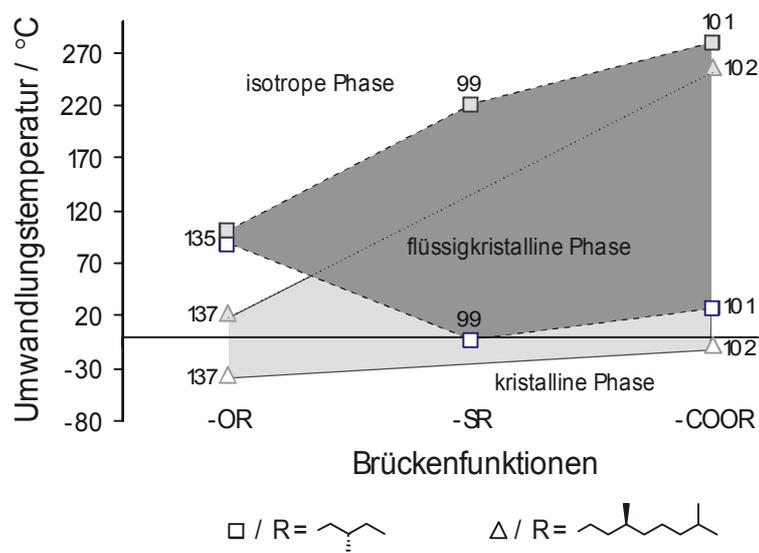


Abbildung 35: Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit der Brückenfunktionen der Multiine **99**, **101**, **102**, **135** ^[77] und **137** ^[77].

Auffällig ist bei Betrachtung der Eigenschafts/Größen-Korrelation, daß die sterisch anspruchsvolleren Esterderivate höher liegende Schmelzpunkte besitzen als die Schwefelderivate. Der hier stärker ausgeprägte negative Mesomerieeffekt des Esters und die im Mittel planar zum Kern orientierten Sauerstoffe scheinen sich stärker auf die Bildung des Kristallgitters auszuwirken als bei den Schwefelderivaten (s. Abbildung 36).

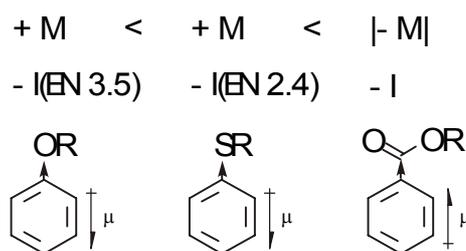


Abbildung 36: Mesomerie- und Induktiv-Effekte ausgewählter Substituenten an Benzol und die resultierenden Dipolmomente. Der Pfeil zwischen Benzolkern und Substituenten gibt die Richtung der Induktion (EN = Elektronegativität nach Allred und Rochow) an.

Die erhöhte Symmetrie des Hexainester **93** im Vergleich zum Pentainester **102** ist verantwortlich für die höheren Umwandlungstemperaturen von **93** (Tabelle 2). Die Anzahl der Dipolmomente von **102** geht von einer ungeraden auf eine gerade Anzahl bei **93** über. Die intra- und intermolekulare Orientierung der Dipole kann beim Hexain

somit regelmäßiger erfolgen als beim Pentainester, der intramolekular im Mittel einen unorientierten Dipol besitzt.

Die Multiine **104** und **105** (Typ **D₄**) gehorchen den bisherigen Erkenntnissen nur eingeschränkt. So ist die gesamte Mesophasenbreite des Schwefelderivates **105** (144.3 K) hier kleiner als die des Sauerstoff-Derivates **104** (173.5 K). Auffällig ist aber, daß **105** eine größere Mesophasenbreite in der höher geordneten kolumnaren Phase mit $\Delta T_{\text{Col}} = 120.5 \text{ K}$ als **104** mit $\Delta T_{\text{Col}} = 85.6 \text{ K}$ besitzt. Die Mesophasenbreite der nematischen Phase von **105** hingegen mit $\Delta T_{\text{N}} = 23.8 \text{ K}$ gegenüber **104** mit $\Delta T_{\text{N}} = 87.9 \text{ K}$ ist verhältnismäßig schmal. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die intermolekular wirkenden Mesomerie-Effekte ihre größte Wirksamkeit in geordneten Systemen entfalten können. Die Rotation der äußeren Phenylringe wie auch der größere Atomradius wirken dieser Tendenz entgegen.

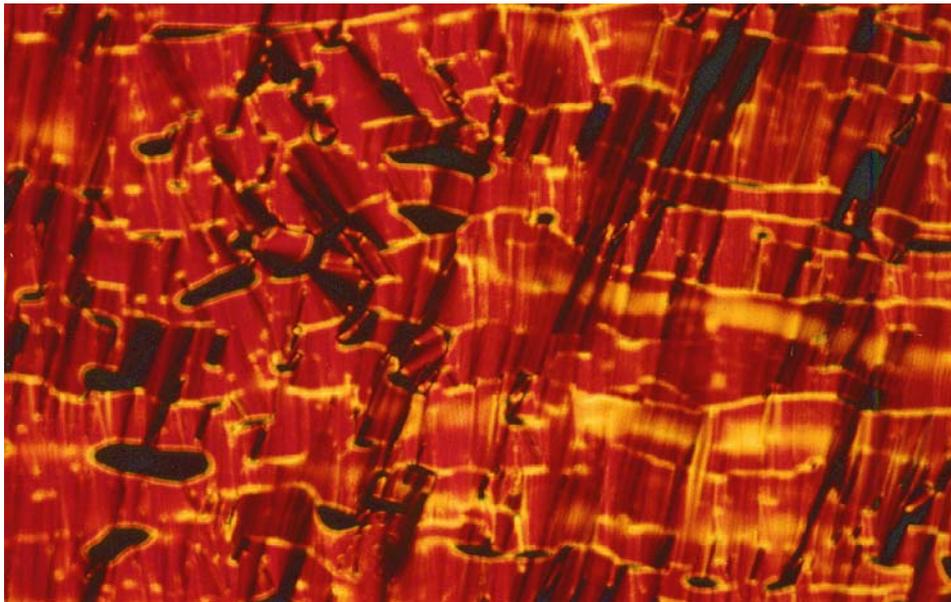


Abbildung 37: Textur der kolumnaren Mesophase des Multiins **102** bei 189 °C.

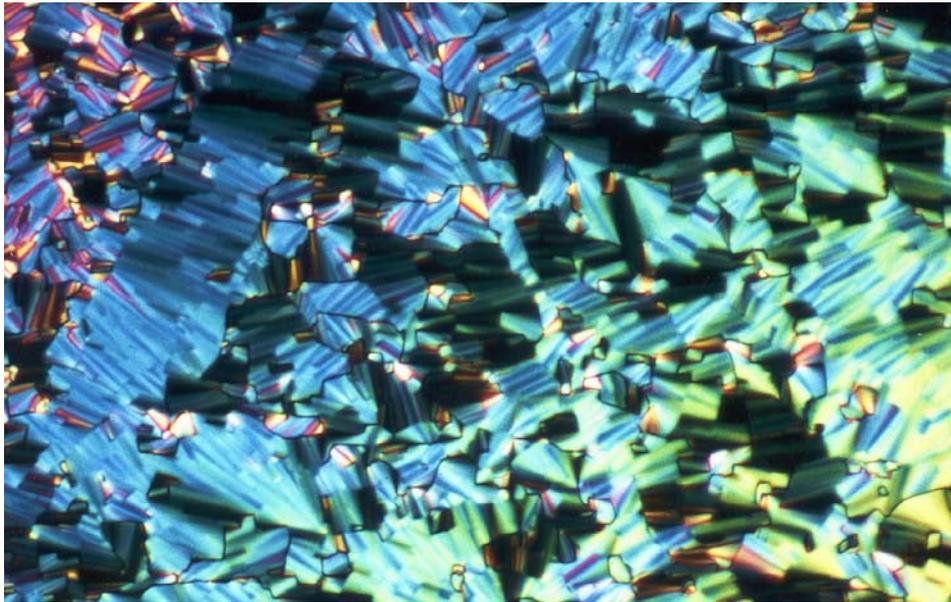


Abbildung 38: Textur der kolumnaren Mesophase des Multiins **102** bei 165.2 °C.

3.4.4. Kernsymmetrie und Kerndurchmesser

Die in Kap. 2.6.1 beschriebenen Symmetrie-Eigenschafts-Korrelationen finden sich auch bei den Pentain und Hexain-Paaren **135/91**, **137/92**, **102/93** und **140/94** wieder (vgl. Tabelle 2). Bei den hochsymmetrischen Hexainvertretern sind erwartungsgemäß höhere Schmelz- und Klärpunkte zu erkennen.

Die unterschiedlichen Einflüsse von Strukturparametern eines Multiins auf sein Phasenverhalten, wie die der aliphatischen Kettenlängen, der Kernradien und der Symmetrie, werden durch den Vergleich der Multiine **91**, **92** und **94** deutlich. Hexain **91** besitzt eine verzweigte C4-Kette und bildet keine Mesophase aus. Multiin **92** mit einer verzweigten C8-Kette hingegen, bildet eine cholesterische Mesophase aus, obwohl hochsymmetrische Moleküle eine Tendenz zeigen kolumnare Phasen zu bilden.

Der Übergang von **92** nach **94** zu einem vergrößertem Kerndurchmesser bewirkt die Bildung einer kolumnaren Phase. Die Betrachtung der Verbindungen **137** ^[77], **140** und **104** zeigt, daß mit der Zunahme des Kerndurchmessers eine Erhöhung des Schmelzpunktes einher geht. Diese Phänomene lassen den vereinfachten Schluß zu, daß die Symmetrie und Größe eines Multiingerüsts im wesentlichen die Tendenz zur Ausbildung kristalliner Phasen beeinflusst. Hingegen fördern flexible periphere Ketten die Tendenz zur Ausbildung der isotropen Phase (s. S. 34).

Werden zwei Multiin-Moleküle (**137**^[77] oder **139**) durch eine flexible Kette zu einem Twin-Multiin **103** bzw. **141**^[77] verbunden, ist eine Einschränkung im Rotationsfreiheitsgrad um die senkrechte auf dem zentralen Benzolkern stehende Achse gegeben. Die daraus resultierende Tendenz zur Bildung geordneter Zustände findet sich in dem erhöhten Schmelz- und Klärpunkten von **103** und **141**^[77] bestätigt.

3.5. Cholesterische Mesophasen chiraler radialer Multiine

Die Bildung cholesterischer Mesophasen hängt vor allem von der Molekülstruktur, den funktionellen Gruppen (siehe oben) und den chiralen Gruppen ab. Die Verbindungen **92**, **97**^[95], **98**, **103**, **107**, **135**^[77], **136**, **137**^[77], **139** und **140** bilden über den gesamten Mesophasenbereich typische Eigenschaften einer cholesterischen Phase, wie z.B. Fingerprint-Texturen, aus. Bei den Verbindungen **104**, **105** und **106** ist ein Mehrphasenverhalten in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten. Oberhalb von ca. 168 - 186 °C gehen die kolumnaren Phasen in cholesterische Phasen über.

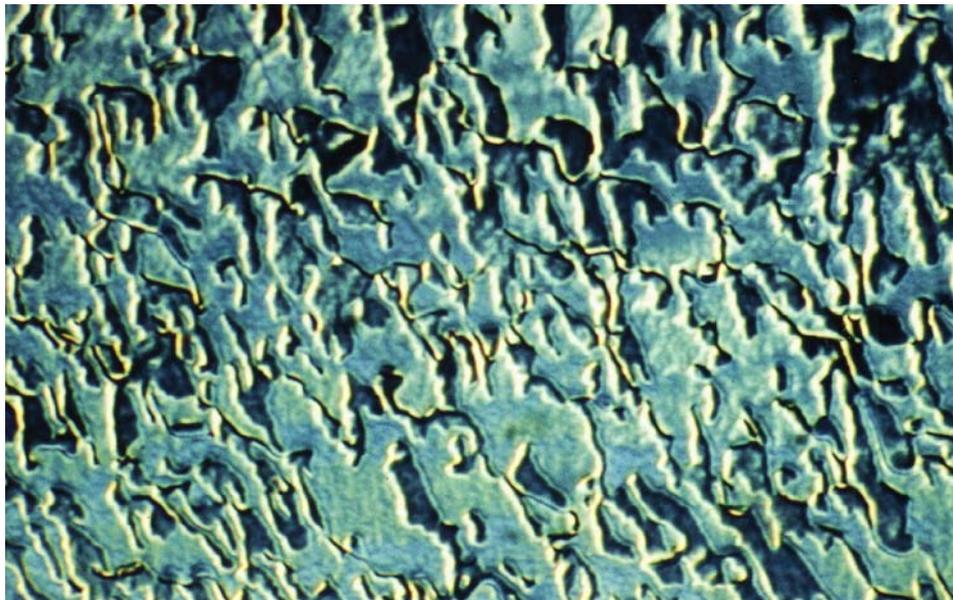


Abbildung 39: Textur der cholesterischen Mesophase des Multiins **92** bei 114 °C.

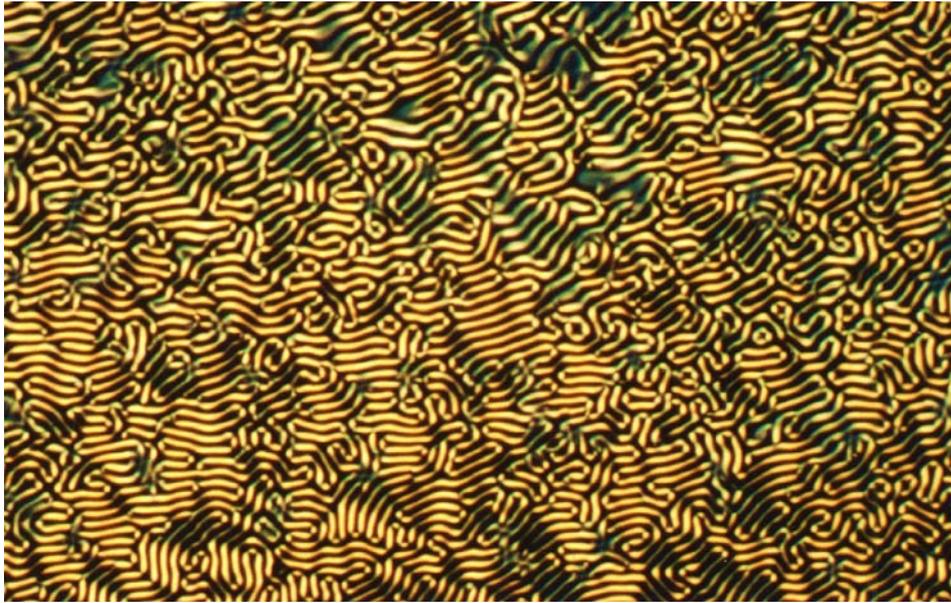


Abbildung 40: Textur der cholesterischen Mesophase des Multiins **98** bei 97 °C.

3.5.1. Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe p

Die Substanzen **92**, **97** ^[95], **98**, **103-107**, **131-137** ^[77, 106, 95], **139** ^[95] und **140** ^[77] bilden alle eine typische cholesterische Phase aus. Interessant sind hierbei die unterschiedliche Anzahl und die Positionen der Chiralitätszentren in den Multiin-Molekülen. Die Effekte dieser Unterschiede auf die Ganghöhe konnten mit der modifizierten Cano-Methode nicht für jedes Multiin bestimmt werden. So zeigten die Multiine **104-106** eine schlechte Randanbindung, die eine Orientierung der Helices senkrecht zum Trägerglas unmöglich machte.

Bei der Substanz **107** gelang eine Messung aufgrund hoher Viskosität und Reorientierung erst bei hohen Temperaturen. Eine schnelle Reorientierung erschwerte auch die Messung von **98**, so daß in beiden Fällen nur ein Wert $1/p$ als Größenordnung angegeben ist (Abbildung 41, S. 76).

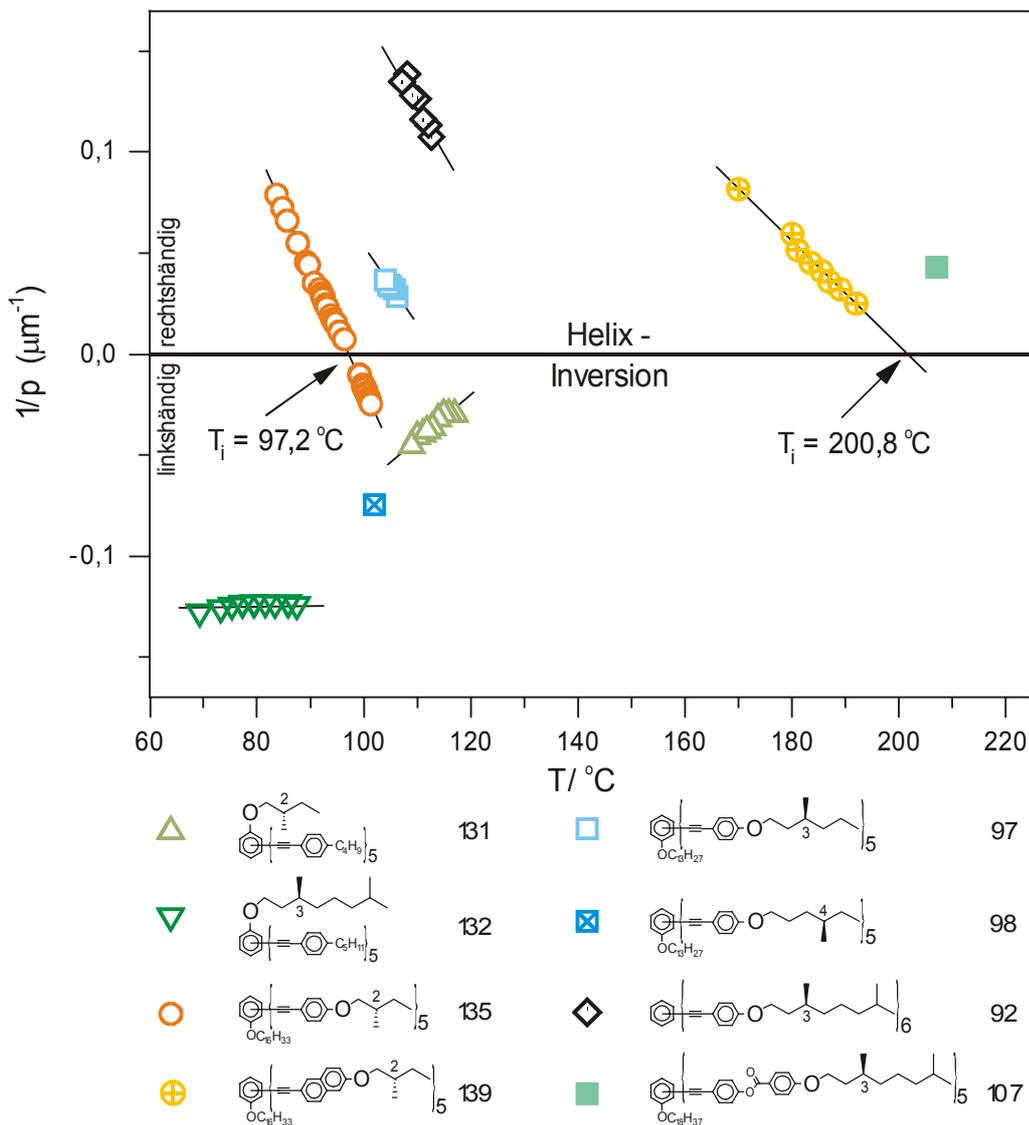


Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit des reziproken Pitches in den cholesterischen Phasen der reinen Multiine **92**, **97**^[95], **98**, **107**, **131**^[77], **132**^[77], **135**^[77] und **139**^[95].

Die erste temperaturabhängige Helixinversion eines chiralen radialen Multiins in seiner reinen Mesophase konnte bei dem Pentainether **135**^[77] beobachtet werden^[94]. Unterhalb der Inversionstemperatur T_i von 97.2 °C liegt eine rechtshändige Helixstruktur vor, die sich mit zunehmender Temperatur aufweitet um sich oberhalb von T_i in eine linkshändige Helix umzuwandeln^[94, 95]. Bei der Inversion der Helix treten im Rahmen der Messgenauigkeit (DSC-7, Perkin Elmer, Auflösung $\pm 4 \mu\text{W}$) keine thermodynamischen Änderungen auf. Die Umwandlung scheint demnach ein rein kinetisch kontrollierter Prozeß zu sein.

Das gegenüber **135**^[77] im Ar_ylenbaustein veränderte Pentain **139**^[95] weist ebenfalls eine Helixinversion bei $T_i = 200.8$ °C auf. Aufgrund der hohen Temperatur macht die Zersetzung der Substanz eine reproduzierbare quantitative Messung unmöglich, so daß die Inversion zwar beobachtet werden konnte, die absoluten Messwerte aber von der unterhalb von T_i extrapolierten Geraden abwichen.

3.5.2. Position chiraler Information und ihre Auswirkung auf die Mesophase

In der Multiinreihe **133**^[106], **135**^[77], **137**^[77, 95] und **98** wandert das Chiralitätszentrum der Seitenkette jeweils um ein Kohlenstoffatom nach außen (Tabelle 2, S. 68).

Die Multiine **133**^[106] und **137**^[77], die Ihre asymmetrischen Kohlenstoffzentren in den lateralen Ketten jeweils an Position eins und drei tragen, weisen die kleinsten Ganghöhen auf. Dagegen weisen **135**^[77] und **98** mit den asymmetrischen Zentren an den Positionen zwei und vier große Ganghöhen auf (Abbildung 41). Bei calamitischen Mesogenen sind ähnliche Odd-Even-Effekte schon bekannt^[107].

Bei der Betrachtung der Multiine **92**, **97**^[95] und **137**^[77] wird deutlich, daß sowohl die Geometrie als auch die peripheren Kettenlängen einen Einfluß auf die Verdrillung haben. Das Multiin **97** trägt ebenso wie **137**^[77] die chirale Verzweigung, an den fünf Seitenketten, an C-Atom drei. Die reziproke Ganghöhe $1/p$ von **97**^[95] ist aber wesentlich kleiner als bei **137**^[77], was auf die kürzeren peripheren Ketten von **97**^[95] zurückgeführt werden kann.

Bei Betrachtung der Häufigkeit von Chiralitätszentren in einem Molekül, wie z.B. Multiin **92** und **137**^[77] mit fünf S-konfigurierten Chiralitätszentren, sowie **131**^[77], **132** mit einem S-konfigurierten Chiralitätszentrum, werden unerwartete Effekte deutlich.

Die Multiine **131**^[77] und **132** bilden aufgrund der geringeren Anzahl von Chiralitätszentren erwartungsgemäß eine größere Ganghöhe aus als die Multiine **135**^[77] oder **137**^[77]. Die von **131**^[77] und **132**^[77] gebildete Helix ist entgegen der beobachteten helicalen Orientierungen von z.B. **97**^[95], **92**, **107** und **139** unerwarteter Weise linkshändig (Abbildung 41, S. 76).

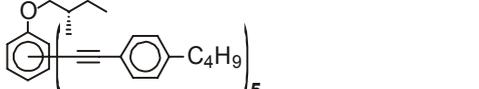
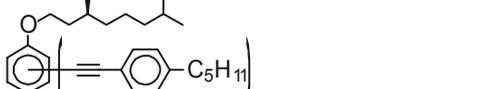
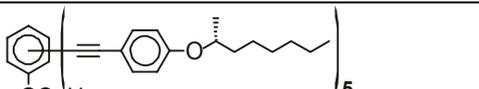
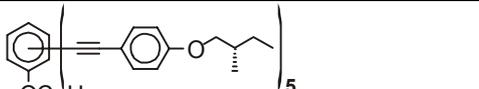
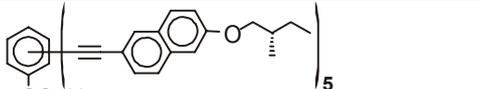
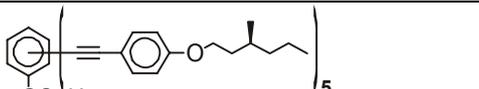
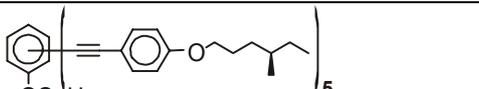
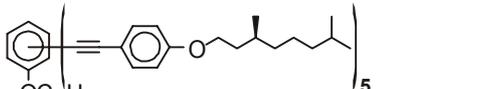
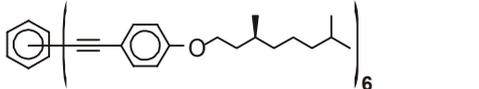
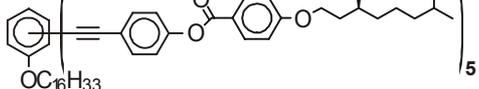
Eine Erhöhung der Zahl von Chiralitätszentren des Multiin **137** von fünf auf sechs zu Multiin **92**, würde hier eine stärkere Verdrillung der Helix erwarten lassen. Tatsächlich ist die hier gemessene Ganghöhe aber ca. zwanzigmal größer als bei **92**^[77]. Eine hilfreiche Ergänzung würde die Messung des Twin **103** mit zehn chiralen

Zentren darstellen, das in reiner Phase jedoch eine zu hohe Viskosität für diese Messmethode aufweist.

Bei **133**^[106] resultiert aufgrund des kurzen Abstandes der Chiralitätszentren zum Kern (jeweils Position eins auf den peripheren Kohlenstoffketten) in α -Stellung neben den Sauerstoffen in den mesogenen Mischphasen eine hohe Verdrillung. Im Vergleich der mittleren reziproken Verdrillungsstärke ($1/htp = pc$) bekannter Multiine, besitzt **133**^[106] in **8** mit 8 μm Gew.% die stärkste Verdrillung. Die Verdrillung der reinen Multiine **137**^[77] (38 μm Gew.%), **92** (812 μm Gew.%), **132**^[77] (800 μm Gew.%), **135**^[77] (1200 - ∞ μm Gew.%) und **131**^[77] (2869 μm Gew.%) ist um Größenordnungen schwächer ausgeprägt (vgl. Tabelle 3, S. 79).

Eine Beziehung zwischen helicalen Drehsinn, der absoluten Konfiguration des chiralen Zentrums und der Stellung dieses Zentrums innerhalb eines Moleküls, wurde erstmals von von Gray und McDonnell in einer Odd-Even-Regel^[107b] formuliert. Die für calamitische Flüssigkristalle aufgestellte Regel läßt sich zum Teil auf diskotische Multiinmesogene anwenden (s. Tabelle 3, S. 79). Die dort gefundene Abhängigkeit, daß die reziproken Verdrillungsstärke umso kleiner ist je dichter das Chiralitätszentrum am Kern ist, konnte bestätigt werden (s.o). Die Anwendung der Odd-Even-Regel „SED REL SOL ROD“ (S und R geben die absolute Konfiguration an; E und O stehen für die gerade {even} bzw. ungerade {odd} Anzahl von Atomen zwischen Kerngerüst und Chiralitätszentrum; D und L geben die Händigkeit dextro = rechtshändig und levo = linkshändig der Helix an) auf diskotische Multiinmesogene führte nicht in jedem Fall zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die Multiine **98**, **132**^[77], **135**^[77] und **139** bilden hierbei die Ausnahmen von dieser Regel (s. Tabelle 3, S. 79). Die Multiine **135**^[77] und **139** wurden hierbei gemittelt über den den gesamten Mesophasenbereich als hauptsächlich rechtshändig eingeordnet.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der theoretisch ermittelten helicalen Händigkeit nach der Odd-Even-Regel ^[107b] von Gray und McDonnell für calamitische Mesogene und die tatsächlich beobachteten Drehsinne der cholesterischen Phasen radialer Multiine. Zum Vergleich sind die absoluten Maximalwerte der reziproken Verdrillungsstärken mit $1/htp = pc$ angegeben. (S und R gibt die absolute Konfiguration an; E und O stehen für die gerade {even} bzw. ungerade {odd} Anzahl von Atomen zwischen Kerngerüst und Chiralitätszentrum; D und L gibt die Händigkeit {dextro = rechtshändig und levo = linkshändig} der Helix an)

Struktur	Multiin	pc ($\mu\text{m Gew}\%$)	Odd-Even-Regel	Beobachtung
	131	2869	S, O, levo	levo
	132	800	S, E, dextro	levo
	133	8	R, E, levo	levo
	135	1264 - ∞	S, O, levo	Helix-Inversion oberhalb T_i dextro
	139	1221 - ∞	S, O, levo	Helix-Inversion oberhalb T_i dextro
	97	3036	S, E, dextro	dextro
	98	1340	R, O, dextro	levo
	137	38	S, E, dextro	dextro
	92	812	S, E, dextro	dextro
	107	2204	S, E, dextro	dextro

4. Zusammenfassung

Nach einer einführenden Vorstellung der wichtigsten Molekülgeometrien und Mesophasentypen im ersten Teil wurden bereits realisierte radiale Multiine und deren Mesophasen, sowie ihre Einteilung in Typ-Klassen vorgestellt. Aufbauend hierzu wurden Synthesen zu neuen chiralen radialen Multiinen mit zum Teil neuen Kernstrukturen vorgestellt, die sich durch ihren Durchmesser, die Symmetrie, die elektronischen Eigenschaften, wie auch in ihrer molekularen Peripherie unterscheiden. Der Einfluß von Ether-, Thioether- und Ester-Brücken als Bindeglied zwischen dem radialen Multiin-Kern und seinen peripheren Ketten auf die gebildeten Mesophasen wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden das in der Reihenfolge O > S > COOR die Mesophasenbreite zunimmt. Besonders auffällig war ein radiales Multiin mit Esterfunktionen, welches eine Mesophasenbreite von $\Delta T = 264$ K aufweist.

Es wurde über Versuche des schrittweisen Aufbaus eines Multiin-Kerns unter Verwendung unterschiedliche Acetylen-Segmente mit Hilfe einer selektiven CC-Kupplungsreaktion an einem mit verschiedenen funktionellen Gruppen substituierten „Ankerkern“ berichtet.

Anhand unterschiedlicher radialer Multiine mit 5, 6 und 10 Chiralitätszentren wurde versucht, erste Zusammenhänge zwischen der Anzahl von Chiralitätszentren und dem Mesophasenverhalten herzustellen.

In einer Reihe radialer Multiine, bei denen das Chiralitätszentrum in den peripheren Ketten von Position eins bis vier wandert, wurde der beobachtete „Odd-Even-Effekt“ vergleichend diskutiert.

5. Experimenteller Teil

5.1. Apparaturen und Materialien

5.1.1. Verwendete Apparaturen

- ¹H-NMR - Spektren: Bruker WH 400, CDCl₃.
- ¹³C-NMR - Spektren: Bruker AM 270, CDCl₃.
- Massenspektren: Für Molmassen kleiner als 1000 g/mol wurde ein VG ZAP WF-2F Varian MAT 711 (70 eV) verwendet. Molmassen größer als 1000 g/mol wurden mit einem Finnigan MAT 95SQ detektiert.
- IR - Spektren: Beckman IR 9 oder Nicolet Magna-IR Spektrometer 750, CCl₄, KBr.
- Mikroskop: Die Phasenumwandlungsdaten wurden mit einem Polarisationmikroskop (PM) Leitz Laborlux 12 Pol in Verbindung mit einem Mettler-Heiztisch FP 82 bzw. FP 5, sowie bei Kühlraten von mehr als 10 K/min oder Messungen unterhalb von 15 °C mit einem Linkam-System (Steuereinheit TMS 91, Heiztisch THMS 600 mit Kühlsteuerung C 9196) bestimmt.
- Thermoanalysegerät (DSC): Mettler TA 3000 DSC 30 S mit GraphWare TA 72.5.
- Texturphotographien: Photoautomat WILD MPS 51 (bei gekreuzten Polarisatoren).

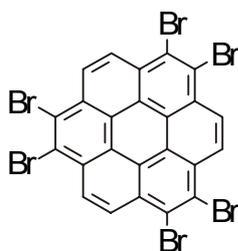
5.1.2. Verwendete Materialien

Dünnschicht-Chromatographie:	DC-Alufolie 60 F ₂₅₄ (E. Merck, Darmstadt).
Säulenchromatographie:	Abk. SC. Kieselgel 60, Korngröße 63 - 200 µm (E. Merck, Darmstadt).
Flash-Säulenchromatographie:	Abk. FSC. Kieselgel 60, Korngröße 40 - 63 µm (E. Merck, Darmstadt).
HPLC:	Präparative Säule (Länge 250 mm; Ø 25 mm), Vorsäule (20 mm; Ø 25 mm), Kieselgel Korngröße 10 µm (Knauer Berlin).
Elutionsmittel:	Essigsäureethylester (EE), Petrolether (PE), Siedebereich 30 - 70 °C, Trichlormethan (Chloroform; CHCl ₃), MTB-Ether.

5.2. Darstellung von Vorstufen für Synthesen radialer Multiine

5.2.1. Darstellung von Perhalogenarenen

1,2,5,6,9,10-Hexabrom-coronen (47, C₂₄H₆Br₆, 773.5 g/mol)



1.7 mmol (0.5 g) Coronen und 0.8 mmol (45mg) Eisenpulver wurden in 60 ml Nitrobenzol vorgelegt und unter starkem Rühren 30 mmol (4.86 g) Brom langsam zugegeben. Nach 10 h Rühren bei 20 °C wurde für 4 h auf 205 °C erwärmt.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Ethoxyethan verdünnt und der ausfallende Feststoff filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser, Ethanol, Chloroform und erneut mit Ethoxyethan gewaschen.

Ergebnis: Es konnten 1.03 mmol (1.28 g, 97%) eines durch siebenfach bromsubstituiertes Coronen verunreinigtes Produkt isoliert werden. Über das

Substitutionsmuster konnte aufgrund der Unlöslichkeit an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden.

MS: m/z (%) = 774 (100; C₂₄H₆Br₆), 855 (10; C₂₄H₅Br₇). Hauptprodukt war das sechsfach bromierte Coronen.

5.2.1.1. Darstellungsversuche von 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-iodbenzol

In einem Zweihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden 100 mmol (7.9 g) Brom und 0.4 g Eisenspäne vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 10 mmol (2.04 g) Iodbenzol über 30 min. zugetropft. Es wurde noch eine Stunde unter Eiskühlung und eine Stunde bei 20 °C weitergerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und NaHSO₃ - Lösung gewaschen, über CaCl₂ im Exsikkator getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Es konnte anstelle des gewünschten Produktes nur Hexabrombenzol isoliert werden.

Im zweiten Syntheseweg wurde zur Reduktion der Nitroverbindung zum Amin 5 mmol (2.6 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-nitrobenzol in 30 ml Dioxan suspendiert und 290 mg Raney-Nickel zugesetzt. In einem Autoklaven wurde die Suspension bei 20 °C unter 80 bar Wasserstoffatmosphäre 12 h gerührt.

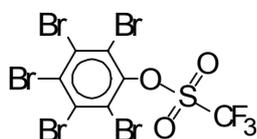
Nach Abtrennung des Feststoffes vom Lösemittel durch filtrieren wurde mit Wasser gewaschen. Der Feststoff konnte nicht abgetrennt werden, da kein Lösemittel das Produkt oder Edukt ausreichend lösen konnte.

5.2.1.2. Darstellung von Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester und 4-Trifluormethylsulfonyloxy-2,3,5,6-tetrabrom-trifluormethylsulfonsäurephenylester

In einem mit Argon gefüllten Rundkolben mit Septum, Thermometer und Rührkern, wurde eine Lösung aus 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol bzw. 2,3,5,6-Tetrabrom-phenyl-1,4-diol in abs. Pyridin bzw. im Falle des Chinons in einer Lösung aus abs. Pyridin und abs. Dichlormethan vorgelegt. Bei 0 °C wurde, mit einem 20%igem Überschuß, Trifluormethansulfonsäureanhydrid langsam der Reaktionslösung zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h bei 0 °C und darauf 25 h bei 20 °C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 ml Wasser gegeben und mit Ethyloxy-ethan extrahiert. Im Falle des Chinons wurde zuerst die Dichlormethanphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ethyloxy-ethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser, zweimal mit 100 ml 10%iger Salzsäure, mit Wasser neutral und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeengt.

Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester (50, C₇Br₅F₃O₃S, 620.6 g/mol)



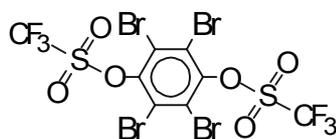
Ansatz: 75 mmol (36.67) 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol,
90 mmol (15.2 ml) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und
125 ml Pyridin.

Reinigung: SC (250 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 1:1.

Ausbeute: 64 mmol (40 g, 86%) weiße Kristalle, Schmp. 57 °C.

MS: m/z (%) = 620 (30) [M⁺], 540 (3) [M⁺-Br], 487 (100) [M⁺-CF₃SO₂], 459 (40) [M⁺-Br₂], 407 (10) [M⁺-CBrF₃SO₂], 381 (7) [M⁺-Br₃].

4-Trifluormethylsulfonyloxy-2,3,5,6-tetrabrom-trifluormethyl-sulfonsäurephenylester (51), C₈Br₄F₆O₆S₂, 689.8 g/mol



Ansatz: 25 mmol (10.9 g) 2,3,5,6 Tetrabromphenyl-1,4,-diol,
70 mmol (12 ml) Trifluormethansulfonsäureanhydrid,
160 ml Dichlormethan und 10 ml Pyridin.

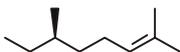
Reinigung: FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 24 mmol (16.7 g, 97%) weiße Kristalle.

MS: m/z (%) = 689 (67) [M⁺], 609 (7) [M⁺-Br], 556 (30) [M⁺-CF₃SO₂], 476 (16) [M⁺-CBrF₃SO₂], 396 (28) [M⁺-CBr₂F₃SO₂].

5.2.2. Darstellung von (R)-4-Methylhexanol als neue chirale Lateralkette für radiale Multiine

(R)-2,6-Dimethyl-oct-2-en (58), C₁₀H₂₀, 140.3 g/mol



Ansatz: Ausgehend von 550 mmol (85.8 g) (S)-3,7-Dimethyl-oct-6-en-1-ol (Citronellol) wurde zur Entfernung der Alkoholfunktion zunächst mit 600 mmol (115.7 g) Toluol-4-sulfonylchlorid in 50 ml Pyridin und 160 ml Chloroform zum (S)-p-Toluolsulfonsäure-3,7-dimethyl-octylester umgesetzt. Zur Abspaltung der Tosylatgruppe wurde in der Folgereaktion 605 mmol (23 g) Lithiumaluminiumhydrid in 400 ml abs. Ethyloxy-ethan vorgelegt und p-Toluolsulfonsäure-3,7-dimethyl-octylester unter Rühren zugetropft. Nach 30 min. Rühren bei RT wurde 4 h Rückfluß gekocht und anschließend 20 h bei RT nachgerührt.

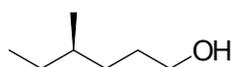
Aufarbeitung: Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wurde durch vorsichtige Zugabe von 200 ml Eiswasser zersetzt und das entstehende Alanat mit 300 ml 18%iger HCl-Lsg. hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase dreimal mit je 300 ml Ethyloxy-ethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert.

Reinigung: Durch eine Destillation mit einer Ölbadtemperatur von 150 - 180 °C im Vakuum bei 200 mbar (Siedepunkt 110 °C) konnte das Produkt isoliert werden.

Die Ausbeute betrug 440 mmol (62 g, 80%).

¹H-NMR: δ = 5.11 (tq; J ≈ 7 Hz u. 1.5 Hz long-range; H der Doppelbind.), 2.06-1.87 (m; CH₂-CH=CR₂), 1.68, 1.6 (2 s; Hs der CH₃-Gruppen an der Doppelbind.), 1.41-1.26, 1.2-1.06 (2 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.86 (t; CH₃-Gruppe), 0.856 (d; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum). — ¹³C-NMR: δ = 130.88 (s; quart. C der Doppelbind.), 125.30 (d; tert. C der Doppelbind.), 36.78, 29.62, 25.64 (3 t; CH₂-Gruppen), 34.09 (d; C des chiralen Zentrums), 25.7, 19.08 (2 q; CH₃-Gruppen an der Doppelbind.), 17.57 (q; CH₃-Gruppe an der Doppelbind.), 11.35 (q; CH₃-Gruppe). — MS: m/z (%) = 140 (39; M⁺), 125 (1; M⁺-CH₃), 111 (10; M⁺-C₂H₅), 83 (20; M⁺-C₄H₉), 69 (100; M⁺-C₅H₉). — MS (HR): m/z (%) = 140.1565 (39; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₀H₂₀.

(R)-4-Methylhexanol (59), C₇H₁₆O, 116.2 g/mol



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und einer Gasableitung, an der eine Gaswaschflasche mit gesättigter Kaliumiodidlösung angeschlossen war, wurden 250 mmol (R)-2,6-Dimethyl-oct-2-en (**58**) in 500 ml Pentan gelöst und durch ein Aceton/Trockeneis-Bad auf -40 °C gekühlt. Durch ein Gaseinleitungsrohr mit einer 1 mm Öffnung wurde unter starkem Rühren solange ein O₃/O₂-Gemisch (3.75 g O₃/h) in die Lösung eingeleitet, bis die Indikator-Lösung eine deutliche Braunfärbung aufwies. Um eine vollständige Umsatzung zu gewährleisten, wurde für weitere 10 min. Ozon eingeleitet, bis die Reaktionslösung eine blaue Färbung aufwies. Zur Reduktion des Ozonids wurden 350 mmol (13 g) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Ethoxy-ethan suspendiert und zur Lösung, die durch einen KPG-Rührer gerührt wurde, langsam zugetropft. Dabei wurden -10 °C nicht überschritten. Nach Beendigung der Zugabe wurde 30 min. Rückfluß gekocht und anschließend bei Raumtemperatur 14 h nachgerührt.

Aufarbeitung: Um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu beseitigen, wurden dem Reaktionsgemisch vorsichtig 300 ml Eiswasser zugesetzt. Anschließend wurde das Gemenge auf 300 ml 18%ige HCl-Lsg. gegeben und 15 min. gerührt. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 250 ml MTB-Ether extrahiert. Nach dem

Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.

Reinigung: Durch eine Destillation bei 40 °C und 180 mbar wurde das gewünschte Produkt gereinigt.

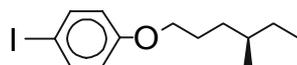
Die Ausbeute betrug 218 mmol (25 g, 87%).

Zur Analyse wurde der Alkohol durch ein Bromatom substituiert. **¹H-NMR**: $\delta = 3.58$ (t; $J \approx 7$ Hz, Br-CH₂), 1.68-1.42, 1.42-1.28, 1.28-1.02 (3 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.84 (dt; je $J \approx 6.5$ Hz; je eine CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum und eine CH₃-Gruppe der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 63.17$ (t; Br-CH₂), 34.21, 32.48 (2 t; CH₂-Gruppen), 30.24 (d; C am chiralen Zentrum), 29.36 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 19.06 (t; CH₂-Gruppe), 11.29 (q; CH₃-Gruppe). — **MS**: m/z (%) = 179 (15; M⁺) für C₇H₁₅Br.

5.2.3. Veretherung der Alkohole mit Phenol- oder Thiophenolderivaten

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Paraffinöl) in abs. DMF wurde jeweils eine Lösung aus abs. DMF und dem betreffenden aromatischen Alkohol unter Rühren getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde eine Stunde bei 100 °C nachgerührt. Die Ansätze mit Thiophenolen wurden 1 h bei 20 °C nachgerührt. Die erhaltenen Lösungen wurden jeweils mit der Alkylierungskomponente versetzt und 14 h bei 20 °C gerührt.

Aufarbeitung: Zur Hydrolyse der ionischen Nebenprodukte wurden die Reaktionsgemische auf 800 - 1000 ml Wasser gegeben. Dabei ausfallende Produkte wurden durch fünfmaliges Extrahieren mit je 120 ml MTB-Ether aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200 ml 1 M NaOH-Lsg., dreimal mit 200 ml Wasser und anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

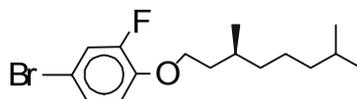
(R)-4-Iod-(4-methylhexyloxy)-benzol (69), C₁₃H₁₉IO, 318.2 g/mol

Ansatz: 220 mmol (59.5 g) (R)-p-Toluolsulfonsäure-4-methylhexyl-ester,
245 mmol (5.9 g) Natriumhydrid in 50 ml abs. DMF und
220 mmol (48.4 g) 4-Iodphenol in 90 ml abs. DMF.

Reinigung: FSC (250 ml Kieselgel) Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 127 mmol (40.5 g, 58%) farblose klare Flüssigkeit.

¹H-NMR: δ = 7.57-7.51, 6.71-6.64 (2 m; 4 Phenyl-Hs), 3.90 (t; J ≈ 7.5 Hz; O-CH₂), 1.86-1.66, 1.50-1.30, 1.30-1.10 (3 m; C-H u. CH₂-Gruppen der Kette), 0.88 (d; J ≈ 7 Hz; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 0.87 (d; J ≈ 7 Hz; CH₃-Gruppe der Kette). — ¹³C-NMR: δ = 158.93 (s; quart. arm C-O), 138.07, 116.85 (2 d; 4 tert. arom. Cs), 82.38 (s; quart. arom. C-I), 68.40 (t; O-CH₂), 34.14 (d; C* des chiralen Zentrums), 32.65, 29.34, 26.70 (3 t; CH₂-Gruppen), 19.10, 11.36 (2 q; eine CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum u. eine CH₃-Gruppe der Kette). — MS: m/z (%) = 318 (100; M⁺), 220 (53; M⁺-C₇H₁₄). — MS (HR): m/z (%) = 318.0481 (34; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₃H₁₉OI.

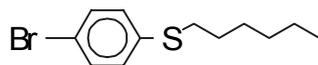
(S)-4-Brom-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2-fluorbenzol (71), C₁₆H₂₄BrFO, 331.3 g/mol

Ansatz: 135 mmol (42.2 g) p-Toluolsulfonsäure-3,7-dimethyloctylester,
135 mmol (3.4 g) Natriumhydrid in 50 ml abs. DMF und
125 mmol (23.9 g) 4-Brom-2-fluorphenol in 80 ml abs. DMF.

Reinigung: FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 108 mmol (35.9 g, 85%) farblose klare Flüssigkeit.

¹H-NMR: δ = 4.09-3.98 (m; O-CH₂), 1.90-1.79, 1.72-1.47, 1.39-1.07 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.94, 0.87 (2 d, im Verhältnis 1:2, J ≈ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — ¹³C-NMR: δ = 153.84, 151.35 (2 s; quart. arom. C; C-F), 146.64, 146.53 (2 s; quart. arom. C-O), 127.12, 127.09, 119.73, 119.52, 115.93, 115.91 (6 d; tert. arom. Cs), 111.77, 111.69 (2 s; quart. arom. C-Br), 68.00 (t; CH₂-O), 39.18, 37.21, 35.98, 29.74, 27.95, 24.61, 22.67, 22.58, 19.6 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — MS: m/z (%) = 330 (21; M⁺), 190 (40; M⁺-C₁₀H₂₁). — MS (HR): m/z (%) = 330.0995 (21; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₆H₂₄BrFO.

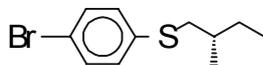
4-Brom-hexylsulfanyl-benzol (72, C₁₂H₁₇BrS, 273.2 g/mol)

Ansatz: 100 mmol (23.3 g) Iodhexan,
110 mmol (2.6 g) Natriumhydrid in 50 ml abs. DMF und
110 mmol (19 g) 4-Bromphenylthiol in 100 ml abs. DMF.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 96 mmol (26.2 g, 96%).

¹H-NMR: δ = 7.41-7.36, 7.20-7.14 (2 m; tert. arom. Hs), 2.89 (t; J ≈ 7 Hz, S-CH₂-Gruppe), 1.68-1.59, 1.47-1.37, 1.37-1.24 (3 m; CH₂-Gruppen), 0.90 (t; J ≈ 7 Hz, CH₃-Gruppe). — ¹³C-NMR: δ = 136.29 (s; quart. arom. C-SR), 131.71, 130.13 (2 d; tert. arom. Cs), 119.20 (s; quart. arom. C-Br), 33.51 (t; S-CH₂-Gruppe), 31.27, 28.87, 28.41, 22.46 (4 t; CH₂-Gruppen), 13.96 (q; CH₃-Gruppe). — MS: m/z (%) = 274 (63; M⁺), 190 (100; M⁺-C₆H₁₂). — MS (HR): m/z (%) = 272.0232 (63; M⁺) gemessen, 272.0234 berechnet für C₁₂H₁₇BrS.

(S)-4-Brom-(2-methyl-butylsulfanyl)-benzol (73, C₁₁H₁₅BrS, 259.2 g/mol)

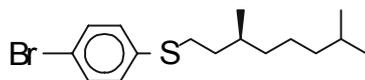
Ansatz: 100 mmol (19 g) (S)-p-Toluolsulfonsäure-2-methylbutyl-ester in 60 ml abs. DMF,
115 mmol (2.8 g) Natriumhydrid und
115 mmol (27.9 g) 4-Bromphenylthiol in 100 ml abs. DMF.

Reinigung: FSC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 98 mmol (25.4 g, 98%) farblose klare Flüssigkeit.

¹H-NMR: δ = 7.41-7.35, 7.21-7.14 (2 m; tert. arom. Hs), 2.96-2.69 (m; S-CH₂-Gruppen), 1.72-1.46, 1.33-1.21 (2 m; CH- u. CH₂-Gruppe), 1.02 (d; J ≈ 7 Hz, CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 0.91 (t; J ≈ 7 Hz, CH₃-Gruppe). — ¹³C-NMR: δ = 136.76 (s; quart. arom. C-SR), 131.71, 130.11 (2 d; tert. arom. Cs), 119.11 (s; quart. arom. C-Br), 40.64 (t; S-CH₂-Gruppe), 34.33 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 28.68 (t; -CH₂-), 18.83 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.21 (q; CH₃-Gruppe). — MS: m/z (%) = 260 (91; M⁺), 190 (100; M⁺-C₅H₁₀). — MS (HR): m/z (%) = 258.0069 (91; M⁺) gemessen, 258.0078 berechnet für C₁₁H₁₅BrS.

(S)-4-Brom-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-benzol (74, C₁₆H₂₅BrS, 329.3 g/mol)



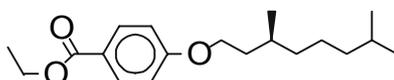
Ansatz: 242 mmol (75.5 g) p-Toluolsulfonsäure-3,7-dimethyl-octylester,
242 mmol (5.8 g) Natriumhydrid in 50 ml abs. DMF und
220 mmol (41.8 g) 4-Bromphenylthiol in 80 ml abs. DMF.

Reinigung: SC (250 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 215 mmol (71 g, 97%) farblose klare Flüssigkeit.

H-NMR: δ = 7.42-7.35, 7.20-7.14 (2 m; tert. arom. Hs), 2.98-2.81 (m; S-CH₂-Gruppe), 1.80-1.40, 1.35-1.19, 1.19-1.06 (3 m; sek. u. tert. Hs der Kette), 0.91, 0.87 (2 d im Verhältnis 1:2; $J \approx 7$ Hz, eine CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum und zwei CH₃-Gruppen der Kette). — **¹³C-NMR:** δ = 136.28 (s; quart. arom. C-SR), 131.75, 130.16 (2 d; tert. arom. Cs), 119.24 (s; quart. arom. C-Br), 39.13 (t; S-CH₂-Gruppe), 36.81, 35.99, 32.14, 31.39, 27.91, 24.59, 22.66, 22.56, 19.30 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS:** m/z (%) = 328 (40; M⁺), 188 (97; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR):** m/z (%) = 328.0861 (40; M⁺) gemessen, 328.0861 berechnet für C₁₆H₂₅BrS.

(S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-ethyl-ester (83, C₁₉H₃₀O₃, 306.4 g/mol)



Ansatz: In einer wasserfreien Apparatur wurden 220 mmol (34.8 g) (S)-3,7-Dimethyl-octanol, 220 mmol (36.6 g) 4-Hydroxy-benzoesäure-ethylester und 286 mmol (75 g) Triphenylphosphin in 360 ml abs. THF vorgelegt und unter Rühren eine Lösung aus 286 mmol (49.8 g) Diazendicarbonsäurediethylester (Diethylazodicarboxylat, DEAD) und 90 ml abs. THF über 1 h zugetropft.

Nach 2 h weiterem Rühren wurde die Reaktionslösung mit 500 ml Et₂O verdünnt und zweimal mit Wasser, 10%iger KOH-Lösung, Wasser, 10%iger Salzsäure und mehrfach mit einer Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel CH₂Cl₂.
SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel CHCl₃.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel CHCl₃.

Ausbeute: 202 mmol (61.7 g, 92%) farbloses Öl.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{COOR}} = 1714 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.03\text{-}7.95$, $6.94\text{-}6.86$ (2 m; tert. Phenyl-Hs), 4.34 (q; $J \approx 7.8 \text{ Hz}$, CH₂-Gruppe am Ester), $4.09\text{-}3.98$ (m; O-CH₂), $1.89\text{-}1.79$, $1.74\text{-}1.47$, $1.43\text{-}1.1$ (3 m; Hs der Ketten), 1.38 (t; $J \approx 7.8 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppe des Ethylester), 0.95 , 0.87 (2 d; $J \approx 6.5 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum u. der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 166.32$ (s; quart. COOR), 162.76 (s; quart. arom. COR), 131.41 , 113.90 (2 d; tert. arom. Cs), 122.54 (s; quart. arom. C-COOR), 66.38 (t; O-CH₂-), 60.47 (t; CH₂-Gruppe am Ester), 39.12 , 37.16 , 35.93 , 29.70 , 27.88 , 24.57 , 22.62 , 22.52 , 19.54 (4 t; 2 d; 3 q; Cs der chiralen Kette), 14.30 (q; CH₃-Gruppen des Ethylester). — **MS**: m/z (%) = 306 (100; M⁺), 261 (22; M⁺-C₂H₅O), 167 (85; M⁺-C₁₀H₁₉), 138 (93; M⁺-C₁₂H₂₆), 121 (M⁺-C₁₂H₂₅O). — **MS (HR)**: m/z (%) = 306,2195 (100; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₉H₃₀O₃.

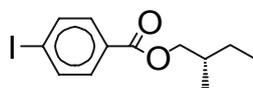
5.2.4. Veresterung von (S)-2-Methylbutanol und (S)-3,7-Dimethyloctanol mit 4-Iodbenzoesäure

Die Säure und entsprechenden Alkohole wurden in einer klassischen Esterkondensation zusammengeführt. Hierzu wurden die Komponenten in CHCl₃ gelöst und in einer Apparatur mit Rückflußkühler und Wasserabscheider vorgelegt.

Nach 7 d Kochen im Rückfluß wurde die Reaktion beendet.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde mit weiteren 200 ml CHCl₃ verdünnt und je einmal mit Wasser, einer 10%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser, 1 N NaOH-Lösung und mehrmals mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

(S)-4-Iodbenzoesäure-2-methylbutylester (76, C₁₂H₁₅IO₂, 318.2 g/mol)



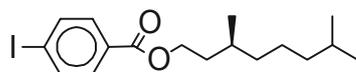
Ansatz: 200 mmol (50 g), 4-Iodbenzoesäure,
250 mmol (10 g) (S)-2-Methylbutanol
1.3 ml konz. Schwefelsäure.

Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 40:1.

Ausbeute: 185 mmol (58.9 g, 93%).

¹H-NMR: $\delta = 7.84\text{--}7.76, 7.76\text{--}7.70$ (2 m; tert. arom. Hs), 4.24–4.06 (m; O-CH₂-Gruppe), 1.92–1.77, 1.62–1.41, 1.37–1.17 (3 m; CH- u. CH₂-Gruppen), 1.00 (d; $J \approx 7$ Hz, CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 0.96 (t; $J \approx 7$ Hz, CH₃-Gruppe). — **¹³C-NMR:** $\delta = 166.12$, (s; quart. arom. COOR), 137.65, 130.95 (2 d; tert. arom. Cs), 129.95 (s; quart. arom. C-COOR), 100.52 (s; quart. arom. C-I), 69.75 (t; O-CH₂-Gruppe), 34.22 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 26.09 (t; -CH₂-), 16.48 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.25 (q; CH₃-Gruppe). — **MS:** m/z (%) = 318 (6; M⁺), 248 (61; M⁺-C₅H₁₀), 231 (100; M⁺-C₅H₁₁O). — **MS (HR):** m/z (%) = 318.0120 (6; M⁺) gemessen, 318.0117 berechnet für C₁₂H₁₅I O₂.

(S)-4-Iod-benzoesäure-3,7-dimethyl-octylester (77, C₁₇H₂₅O₂, 387.9 g/mol)



Ansatz: 200 mmol (50 g), 4-Iodbenzoesäure,
250 mmol (39.5 g) (S)-3,7-Dimethyl-octanol
1.3 ml konz. Schwefelsäure.

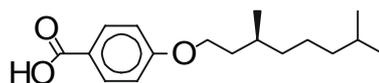
Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 40:1.

Ausbeute: 190 mmol (73.7 g, 95%).

¹H-NMR: $\delta = 7.83\text{--}7.77, 7.76\text{--}7.71$ (2 m; 4 Phenyl-Hs), 4.4–4.29 (m; O-CH₂), 1.84–1.74, 1.67–1.46, 1.39–1.10 (3 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.95, 0.86 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR:** $\delta = 166.08$ (s; quart. arom. C-COOR), 137.63, 130.96 (2 d; 4 tert. arom. Cs), 129.96 (s; quart. COOR), 100.07 (s; quart. arom. C-I), 63.81 (t; O-CH₂-), 39.14, 37.09, 35.48, 29.93, 27.90, 24.58, 22.65, 22.57, 19.58 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS:** m/z (%) = 388 (3.6; M⁺), 248 (60; M⁺-C₁₀H₂₁), 231 (57; M⁺-C₁₀H₂₁O), 203 (16; M⁺-C₁₁H₂₁O₂), 140 (59; M⁺-C₇H₄IO₂) — **MS (HR):** m/z (%) = 388.0898 (3.6, M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₇H₂₅I O₂.

5.2.5. Synthese von (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-iodphenyl-ester

(S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure (84, C₁₇H₂₆O₃, 278.4 g/mol)



Ansatz: Zur Verseifung des Esters **83** wurde eine Lösung aus 300 ml Ethanol, 30 g Kaliumhydroxid und 200 mmol (61.2 g) (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-ethyl-ester 3 h Rückfluß gekocht.

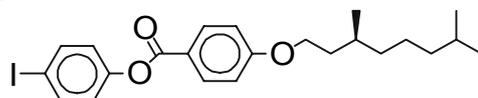
Aufarbeitung: Nach Entfernung des Ethanols wurde der Rückstand in 500 ml MTB-Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit eiskalter 10%iger Salzsäure sauer, mit Wasser neutral und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt.

Reinigung: Der verbliebene Rückstand wurde mehrmals aus PE/EE umkristallisiert.

Die Ausbeute betrug 186 mmol (51.7 g, 93%)

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{COO-H}} = 2559 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.10\text{-}8.03$, 6.97-6.90 (2 m; tert. Phenyl-Hs), 4.10-4.00 (m; O-CH₂), 1.91-1.80, 1.74-1.47, 1.41-1.09 (3 m; Hs der Ketten), 0.95, 0.88 (2 d; $J \approx 6.5 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum u. der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 172.31$ (s; quart. COOR), 163.65 (s; quart. arom. COR), 132.31, 114.15 (2 d; tert. arom. Cs), 121.36 (s; quart. arom. C-COOR), 66.57 (t; O-CH₂-), 39.16, 37.21, 35.95, 29.76, 27.94, 24.63, 22.69, 22.58, 19.59 (4 t; 2 d; 3 q; Cs der chiralen Kette). — **MS**: m/z (%) = 278 (86; M⁺), 131 (100; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR)**: m/z (%) = 278.1882 (100; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₇H₂₆O₃.

(S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-iodphenylester
(85, C₂₃H₂₉IO₃, 480.4 g/mol)



Ansatz: 180 mmol (50 g) (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure und 200 mmol (41.3 g) Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) wurden in 350 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und 10 min. gerührt. Anschließend wurde 200 mmol (45 g) 4-Iodphenol zur Lösung addiert und 10 mmol (1.2 g) (Dimethylamino)pyridin (DMAP) zugetropft.

Aufarbeitung: Nach 48 h Rühren bei 20 °C wurde das ausgefallene Hydrodicyclohexylcarbodiimid abfiltriert und der Filterkuchen mit CH₂Cl₂ gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser, 10%iger Salzsäure, mit Wasser neutral, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt.

Reinigung: FSC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel CH₂Cl₂/PE 1:1.

FSC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel CH₂Cl₂/Heptan 1:1.

Umkristallisiert aus Methanol.

Die Ausbeute betrug 155 mmol (74.3 g, 86%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{COOR}} = 1731 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.17\text{-}8.08, 7.76\text{-}7.66, 7.01\text{-}6.92$ (3 m; tert. Phenyl-Hs), $4.15\text{-}4.02$ (m; O-CH₂), $1.93\text{-}1.81, 1.76\text{-}1.48, 1.42\text{-}1.12$ (3 m; Hs der Ketten), $0.97, 0.89$ (2 d; $J \approx 6.5 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum u. der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 163.61$ (s; quart. COOR), 150.88 (s; quart. arom. COR), $138.41, 132.29, 124.02, 114.30$ (4 d; tert. arom. Cs), 121.02 (s; quart. arom. C-COOR), 89.67 (s; quart. arom. C-I), 66.63 (t; O-CH₂-), $39.17, 37.20, 35.23, 29.74, 27.94, 24.62, 22.69, 22.58, 19.60$ (4 t; 2 d; 3 q; Cs der chiralen Kette). — **MS**: m/z (%) = 480 (M⁺ für C₂₃H₂₉O₃I) nicht messbar.

5.2.6. Ethinylierung iodsubstituierter Arene

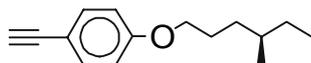
Die Darstellung erfolgte bei den aromatischen Iodverbindungen durch Palladium-katalysierter CC-Kupplungsreaktion mit Trimethylsilylacetylen. Hierzu wurde der Pd-Katalysator (Katalysatorgemisch 100 mg PdCl₂[P(Ph)₃]₂ / 200 mg P(Ph)₃ / 60 mg CuI) und die entsprechenden Halogenverbindungen in 100-250 ml frisch über Kaliumhydroxid im Argonstrom destilliertem Triethylamin gelöst. Die verwendeten Apparaturen wurden zum Ausschluß von Luftsauerstoff ausgiebig mit Argon gespült und darauf das Trimethylsilylacetylen über ein Septum in die Lösungen gespritzt. Die Reaktionsansätze wurden 16 h bei 30 °C gerührt.

Das Triethylamin wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 200 ml MTB-Ether aufgenommen. Die Lösungen wurden mit 100 ml 18%iger eisgekühlter HCl-Lösung und mit Wasser gewaschen.

Der organischen Phase wurde 500 ml Methanol und eine Lösung aus 150 g Kaliumhydroxid in 300 ml Wasser zugesetzt und 14 h unter Argon intensiv gerührt.

Die Esterverbindungen wurden in 400 ml THF mit 30 ml Wasser gelöst und eine äquivalente Menge Tetrabutylamoniumfluorid bei 0-4 °C zugetropft. Nach 5 h Rühren wurde aufgearbeitet.

Aufarbeitung: Nach Entfernung des Lösemittels wurden die Rückstände in MTB-Ether aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, 10%iger Salzsäure, mit Wasser neutral, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.

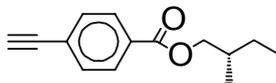
(R)-Ethinyl-4-(4-methylhexyloxy)-benzol (29), C₁₅H₂₀O, 216.3 g/mol

Ansatz: 125 mmol (59.5 g) (R)-Iod-4-(4-Methylhexyloxy)benzol,
138 mmol (5.9 g) Trimethylsilylacetylen,
150 ml Triethylamin — 2 d.

Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel) Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 122.5 mmol (27.2 g, 98%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}} = 3317 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2108 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.47\text{-}7.37$, $6.89\text{-}6.79$ (2 m; Phenyl-Hs), 3.95 (t; O-CH₂), 3.00 (s; C≡C-H), $1.91\text{-}1.67$, $1.59\text{-}1.10$, (2 m; tertiäre Hs der Kette), 0.92 , 0.90 (d u. t; $J \approx 6.5$ Hz, chirale CH₃-Gruppe und CH₃-Gruppe der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.51$ (s; quart. arom. COR), 133.53 , 114.42 (2 d; tert. arom. Cs), 113.88 (s; quart. arom. C-C≡C), 83.75 , 75.67 (d, s; tert. u. quart. Cs der C≡C), 68.38 (t; O-CH₂-), 34.18 , 32.70 , 29.36 , 26.75 , 19.10 , 11.35 (d, 3 t, 2 q; C-H, CH₂- und CH₃-Gruppen der Kette). — **MS**: m/z (%) = 216 (58, M⁺), 118 (100, M⁺-C₇H₁₄). — **MS (HR)**: m/z (%) = 216.1514 (22; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₅H₂₀O.

(S)-4-Ethinyl-benzoesäure-2-methylbutylester (34), C₁₄H₁₆O₂, 216.3 g/mol

Ansatz: 180 mmol (57.2 g), (S)-4-Iodbenzoesäure-2-methylbutylester,
200 mmol (19.6 g) Trimethylsilylacetylen,
150 ml Triethylamin — 3 d.

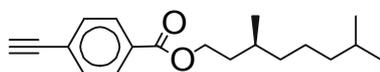
Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 80:1.

Ausbeute: 171 mmol (37 g, 95%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}} = 3294 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2110 \text{ cm}^{-1}$ (sehr schwach). — **¹H-NMR**: $\delta = 8.03\text{-}7.97$, $7.58\text{-}7.52$ (2 m; tert. arom. Hs), $4.24\text{-}4.09$ (m; O-CH₂-Gruppe), 3.23 (s; C≡C-H), $1.92\text{-}1.79$, $1.59\text{-}1.46$, $1.35\text{-}1.25$ (3 m; CH- u. CH₂-Gruppen), 1.01 (d; $J \approx 7$ Hz, CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 0.96 (t; $J \approx 7$ Hz, CH₃-Gruppe). — **¹³C-NMR**: $\delta = 166.92$, (s; quart. arom. COOR), 131.99 , 129.34 (2 d; tert. arom. Cs), 130.43 (s; quart. arom. C-COOR), 126.55 (s; quart. arom. C-C≡C), 82.77 , 79.96 (d u. s; tert. u. quart. Cs der C≡C), 69.71 (t; O-CH₂-Gruppe), 34.20 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 26.07 (t; -CH₂-), 16.46 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.24 (q; CH₃-Gruppe). — **MS**: m/z (%) = 216 (6; M⁺), 146 (74; M⁺-C₅H₁₀), 129 (100; M⁺-

$C_5H_{11}O$), 101 (81; $M^+-C_6H_{11}O_2$). — **MS (HR)**: m/z (%) = 216.1150 (6; M^+) gefunden wie berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$.

(S)-4-Ethinyl-benzoesäure-3,7-dimethyl-octylester (35), $C_{19}H_{26}O_2$, 286.4 g/mol



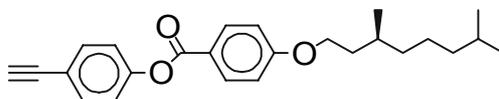
Ansatz: 180 mmol (69.8 g) (S)-4-Iodbenzoesäure-3,7-dimethyl-octylester,
200 mmol (19.6 g) Trimethylsilylacetylen,
150 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 169 mmol (48.4 g, 94%).

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{C=C-H} = 3314\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{C=C} =$ (zu schwach), $\tilde{\nu}_{COOR} = 1723\text{ cm}^{-1}$ —
 1H -NMR: $\delta = 8.02$ - 7.96 , 7.58 - 7.52 (2 m; 4 Phenyl-Hs), 4.4 - 4.30 (m; O- CH_2), 1.85 - 1.75 , 1.68 - 1.46 , 1.39 - 1.09 (3 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.95 , 0.86 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH_3 am chiralen Zentrum, zwei CH_3 der Kette). —
 ^{13}C -NMR: $\delta = 166.89$ (s; quart. arom. COOR), 131.97 , 129.35 (2 d; 4 tert. arom. Cs), 130.44 (s; quart. \underline{C} -COOR), 126.55 (s; quart. arom. \underline{C} - $C\equiv C$), 82.78 , 79.95 (d, s; tert. und quart. Cs der $C\equiv C$), 63.76 (t; O- CH_2 -), 39.12 , 37.07 , 35.46 , 29.89 , 27.89 , 24.57 , 22.64 , 22.54 , 19.55 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 286 (0.8; M^+), 146 (49; $M^+-C_{10}H_{20}$), 140 (51; $M^+-C_9H_5O_2$), 129 (92; $M^+-C_{11}H_{21}O$), 140 (38; $M^+-C_{11}H_{21}O_2$). — **MS (HR)**: m/z (%) = 286.1933 (0.8; M^+) entspricht gemessen wie berechnet für $C_{19}H_{26}O_2$.

(S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-ethinylphenyl-ester (40), $C_{25}H_{30}O_3$, 378.5 g/mol



Ansatz: 150 mmol (72 g) (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-iodphenylester,
165 mmol (16.2 g) Trimethylsilylacetylen,
200 ml Triethylamin — 3 d bei 40 °C gerührt.

Reinigung: SC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel CH_2Cl_2 /PE 100:1.
FSC (350 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.

Ausbeute: 141 mmol (53.4 g, 94%).

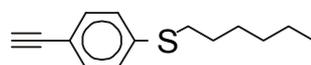
IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{COOR}} = 1731 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 2111 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C-H}} = 3299 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.16\text{-}8.08$, $7.57\text{-}7.51$, $7.21\text{-}7.14$, $7.00\text{-}6.93$ (4 m; tert. Phenyl-Hs), $4.13\text{-}4.02$ (m; O-CH₂), 3.08 (s; C \equiv C-H), $1.91\text{-}1.79$, $1.75\text{-}1.47$, $1.40\text{-}1.10$ (3 m; Hs der Ketten), 0.96 , 0.88 (2 d; $J \approx 6.5 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum u. der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 164.50$ (s; quart. COOR), 163.56 (s; quart. arom. C-O am Ester), 151.23 (s; quart. arom. COR), 133.26 , 132.26 , 121.90 , 114.28 (4 d; tert. arom. Cs), 121.05 (s; quart. arom. C-COOR), 119.49 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 82.89 , 77.23 (d u. s; tert. u. quart. Cs, C \equiv C-H), 66.58 (t; O-CH₂-), 39.14 , 37.17 , 35.90 , 29.71 , 27.91 , 24.59 , 22.68 , 22.58 , 19.57 (4 t; 2 d; 3 q; Cs der chiralen Kette). — **MS**: m/z (%) = 378 (4; M⁺), 262 (100; M⁺-C₈H₄O), 121 (121; M⁺-C₁₈H₂₅O). — **MS (HR)**: m/z (%) = 378.2195(4; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₂₅H₃₀O₃.

5.2.7. Ethinylierung bromsubstituierter Benzolvertreter

Die Bromverbindungen wurden analog den iodsubstituierten Aromaten mit der Katalysatormischung in Triethylamin vorgelegt (siehe S. 94). Bei 100 °C wurde zur Reaktionsmischung 2-Methyl-3-butin-2-ol zugetropft und 16 h gerührt. Die Freisetzung des Acetylens erfolgte durch eine baseninduzierte Aceton-Abspaltung. Das in Toluol gelöste Edukt wurde unter starkem Rühren portionsweise mit Natriumhydrid (80% in Parafinöl) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde eine Destille aufgesetzt und langsam auf 120 °C erwärmt. Als nur noch Toluol übergang wurde die Reaktion beendet.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit MTB-Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Ethynyl-4-hexylsulfanyl-benzol (31, C₁₄H₁₈S, 218.4 g/mol)



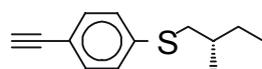
Ansatz: 95 mmol (25.9 g) 4-Brom-hexylsulfanyl-benzol,
105 mmol (8.8 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
150 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.
FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 90 mmol (19.6 g, 95%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 3293 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 2108 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.41\text{-}7.36$, $7.25\text{-}7.19$ (2 m; tert. arom. Hs), 3.07 (s; C \equiv C-H), 2.93 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$, S-CH₂-Gruppe), $1.70\text{-}1.61$, $1.48\text{-}1.38$, $1.35\text{-}1.24$ (3 m; CH₂-Gruppen), 0.89 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppe). — **¹³C-NMR**: $\delta = 138.83$ (s; quart. arom. C-SR), 132.29 , 127.38 (2 d; tert. arom. Cs), 118.63 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 83.35 , 77.24 (d u. s; tert. u. quart. Cs der C \equiv C), 32.67 (t; S-CH₂-Gruppe), 31.27 , 28.78 , 28.47 , 22.46 (4 t; CH₂-Gruppen), 13.95 (q; CH₃-Gruppe). — **MS**: m/z (%) = 218 (80; M⁺), 134 (100; M⁺-C₆H₁₂). — **MS (HR)**: m/z (%) = 218.1131 (63; M⁺) gemessen, 218.1129 berechnet für C₁₄H₁₈S.

(S)-Ethinyl-4-(2-methylbutylsulfanyl)-benzol (32), C₁₃H₁₆S, 204.3 g/mol



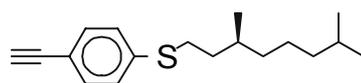
Ansatz: 95 mmol (24.6 g) (S)-4-Brom-(2-methylbutylsulfanyl)-benzol,
105 mmol (8.8 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
180 ml Triethylamin — 24 h.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.
FSC (250 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 93 mmol (19 g, 98%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 3296 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 2108 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.42\text{-}7.36$, $7.26\text{-}7.20$ (2 m; tert. arom. Hs), 3.08 (s; C \equiv C-H), $2.99\text{-}2.72$ (m; S-CH₂-Gruppe), $1.75\text{-}1.49$, $1.35\text{-}1.22$ (2 m; CH- u. CH₂-Gruppe), 1.04 (d; $J \approx 7 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 0.92 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$, CH₃-Gruppe). — **¹³C-NMR**: $\delta = 139.28$ (s; quart. arom. C-SR), 132.29 , 127.42 (2 d; tert. arom. Cs), 118.59 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 83.38 , 77.24 (d u. s; tert. u. quart. Cs der C \equiv C), 39.78 (t; S-CH₂-Gruppe), 34.32 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 28.74 (t; -CH₂-), $-$, 18.87 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.21 (q; CH₃-Gruppe) — **MS**: m/z (%) = 204 (75; M⁺), 134 (100; M⁺-C₅H₁₀). — **MS (HR)**: m/z (%) = 204.0977 (75; M⁺) gemessen, 204.0973 berechnet für C₁₃H₁₀S.

(S)-(3,7-Dimethyl-octylsulfanyl)-4-ethinyl-benzol (33), C₁₈H₂₆S, 274.4 g/mol



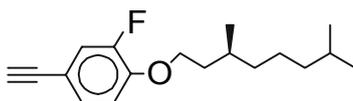
Ansatz: 210 mmol (69.1 g) (S)-4-Brom-(3,7-Dimethyl-octylsulfanyl)-benzol,
220 mmol (18.5 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
200 ml Triethylamin — 24 h.

Reinigung: SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.
FSC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 158 mmol (43.5 g, 74%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 3298 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 2109 \text{ cm}^{-1}$. — **H-NMR**: $\delta = 7.47\text{-}7.37$, $7.25\text{-}7.20$ (2 m; tert. arom. Hs), 3.08 (s; C \equiv C-H), $3.02\text{-}2.85$ (m; S-CH₂-Gruppe), $1.73\text{-}1.43$, $1.36\text{-}1.20$, $1.20\text{-}1.07$ (3 m; sek. u. tert. Hs der Kette), 0.92 , 0.88 (2 d im Verhältnis 1:2; $J \approx 7 \text{ Hz}$, eine CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum und zwei CH₃-Gruppen der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 138.85$ (s; quart. arom. C-SR), 132.31 , 127.40 (2 d; tert. arom. Cs), 118.70 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 83.34 , 77.26 (d u. s; tert. u. quart. Cs der C \equiv C), 39.13 (t; S-CH₂-Gruppe), 36.81 , 35.90 , 32.20 , 30.58 , 27.90 , 24.59 , 22.65 , 22.55 , 19.29 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 274 (72; M⁺), 134 (100; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR)**: m/z (%) = 274.1753 (72; M⁺) gemessen, 274.1755 berechnet für C₁₈H₂₆BrS.

(S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-2-fluor-benzol (78, C₁₈H₂₅FO,
276.4 g/mol)



Ansatz: 100 mmol (33.1 g) (S)-4-Brom-1-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-2-fluor-benzol
110 mmol (9.3 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
200 ml Triethylamin — 30 h.

Reinigung: FSC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 3:1.
FSC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 92 mmol (25.5 g, 92%).

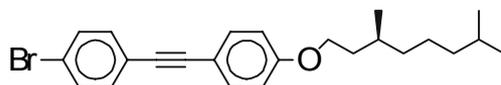
IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 3313 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 2113 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.24\text{-}7.15$, $6.91\text{-}6.84$ (2 m; tert. arom. Hs), $4.11\text{-}4.00$ (m; O-CH₂), 3.00 (s; H-C \equiv C), $1.91\text{-}1.81$, $1.74\text{-}1.46$, $1.39\text{-}1.09$ (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.94 , 0.87 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 7 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 153.05$, 150.59 (2 s; quart. arom. C; C-F), 148.14 , 148.04 (2 s; quart. arom. C-O), 128.68 , 128.65 , 119.79 , 119.59 , 114.31 , 114.15 (6 d; tert. arom. Cs), 82.56 , 76.41 (d, s; H-C \equiv C), 67.69 (t; CH₂-O), 39.18 , 37.21 , 35.93 , 29.75 , 27.95 , 24.61 , 22.67 , 22.57 , 19.61 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 276 (55; M⁺), 136 (100; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR)**: m/z (%) = 276.1889 (55; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₈H₂₅OF.

5.2.8. Selektive Pd-vermittelte CC-Kupplung an 4-Bromiodbenzol

Die selektive Palladium-katalysierte (Katalysatorgemisch 100 mg PdCl₂[P(Ph)₃]₂ / 200 mg P(Ph)₃ / 80 mg CuI) CC-Kupplung wurde mit dem entsprechenden Acetylen und 1-Brom-4-iodbenzol in Triethylamin bei 40 °C durchgeführt

Aufarbeitung: Nach Entfernung des Triethylamins wurden die Rückstände in MTB-Ether aufgenommen. Die Lösung wurde mit 100 ml 18%iger eisgekühlter HCl-Lösung, mit Wasser neutral, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.

(S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octyloxy)-benzol (79, C₂₄H₂₉BrO, 413.4 g/mol)



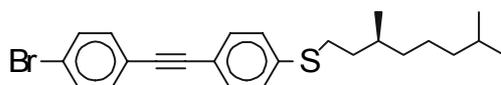
Ansatz: 110 mmol (31.7 g) 1-Brom-4-iodbenzol,
110 mmol (29 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethynyl-benzol,
180 ml Triethylamin — 24 h.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
Umkristallisiert aus Ethanol.

Ausbeute: 77 mmol (32 g, 70%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2218 \text{ cm}^{-1}$ (schwach). — **¹H-NMR**: $\delta = 7.60\text{-}7.50, 7.50\text{-}7.41, 7.25\text{-}7.20, 6.87\text{-}6.82$ (4 m; tert. arom. Hs), $4.07\text{-}3.89$ (m; O-CH₂-Gruppe), $1.91\text{-}1.77, 1.77\text{-}1.50, 1.45\text{-}1.12$ (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), $0.96, 0.91$ (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.33$ (s; arom. C-O), $132.99, 132.79, 131.49, 114.53$ (d; tert. arom. Cs), $90.68, 86.93$ (2 s; quart. Cs der C≡C), 66.35 (t; O-CH₂-Gruppe), $39.18, 37.22, 36.05, 29.77, 27.92, 24.61, 22.69, 22.59, 19.63$ (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS (HR)**: m/z (%) = 412.141 (52; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₂₄H₂₉BrO.

(S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-benzol (80, C₂₄H₂₉BrS, 429.5 g/mol)



Ansatz: 120 mmol (14.2 g) 1-Brom-4-iodbenzol,
120 mmol (12.9 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octylsulfanyl)-4-ethynyl-benzol,

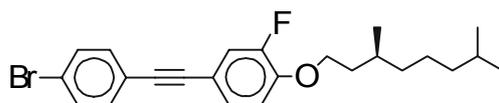
150 ml Triethylamin — 24 h.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
Umkristallisiert aus Heptan.

Ausbeute: 90 mmol (38.7 g, 75%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2215 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.51\text{-}7.45, 7.45\text{-}7.40, 7.40\text{-}7.35, 7.28\text{-}6.93$ (4 m; tert. arom. Hs), 3.04-2.87 (m; S-CH₂-Gruppe), 1.74-1.44, 1.37-1.07 (2 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.92, 0.88 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 138.53$ (s; arom. C-S), 132.91, 131.82, 131.57, 127.57 (4 d; tert. arom. Cs), 122.37, 122.23 (2 s; quart. arom. Cs neben der inneren C≡C), 119.54 (s; quart. arom. C-C≡C), 90.32, 88.49 (2 s; C≡C), 39.16 (t; S-CH₂-Gruppe), 36.85, 35.95, 32.25, 30.67, 27.93, 24.61, 22.68, 22.58, 19.33 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 428 (97; M⁺), 288 (68; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR)**: m/z (%) = 428.1179 (97; M⁺) gemessen, 428.1173 berechnet für C₂₄H₂₉SBr.

(S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-1-(3,7-dimethyl-octyloxy)-2-fluor-benzol (81,
C₂₄H₂₈BrFO, 431.4 g/mol)



Ansatz: 87 mmol (24.6 g) 1-Brom-4-iodbenzol,
87 mmol (24 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-2-fluor-benzol,
200 ml Triethylamin — 48 h.

Reinigung: FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 69 mmol (30 g, 79%).

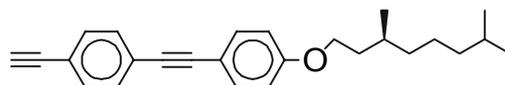
¹H-NMR: $\delta = 7.62\text{-}7.12, 6.95\text{-}6.76$ (4 m in einander übergehend; tert. arom. Hs), 4.20-3.98 (m; O-CH₂-Gruppe), 2.02-1.79, 1.28-1.04 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.90, 0.83 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 153.65, 150.01$ (2 s; arom. C-F), 147.87, 147.71 (2 s; arom. C-OR), 132.78, 131.48, 128.07, 128.03, 119.19, 118.90, 114.11, 114.01 (8 d; tert. arom. Cs), 89.48, 87.51 (2 s; C≡C), 67.57 (t; O-CH₂-Gruppe), 39.12, 37.16, 34.89, 29.69, 27.88, 24.56, 22.63, 22.54, 19.55 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 430 (33; M⁺), 290 (48; M⁺-C₁₀H₂₀).

5.2.8.1. Synthesen von 4-Ethynylphenylethynyl-alkyloxy-benzol-Derivaten

Analog zu den Synthesen der Bromverbindungen (s. S. 94) wurde die Katalysatormischung in Triethylamin vorgelegt und bei 90 °C 2-Methyl-3-butin-2-ol zur Reaktionsmischung zugetropft. Die Freisetzung des Acetylens erfolgte wie beschrieben durch eine baseninduzierte Aceton-Abspaltung.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser, 10%iger Salzsäure, mit Wasser neutral, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft.

(S)-4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octyloxy)-benzol (37, C₂₆H₃₀O, 358.5 g/mol)



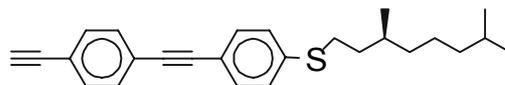
Ansatz: 70 mmol (28.9 g) (S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octyloxy)-benzol,
77 mmol (6.5 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
200 ml Triethylamin — 48 h.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
Umkristallisiert aus PE/EE 100:1 degeriert mit Methanol.

Ausbeute: 30 mmol (10.8 g, 43%), weißer Feststoff, Schmelzpunkt: 58 °C.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{aC=C}} = 2106 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{iC=C}} = 2216 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{aC=C-H}} = 3318 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR:** $\delta = 7.51\text{-}7.43$, $6.92\text{-}6.85$ (2 m; tert. arom. Hs), $4.06\text{-}3.95$ (m; O-CH₂-Gruppe), 3.18 (s; C≡C-H), $1.90\text{-}1.79$, $1.74\text{-}1.49$, $1.42\text{-}1.13$ (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.96 , 0.90 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR:** $\delta = 159.38$ (s; arom. C-O), 133.05, 131.97, 131.22, 114.53 (d; tert. arom. Cs), 124.17, 114.68 (2 s; quart. arom. Cs neben der inneren C≡C), 121.38 (s; quart. arom. C-C≡C), 91.62, 87.51, 78.68 (3 s; quart. Ethynylkohlenstoffe), 83.33 (d; tert. H-C≡), 66.34 (t; O-CH₂-Gruppe), 39.19, 37.24, 36.05, 29.79, 27.93, 24.62, 22.67, 22.57, 19.61 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS:** m/z (%) = 358 (57; M⁺), 218 (100; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR):** m/z (%) = 358.2297 (57; M⁺) gefunden wie berechnet für C₂₆H₃₀O.

(S)-4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-benzol (38, C₂₆H₃₀S, 374.6 g/mol)



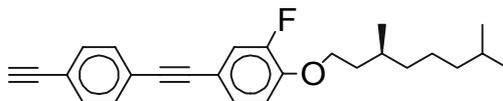
Ansatz: 85 mmol (36.5 g) (S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-benzol,
94 mmol (7.9 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
200 ml Triethylamin — 48 h.

Reinigung: FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
Umkristallisiert aus PE/EE 100:1 degeriert mit Methanol.

Ausbeute: 52 mmol (19.5 g, 61%), weißer Feststoff, Schmelzpunkt: 38 °C.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{aC}\equiv\text{C}} = 2106 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{iC}\equiv\text{C}} = 2214 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{aC}\equiv\text{C-H}} = 3279 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR:** $\delta = 7.50\text{-}7.40$, $7.30\text{-}7.23$ (2 m; tert. arom. Hs), 3.20 (s; H-C \equiv C), 3.04-2.87 (m; S-CH₂-Gruppe), 1.74-1.43, 1.36-1.07 (2 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.92, 0.88 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR:** $\delta = 138.58$ (s; arom. C-S), 131.96, 131.81, 131.29, 127.43 (4 d; tert. arom. Cs), 123.70, 121.69, 119.46 (3 s; quart. arom. Cs neben den Ethynylfunktionen), 91.21, 89.01, 78,89 (3 s; C \equiv C), 83.22 (d; H-C \equiv), 39.11 (t; S-CH₂-Gruppe), 36.80, 35.87, 32.18, 30.56, 27.88, 24.57, 22.64, 22.55, 19.27 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS:** m/z (%) = 374 (100; M⁺), 234 (48; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR):** m/z (%) = 374.2075 (100; M⁺) gemessen, 374.2068 berechnet für C₂₆H₃₀S.

(S)-4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-2-fluor-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-benzol (39,
 $C_{26}H_{29}FO$, 376.5 g/mol)



Ansatz: 60 mmol (25.9 g) (S)-4-(4-Brom-phenylethynyl)-1-(3,7-dimethyl-octyloxy)-2-fluor-benzol,
 66 mmol (5.6 g) 2-Methyl-3-butin-2-ol,
 200 ml Triethylamin — 48 h.

Reinigung: SC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
 Umkristallisiert aus PE/EE 100:1 degeriert mit Methanol.

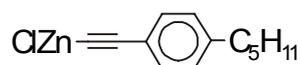
Ausbeute: 43.5 mmol (16.4 g, 73%), wachsartiger Feststoff,
 Schmelzpunkt: 29 °C.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{aC\equiv C} = 2106\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{iC\equiv C} = 2212\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{aC\equiv C-H} = 3299\text{ cm}^{-1}$. — **1H -NMR:** $\delta = 7.51-7.42$, $7.28-7.21$, $6.95-6.86$ (3 m; tert. arom. Hs), $4.11-4.02$ (m; O-CH₂-Gruppe), 3.18 (s; H-C≡), $1.93-1.82$, $1.75-1.47$, $1.40-1.09$ (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.96 , 0.88 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **^{13}C -NMR:** $\delta = 153.75$, 150.11 (2 s; arom. C-F), 147.97 , 147.81 (2 s; arom. C-OR), 132.03 , 131.31 , 128.20 , 128.15 , 119.32 , 119.03 , 114.26 , 114.23 (8 d; tert. arom. Cs), 123.66 , 121.76 (2 s; quart. arom. Ethinylkohlenstoffe), 115.19 , 115.06 (2 s; quart. arom. Ethinylkohlenstoff am fluorsubstituierten Benzol), 90.36 , 88.08 , 78.89 (3 s; C≡C), 83.24 (d; H-C≡), 67.70 (t; O-CH₂-Gruppe), 39.17 , 37.32 , 35.94 , 29.75 , 27.94 , 24.61 , 22.67 , 22.57 , 19.61 (4 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS:** m/z (%) = 376 (23; M⁺), 236 (100; M⁺-C₁₀H₂₀). — **MS (HR):** m/z (%) = 376.2209 (23; M⁺) gemessen, 376.2209 berechnet für C₂₆H₂₉OF.

5.2.9. Synthese von Ethinylzinkchlorid- und Ethinyltributylstannan-Verbindungen

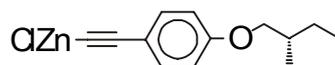
Das entsprechende Acetylen wurde in THF gelöst und bei 0 °C langsam mit Butyllithium versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde 5 Minuten weitergerührt und eine Lösung aus Zinkchlorid in THF zugetropft. Nach 15 min. Rühren wurde die Reaktionsmischung direkt weiter umgesetzt.

4-Pentylphenylethinyl-zinkchlorid (117)



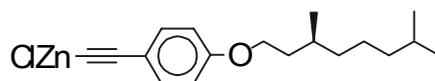
Ansatz: 3 mmol (0.52 g) Ethinyl-4-pentylbenzol in 3 ml THF,
3 mmol (1.2 ml; 1.6mol/l) Butyllithium,
3 mmol (0.4 g) Zinkchlorid in 6 ml THF.

(S)-4-(2-Methylbutyloxy)-phenylethinyl-zinkchlorid (118)



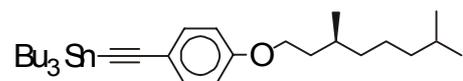
Ansatz: 25 mmol (4.7 g) (S)-Ethinyl-4-(2-Methylbutyloxy)-benzol
in 15 ml THF,
25 mmol (15 ml; 1.6mol/l) Butyllithium und
25 mmol (3.4 g) Zinkchlorid in 30 ml THF.

(S)-4-(3,7-Dimethyl-octyl)-phenylethinyl-zinkchlorid (119)



Ansatz: 25 mmol (6.5 g) (S)- (3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol
in 15 ml THF,
25 mmol (15 ml; 1.6mol/l) Butyllithium und
25 mmol (3.4 g) Zinkchlorid in 30 ml THF.

(S)-Tributyl-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenyl-ethinyl]-stannan
(120, C₃₀H₅₂SnO, 547.5 g/mol)



In einem mit Argon gefluteten Rundkolben, ausgestattet mit Septum, Thermometer und Rührkern wurde eine Lösung aus 50 mmol (13 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol in THF bei 0 °C langsam mit 25 mmol (15 ml) BuLi versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 25 min. bei 0 °C weitergerührt und darauf eine Lösung aus 50 mmol (30 ml) Chlortributylstannan und 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei 20 °C über 12 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser und anschließend mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Calciumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeeengt.

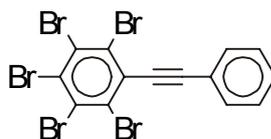
Ausbeute: 49 mmol (26.8 g, 98%), farblose Flüssigkeit

5.2.10. Selektive Kupplung an mehrfach-bromierten Trifluormethansulfonsäurephenylestern

Das frisch hergestellte metallierte Acetylen wurde in DMF oder THF gelöst und mit Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester in Anwesenheit von Tetrakis-triphenylphosphat-Palladium als Katalysator zur Reaktion gebracht. Als Schutzgas wurde Argon verwendet.

Die Reihenfolge der Zugabe, die Zugabezeiten, Konzentrationen sowie die Verwendung von Lithiumchlorid als Hilfsstoff und die Lösemittel wurden variiert (s. Kap. 3.3.4, S. 55).

Die Reaktionsmischungen wurden jeweils in Heptan oder Petrolether aufgenommen und mit 2 M Salzsäure, Wasser, einer Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Alox filtriert und das Lösemittel im Vakuum abdestilliert.

1,2,3,4,5-Pentabrom-6-phenylethynyl-benzol (121, C₁₄H₅Br₅, 572.7 g/mol)

1. Ansatz: 15 mmol (1.5 g) Phenylacetylen,
10 mmol (6.2 g) Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester,
0.16 g Tetrakistriphenylphosphat-Palladium,
5 ml Triethylamin und 40 ml DMF wurde 25 h bei 60 °C gerührt.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel Heptan.

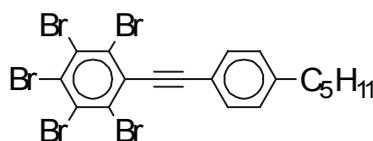
Ausbeute: 0%

2. Ansatz: 14 mmol (1.4 g) Phenylacetylen,
10 mmol (6.2 g) Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester,
0.28 g Tetrakistriphenylphosphat-Palladium,
1.3 g Lithiumchlorid,
5 ml Triethylamin und 20 ml DMF wurde 48 h bei 60 °C gerührt.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel Heptan.

Ausbeute: 0.0018 mmol (0.01 g, 0.2%)

MS: m/z (%) = 572 (100) [M⁺], 492 (28) [M⁺-Br], 412 (18) [M⁺-Br₂], 332 (6) [M⁺-Br₃], 252 (19) [M⁺-Br₄], 172 (6) [M⁺-Br₅].

1,2,3,4,5-Pentabrom-6-(4-pentylphenylethynyl)-benzol (122, C₁₉H₁₅Br₅, 642.9 g/mol)

1. Ansatz: Eine frische Lösung, die 3 mmol 4-Pentylphenylethynyl-zinkchlorid enthält (s.o.), wurde mit weiteren 2 ml THF verdünnt und bei 0 °C mit 3 mmol (1.86 g) in 4 ml gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester sowie 0.17 g Tetrakistriphenyl-phosphat-Palladium gelöst in 4 ml THF zugetropft. Nach Entfernung des Eisbades wurde 3 h bei 20 °C gerührt.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE.
SC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE.

Ausbeute: 0%; es wurde 0,32 g Acetylendimer isoliert.

2. Ansatz: Eine frische Lösung, die 2 mmol 4-Pentylphenylethynyl-zinkchlorid enthält (s.o.), wurden in weiteren 2 ml THF gelöst und bei 0 °C, 2 mmol (1.24 g) in 4 ml Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester sowie 0.11 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium gelöst in 4 ml THF zugetropft. Nach Entfernung des Eisbades wurde 5 h bei 40 °C gerührt und 7 h bei 20 °C.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE.

Ausbeute: 0%; 0.29 g Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester

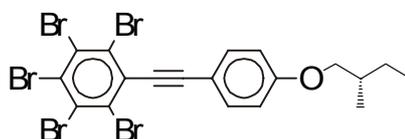
3. Ansatz: 15 mmol 4-Pentylphenylethynyl-zinkchlorid wurden in weiteren 2 ml THF gelöst und bei 0 °C, 15 mmol (9.3 g) in 4 ml gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester, sowie 0.83 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium in 4 ml THF zugetropft. Nach Entfernung des Eisbades wurde 7 d bei 60 °C gerührt.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel Heptan.
SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel Heptan.
Umkristallisiert aus PE.
SC (80 ml Kieselgel), Elutionsmittel Heptan.

Ausbeute: 0.4 mmol (0.25 g, 3%)

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2214 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.56\text{-}7.51$ (m; 2 Phenyl-Hs), 7.26-7.21 (m; 2 Phenyl-Hs), 2.65 (t; $J \approx 8 \text{ Hz}$; 2 Hs; $\alpha\text{-CH}_2$), 1.67-1.58, 1.38-1.28 (2 m; sekundäre Hs der Kette), 0.91 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$; 3 Hs; CH₃ der Kette). — **MS**: m/z (%) = 642 (95) [M⁺], 585 (100) [M⁺-C₄H₉], 562 (3) [M⁺-Br], 505 (5) [M⁺-C₄H₉Br], 425 (29) [M⁺-C₄H₉Br₂], 345 (3) [M⁺-C₄H₉Br₃], 265 (25) [M⁺-C₄H₉Br₄].

(S)-1,2,3,4,5-Pentabrom-6-[4-(2-methylbutyloxy)phenylethynyl]-benzol
(123, C₁₉H₁₅Br₅O, 658.9 g/mol)



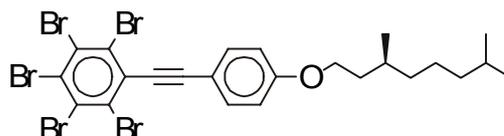
Ansatz: 25 mmol (S)-4-(2-Methylbutyloxy)-phenylethynyl-zinkchlorid wurden in weiteren 15 ml THF gelöst und bei 0 °C 25 mmol (15.5 g) in 30 ml gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester sowie 1.25 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium in 35 ml THF zugegeben. Nach Entfernung des Eisbades wurde 8 d bei 60 °C gerührt.

Reinigung: SC (50 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE.

Ausbeute: 0% (ausschließlich zweifach substituiertes Produkt und Acetylendimer)

MS: m/z (%) = 766 (100) [M⁺], 696 (9) [M⁺-C₅H₁₀], 626 (97) [M⁺-C₁₀H₂₀], 590 (17) [M⁺-C₁₀H₂₄O₂], 466 (8) [M⁺-C₁₀H₂₀Br₂], 304 (8) [M⁺-C₁₀H₂₀Br₄].

(S)-1,2,3,4,5-Pentabrom-6-[4-(-(3,7-dimethyl-octyloxy)phenylethynyl)-benzol
(124, C₂₄H₂₅Br₅O, 728.9 g/mol)



1. Ansatz: 25 mmol (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyl)-phenylethynyl-zinkchlorid wurden in weiteren 15 ml THF gelöst und 25 mmol (15.5 g) in 30 ml THF gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester sowie 0.95 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium in 35 ml THF bei 60 °C über 1 h zugetropft und insgesamt 8 d bei 60 °C gerührt.

Reinigung: Umkristallisiert aus PE.
SC (400 ml Kieselgel, Elution PE/EE Gradient 50:1 bis 10:1).

Ausbeute: 1 g Acetylendimer welches im MS nachweisbare Spuren des gewünschten Produktes enthielt.

2. Ansatz: 17 mmol (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyl)-phenylethynyl-zinkchlorid wurden in weiteren 10 ml THF gelöst und 17 mmol (10.6 g) Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester in 20 ml THF, sowie 0.85 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium in 25 ml THF bei 60 °C über 1 h zugetropft und insgesamt 8 d bei 60 °C gerührt.

Reinigung: Umkristallisiert aus PE.
SC (250 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE Gradient 50:1 bis 10:1.

Ausbeute: 0%; 1.8 g para-disubstituiertes Produkt (s.u.)

3. Ansatz: 25 mmol (15.5 g) in 30 ml THF gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester, 75 mmol (3.2 g) Lithiumchlorid in 20 ml THF sowie 0.95 g Tetrakis(triphenyl)phosphat-Palladium in 35 ml THF wurden vorgelegt und bei 68 °C mit 25 mmol (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyl)-phenylethynyl-zinkchlorid gelöst in weiteren 15 ml THF über 1 h zugetropft und insgesamt 5 d bei 68 °C gerührt.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

HPLC, Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 0.014 mmol (10 mg, 0.06%) Produkt MS (s.u.)

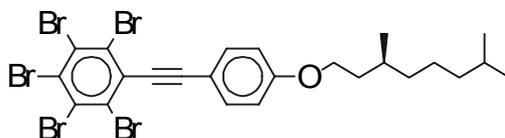
4. Ansatz: 25 mmol (15.5 g) in 30 ml gelöstem Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester, 0.95 g Tetrakis(triphenylphosphat)-Palladium in 35 ml THF, sowie 75 mmol (3.2 g) Lithiumchlorid in 20 ml THF wurden vorgelegt und bei 68 °C mit 25 mmol (S)-4-(3,7-Dimethyloctyl)-phenylethinyl-zinkchlorid gelöst in weiteren 15 ml THF über 2 d zugetropft und 5 d bei 68 °C gerührt.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

Ausbeute: 0%; Hauptprodukte Acetylendimer und para-disubstituiertes Produkt.

Mono-substituiertes Produkt (s. 3. Ansatz): **MS**: m/z (%) = 730 (71) [M⁺], 650 (15) [M⁺-Br], 590 (100) [M⁺-C₁₀H₁₀], 510 (42) [M⁺-C₁₀H₁₀Br], 430 (19) [M⁺-C₁₀H₁₀Br₂]. Para-substituiertes Produkt: **IR** (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ = 2143 cm⁻¹. — **¹H-NMR**: δ = 7.5-7.44, 6.9-6.83 (2 m; 4 Phenyl-Hs), 4.06-3.97, (m; O-CH₂), 1.91-1.81, 1.73-1.47, 1.39-1.12, (3 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.96, 0.88, (2 d, im Verhältnis 1:2, J \approx je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: δ = 160.3 (s; quart. arom. C-OR), 133.46, 114.65 (2 d; 4 tert. arom. Cs), 129.26, 113.58 (2 s; quart. C-C \equiv), 128.08, 127.49 (2 s; quart. C-Br), 100.62, 88.37 (2 s; quart. C \equiv C), 66.46 (t; O-CH₂-), 39.19, 37.24, 36.01, 29.78, 27.94, 24.62, 22.69, 22.58, 19.62 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 906 (63) [M⁺], 826 (11) [M⁺-Br], 766 (18) [M⁺-C₁₀H₁₀], 626 (10) [M⁺-C₂₀H₄₀], 466 (1) [M⁺-C₂₀H₄₀Br₂].

(S)-1,2,3,4,5-Pentabrom-6-[4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenylethinyl]-benzol
(124, C₂₄H₂₅Br₅O, 728.9 g/mol)



Zu einer Lösung aus 25 mmol (15.5 g) Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester und 150 ml DMF wurde 400 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und 40 mmol (1.7 g) Lithiumchlorid gegeben. Bei 20 °C wurde über 1 h eine Lösung aus 26 mmol (S)-Tributyl-[4-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-ethinyl]-stannan in 50 ml zugetropft und 18 h gerührt.

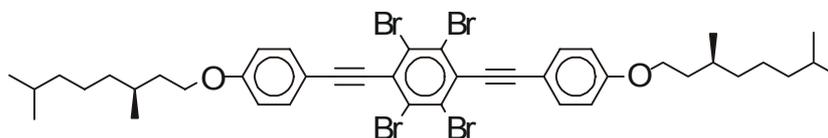
Die Reaktionsmischung wurde mit Pyridin und einer 1.4 M Pyridinfluorid versetzt und 15 min. gerührt. Anschließend wurden die organische Phase in MTB-Ether

aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser, mit einer verdünnten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum verdampft.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel, Elution PE/EE 100:1).
Umkristallisieren aus PE

Ausbeute: 0%; Isoliert wurden Acetylendimer und Trifluormethylsulfonsäure-pentabromphenylester

(S, S)-1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-bis-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenyl-ethinyl]-benzol
(125, C₄₂H₅₀Br₄O₂, 906.5 g/mol)



Zu einer Lösung aus 13 mmol (8.9 g) 4-Trifluormethylsulfonyloxy-2,3,5,6-tetrabrom-trifluormethylsulfonsäure-phenylester und 150 ml DMF wurde 400 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und 75 mmol (3.2 g) Lithiumchlorid gegeben. Bei 20 °C wurde über 1 h eine Lösung aus 25 mmol (S)-Tributyl-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenyl-ethinyl]-stannan in 50 ml zugetropft und 18 h gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit Pyridin und einer 1.4 M Pyridinfluorid versetzt und 15 min. gerührt. Anschließend wurde die organische Phase in MTB-Ether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser, mit einer verdünnten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum verdampft.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 100:1.

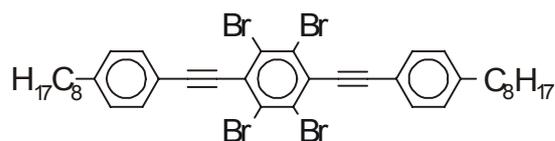
Ausbeute: 0%

5.2.11. Regioselektive Palladium-vermittelte Reaktionen mit Alkylacetylenen an Hexabrombenzol und 1,2,3,4,5-Pentabrom-hexadecyloxy-benzol

Unter Argon wurden 1 mmol des „Ankerkerns“, Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und Kupfer(I)iodid in 50-80 ml abs. Triethylamin vorgelegt und 1 mmol oder 2 mmol des entsprechenden Acetylens bei 60-90 °C zugetropft.

Der Reaktionsansatz wurde nach dem Erkalten auf eiskalte 18%ige Salzsäure gegeben und die wäßrige Phase mehrfach mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum bis zur Trockne verdampft.

1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-bis-(4-octylphenylethynyl)-benzol (126, $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Br}_4$, 818.3 g/mol)



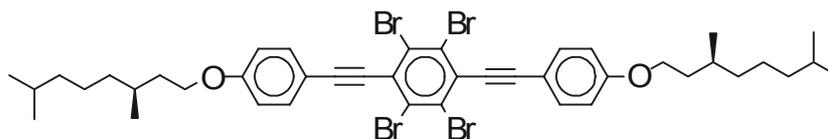
Ansatz: 1 mmol Hexabrombenzol, 2 mmol Ethinyl-4-octylbenzol, 60 mg Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 40 mg Kupfer(I)iodid und 80 ml abs. Triethylamin. Acetylen bei 60 °C über 7 h zugetropft und darauf 3 d weitergerührt.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 0%, Produkt konnte nur im MS nachgewiesen werden;
400 mg Hexabrombenzol isoliert.

MS: m/z (%) = 818 (100) [M^+], 738 (40) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 719 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 639 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$].

(S, S)-1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-bis-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenyl-ethinyl]-benzol (125, $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Br}_4\text{O}_2$, 906.5 g/mol)



1. Ansatz: 1 mmol Hexabrombenzol, 2 mmol (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol, 80 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 30

mg Kupfer(I)iodid und 50 ml abs. Triethylamin. Acetylen bei 90 °C über 2 h zugetropft und darauf 2 d weitergerührt.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel Hexan/EE 50:1.

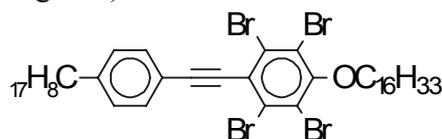
Ausbeute: 0%.

2. Ansatz: 1 mmol Hexabrombenzol, 2 mmol (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol, 80 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 30 mg Kupfer(I)iodid, 25 ml abs. Triethylamin und abs. THF. Acetylen bei 90 °C über 1 h zugetropft und darauf 2 d weitergerührt.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 0%; Hexabrombenzol isoliert.

1,2,4,5-Tetrabrom-3-hexadecyloxy-6-(4-octyl-phenylethynyl)-benzol
(127, C₃₈H₅₄Br₄O, 846.4 g/mol)

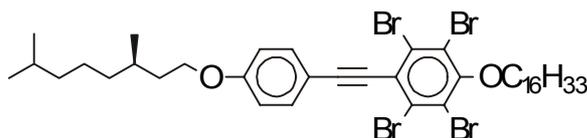


Ansatz: 1 mmol 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol, 1 mmol Ethinyl-4-octyl-benzol, 50 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 30 mg Kupfer(I)iodid und 50 ml abs. Triethylamin. Acetylen bei 60 °C über 7 h zugetropft und darauf 3 d weitergerührt.

Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl₃/MeOH.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel MeOH/CHCl₃ 6:1.

Ausbeute: 0%; Pentabrom-hexadecyloxy-benzol isoliert.

(S,S)-1,2,4,5-Tetrabrom-3-[(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenylethynyl]-6-hexadecyloxy-benzol
(128, C₄₀H₅₈Br₄O₂, 890.5 g/mol)



Ansatz: 1 mmol 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol, 1 mmol (S,S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol, 50 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, 30 mg Kupfer(I)iodid und 50 ml abs.

Triethylamin. Acetylen bei 90 °C über 2 h zugetropft und darauf 3 d weitergerührt.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.

Ausbeute: 0%, Produkt konnte nur im MS nachgewiesen werden;
Pentabrom-hexadecyloxy-benzol isoliert.

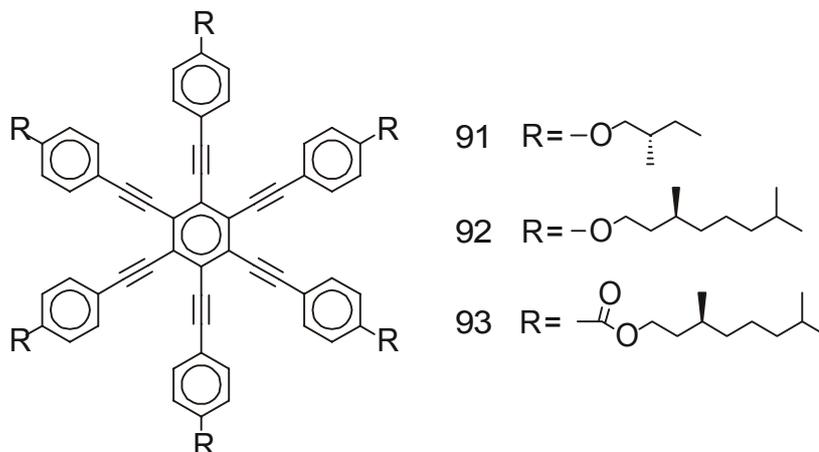
MS: m/z (%) = 890 (19) [M⁺], 832 (20) [M⁺-C₄H₁₀], 752 (3) [M⁺- C₁₀H₁₈], 666 (3) [M⁺-C₁₆H₃₃].

5.3. Synthese radialer Multiine

Im letzten Schritt der Multiin-Synthese wurden die entsprechenden halogenierten Arene mit einem im Überschuß eingesetzten terminalen Acetylderivat mit Hilfe der Kumada Sonigaschiwa Reaktion ^[99] verknüpft. Die Edukte wurden in frisch über Kaliumhydroxid im Argonstrom destilliertem Triethylamin vorgelegt und mit einer Katalysatormischung aus 180 mg PdCl₂[PPh₃]₂ / 400 mg P(Ph)₃ / 140 mg CuI unter Argon Rückfluß gekocht bzw. im Falle der Iodarene bei 40 °C Bad-temperatur gerührt.

Aufarbeitung: Nach dem Abdestillieren des Triethylamins am Rotationsverdampfer wurden die braunen teerigen Rückstände in MTB-Ether aufgenommen und mit Wasser, 10%iger Salzsäure, mit Wasser neutral, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Lösungen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, über Kieselgel 60 filtriert, und das Lösemittel am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert.

5.3.1. Radiale Hexaine



(*S,S,S,S,S,S*)-Hexakis[4-(2-methylbutyloxy)-phenylethynyl]-benzol
(91, C₈₄H₉₀O₆, 1195.6 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.21 g) Hexabrombenzol,
 53 mmol (9.96 g) (*S*)-Ethinyl-4-(2-methyl-butyl-oxyl)-benzol,
 200 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: Umkristallisiert aus Heptan/MTB-Ether, degeriert mit Heptan.
 Umkristallisiert aus CHCl₃/MTB-Ether, degeriert mit MTB-Ether.
 Umkristallisiert aus CHCl₃/EtOH, degeriert mit EtOH.
 Umkristallisiert aus CHCl₃/Heptan, degeriert mit Heptan.

Ausbeute: 1.32 mmol (1.58 g, 33%), Schmp. 253 °C.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2201 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.59\text{-}7.53, 6.92\text{-}6.86$ (2 m; 24 tert. arom. Hs), 3.89-3.74 (m; 6 O-CH₂-Gruppen), 1.93-1.85, 1.65-1.53, 1.35-1.23 (3 m; CH- u. CH₂-Gruppen), 1.04 (d; $J \approx 7 \text{ Hz}$, 6 CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum), 0.97 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$, 6 CH₃-Gruppen). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.72$ (s; quart. arom. C-OR), 133.25, 114.60 (2 d; tert. arom. Cs), 126.86 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzols), 115.33 (s; quart. arom. C-C≡C), 99.03, 86.63 (s; quart. Cs der C≡C), 72.91 (t; O-CH₂-Gruppe), 34.68 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 26.11 (t; -CH₂-), 16.51 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.32 (q; CH₃-Gruppe). — **MS (HR)**: m/z (%) = 1194 (8; M⁺-H) gemessen, 1195 berechnet für C₈₄H₉₀O₆.

(S,S,S,S,S,S)-Hexakis[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenylethynyl]-benzol
(92, C₁₁₄H₁₅₀O₆, 1616.4 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.21 g) Hexabrombenzol,
53 mmol (13.7 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 15:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 17:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
FSC (350 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 22:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 20:1.

Ausbeute: 0.57 mmol (900 mg, 14%), K 85.1 Col 125.7 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2200 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.59\text{-}7.51, 6.92\text{-}6.86$, (2 m; 4 Phenyl-Hs), 4.1-3.97, (m; O-CH₂), 1.91-1.73, 1.75-1.48, 1.41-1.11, (3 m; sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.96, 0.88, (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.59$ (s; arom. C-O), 133.27 (d; tert. arom. C), 126.88 (s; 6 quart. arom. Cs des Benzolkerns), 115.32 88 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 114.61 (d; tert. arom. C), 99.06, 86.60 (2 s; C \equiv C), 66.42 (t; O-CH₂-), 39.22 37.28 36.19 29.84 27.97 24.66 22.71 22.61 19.66 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 1616 (27; M⁺).

(S,S,S,S,S,S)-Hexakis[4-(3,7-dimethyl-octyloxy-carbonyl)-phenylethynyl]-benzol
(93, C₁₂₀H₁₅₀O₁₂, 1784.5 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.21 g) Hexabrombenzol,
53 mmol (15.2 g) (S)-4-Ethinyl-benzoesäure-3,7-dimethyl-octylester,
200 ml Triethylamin — 6 d.

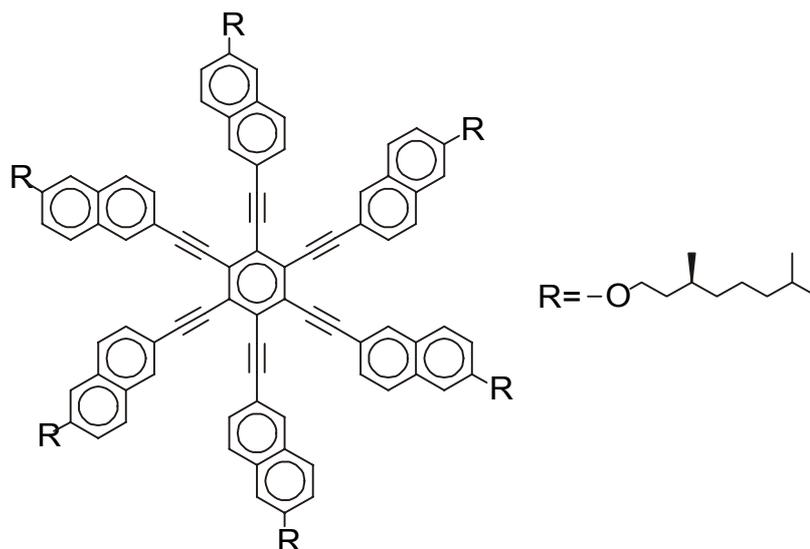
Reinigung: SC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 14:1.

Ausbeute: 0.73 mmol (1.3 g, 18%), K 119 N 271.6 N.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} =$ zu schwach, $\tilde{\nu}_{COOR} = 1721 \text{ cm}^{-1}$ — **¹H-NMR**: $\delta = 8.10\text{-}8.01, 7.70\text{-}7.61$ (2 m; 24 Phenyl-Hs), 4.45-4.33 (m; O-CH₂), 1.70-1.48, 1.42-1.10, (2 m; sekundäre und tertiäre Hs der Ketten), 0.98 (d; $J \approx$ 6.5 Hz, 6 CH₃-Gruppen an den chiralen Zentren), 0.86 (d; $J \approx$ je 6.5 Hz; 12 CH₃-Gruppen). — **¹³C-NMR**: $\delta = 165.72$ (s; 6 quart. arom. COOR), 131.52, 129.63 (2 d; 24 tert. arom. Cs), 130.76 (s; 6 quart.

arom. \underline{C} -COOR), 127.73 (s; 6 quart. Cs des Benzolkerns), 127.03 (s; 6 quart. arom. \underline{C} - $\underline{C}\equiv\underline{C}$), 99.18, 89.33 (s; 12 quart. Cs der $\underline{C}\equiv\underline{C}$), 64.03 (t; 6 O- $\underline{C}\text{H}_2$ -), 39.20, 37.16, 35.57, 30.06, 27.93, 24.61, 22.69, 22.59, 19.66 (4 t; 2 d; 3 q; chirale Ketten). — **MS**: m/z (%) = 1784.6 (3; M^+).

(*S,S,S,S,S,S*)-Hexakis[6-(3,7-dimethyl-octyloxy)-2-naphthylethynyl]-benzol
(**94**, $\text{C}_{138}\text{H}_{162}\text{O}_6$, 1916.8 g/mol)



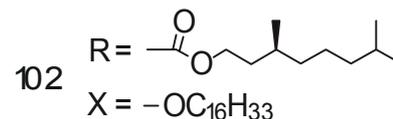
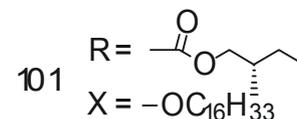
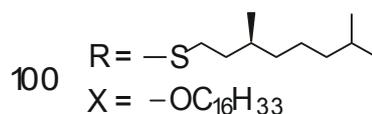
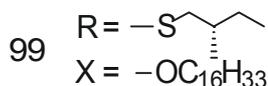
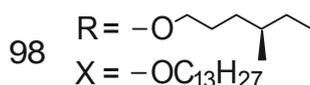
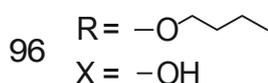
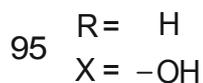
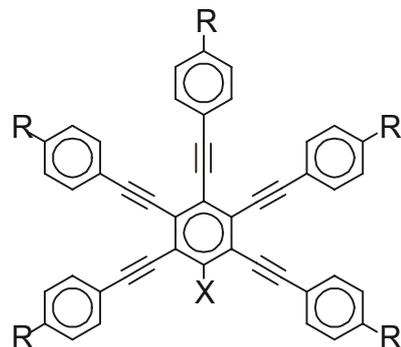
Ansatz: 4 mmol (2.21 g) Hexabrombenzol,
53 mmol (16.3 g) (*S*)-2-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-6-ethynyl-naphthalin,
200 ml Triethylamin — 5 d.

Reinigung: SC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
FSC (350 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 15:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 36:1.

Ausbeute: 0.36 mmol (690 mg, 9%), K 85 Col 297 I.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{\underline{C}\equiv\underline{C}}$ = 2206 cm^{-1} . — **$^1\text{H-NMR}$** : δ = 7.8 (s; Naphthyl-H), 7.60, 7.46 (2 d; $J \approx$ je 9 Hz; Naphthyl-Hs), 7.28 (dd; zusammenfallend mit $J \approx$ 9 Hz; Naphthyl-H), 7.03 (dd; $J \approx$ 9 Hz u. 3 Hz; Naphthyl-H), 4.18-4.05 (m; O- $\underline{C}\text{H}_2$), 2.01-1.90, 1.84-1.51, 1.48-1.18 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 1.03, 0.92 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH_3 am chiralen Zentrum, zwei CH_3 der Kette). — **$^{13}\text{C-NMR}$** : δ = 157.61 (s; arom. C-O), 134.18 (s; quart. arom. C), 131.69, 129.42 (3 d; zusammenfallend tert. arom. Cs), 128.36, 127.32 (2 s; quart. arom. Cs); 126.37, 119.05 (2 d; tert. arom. Cs), 118.91 (6 s; quart. arom. Cs des Benzolkerns), 99.73, 88.46 (2 s; $\underline{C}\equiv\underline{C}$), 66.35 (t; O- $\underline{C}\text{H}_2$ -), 39.34, 37.50, 36.33, 30.05, 28.03, 24.78, 22.76, 22.66, 19.73 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 1918 (14; M^+).

5.3.2. Radiale Pentaine

**Pentakis[phenylethynyl]-phenol (95, C₄₆H₂₆O, 594.4 g/mol)**

Ansatz: 8 mmol (3.91 g) 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol,
80 mmol (8.17 g) Ethinyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: Umkristallisiert aus PE/EE.

Umkristallisiert aus PE/CH₂Cl₂.

Umkristallisiert aus Hexan/EE.

Umkristallisiert aus PE/CHCl₃.

Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.

Umkristallisiert aus EE.

SC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 1:1.

Ausbeute: 1.4 mmol (832 mg, 18%), blaß gelbe Kristalle, Schmp. 189.4 °C.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2208 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.00\text{-}7.24$ (m; Phenyl-Hs). — **¹³C-NMR**: $\delta = 158.40$ (s; quart. arom. COR), 153.20 (s; quart. arom. C-OH), 131.94, 131.85, 131.75 (3 d; 10 tert. arom. Cs), 130.98, 129.41, 129.273 (3 q; 5 quart. arom Cs)

des zentralen Benzols), 128.81, 128.76, 128.69 (3 d; 5 tert. arom. Cs), 128.41, 128.33 (2 d; 10 tert. arom. Cs), 123.72, 123.65 (2 s; quart. arom. $\underline{C}-C\equiv C$), 99.49, 98.33, 87.92, 86.27 (4 s, quart. Cs der $C\equiv C$). — **MS**: m/z (%) = 216 (58, M^+), 118 (100, $M^+-C_7H_{14}$) — **MS (HR)**: m/z (%) = 594.2 (100; M^+) entspricht gemessen wie berechnet für $C_{46}H_{26}O$.

Pentakis[4-butyloxy-phenylethynyl]-phenol (96, $C_{66}H_{66}O_6$, 955.2 g/mol)

Ansatz: 5 mmol (3.91 g) 2,3,4,5,6-Pentabrom-phenol,
50 mmol (8.17 g) Butyloxy-4-ethynyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/MTB-Ether 4:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/ $CHCl_3$.
Umkristallisiert aus PE/MTB-Ether 1:4, Filterkuchen mit wenig MTB-Ether degeriert.
Umkristallisiert aus PE/MTB-Ether 1:4.

Ausbeute: 3 mmol (2.87 g, 60%), blaß gelbe Kristalle, Schmp. 118 °C.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2204\text{ cm}^{-1}$. — **1H -NMR**: $\delta = 7.91$ -6.83 (m; Phenyl-Hs), 4.08-4.02 (m; 5 O- CH_2), 1.87-1.73, 1.60-1.45 (2 m; tertiäre Hs der Ketten), 1.58 (s; -OH), 1.00 (t; $J \approx 6.5$ Hz, 5 CH_3 -Gruppen). — **^{13}C -NMR**: $\delta = 160.07$ (s; 5 quart. arom. COR), 159.58 (s; 5 quart. arom. C-OH), 133.35, 133.11, 133.07, 114.78, 114.52, 114.45 (6 d; 20 tert. arom. Cs), 126.80, 126.76, 126.67 (3 s; quart. Cs des Benzolkerns), 122.04, 115.32, 115.24 (3 s; quart. arom. $\underline{C}-C\equiv C$), 99.80, 99.77, 97.99, 97.23, 96.08 (5 s; quart. Cs der $C\equiv C$), 67.78 (t; 5 O- CH_2 -), 31.25, 19.23 (2 t; CH_2 -Gruppen der Ketten), 13.85 (q; 5 CH_3 -Gruppen der Ketten). — **MS (HR)**: m/z (%) = 954.4867 (11; M^+) entspricht gemessen wie berechnet für $C_{66}H_{66}O_6$.

(R,R,R,R,R)-Pentakis[4-(4-methyl-hexyloxy)-phenylethynyl]-tridecyloxy-benzol (98, $C_{94}H_{122}O_6$, 1347.99 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.68 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-tridecyloxy-benzol,
44 mmol (9.5 g) (R)-Ethynyl-4-(4-methylhexyloxy)-benzol,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 15:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 17:1.
Dreimal Umkristallisiert aus Ethanol/ $CHCl_3$.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7:1 bis 5:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 17:1.

Ausbeute: 0.32 mmol (431 mg, 8%), K 34.6 N 102 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2204 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.58\text{-}7.49, 6.92\text{-}6.84$ (2 m; 20 Phenyl-Hs), 4.34 (t; O-CH₂-Gruppe der Alkyloxykette), 3.98 (t; 5 O-CH₂ der chiralen Kette), 1.96-1.71, 1.66-1.13, (2 m; tertiäre Hs der Ketten), 0.98-0.86 (d u. 2 t nicht unterscheidbar; chirale CH₃-Gruppen und CH₃-Gruppen der Ketten). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.59\ 51$ (s; quart. arom. COR des zentralen Benzols), 159.50 (s; 5 quart. arom. COR), 133.26, 133.09, 114.57 (3 d; 20 tert. arom. Cs), 128.35 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzols), 115.33, 115.29 (s; quart. arom. C-C≡C), 99.22, 86.63 (2 s; 5 quart. Cs der C≡C), 74.63 (t; O-CH₂-Gruppe der Alkyloxykette), 68.45 (t; 5 O-CH₂-Gruppen der chiralen Ketten), 34.20, 32.72, 31.94, 29.73, 29.70, 29.37, 26.79, 26.38, 22.69, 19.11, 18.94, 14.12, 11.35, 11.26 (C-H, CH₂- und CH₃-Gruppen der Ketten). — **MS**: m/z (%) = 1348 (37; M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₉₄H₁₂₂O₆.

(S,S,S,S,S)-Pentakis[4-(2-methyl-butylsulfanyl)-phenylethynyl]-hexadecyloxy-benzol
(**99**, C₈₇H₁₀₈OS₅, 1330.1 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.85 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol,
44 mmol (8.98 g) (S)-Ethynyl-4-(2-methyl-butylsulfanyl)-benzol,
200 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 18:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/Aceton.
Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.
Umkristallisiert aus Ethanol/Aceton.
Umkristallisiert aus Ethanol/MTB-Ether.
FSC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 18:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 17:1.

Ausbeute: 0.6 mmol (798 mg, 15%), K -4 Col 220 N.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2206 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.51\text{-}7.43, 7.30\text{-}7.24$ (2 m; 20 tert. arom. Hs), 4.34 (t; J ≈ 7 Hz, O-CH₃-Gruppe), 3.03-2.76 (m; 5 S-CH₂-Gruppen), 1.95-1.84, 1.78-1.64, 1.64-1.49, 1.40-1.18 (4 m; CH- u. CH₂-Gruppen), 1.06 (d; J ≈ 7 Hz, 5 CH₃-Gruppen am chiralen Zentrum), 0.94 (t; J ≈ 7 Hz, 5 CH₃-Gruppen der chiralen Ketten), 0.88 (t; CH₃-Gruppe). — **¹³C-NMR**: $\delta = 160.29$ (s; quart. arom. C-OR), 139.10, 139.39, 139.56 (3 s; quart. arom. C-SR), 131.96, 131.86, 131.81, 128.57, 127.57, 127.45 (6 d; tert. arom. Cs), 119.97, 119.75, 119.67 (3 s; quart. arom. C-C≡C), 99.22, 99.09, 96.95, 87.76, 84.78 (5 s; quart. Cs der C≡C), 74.81 (t; O-CH₂-Gruppe), 39.83 (t; S-CH₂-Gruppe), 34.41 (d; tert. C des chiralen Zentrums), 28.83 (t; -CH₂-), 18.97 (q; CH₃-Gruppe am chiralen Zentrum), 11.28 (q; CH₃-Gruppe), 39.89, 39.78, 31.91, 30.58, 29.73, 29.36, 26.36, 22.68 (8 d; CH₂-Gruppe der C₁₆-Kette), 14.11 (q; CH₃-Gruppe der C₁₆-Kette). — **MS (HR)**: m/z (%) = 1329 (8; M⁺-H) gemessen, 1330 berechnet für C₈₇H₁₀₅OS₅.

(S,S,S,S,S)-Pentakis[4-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-phenylethynyl]-hexadecyloxy-benzol (100, C₁₁₂H₁₅₈OS₅, 1680.81 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.85 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol,
44 mmol (11.5 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octylsufanyl)-4-ethinyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 3 d.

Reinigung: SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 30:1.
SC (600 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 35:1.
SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 38:1.
FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 38:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 38:1.

Ausbeute: Aufgrund der schweren Trennbarkeit des Produktes von den
Nebenprodukten mit Hilfe der HPLC konnte nur sehr wenig Substanz
isoliert werden. Das Isolierte Produkt zersetzt sich unter Luftsauerstoff.

(S,S,S,S,S)-Pentakis[4-(2-methyl-butylcarboxyl)-phenylethynyl]-hexadecyloxy-benzol (101, C₉₂H₁₀₈O₁₁, 1389.9 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (2.85 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxy-benzol,
44 mmol (9.6 g) (S)-4-Ethinyl-benzoesäure-2-methyl-butylester,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 5:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 4:1.
SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 6:1.
FSC (250 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7.5:1.
5 x Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.
FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 38:1.

Ausbeute: 1.3 mmol (1.8 g, 32%), K 27 Col 280 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ = extrapoliert 2210 cm⁻¹ (sehr schwach). — **¹H-NMR**: δ = 8.10-8.02, 7.69-7.60 (2 m; 20 tert. arom. Hs), 4.41 (t; O-CH₂-Gruppe der Alkyloxykette), 4.28-4.12 (m; 5 O-CH₂-Gruppen), 1.98-1.82, 1.65-1.48, 1.41-1.16 (3 m; CH- u. CH₂-Gruppen), 1.04 (d; J \approx 7 Hz, CH₃-Gruppen an den chiralen Zentren), 0.98 (t; J \approx 7 Hz, CH₃-Gruppe), 0.87 (t; CH₃-Gruppe der Alkyloxykette). — **¹³C-NMR**: δ = 165.37, 165.86, (s; 5 quart. arom. COOR), 161.21 (s; quart. arom. C-O), 131.55, 131.43, 129.66, 129.61 (d; 20 tert. arom. Cs), 130.70, 130.54, 130.46 (s; 5 quart. arom. C-COOR), 129.10 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzolkerns), 127.27, 127.14 (s; 5 quart. arom. C-C \equiv C), 99.04, 98.98, 89.42, 86.72 (s; quart. Cs der C \equiv C), 75.20 (t; O-CH₂-Gruppe der Alkyloxykette), 69.84 (t; 5 O-CH₂-Gruppen), 34.25 (d; 5 tert. Cs der chiralen Zentren), 26.13 (t; -CH₂-), 16.52 (q; CH₃-Gruppen an den chiralen Zentren), 11.24 (q; 5 CH₃-Gruppen), 31.89, 30.57, 29.67, 29.55, 29.34, 26.32, 22.65 (7 t; CH₂-

Gruppen der Alkyloxykette), 14.08 (q; CH₃-Gruppe der Alkyloxykette). — **MS**: m/z (%) = 1390 (31; M⁺) gefunden, 1389.9 berechnet für C₉₂H₁₀₈O₁₁.

(S,S,S,S,S)-Pentakis[4-(3,7-dimethyl-octylcarboxyl)-phenylethynyl]-hexadecyloxybenzol (102, C₁₁₇H₁₅₈O₁₁, 1740.5 g/mol)

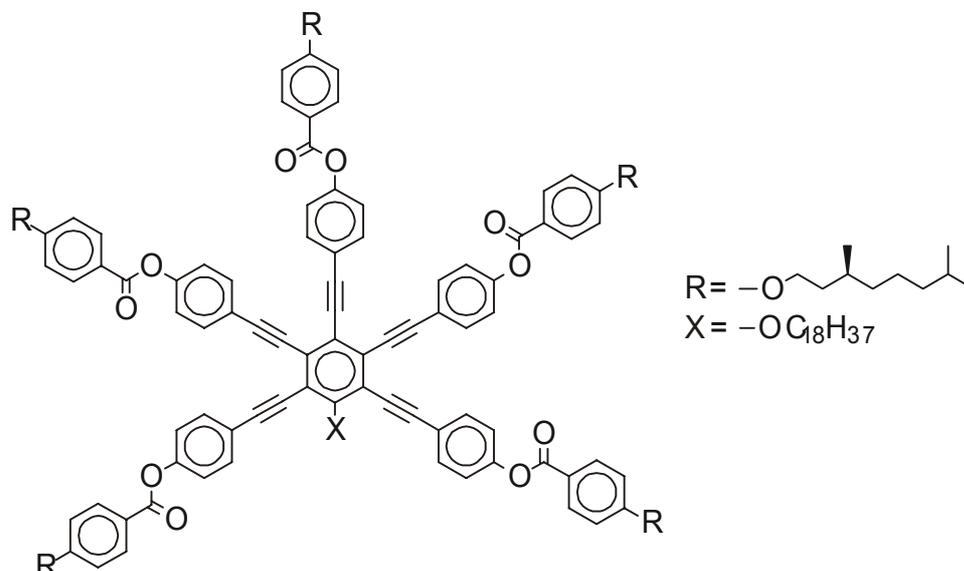
Ansatz: 4 mmol (2.85 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-hexadecyloxybenzol,
44 mmol (12.58 g) (S)-4-Ethynyl-benzoesäure-3,7-dimethyl-octylester,
200 ml Triethylamin — 6 d.

Reinigung: FSC (350 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
FSC (320 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
FSC (320 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 12:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 14:1.

Ausbeute: 0.8 mmol (1.4 g, 20%), K -8.1 Col 256 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2207 \text{ cm}^{-1}$ (schwach), $\tilde{\nu}_{COOR} = 1721 \text{ cm}^{-1}$ — **¹H-NMR**: $\delta = 8.08$ -
8.03, 7.67-7.60 (2 m; 20 Phenyl-Hs), 4.44-4.34 (m; O-CH₂), 1.7-1.46, 1.45-1.14, (2 m;
sekundäre und tertiäre Hs der Ketten), 0.98 (d; J \approx 6.5 Hz, 5 CH₃-Gruppen an den
chiralen Zentren), 0.87 (t; CH₃-Gruppe der Alkyloxykette), 0.86 (d; J \approx je 6.5 Hz; 10
CH₃-Gruppen). — **¹³C-NMR**: $\delta = 165.91, 165.88$ (2 s; quart. arom. COOR), 161.23
(s; C-O), 131.53, 131.41, 129.68, 129.64 (4 d; 20 tert. arom. Cs), 130.73, 130.58,
130.49 (3 s; 5 quart. C-COOR), 129.12, 123.84, 120.30 (3s; quart. Cs des
Benzolkerns), 127.41, 127.26, 127.14 (3s; quart. arom. C-C \equiv C), 99.07, 99.01, 96.85,
89.41, 89.02, 86.70 (6 s; quart. Cs der C \equiv C), 75.22 (t; O-CH₂-), 63.94 (t; 5 O-CH₂-),
39.17, 37.12, 35.53, 29.99, 27.92, 24.59, 22.77, 22.67, 19.63 (15 t; 10 d; 15 q; chirale
Ketten), 39.26, 31.91, 30.57, 30.26, 29.68, 29.55, 29.35, 28.35, 26.30, 24.72, 24.69,
22.80, 22.77 (t; CH₂-Gruppen der Alkyloxykette; schwach), 14.09 (t; CH₃-Gruppe der
Alkyloxykette). — **MS**: m/z (%) = 1742 (6; M⁺).

(S,S,S,S,S)-Pentakis{4-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-benzoyloxy]-phenylethynyl}}-octadecyloxy-benzol (107, C₁₄₉H₁₈₂O₁₆, 2229.1 g/mol)



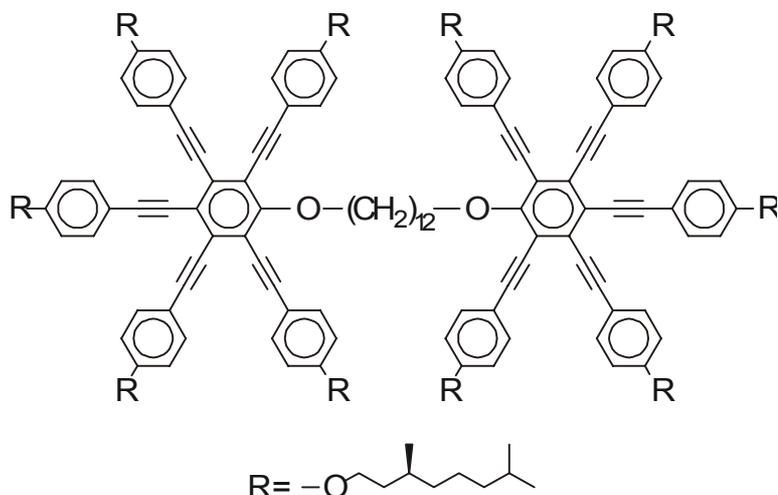
Ansatz: 4 mmol (2.96 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-octadecyloxy-benzol,
44 mmol (16.6 g) (S)-4-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-benzoesäure-4-ethynyl-phenyl-ester,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 5:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 6:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.
Mehrfach umkristallisiert aus Ethanol/MTB-Ether.

Ausbeute: 0.44 mmol (980 mg, 11%), K -4.7 (Tg) N 189 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{COOR}} = 1734 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2216 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.18\text{-}8.11$, $7.71\text{-}7.60$, $7.$ (t; 5 O-CH₂), 53.41 , 39.18 , 37.22 , 35.97 , 29.77 , 29.75 , 29.35 , 27.94 , 24.63 , 22.68 , 22.58 , 19.60 , 14.12 (Cs der Ketten). — **MS**: m/z (%) = 2229.8 (- ;M⁺) entspricht gemessen wie berechnet für C₁₄₉H₁₈₂O₁₆. $28\text{-}7.21$, $7.00\text{-}6.94$ (4 m; 40 tert. Phenyl-Hs), 4.40 (t; J ≈ 7 Hz, O-CH₂ der Alkyloxykette), $4.14\text{-}4.02$ (m; 5 O-CH₂-Gruppen der chiralen Kette), $2.00\text{-}1.82$, $1.75\text{-}1.48$, $1.43\text{-}1.11$ (3 m; Hs der Ketten), 0.97 , 0.88 (2 d, 1:2; J ≈ 6.5 Hz, CH₃-Gruppen an den chiralen Zentren u. den Ketten). — **¹³C-NMR**: $\delta = 164.52$ (s; 5 quart. COOR), 163.56 (s; 5 quart. arom. C-O am Ester), 151.34 (s; 5 quart. arom. COR), 132.95 , 132.80 , 132.32 , 122.19 , 122.14 , 114.28 (6 d; 40 tert. arom. Cs), 128.19 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzols), 121.21 (s; quart. arom. C-COOR), 120.65 (s; quart. arom. C-C≡C), 98.63 , 84.50 (2 s; 10 quart. Cs der C≡C), 66.63

5.3.3. Ein 1,12-dodecyldioxy-überbrücktes radiales Pentain



(S,S,S,S,S,S,S,S,S)-1-(12-{Pentakis[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenylethynyl]-phenyloxy}-dodecyloxy)-2,3,4,5,6-pentakis[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-phenylethynyl]-benzol (103, C₂₀₄H₂₇₄O₁₂, 2918.4 g/mol)

Ansatz: 4 mmol (4.57 g) 1,12-Bis(pentabromphenyloxy)-dodecan,
88 mmol (22.7 g) (S)-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-4-ethinyl-benzol
200 ml Triethylamin — 6 d.

Reinigung: SC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 50:1.
FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 30:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 30:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 30:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 32:1.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 32:1.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 30:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 32:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 28:1.

Ausbeute: 0.28 mmol (820 mg, 7%), K 41.5 N 52.9 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2205 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.57\text{-}7.46, 6.91\text{-}6.83$ (2 m; 20 Phenyl-Hs), 4.33 (t; 2 O-CH₂-Gruppe der Alkylbrücke), 4.05-3.95 (m; 5 O-CH₂ der chiralen Kette), 1.95-1.76, 1.73-1.40, 1.40-1.07, (3 m; tertiäre Hs der Ketten), 0.95, 0.88 (2 d, im Verhältnis 1:2, J \approx je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 159.56$ (s; quart. arom. COR des zentralen Benzols), 159.36 (s; 5 quart. arom. COR), 133.31, 133.42, 133.10, 133.08, 114.58 (5 d; 20 tert. arom. Cs), 128.34 123.83, 119.86 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzols), 115.32, 115.28 (s; quart. arom. C-C \equiv C), 99.21, 99.10, 96.96, 86.62, 86.10, 83.51 (6 s; C \equiv C), 74.62 (t; O-CH₂ der Alkyloxykette), 66.40 (t; 5 O-CH₂-), 39.20, 37.26, 36.10, 29.82, 27.96, 24.65,

— $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 159.31$ (s; 5 arom. C-O), 133.15, 133.04, 131.67, 131.55, 131.49, 131.38, 131.25, 114.87, 114.49 (10 d; tert. arom. Cs), 128.81 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzolkerns), 124.07, 123.91, 123.79, 122.55, 122.46, 120.00 (6 s; 20 quart. arom. Cs neben den Ethinylfunktionen), 99.34, 99.13, 91.92, 91.80, 89.25, 87.97, 87.92 (7 s; $\text{C}\equiv\text{C}$), 74.70 (t; O- CH_2 -Gruppe), 66.34 (t; 5 O- CH_2 -Gruppen), 39.22, 37.30, 36.21, 29.82, 27.96, 24.65, 22.70, 22.60, 19.63 (4 t; 2 d; 3 q; 5 Ketten), 31.93, 30.71, 29.99, 29.39, 27.85, 26.52, 22.84, 19.89, 14.13 (8 d; q; Alkyloxykette). — **MS**: Die Molmasse $M = 2129$ g/mol konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in den Matrices und der schweren Verdampfbarkeit mit dem MS nicht detektiert werden.

(S,S,S,S,S)-Pentakis{4-[4-(3,7-dimethyl-octylsulfanyl)-phenylethynyl]-phenylethynyl}-oktadecyloxy-benzol (105, C₁₅₄H₁₈₂OS₅, 2209.5 g/mol)

Ansatz: 3 mmol (2.22 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-oktadecyloxy-benzol,
30 mmol (11.2 g) (S)-4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-(3,7-dimethyl-
octylsulfanyl)-benzol,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/MTB-Ether.
Umkristallisiert aus Ethanol/Aceton.
Viermal aus PE/EE (10:1)/Ethanol umkristallisiert.
Umkristallisiert aus PE/EE (12:1)/Ethanol, degeriert mit Heptan.
Umkristallisiert aus Heptan.
Umkristallisiert aus PE/EE 20:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 6:1.

Ausbeute: 0.54 mmol (1.19 g, 18%), K 54.8 Col 175.3 N 199.1 I.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{\text{ac}=\text{C}} = 2210 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60$ -7.49, 7.47-7.42 (2 m; 40 tert. arom. Hs), 4.39 (t; $J \approx 6$ Hz, O- CH_2 -Gruppe), 3.05-2.88 (m; 5 S- CH_2 -Gruppen), 1.97-1.89, 1.74-1.44, 1.41-1.08 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.92, 0.87 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx$ je 6.5 Hz; ein CH_3 am chiralen Zentrum, zwei CH_3 der Kette). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 160.58$ (s; arom. C-O), 138.62, 138.55 (s; arom. C-S), 131.93, 131.67, 131.5, 127.43 (4 d; tert. arom. Cs), 128.84 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzolkerns), 123.78, 123.60, 122.83, 122.75, 120.02, 119.58 (6 s; 20 quart. arom. Cs neben den Ethinylfunktionen), 99.30, 91.64, 91.51, 91.45, 89.39, 89.34, 86.50 (7 s; $\text{C}\equiv\text{C}$), 74.78 (t; O- CH_2 -Gruppe), 39.19 (t; 5 S- CH_2 -Gruppen), 36.89, 35.94, 32.29, 30.62, 29.81, 27.95, 24.64, 22.60, 19.35 (4 t; 2 d; 3 q; 5 Ketten), 31.92, 29.76, 29.69, 29.38, 26.49, 22.70, 14.14 (d; q; Alkyloxykette). — **MS**: Die Molmasse $M = 2209$ g/mol konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in den Matrices und der schweren Verdampfbarkeit mit dem MS nicht detektiert werden.

(S,S,S,S,S)-Pentakis{4-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)-2-fluor-phenylethynyl]-phenylethynyl}-oktadecyloxy-benzol (106, C₁₅₄H₁₇₇O₆F₅, 2219.1 g/mol)

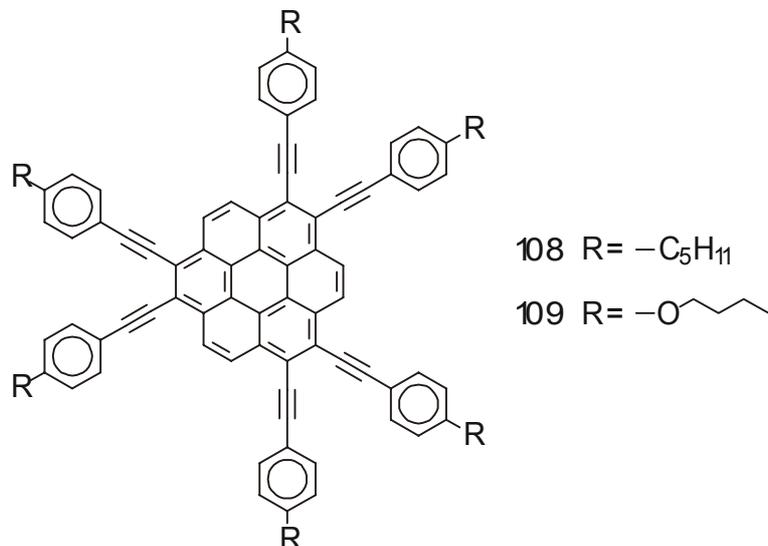
Ansatz: 2 mmol (1.48 g) 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-oktadecyloxy-benzol,
20 mmol (7.52 g) (S)-4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-2-fluor-(3,7-
dimethyl-octylsulfanyl)-benzol,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 8:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 9:1.
Zweimal aus Ethanol/CHCl₃ umkristallisiert.
Umkristallisiert aus Ethanol/Heptan.
Zweimal aus PE/EE (5:1)/Ethanol umkristallisiert.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 9:1.

Ausbeute: 0.28 mmol (621 mg, 14%), K -28.2 (Tg) Col 186.2 N 247.3 I.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{aC=C}} = 2205 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 7.61\text{-}7.47, 7.30\text{-}7.23, 6.97$ (3 m; 35 tert. arom. Hs), 4.39 (t; $J \approx 6 \text{ Hz}$, O-CH₂-Gruppe), 4.14-4.03 (m; 5 O-CH₂-Gruppen), 1.97-1.83, 1.75-1.46, 1.40-1.08 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.97, 0.87 (2 d, im Verhältnis 1:2, $J \approx \text{je } 6.5 \text{ Hz}$; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 166.84$ (s; arom. C-OR), 153.67, 150.04 (2 s; 5 arom. C-F), 147.95, 147.78 (s; 5 arom. C-OR), 131.66, 131.54, 131.48, 128.28, 119.27, 118.99, 114.12, 114.09 (8 d; tert. arom. Cs), 128.82 (s; quart. arom. Cs des zentralen Benzolkerns), 123.66, 123.49, 122.81, 122.71, 120.03, 115.21, 115.08 (7 s; 20 quart. arom. Cs neben den Ethynylfunktionen), 99.28, 99.11, 90.78, 90.60, 89.28, 88.40, 86.45 (7 s; C≡C), 74.82 (t; O-CH₂-Gruppe), 67.63 (t; 5 O-CH₂-Gruppen), 39.19, 37.25, 35.96, 29.82, 27.96, 24.62, 22.70, 22.60, 19.61 (4 t; 2 d; 3 q; 5 Ketten), 36.96, 31.92, 30.68, 29.68, 29.47, 29.38, 26.50, 20.67, 14.13 (9 d; q; Alkyloxykette). — **MS**: Die Molmasse $M = 2219 \text{ g/mol}$ konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in den Matrices und der schweren Verdampfbarkeit mit dem MS nicht detektiert werden.

5.3.5. Versuche zur Darstellung von Hexainen des Coronenkernsystems

**1,2,5,6,9,10-Hexakis-(4-pentyl-phenylethynyl)-coronen (108, C₁₀₂H₉₆, 1321,9 g/mol)**

Ansatz: 0.25 mmol (311 mg) 1,2,5,6,9,10-Hexabrom-coronen (leicht verunreinigt mit Heptabromcoronen, s. S. 82),
7 mmol (1.2 g) 4-Ethynyl-pentyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 2 d.

Reinigung: SC (450 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1.
SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7:1.
SC (450 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.
Umkristallisiert aus Ethanol/Aceton.
Umkristallisiert aus Ethanol/CHCl₃.
SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 7.5:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 11:1.

Ausbeute: 0.05 mmol (69 mg, 21%), blaß gelbe Kristalle, K 145.7 Col 181.4 I

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ = 2204 cm⁻¹. — **¹H-NMR**: δ = 7.78-7.56, 7.23-6.98 (2 m; tert. arom. Hs der Benzole), 2.82-2.69 (m; sec. Hs der CH₂-Gruppen am Benzol), 1.87-0.66 (m; CH₃- u. CH₂-Gruppen). — **¹³C-NMR**: δ = mehrere Signale bei 142.7 (s; quart. arom. C-R), mehrere Signale bei 132.1 u. 128.1 (d; tert. arom. Cs), mehrere Signale bei 121.4 (s; quart. arom. C-C≡C), 95.54, 88.09 (2 s; C≡C), 36.18, 31.93, 29.71, 22.73 (4 t; CH₂-Gruppen), 14.20 (q; CH₃-Gruppen). — **MS**: Die Molmasse M = 1321.9 g/mol konnte nicht detektiert werden. (Hinweise zur Konstitution siehe **109**)

1,2,5,6,9,10-Hexakis-(4-butyloxy-phenylethynyl)-coronen (109, $C_{96}H_{84}O_6$,
1333,7 g/mol)

Ansatz: 0.5 mmol (623 mg) 1,2,5,6,9,10-Hexabrom-coronen,
14 mmol (2.4 g) Butyloxy-4-ethynyl-benzol,
200 ml Triethylamin — 2 d.

Reinigung: SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 10:1 bis 3:1.
Viermal aus Ethanol/ $CHCl_3$ umkristallisiert.
Zweimal aus PE/MTB-Ether umkristallisiert.

SC (500 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 2.5:1.

Umkristallisiert aus PE/EE 3:1.

Umkristallisiert aus PE/EE 2:1.

Umkristallisiert aus Heptan/MTB-Ether.

Umkristallisiert aus Heptan.

SC (400 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 5:1 bis 1:1.

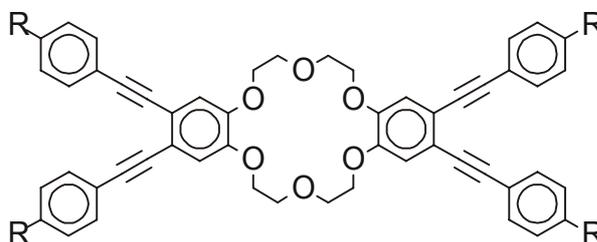
Umkristallisiert aus Heptan/EE.

Ausbeute: 0.24 mmol (320 mg, 48%), blaß gelbe Kristalle,
K 123.6 Col \geq 300 Zersetzung.

1H -NMR: δ = 8.85-8.15 (m; tert. arom. Hs des Coronens), 7.71-7.50, 6.90-6.68 (2 m; tert. arom. Hs), 4.09-3.91 (m; O- CH_2 -Gruppen), 1.97-1.83, 1.72-1.55 (2 m; CH_2 -Gruppen), 1.19-1.06 (m; CH_3 -Gruppen). — ^{13}C -NMR: δ = 159.48 (s; quart. arom. C-OR), mehrere Signale bei 133.2 u. 113.9 (d; tert. arom. Cs), mehrere Signale bei 127.7 u. 123.5 (d; tert. arom. Cs des Coronens), mehrere Signale bei 126.1 u. 118.4 (s; quart. arom. Cs des Coronens), 116.52, 116.42, 116.39 (3 s; quart. arom. $\underline{C}-C\equiv C$ der Benzole), mehrere Signale bei 113.9 (s; quart. arom. Cs des Coronens), 99,41,), mehrere Signale bei 94.6 u. 87.6 (s; tert. u. quart. Cs der $C\equiv C$), 67.69 (t; O- CH_2 -Gruppen), 31.57, 19.43 (2 d; CH_2 -Gruppen), 14.06 (q; CH_3 -Gruppen), — MS: 1332 (16; M^+-H) gemessen, 1333 berechnet für $C_{96}H_{84}O_6$.

Der eindeutige Nachweis des Substitutionsmusters war nicht möglich. Die Messung eines zweidimensionalen NMR - Spektrums zeigte keine eindeutige Anordnung der Wasserstoffsignale am Coronenkern. Es muß davon ausgegangen werden, daß die Bromierung in der Vorstufe nicht regiospezifisch abgelaufen war.

5.3.6. Tetraine des 6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa-dibenzo[b,k]cyclooctadecen - Kernsystems



110 R = $-\text{C}_5\text{H}_{11}$

111 R = $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{13}$

2,3,13,14-Tetrakis-(4-pentyl-phenylethynyl)-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa-dibenzo[b,k]cyclooctadecene (110, $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{O}_6$, 1041,4 g/mol)

Ansatz: 1 mmol (676 mg) 2,3,13,14-Tetrabromo-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa-dibenzo[b,k]cyclooctadecene, 8 mmol (1.38 g) 4-Ethynyl-pentyl-benzol, 200 ml Triethylamin — 2 d.

Reinigung: Viermal aus Hexan/EE umkristallisiert und mit PE/EE 20:1 degeriert. Umkristallisiert aus Hexan/ CHCl_3 , degeriert mit Hexan.

Ausbeute: 0.48 mmol (500 mg, 48%), weiße Kristalle, Schmp. 149.0 °C. Die Kristalle quellen mit den verwendeten Lösemitteln auf. Die Lösemittel mußten im Ölpumpenvakuum (1 mbar) entfernen werden.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2212 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.51-7.43, 7.19-7.11$ (2 m; tert. arom. Hs der Benzole), $7.06-6.96$ (m; 4 tert. arom. Hs), $4.25-4.09, 4.07-3.93$ (2 m; sec. Hs der $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken), 2.61 (m; 4 sec. Hs der CH_2 -Gruppen am Benzol), $1.69-1.56, 1.42-1.22$ (m; CH_2 -Gruppen der Kette), 0.89 (t; $J \approx 7 \text{ Hz}$; 4 CH_3 -Gruppen). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 148.46$ (s; quart. arom. COR an den Benzolen), 143.26 (s; 4 quart. arom. C), $131.39, 128.41$ (2 d; 16 tert. arom. Cs), $120.61, 119.12$ (s; quart. arom. Cs, $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$), 115.40 (d; 4 tert. arom. Cs), $92.44, 87.85$ (2 s; $\text{C}\equiv\text{C}$), $69.59, 68.47$ (2 t; CH_2 -Brücken), $35.85, 31.42, 30.87, 22.48$ (4 t; CH_2 -Gruppen), 13.98 (q; CH_3 -Gruppen). — MS: m/z (%) = 1041 (9; M^+) gemessen wie berechnet für $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{O}_6$.

2,3,13,14-Tetrakis-(4-hexylsulfanyl-phenylethynyl)-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa-dibenzo[b,k]cyclooctadecene (111, $C_{76}H_{88}O_6S_4$, 1225.8 g/mol)

Ansatz: 1.5 mmol (1.01 g) 2,3,13,14-Tetrabromo-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-5,8,11,16,19,22-hexaoxa-dibenzo[b,k]cyclooctadecene, 12 mmol (2.62 g) Ethinyl-4-hexylsulfanyl-benzol, 200 ml Triethylamin — 2 d.

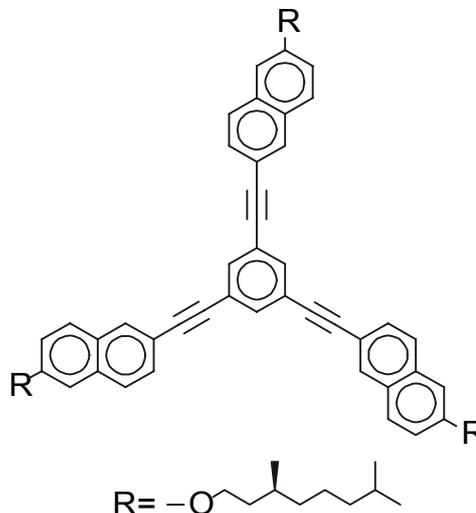
Reinigung: Zweimal aus Hexan/EE umkristallisiert.
Viermal aus Hexan/ $CHCl_3$ umkristallisiert.
Umkristallisiert aus Hexan/ $CHCl_3$, degeriert mit Hexan.

Ausbeute: 0.16 mmol (200 mg, 11%), gelbe Kristalle, Schmp. 140.5 °C.
Die Kristalle quellen mit den verwendeten Lösemitteln auf und bilden ein schwammartiges Gebilde. Die Lösemittel konnten erst im Ölpumpenvakuum (1 mbar) entfernen werden.

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2210\text{ cm}^{-1}$. — **1H -NMR:** $\delta = 7.48\text{-}7.40, 7.29\text{-}7.21$ (2 m; tert. arom. Hs der Benzole), $7.06\text{-}6.95$ (m; 4 tert. arom. Hs), $4.24\text{-}4.09, 4.05\text{-}3.95$ (2 m; sec. Hs der $-CH_2CH_2-$ Brücken), 2.94 (m; $J \approx 8\text{ Hz}$; 4 S- CH_2 -Gruppen), $1.81\text{-}1.62, 1.50\text{-}1.38, 1.36\text{-}1.26$ (3 m; CH_2 -Gruppen der Kette), 0.89 (t; $J \approx 7\text{ Hz}$; 4 CH_3 -Gruppen). — **^{13}C -NMR:** $\delta = 148.54$ (s; quart. arom. COR an den Benzolen), 138.05 (s; 4 quart. arom. C-S), $131.68, 127.66$ (2 d; 16 tert. arom. Cs), $120.15, 118.86$ (s; quart. arom. Cs, $\underline{C-C\equiv C-C}$), 115.21 (d; 4 tert. arom. Cs), $92.05, 88.68$ (2 s; $C\equiv C$), $69.53, 68.38$ (2 t; CH_2 -Brücken), $32.89, 31.29, 28.86, 28.49, 22.48$ (5 t; CH_2 -Gruppen), 13.97 (q; CH_3 -Gruppen). — **MS:** m/z (%) = 1225 (1; M^+) gemessen wie berechnet für $C_{76}H_{88}O_6S_4$.

5.3.7. Ein radial-symmetrisches Triin

(S,S,S)-1,3,5-Tris-[6-(3,7-dimethyl-octyloxy)-2-naphthylethynyl]-benzol
(112, C₇₂H₈₄O₃, 997.5 g/mol)



Ansatz: 4 mmol (1.26 g) 1,3,5-Tribrom-benzol,
24 mmol (7.4 g) (S)-2-(3,7-Dimethyl-octyloxy)-6-ethynyl-naphthalin,
200 ml Triethylamin — 4 d.

Reinigung: Dreimal aus Ethanol/ CHCl₃ umkristallisiert.
FSC (300 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 22:1.
Umkristallisiert aus Ethanol/ CHCl₃.
FSC (200 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 20:1.
HPLC, Elutionsmittel PE/EE 20:1.

Ausbeute: 0.4 mmol (400 mg, 10%), Schmp. 72.1 °C.

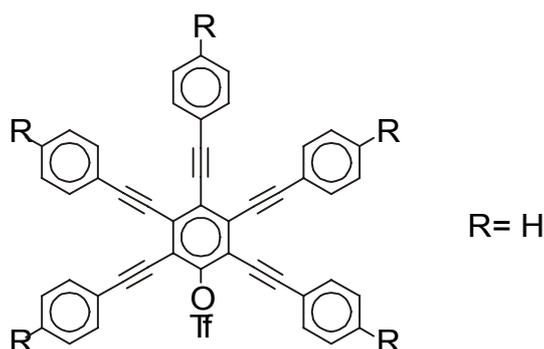
IR (CCl₄): $\tilde{\nu}_{C\equiv C} = 2209 \text{ cm}^{-1}$. — **¹H-NMR**: $\delta = 8.0$ (s; Naphthyl-H), 7.44, 7.71 (2 d; J \approx je 9 Hz; Naphthyl-Hs), 7.55 (dd; zusammenfallend mit J \approx 9 Hz u. 1.5 Hz; Naphthyl-H), 7.18 (dd; J \approx 9 Hz u. 3 Hz; Naphthyl-H), 7.13 (s; 3 Benzol Hs), 4.18-4.07 (m; O-CH₂), 1.96-1.85, 1.82-1.49, 1.46-1.13 (3 m, sekundäre und tertiäre Hs der Kette), 0.99, 0.88 (2 d, im Verhältnis 1:2, J \approx je 6.5 Hz; ein CH₃ am chiralen Zentrum, zwei CH₃ der Kette). — **¹³C-NMR**: $\delta = 157.95$ (s; arom. C-O), 134.31 (s; quart. arom. C), 133.79, 131.51, 129.30 (3 d; tert. arom. Cs), 128.84 (d; tert. arom. C-H des Benzols), 128.32 (s; quart. arom. Cs des Benzols); 126.82 (s; quart. arom. Cs), 119.79 (s; quart. arom. Cs), 117.50 (s; quart. arom. C-C \equiv), 91.16, 87.60 (2 s; C \equiv C), 66.36 (t; O-CH₂-), 39.21, 37.27, 36.09, 29.86, 27.86, 24.66, 22.70, 22.60, 19.65 (3 t; 2 d; 3 q; Kette). — **MS**: m/z (%) = 996 (12; M⁺).

5.3.8. Versuche zur Darstellung von Trifluormethansulfonsäureester radialer Pentaine als Vorstufen für gemischt substituierte radiale Hexaine

Das entsprechende Pentain wurde mit Natriumcarbonat in Pyridin und Dichlormethan vorgelegt. Bei 0 °C wurde langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft und nach 1 h bei 20 °C über 2 d weitergerührt.

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen und mit EE extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser, 10%iger Salzsäure, dreimal mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum verdampft.

Trifluormethansulfonsäure-pentakis-phenylethinyl-phenyl-ester (129, C₄₇H₂₆F₃O₃S, 727.8 g/mol)

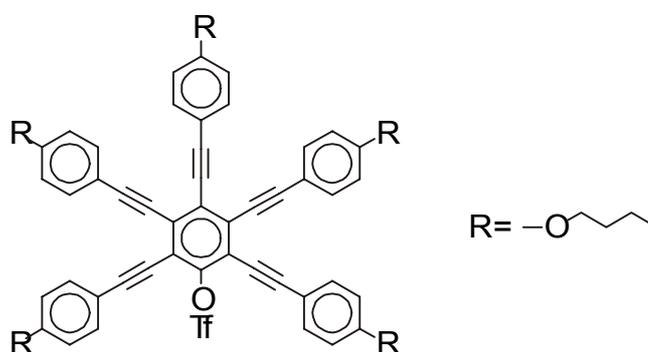


Ansatz: 1 mmol 2,3,4,5,6-Pentakis-1-phenylethinyl-phenol,
1.25 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid,
0.75 mmol Natriumcarbonat,
0.5 ml Pyridin und 6.4 ml Dichlormethan.

Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl₃/PE.
Umkristallisiert aus EE/Hexan.
Umkristallisiert aus CHCl₃/EtOH.

Ausbeute: 0%

Trifluormethansulfonsäure-pentakis-(4-butyloxy-phenylethynyl)-phenyl-ester
(130, C₆₇H₆₅F₃O₈S, 1087.2)



1. Ansatz: 1.0 mmol 2,3,4,5,6-Pentakis-1-(4-butyloxy-phenylethynyl)-phenol,
1.5 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid,
0.8 mmol Natriumcarbonat,
0.5 ml Pyridin und 6.4 ml Dichlormethan.

Reinigung: FSC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 4:1.
Umkristallisiert aus PE/MTB 4:1

Ausbeute: 0%, 64% Edukt isoliert.

2. Ansatz: 1.0 mmol 2,3,4,5,6-Pentakis-1-(4-butyloxy-phenylethynyl)-phenol,
1.5 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid und
0.5 ml Pyridin.

Reinigung: FSC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 4:1.
Umkristallisiert aus PE/MTB 4:1

Ausbeute: 0%, 80% Edukt isoliert.

3. Ansatz: 1.0 mmol 2,3,4,5,6-Pentakis-1-(4-butyloxy-phenylethynyl)-phenol,
1.5 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid,
6.0 mmol 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin in
Dichlormethan.

Reinigung: FSC (100 ml Kieselgel), Elutionsmittel PE/EE 4:1.
Umkristallisiert aus PE/MTB 4:1

Ausbeute: 0%

6. Literaturverzeichnis

- [1] R. Virchow, *Virchows Archiv*, **1854**, 6, 571; C. Mettenheimer, *Corr.-Blatt d. Vereins f. gem. Arbeit z. Förd. d. Wissensch. Heilkunde*, **1857**, 24, 331.
- [2] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9, 421,
- [3] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, 4, 462.
- [4] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211.
- [5] I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **1938**, 6, 873; L. Onsager, *Annals N. Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 627; *Chem. Abstr.*, **1949**, 43, 7292; A. Isihara, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 1142; L. K. Runnels und C. Colvin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1971**, 12, 299.
- [6] J. D. Brooks und G. H. Taylor, *Nature (London)*, **1965**, 206, 697; S. Otami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 63, 249; E. Zimmer, *Adv. Liq. Cryst.*, **1982**, 5, 157.
- [7] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva und K. A. Suresh, *Pramana*, **1977**, 9, 471; *Chem. Abstr.*, **1977**, 88, 30566y.
- [8] Molekülgeometrien von Flüssigkristallklassen. calamitisch: loc. cit. [1-3] H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1973**, 21, 1; H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 1; calamitische Amphiphile: A.-M. Giroud-Godquin und P. M. Maitlis, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 370; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 375; diskotisch (aromatisch): loc. cit. [7]; S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar und G. Venkatesch, *J. Phys.*, **1979**, 40, C3-120.; diskotisch (alicyclisch): loc. cit. [39]; diskotisch (makrocyclisch): J.-M. Lehn, J. Malthête und A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1985, 1794; C. Mertesdorf und H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 1757; sanidisch: L. Y. Yu, A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 131; M. Ebert, O. Herrmann-Schönherr und J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1988**, 9, 445; konisch/pyramidal: H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz und J. Billard, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 40a, 149; phasmidal: loc. cit. [56]. H. J. Backer und S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **1937**, 56, 1161; epitaxygenal: S. Novez und J. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1398.
- [9] R. Eidenschink, *Chem. Unserer Zeit*, **1984**, 18, 168; s. auch [137c].
- [10] D. Demus und H. Zschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Vol. I u. II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1974** bzw. **1984**.; D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 75.
- [11] G. W. Gray und J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*, Leonard-Hill, Glasgow – London, **1984**; D. Demus, S. Diele, S. Grande und H. Sackmann, *Adv. Liq. Cryst.*, **1983**, 6, 1; A. J. Leadbetter, *Critical Reports on Applied Chemistry*, Vol. 22 „Thermotropic Liquid Crystals“, John Wiley & Sons, New York - London - Sydney – Toronto, **1987**; J. J. Benattar, F. Moussa und M. Lambert, *J. Chim. Phys.*, **1983**, 80, 99.

-
- [12] H. D. Koswig, *Flüssige Kristalle*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [13] P. W. Atkins, *Physikal Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, **1990**; T. Cesarz, S. Klosowicz, J. Zielinski und J. Zimija, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 207, 307.
- [14] G. Friedel, *Ann. Phys.*, **1922**, 18, 273.
- [15] H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 860.
- [16] B. W. van der Meer, G. Vertogen, A. J. Dekker und J. G. J. Ypma, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65, 3935.
- [17] W. J. A. Goossens, *J. Phys.*, **1979**, 40, C3-158.
- [18] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Scurow und L. Appel, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44a, 1127; T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto und J. Watanabe, *Cellulose, Structural and Functional Aspects*, John Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto, **1989**, 391; A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring und J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 805; P. Styring, J. D. Vuijk, I. Nishiyama, A. J. Slaney und J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 399; I. Dierking, F. Giehlmann, P. Zugenmaier, W. Kuczynski, S. T. Lagerwall und B. Stebler, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 435; C. Loubser, P. L. Wessels, P. Styring und J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 71.
- [19] I. Dierking, F. Giehlmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zschke und W. Kuczynski, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49, 1081.
- [20] G. W. Gray und J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures*, Leonard-Hil, Glasgow – London, **1984**; Y. Galerne und L. Liebert, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64, 906; R. Shashidhar in *Phase Transitions in Liquid Crystals* (Ed.: S. Martellucci und A. N. Chester), Plenum Press, New York, **1992**, 215; E. Alami, H. Levy, R. Zana, P. Weber und A. Skoulios, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 201.
- [21] W. Kuczynski und H. Stegemeyer, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 553; P. E. Cladis und H. R. Brand, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 1327.
- [22] P. Ekwall, *Colloid Polym. Sci.*, **1989**, 267, 607; N. Boden, G. R. Hedwig, M. C. Holmes, K. W. Jolley und D. Parker, *Liq. Cryst.*, **1992**, 11, 311.
- [23] J. C. Blackburn und P. K. Kilpatrick, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 149, 450.
- [24] P. Kékicheff, C. Grabielle-Madlmont und M. Ollivon, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 131, 112; P. Kékicheff, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 131, 133.
- [25] K. A. Murthy und E. W. Kaler, *Colloid Polym. Sci.*, **1989**, 267, 330; S. Fuller, J. Hopwood, A. Rahman, N. Shinde, G. J. Tiddy, G. S. Attard, O. Howell und S. Sproston, *Colloid Polym. Sci.*, **1989**, 267, 521; K. Ikeda, M. Yasuda, M. Ishikawa, K. Esumi, K. Meguro, W. Binana-Limbele und R. Zana, *Colloid Polym. Sci.*, **1989**, 267, 825; K.

-
- Fontell, A. Khan, B. Lindström, D. Maciejewska und S. Puang-Ngern, *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, 269, 727.
- [26] J. Charvolin und J. F. Sadoc, *Physica A*, **1991**, 176, 138.
- [27] A. S. C. Lawrence, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1967**, 7, 1; K. Larsson, *Z. Phys. Chem.*, **1967**, 56, 173.
- [28] K. Kratzat und H. Finkelmann, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 691.
- [29] H. Ringsdorf, B. Schlarb und J. Venzmer, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 117; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 113.
- [30] J. C. Blackburn und P. K. Kilpatrick, *J. Colloid. Interfaces Sci.*, **1992**, 149, 450, D. W. Bruce, D. A. Dumnur, P. M. Maitlis, J. M. Watkins und G. J. T. Tiddy, *Liq Cryst.*, **1992**, 11, 127.
- [31] D. M. Small, *J. Colloid Interface Sci.*, **1977**, 58, 581; s. Ref. [137b], dort Kap. 6 und Ref. [137c], Kap. 12.
- [32] S. Backlund, B. Bergenstahl, O. Molander und T. Wärnheim, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 131, 393 und darin zitierte Arbeiten.
- [33] J. D. Bernal und I. Fankuchen, *Nature*, **1937**, 139, 923.
- [34] E. T. Samulski und D. B. Dupré, *J. Chim. Phys.*, **1983**, 80, 25.
- [35] C. Robinson und J. C. Ward, *Nature (London)*, **1957**, 180, 1183.
- [36] F. Livolant, *J. Phys.*, **1986**, 47, 1605.
- [37] C. Viney und A. H. Windle, *Liq. Cryst.*, **1986**, 1, 379.
- [38] K. Radley und A. Saupe, *Mol. Phys.*, **1978**, 35, 1405; F. Livolant, A.-M. Levelut, J. Doucet und J. P. Benoit, *Nature (London) Lett.*, **1989**, 339, 724; V. I. Salyanov, A. T. Dembo und Y. M. Yevdokimov, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 229; Y. M. Yevdokimov, S. G. Skuridin und G. B. Lortkipanidze, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 1.
- [39] B. Kohne und K. Praefcke, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 70; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 82.
- [40] I. Tabushi, K. Yamamura und Y. Okada, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 2502. I. Tabushi, K. Yamamura und Y. Okada, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 2502; M. D. Collard und C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8577; H. Fischer und F. E. Karasz, *Liq. Cryst.*, **1993**, 15, 513.
- [41] B. Kohne und K. Praefcke, *Chem.-Ztg.*, **1985**, 109, 121.
- [42] G. A. Jeffrey und L. M. Wingert, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 172; G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 168.

-
- [43] B. Kohne und K. Praefcke, *Chimia*, **1987**, *41*, 196.
- [44] D. M. Kok, H. Wynberg und W. H. de Jeu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, *129*, 53.
- [45] D. Guillon, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon und P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, *100*, 275.
- [46] K. Praefcke, D. Singer und B. Gündogan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, *223*, 181.
- [47] K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, K. Gutbier und M. Langner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 118.
- [48] K. Praefcke, B. Bilgin, N. Usolt'sewa, B. Heinrich und D. Guillon, *J. Mater.Chem.*, **1995**, *5*, 2257.
- [49] H. Fischer und F. E. Karasz, *Liq. Cryst.*, **1993**, *15*, 513; D. M. Collard und C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8577.
- [50] J. Billard, J. C. Dubois, C. Vaucher und A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, *66*, 115; C. Corfagna, A. Roviello und A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, *122*, 151; C. Corfagna, P. Lanelli, A. Raviello und A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, **1987**, *2*, 661.
- [51] C. Destrade, H. T. Nguyen, H. Gasparoux, J. Malthête und A.-M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, *71*, 111.
- [52] B. Kohne, W. Poules und K. Praefcke, *Chem.-Ztg.*, **1984**, *108*, 113; E. F. Gramsbergen, H. J. Hoving, W. H. de Jeu, K. Praefcke und B. Kohne, *Liq. Cryst.*, **1986**, *1*, 397.
- [53] B. Kohne, K. Praefcke und W. Stephan, *Chimia*, **1986**, *40*, 14.
- [54] R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, R. G. Weiss und G. Demailly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1985**, *1*, 183; N. L. Morris, R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, A. W. Dalziel, P. M. Reuss und R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2177; V. Vill und J. Thiem, *Liq. Cryst.*, **1991**, *9*, 451.
- [55] H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz und J. Billard, *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40a*, 149.
- [56] J. Malthête, A.-M. Levelut und H. T. Nguyen, *J. Phys., Lett.*, **1985**, *46*, L-875.
- [57] J. Malthête, J. Jacques, H. T. Nguyen und C. Destrade, *Nature (London)*, **1982**, *298*, 46; A.-M. Levelut, P. Oswald, A. Ghanem und J. Malthête, *J. Phys.*, **1984**, *45*, 745; s. auch [54] und [137d].
- [58] H. Bock und W. Helfrich, *Liq. Cryst.*, **1992**, *12*, 697.
- [59] K. Ohta, H. Muraki, A. Tagai, K. -L. Hatada, H. Ema, I. Yamamoto und K. Matuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, *140*, 131; H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, h. Terauchi, K. Ohta und I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, *163*, 211.

-
- [60] A. C. Ribeiro, A. F. Martins und A. M. Giroud-Godquin, *Mol Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1988**, 5, 133.
- [61] G. Vertogen und W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, **1988**.
- [62] S. Diele, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1326.
- [63] B. Ziemnicka, A. de Vries, J. W. Doane und S. L. Arora, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 132, 289.
- [64] G. M. Bennett und B. Johnes, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 420; C. Weygand und R. Gabler, *Z. Phys. Chem.*, **1940**, B46, 270.
- [65] C. S. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, 42, 1.
- [66] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog und D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1988**, 3, 1047.
- [67] A. Kolbe, G. Pelzl und W. Weissflog, *Adv. Mol. Relax. Interact. Proc.*, **1982**, 24, 251.
- [68] K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne und W. Stephan, *J. Carbohydr. Chem.*, **1991**, 10, 539.
- [69] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 168; J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn und B. Pfannenmüller, *Liq. Cryst.*, **1988**, 3, 1569; K. Praefcke, B. Kohne, S. Diele, G. Pelzel und A. Kjaer, *Liq. Cryst.*, **1992**, 11,1.
- [70] J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 110, 205; J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn und B. Pfannenmüller, *Liq. Cryst.*, **1988**, 3, 1569; H. A. van Doren, R. van der Geest, R. M. Kellogg und H. Wynberg, *Carbohydr. Res.*, **1989**, 194, 71; H. A. van Doren, R. van der Geest, C. F. de Ruijter, R. M. Kellogg und H. Wynberg, *Liq. Cryst.*, **1990**, 8, 109; C. Tschierske, A. Lunow und H. Zschke, *Liq. Cryst.*, **1990**, 8, 885; R. Mietschen, J. Holz, H. Prade und A. Liptak, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 3061; K. Praefcke, D. Blunk und J. Hempel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 243, 323.
- [71] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 168; G. A. Jeffrey und L. M. Wingert, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 179.
- [72] K. Praefcke, D. Blunk, und J. Hempel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 243, 323; G. A. Jeffrey L. M. Wingert, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 179; K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert und J. Hempel, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 1084.
- [73] B. Kohne, K. Praefcke, T. Derz, H. Hoffmann und B. Schwandner, *Chimia*, **1986**, 40, 171.
- [74] M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, A.-M. Giroud-Godquin und C. Marchon, *J. Phys.*, **1992**, II 2, 2197.
- [75] N. Usolt'sewa, K. Praefcke, D. Singer und B. Gündogan, *Liq. Cryst.*, **1994**, 16, 617.

-
- [76] K. Praefcke, D. Singer und B. Kohne, *Liq. Cryst.*, **1993**, *13*, 445.
- [77] M. Langner, Dissertation, Neue radiale Multiin-Mesogene durch Kernvariation und Chirallisierung, *Verlag Dr. Köster*, **1996**.
- [78] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff und R. Wüstenfeld, *Adv. Mater.*, **1990**, *2*, 141.
- [79] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann und J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **1991**, *10*, 147.
- [80] M. Ebert, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt **1990**.
- [81] W. Kranig, C. Boeffel, H. W. Spiess, O. Karthaus, H. Ringsdorf und R. Wüstenfeld, *Liq. Cryst.*, **1990**, *8*, 375.
- [82] D. Singer, A. Liebmann, K. Praefcke und J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **1993**, *13*, 785.
- [83] N. Boden, R. J. Bushby, L. Ferris, C. Hardy und F. Sixl, *Liq. Cryst.*, **1992**, *12*, 913.
- [84] H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert und J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **1991**, *10*, 161.
- [85] D. Singer, Dissertation, Neue Makrodiskotische Flüssigkristalle – mesomorphe Aggregationsformen und ihre Beeinflussung, *Verlag Dr. Köster*, **1994**.
- [86] P. Davidson, A.-M. Levelut, H. Strzelecka und V. Gionis, *J. Phys. Lett.*, **1983**, *44*, L-823.
- [87] K. Praefcke, B. Kohne und D. Singer, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 200, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 177.
- [88] M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne und K. Praefcke, *Liq. Cryst.*, **1989**, *4*, 53.
- [89] J. Malthête, C. Destrade, N. H. Tinh und J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1981**, *64*, 233; I. Cho und Y. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, *154*, 9.
- [90] K. Praefcke, D. Singer und A. Eckert, *Liq. Cryst.*, **1994**, *16*, 53.
- [91] B. Sabaschus, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [92] C. Destrade, N. H. Tinh, J. Malthête und J. Jacques, *Phys. Lett.*, **1980**, *74A*, 189.
- [93] D. Krüerke, H.-S. Kitzerow und G. Heppke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 1371.
- [94] M. Langner, K. Praefcke, D. Krüerke und G. Heppke, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 693.

-
- [95] Guido Pahl, Diplomarbeit, Cholesterische Mesophasen neuer chiraler Diskoten, Technische Universität Berlin, **1994**.
- [96] F. Grandjean und C. R. *Acad. Sci.*, **1921**, 172, 71; R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, **1968**, 91, 20.
- [97] G. Heppke und F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.*, **1977**, 32a, 899; Heppke und F. Oestreicher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1978**, 41, 245; G. Solladié und R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 335; *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 348.
- [98] P. Gerber, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35a, 619.
- [99] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese und K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 270; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 268.
- [100] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl und S. Diele, *Liq. Cryst.*, **1990**, 7, 589.
- [101] D. Janietz, K. Praefcke und D. Singer, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 247.
- [102] K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen und D. Singer, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 233.
- [103] K. Praefcke und B. Kohne, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [104] Dirk Singer, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1989**.
- [105] M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne und K. Praefcke, *Liq. Cryst.*, **1989**, 4, 53.
- [106] C. J. Booth, D. Krüerke und G. Heppke, *J. Mat. Chem.*, **1996**, 6, 927.
- [107] a) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **1995**, 6, 843.
b) G. W. Gray, D.C. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, 34, 211.
- [108] a) M. Hird, G. W. Gray und K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 206, 187.
b) G. W. Gray, M. Hird und K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 204, 91.
c) W. Gray, M. Hird und K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 195, 221.
d) M. Hird., K. J. Toyne und George W. Gray, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 741.
e) M. Hird., K. J. Toyne, G. W. Gray, S. E. Day und D. G. McDonnell, *Liq. Cryst.*, **1993**, 15, 123.
f) M. Hird., K. J. Toyne und G. W. Gray, Damien G. McDonnell und I. C. Sage, *Liq. Cryst.*, **1995**, 18, 1.
- [109] A. Jutand und A. Mosleh, *Organometallics*, **1995**, 14, 1810.
- [110] O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1.

-
- [111] R. Bresslow, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 863.
- [112] Review: P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis*, **1982**, 85.
- [113] G. F. Hennion und J. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 424.
- [114] G. Langli, Lise-Lotte Gunderson und F. Riese, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5625.
- [115] K. Ritter, *Synthesis*, **1993**, 735.
- [116] a) W. J. Scott und J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3033.
b) C. Amatore, A. Jutand und A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9531.
c) V. Farina, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 73.
- [117] N. Miyaura und A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- [118] T. Kamikawa, Y. Uozumi und T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 3161.
- [119] T. R. Kelly und F. Lang, *J. Org. Chem.*, **1996**, 4623.
- [120] J. W. Tilley und S. Zawoiski, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 386.
- [121] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis*, **1982**, 85.
- [122] M. Tamura und J. Kochi, *Synthesis*, **1971**, 303.
- [123] P. L. Castle und D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 6013.
- [124] E. Poetsch, *Kontakte*, **1988**, 2, 15.
- [125] J. K. Stille, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 504; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508.
- [126] W. J. Scott, M. R. Pena, K. Swärd, S. J. Stoessel und J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2302.
- [127] K. Sonogashira, Y. Tohda und N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 50, 4467.
- [128] T. N. Michell, *Synthesis*, **1992**, 803.
- [129] E. Negishi, H. Matsushita und N. Okukado, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 2715.
- [130] A. M. Echavarren und J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, **1987**, 109, 5478.
- [131] G. P. Roth und C. E. Fuller, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3493.
- [132] P. Prinz, A. Lansky, T. Haumann, R. Boese, M. Noltemeyer, B. Knieriem und A. de Meijere, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1343; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1289.
- [133] E. Riguet, M. Alami und G. Cahiez, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 25, 4397.

-
- [134] T. Kamikawa und T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7087.
- [135] C. Eickmeier, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim und K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2194; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2103.
- [136] a) I. Tabushi, K. Yamamura, Y. Okada, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 2269.
b) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, *Wiley-VCH*, Weinheim, **1998**, Vol. 2B, dort Kap. 2.5.
- [137] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, *Teubner-Verlag*, Stuttgart, **1992**.
b) G. W. Gray und P. A. Windsor (Hrsg.), *Liquid Crystals & Plastic Crystals Vol. I*, John Wiley & Sons, New York – London – Sydney – Toronto, **1974**, dort Kap. 7;
c) H. Keller und R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim – Basel, **1980**.
d) A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh und J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 603.

Teilergebnisse dieser Arbeit waren Gegenstand folgender Posterpräsentation:

24. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 7. April 1995, K. Praefcke, D. Blunk, A. Eckert, G. Legler, M. Langner und G. Pahl, Poster 46, „Neuartige Kohlenhydrat- und Chirale Radiale Multiin-Flüssigkristalle“.

Posterpräsentation „Chemie in Berlin und Potsdam“, Berlin, 6. Dezember 1995, G. Pahl, M. Langner und K. Praefcke, Poster, „Neue diskotische cholesterische Pentain-Nematogene“.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Guido Pahl
Geburtsdatum, Ort: 20.8.1969, Winterthur / Zürich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Adresse: Am Gemeindepark 42, 12249 Berlin

Ausbildung / Beschäftigungsverhältnisse:

Schulbildung: 1976 - 1980 Rüdesheimer Grundschule, Berlin
1980 - 1982 Erpel- Grundschule, Berlin
1982 - 1989 Max-Beckmann Oberschule, Berlin
24.5.1989 Abitur

Universität: 1989 - 1994 Studium an der Technische Universität Berlin im Fachbereich Chemie
20.12.1994 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Technische Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke.
Januar 1995 Beginn der Arbeiten zur Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke, Technische Universität Berlin.

Beschäftigungsverhältnisse: 1993 - 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der TU-Berlin SFB 335 „Anisotrope Fluide“.
1989 - 1990 Mitarbeiter der Fa. Spektro X-Ray Instruments
seit 1995 Geschäftsführer der Fa. Frequentia GmbH
2002 Mitarbeiter der Standortleitung bei der Firma Bombardier Transportation.
seit 2002 Geschäftsführer und Gründer der Frequentia Kapital-Management GmbH & Co. KG

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin mit finanzieller Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335 „Anisotrope Fluide“) durchgeführt.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich;
besondere Erwähnung verdienen

meine Eltern Elfriede und Ingo Pahl und meine Großmutter Irma Pahl,
die mir durch die beständige und wohlwollende Unterstützung das Studium ermöglicht haben,

Herrn Prof. Dr. Günter Scherowsky
für seine selbstlose Unterstützung und dass er sich als Berichtler bereit gefunden hat,

Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun,
für Ihre Bereitschaft als Berichtlerin tätig zu sein,

Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann,
der den Vorsitz des Promotionsverfahrens übernommen hat,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Starnick,
für die Hilfestellung bei der Durchführung des Promotionsverfahrens,

*Herrn Dr. rer. nat. Daniel Krüercke, Herrn Dr. rer. nat. Mario Müller
und Herrn Dr. rer. nat. Hans Sawade aus dem AK Prof. Dr. G. Heppke*
für die fachlichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit, die bei den gegebenen
Umständen nicht immer einfach war,

Herrn Dr. rer. nat. Michael Langner
für die vielen interessanten Ratschläge und die gute Zusammenarbeit,

Herrn Andreas Eckert
für die tatkräftige Unterstützung in allen Belangen des Labors,

und

meinen Freunden

*Herrn Dr. rer. nat. Ralph Börner, Herrn Dr. rer. nat. Marco Sielaff, Herrn Dipl. Chem.
Sebastian Schemmel, Herrn Dipl. Chem. Jens Kaufmann, Frau Dr. rer. nat. Nadja Hermsdorf*
für Ihre Unterstützung und Ihren Beistand.

Das Salzkorn ist klein, aber man spürt es in der Suppe.
Sprichwort aus Spanien