

Einfluss von polaren Substituenten und Segregationseffekten auf die mesomorphen Eigenschaften neuer bent-core Moleküle

Dissertation

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

vorgelegt der

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

von Herrn Dipl.-Chem. Gert Dantlgraber
geb. am 24.04.1972 in Bad Homburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. G. Pelzl
3. Prof. Dr. W. Weigand

Halle (Saale), 31.01.2003

urn:nbn:de:gbv:3-000004738

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004738>]

Herrn Prof. Dr. C. Tschierske danke ich für die Möglichkeit, dieses aktuelle und interessante Thema bearbeiten zu können, für die stets gewährte Unterstützung und zahlreiche anregende Diskussionen.

Für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Elektrooptik und viele hilfreiche Diskussionen bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. G. Pelzl und Dipl.-Phys. A. Eremin (Institut für Physikalische Chemie).

Herrn Prof. Dr. H. Kresse und Mitarbeitern am Institut für Physikalische Chemie gilt mein Dank für detaillierte dielektrische Untersuchungen sowie die Erläuterung der Methode und der Ergebnisse.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Diele und Frau Dr. Baumeister am Institut für Physikalische Chemie für die Durchführung zahlreicher Röntgenbeugungsuntersuchungen und die Diskussion der Ergebnisse aussprechen.

Bei Herrn Dr. Hauser möchte ich mich für die gute Kooperation auf dem Gebiet rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen bedanken.

Für die Anfertigung zahlreicher NMR- und Massespektren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilung der Fachbereiche Organische und Anorganische Chemie.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Takezoe und seinen Mitarbeitern am Tokyo Institute of Technology möchte ich für elektrooptische Untersuchungen an einigen Substanzen bedanken.

Für die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. N. A. Clark und seinen Mitarbeitern am Institute of Physics der Universität von Colorado, Boulder.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima.

Abkürzungsverzeichnis

<i>a,c</i>	Gitterparameter
abs.	absolut
AF	antiferroelektrischer Zustand
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Ar	Aryl-
a. u.	willkürliche Einheiten
ber.	berechnet
br.	breit
col	kolumnar
col _r	rechtwinklig kolumnar
CMC	N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-p-toluolsulfonat
cr	kristallin
DMAP	4-(N,N-Dimethyl)aminopyridin
DSC	differential scanning calorimetry
<i>d</i>	d-Wert (Schichtdicke)
Et ₂ O	Diethylether
MeOH	Methanol
<i>f</i>	Frequenz
FE	ferroelektrischer Zustand
Fp.	Schmelzpunkt
gef.	gefunden
Glyme	Ethylenglycoldimethylether
is	isotrop
ITO	Indium-Zinnoxid
Kp.	Siedepunkt
<i>L</i>	Moleküllänge
M	nicht klassifizierbare Mesophase
N	nematische Phase
P _s	spontane Polarisierung
RF	Rückfluss
r _K	Kovalenzradius
SmA	smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmCP _A	polar geordnete SmC-Phase mit antiferroelektrischer Korrelation benachbarter Schichten
SmCP _F	polar geordnete SmC-Phase mit ferroelektrischer Korrelation benachbarter Schichten
THF	Tetrahydrofuran
Tr.	Tropfen
<i>V_{pp}</i>	Spannung von Peak zu Peak

1 Einleitung und Motivation.....	1
1.1 Bent-core Mesogene.....	1
1.2 Zielstellung.....	5
2 Bent-core Mesogene mit polaren Substituenten an einer Biphenylzentraleinheit	7
2.1 Einführung von Fluorsubstituenten in die gewinkelte Biphenylzentraleinheit.....	7
2.1.1 Grundlegende Betrachtungen.....	7
2.1.2 Synthese.....	8
2.2 Mesomorphe Eigenschaften der Biphenylderivate mit einem Fluorsubstituenten.....	10
2.3 Mesomorphe Eigenschaften der Biphenylderivate mit mehreren Fluoratomen.....	13
2.4 Elektrooptische Eigenschaften.....	18
2.4.1 Grundlagen.....	18
2.4.2 Untersuchung gebogener Mesogene mit fluorierter Biphenylzentraleinheit.....	19
2.5 Dielektrische Untersuchungen an Verbindungen mit einer SmCP _A -Phase.....	24
3 Bent-core Moleküle mit polaren Gruppen in m-Terphenylsegmenten	25
3.1 Mesogene mit einfach fluorierter m-Terphenylzentraleinheit.....	25
3.1.1 Motivation.....	25
3.1.2 Synthese.....	25
3.1.3 Mesomorphe Eigenschaften.....	25
3.2 Mesogene mit einer mehrfach substituierten m-Terphenylzentraleinheit.....	28
3.2.1 Synthese.....	28
3.2.2 Mesomorphe Eigenschaften.....	29
4 Variationen an der Peripherie der rigiden Einheiten	31
4.1 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten.....	31
4.1.1 Motivation.....	31
4.1.2 Synthese.....	31
4.1.3 Diskussion der mesomorphen und elektrooptischen Eigenschaften.....	32
4.2 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-2,3-difluorbenzoatsegmenten.....	36
4.2.1 Motivation.....	36
4.2.2 Synthese.....	36
4.2.3 Mesomorphe Eigenschaften.....	37
4.2.4 Elektrooptische Untersuchungen.....	38
4.3 m-Terphenyle mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten.....	40
4.4 3-Nitrobiphenylderivate.....	41
5 Siloxansubstituierte bent-core Moleküle.....	43
5.1 Grundlegende Betrachtungen.....	43
5.2 Bent-core Mesogene mit einer terminalen Oligosiloxaneinheit.....	43
5.2.1 Synthese.....	43
5.2.2 Mesomorphe Eigenschaften.....	45
5.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen.....	48
5.4 Oligosiloxanverbrückte Dimesogene.....	49
5.5 Elektrooptische Untersuchungen der bent-core Mesogene mit terminalen Oligosiloxaneinheiten und der Dimesogene.....	51
5.6 Variation der Spacer.....	55
5.7 Cyclische Oligosiloxane.....	57
5.8 Bent-core Mesogene mit einer Oligosiloxaneinheit und einer terminalen Semiperfluoralkylkette.....	59
6 Oligomesogene mit verzweigten Polysilan- und siloxansegmenten.....	61
6.1 Einleitende Betrachtungen.....	61
6.2 Mesomorphe Eigenschaften.....	61
6.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen.....	64
7 Zusammenfassung.....	66
8 Experimenteller Teil	71
8.1 Allgemeine Betrachtungen.....	71
8.2 Chemikalien.....	72
8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	73
8.3.1 Herstellung der fluorsubstituierten Benzolboronsäuren.....	73
8.3.2 Veretherung nach Williamson.....	73
8.3.3 SUZUKI-Kupplung.....	73

8.3.4 Etherspaltung	73
8.3.5 Veresterung nach der Carbodiimidmethode.....	74
8.3.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe.....	74
8.3.7 Hydrosilylierung.....	74
8.4 Synthese der Biphenyl-3,4'-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoate] 4 und Biphenyl-3,4'-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate] 5	75
8.4.1 Bisbenzoate mit monofluorierter Biphenylzentraleinheit	75
8.4.1.1 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4a	75
8.4.1.2 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4b	75
8.4.1.3 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4c	76
8.4.1.4 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4d.....	77
8.4.1.5 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4e	77
8.4.1.6 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5a	78
8.4.1.7 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5b	79
8.4.1.8 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5c	79
8.4.1.9 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5d.....	80
8.4.1.10 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5e	81
8.4.2 Bisbenzoate mit mehrfach fluorierter Biphenylzentraleinheit	81
8.4.2.1 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ab	81
8.4.2.2 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ad	82
8.4.2.3 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ae	83
8.4.2.4 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4cd	83
8.4.2.5 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ce	84
8.4.2.6 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4de.....	85
8.4.2.7 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4df	85
8.4.2.8 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4abd	86
8.4.2.9 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4abe	87
8.4.2.10 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ade	87
8.4.2.11 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4cde	88
8.4.2.12 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ab	89
8.4.2.13 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate] 5ad	89
8.4.2.14 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ae	90
8.4.2.15 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5cd	91
8.4.2.16 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ce	91
8.4.2.17 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5de.....	92
8.4.2.18 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5df	93
8.4.2.19 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5abd	93
8.4.2.20 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5abe	94
8.4.2.21 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ade	95
8.4.2.22 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5cde	95
8.4.2.23 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5bcg.....	96
8.4.2.24 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis-{4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-nonafluordecyl-1-oxy)benzoyloxy]}benzoat} 16bcg	97
8.5 m-Terphenyle	98
8.5.1 Bent-core Moleküle mit fluorierter m-Terphenylzentraleinheit.....	98
8.5.1.1 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21a.....	98
8.5.1.2 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21b.....	98
8.5.1.3 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21c.....	99
8.5.1.4 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22a.....	100
8.5.1.5 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22b.....	100
8.5.1.6 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22c.....	101
8.5.2 Moleküle mit mehrfach substituierter m-Terphenylzentraleinheit.....	102
8.5.2.1 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 27.....	102
8.5.2.2 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 29	103

8.6 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten	105
8.6.1 Biphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34H.....	105
8.6.2 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34a.....	105
8.6.3 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34b.....	106
8.6.4 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34c.....	107
8.6.5 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34d.....	107
8.6.6 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34e.....	108
8.7 Biphenylderivate mit peripheren 4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoatsegmenten.....	109
8.7.1 Biphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39H.....	109
8.7.2 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39a.....	109
8.7.3 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39b.....	110
8.7.4 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39c.....	111
8.7.5 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39d.....	111
8.7.6 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39e.....	112
8.8 m-Terphenylderivate mit peripheren 4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoatsegmenten.....	113
8.8.1 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 40H.....	113
8.8.2 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis-[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)- benzoat] 41a.....	113
8.8.3 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)- benzoat] 41b.....	114
8.9 Nitrosubstituierte Biphenylderivate.....	115
8.9.1 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 45.....	115
8.9.2 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 46.....	115
8.10 Oligosiloxane und deren Vorstufen mit terminalen Doppelbindungen	117
8.10.1 Bent-core Moleküle mit terminalen Oligosiloxansegmenten.....	117
8.10.1.1 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyl- oxybiphenyl 51	117
8.10.1.2 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyl- disiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 52	118
8.10.1.3 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-hepta- methyltrisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 53.....	118
8.10.1.4 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-hepta- methyltrisiloxan-3-yoxyl-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 54.....	119
8.10.2 Oligosiloxanverbrückte Dimesogene.....	120
8.10.2.1 1,5-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy- carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 55.....	120
8.10.2.2 1,7-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy- carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5,7,7-octamethyltetrasiloxan 56.....	120
8.10.2.3 1,15-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy- carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl- octasiloxan 57	121
8.10.3 Variation der Spacer	122
8.10.3.1 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2-propen-1-yloxy)benzoyloxy- biphenyl 58	122
8.10.3.2 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxy- biphenyl 59	122
8.10.3.3 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[3-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl- trisiloxan-1-yloxy)prop-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 60.....	123
8.10.3.4 1,5-Bis[3-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy- carbonyl}phenoxy)propyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 61	124
8.10.3.5 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl- trisiloxan-1-yloxy)pent-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 62	124
8.10.3.6 1,5-Bis[5-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy- carbonyl}phenoxy)pentyl]-1,1,3,3,5,5,5-hexamethyltrisiloxan 63	125
8.10.3.7 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(3,6-dioxanon-8-en-1-yloxy)- benzoyloxybiphenyl 64.....	126
8.10.3.8 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl- trisiloxan-3-yloxy)decyl-3,6-oxa-1-yloxy]benzoyloxy} biphenyl 65	126
8.10.4 Cyclische Oligosiloxane.....	127

8.10.4.1	1,3,5,7-Tetrakis[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy)-4-undecyl]tetramethylcyclotetrasiloxan 66	127
8.10.4.2	Octakis[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy)-4-undecyl]-(dimethylsiloxy)-pentacyclo[9.5.1.1 ^{3,9} .1 ^{5,15} .1 ^{7,13}]-octasiloxan 67	128
8.11	Bent-core Mesogene mit terminalen Perfluoralkylsegmenten und einer Oligosiloxaneinheit sowie deren Vorstufen	129
8.11.1	3-{4'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl 70	129
8.11.2	3-{4'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl 71	129
8.11.3	3-[4'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)pent-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 72	130
8.11.4	1,5-Bis[5-(4-{3-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyl-oxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy]pentyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 73	131
8.11.5	3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 74	131
8.11.6	3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 75	132
8.11.7	1,5-Bis[11-(4-{3-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyl-oxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy]undecyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 76	133
8.11.8	3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)undecyl-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 77	133
8.12	Oligomesogene mit verzweigten Polysiloxan- und silansegmenten	135
8.12.1	Tris[17-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy)-7-(dimethylsila)octadec-2-yloxy]methylsilan 78	135
8.12.2	Tetrakis-[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy)-4-(dimethylsila)pentadecyl]silan 79	136

9 Literaturverzeichnis

10 Anhang

1 Einleitung und Motivation

1.1 Bent-core Mesogene

Ob es moderne Flachbildschirme, Videobeamer oder Handydisplays sind: Flüssigkristalle sind heutzutage nicht nur in der Forschung von Interesse, sondern in vielen Bereichen allgegenwärtig, ohne die unser modernes Leben starken Einschränkungen unterliegen würde. Der Grundstein für diese imposante und bis vor einigen Jahren noch völlig verkannte Entwicklung wurde bereits im Jahre 1888 durch Beobachtungen des Botanikers REINITZER [1] über das Schmelzverhalten an Cholesterolderivaten gelegt. Die Tatsache, dass derartige Verbindungen scheinbar zwei Schmelzpunkte aufweisen, konnte nur durch die Annahme einer Zustandsform der Materie erklärt werden, die Eigenschaften des Kristalls, wie eine gewisse Positions- und Orientierungsfernordnung, mit der Fluidität einer isotropen Flüssigkeit verbindet. Schon früh wurde eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der molekularen Struktur erkannt und erfolgreich an der Aufstellung allgemeiner Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gearbeitet. Lange Zeit galt eine kalamitische (stäbchenförmige) Molekülform für thermotrope Flüssigkristalle als notwendig. Doch immer wieder wurden neue Konzepte, die von den klassischen Vorstellungen abwichen, aufgestellt. So präsentierte CHANDRASEKHAR et al. [2] 1977 erstmals Vertreter discotischer (scheibenförmiger) Mesogene. Bis heute wurden verschiedene Konzepte erfolgreich kombiniert und ausgeweitet, um die Eigenschaften der Mesogene zu gestalten [3-5].

Grosse Aufmerksamkeit erregte 1996 die Entdeckung von NIORI et al., dass gebogene Moleküle zur Ausbildung columnarer und insbesondere polarer smektischer Phasen in der Lage sind [6]. Zahlreiche Forschungsgruppen erkannten nun das Potential dieser Entdeckung [7]. Die Tatsache, dass VORLÄNDER bereits 1929 bei nichtlinearen Resorcin- und Isophthalsäurederivaten flüssigkristalline Eigenschaften beschrieb [8], war jedoch über Jahrzehnte hinweg in Vergessenheit geraten. Allerdings lagen die Phasenumwandlungstemperaturen dieser Verbindungen vergleichsweise hoch. MATSUNAGA konnte 1993 die Umwandlungstemperaturen in einer Reihe von 1,3-Phenyl-bis[4-(4-alkoxyphenylimino-methyl)benzoaten] deutlich absenken und fand smektische und nematische Phasen [9].

Die gewinkelte Molekülform erzwingt spezielle Anordnungen auf molekularer Ebene, die unter den klassischen kalamitischen Flüssigkristallen keinerlei Entsprechung haben. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser neuartigen Substanzklasse thermotroper Flüssigkristalle sind allerdings erst in geringem Umfang determiniert. Dennoch sind mittlerweile mindestens sieben Mesophasen bekannt, die ausschließlich von gebogenen Molekülen gebildet werden und deren Struktur bisher nur teilweise aufgeklärt werden konnte. Am häufigsten zu beobachten sind B_1 -Phasen mit columnarer Struktur bzw. smektische B_2 -Phasen, jedoch auch B_7 -Phasen [10,11] mit eindrucksvoll ausgebildeten helikalen Filamenten¹.

¹ Die Bezeichnung der Mesophasen als B_1, B_2, \dots, B_7 -Phase wurde auf dem Workshop „Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“, 1997, Berlin vorgeschlagen. Der Gebrauch dieser Nomenklatur wird empfohlen, solange die genaue Struktur dieser Mesophasen nicht vollständig gesichert ist.

Betrachtet man die Struktur der bent-core Mesogene, so stellt man fest, dass die meisten der heute bekannten Vertreter einen zentralen 1,3-disubstituierten Benzolring und zwei SCHIFF-Base-Einheiten beinhalten (Abbildung 1.1). In der Vergangenheit wurde sowohl der Einfluss der Länge der terminalen Ketten als auch den Einbau verschiedener Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften derartiger Systeme untersucht.

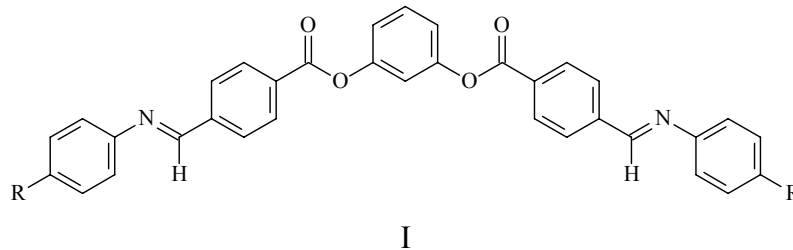


Abbildung 1.1: Grundkörper gebogener Mesogene, aufgebaut aus einer gewinkelten 1,3-Resorcin- und zwei SCHIFF-Base-Einheiten [9].

Für Vertreter mit kurzen terminalen Alkylketten werden rechtwinklig columnare Strukturen, sogenannte B_1 -Phasen, bevorzugt. Wie Abbildung 1.2 veranschaulicht, ordnen sich die Moleküle in einer rechtwinkligen Elementarzelle bänderartig an. Die antiparallele Orientierung benachbarter Bänder erlaubt eine effektive Kompensation der molekularen Dipolmomente [12].

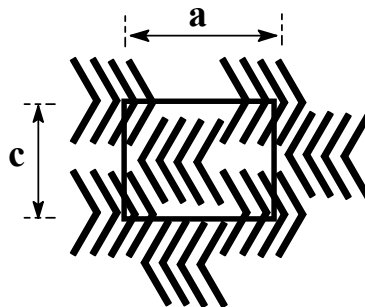


Abbildung 1.2: Anordnung gebogener Moleküle in einer rechtwinklig columnaren Phase.

In smektischen Phasen ermöglicht die gewinkelte Molekülform eine parallele Anordnung der Dipole innerhalb der Schichten und bedingt so eine polare Ordnung. Diese ist für das Auftreten interessanter physikalischer Eigenschaften, wie z. B. Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität verantwortlich. Prinzipiell existieren hier drei verschiedene Anordnungen: die antiferroelektrische, die ferroelektrische und potentiell auch die ferrielektrische.

Liegt innerhalb benachbarter Schichten eine antiparallele Anordnung der Moleküle vor, so kompensieren sich die Dipolmomente von Schicht zu Schicht (Abbildung 1.3). Dies führt zu einem makroskopisch apolaren Zustand, der als antiferroelektrisch beschrieben werden kann. In den meisten Fällen sind die Moleküle - bezogen auf die Schichtnormale - zusätzlich geneigt. Diese Mesophase, die als B_2 -Phase bekannt ist, kann daher als SmC-Phase mit einer polaren Ordnung (P) der Moleküle innerhalb der Schichten und einer antiparallelen Polarisation innerhalb benachbarter Schichten beschrieben werden [13,14]. Somit ergibt sich eine antiferroelektrische (A) Phase, die mit der Abkürzung $SmCP_A$ bezeichnet wird.

Die entsprechende antiferroelektrische Anordnung gebogener Moleküle in ungetilteten Schichten (SmAP_A) ist von BUSTAMANTE et al. [15] zuerst in Gemischen aus polymeren und niedermolekularen Flüssigkristallen und kürzlich von EREMIN et al. [16] an niedermolekularen Mesogenen nachgewiesen worden.

Liegt hingegen innerhalb benachbarter Schichten eine einheitliche Ausrichtung der Moleküle vor, so ist eine Kompensation der molekularen Dipolmomente nicht möglich. Dies führt zu einer makroskopisch polaren Anordnung, die als ferroelektrisch bezeichnet wird. Normalerweise repräsentiert diese Ordnung den angeregten Zustand, der aus dem antiferroelektrischen Grundzustand durch Anlegen eines hinreichend starken elektrischen Feldes erzeugt werden kann. Im Fall geneigt angeordneter Moleküle kann eine derartige Struktur als SmCP_F -Phase beschrieben werden. Der angeregte ferroelektrische Zustand ist meist nicht stabil und relaxiert, wenn das externe Feld abgeschaltet wird.

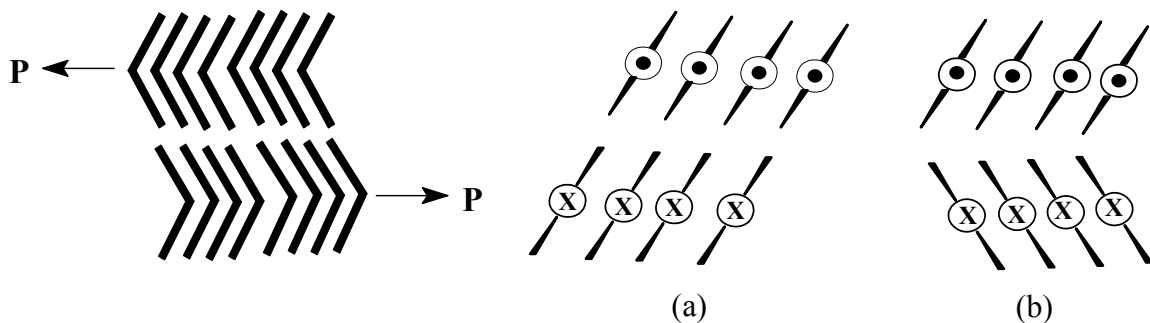


Abbildung 1.3: Struktur der antiferroelektrischen SmCP_A -Phase. In aufeinanderfolgenden Schichten ist eine synklinale (a) oder eine antiklinale (b) Korrelation möglich.

Aufgrund der unvollständigen Kompensation der molekularen Dipolmomente konnte eine solche Struktur als Grundzustand bisher nur selten beobachtet werden. Bekannt sind jedoch ferroelektrische Phasen für Vertreter gebogener Mesogene mit mindestens einem Chiralitätszentrum [17].

Dennoch ist die Voraussetzung für das Auftreten von Ferroelektizität nicht - wie lange angenommen - die Existenz eines Chiralitätszentrums, das die Symmetrie reduziert, sondern lediglich das Fehlen einer Zentrosymmetrie in polaren Strukturen [18].

So existierten bereits in der Vergangenheit verschiedene Konzepte, um ferroelektrische Phasen auch ohne chirale Mesogene zu realisieren. Derartige Phasen wurden beispielsweise bei polyphilen [19] und bei bowl-shaped Molekülen [20,21] diskutiert.

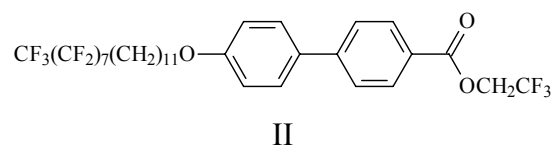


Abbildung 1.4: Beispiel eines achiralen ferroelektrischen Flüssigkristalls [19].

Auffällig ist, dass alle bis 1998 bekannten bananenförmigen Mesogene mindestens eine SCHIFF-Base-Einheit beinhalten, die nur beschränkt thermisch und photochemisch stabil ist. Auf der Suche nach bent-core Mesogenen ohne diese Gruppen konnte SHEN et al. zuerst einen Erfolg verzeichnen. So wurde eine Serie alkylbenzoesäuresubstituierter

Biphenylderivate vorgestellt, deren Verknüpfungen ausschließlich *via* Estergruppen realisiert. Diese Verbindungen weisen columnare bzw. smektische Phasen auf [22,23]. Vorteilhaft für detaillierte physikalische Untersuchungen wirken sich hierbei die gute thermische Stabilität, günstige Klärtemperaturen und breite Temperaturintervalle der Mesophasen aus.

Ein gängiges Konzept sowohl Phasenumwandlungstemperaturen als auch andere physikalische Eigenschaften zu beeinflussen, ist der Einbau lokaler Dipolmomente durch polare Substituenten. Als solche sind prinzipiell Cyano-, Hydroxy- oder Nitrogruppen, aber auch Fluoratome denkbar.

Untersucht war zu Beginn dieser Arbeit bereits der Einfluss auf das Aggregationsverhalten, den der Einbau polarer Substituenten, wie z. B. einer Nitrogruppe sowie eines oder mehrerer Chloratome, in die Resorcineinheit SCHIFF-Base-substituierter Mesogene besitzt [10,24]. Erkenntnisse über die Auswirkungen einzelner Fluoratome in der Zentraleinheit gebogener Mesogene lagen zu diesem Zeitpunkt nicht vor, doch waren bereits Vertreter fluorsubstituierter Thioesterderivate, wie Verbindung **III**, bekannt [25].

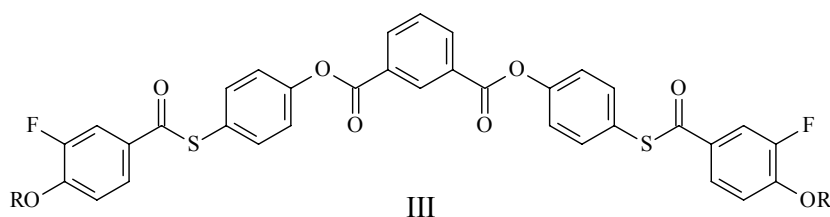


Abbildung 1.5: Beispiel für fluorsubstituierte Thioesterderivate mit einer gewinkelten 1,3-Benzoldicarbonsäurezentraleinheit [25].

Später wurde über die Stabilisierung smektischer Phasen durch terminale Perfluoralkylsegmente berichtet [23,26]. Erst kürzlich wurden allerdings auch Systeme vorgestellt, die einzelne Fluoratome an peripheren Aromaten tragen und deren Einfluss sowohl auf Schmelz- und Klärpunkte, als auch auf den Mesophasentyp aufgezeigt [27-30]. So kann beispielsweise für das in Abbildung 1.6 dargestellte System allein durch den Einbau von Fluoratomen in periphere Aromaten der SCHIFF-Base-Gruppen eine B₇-Typ-Phase induziert werden [29].

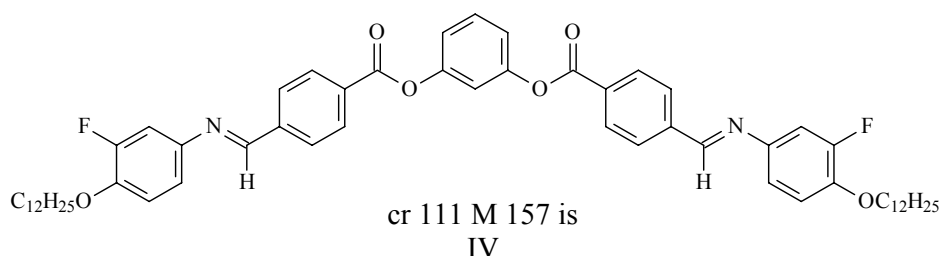
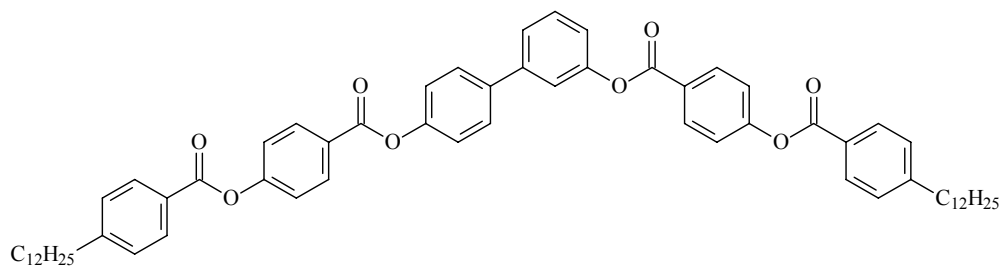


Abbildung 1.6: Bent-core Mesogene mit Fluoratomen in Aromaten der SCHIFF-Base-Einheiten [29].

Somit wird deutlich, dass derartige Modifikationen insbesondere bei gebogenen Mesogenen signifikante Auswirkungen auf die Art der ausgebildeten Mesophasen haben können.

Verbindung **5H** beweist, dass flüssigkristalline Eigenschaften auch bei gebogenen Molekülen ohne SCHIFF-Base-Einheiten möglich sind.



5H

cr 78 SmCP_A 156 is

Abbildung 1.7: Bent-core Mesogen mit einer gewinkelten Biphenylzentraleinheit ohne SCHIFF-Base-Einheiten [22].

Anders als bei den Resorcinderivaten wird der Winkel durch eine 3,4'-disubstituierte Biphenylzentraleinheit realisiert [31]. Die Verknüpfungen bestehen ausschließlich aus Estergruppen.

In der Vergangenheit wurde an diesem System die Länge der terminalen Alkylketten variiert und deren Auswirkungen auf die Morphologie beschrieben [23]. Im Wesentlichen wurden für kurze Alkylketten columnare Strukturen und für lange Alkylketten smektische Phasen beobachtet. Gleiches gilt für die alkoxy-substituierten Verbindungen. Diese Beobachtungen sind konsistent mit der Tatsache einer gewissen Unverträglichkeit aliphatischer Ketten und aromatischer Einheiten. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verlängerung der Alkylketten zu einer ungünstigen Wechselwirkung mit den Aromaten führt. Kurze Alkylketten ermöglichen hingegen eine energetisch günstige Überlappung aromatischer Ringe [23].

Zusätzlich bietet die Biphenyleinheit in besonderem Maß die Möglichkeit, durch Einbau eines bzw. mehrerer polarer Substituenten nicht nur die Richtung, sondern auch den Betrag des resultierenden Dipolmoments der Zentraleinheit zu beeinflussen.

1.2 Zielstellung

Ein zentraler Gegenstand des ersten Teils dieser Arbeit war es daher, anhand der Biphenylmesogene zu untersuchen, inwieweit sich die an calamitischen Flüssigkristallen entwickelten Konzepte der Substitution von Wasserstoff durch Fluor oder andere polare Gruppen auf gebogene Mesogene übertragen lassen [32]. Es schien vorstellbar, dass die durch den Einbau polarer Gruppen in bent-core Mesogene verursachten Effekte, wie eine Änderung der Polarität durch geänderte Elektronendichteverteilung im Aromaten und Dipol-Dipol Wechselwirkungen, neuartige molekulare Arrangements induzieren können. Dazu beitragen sollte auch die Beeinflussung der Konformation benachbarter Gruppen sowohl durch sterische als auch durch elektronische Wechselwirkungen mit den Fluorsubstituenten. In diesem Sinne wurde zunächst in der gewinkelten Biphenyleinheit die Zahl und Position der Fluoratome systematisch variiert. Weiterhin bot sich ein

Vergleich der Eigenschaften fluorsubstituierter m-Terphenylderivate (1,1':3',1''-Terphenyleinheit) mit den bereits vorhandenen Vertretern ohne polare Gruppen an.

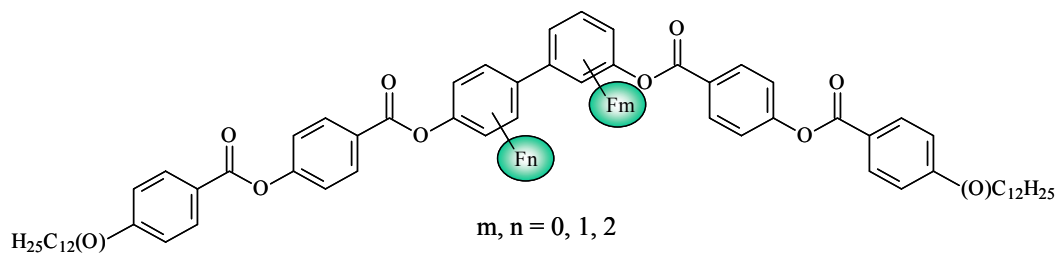


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung von bent-core Mesogenen mit einem oder mehreren Fluorsubstituenten in einer gewinkelten Biphenylzentraleinheit.

In einem zweiten Schritt sollten die Variationen auf die Peripherie gebogener Mesogene ausgedehnt werden. Es war geplant gewinkelte Bi- und m-Terphenylsysteme mit Dodecyl-oxybenzoyloxybenzoaten, die ein bzw. zwei Fluoratome im äußeren Aromaten tragen zu verknüpfen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte ein völlig anderer Weg besprochen werden, um Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften „bananenförmiger“ Moleküle zu nehmen. Oligosiloxangruppen weisen eine Unverträglichkeit mit aromatischen und aliphatischen Einheiten auf und sollten daher an gebogene Moleküle gebunden werden. Hier eröffnete sich die Möglichkeit eine Vielzahl verwandter Moleküle zu untersuchen und den Einfluss sperriger Substituenten auf den Mesophasentyp der Verbindungen mit terminalen Siloxangruppen sowie der entsprechenden siloxanverbrückten Di- und Oligomesogene zu beleuchten. Weiterhin sollte untersucht werden, wie sich eine stärkere Kopplung zwischen Mesogen und Siloxaneinheit durch Verkürzung der Spacer auswirkt. Ziel war es auch, bei „bananenförmigen“ Mesogenen semiperfluorierte Segmente mit Siloxaneinheiten zu kombinieren.

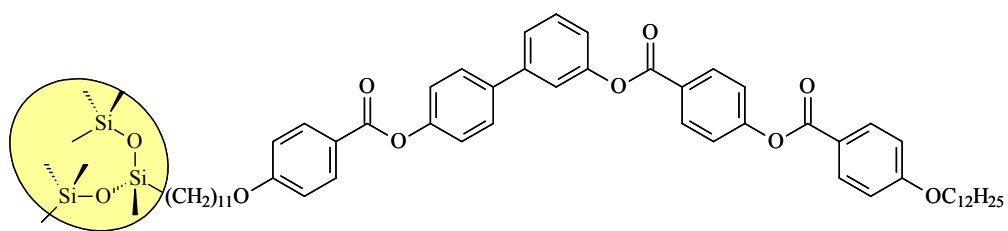


Abbildung 1.9: Bent-core Mesogen mit einer terminalen Siloxaneinheit.

2 Bent-core Mesogene mit polaren Substituenten an einer Biphenylzentraleinheit

2.1 Einführung von Fluorsubstituenten in die gewinkelte Biphenylzentraleinheit

2.1.1 Grundlegende Betrachtungen

Das Konzept des Austauschs von Wasserstoff gegen Fluor hat sowohl in der Pharmazeutischen Chemie als auch in der Material- sowie der Flüssigkristallforschung in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Insbesondere an Flüssigkristallen lassen sich die Auswirkungen des Einbaus von Fluor auf die physikalischen Eigenschaften gut untersuchen. Zunächst ist es jedoch erforderlich, die Art der Substitution näher zu betrachten.

Es ist bekannt, dass die Einführung mehrerer CF_2 -Gruppen in einer terminalen Alkylkette in vielen Fällen zu polyphilen Molekülen führt, in denen sich die zueinander inkompatiblen Semiperfluoralkyl- und Alkylsegmente segregieren und so eine Positionsordnung der Moleküle in diesen Phasen stabilisieren bzw. erzeugen [33-35]. Zusätzlich kann die Querschnittsfläche der Perfluoralkylketten, die mit ca. 30 \AA^2 erheblich größer ist als die vergleichbarer Alkylketten (ca. 20 \AA^2), zur Modifikation der Mesophasenstruktur führen [36,37]. Außerdem weisen Perfluoralkylketten eine helikale Vorzugskonformation auf und sind daher wesentlich rigider als Alkylketten [37,38].

Völlig anderer Art sind die Auswirkungen der Substitution an einem Aromaten. Zwar ist Fluor nach Wasserstoff der kleinste Substituent ($r_K(\text{H}) = 38 \text{ nm}$, $r_K(\text{F}) = 64 \text{ nm}$), dennoch müssen die sterischen Auswirkungen eines Austauschs von Wasserstoff gegen Fluor berücksichtigt werden. Zusätzlich bedingt die höchste Elektronegativität aller Elemente eine sehr polare C-F Bindung und erzeugt somit starke lokale Dipolmomente. Diese werden durch mesomere Effekte sogar noch verstärkt, wenn das Fluoratom zum Beispiel einer Alkoxygruppe benachbart ist [32]. Weiterhin wird die Elektronendichte im aromatischen System reduziert, so dass attraktive Wechselwirkungen zwischen fluorierten aromatischen Segmenten, die als Elektronenakzeptoren fungieren und nicht fluorierten, die als Elektronendonatoren wirken, entstehen können [39]. Auch die Konformation benachbarter Gruppen kann ein Fluoratom verändern. Aus diesen Gründen beeinflusst der Einbau von Fluor die Eigenschaften flüssigkristalliner Systeme, wie beispielsweise Schmelz- und Klärtemperaturen, Morphologie, Viskosität und die dielektrischen Eigenschaften nachhaltig [40]. Derartige Auswirkungen sind eingehend für kalamitische Systeme untersucht worden [32]. Hier konnten vor allem HIRD und GOODY an linearen Bi- und Terphenylsystemen zeigen, dass die Klärtemperaturen durch Einführung lateraler Fluoratome in vielen Fällen abgesenkt werden. Weiterhin können durch laterale Dipolmomente Materialien hoher negativer dielektrischer Anisotropie erzeugt werden, wie sie für einige Displaytypen mit sehr kurzen Schaltzeiten von Interesse sind [41].

2.1.2 Synthese

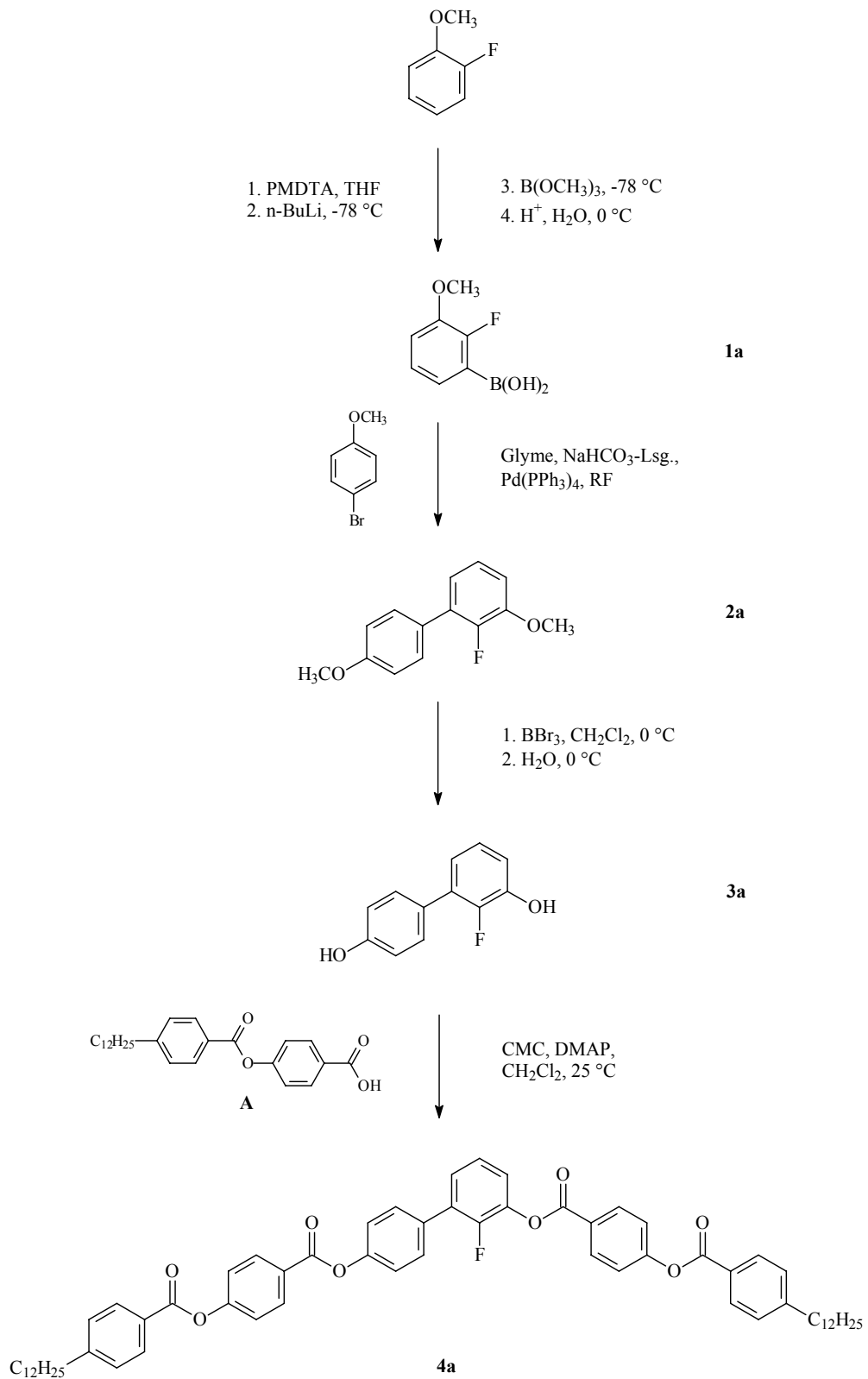
Es wurden zwei Serien fluorsubstituierter Biphenylderivate hergestellt, die sich in der Art der terminalen Ketten unterscheiden. Zur Veresterung wurde einerseits 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A** und andererseits 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO** verwendet. Der Zugang zu diesen Verbindungen ist am Beispiel der Synthese von Verbindung **4a** in Schema 2.1 dargestellt. Das kommerziell erhältliche 2-Fluoranisol dient hier als Ausgangsstoff. Es besitzt zwei acide aromatische Protonen: eines *ortho*-ständig zum Fluoratom und eines in Nachbarschaft zur Methoxygruppe.

Um das gewünschte Substitutionsmuster zu erhalten, müssen zunächst diese zwei nicht äquivalenten Protonen unterschieden werden. Dies ist durch eine von SCHLOSSER beschriebene *ortho*-Metallierung bei -78 °C möglich [42]. Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) als Chelatligand dirigiert den nucleophilen Angriff des n-Butyllithiums selektiv in die *ortho*-Position zum Fluorsubstituenten². Durch Zugabe von Trimethylborat und anschließende saure Hydrolyse erhält man die entsprechende Boronsäure **1a** [43], die in einer palladiumkatalysierten SUZUKI-Kupplung [44,45] mit 4-Bromanisol zur Reaktion gebracht wird. Mittels Bortribromid werden die Methoxy-Schutzgruppen in quantitativer Ausbeute abgespalten [46] und das resultierende Biphenyldiol **3a** nach der Carbodiimidmethode [47,48] mit 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A** verestert.

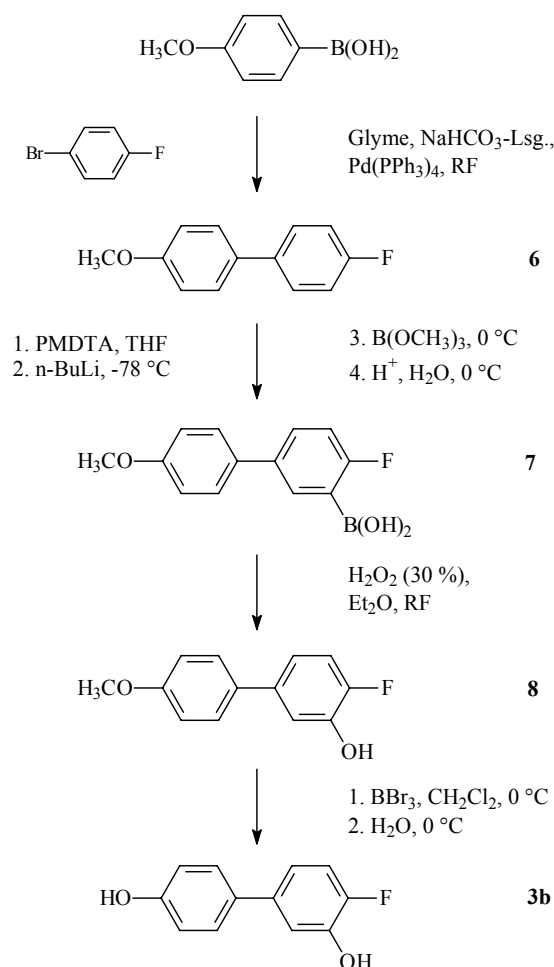
Durch Kupplung der entsprechend substituierten Fluorhalogenanisele mit den jeweiligen Boronsäuren sind fast alle fluorsubstituierten Biphenyl-3,4'-diol-Grundkörper zugänglich. So konnte die Zahl und Position der Fluoratome der Biphenylzentraleinheit systematisch variiert werden.

Allerdings sind Fluorphenole oder -anisele mit dem für System **3b** erforderlichen Substitutionsmuster nicht kommerziell erhältlich. In diesem Fall war eine andere Synthesvariante nötig. Wie Schema 2.2 veranschaulicht, wird 4-Brom-1-fluorbenzol mit 4-Methoxybenzolboronsäure gekuppelt. Anschließend wird aus 4'-Fluor-4-methoxybiphenyl **6**, wie zuvor beschrieben durch gerichtete Lithiierung nach SCHLOSSER [42], die Boronsäure **7** hergestellt und anschließend oxidativ zum entsprechenden Phenol **8** aufgearbeitet [49]. Die Methoxygruppe wird danach wiederum mittels Bortribromid abgespalten [46].

² Ohne die Zugabe des stark komplexierenden Amins PMDTA erfolgt die Deprotonierung an Position 6, da die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe an das n-Butyllithium komplexieren und so den nucleophilen Angriff steuern. Fluor hingegen, ein wesentlich schlechterer Elektronendonator als Sauerstoff, dirigiert jedoch aufgrund seiner hohen Elektronegativität in Anwesenheit von PMDTA in die gewünschte *ortho*-Position.



Schema 2.1: Synthese des fluorsubstituierten Biphenylderivates 4a.



Schema 2.2: Synthese des Biphenyldiols 3b.

2.2 Mesomorphe Eigenschaften der Biphenylderivate mit einem Fluorsubstituenten

Wenden wir uns zunächst den Dodecylbenzoyloxybenzoaten **4** zu. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze der Stammverbindung **4H** (Tabelle 2.1) bildet sich eine Textur aus, die für SmCP_A -Phasen häufig beobachtet wird. Neben unspezifischen, gebrochenen Bereichen sind vereinzelt solche mit einer Schlierentextur erkennbar [50].

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen alle Vertreter, die einen Fluorsubstituenten in der Zentraleinheit tragen, hochfluide Phasen, deren Texturen der der Stammverbindung **4H** sehr ähnlich sind. Es ist daher zu vermuten, dass es sich auch hierbei um B_2 -Phasen handelt.

Diese Annahme wird durch Röntgenbeugungsexperimente an Verbindung **4c** bestätigt. Das entsprechende Diffraktogramm (GUINIER-Film-Methode) zeigt im Kleinwinkelbereich zwei scharfe Reflexe, die für eine Schichtstruktur typisch sind. Mit einer mittleren Schichtperiode von 3.95 nm liegt die Schichtdicke dieser Verbindung im Bereich derjenigen der Stammverbindung **4H**, die röntgenographisch bereits eindeutig klassifiziert werden konnte [22].

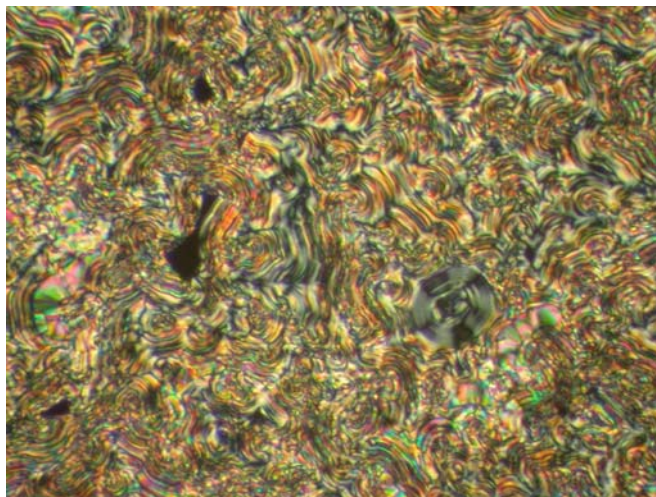


Abbildung 2.1: Textur von Verbindung 4d (145 °C, 40-fach).

Der mittlere Schichtabstand ist damit deutlich kleiner als die Moleküllänge, die unter Annahme einer all-trans-Konformation der Alkylketten nach dem CPK-Modell 5.7 nm beträgt [51]. Dies lässt sich durch eine stark geneigte Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten erklären. Der Tiltwinkel beträgt demnach ca. 45 °. Zusätzlich ist im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung (Maximum bei 0.45 nm) zu erkennen, die ebenfalls typisch für smektische Phasen ohne Fernordnung in den Schichten ist und dem mittleren Abstand der Moleküle in den Schichten zugeordnet werden kann.

Anhand der röntgenographischen Ergebnisse, der Texturen, durchgeführter Mischbarkeitsuntersuchungen³ [52] und des Schaltverhaltens (Kapitel 2.4) konnte gezeigt werden, dass alle monofluorierten Vertreter **4a-e** SmCP_A-Phasen aufweisen⁴. In Tabelle 2.1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen und dazugehörige Enthalpien der Verbindungen **4H** und **4a-e** zusammengefasst.

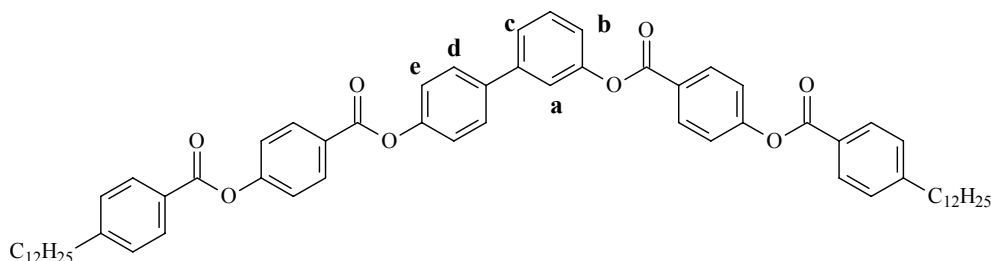
So hat die Einführung eines polaren Fluorsubstituenten in die zentrale Biphenyleinheit bei dieser Serie von Verbindungen keine Auswirkung auf den beobachteten Phasentyp. Im Vergleich zur Stammverbindung **4H** kann jedoch ein Absinken der Klärtemperaturen festgestellt werden. Von entscheidender Bedeutung hierbei ist die Position des Fluoratoms. Mit einer Absenkung um 21 K ist der stärkste Effekt für Verbindung **4b** zu verzeichnen, bei der der polare Substituent der Estergruppe direkt benachbart ist und ein Dipolmoment in Richtung der Moleküllängsachse einbringt. In den *ortho*-Positionen zur Verknüpfungsstelle der Phenylringe des Biphenylsystems, also in den Positionen **a**, **c** und **d**, bewirkt Fluor hingegen nur geringe Erniedrigungen des Klärpunktes (5-6 K). Gleichzeitig werden die Schmelzpunkte der monofluorierten Biphenyle **4a-d** bezogen auf die Stammverbindung **4H** deutlich angehoben. Eine Ausnahme bildet Verbindung **4e**, die den

³ Nach der Mischbarkeitsauswahlregel gehören zwei vollständig mischbare Substanzen dem gleichen Phasentyp an.

⁴ Der Nachweis, dass es sich bei diesen Schichtstrukturen tatsächlich um antiferroelektrische Phasen handelt, wird im Kapitel 2.4 durch Untersuchungen des Schaltverhaltens erbracht.

niedrigsten Schmelzpunkt der gesamten Reihe aufweist. Auch hier befindet sich das Fluoratom in direkter Nachbarschaft zu einer Estergruppe.

Tabelle 2.1: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecylbenzoyloxybenzoate 4H und 4a-e.



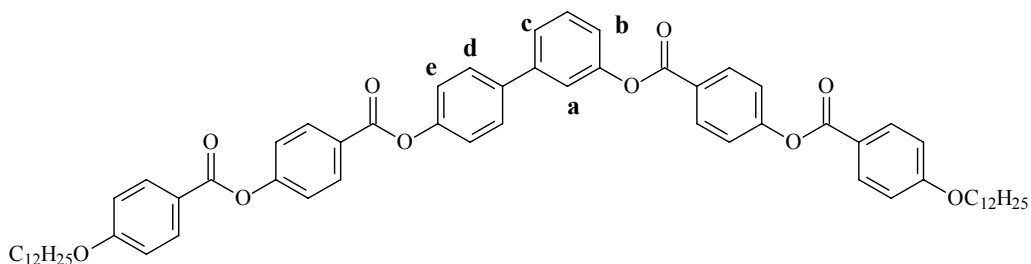
Verbindung	a	b	c	d	e	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
						cr	78	SmCP _A	156	is
4H ⁵	H	H	H	H	H	cr	78	SmCP _A	156	is
							[6.3]		[20.7]	
4a	F	H	H	H	H	cr	95	SmCP _A	148	is
							[7.6]		[24.7]	
4b	H	F	H	H	H	cr	99	SmCP _A	135	is
							[25.0]		[15.6]	
4c	H	H	F	H	H	cr	110	SmCP _A	151	is
							[23.6]		[25.6]	
4d	H	H	H	F	H	cr	111	SmCP _A	148	is
							[18.1]		[24.7]	
4e	H	H	H	H	F	cr	75	SmCP _A	143	is
							[10.6]		[20.6]	

Ähnliches Verhalten zeigen die monofluorsubstituierten Biphenylderivate **5a-e** mit terminalen Dodecyloxyketten. Diese weisen ebenfalls enantiotrope smektische Phasen auf, die anhand der beobachteten Texturen und des Schaltverhaltens (Kapitel 2.4) als SmCP_A-Phasen klassifiziert werden können. Wiederum ist die Position des Fluorsubstituenten von entscheidender Bedeutung für die Mesophasenstabilität. Eine deutliche Destabilisierung der Mesophase (23 K) wird in Analogie zu den Dodecylderivaten **4a-e** bei Verbindung **5b** gefunden. Überraschenderweise beobachtet man eine Reduktion der Phasenstabilität in ähnlicher Größenordnung auch für Verbindung **5e**.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle Vertreter der beiden Reihen der monofluorsubstituierten Biphenylderivate **4** und **5** SmCP_A-Phasen aufweisen, wobei die jeweiligen Analoga vergleichbare Mesophasenstabilitäten besitzen.

Es stellte sich nun die Frage, ob durch Einbau weiterer Fluorsubstituenten in die Biphenylzentraleinheit neben der Beeinflussung der Phasenstabilität auch andere Phasen induziert werden können.

⁵ Diese Verbindung wurde von D. Shen hergestellt und wird hier zum Vergleich angeführt [23].

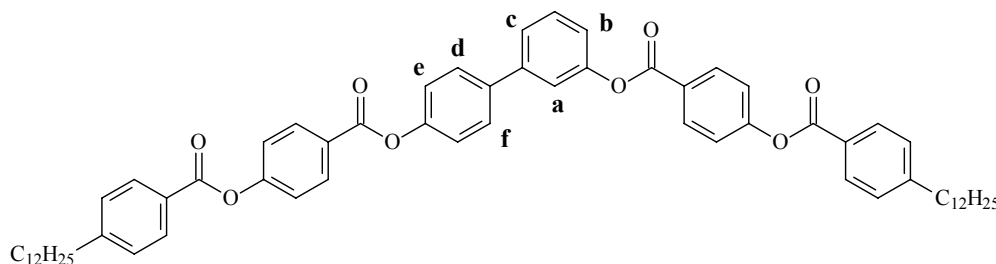
Tabelle 2.2: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecyloxybenzoyloxybenzoate 5H und 5a-e.

Verbindung	a	b	c	d	e	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
						cr	SmCP _A	is	is	is
5H⁵	H	H	H	H	H	cr	106 [19.3]	SmCP _A	159 [23.2]	is
5a	F	H	H	H	H	cr	120 [32.4]	SmCP _A	148 [24.7]	is
5b	H	F	H	H	H	cr	110 [48.9]	SmCP _A	136 [14.4]	is
5c	H	H	F	H	H	cr	115 [22.1]	SmCP _A	153 [25.2]	is
5d	H	H	H	F	H	cr	103 [23.2]	SmCP _A	146 [24.2]	is
5e	H	H	H	H	F	cr	88 [15.3]	SmCP _A	137 [18.9]	is

2.3 Mesomorphe Eigenschaften der Biphenylderivate mit mehreren Fluoratomen

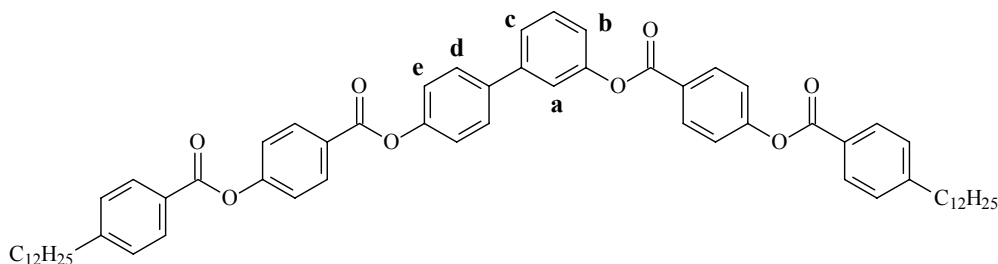
Betrachten wir nun die dodecylsubstituierten Verbindungen **4ab-df** mit zwei Fluoratomen in der Zentraleinheit. Die Phasenumwandlungstemperaturen und die zugehörigen Enthalpien dieser Vertreter sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Wiederum werden hauptsächlich enantiotrope SmCP_A-Phasen beobachtet, deren Klärpunkte vergleichbar sind. Eine Ausnahme bildet Verbindung **4ab**. Diese Verbindung weist eine monotrope Phase auf, die aufgrund der hohen Kristallisationstendenz nicht klassifiziert werden konnte. Von besonderem Interesse ist, dass für Verbindung **4de** neben der smektischen bei höheren Temperaturen auch noch eine columnare Phase gefunden wird. Diese Phase zeigt nicht nur eine Mosaiktextur, sondern auch graue Sphärolithen, die für Col_r-Phasen (Abbildung 1.2) gebogener Moleküle eher selten beobachtet werden. Bemerkenswert ist weiterhin, dass der Klärpunkt dieser Verbindung deutlich tiefer liegt, als die der restlichen Vertreter dieser Reihe.

Tabelle 2.3: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecylbenzoyloxybenzoate **4H** und **4ab-df**.

Nr.	a	b	c	d	e	f	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]						
							cr	SmCP _A	is	Col _(r)	is		
4H ⁵	H	H	H	H	H	H	cr	78 [6.3]	SmCP _A	146 [20.7]	is		
4ab	F	F	H	H	H	H	cr	135 [46.9]	(M	114)	is		
4ad	F	H	H	F	H	H	cr	104 [11.8]	SmCP _A	135 [25.9]	is		
4ae	H	F	H	H	F	H	cr	104 [8.3]	SmCP _A	134 [22.4]	is		
4cd	H	H	F	F	H	H	cr	104 [32.0]	SmCP _A	133 [23.1]	is		
4ce	H	H	F	H	F	H	cr	83 [19.4]	SmCP _A	129 [21.6]	is		
4de	H	H	H	F	F	H	cr	81 [12.7]	SmCP _A	118	Col _(r)	121	is
4df	H	H	H	F	H	F	cr	90 [17.9]	SmCP _A	134 [25.0]	is		

Wie wirkt sich der Einbau eines dritten Fluoratoms in die Zentraleinheit aus? Aus Tabelle 2.4 geht hervor, dass die Kristallisationsneigung mit steigender Anzahl von Fluoratomen zunimmt. So bildet die Mehrzahl der Verbindungen **4abd-cde** monotrope Phasen aus, die für Vertreter **4abd** und **4abe** als SmCP_A-Phasen klassifiziert werden können. Für Mesogen **4cde** wird allerdings eine monotrope columnare Phase beobachtet. Röntgenographische Untersuchungen dieser Verbindung zeigen eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich ($d = 0.45$ nm) und zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich mit Werten $d_1 = 3.62$ nm (02) und $d_2 = 2.51$ nm (11). Die Gitterkonstanten, die auf Basis einer rechtwinkligen Zelle berechnet werden können, ergeben sich zu $a = 5.22$ nm und $c = 5.02$ nm. Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Proben haben gezeigt, dass sich die Moleküle in nichtgetilteten Bändern anordnen, wie dies in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

Tabelle 2.4: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecylbenzoyloxybenzoate 4abd-ade.

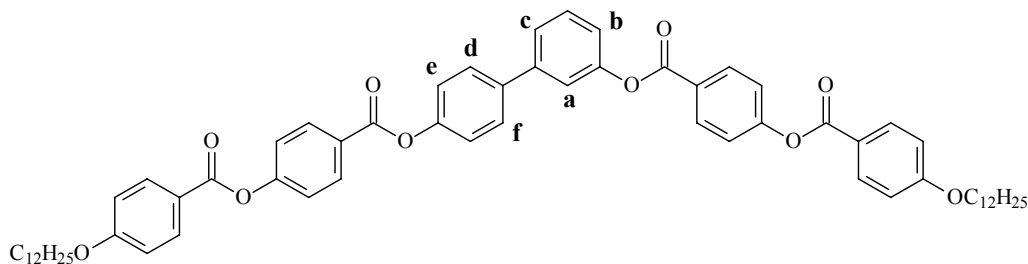
Nr.	a	b	c	d	e	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
						cr				
4abd	F	F	H	F	H	cr	121 [36.7]	(SmCP _A)	117 -	is
4abe	F	F	H	H	F	cr	119 [41.0]	(SmCP _A)	99 -	is
4ade	F	H	H	F	F	cr	95 [25.0]	SmCP _A	121 [19.0]	is
4cde	H	H	F	F	F	cr	128 [29.9]	(Col _r)	121 [19.8]	is

Wenden wir uns nun der Serie der dodecyloxysubstituierten Vertreter **5ab-df** zu (Tabelle 2.5). Im Vergleich zu den entsprechenden alkylsubstituierten Derivaten **4ab-df** übt der Einbau des zweiten Fluoratoms hier einen stärkeren Einfluss auf den Mesophasentyp aus. Zusätzlich zu smektischen Phasen werden hier auch columnare Phasen gefunden, die über ein relativ breites Temperaturintervall stabil sind. Als Beispiel für die Textur einer columnaren Phase ist die von Mesogen **5de** in Abbildung 2.2 dargestellt.

**Abbildung 2.2: Textur von Verbindung 5de bei 135 °C.**

Auffälligerweise ist die Ausbildung columnarer Phasen dann begünstigt, wenn beide Fluoratome so an einem aromatischen Ring angebracht sind, dass sich deren Dipolmomente summieren (z. B. Verbindung **5de**). Kompensieren sich jedoch die Dipolmomente, wie im Fall **5df**, wird wiederum eine smektische Phase beobachtet. Eine monotrope Phase, die aufgrund der rasch einsetzenden Kristallisation nicht zugeordnet werden kann, wird bei Verbindung **5ab** gefunden.

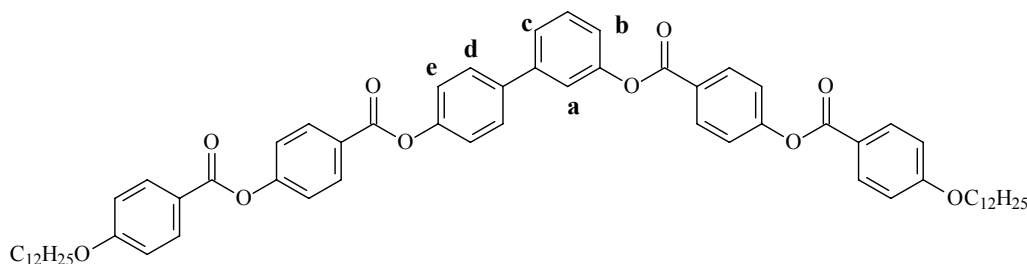
Tabelle 2.5: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecyloxybenzoyloxybenzoate 5H und 5ab-df.



Nr.	a	b	c	d	e	f	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
							cr	is	SmCP _A	Col _r	
5H⁵	H	H	H	H	H	H	cr	106 [19.3]	SmCP _A	159 [23.2]	is
5ab	F	F	H	H	H	H	cr	140 [50.3]	(M	106)	is
5ad	F	H	H	F	H	H	cr	81 [26.1]	SmCP _A	136 [25.1]	is
5ae	H	F	H	H	F	H	cr	80 [25.3]	SmCP _A	135 [26.1]	is
5cd	H	H	F	F	H	H	cr	114 [22.2]	Col _r	134 [21.3]	is
5ce	H	H	F	H	F	H	cr	74 [59.6]	Col _r	141 [21.6]	is
5de	H	H	H	F	F	H	cr	98 [25.0]	Col _r	135 [17.7]	is
5df	H	H	H	F	H	F	cr	85 [24.7]	SmCP _A	129 [19.5]	is

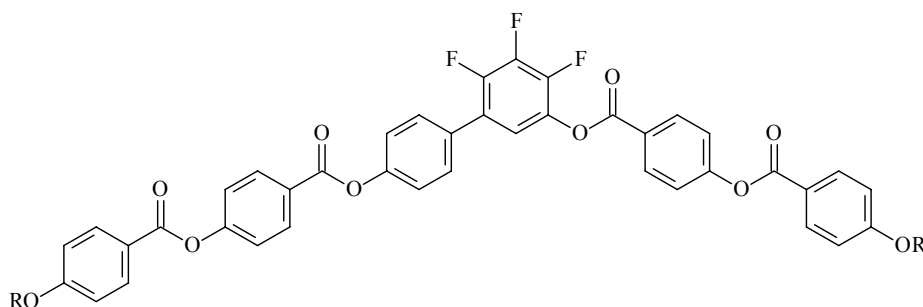
Die Tendenz zur Bildung columnarer Phasen setzt sich bei der Verwendung einer Zentraleinheit mit drei Fluoratomen fort. So zeigen alle Vertreter der Reihe **5abd-cde** rechtwinklig columnare Phasen. Im Vergleich zu den 2-fach fluorierten Mesogenen ist eine Erniedrigung der Klärtemperaturen festzustellen. So bestätigt sich auch hier der Trend zur Destabilisierung der Mesophase mit steigender Zahl zentral positionierter Fluoratome.

Tabelle 2.6: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecyloxybenzoyloxybenzoate 5abd-cde.



Nr.	a	b	c	d	e	f	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
							cr	Col _r	is		
5abd	F	F	H	F	H	H	cr	114 [50.1]	(Col _r	108) [13.8]	is
5abe	F	F	H	H	F	H	cr	126 [49.8]	(Col _r	104)	is
5ade	F	H	H	F	F	H	cr	103 [15.6]	Col _r	120)	is
5cde	H	H	F	F	F	H	cr	100 [39.2]	Col _r	129)	is

Nicht flüssigkristallin ist die Verbindung **5bcg**, bei der drei Fluoratome an einem Benzolring fixiert sind. Selbst durch den Einsatz einer terminalen Perfluoralkylkette bei Verbindung **16bcg** gelingt es nicht, eine Mesophase zu induzieren.

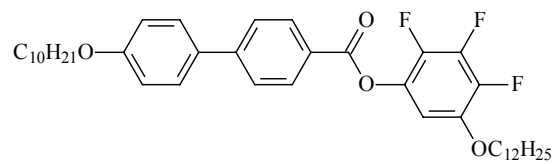


5bcg: R = C₁₂H₂₅ cr 151 is

16bcg: R = C₄F₉(CH₂)₆ cr 196 is

Abbildung 2.3: Drei Fluoratome an der Zentraleinheit erhöhen die Kristallisationstendenz. Selbst terminale Perfluoralkylketten können keine Mesophase induzieren.

Dies überrascht insofern, da von HIRD et al. erst kürzlich Mesogene, wie z. B. Verbindung **V**, vorgestellt wurden, die ein ähnliches Substitutionsmuster besitzen [53]. Hier handelt es sich zwar auch um gebogene Moleküle, streng genommen jedoch nicht um die „klassische Bananenform“. Zum einen enthalten diese Verbindungen lediglich drei aromatische Ringe. Zum anderen wird hier die gewinkelte Molekülform an peripherer Position erzeugt. Trotzdem weisen derartige „hockey stick“-förmige Moleküle Mesophasen auf, die sich von denen klassischer calamitischer Flüssigkristalle unterscheiden.



V

cr 69 SmC 76 SmA 83 is

Abbildung 2.4: Struktur und flüssigkristalline Eigenschaften eines „hockey stick“ Moleküls [53].

2.4 Elektrooptische Eigenschaften

2.4.1 Grundlagen

Röntgenbeugungsexperimente und polarisationsmikroskopische Untersuchungen haben in einer Vielzahl der eben diskutierten Verbindungen optisch biaxiale Schichtstrukturen angezeigt, in denen die Moleküle einen Tiltwinkel bezogen auf die Schichtnormale aufweisen. Prinzipiell sind in diesem Fall neben der nichtpolaren SmC-Phase (die aber meist schon aufgrund von Unterschieden in der Textur ausgeschlossen werden kann) mindestens zwei polare Anordnungen denkbar: eine ferroelektrische sowie eine antiferroelektrische.

Eine Unterscheidung dieser Anordnungen ist mit Hilfe elektrooptischer Untersuchungen des Schaltverhaltens möglich [54,55]. Dieser Methode liegt die Auswertung der Stromantwort zugrunde, die auf die Umorganisation polarer Moleküle in einem äußeren elektrischen Feld zurückzuführen ist.

Wie Gleichung (1) verdeutlicht, setzt sich die aufgezeichnete Stromantwort aus mehreren Komponenten zusammen: dem kapazitiven Beitrag I_C der Messzelle, die bei den Ladungsprozessen als Kondensator wirkt, der Leitfähigkeit I_i der Probe, die durch ionische Verunreinigungen des Flüssigkristalls hervorgerufen wird sowie dem eigentlich interessierenden Anteil I_P , der durch Umorientierung der Schichtpolarisation erfolgt. Daher ist es zur Bestimmung der spontanen Polarisation notwendig, aus der resultierenden Stromantwort den Beitrag I_P genau zu ermitteln.

$$I = I_C + I_i + I_P = C(dV/dt) + dP/dt + V/R \quad (1)$$

Nach Gleichung (2) lässt sich die spontane Polarisation aus der Fläche der Schaltpeaks, dem Messwiderstand und der Fläche der Messzelle (1 cm^2) ermitteln:

$$P_S = \text{Peakfläche}/(\text{Fläche der Messzelle} \cdot \text{Messwiderstand}) \quad (2)$$

Bei einer entsprechenden Orientierung der Probe ist es weiterhin möglich, aus der Rotation der Achsenkreuze den Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten zu ermitteln. Die Hälfte des Drehwinkels zwischen den beiden geschalteten Zuständen entspricht dabei dem Tiltwinkel.

2.4.2 Untersuchung gebogener Mesogene mit fluorierter Biphenylzentraleinheit

Elektrooptische Untersuchungen wurden mit 5 μm unbeschichteten bzw. mit 6 μm polyimidbeschichteten ITO-Zellen durchgeführt. Die Zellen wurden durch Kapillarkräfte mit der in den isotrop-flüssigen Zustand aufgeschmolzenen Substanz befüllt. Die Messungen selbst erfolgten ca. 10 K unterhalb des Klärpunktes der entsprechenden Substanz.

Die Probe wird aus dem isotropen Zustand ohne elektrisches Feld langsam mit einer konstanten Rate von 1 Kmin^{-1} abgekühlt. Nach dem Erreichen der jeweiligen Mess-temperatur wird ein elektrisches Wechselfeld von 7-9 Hz angelegt. Bei niedrigen Spannungen unterhalb 80 V bildet sich zunächst nur ein Schaltpeak aus. Wird die Dreiecksspannung weiter erhöht, so deutet sich ab 80-120 V ein zweiter Peak an, der nach kurzer Zeit zunehmend schärfer wird. Das Erscheinen zweier Peaks pro Halbperiode der Wechselfeldspannung belegt einen antiferroelektrischen Schaltprozess und bestätigt so eine SmCP_A -Anordnung.

Abbildung 2.5 zeigt einen charakteristischen Kurvenverlauf. Eine ähnliche Stromantwortkurve wird für alle Vertreter der fluorierten Biphenylderivate mit smektischen Phasen gefunden - ausgenommen die Verbindungen **4ce**, **4df** und **5df**, die drei Peaks aufweisen.

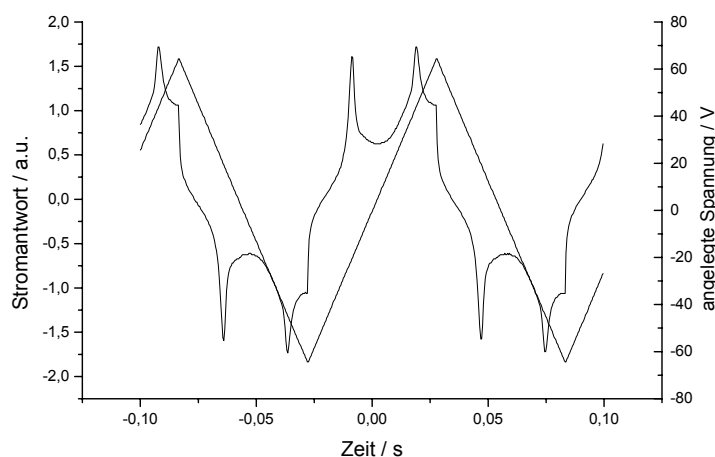


Abbildung 2.5: Stromantwortkurve von Verbindung **5ad** beim Anlegen einer Dreiecksspannung ($V_{pp} = 130 \text{ V}$, $f = 9 \text{ Hz}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$).

Wie Abbildung 2.6 veranschaulicht, spielt sich hierbei auf molekularer Ebene folgendes ab: Ausgehend vom antiferroelektrischen Grundzustand, der ohne äußeres Feld vorliegt, schaltet das System ab einer gewissen Schwellenspannung in den angeregten ferroelektrischen Zustand $\text{FE}(+)$. Dieses Umschalten ist mit einem Verschiebestrom in der Zelle verbunden, der als Peak in der Stromantwortkurve registriert wird. Der ferroelektrische Zustand ist normalerweise nicht stabil, so dass das System bei Verringerung der angelegten Spannung erneut in den antiferroelektrischen Grundzustand relaxiert. Durch den Aufbau des Gegenfeldes wird der ferroelektrische Zustand entgegengesetzter Polarität $\text{FE}(-)$ erzeugt.

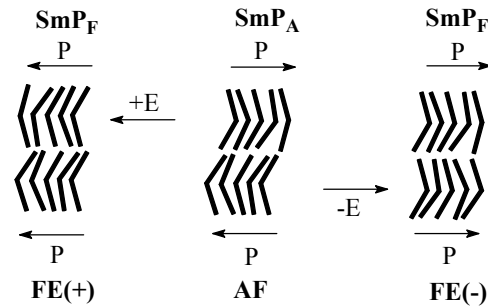


Abbildung 2.6: Antiferroelektrischer Grundzustand (SmP_A) mit alternierender Polarisation in aufeinanderfolgenden Schichten und durch ein externes elektrisches Feld angeregte ferroelektrische Zustände (SmP_F).

In SmCP_A -Phasen weisen die Moleküle eine Neigung in Bezug zur Schichtnormalen auf. Durch diesen Tilt entsteht eine inhärente Chiralität der einzelnen Schichten, da die Symmetrie der Phasen reduziert ist. Die Schichtnormale, die Projektion des Vektor des Tiltwinkels und die polare Achse definieren entweder ein rechtshändiges (+) oder ein linkshändiges (-) Koordinatensystem und legen somit die Chiralität der Schichten fest.

Das besondere Aggregationsverhalten gebogener Mesogene eröffnet die Möglichkeit, auch mit achiralen Molekülen Chiralität zu erzeugen. Diese tritt somit losgelöst von molekularer Chiralität⁶ als kollektive Eigenschaft auf [13,56,57].

Moleküle aufeinanderfolgender Schichten können die gleiche Neigungsrichtung und somit eine synklinale Korrelation besitzen oder aber unterschiedliche Neigungsrichtung, d. h., eine antiklinale Korrelation aufweisen.

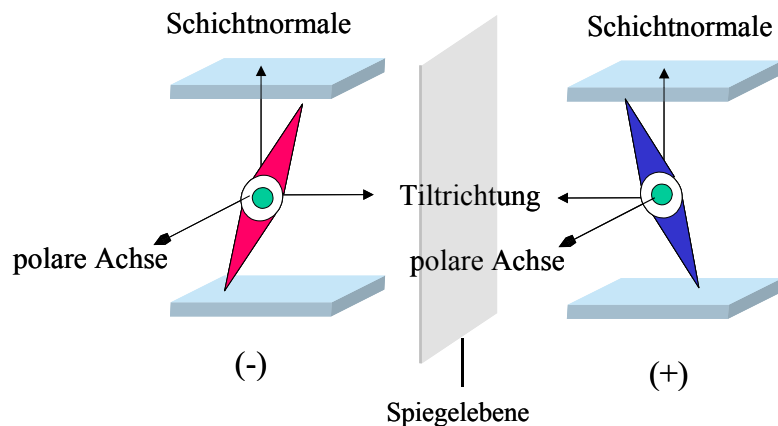


Abbildung 2.7: Die makroskopische Chiralität polarer smektischer Phasen mit geneigter Anordnung der Moleküle in den Schichten repräsentiert eine kollektive Eigenschaft.

Abbildung 2.8 zeigt, dass sich aus der Kombination der Händigkeit der Schichten, einer ferroelektrischen bzw. antiferroelektrischen Orientierung der polaren Achsen sowie einer synklinalen bzw. antiklinalen Korrelation benachbarter Schichten vier diastereomorphe Anordnungen ergeben.

Ein antiferroelektrisches makroskopisches Racemat, die SmC_SP_A -Phase tritt auf, wenn aufeinanderfolgende Schichten eine synklinale Korrelation aufweisen (Zeichnung **a** der

⁶ Ohne chirales C-Atom sind die Moleküle konfiguratativ achiral. Dennoch ist durch eine Verdrillung der Moleküle der Verlust der Spiegelebenen möglich. Dies kann konformative Chiralität erzeugen.

Abbildung 2.8). Im Rahmen detaillierter Untersuchungen an freistehenden Filmen konnte dieser Zustand als der der niedrigsten Energie klassifiziert werden [13]. Durch Anlegen eines hinreichend starken elektrischen Feldes wird dieser Zustand in den makroskopisch racemischen SmC_AP_F -Zustand geschaltet (Zeichnung **b**). Hierbei charakterisiert die Abkürzung SmC_AP_F diese Phase als polare (P) getiltete smektische Phase (SmC) mit einer ferroelektrischen Ordnung (F) und antiklinaler Korrelation (A) aufeinanderfolgender Schichten. In beiden Fällen alterniert die Händigkeit der Schichten. Deshalb wird dieser Zustand als makroskopisch racemisch bezeichnet.

Eine homochirale (= homogen chirale) antiferroelektrische Anordnung ergibt sich, wenn die Händigkeit aller Schichten gleich ist (Zeichnung **c**). Dieser Zustand wird durch die Bezeichnung SmC_AP_A beschrieben. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes kann dieser Zustand in die entsprechende SmC_SP_F -Phase geschaltet werden, die als Teil **d** der Abbildung 2.8 dargestellt ist. Hier weisen die Moleküle aufeinanderfolgender Schichten eine synklinale Korrelation (S) in der polaren ferroelektrischen Phase auf.

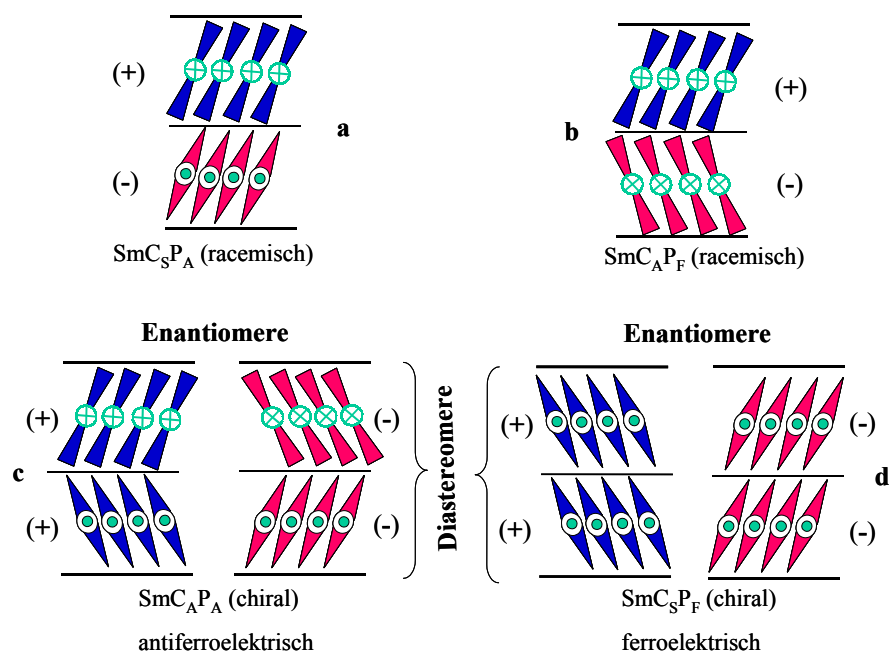


Abbildung 2.8: Möglichkeiten der Anordnung gebogener Moleküle in SmC-Phasen mit polarer Ordnung (P). Die Neigung kann einheitlich (synklinale, S) sein, oder alternieren (antiklinale, A). Die Orientierung der polaren Achsen in aufeinanderfolgenden Schichten bestimmt, ob eine ferroelektrische (FE) oder eine antiferroelektrische (AF) Ordnung vorliegt. Sind die polaren Achsen in aufeinanderfolgenden Schichten parallel orientiert, so liegt eine ferroelektrische Ordnung vor (FE), während eine antiparallele Orientierung eine antiferroelektrische Phase erzeugt [13,58].

Für die Verbindungen **5e**, **4df** und **4ce** können durch Anlegen einer Gleichspannung von $U = 20 \text{ V}$ während des langsamen Abkühlens aus der isotrop-flüssigen Phase gut ausgebildete zirkular orientierte Domänen erhalten werden. In diesen liegt eine kreisförmige Anordnung der Schichten um die Zentren der Domänen vor. Diese sind für Verbindung **4ce** in Abbildung 2.9 dargestellt. Hier war eine optische Beobachtung des Schaltprozesses besonders gut möglich. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes nimmt die Doppelbrechung zunächst zu und einige der orthogonalen Auslöschungskreuze beginnen

im Uhrzeigersinn oder der entgegengesetzten Richtung zu rotieren. Dabei rotieren die Kreuze nicht kontinuierlich, sondern nur bis zu einem Grenzwert von ca. 15 V, wenn die Spannung von 0 V erhöht wird. Wird dieser Betrag überschritten, so ändert sich die Position der Kreuze nicht weiter. Lediglich die Doppelbrechung nimmt deutlich zu. Dieses Schaltverhalten ist ein klarer Hinweis auf Bereiche mit einer supramolekular homogen chiralen antiferroelektrischen $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{A}}$ -Anordnung unterschiedlicher Händigkeit [13,59,60].

Die Folge der Abbildung 2.9 a bis 2.9 c veranschaulicht die Rotation der Auslöschungskreuze: Im geschalteten Zustand bei 35 V (a) ist das Kreuz im Vergleich zum Grundzustand (b) um 45° gedreht. Unter Spannung weist die Textur eine starke Doppelbrechung auf. Wird die Spannung entfernt, relaxiert das System wobei das Kreuz um 45° gegen den Uhrzeigersinn rotiert (b). Zusätzlich verringert sich die Doppelbrechung. Beim Umpolen der Spannung ist eine Rotation um weitere 45° zu beobachten (c). Aus der Rotation der Achsenkreuze ergibt sich unter der Annahme einer senkrechten Orientierung der Schichten zur Glasoberfläche der Tiltwinkel zu 45° [13,61]. Dieser stimmt exakt mit dem aus Röntgendaten berechneten Neigungswinkel für Verbindung **4c** überein.

Die Mehrzahl der Auslöschungskreuze rotiert nicht im elektrischen Wechselfeld, was auf die Existenz der racemischen $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{A}}$ -Form hindeutet.

Die Stromantwortkurven lassen neben einer Klassifizierung des Schaltprozesses auch die Berechnung der spontanen Polarisationen zu. Die ermittelten P_{S} -Werte bewegen sich im Bereich zwischen 700 und 2300 nCcm^{-2} und sind somit höher als diejenigen der unsubstituierten Stammverbindungen. Mit 2300 nCcm^{-2} zeigt Verbindung **4c** nicht nur unter den Vertretern der fluorierten Biphenyle **4** und **5** den höchsten Wert der spontanen Polarisation, sondern auch den höchsten Wert, der bisher für achirale gebogene Moleküle beobachtet wurde. Die isomeren Verbindungen **4a** und **4b**, die das Fluoratom am selben Ring tragen, weisen deutlich geringere P_{S} -Werte auf. Dennoch ist das Substitutionsmuster nicht allein verantwortlich für die Höhe der spontanen Polarisation, sondern auch die Art der terminalen Ketten (Alkyl- bzw. Alkoxyeinheiten).

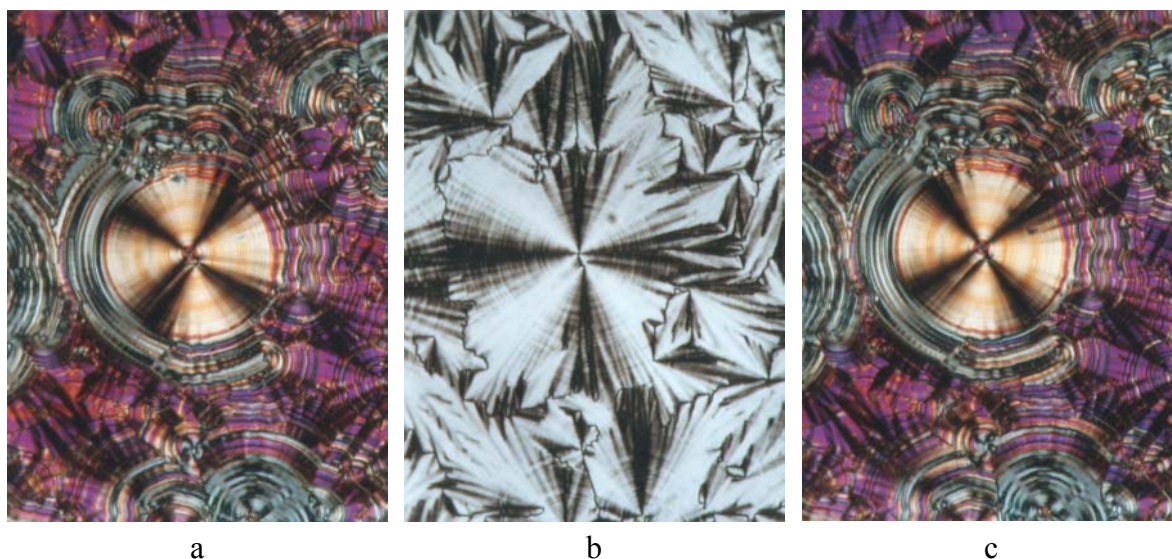


Abbildung 2.9: Zirkular orientierte Domänen von Mesogen **4ce** (125 °C): a) +35 V; b) 0 V; c) -35 V.

Wie Tabelle 2.7 zeigt, ist ein einheitlicher Trend der P_S -Werte in Abhängigkeit des Fluorsubstitutionsmusters nicht zu erkennen und auch der Einfluss der terminalen Ketten kann nicht verallgemeinert werden.

Tabelle 2.7: Werte der spontanen Polarisation ausgewählter bent-core Mesogene mit fluorsubstituierter Biphenylzentraleinheit.

Verbindung	$P_S/nCcm^{-2}$	Verbindung	$P_S/nCcm^{-2}$
4H⁵	700	5H⁵	700
4a	700	5a	1000
4b	900	5b	1200
4c	2300	5c	1300
4d	1400	5d	1000
4e	800	5e	1300
4ad	1100	5ad	1200
4ae	1200	5ae	1000
4df	1100	5df	1100

Verbindungen **4df**, **5df** und **4ce** wurden in einer unbeschichteten $5\mu\text{m}$ ITO-Zelle vermessen. Erstaunlicherweise war in diesen Fällen jeweils ein dritter Schaltpeak in der Stromantwortkurve sichtbar, dessen Auftreten zunächst nicht erklärt werden konnte. Um die Ursache für die Existenz dieses dritten Peaks zu finden, wurden in der Gruppe von TAKEZOE an Verbindung **4df** detaillierte Untersuchungen durchgeführt [62].

In einer unbeschichteten $5\mu\text{m}$ ITO-Zelle bilden sich beim Überschreiten einer Schwellspannung von $U > 60\text{ V}$ drei scharfe Peaks aus. Allerdings verschwindet der mittlere Peak, wenn die Probe über einen Zeitraum von 2 Stunden bei 100 V und einer Frequenz von 10 Hz geschaltet wird. Die beiden äußeren Peaks hingegen bleiben deutlich sichtbar. Die entsprechenden Messkurven sind in Abbildung 2.10 gegenübergestellt.

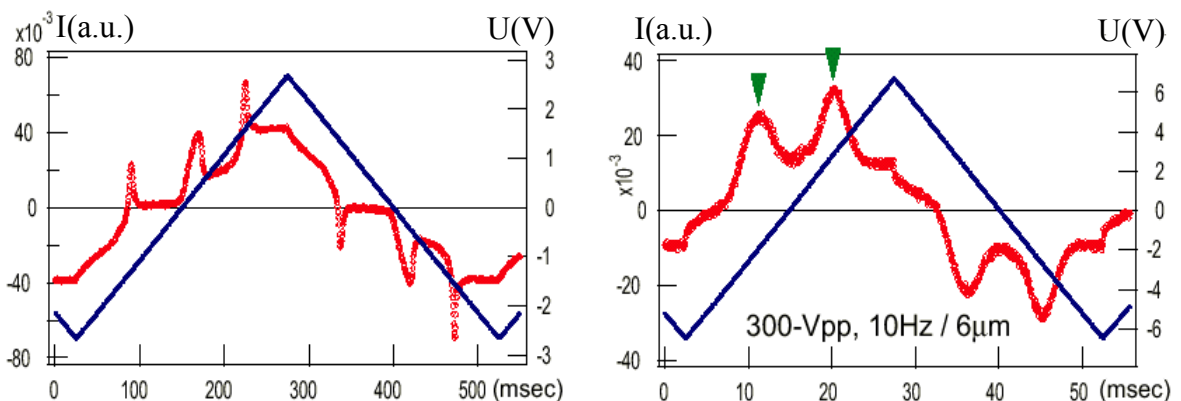


Abbildung 2.10: Stromantwortkurve von Verbindung 4df, gemessen in einer unbeschichteten $6\mu\text{m}$ Zelle a) kurze Zeit nach Ausbildung aller Peaks; b) nachdem 2 h eine Dreiecksspannung von 100 V und 10 Hz angelegt wurde. Der mittlere Peak bildet sich dabei zurück.

Scheinbar handelt es sich beim mittleren Peak nicht um einen Schaltprozess. Für diese These sprechen weiterhin Messungen der Schaltzeiten. Während der schnelle Response mit $15 \mu\text{s}$ im Bereich der Schaltzeiten liegt, die für (anti)ferroelektrische Prozesse üblich sind, handelt es sich bei demjenigen, dem der mittleren Peak zuzuordnen ist, um einen extrem langsamen Prozess, dessen Schaltzeit bei ca. $400 \mu\text{s}$ liegt.

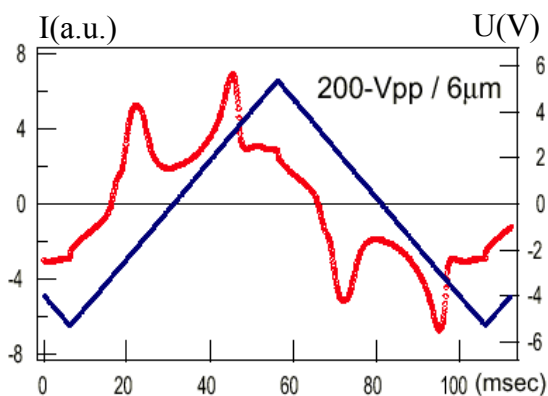


Abbildung 2.11: Stromantwortkurve von Verbindung **4df**, gemessen in einer polyimidbeschichteten $6 \mu\text{m}$ Zelle.

Wird hingegen eine polyimidbeschichtete Zelle eingesetzt, so bilden sich, wie in zu sehen ist, nach Überschreiten der Schwellspannung nur zwei Peaks aus. Da es sich bei der Polyimidbeschichtung um eine Isolationsschicht handelt, wird hier die Ionenleitfähigkeit der Probe reduziert. Dieser Befund bestätigt, dass die Ursache für die Existenz des mittleren Peaks auf Leitfähigkeitsphänomene zurückzuführen ist.

Erklärt werden kann die hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbindung **4df** möglicherweise mit einer chelatartigen Komplexierung von Kationen durch Fluor und Sauerstoffatome der Estergruppen. Wie Betrachtungen am Kalottenmodell [51] zeigten, ist eine derartige Komplexierung für die in Positionen **e** und **f** substituierten Verbindungen besonders leicht möglich.

2.5 Dielektrische Untersuchungen an Verbindungen mit einer SmCP_A -Phase

Zusätzlich zu den elektrooptischen Untersuchungen wurden im Arbeitskreis KRESSE eingehende dielektrische Messungen an den monofluorsubstituierten Verbindungen **5a**, **5c**, **5d** und **5e**, die alle eine SmCP_A -Phase aufweisen, vorgenommen. Diese Methode ermöglicht es, Aussagen über die Dynamik in der Mesophase zu treffen. Erstmals gelang mit der Beobachtung einer positiven Dipolkorrelation in der isotropen Schmelze an Verbindung **5d** der experimentelle Nachweis des de GENNES-Theorems [63,64]. Qualitativ besagt dieses, dass bereits vor dem Eintritt in die Mesophase der Organisationsgrad der Moleküle in kleinen Bereichen zunimmt. Diese Vorumwandlungseffekte sollten sich in einem Anstieg der Dielektrizitätskonstante im isotropen Zustand bemerkbar machen und können für Verbindungen **5a**, **5e** und besonders deutlich jedoch für **5d** festgestellt werden. Trägt man die Dielektrizitätskonstante (ϵ) gegen die Temperatur (T) auf, so ist sowohl beim Kühl- als auch beim Heizprozess eine Abweichung der Kurve von der zu erwartenden Geraden zu erkennen. Dies lässt sich durch die Bildung isolierter polar geordneter Cluster bereits in der isotropen Phase erklären. Gebogene Moleküle eignen sich besonders gut für diesen Nachweis, da durch deren Gestalt die freie Rotation in den Clustern eingeschränkt ist.

3 Bent-core Moleküle mit polaren Gruppen in m-Terphenylsegmenten

3.1 Mesogene mit einfach fluorierter m-Terphenylzentraleinheit

3.1.1 Motivation

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss polarer Substituenten auf die Eigenschaften gebogener Moleküle mit einer Biphenyleinheit diskutiert. Dabei sind neben sterischen Einflüssen auch andere Aspekte, wie beispielsweise eine Veränderung der π -Elektronendichte am Aromaten, der Dipolmomente bzw. konjugative Effekte von Bedeutung. Eine weitere vielversprechende Substanzklasse nichtlinearer Mesogene ist aus einer m-Terphenylzentraleinheit (1,1':3',1''-Terphenyleinheit) aufgebaut. Auch bei diesen Systemen sollte der Einbau polarer Gruppen eine Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen zur Folge haben. Bekannt sind bereits Vertreter, bei denen die Länge der terminalen Alkylketten systematisch verändert wurde. Hier werden B₁- und B₂-Phasen gefunden [23,50].

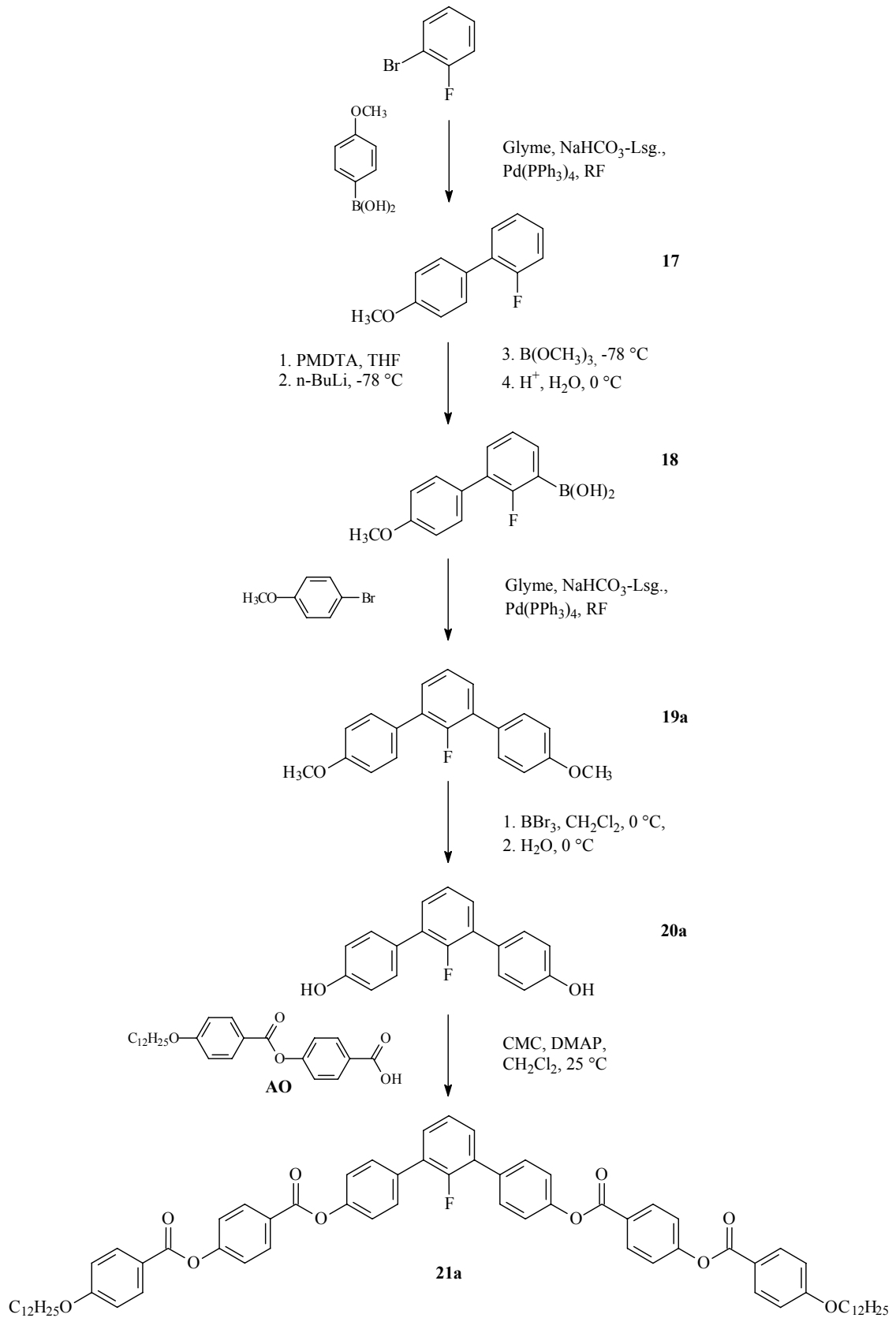
3.1.2 Synthese

Die Synthese ist exemplarisch für Verbindung **21a** in Schema 3.1 dargestellt. Ausgehend von 2-Brom-1-fluorbenzol ist 2-Fluor-4'-methoxybiphenyl **17** durch Kupplung [44,45] mit 4-Methoxybenzolboronsäure in hohen Ausbeuten zugänglich. Die anschließende *ortho*-Metallierung nach der oben beschriebenen SCHLOSSER-Methode [42] zur Herstellung der Boronsäure **18** und erneute Kupplung liefert das substituierte m-Terphenyl **19a**. Die Abspaltung der Methoxyschutzgruppen mit BBr₃ [46] führt zum Diol **20a**, das zu den gewünschten Produkten **21** und **22** verestert wird [47,48]. 2,4-Dibrom-1-fluorbenzol und 3,5-Dibrom-1-fluorbenzol sind kommerziell erhältlich und können direkt mit 4-Methoxybenzolboronsäure umgesetzt werden.

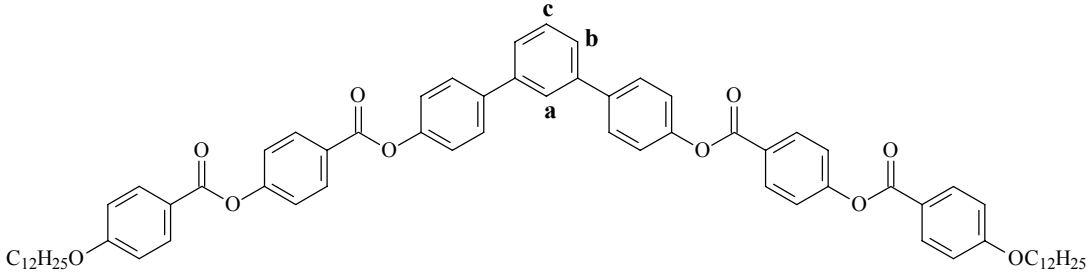
3.1.3 Mesomorphe Eigenschaften

Betrachten wir zunächst die monofluorierten Verbindungen mit terminalen Dodecyloxyketten. Unabhängig von der Position des Fluoratoms bilden diese wie die Stammverbindung **21H** rechtwinklig columnare Phasen aus.

Die Klärpunkte dieser Vertreter liegen knapp unter 200 °C und sind somit im Vergleich zu Verbindung **21H** geringfügig erniedrigt (Tabelle 3.1). Den niedrigsten Klärpunkt und gleichzeitig den schmalsten Mesophasenbereich weist Verbindung **21c** auf. Offenbar wirkt sich der Fluorsubstituenten direkt an der Spitze der Terphenyleinheit ungünstig auf die Ausbildung einer Mesophase aus. In dieser Beziehung weniger störend sind die polaren Substituenten an den anderen Positionen des zentralen Rings.

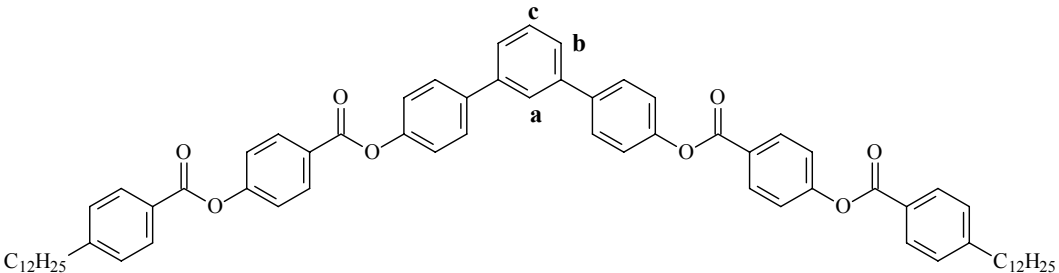


Schema 3.1: Synthese der Verbindung 21a.

Tabelle 3.1: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecyloxybenzoyloxybenzoate **21**.


Verbindung	a	b	c	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
				cr		Col _r		is
21H⁵	H	H	H	cr	165	Col _r	203	is
					[40.8]		[21.8]	
21a	F	H	H	cr	130	Col _r	199	is
					[19.6]		[20.2]	
21b	H	F	H	cr	127	Col _r	195	is
					[23.2]		[24.1]	
21c	H	H	F	cr	181	Col _r	191	is
					[40.9]		[22.0]	

Im Unterschied zu den Vertretern **21** zeigen die monofluorierten Terphenylderivate **22a** und **22b** sowie die Stammverbindung **22H** mit terminalen Alkylgruppen flüssigkristalline Phasen mit einer typischen Schlierentextur, die auf B₂-artige Phasen schließen lassen.

Tabelle 3.2: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Dodecylbenzoyloxybenzoate **22**.


Verbindung	a	b	c	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
				cr		SmCP _A		is
22H⁵	H	H	H	cr	169	SmCP _A	203	is
					[44.5]		[24.5]	
22a	F	H	H	cr	127	SmCP _A	197	is
					[30.1]		[22.8]	
22b	H	F	H	cr	153	SmCP _A	200	is
					[38.7]		[26.5]	
22c	H	H	F	cr	192	-	-	is
					[69.9]			

Zusätzlich durchgeführte elektrooptische Untersuchungen belegen, dass es sich auch hier um SmCP_A-Phasen handelt.

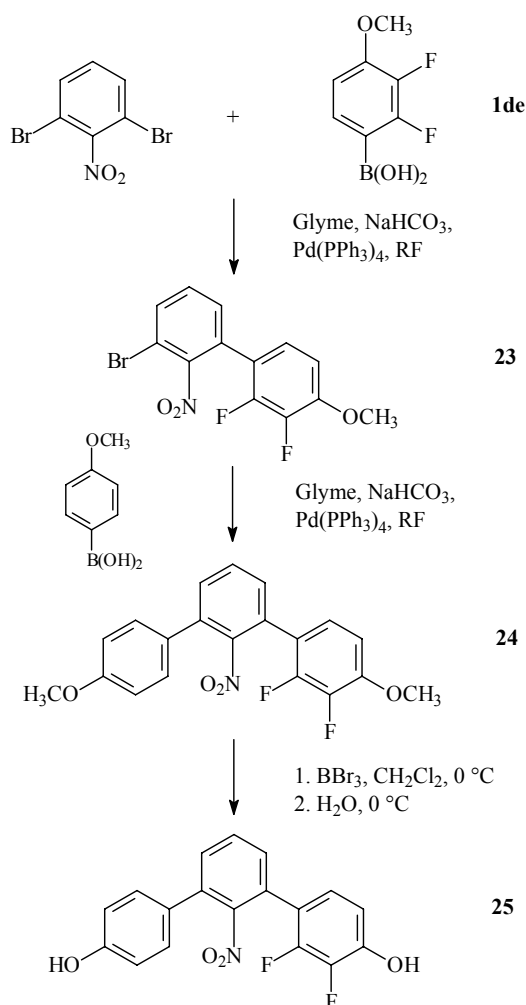
Es fällt auf, dass die Art der terminalen Kette den Phasentyp determiniert, wogegen die Schmelz- und Klärtemperaturen im Wesentlichen von der Position des F-Atoms bestimmt werden. Keine flüssigkristallinen Eigenschaften sind hingegen bei Verbindung **22c** zu finden.

3.2 Mesogene mit einer mehrfach substituierten m-Terphenylzentraleinheit

3.2.1 Synthese

Die Verwendung einer Nitrogruppe eröffnet eine weitere Möglichkeit, polare Substituenten in die Zentraleinheit gebogener Moleküle einzubringen. Diese stellt einen weitaus polaren Substituenten als ein Fluoratom dar. Weiterhin spielen auch sterische Effekte auf Konformation und Aggregation eine wichtigere Rolle, als dies bei einzelnen Fluoratomen der Fall ist.

Ein interessantes Substitutionsmuster ist im unsymmetrischen Grundkörper **25** realisiert. Zusätzlich zu einem 2-fach fluorierten Aromaten wird durch die Nitrogruppe ein weiteres starkes Dipolmoment im Zentrum des Moleküls eingeführt.



Schema 3.2: Synthese der gewinkelten Terphenyldiols **25**.

Grundkörper **25** ist durch sukzessive Kupplung von 2,6-Dibrom-1-nitrobenzol mit 2,3-Difluor-4-methoxybenzolboronsäure **1de** und 4-Methoxybenzolboronsäure [44,45] und anschließende Abspaltung der Schutzgruppen [46] zugänglich. Das substituierte m-Terphenyldiol **25** wird im letzten Schritt nach der Carbodiimidmethode [47,48] mit den Benzoensäuren **A**, **AO** und **33** verestert.

3.2.2 Mesomorphe Eigenschaften

Alle drei nitrosubstituierten Verbindungen weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf, die sich jedoch hinsichtlich der ausgebildeten Mesophasen und deren Stabilität deutlich voneinander unterscheiden.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt das Dodecyloxybenzoat **26** eine Schlierentextur, in der $\pi/4$ und $\pi/2$ Disklinationen koexistieren. Diese Phase zeigt antiferroelektrische Schaltbarkeit und weist somit eine polar geordnete Schichtstruktur auf. Zusätzlich zu dieser smektischen Phase wird eine fluide nematische Hochtemperaturphase beobachtet. Die Phasenumwandlung ist deutlich durch eine Änderung der Viskosität und der Doppelbrechung zu erkennen. Bemerkenswert ist weiterhin der für m-Terphenylderivate ungewöhnlich niedrige Klärpunkt.

Auch Mesogen **27** mit terminalen Dodecyloxyketten bildet eine nematische Phase aus. Im Gegensatz zu Verbindung **26** wird bei tieferen Temperaturen eine columnare Phase beobachtet. Besonders großflächige Mosaik, die durch regelmäßige parallele Streifen gekennzeichnet sind, charakterisieren das Erscheinungsbild dieser Phase, die anhand von Röntgenbeugungsexperimenten als rechtwinklig columnar bestimmt wurde.

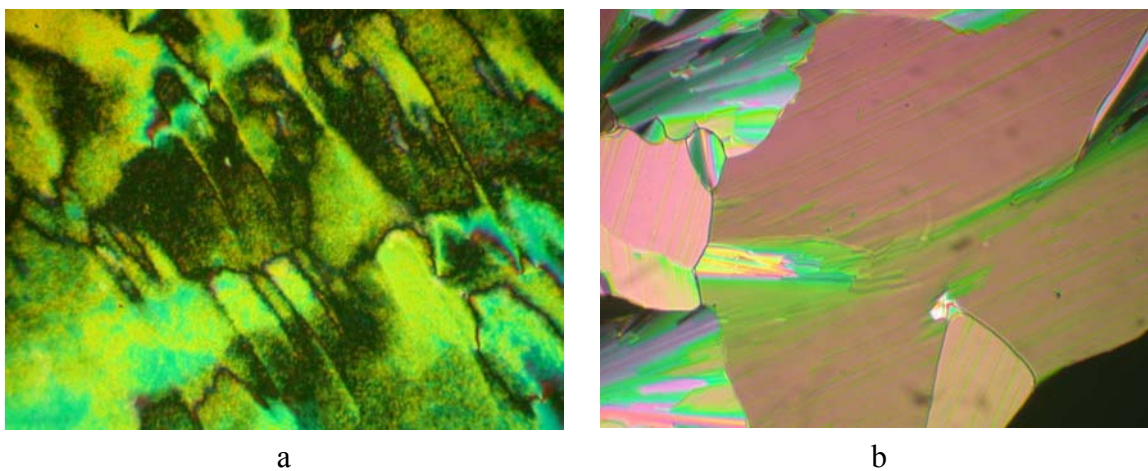


Abbildung 3.1: Textur von Verbindung **27** a) nematische Phase (177 °C); b) columnare Phase (168 °C).

Auch das homologe Nitroterphenyl ohne Fluoratome [65] besitzt eine nematische Phase. Somit ist die Existenz der nematischen Phase nicht auf die Fluoratome in der Zentraleinheit, sondern auf die Nitrogruppe zurückzuführen.

Wird allerdings wie in Verbindung **28** zusätzlich ein Fluoratom an den peripheren Aromaten fixiert, so wird die nematische Phase unterdrückt und es kann lediglich eine smektische Mesophase beobachtet werden⁷.

Tabelle 3.3: Phasenumwandlungstemperaturen von Mesogenen mit einer m-Terphenylzentraleinheit und mehreren polaren Substituenten.

R =	Verbindung	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]						
	26	cr	132 [24.5]	SmCP _A	159 [22.4]	N	165 [10.9]	is
	27	cr	147 [34.5]	Col _r	169 [23.0]	N	180 [11.3]	is
	28	cr	160 [19.7]	SmCP _A	–	–	187 [28.0]	is

Die Ausbildung nematischer Phasen ist bei bent-core Molekülen relativ selten. Sie kann u.a. beobachtet werden, wenn der Biegungswinkel der Zentraleinheit aufgeweitet wird [66]. Im Falle der m-Terphenylderivate **26** und **27** sollte dies jedoch nicht möglich sein. Hier könnte die antiparallele Korrelation der in den zentralen Molekülteilen befindlichen starken Dipole einer normalerweise begünstigten polaren Ordnung der Moleküle entgegenwirken.

Die Einführung einer polaren Nitrogruppe in die Terphenylzentraleinheit eröffnet somit eine alternative Möglichkeit, nematische Phasen bei bent-core Molekülen zu induzieren.

⁷ Die Synthese der verwendeten 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33** wird nachfolgend in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

4 Variationen an der Peripherie der rigiden Einheiten

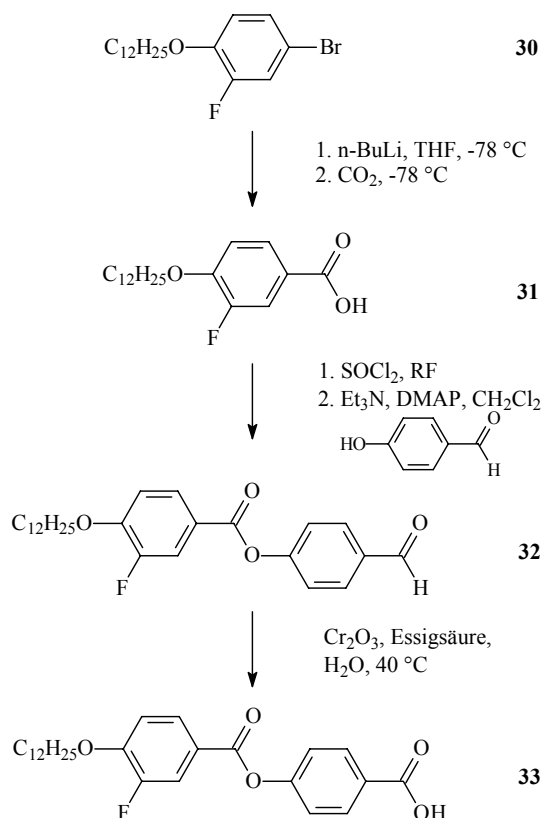
4.1 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten

4.1.1 Motivation

Nachdem der Einfluss polarer Gruppen im zentralen Teil gebogener Mesogene systematisch untersucht wurde, sollten nun die Auswirkungen, die der Einbau von Fluoratomen in Aromaten der Peripherie hat, studiert werden. Wegen der günstigen Eigenschaften der von einer Biphenylzentraleinheit abgeleiteten bent-core Moleküle wurden Biphenyl-3,4-diole mit 4-Dodecyl-3-fluorbenzoesäure **31** verestert.

4.1.2 Synthese

Ausgangspunkt der Synthese ist 4-Brom-2-fluorphenol das nach WILLIAMSON [67] mit Dodecylbromid verethert wird. Durch Halogen-Metallaustausch und anschließende Umsetzung mit Kohlendioxid ist Benzoesäure **31** zugänglich. Diese wird mit 4-Hydroxybenzaldehyd verestert [68] und der resultierende Aldehyd **32** mit Chromtrioxid zur entsprechenden Benzoyloxybenzoesäure **33** oxidiert [69]. Die Synthese ist in Schema 4.1 dargestellt. Die anschließende Veresterung nach Standardmethode (CMC) liefert die gewünschten Endprodukte **34** [47,48].



Schema 4.1: Darstellung der monofluorsubstituierten Benzoyloxybenzoesäure **33**.

4.1.3 Diskussion der mesomorphen und elektrooptischen Eigenschaften

Wie nachfolgend gezeigt werden kann, hat der Einbau von Fluorsubstituenten in Aromaten der Peripherie bei Systemen mit einer Biphenylzentraleinheit einen entscheidenden Einfluss auf den Mesophasentyp. Für die Stammverbindung **34H** dieser Reihe, die kein Fluoratom in der Zentraleinheit trägt, wie auch für den Vertreter **34d** wird unter dem Polarisationsmikroskop eine unspezifische sandige Textur beobachtet. Elektrooptische Untersuchungen belegen für beide Verbindungen das Vorliegen einer SmCP_A-Phase, da in der Stromantwortkurve zwei deutlich ausgeprägte Peaks erkennbar sind. Bemerkenswert ist allerdings, dass insbesondere für Verbindung **34d** die Viskosität für eine smektische Phase ungewöhnlich hoch ist.

Eine Besonderheit hinsichtlich des Schaltverhaltens weist Mesogen **34e** auf. Wie auch für die oben genannten Verbindungen ist in diesem Fall der Schaltprozess optisch deutlich anhand der Änderung der Doppelbrechung und der Textur erkennbar. Allerdings kann in der Stromantwortkurve kein Schaltsignal beobachtet werden. Offensichtlich ist der Betrag der spontanen Polarisation in diesem Fall nahezu Null.

Anders stellt sich die Situation für Verbindung **34a** dar. So lässt sich beim langsamen Abkühlen der isotropen Schmelze eine Textur mit stark gebrochenen Fächern beobachten (Abbildung 4.1). Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine columnare Phase handelt.

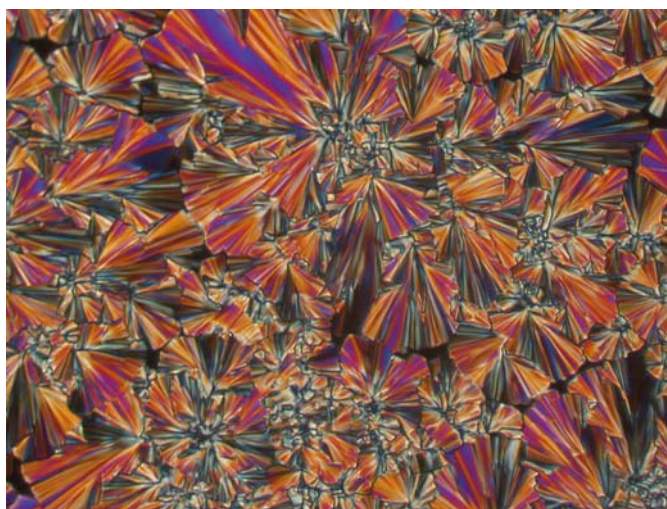
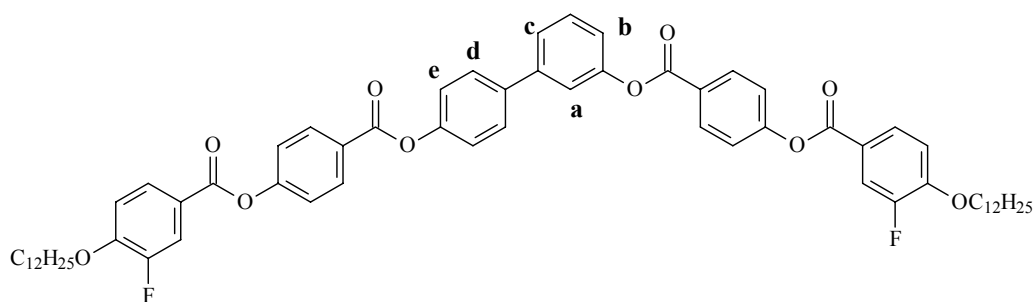


Abbildung 4.1: Textur von Verbindung **34a** (156 °C, 40-fach).

Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen dies. Die Gitterparameter der rechtwinkligen Zelle betragen $a = 4.9$ nm und $c = 8.4$ nm. Columnare Phasen bei Mesogenen mit monofluorierter Biphenylzentraleinheit sind insofern ungewöhnlich, handelt es sich bei den analogen Verbindungen **5a-e** doch ausschließlich um SmCP_A-Phasen. Eine Änderung der mesomorphen Eigenschaften ist somit eindeutig auf den Einfluss der peripheren Fluoratome zurückzuführen.

Tabelle 4.1: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Biphenylderivate 34.



Verbindung	a	b	c	d	e	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
						cr				is
34H[#]	H	H	H	H	H	cr	101	SmCP _A	170	is
							[29.3]		[22.0]	
34a[#]	F	H	H	H	H	cr	120	Col _r	165	is
							[32.3]		[23.1]	
34b	H	F	H	H	H	cr	114	SmCP _A	152	is
							[25.1]		[16.5]	
34c[#]	H	H	F	H	H	cr	92	SmCP _A [*]	162	is
							[22.3]		[24.3]	
34d	H	H	H	F	H	cr	113	SmCP _A	157	is
							[33.6]		[23.9]	
34e	H	H	H	H	F	cr	109	SmCP	158	is
							[33.5]		[22.1]	

[#] Die Werte sind der 2. Heizkurve entnommen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die unter dem Polarisationsmikroskop klar erkennbare chirale Ordnung im Fall von Verbindung **34c**. Die Substanz erstarrt beim Abkühlen aus dem isotrop-flüssigen Zustand zu einer hochviskosen, optisch isotropen Phase. Bei nicht vollständig gekreuzten Polarisatoren sind Domänen unterschiedlicher Händigkeit zu erkennen.

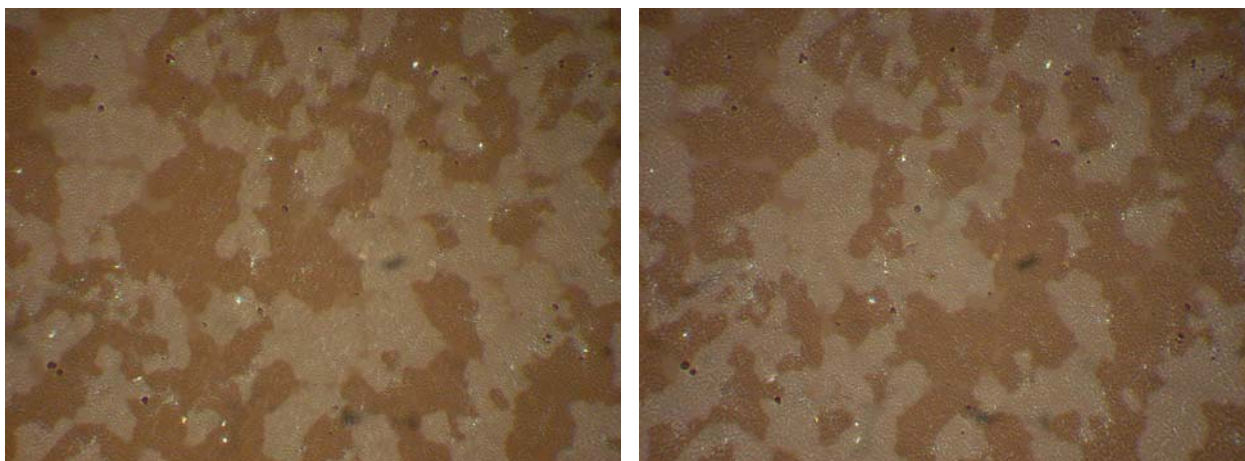


Abbildung 4.2: Textur von Verbindung 34c (160 °C, 20-fach). Beim Drehen des Polarisators werden chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit als helle und dunkle Bereiche sichtbar.

Wie Abbildung 4.2 illustriert, wechselt die Helligkeit der Domänen, wenn der Polarisator aus der orthogonalen Position heraus in die eine oder andere Richtung gedreht wird. Diese Tatsache lässt auf eine helikale Überstruktur mit einer Helixachse senkrecht zu den Substratflächen schließen.

Derartige Texturen sind für achirale gebogene Mesogene erstmals von TAKEZOE an einer B_4 -Phase beschrieben [70,71] und von WATANABE [72] an Systemen mit einer zentralen Naphtalineinheit eingehend untersucht worden. Jedoch erwiesen sich gerade im letzten Fall die hohen Klärtemperaturen für physikalische Untersuchungen als ungünstig.

Auf den ersten Blick scheint es verwunderlich, dass achirale Moleküle in der Lage sind helikale Strukturen aufzubauen. Im Fall von Verbindung **34c** legen Röntgendaten eine Schichtstruktur nahe, die auch WATANABE bei den nichtlinearen Naphtalinderivaten gefunden hat. Weiterhin zeigen elektrooptische Untersuchungen zwei Schaltpeaks und deuten somit auf einen antiferroelektrischen Schaltprozess hin. Die Phase wird daher als $SmCP_A^*$ -Phase bezeichnet, wobei das Symbol * auf die Existenz chiraler Domänen unterschiedlicher Händigkeit im Grundzustand hinweist. Es bezeichnet hier keine molekulare konfigurative Chiralität. Bemerkenswert ist allerdings eine für Schichtstrukturen ungewöhnlich hohe Viskosität, was als Indiz für eine dreidimensionale Überstruktur gewertet werden kann.

Da die Moleküle an sich achiral sind, werden die unterschiedlichen Domänen mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet. Durch Zumischung eines chiralen Dopanden konnte WATANABE jedoch zeigen, dass Domänen einer Händigkeit zugunsten der komplementären Bereiche zurückgedrängt werden.

Im Hinblick auf das Schaltverhalten besonders interessant ist Mesogen **34b**. Anhand der Textur (Abbildung 4.3 a) ist zunächst eine eindeutige Aussage über den Phasentyp nicht möglich. Elektrooptische Untersuchungen zeigen bereits bei sehr niedrigen Spannungen zwei Peaks in der Stromantwortkurve. So wurde die in Abbildung 4.3 b dargestellte Kurve direkt nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze bei einer Spannung von 28 V aufgezeichnet, ohne zuvor ein stärkeres Feld angelegt zu haben.

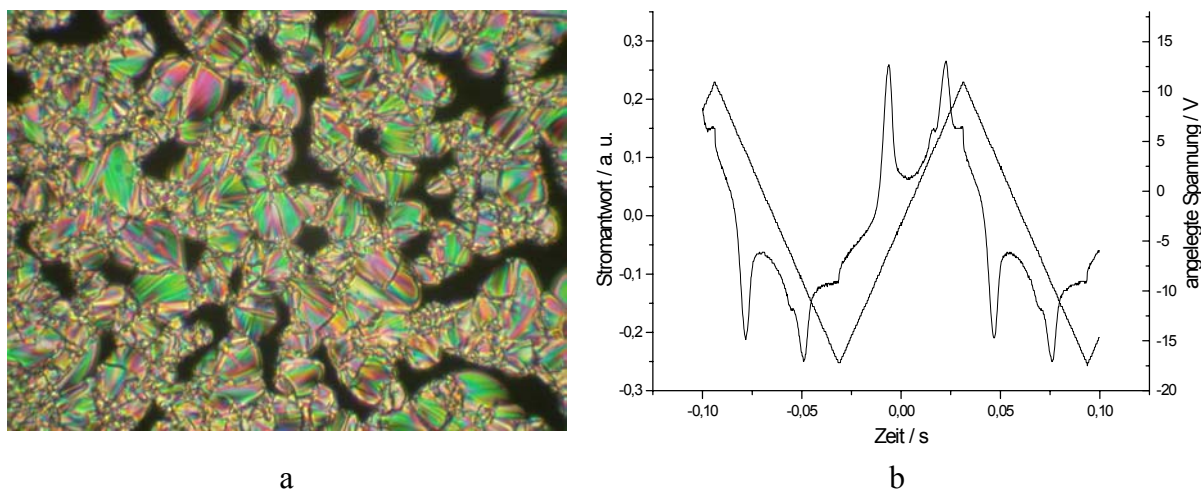


Abbildung 4.3: a) Textur von Verbindung **34b** (151 °C, 40-fach); b) Stromantwortkurve ($V_{pp} = 28$ V, $f = 8$ Hz, $T = 142$ °C).

Bei ähnlichen Substanzen liegen die Schwellspannungen, die zur Ausbildung beider Peaks notwendig sind, mindestens bei 80 V. Das Auftreten zweier Peaks in der Stromantwortkurve lässt auf das Vorliegen einer SmCP_A-Phase schließen.

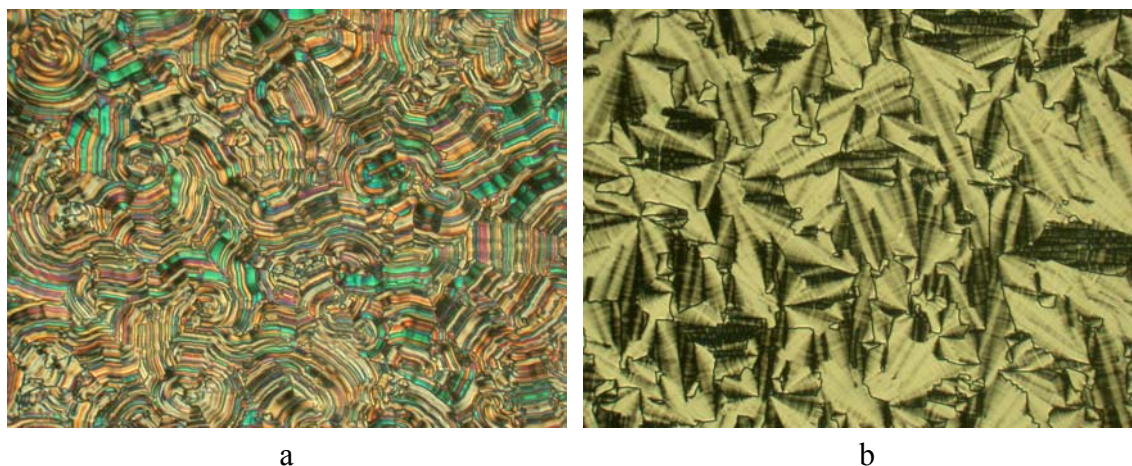


Abbildung 4.4: Textur von Verbindung 34b (142 °C, 40-fach) nach Anlegen einer Dreiecksspannung a) bei -11 V; b) bei 0 V.

Abbildung 4.4 dokumentiert die durch den Schaltprozess verursachte Änderung der Textur. Klar erkennbar ist die Zunahme der Doppelbrechung beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Gleichzeitig treten in dieser Textur Streifen auf, die parallel zu den Schichten verlaufen. Ohne Feld ist eine Fächertextur zu beobachten, die sich für SmCP_A-Phasen oft im Verlauf des Schaltprozesses ausbildet (Abbildung 4.4 b).

Tabelle 4.2: Werte der spontanen Polarisation der Biphenylderivate 34.

Verbindung	spontane Polarisation P_S / nCcm^{-2}
34H	1400
34b	1300
34c	1200
34d	1200
34e	0

Bezüglich der Mesophasenstabilität kann festgestellt werden, dass die Klärtemperaturen der Verbindungen **34H** und **34a-34e** im Vergleich zu den Derivaten **5H** und **5a-5e**, die keine peripheren Fluoratome tragen, um 10 bis 20 K erhöht sind. Erneut weist die Verbindung mit dem 4-fluorsubstituierten Grundkörper (**34b**) den niedrigsten Klärpunkt in der homologen Reihe auf.

Eine Stabilisierung der Mesophasen war nicht unbedingt zu erwarten, da sich die von WEISSFLOG vorgestellten Systeme anders verhalten: Neben einer teilweise beobachteten Änderung des Mesophasentyps ist in allen Fällen durch Einführung eines Fluoratoms an vergleichbarer Stelle einer 4-Octyloxyphenyliminomethylgruppe eine deutliche Absenkung der Klärtemperaturen zu verzeichnen [73]. Allerdings berichtete auch ACHARD über eine

Erhöhung der Klärpunkte in einer Reihe homologer 1,3-Bis[4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)-phenyliminomethyl]phenylenderivate, die durch den Einbau einzelner Fluoratome in periphere Aromaten zu beobachten ist. Weiterhin haben diese Substituenten einen Einfluss auf die Art der ausgebildeten Phase [28,29].

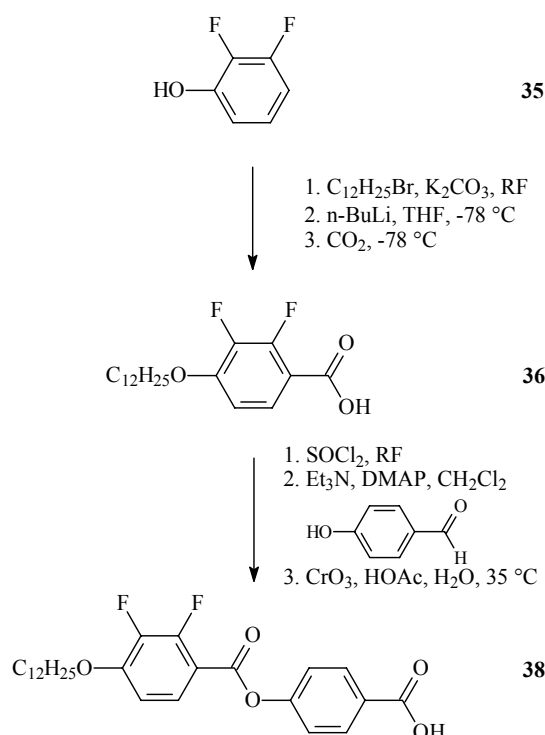
4.2 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-2,3-difluorbenzoatsegmenten

4.2.1 Motivation

Eine weitere interessante Fragestellung war, wie sich die Einführung eines zusätzlichen *ortho*-ständigen Fluoratoms in eine periphere aromatische Einheit auswirkt. In diesem Fall sind besonders starke lokale Dipolmomente zu erwarten, da eine vektorielle Addition der Momente benachbarter Fluoratome auftritt. Inwieweit auch hier Auswirkungen auf den Mesophasentyp und Umwandlungstemperaturen gefunden werden, soll im folgenden geprüft werden.

4.2.2 Synthese

Wie in Schema 4.2 dargestellt, wurde analog zur Synthese von Verbindung **33** 2,3-Difluorphenol zunächst mit Dodecylbromid verethert und nach Metallierung die Benzoessäure **36** hergestellt. Diese wurde mit 4-Hydroxybenzaldehyd [68] verestert und der resultierende Aldehyd **37** mit Chromtrioxid zu Benzoyloxybenzoessäure **38** oxidiert [69]. Abschließend erfolgte eine Veresterung nach der Carbodiimidmethode [47,48] zu den gewünschten Benzoaten **39** [47,48].



Schema 4.2: Synthese der Benzoyloxybenzoessäure **38**.

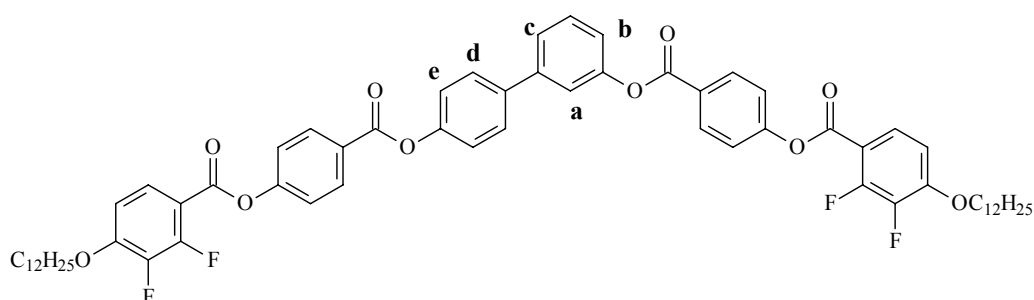
4.2.3 Mesomorphe Eigenschaften

Mit der Einführung von weiteren Fluoratomen in die peripheren Aromaten ist ebenfalls eine Erhöhung sowohl der Schmelz- als auch der Klärtemperaturen im Vergleich zu den Derivaten der Reihe **34** zu verzeichnen. Wie Tabelle 4.3 zeigt, ordnet sich lediglich der Schmelzpunkt von Verbindung **39b** nicht in diesen Trend ein. Auch der Klärpunkt ist in Analogie zu **34b** der niedrigste dieser Reihe. Weiterhin weisen die Mesophasen der Verbindungen **39** Parallelen zu denen der Benzoate **34** (Tabelle 4.1) auf. So werden auch hier hauptsächlich smektische Phasen gefunden. Die Mesogene **39H** und **39c** sind wiederum durch chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit gekennzeichnet.

Verbindung **39a** hingegen zeigt eine Textur, die derjenigen des analog substituierten Vertreters **34a** ähnlich ist. So kann auch hier das Vorliegen einer columnaren Struktur vermutet werden, obwohl das Erscheinungsbild dennoch nicht als typisch für eine columnare Phase zu werten ist.

Zur Bestätigung der columnaren Struktur der Mesophase von Verbindung **39a** wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Im Weitwinkelbereich wurde eine schwache diffuse Streuung gefunden. Schwache Reflexe außerhalb des Meridians deuten im Kleinwinkelbereich auf eine schiefwinklige Zelle hin. Aus den Kleinwinkelreflexen lassen sich die Gitterparameter $a = 6.6$ nm, $c = 4.8$ nm und $\varphi = 84^\circ$ ermitteln.

Tabelle 4.3: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Biphenylderivate **39**.



Verbindung	a	b	c	d	e	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
						cr				
39H	H	H	H	H	H	cr	120 [28.3]	SmCP _A [*]	177 [25.9]	is
39a	F	H	H	H	H	cr	141 [27.8]	Col	171 [25.7]	is
39b	H	F	H	H	H	cr	80 [18.8]	SmCP _A	156 [18.0]	is
39c	H	H	F	H	H	cr	123 [27.5]	SmCP _A [*]	171 [26.4]	is
39d	H	H	H	F	H	cr	119 [35.0]	SmCP _A	165 [25.2]	is
39e	H	H	H	H	F	cr	119 [35.4]	SmCP _A	166 [24.7]	is

4.2.4 Elektrooptische Untersuchungen

An allen Verbindungen **39** wurden elektrooptische Untersuchungen durchgeführt. So weisen alle Mesogene dieser Reihe, denen in Tabelle 4.3 eine SmCP_A -Phase zugeordnet wurde, zwei scharfe, relativ eng aufeinanderfolgende Peaks in der Stromantwortkurve auf. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt Verbindung **39H** beim Abkühlen aus der isotropflüssigen Phase eine optisch isotrope Textur. Allerdings sind einige doppelbrechende Pünktchen zu erkennen. Legt man nun ein elektrisches Wechselfeld an, so nimmt die Doppelbrechung leicht zu und es werden ab einer Spannung von 25 V chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit sichtbar. Wird die Spannung weiter erhöht, bildet sich ab 45 V langsam eine Fächertextur aus (Abbildung 4.5 a, b). Jedoch ist diese scheinbar nur metastabil, da beim Ändern der Polarität der Gleichspannung eine Umwandlung in eine graue, unspezifische Textur stattfindet (Abbildung 4.5 c).

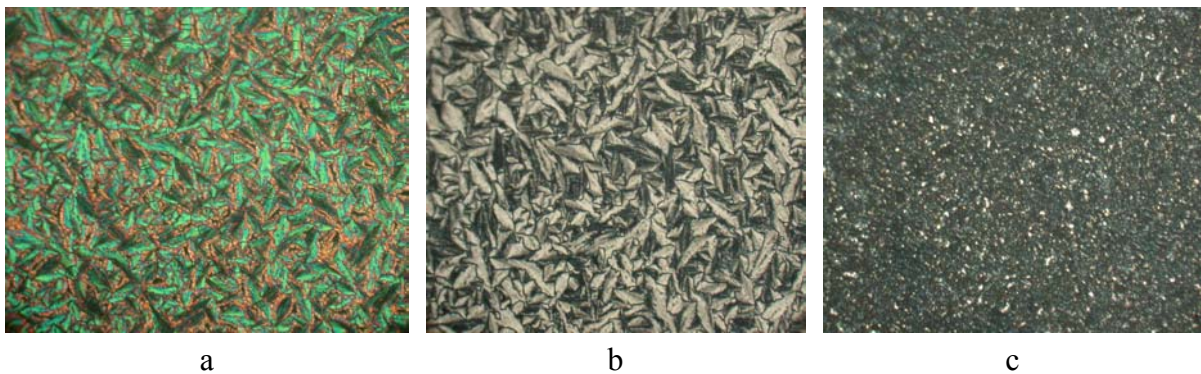


Abbildung 4.5: Textur von Verbindung **39H** nach Anlegen einer Dreiecksspannung ($162\text{ }^\circ\text{C}$, 40-fach): a) 9 V; b) 0 V; c) nach dem Vorzeichenwechsel der Spannung, 0 V.

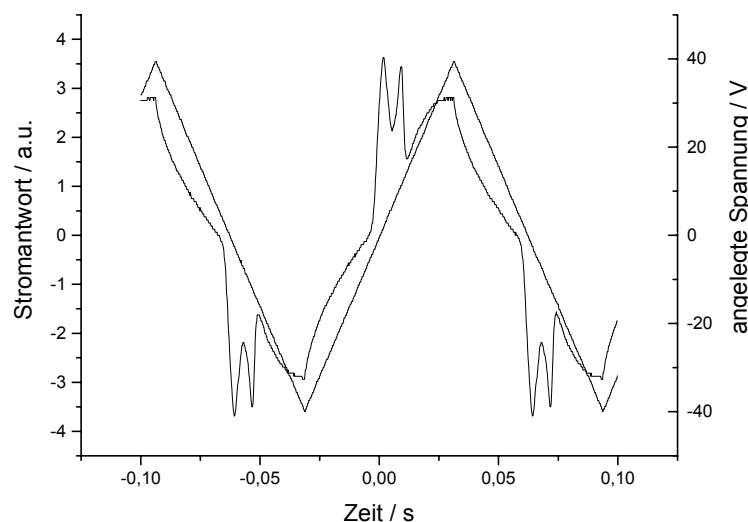


Abbildung 4.6: Stromantwortkurve von Verbindung **39H** ($V_{pp} = 80\text{ V}$, $f = 8\text{ Hz}$, $T = 162\text{ }^\circ\text{C}$).

Wie die Messkurve in Abbildung 4.6 zeigt, findet die Relaxation in den Grundzustand erst bei 0 V statt und nicht - wie bei einem typisch antiferroelektrischen Prozess - bereits vor dem Umpolen der Spannung. Dies erklärt die enge zeitliche Aufeinanderfolge zusammengehörender Peaks, die auch in den Stromantwortkurven der Verbindungen **39b-39e**

beobachtet wird. Offensichtlich ist der angeregte ferroelektrische Zustand in gewisser Weise stabilisiert. Da für strukturell ähnliche bent-core Moleküle bei Verwendung längerer Alkylketten ferroelektrisch schaltbare Phasen gefunden worden sind [74], ist anzunehmen, dass die hier untersuchten Moleküle im Grenzgebiet zwischen anitferroelektrischer und ferroelektrischer Organisation anzusiedeln sind.

Ein Schaltprozess bei sehr niedrigen Schwellspannungen wird für Mesogen **39e** beobachtet. Nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze bilden sich bereits bei einer Spannungsspitze der Dreiecksspannung von 25 V zwei scharfe Peaks aus. Es fällt auf, dass es auch bei Verbindung **34b** zur Ausbildung beider Peaks einer ungewöhnlich niedrigen Spannung bedarf. Für die Umorganisation der Moleküle durch das elektrische Feld sind in diesen Fällen scheinbar nur geringe Kräfte zu überwinden.

Unerwartete Eigenschaften weist jedoch Verbindung **39a** auf. Wie zuvor erwähnt, wird anhand der Textur und der Röntgenmessungen hier eine Modifikation einer columnaren Phase angenommen. Dennoch beobachtet man bei hohen Spannungen (ca. 190 V) die Ausbildung eines scharfen Peaks in der Stromantwortkurve, der für ferroelektrisches Schalten spricht (Abbildung 4.7 a). Dabei ändert sich das Erscheinungsbild der Textur vollständig und hat (Abbildung 4.7 b) eine gewisse Ähnlichkeit mit Fächertexturen, wie sie für Schichtstrukturen typisch sind. Die angelegte Spannung hat keinen Einfluss auf die Doppelbrechung. Möglicherweise handelt es sich hier um eine durch die hohen Spannungen erzwungene Umwandlung einer columnaren Phase in eine Schichtstruktur. Jedoch bedarf die Bestätigung dieser Annahme weiterer Untersuchungen.

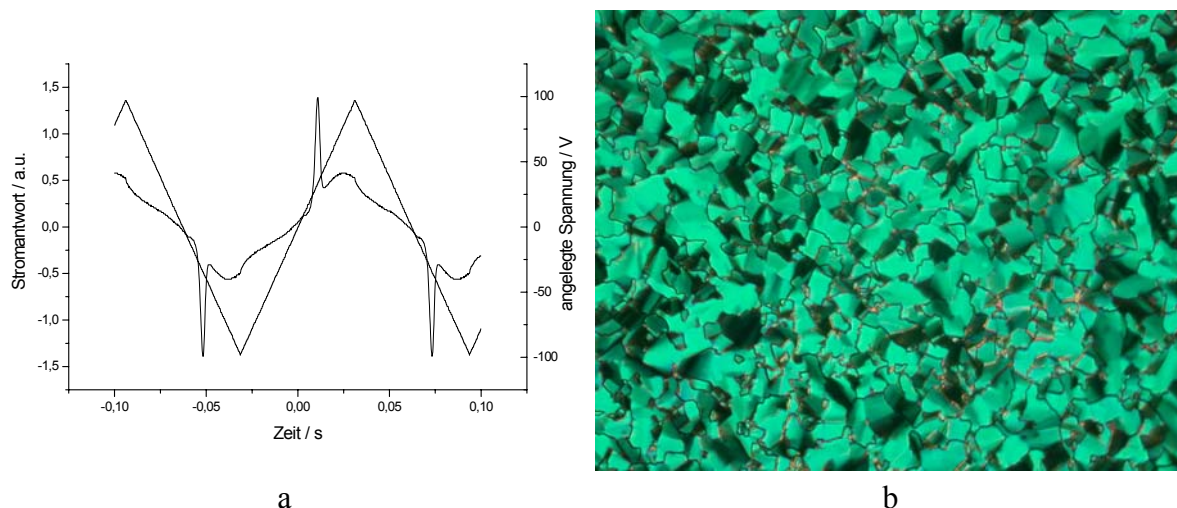


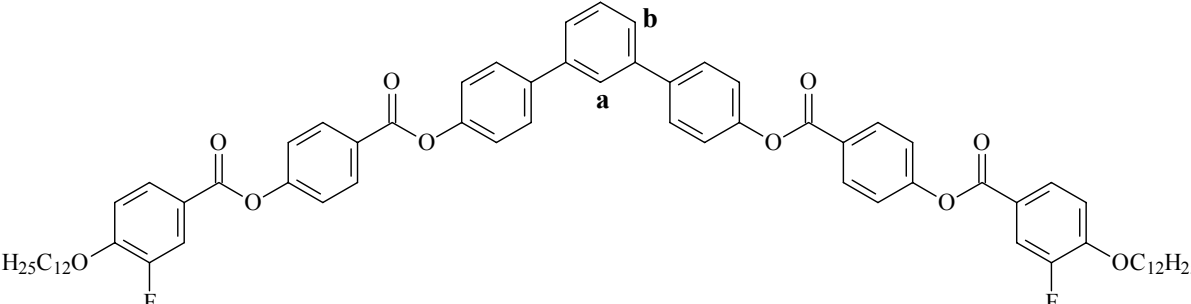
Abbildung 4.7: a) Stromantwortkurve von Verbindung **39a** ($V_{pp} = 192$ V, $f = 8$ Hz, $T = 142$ °C); b) Textur von Verbindung **39a** (146 °C, 20-fach) nach Anlegen einer Dreiecksspannung bei 0 V.

4.3 m-Terphenyle mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten

Angeregt durch die Ergebnisse, die eine Fluorierung in peripheren Aromaten der gebogenen Biphenylderivate bewirkt, stellte sich nachfolgend die Frage, zu welchen Effekten eine Substitution an entsprechender Position der m-Terphenylsysteme führt. Betrachtet man vergleichend die Reihen mit unfluorierten bzw. monofluorierten Benzoateinheiten, so sind auch in diesem Fall drastische Unterschiede der mesomorphen Eigenschaften zu verzeichnen. Für alle Vertreter der Reihe **40** ist eine Anhebung der Klärpunkte bezogen auf die analogen Verbindungen **21** festzustellen. Gleiches gilt auch für die Schmelzpunkte, ausgenommen der Verbindung **40H**, deren Schmelztemperatur durch die Einführung von Fluor nur geringfügig beeinflusst wird.

Von weitaus größerer Bedeutung ist jedoch der Einfluss auf die Art der ausgebildeten Mesophase. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man für Verbindung **40a** die typischen Merkmale einer B₂-Phase. Dies ist erstaunlich, insofern Mesogene mit einer m-Terphenylzentraleinheit und terminalen Dodecyloxyketten generell eine große Tendenz zur Ausbildung columnarer Phasen besitzen.

Tabelle 4.4: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der m-Terphenyle 40.



Nr.	a	b	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]						
			cr	169	SmCP _A	186	M	220	is
40H	H	H	cr	169 [38.9]	SmCP _A	186	M	220 [24.7]	is
40a	F	H	cr	153 [27.4]	SmCP _A			219 [18.5]	is
40b	H	F	cr	152 [29.2]	SmCP _A *			213 [25.4]	is

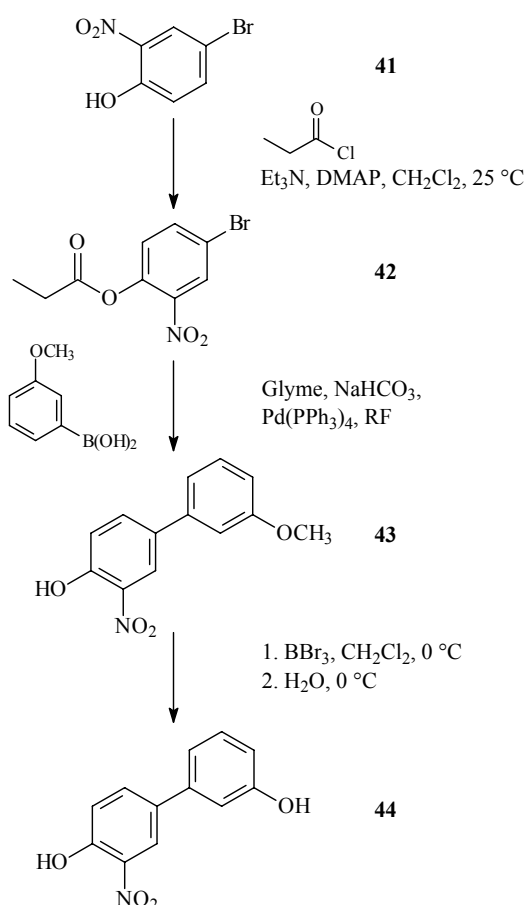
Allerdings zeigt Verbindung **40H** beim langsamen Kühlen aus dem isotropen Zustand zunächst eine Phase mit stark doppelbrechenden Fächern, die auf eine columnare Struktur hinweisen. Bei 186 °C ist eine weitere Phasenumwandlung zu beobachten, die möglicherweise auf eine Umwandlung in eine Schichtstruktur schließen lässt. Die Konturen der Fächer werden unscharf und Streifen innerhalb dieser Segmente bilden sich völlig zurück. Trotz langem Tempern bei 176 °C konnte keine Veränderung dieser Textur beobachtet werden. Aufgrund der Umwandlungstemperaturen der Hochtemperaturphase waren hier

röntgendiffraktographische Untersuchungen nicht möglich. Die GUINIER-Filmaufnahme zeigt im Kleinwinkelbereich Reflexe 1. und 2. Ordnung, die eine Schichtstruktur bestätigen. Der Schichtabstand beträgt 4.7 nm.

Die Textur von Verbindung **40b** weist die Merkmale der von WATANABE als Sm1-Phase bezeichneten optisch isotropen Mesophase auf [72]. Sind Polarisator und Analysator nicht um exakt 90 ° gekreuzt, so werden Domänen unterschiedlicher Händigkeit als Bereiche unterschiedlicher Helligkeit sichtbar. Im Gegensatz zu den Phasen, deren Texturen chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit aufweisen (Biphenylderivate **34c**, **39H** und **39c**), tritt hier eine Lichtstreuung im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums auf [75].

4.4 3-Nitrobiphenylderivate

Schema 4.3 veranschaulicht die Synthese des nitrosubstituierten Biphenyldiols **44**. 4-Bromphenol wird in einer Mischung aus konzentrierter Essigsäure und Salpetersäure nitriert [76]. Anschließend wird die phenolische OH-Gruppe mit Propionylchlorid verestert. Durch Kupplung mit 3-Methoxybenzboronsäure ist Verbindung **43** zugänglich, deren verbliebene Schutzgruppe mit BBr_3 [46] gespalten wird.



Schema 4.3: Synthese des nitrosubstituierten Biphenyldiols **44**.

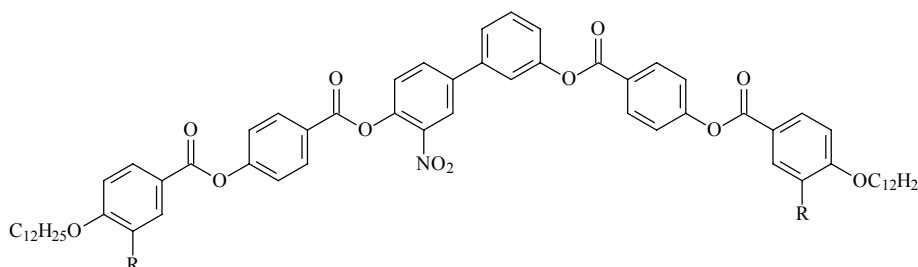
Das so erhaltene Biphenyldiol **44** wird nach der Carbodiimidmethode [47,48] mit den entsprechenden Benzoyloxybenzoesäuren zu den Zielprodukten **45** und **46** umgesetzt.

Diese unterscheiden sich lediglich durch die Fluorierung der peripheren Aromaten. Verglichen mit der unsubstituierten Stammverbindung **5H** weist **45** sowohl einen deutlich niedrigeren Schmelz- als auch Klärpunkt auf.

Beim langsamen Abkühlen von Verbindung **46** dominiert eine Schlierentextur. Daneben ist eine stärker doppelbrechende strukturierte Textur zu beobachten. Zusätzlich kann in einer Sandwichzelle an zahlreichen Stellen eine regelmäßige „perlenartig“ modulierte Oberfläche beobachtet werden. Dennoch bestätigen elektrooptische Untersuchungen, wie auch für Verbindung **45**, dass es sich um eine SmCP_A-Phase handelt.

Somit ändert sich die Art der ausgebildeten Mesophase durch die zusätzlichen peripheren Fluoratome nicht. Für Mesogen **46** ist lediglich ein Anstieg der Phasenumwandlungstemperaturen festzustellen.

Tabelle 4.5: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Nitrobiphenyle 45-46.



Verbindung	R	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien / kJmol ⁻¹]				
		cr		SmCP _A		is
45	H	cr	72 [47.3]	SmCP _A	143 [21.4]	is
46	F	cr	146 [30.0]	SmCP _A	161 [22.7]	is

5 Siloxansubstituierte bent-core Moleküle

5.1 Grundlegende Betrachtungen

5.2 Bent-core Mesogene mit einer terminalen Oligosiloxaneinheit

In den vorangehenden Kapiteln wurde der Einfluss polarer Gruppen sowohl in der Zentraleinheit als auch in der Peripherie auf das Aggregationsverhalten gebogener Mesogene systematisch untersucht. Eine völlig andere Möglichkeit, die Mesomorphie gebogener Moleküle zu beeinflussen, bietet sich durch den Einbau von Oligosiloxaneinheiten, aus dem polyphile Moleküle resultieren [77]. Der Aufbau aus drei inkompatiblen Segmenten, nämlich aus

- rigiden aromatischen Einheiten,
- flexiblen Alkylketten und
- einer sperrigen Oligosiloxaneinheit

sollte aufgrund ihrer Unverträglichkeit zu Modifikationen der Mesophasenstruktur führen. Weiterhin stellte sich die Frage, welchen Einfluss solche sperrigen Siloxangruppen auf das Packungsverhalten gebogener Moleküle ausüben.

Stäbchenförmige Moleküle wurden bereits über Alkylspacer terminal an Siloxansegmente gebunden [78,79], aber auch siloxanverbrückte Dimesogene [79-83] und cyclische Oligomesogene [83-85] sind dokumentiert.

So ist bekannt, dass niedermolekulare Siloxaneinheiten bei calamitischen Systemen allgemein eine Stabilisierung von Schichtstrukturen gegenüber nematischen Phasen bewirken, aufgrund der sterischen Ansprüche gleichzeitig aber deren Klärpunkte erniedrigen.

Auch gebogene Moleküle wurden bereits terminal mit Siloxansegmenten verknüpft. Allerdings konnten dort keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden [86].

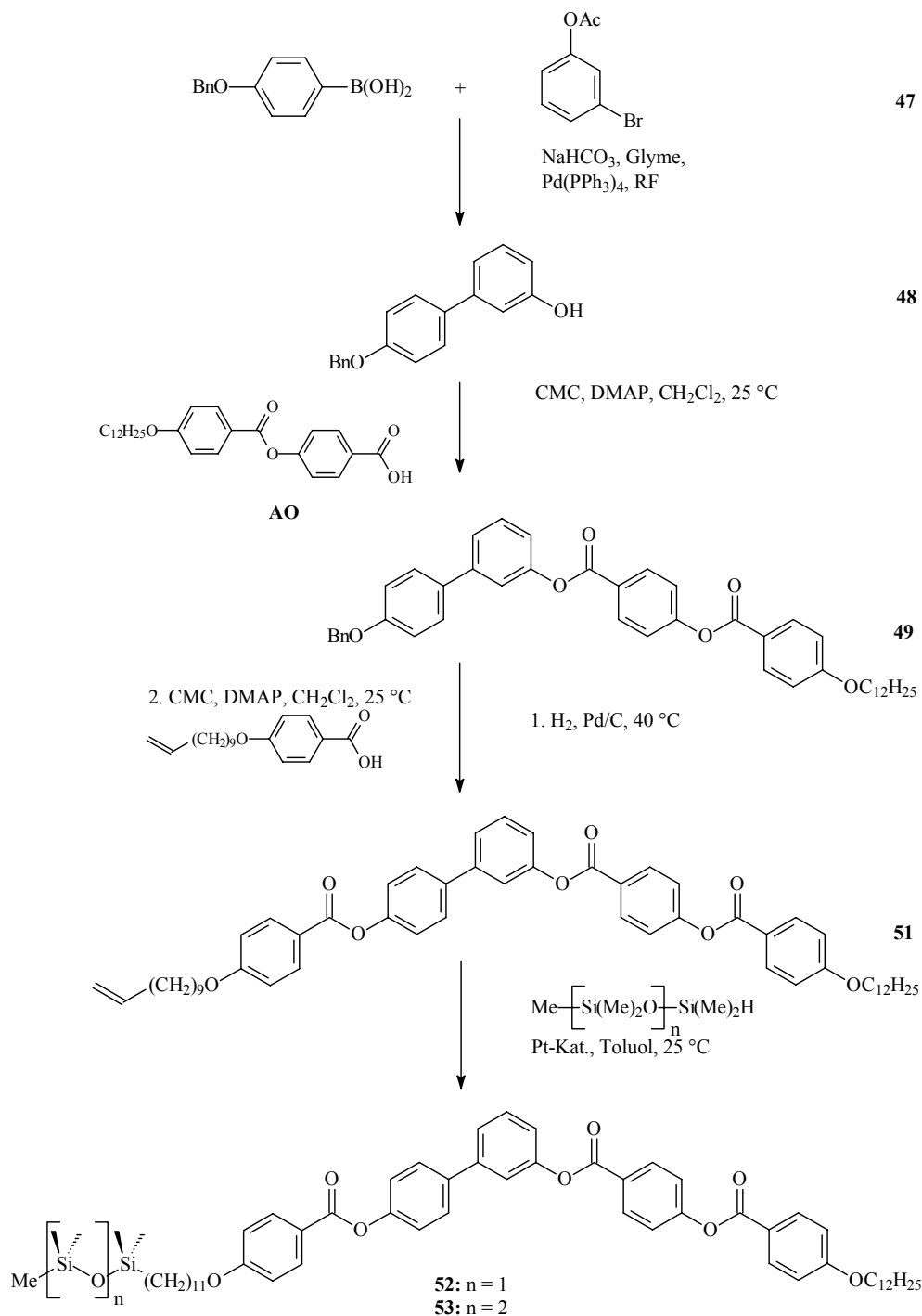
Zunächst sollten unterschiedliche Siloxaneinheiten terminal an gebogene Moleküle, die eine Biphenyldioleinheit als Grundkörper enthalten, addiert werden. Ausgangsverbindung **51**, deren Synthese nachfolgend beschrieben wird, verfügt über eine hydrosilylierbare Doppelbindung. Die daraus abgeleiteten Verbindungen enthalten im Gegensatz zu den bisher betrachteten Biphenyldiolbenzoaten lediglich 5 Aromaten. Mit dem Verzicht auf einen Aromaten in einer der Benzoateinheiten sollte eine deutliche Erniedrigung der Klärtemperaturen verbunden sein. Weiterhin birgt allein schon der unsymmetrische Aufbau ein gewisses Potential hinsichtlich der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

5.2.1 Synthese

In der Regel bereitet es große Schwierigkeiten, nahezu äquivalente funktionelle Gruppen selektiv umzusetzen. Im Fall der Darstellung von Verbindung **51** war eine Synthesestrategie nötig, die es ermöglicht, die beiden phenolischen OH-Gruppen nacheinander zu verestern. Der Versuch zuerst nur eine Hydroxygruppe mit einem Überschuss

der entsprechenden Benzoyloxybenzoesäure **AO** umzusetzen, führte zu schlecht auftrennbaren Produktgemischen.

Durch Kupplung von 4-Benzoyloxybenzolboronsäure mit 3-Bromphenylacetat ist die Darstellung von Verbindung **48** möglich. Diese besitzt bereits eine freie OH-Gruppe, da im Verlauf der Kupplung die Acetylgruppe vollständig abgespalten wird. Es folgt die Veresterung dieser OH-Gruppe nach der Carbodiimidmethode [47,48] sowie die hydrogenolytische Spaltung der Benzylschutzgruppe [87]. Eine weitere Veresterung führt zur Verbindung **51**, deren terminale Doppelbindung im letzten Schritt hydrosilyliert [88] wird.



Schema 5.1: Synthese gebogener Mesogene mit einer Oligosiloxaneinheit.

5.2.2 Mesomorphe Eigenschaften

Betrachten wir zunächst die Ausgangsverbindung **51** mit der terminalen Doppelbindung. Unter gekreuzten Polarisatoren zeigt diese beim Abkühlen aus der isotrop-flüssigen Schmelze eine gebrochene Textur, wie sie häufig für SmCP_A-Phasen gefunden wird. Das Auftreten zweier Peaks in der Stromantwortkurve bestätigt das Vorliegen einer Schichtstruktur mit antiferroelektrischer Korrelation der Schichten. Allerdings handelt es sich hier um eine monotrope Phase: cr 108 (SmCP_A 98) is.

Durch Hydrosilylierung der Doppelbindung entstehen ternäre Blockmoleküle, deren Mesophasen erheblich stabilisiert sind. Zu erwarten wäre der entgegengesetzte Effekt, da aus der Literatur bekannt ist, dass Siloxaneinheiten aufgrund ihres räumlichen Anspruchs Phasenstabilitäten reduzieren. Hier zeigt sich jedoch, dass die Größe der Siloxaneinheit fast keinen Einfluss auf die Klärtemperatur der entsprechenden Verbindung hat. So ist selbst für Verbindung **54** mit einer verzweigten Siloxangruppe fast der gleiche Klärpunkt wie für die Vertreter **52** und **53** festzustellen. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Mesogene **52-54** sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und zugehörige Enthalpien [kJmol⁻¹] der Verbindungen 52-54 mit einer terminalen Siloxaneinheit.

R = CCCCCCCCCCCCOC1=CC=C(C=C1)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)OC(=O)C4=CC=C(C=C4)OC(=O)C5=CC=C(C=C5)OCCCCCCCCCCC

Verb.	Siloxaneinheit	cr	SmCP _F *	is
52		•	68 [17.0]	•
53		•	70 [29.3]	•
54		•	63 [8.9]	•

Gleichzeitig bewirkt die Einführung der terminalen Siloxaneinheit eine gravierende Änderung der mesomorphen Eigenschaften. Die Texturen aller Derivate dieser Serie unterscheiden sich deutlich von derjenigen des Moleküls **51**. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheinen sie optisch isotrop mit unregelmäßig verteilten doppelbrechenden Pünktchen. Von besonderem Interesse ist jedoch die Tatsache, dass Domänen unterschiedlicher Händigkeit ausgemacht werden können. Dreht man den Analysator um einen kleinen Winkel aus der 90 °-Stellung zum Polarisator, so werden helle und dunkle Domänen

sichtbar. Dunkle Domänen werden hell, wenn der Analysator in der Gegenrichtung gedreht wird.

Die Lichttransmission ändert sich jedoch nicht, wenn die Probe selbst gedreht wird. In der Literatur ist dieser Effekt für die B₄-Phase [70,89] und die Sm1-Phase [72] beschrieben worden, die offenbar eine 3-dimensionale Ordnung besitzt, obwohl Röntgenaufnahmen lediglich eine Schichtstruktur anzeigen. Im Gegensatz zu diesen Beispielen besitzen die Mesophasen der Siloxane **52-54** eine niedrige Viskosität.

Röntgenuntersuchungen bestätigen eine gut ausgebildete Schichtstruktur, die sich für Verbindung **53** durch scharfe Schichtreflexe bis zur 4. Ordnung hin auszeichnet. Der ermittelte Schichtabstand d beträgt 4.4 nm und ist somit deutlich kleiner als die nach dem CPK-Modell [51] ermittelte Moleküllänge von ca. 6.0 nm. Dies ist mit einer getilteten smektischen Phase vereinbar, wobei die Neigung der Moleküle bezogen auf die Schichtnormale ca. 40 ° beträgt. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich hat ein asymmetrisches Profil, in dem 2 Maxima ausgemacht werden können. Eines liegt bei 0.45 nm und stimmt mit der mittleren Distanz der Alkylketten überein. Das andere bei ca. 0.7 nm beschreibt den mittleren Abstand zwischen den ungeordneten Siloxaneinheiten.

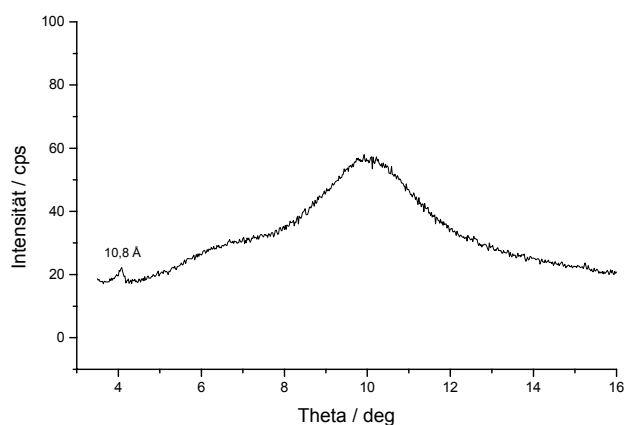


Abbildung 5.1: GUINIER-Aufnahme einer unorientierten Probe von Verbindung 53. Sichtbar sind der Schichtreflex 4. Ordnung, die diffuse Streuungen der Siloxaneinheiten und der Alkylketten.

Wegen des beträchtlich größeren Raumbedarfs der Siloxaneinheiten kann angenommen werden, dass sich diese, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, innerhalb der Schichten alternierend anordnen. Auf diese Weise bilden die Siloxaneinheiten separate Schichten aus, so dass effektiv eine Dreischichtsequenz entsteht.

Eine Besonderheit der hier beschriebenen Moleküle stellt die ferroelektrische Schaltbarkeit der Mesophasen⁸ dar. Ferroelektrische Eigenschaften konnten bisher nur in wenigen Fällen in höher geordneten Phasen, wie der B₇-Phase [90], der B₅-Phase [91] und B₂-artigen Mesophasen gebogener Moleküle mit mindestens einem chiralen C-Atom [17] beobachtet werden. Somit sind die hier vorgestellten Mesogene die ersten Vertreter achiraler gebogener Moleküle, die sich in smektischen Phasen vom B₂-Typ mit einer ferroelektrischen Ordnung (SmCP_F^{*}-Phasen) organisieren.

⁸ Einen Beweis für die Ferroelektrizität dieser Phase liefern elektrooptische Untersuchungen, die in Kapitel 5.5 ausführlich diskutiert werden.

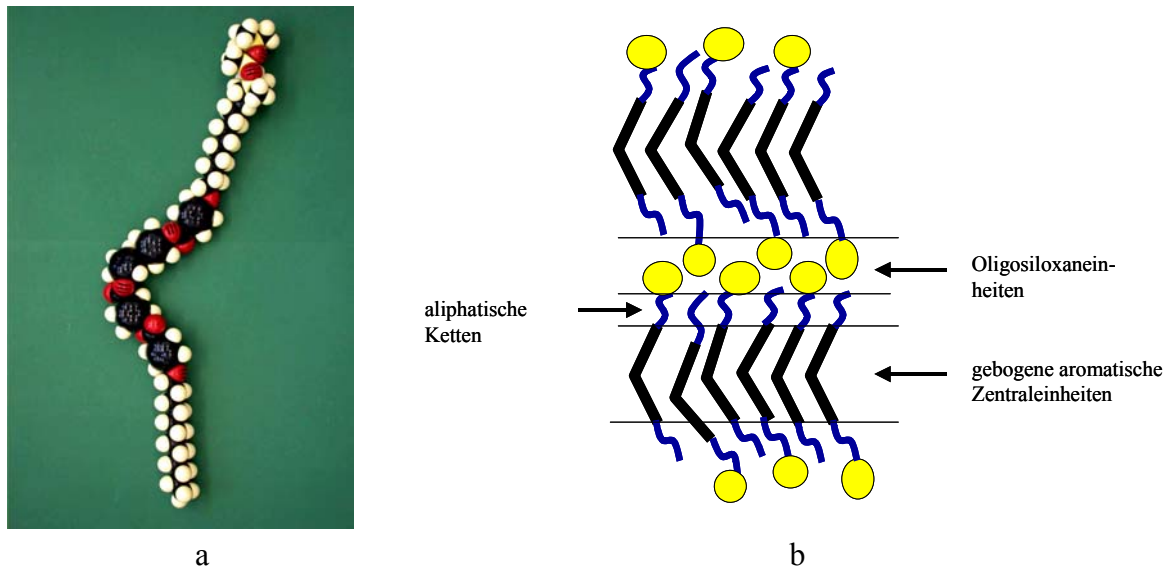


Abbildung 5.2: a) Kalottenmodell der Verbindung 53; b) Anordnung der Oligosiloxanmesogene mit terminaler Siloxaneinheit in polaren smektischen Phasen. Auf die Darstellung des Neigungswinkels bezogen auf die Schichtnormale wurde verzichtet.

In solchen smektischen Phasen liegt eine einheitliche Ausrichtung der Moleküle in benachbarten Schichten vor. Jedoch führt diese Anordnung makroskopisch zu einer Aufsummierung der Polarisation der Einzelschichten. Durch Ausbildung helikaler Überstrukturen kann eine makroskopisch polare Struktur vermieden werden. Zwei Möglichkeiten der Orientierung der Helixachse zu den Schichtebenen sind denkbar: In TGB-artigen Strukturen liegt die Helixachse parallel zu den Schichtebenen. Hier sind die Schichten in Segmente aufgebrochen, die durch Verdrillung zueinander eine Helix beschreiben (s. Abbildung 5.3) [92].

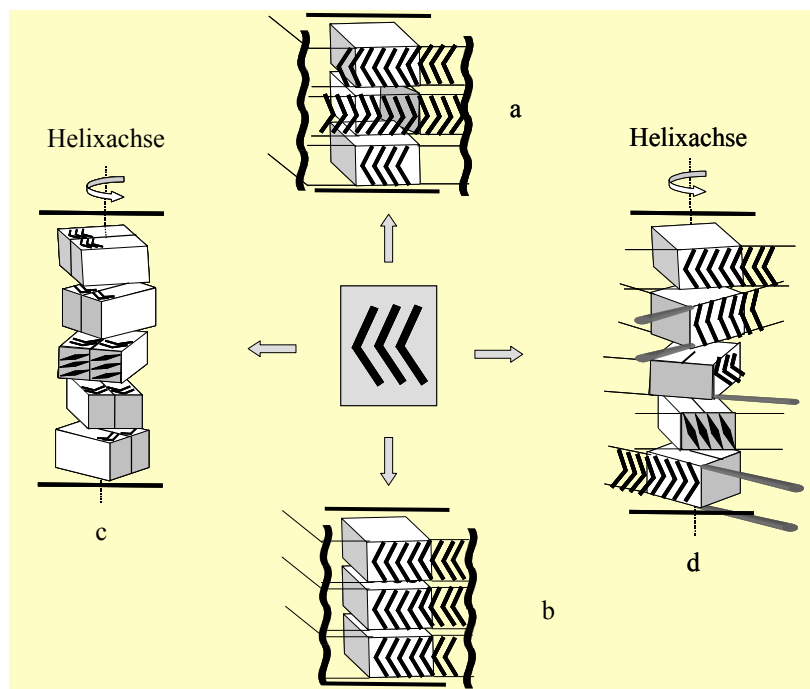


Abbildung 5.3: Möglichkeiten der Anordnung gebogener Moleküle in polaren Phasen: a) SmCP_A-Phase; b) SmCP_F-Phase; c) TGB-artige Phase; d) verdrillte Schichtstruktur.

Eine Kompensation der molekularen Dipolmomente ist auch möglich, wenn die Helixachse senkrecht zu den Schichtebenen orientiert ist, d. h., die Moleküle in benachbarten Schichten sind wie in einer SmC^* -Phase um einen bestimmten Winkel gegeneinander verdreht. Eine dieser beiden Möglichkeiten könnte in den helikalen Überstrukturen der Verbindungen **52-54** vorliegen.

Offensichtlich erschwert die durch die Siloxansegmente verursachte Entkopplung der Schichten Fluktuationen an den Schichtgrenzen und ermöglicht hier die ferroelektrische Ordnung. Ohne diese Entkopplung sollte eine antiferroelektrische Phase entropisch begünstigt sein, da die Beweglichkeit der Moleküle durch die synklinale Korrelation der Moleküle sterisch weniger gehindert ist [93,94].

5.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie [95] gelingt eine genaue Abbildung der Oberfläche einer Probe. Eine Siliciumspitze mit wenigen μm Durchmesser ist an einem flexiblen Cantilever befestigt. Dieser kann durch piezoelektrische Stellelemente präzise bewegt werden. Im „non contact mode“ wird die topographische Information aus der vertikalen Auslenkung des Cantilevers gewonnen, die beim Auftreten atomarer Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche stattfindet.

Untersucht wurden Verbindungen **52-54**. An dieser Stelle werden nur die Ergebnisse der Verbindung **54** vorgestellt.

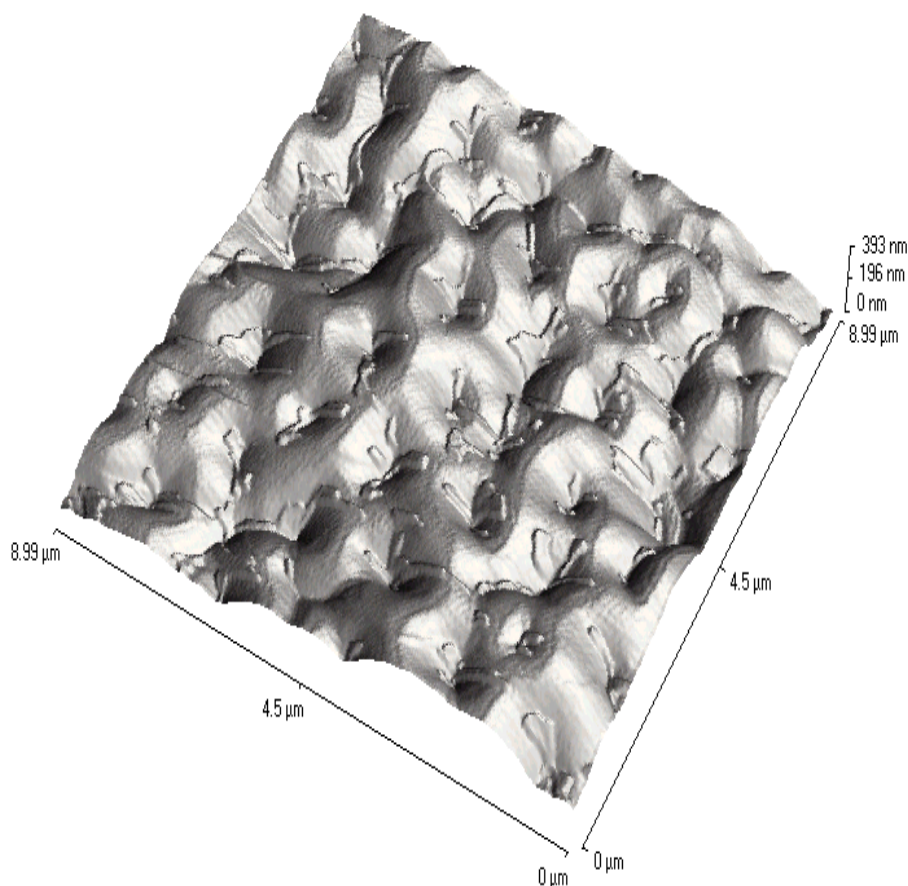


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme der Oberfläche von Verbindung **54**.

Abbildung 5.4 zeigt die Oberfläche einer unregelmäßigen Schichtstruktur mit fokalkonischen Domänen, wie sie oft für Substanzen mit lamellarer Struktur gefunden werden. Diese bestätigen weiterhin, dass die Probe nicht kristallisiert ist, sondern die Ordnung des flüssigkristallinen Zustandes auch bei Raumtemperatur beibehalten hat.

Die AFM-Aufnahmen gleichen solchen, die bereits für B₂-Phasen bekannt sind [96]. Allerdings können bei Verbindung **54** feine Linien aufgelöst werden, deren Abstand durchschnittlich knapp 100 nm beträgt. Diese Feinstruktur liegt somit in der gleichen Größenordnung wie die Korrelationslänge der Schichtstruktur (90 nm), die durch Röntgenuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung ermittelt werden konnte (N. CLARK, University of Colorado, Boulder, USA). Eine solche Feinstruktur kann bei anderen B₂-Phasen nicht beobachtet werden. Daher erscheint eine TGB-artige Struktur für den Grundzustand der Mesophase der Verbindung **54** als wahrscheinlich.

5.4 Oligosiloxanverbrückte Dimesogene

Nachdem für die Oligosiloxane **52-54** die für bent-core Moleküle ungewöhnliche SmCP_F^{*}-Phase beobachtet werden konnte, stellte sich nun die Frage, welche flüssigkristallinen Eigenschaften die entsprechenden siloxanverbrückten Dimesogene zeigen. Ein Zugang zu diesen Verbindungen leitet sich durch Hydrosilylierung von Mesogen **51** mit Siloxanen ab, die an beiden Enden jeweils eine Si-H-Bindung besitzen.

Aus Tabelle 5.2 ist ersichtlich, dass die Dimesogene höhere Klärtemperaturen als die Verbindungen mit einer terminalen Oligosiloxaneinheit besitzen.

Tabelle 5.2: Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und zugehörige Enthalpien [kJmol⁻¹] der siloxanverbrückten Dimesogene **55-57**.

R = CCCCCCCCCCCCOC(=O)c1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(Oc4ccc(OC12H25)cc4)cc3)cc2)cc1

Verb.	Siloxaneinheit	cr	SmCP _F [*]	SmCP _A	is	
55		•	64 [27.7]	•	132 [41.2]	•
56		•	92 [16.6]	•	132 [41.8]	•
57		•	53 [7.6]	•	130 [42.8]	•

Die Textur des Dimesogens **55** mit drei Siloxaneinheiten hat eine große Ähnlichkeit mit denen der zuvor beschriebenen Siloxane **52-54**. Auch hier kann eine optisch isotrope Phase mit chiralen Domänen beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu ist für Verbindung **57** mit einem langen Oligosiloxansegment auch zwischen vollständig gekreuzten Polarisatoren eine sandige Textur zu beobachten, die „Mosaik“ unterschiedlicher Doppelbrechung aufweist. Stehen Polarisator und Analysator nicht exakt orthogonal zueinander, werden wiederum helle und dunkle Domänen sichtbar. Zusätzlich fällt auf, dass einige Domänen durch scharfe dunkle Linien begrenzt werden, die auch unter vollständig gekreuzten Polarisatoren gut erkennbar sind (Abbildung 5.5 b). Derartige „Grenzlinien“ treten in den Texturen der Oligosiloxane **52-54** nicht auf. Bemerkenswert ist weiterhin, dass hier nicht nur zwei, sondern mindestens drei Arten unterschiedlicher Domänen koexistieren. Möglicherweise ist die Ganghöhe der helikalen Überstruktur hier so groß, dass die durch die Neigung der Moleküle und deren polare Ordnung verursachte Biaxialität nicht vollständig kompensiert wird.

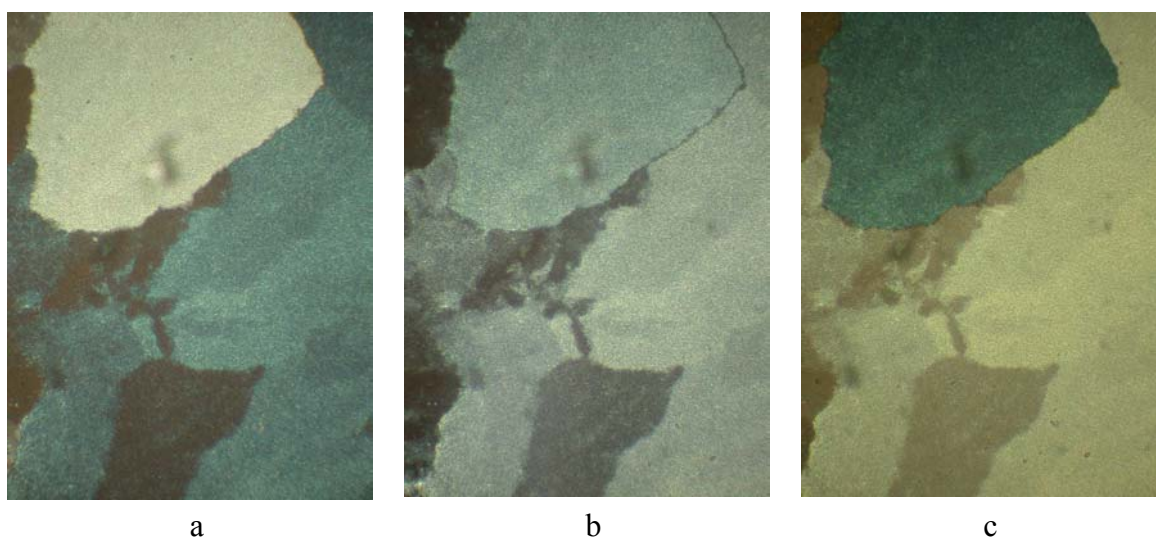


Abbildung 5.5: Textur von Verbindung **57** (125 °C, 20-fach): a) und c) Polarisator und Analysator nicht vollständig gekreuzt; b) gekreuzte Polarisatoren.

Im Unterschied dazu tritt bei Verbindung **56**, die vier Siloxaneinheiten beinhaltet, neben einer optisch isotropen Textur, bei der nur kleine doppelbrechende Pünktchen zu erkennen sind, auch eine Schlierentextur auf. Diese kann als Hinweis für das Vorliegen einer $SmCP_A$ -Phase gewertet werden. Bei niedrigen Kühlraten kann diese Schlierentextur ausschließlich beobachtet werden.

Bewiesen wurde die Existenz einer $SmCP_A$ -Phase im Fall von Verbindung **56** durch die im folgenden Kapitel 5.5 vorgestellten Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen. Dort werden auch Aspekte diskutiert, die für die Änderung der polaren Ordnung in Abhängigkeit von der Spacerlänge verantwortlich sind.

Röntgenuntersuchungen der Dimesogene **55** und **56** zeigen wiederum scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die typisch für eine Schichtstruktur sind. Die ermittelten Schichtabstände liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen, die für Mesogene mit terminaler Siloxaneinheit gefunden wurden. Dies kann durch eine interkalierte Anordnung der Moleküle, wie in Abbildung 5.6 vorgeschlagen, erklärt werden. Die Schichtabstände und zugehörige Moleküllängen einiger Oligosiloxanmesogene sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Schichtabstände und Moleküllängen einiger Oligosiloxanmesogene.

Verbindung	Schichtabstand d / nm	Moleküllänge L / nm
52	4.2	5.8
53	4.4	6.0
54	4.4	5.9
56	4.2	11.7
57	4.6	13.0

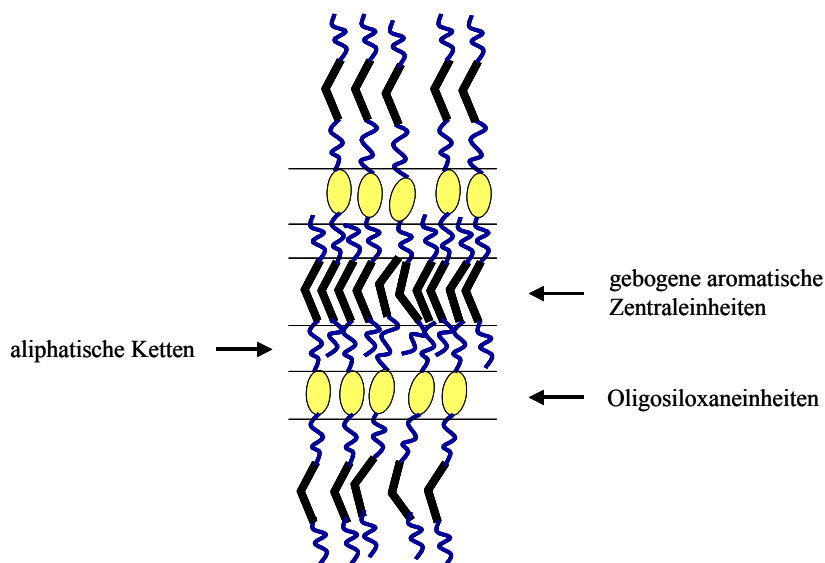


Abbildung 5.6: Modell interkalierter Schichtstrukturen der Oligosiloxandimesogene. Auf die Darstellung des Neigungswinkels bezogen auf die Schichtnormale wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

5.5 Elektrooptische Untersuchungen der bent-core Mesogene mit terminalen Oligosiloxaneinheiten und der Dimesogene

Zunächst werden die Beobachtungen und Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen der Verbindung **54** mit einer terminalen Trisiloxaneinheit diskutiert.

In einer unbeschichteten 5 μm ITO-Zelle bildet sich beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine pseudoisotrop erscheinende Textur aus, die allerdings unter nicht vollständig gekreuzten Polarisatoren schwach sichtbare Domänen unterschiedlicher Händigkeit aufweist. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung nimmt die Doppelbrechung langsam zu und es entsteht eine unspezifische, graue Textur, die sich auch im ohne Spannung deutlich vom Ausgangszustand unterscheidet. Erhöht man die angelegte Spannung über ca. 50 V, so tritt eine Farbänderung ins Gelbe auf. In der Stromantwortkurve wird dabei ein scharfer Peak sichtbar (Abbildung 5.7 a). Mit der Ausbildung des Schaltpeaks wandeln sich die bis dahin vorhandenen chiralen Domänen langsam in eine graue Fächertextur um. Auf die Doppelbrechung hat eine Änderung der Spannung dann keinen Einfluss mehr. Die Existenz eines einzelnen Peaks in der

Stromantwortkurve ist ein starkes Indiz für das Vorliegen eines ferroelektrischen Schaltprozesses.

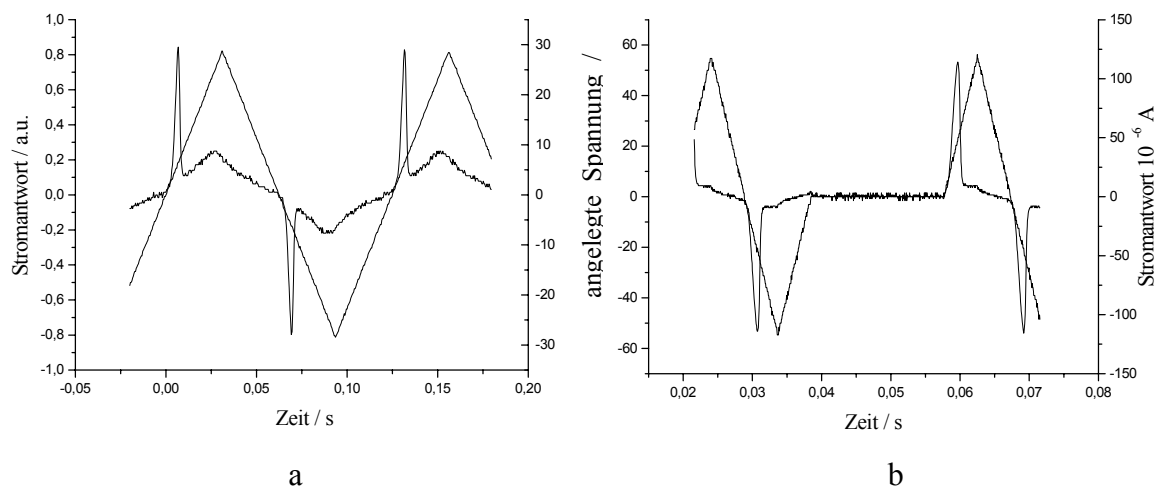


Abbildung 5.7: Stromantwortkurven von Verbindung **54** aufgezeichnet nach a) der Dreieckspannungsmethode; b) der Plateaumethode [97].

Da allerdings ausgeschlossen werden musste, dass die Moleküle aus Viskositätsgründen von einem angeregten ferroelektrischen Zustand direkt in den ferroelektrischen Zustand mit entgegengesetzter Polarität schalten, ohne dabei in den antiferroelektrischen Grundzustand zu relaxieren, sind Messungen bis zu einer Frequenz von 0.02 Hz vorgenommen worden. Auch hier konnte nur ein Peak festgestellt werden.

Darüber hinaus wurde nach einer von ACHARD et al. vorgeschlagenen Methode die angelegte Spannung modifiziert [29,97]. Plateaus bei negativem und positivem Spannungsmaximum sowie eine Wartezeit beim Nulldurchgang stellen auch bei sehr hoher Viskosität einen vollständigen Schaltprozess sicher (Abbildung 5.7 b). Da auch in diesem Fall nur ein Peak gefunden wurde, kann antiferroelektrisches Schalten ausgeschlossen werden.

An zirkular orientierten Proben kann zusätzlich optisch geprüft werden, ob die angeregten Schaltzustände stabil sind oder relaxieren.

Kühlt man eine Probe der Verbindung **54** aus der isotrop-flüssigen Phase langsam in einem elektrischen Gleichfeld ab, so bildet sich, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, eine Textur mit zirkularen Domänen aus, in denen die Schichten kreisförmig um die Zentren dieser Domänen angeordnet sind. Deutlich sichtbar sind schwarze Auslöschungskreuze, in denen die optische Achse der Moleküle parallel oder senkrecht zur Polarisator- oder Analysatorebene ausgerichtet ist. Legt man ein Wechselfeld an, so wird eine Rotation dieser Kreuze um einen Winkel von 70-80 ° beobachtet. Die Besonderheit hierbei ist, dass die geschalteten Zustände nicht relaxieren, wenn das Feld abgeschaltet wird, sondern die Kreuze unverändert bleiben. Dieses bistabile Verhalten schließt einen antiferroelektrischen Prozess aus, da der angeregte Zustand in diesem Fall relaxieren würde und ist eine weitere klare Bestätigung für den homogen chiralen ferroelektrischen Zustand (SmC_SP_F).

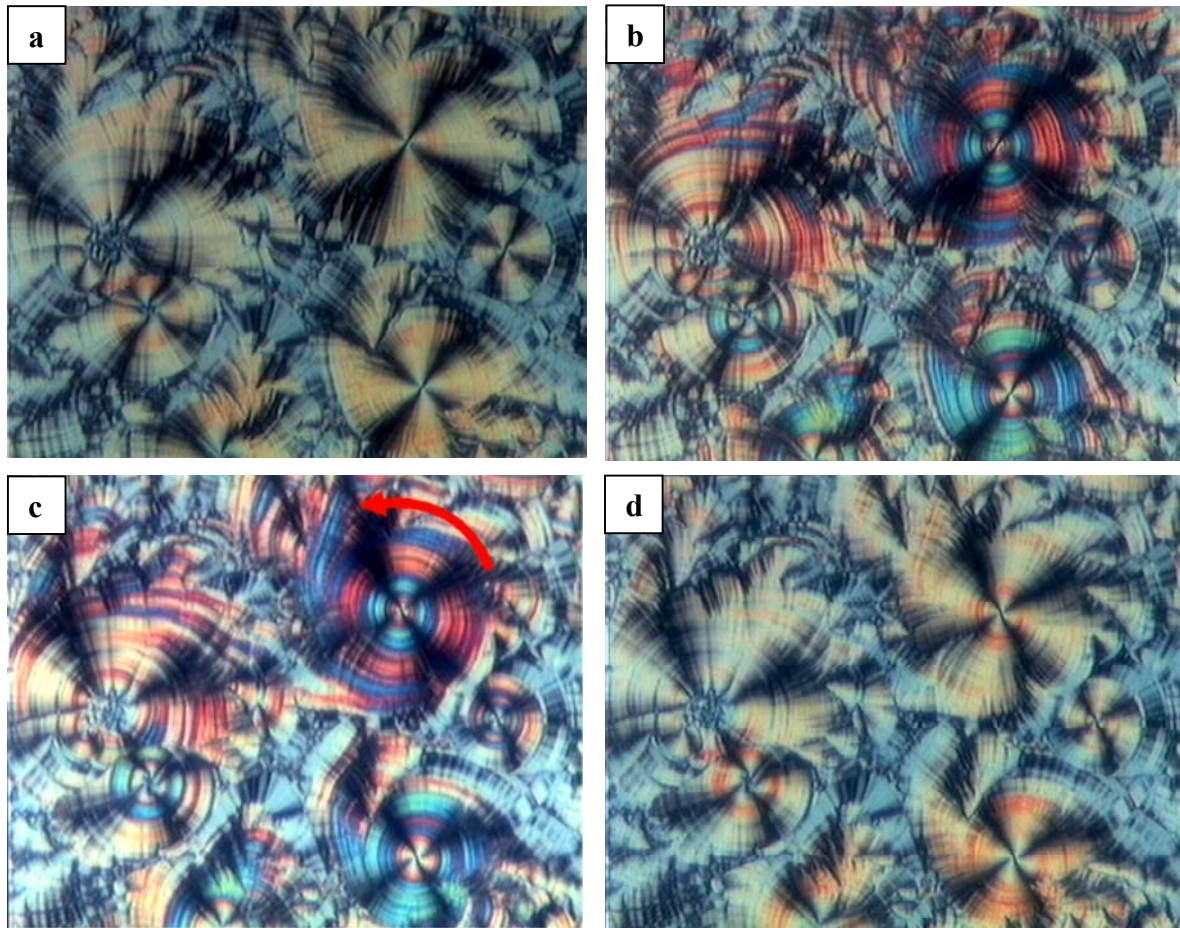


Abbildung 5.8: Zirkular orientierte Domänen von Verbindung 54. Eine Rotation der Achsenkreuze ist lediglich beim Umpolen der Spannung zu beobachten: a) 0 V (FE+); b) +15 V (FE+); c) -15 V (FE-); d) 0 V (FE-).

Anders stellt sich die Situation dar, wenn während des Abkühlens ein hochfrequentes Wechselfeld von 200 Hz angelegt wird. In diesem Fall bildet sich eine graue fächerartige Textur mit deutlich sichtbaren Auslöschungskreuzen aus. Diese rotieren jedoch nicht beim Umpolen eines elektrischen Feldes, was eine antiklinale Packung der Moleküle in benachbarten Schichten belegt (SmC_AP_F).

Die zwei möglichen ferroelektrischen Zustände sind in Abbildung 5.9 veranschaulicht.

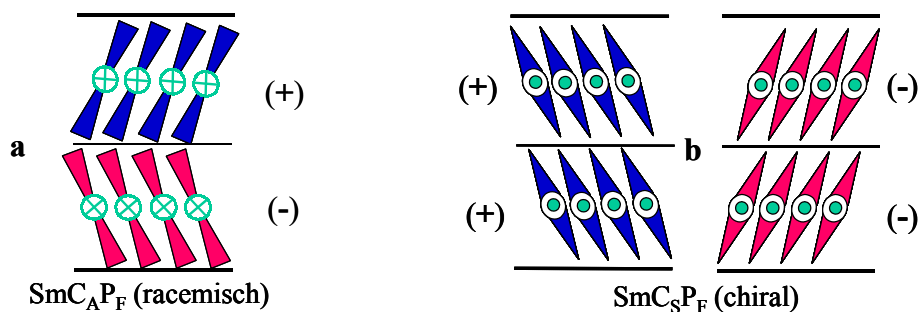


Abbildung 5.9: Ferroelektrischer Zustand mit antiklinaler (a) bzw. synklinaler (b) Korrelation zwischen benachbarten Schichten.

Auch das Schaltverhalten der anderen Oligosiloxanmesogene wurde untersucht, wobei die Verbindungen **53**, **55** und **57** sich ganz analog verhalten. Abweichend davon zeigt die Stromantwortkurve der Verbindung **52**, die in einer unbeschichteten 5 μm Zelle aufgenommen wurde, zwei Peaks unterschiedlicher Form (Abbildung 5.10 a), die für einen antiferroelektrischen Schaltprozess sprechen können. Allerdings ist in einer polyimidbeschichteten 6 μm Zelle ist nur ein scharfes Signal zu beobachten (Abbildung 5.10 b). Durch Anlegen eines Gleichfeldes von 20 V konnten zirkular orientierte Domänen erhalten werden. Die Auslöschungskreuze rotieren erst beim Anlegen eines Gegenfeldes, wobei keine Relaxation zu beobachten ist, wenn das Feld entfernt wird. Somit ist der breite Peak in Abbildung 5.10 a offensichtlich auf Leitfähigkeitsphänomene zurückzuführen.

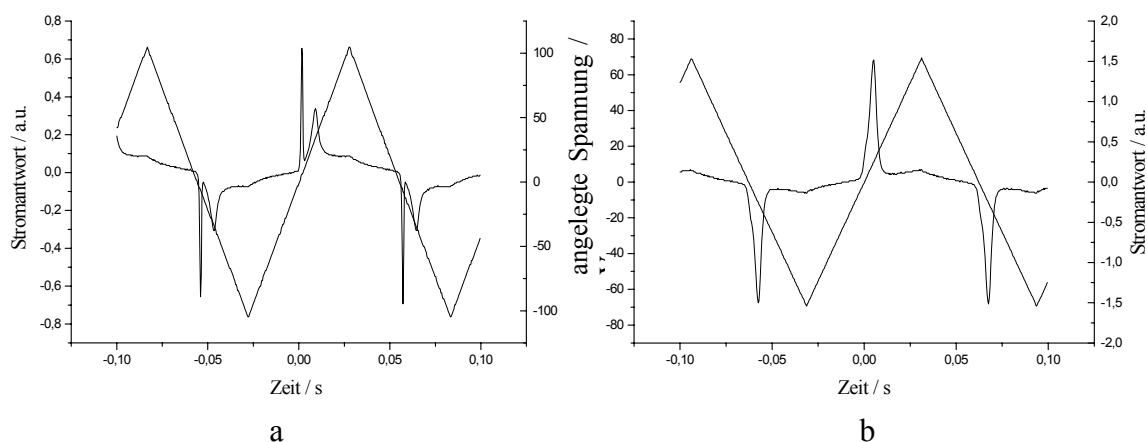


Abbildung 5.10: Stromantwortkurven von Verbindung **52**: aufgezeichnet in einer a) unbeschichteten 5 μm Zelle; b) beschichteten 6 μm Zelle.

Somit wurde ferroelektrisches Schalten bei allen Derivaten des Grundkörpers **51** mit einer terminalen Oligosiloxaneinheit sowie bei den siloxanverbrückten Dimesogenen **55** und **57** beobachtet. Eine Ausnahme bildet Verbindung **56** mit einer Kette bestehend aus vier SiMe_2O -Einheiten. In diesem Fall weist die Kurve, die in einer polyimidbeschichteten Zelle aufgenommen wurde, zwei scharfe Schaltpeaks auf. Ungewöhnlich ist außerdem, dass sich während des Schaltens keine Fächertextur ausbildet, sondern die in Abbildung 5.11 dargestellte Textur. Diese besitzt eine große Ähnlichkeit mit Texturen, wie sie oft für SmCP_A -Phasen während des Schaltens beobachtet werden. Da auch in Abwesenheit eines Feldes eine Schlierentextur gefunden worden ist, handelt es sich offenbar um eine Mesophase mit antiferroelektrischer Korrelation zwischen den Schichten (SmCP_A). Bestätigt werden konnte der antiferroelektrische Zustand durch die Relaxation der Auslöschungskreuze zirkular orientierter Domänen beim Abschalten eines elektrischen Gleichfeldes. Erwähnenswert ist weiterhin die in Abbildung 5.11 dokumentierte starke Abnahme der Doppelbrechung beim Anlegen einer Spannung. Der Schwellwert der Spannung, bei der ein Grossteil der Textur fast isotrop wurde, lag unter den gegebenen experimentellen Bedingungen bei ca. 12 V. Das antiferroelektrische Schaltverhalten für Verbindung **56** mit einer zentralen 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyltetrasiloxaneinheit und das ferroelektrische Schalten des kürzeren Homologen **55** belegen einen odd-even-Effekt in

dieser Reihe. Es ist plausibel, dass die Konformation der zentralen Einheit die Gestalt des Gesamtmoleküls beeinflusst. Der Siloxanspacer mit der geraden Anzahl an Siloxaneinheiten ($n_{Si} = 4$) gibt eine lineare Verknüpfung der calamitischen Segmente vor, die bei bananenförmigen Dimesogenen offensichtlich besser eine antiferroelektrische Anordnung stabilisiert. Hingegen verursacht der Spacer mit einer ungeraden Anzahl von Siloxaneinheiten ($n_{Si} = 3$) eine gebogene Gestalt der Zentraleinheit, welche mit einer ferroelektrischen Korrelation kompatibel ist. Ähnliche Beobachtungen an siloxanverbrückten calamitischen Dimesogenen wurden durch COLES bereits beschrieben. COLES variierte die Länge zentraler Siloxanspacer und fand ferroelektrische und antiferroelektrische Phasen. Aufgrund der linearen Form der Mesogene wird der odd-even-Effekt dort jedoch in der umgekehrten Reihenfolge beobachtet [98].

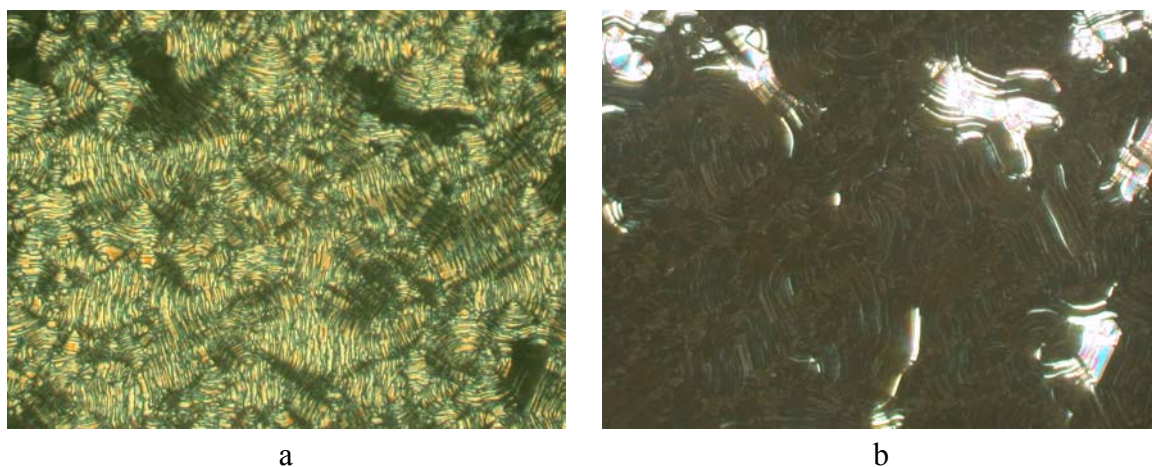


Abbildung 5.11: Textur von Verbindung 56 ($T = 126\text{ °C}$): a) ohne angelegte Spannung; b) bei +10 V.

5.6 Variation der Spacer

Weiterhin sollte der Einfluss einer stärkeren Kopplung zwischen Siloxaneinheit und gebogenen Einheiten durch Verkürzung des Spacers zwischen diesen beiden Segmenten untersucht werden. Hierzu wurden die dem Olefin **51** analogen bent-core Moleküle **58** und **59** mit einer Allyl- bzw. einer Pentenylkette synthetisiert. Beide besitzen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Aus der Hydrosilylierung [88] des Propylenderivats **58** resultiert ein Feststoff (Verbindung **60** in Tabelle 5.4), dessen Schmelzet nicht unterkühlt werden kann.

Wird jedoch der Spacer zur Siloxaneinheit um zwei CH_2 -Gruppen verlängert, so sind in der DSC-Kühlkurve der entsprechenden Verbindung **62** zwei sich überlagernde Peaks deutlich erkennbar. Unterkühlt man die Schmelze dieser Verbindung unter dem Polarisationsmikroskop, so ist eine Textur aus unregelmäßigen schwarz-weißen Spärolithen sichtbar, bevor eine rasche Kristallisation einsetzt. Scheinbar stellt diese Verbindung, bei der die Trisiloxaneinheit durch eine Pentamethylenkette vom gebogenen Molekül entkoppelt wird, gerade den Grenzfall dar, ab dem flüssigkristalline Phasen auftreten können.

Eindeutig belegt wird eine monotrope Phase für Verbindungen **61** und **63**. Für diese beiden Dimesogene kann jedoch im Gegensatz zur analogen Verbindung **55** keine Textur mit

chiralen Domänen beobachtet werden. Verbindung **63** zeigt beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine Textur mit grauen Fächern, die möglicherweise auf eine SmA-Phase hinweist.

Diese Ergebnisse belegen die Bedeutung der Länge der Spacer für das Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften. Aufgrund der Grösse der Siloxansegmente stören diese die Organisation in Schichten umso mehr, je näher sie an der mesogenen Einheit befestigt sind. Dabei muss auch der Platzbedarf der terminalen Ketten berücksichtigt werden. Nur eine vergleichbare Länge der terminalen Ketten und der Polymethylensegmente kann eine günstige interkalierte Anordnung dieser Ketten gewährleisten (Abbildung 5.6).

Tabelle 5.4: Phasenumwandlungstemperaturen der Oligosiloxane 60-63 mit Propylen- und Pentamethylenspacern.

$R_1 =$

	Verb.	n	R ₂	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien kJmol ⁻¹]			
	60	3	CH ₃	cr	98	-	is
					[35.1]		
	61	3	R ₁	cr	113	(SmX 105)	is
					[58.3]		
	62	5	CH ₃	cr	113	(SmX 103)	is
					[49.0]		
	63	5	R ₁	cr	130	(SmX 116)	is
					[87.4]		

Ebenfalls eine monotrope Phase mit niedrigeren Umwandlungstemperaturen besitzt das Oligosiloxanmesogen **65** mit einem mehrere Ethergruppen enthaltenden Spacer. Die Schmelze der entsprechenden olefinischen Ausgangsverbindung **64** lässt sich hingegen nicht unterkühlen (Fp. 74 °C). Dies ist insoweit verständlich, da die Oxyethylensegmente nicht in einer linearen, sondern in einer stark geknäulten Form vorliegen und damit die Ausbildung von Schichtstrukturen stören.

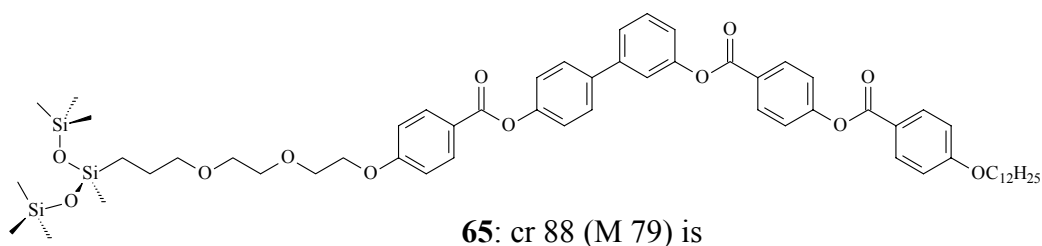
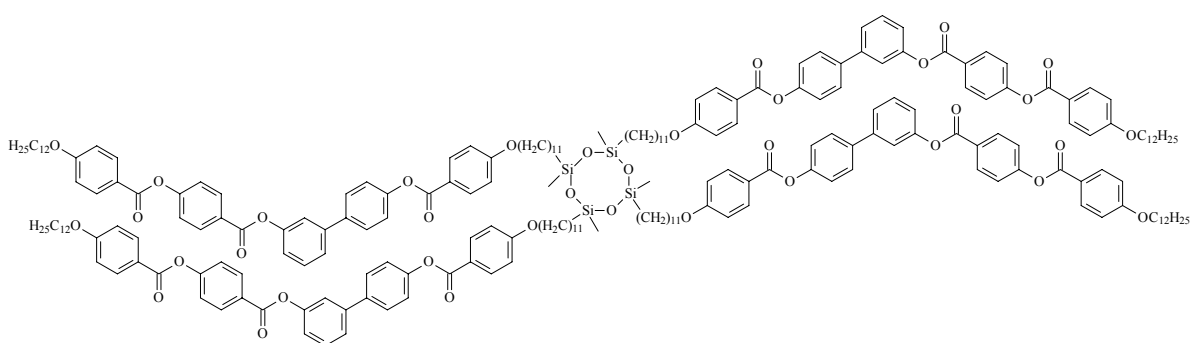


Abbildung 5.12: Struktur und Eigenschaften von Verbindung 65.

5.7 Cyclische Oligosiloxane

Eine weitere interessante Möglichkeit, eine gewisse Vororganisation der gebogenen Mesogene zu erreichen, versprach die Verwendung cyclischer Oligosiloxane. Die zwei als Grundkörper eingesetzten Siloxane - das 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan sowie das 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsiloxy)pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasilan - waren kommerziell erhältlich und wurden analog der zuvor beschriebenen Synthese mit der Vorstufe **51** umgesetzt. Allerdings gestaltete sich die chromatographische Reinigung dieser Oligosiloxane **66** mit 4 bzw. **67** mit 8 mesogenen Einheiten aufwendig. Nicht zuletzt wegen zu beobachtender Isomerisierungsreaktionen und der durch unvollständigen Umsatz entstehenden Nebenprodukte mussten komplexe Produktgemische aufgetrennt werden, die teilweise sehr ähnliche Eigenschaften besitzen. Zudem weist Mesogen **67** in Lösung nur eine begrenzte Stabilität auf.

Wird das Tetramesogen **66** langsam aus der isotropen Schmelze abgekühlt, so koexistieren eine Schlierentextur, die für SmCP_A-Phasen typisch ist, und stärker doppelbrechende Bereiche. Untersuchungen des Schaltverhaltens zeigen einen breiten Peak in der Stromantwortkurve. Dieser bildet sich erst bei hohen Spannungen ab ca. 110 V aus und weist zunächst auf eine ferroelektrische Ordnung hin. Legt man beim Abkühlen der Probe eine Gleichspannung von ca. 39 V an, so bilden sich zirkular orientierte Domänen mit gut sichtbaren Auslöschungskreuzen aus. Beim Schalten lassen sich zwei Arten von Domänen unterscheiden. Unter dem Einfluss eines Wechselfeldes ist eine Rotation der schwarzen Auslöschungskreuze nur einer Domänenart zu erkennen (Abbildung 5.14). Wird die Spannung entfernt, so beobachtet man eine Relaxation in den Grundzustand. Dies spricht klar für eine antiferroelektrische Ordnung. Die Auslöschungskreuze anderer Domänen hingegen rotieren nicht, wenn eine Dreiecksspannung angelegt wird und repräsentieren den makroskopisch racemischen Grundzustand der SmCP_A-Phase. Das Anlegen einer Spannung hatte hier keinen Einfluss auf die Doppelbrechung. Demnach ist das Auftreten nur eines Schaltpeaks offensichtlich auf die relativ hohe Viskosität zurückzuführen, die eine Relaxation in den antiferroelektrischen Grundzustand verhindert.



66: cr 93 SmCP_A 143 is
[40.2] [89.5]

Abbildung 5.13: Struktur und Eigenschaften des cyclischen Tetrasiloxans **66**.

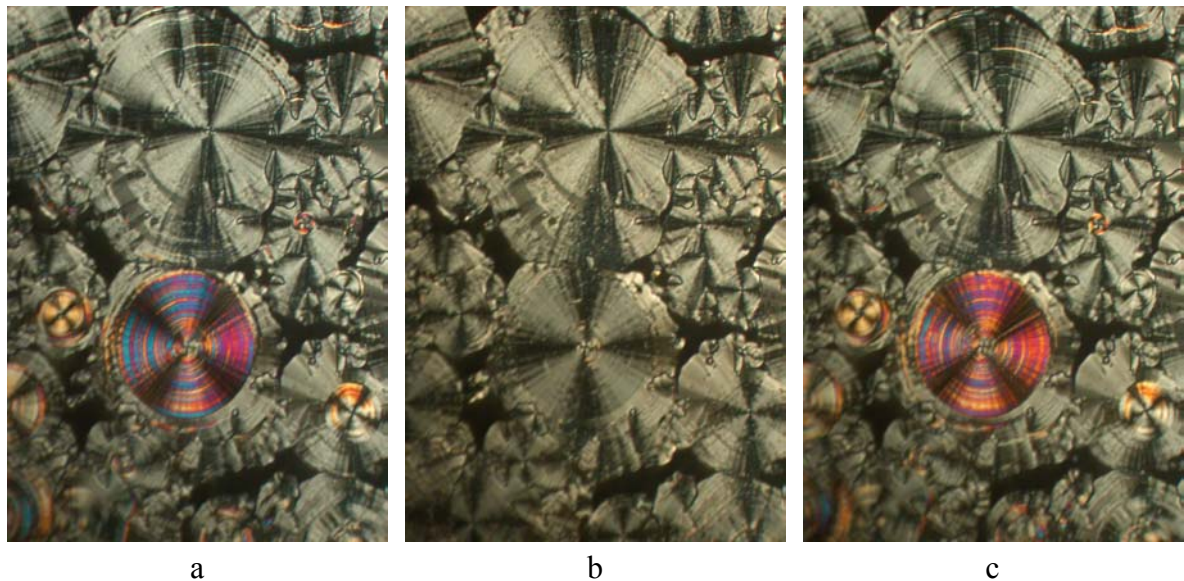
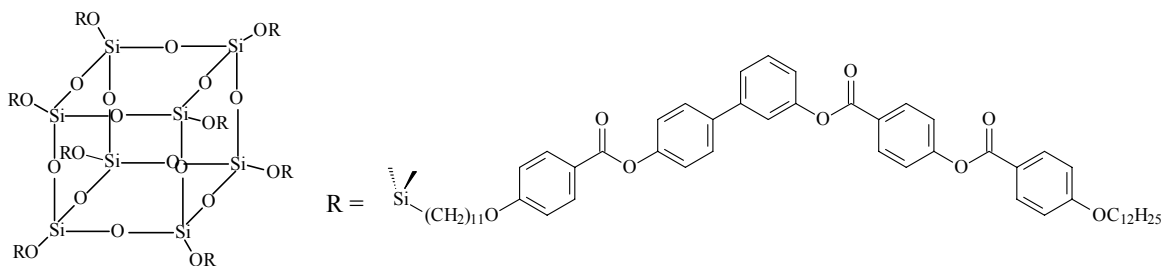


Abbildung 5.14: Koexistenz racemischer und homochiraler Domänen bei Verbindung 66: a) -38 V; b) 0 V; c) +38 V.

Die Mesophase der Verbindung 67 erscheint optisch isotrop mit doppelbrechenden Pünktchen, die zunächst an die Textur der Verbindungen 52-54 erinnert. Es fällt jedoch auf, dass keine Domänen unterschiedlicher Händigkeit erkennbar sind. Unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes bildet sich eine Fächertextur aus. Bei elektrooptischen Untersuchungen in einer unbeschichteten 5 μm ITO-Zelle sind zwei unterschiedlich hohe Peaks zu beobachten. Die Stromantwortkurve weist damit eine grosse Ähnlichkeit zu der von Verbindung 52 (s. Abbildung 5.10) auf, bei der der zweite Peak auf ionische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Eine deutlich erkennbare Relaxation zirkular orientierter Domänen bestätigt hier jedoch einen antiferroelektrischen Schaltprozess.



67: cr 141 SmCP_A 149 is
[40.0] [152.0]

Abbildung 5.15: Struktur und Eigenschaften des Cyclooctasiloxans 67.

5.8 Bent-core Mesogene mit einer Oligosiloxaneinheit und einer terminalen Semiperfluoralkylkette

Gewöhnlich stabilisieren terminale Alkylketten auch bei bent-core Mesogenen smektische Phasen [23,26]. Eine Verstärkung der Mikrophasenseparation insbesondere zwischen perfluorierten Segmenten und Siloxaneinheiten könnte einen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen haben und weiterhin zu anderen Organisationsformen führen. Um dies zu prüfen, wurden gebogene Moleküle mit Perfluoralkylketten und unterschiedlich langen Spacern zu den Oligosiloxaneinheiten dargestellt. Die Synthese der Ausgangsverbindungen **70** und **71** mit terminalen Doppelbindungen sowie die Hydrosilylierungen erfolgten analog der zuvor beschriebenen Darstellung von Verbindung **51** und der daraus abgeleiteten Siloxane **52-54** (s. Kapitel 5.1).

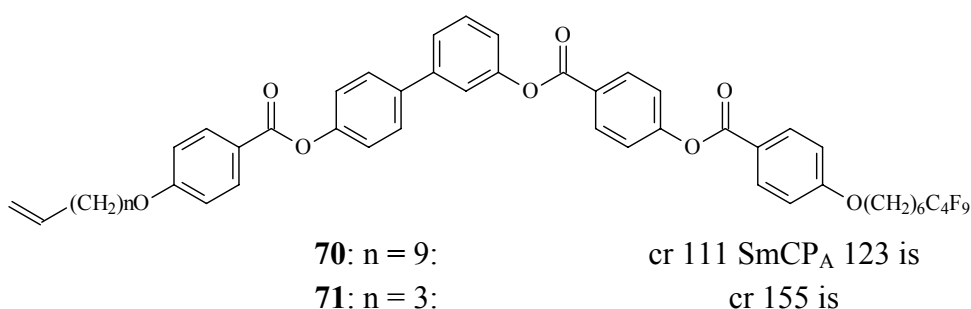


Abbildung 5.16: Struktur und Eigenschaften der bent-core Moleküle **70** und **71** mit einer terminalen Semiperfluoralkylkette an einem Molekülende.

Die Umwandlungstemperaturen aller Vertreter mit terminalen Semiperfluoralkylketten sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Die Perfluoralkylkette induziert bereits bei der nichtsilylierten Verbindung **70** eine enantiotrope SmCP_A-Phase. Wird hingegen die Spacerlänge in der zu Mesogen **70** analogen Verbindung **71** um 6 CH₂-Gruppen verkürzt, so ist der Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften zu verzeichnen. Die daraus abgeleitete Verbindung **72** mit einer terminalen Trisiloxaneinheit zeigt auch keine Mesophase, während das entsprechende siloxanverbrückte Dimesogen **73** eine monotrope Phase besitzt, die wiederum schwach sichtbare chirale Domänen aufweist. Wie auch bei den Mesogenen **52-55** und **57** führt eine Siloxaneinheit bei den Verbindungen **74-77** ebenfalls zu smektischen Phasen mit einer chiralen Überstruktur.

Die für Verbindung **74** angefertigten Röntgenbeugungsexperimente bestätigen die Existenz einer gut ausgebildeten Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von $d = 4.1$ nm.

Elektrooptische Untersuchungen des Schaltverhaltens der Verbindungen **74**, **75** und **77** zeigen in allen Fällen ferroelektrisches Schaltverhalten an, da jeweils nur ein scharfer Peak pro Halbperiode der Wechselspannung zu erkennen ist. Dies konnte für Verbindung **77** an zirkular orientierten Domänen optisch bestätigt werden. Auch hier ist eine Rotation der Auslöschungskreuze im Wechselfeld zu beobachten, die allerdings nur ca. 40 ° beträgt. Der geschaltete Zustand relaxiert nicht, wenn die Spannung entfernt wird. Bemerkenswert ist jedoch das zu beobachtende antiferroelektrische Schaltverhalten des Dimesogens **76** mit ungerader Anzahl an Siloxaneinheiten. Das entsprechende Dimesogen **55** ohne

semiperfluorierte Segmente zeigt ferroelektrische Eigenschaften. Möglicherweise ist die ferroelektrische Ordnung durch die erhöhte Rigidität der Perfluoralkylketten weniger begünstigt.

Tabelle 5.5: Phasenumwandlungstemperaturen und zugehörige Enthalpien der Oligosiloxane 72-77.

$R_1 =$

	Verb.	n	R ₂	Phasenumwandlungstemperaturen / °C [Phasenumwandlungsenthalpien kJmol ⁻¹]				
	72	5	CH ₃	cr	134 [47.9]		130	is
	73	5	R ₁	cr	157 [106.9]	(SmX 144)		is
	74	11	-	cr	94 [21.0]	SmCP _F [*]	130 [21.1]	is
	75	11	CH ₃	cr	104 [22.6]	SmCP _F [*]	127 [19.2]	is
	76	11	R ₁	cr	97 [13.0]	SmCP _A [*]	151 [45.7]	is
	77	11	-	cr	105 [22.8]	SmCP _F [*]	127 [20.1]	is

6 Oligomesogene mit verzweigten Polysilan- und siloxansegmenten

6.1 Einleitende Betrachtungen

Dendrimere haben wegen ihrer einzigartigen molekularen Architektur und der Fähigkeit hochgeordnete monodisperse Systeme zu bilden großes Interesse hervorgerufen.

Als Oligomere stellen sie ein Bindeglied zwischen niedermolekularen Verbindungen und Polymeren dar. Bei der Aggregation der Moleküle spielen insbesondere Aspekte der Raumauffüllung, unterschiedliche Polarität innerer und äußerer Segmente und die Möglichkeit der Segregation eine größere Rolle, als dies bei niedermolekularen Verbindungen der Fall ist. Gleichzeitig werden Nachteile der Polymere, wie beispielsweise eine hohe Viskosität und nicht definierte Molmassenverteilung, vermieden.

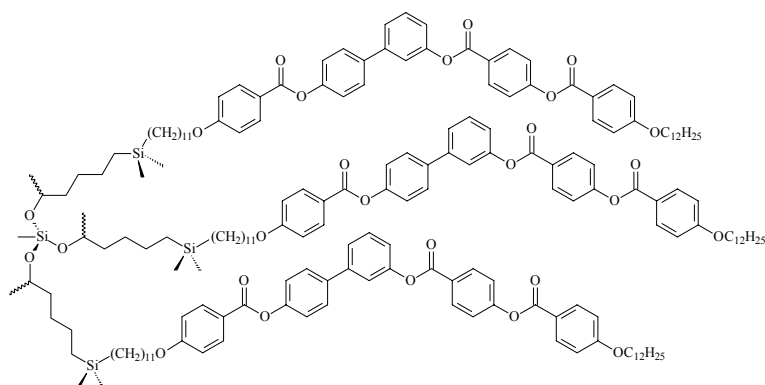
Flüssigkristalline Eigenschaften können sowohl durch Einbau mesogener Einheiten in das Dendrimergerüst [99] als auch durch Anbindung mesogener Gruppen an die Dendrimerperipherie [100] induziert werden. Im Allgemeinen nimmt die Stabilität der Mesophasen mit steigender Anzahl der mesogenen Einheiten zu [88].

Erst kürzlich wurden einige Beispiele von Carbosilandendrimeren mit peripheren Cyanbiphenyleinheiten vorgestellt [101]. Seit kurzem sind auch verschiedene Generationen dieser Carbosilane mit chiralen Mesogenen bekannt [102]. Niedere Generationen dieser Verbindungen weisen lamellare Strukturen auf, während für höhere Generationen columnare Phasen gefunden werden. Bisher wurden aber noch keine gebogenen Mesogene an ein Dendrimergerüst gebunden.

Es ist daher von großem Interesse zu untersuchen, wie sich die Fixierung bananenförmiger Mesogene, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen Molekülgestalt außergewöhnliche Phasen bilden, an eine Dendrimermatrix auswirkt. Vorstellbar ist, dass die Koexistenz amorpher und mesogener Teile innerhalb eines Moleküls auch hier eine Mikrophasenseparation inkompatibler Segmente bewirkt. Um derartige Verbindungen zu realisieren, wurden zwei verschiedene Dendrimergerüste ausgewählt: ein Carbosilan [103] mit 4 Valenzen und ein unsymmetrisches Siloxan [104]. Die Synthese erfolgte analog zu der für die Oligosiloxane beschriebenen aus dem bent-core Mesogen mit terminaler Doppelbindung **51**. Durch Hydrosilylierung [88] werden die Si-H Bindungen der Dendrimerereinheit an die terminalen Doppelbindungen des Mesogens addiert.

6.2 Mesomorphe Eigenschaften

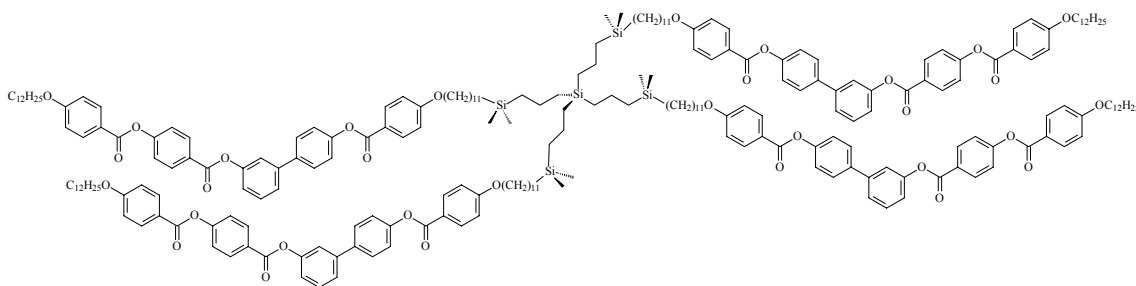
Das Siloxanderivat **78** zeigt eine Textur mit chiralen Domänen unterschiedlicher Händigkeit, wie sie ebenfalls für die Vertreter mit terminalen Siloxaneinheiten beobachtet wird. Diese Textur bildet sich auch in einer unbeschichteten ITO-Zelle aus. Beim Anlegen einer Spannung nimmt die Doppelbrechung zu, wobei die chiralen Domänen zunächst erhalten bleiben. Ab einem Schwellwert von 60 V bildet sich eine graue Fächertextur und ein scharfer Schaltpeak aus. Dieser ist bis zu einer Frequenz von 0.08 Hz zu erkennen und belegt das Vorliegen einer ferroelektrischen Ordnung. Bemerkenswert ist weiterhin, dass sich in den DSC Kühlkurven eine Glasstufe andeutet.



78: g 79 SmCP_F* 129 is

Abbildung 6.1: Struktur und Eigenschaften von Verbindung 78.

Verbindung 79, deren DSC-Kurve ebenfalls eine Glasstufe anzeigt, weist unter gekreuzten Polarisatoren eine Fächertextur auf. Zwischen den glatten Fächern ist stellenweise eine gebrochene unspezifische Textur zu beobachten. Durch Scheren der Probe kann eine optisch isotrope Textur mit oily-streaks erzeugt werden. Sowohl die Fächertextur als auch die homöotrop orientierte Textur haben Ähnlichkeit mit einer SmA-Phase.



79: g 47 SmCP_R 139 is

Abbildung 6.2: Struktur und Eigenschaften von Verbindung 79.

Der röntgenographisch ermittelte Schichtabstand d beträgt 4.1 nm und damit weniger als die halbe Moleküllänge. Dies ist mit der für die Dimesogene 55-57 diskutierten interkalierten Schichtstruktur vereinbar, in der die Schichtdicke durch die Länge der mesogenen Gruppen und die Größe der Siloxaneinheiten bestimmt wird. Um diesen d -Wert zu realisieren, sollten die Moleküle in den Schichten zusätzlich geneigt sein. Das im Weitwinkelbereich erkennbare Maximum der diffusen Streuung bei $D = 0.47$ nm weist auf eine smektische Phase mit einer Korrelation der Moleküle von geringer Reichweite in den einzelnen Schichten hin.

Auch Untersuchungen an einer orientierten Probe lassen auf eine geneigte Schichtstruktur schließen, da in der Weitwinkelstreuung außerhalb der Ebenen von Äquator und Meridian vier kreuzartig angeordnete diffuse Maxima zu erkennen sind. In einer Mesophase mit orthogonaler Anordnung der Moleküle sollten sich diese Reflexe auf dem Äquator befinden. Aus der in Abbildung 6.3 dargestellten Intensitätsverteilung (χ -Scan) der diffusen äußeren Streuung lässt sich die Neigung der Schichten aus der Differenz von

$\chi(\max)$ zu 90° bestimmen. Die Neigung relativ zur Schichtnormalen beträgt somit ca. 40° .

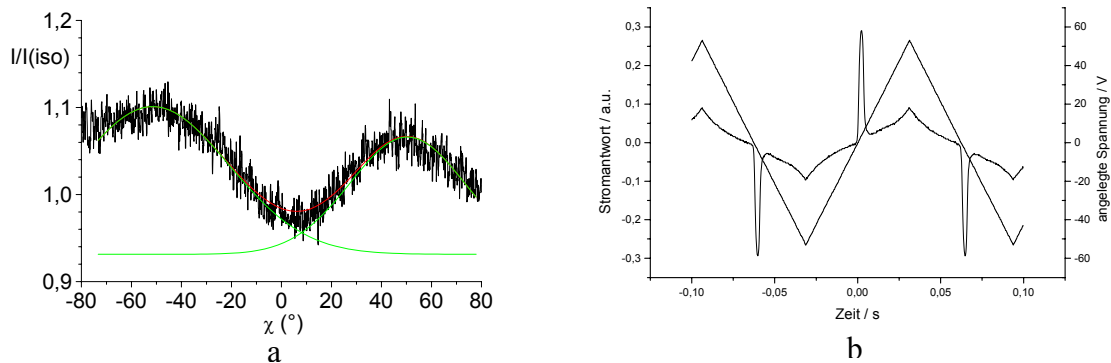


Abbildung 6.3: a) χ -Scan der diffusen Weitwinkelstreuung von Verbindung 79; b) Stromantwortkurve von Verbindung 79 ($V_{pp} = 53 \text{ V}$, $f = 8 \text{ Hz}$, $T = 125^\circ \text{C}$).

Die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen, die in Abbildung 6.4 dargestellt sind, lassen eine ungewöhnlich starke positive Dipolkorrelation erkennen. Obwohl das Mesogen an sich eine relativ niedrige Polarität aufweist, besitzt die Dielektrizitätskonstante ϵ_1 den höchsten Wert, der bisher in einer flüssigkristallinen Phase gemessen wurde. Die Korrelation lateraler Dipolmomente schlägt sich auch in einer deutlichen Erhöhung der Relaxationszeit τ_1 beim Eintritt in die Mesophase nieder. Diese Relaxation ist auf die kollektive Bewegung polar geordneter Überstrukturen zurückzuführen. Der hochfrequente Relaxationsmechanismus (τ_2) kommt durch eine Reorientierung der Moleküle um ihre Längsachse zustande und ist sowohl im isotrop-flüssigen Zustand als auch in der Mesophase zu beobachten.

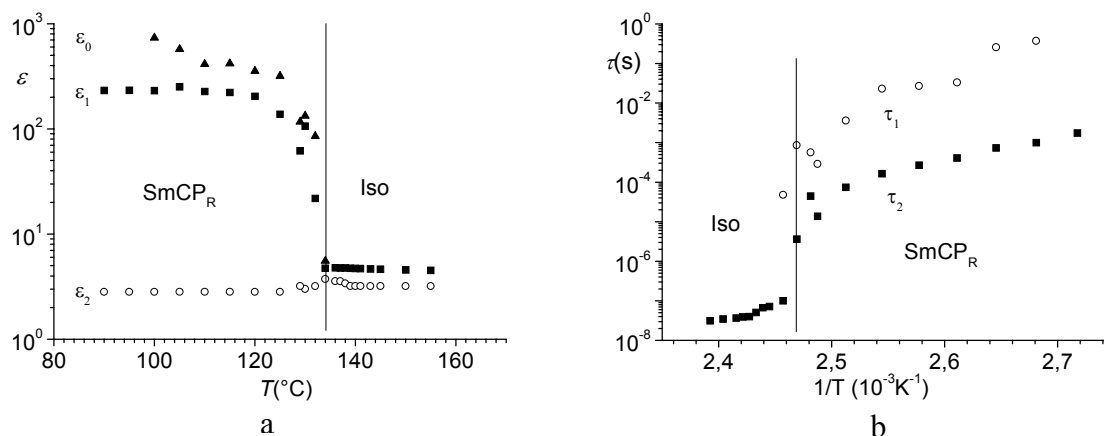


Abbildung 6.4: a) Dielektrische Konstanten und b) Relaxationszeiten von Verbindung 79.

Kühlt man Verbindung 79 in einer unbeschichteten ITO-Zelle aus dem isotrop-flüssigen Zustand ab, so bildet sich eine unspezifische Textur mit regelmäßigen kleinen Fächern aus. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung ist bereits bei niedrigen Schwellspannungen von 17 V ein scharfer Peak zu erkennen, der bis zu Frequenzen von 0,05 Hz beobachtet werden

kann. Die Ausbildung des Peaks geht einher mit einer deutlichen Vergrößerung der Fächer. Obwohl eine Orientierung der Probe im Gleichfeld nicht erreicht wurde, konnte optisch ein bistabiler Schaltprozess beobachtet werden, was eine ferroelektrische Ordnung bestätigt. Die spontane Polarisation beträgt hier ca. 1400 nCcm^{-2} .

Offensichtlich liegt hier eine neuartige Mesophase mit besonderen Eigenschaften vor. Nach den Beobachtungen am Polarisationsmikroskop handelt es sich im Grundzustand um eine uniaxiale Mesophase, obwohl die Neigung der Moleküle und deren polare Ordnung innerhalb der Schichten optische Biaxialität erfordern würde. Optische Uniaxialität wäre erklärbar, wenn durch Drehen der optischen Achse helikale Überstrukturen entstehen würden, die z. B. für die Oligosiloxanmesogene **52-54** diskutiert wurden. Da derartige Strukturen für Verbindung **79** jedoch nicht zu erkennen sind, statt dessen aber eine für SmA-Phasen typische oily-streak Textur, handelt es sich bei dieser Mesophase offensichtlich um eine getiltete smektische Phase, deren Neigungsrichtung und polare Ordnung sich nicht periodisch, sondern zufällig ändert (SmCP_R-Phase⁹). Auch auf diese Weise wäre eine Kompensation der Polarisation der einzelnen Schichten innerhalb der gesamten Probe möglich. Gleichzeitig kann die Uniaxialität der Mesophase ohne das Vorhandensein helikaler Strukturen erklärt werden.

6.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Aufgrund der außergewöhnlichen Struktur der Mesophase der Verbindung **79** sollte mittels Rasterkraftmikroskopie zusätzliche Informationen über diese Phase gewonnen werden. Auch hier konnte eine Schichtstruktur mit ungewöhnlich tiefen fokal konischen Domänen gefunden werden. Bemerkenswert sind allerdings spiralförmige Strukturen, die sich nach einigen Tagen bei Raumtemperatur gebildet hatten. Diese konnten sowohl unter dem Mikroskop als auch durch das Kraftfeldmikroskop beobachtet werden. In der Probe sind lange spiralförmige Gebilde mit mindestens drei unterschiedlichen Ganghöhen existent.

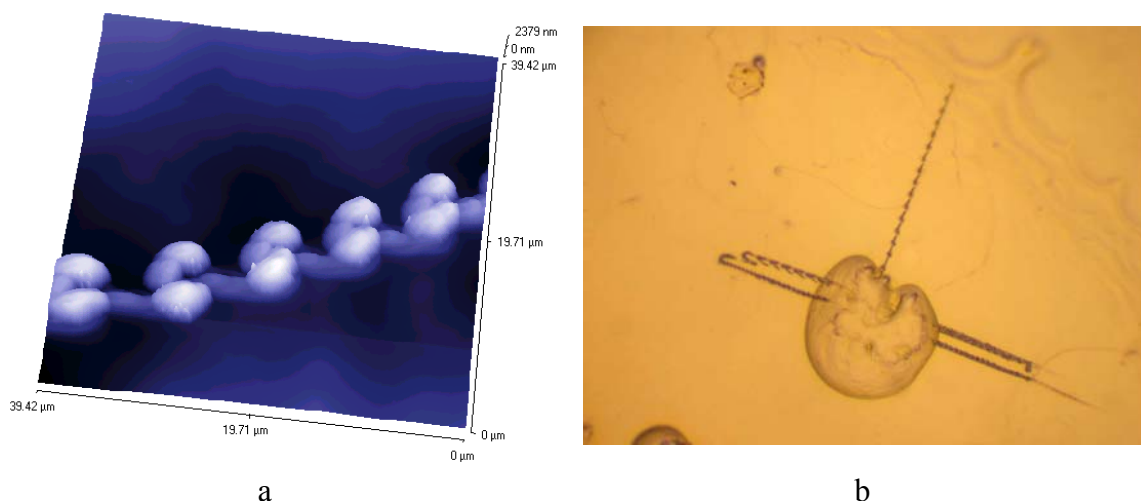


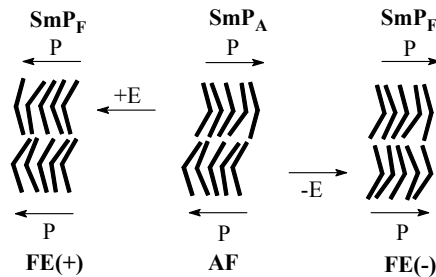
Abbildung 6.5: a) AFM-Aufnahme einer spiralförmigen Oberflächenstruktur von Verbindung **79**; b) Textur unter dem Polarisationsmikroskop (nicht gekreuzte Polarisatoren).

⁹ Der Index R gibt an, dass es sich um eine „randomly tilted“ Phase handelt.

Abbildung 6.5 zeigt eine AFM-Aufnahme in einem ca. $1600 \mu\text{m}^2$ großen Flächensegment. Hier ist ein Ausschnitt einer solchen Spirale dargestellt. Man erkennt, dass es sich bei den spiralartig erscheinenden Gebilden um eine Abfolge linear aneinandergereihter identischer Segmente handelt. Die Ursachen dieses Phänomens sind noch unklar. Möglich erscheint jedoch, dass es sich um eine partiell einsetzende Kristallisation handelt.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger Moleküle mit einer gewinkelten Zentraleinheit und deren Untersuchung hinsichtlich ihres flüssigkristallinen Potentials. Den Ausgangspunkt hierfür bildeten die von SHEN et al. synthetisierten Mesogene mit gebogenen Bi- und m-Terphenyleinheiten. Auf die besondere Gestalt der Moleküle sind Modifikationen in deren Anordnung in flüssigkristallinen Phasen zurückzuführen, die zu interessanten physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise ferroelektrisch (FE) oder antiferroelektrisch (AF) schaltbaren polaren Phasen, führen können.



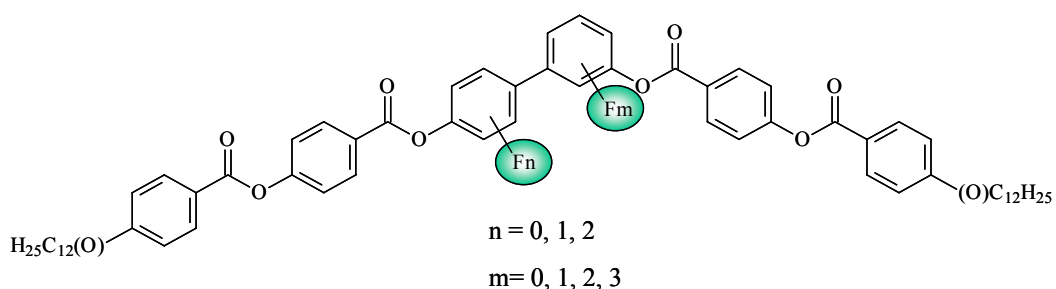
Hier wurden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt, um die Eigenschaften gebogener Moleküle zu beeinflussen:

- die Fixierung polarer Substituenten in zentrale und periphere Positionen der rigiden Einheit,
- der Einbau inkompatibler Segmente in die terminalen Ketten unter Nutzung der Mikrophasenseparation sowie
- der Aufbau von mesogenen Dimeren und Oligomeren.

Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte durch Polarisationsmikroskopie, Röntgenbeugung, DSC, elektrooptische Untersuchungen sowie Rasterkraftmikroskopie.

Bent-core Mesogene mit polaren Substituenten in der Zentraleinheit

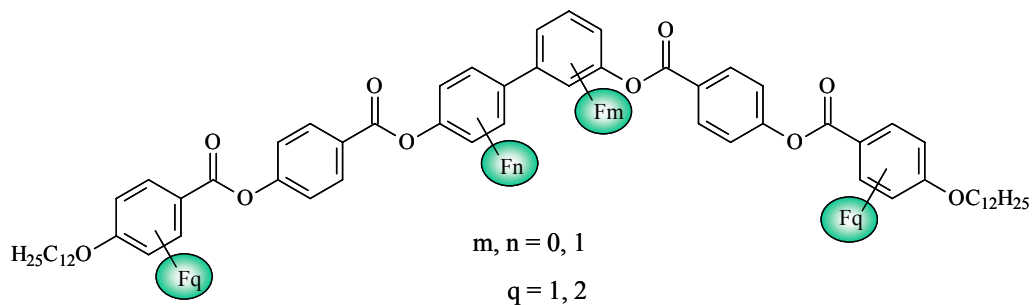
Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte ausgehend von geeignet substituierten Fluoraromaten. Durch *ortho*-Metallierungsreaktionen waren die für die folgenden Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplungen notwendigen Boronsäuren zugänglich. Nach Abspaltung der Schutzgruppen wurden die so erhaltenen substituierten Biphenyl- und m-Terphenyldiole zu den gewünschten bent-core Molekülen verestert. Auf diese Weise waren die entsprechenden dodecyl- und dodecyloxybenzoyloxybenzoatsubstituierten Vertreter zugänglich.



Systematische Untersuchungen zeigten, dass die Art und die Stabilität der ausgebildeten Mesophase sowohl von der Zahl als auch von der Position der zentralen Fluoratome abhängt:

- Alle Vertreter der monofluorierten Biphenylderivate weisen antiferroelektrisch schaltbare enantiotrope SmCP_A -Phasen auf, deren Klärpunkte unterhalb derjenigen der entsprechenden nicht fluorsubstituierten Verbindung liegen.
- Durch den Einbau weiterer Fluoratome in die Zentraleinheit ist ein deutlicher Trend zur Bildung columnarer Phasen zu verzeichnen. Dieser ist bei den Dodecyloxybenzoaten stärker ausgeprägt.
- Die steigende Zahl der Fluoratome bewirkt jedoch auch eine deutliche Destabilisierung der Mesophasen bzw. den vollständigen Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.
- Bei einigen der Biphenylderivate waren außergewöhnlich hohe Werte der spontanen Polarisation zu verzeichnen.

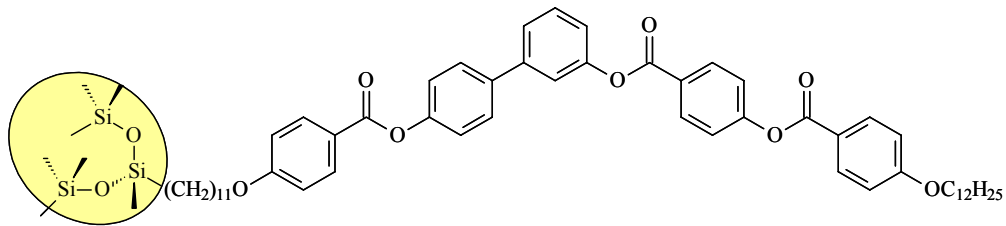
Zusätzliche Fluorsubstitution an der Peripherie der aromatischen Segmente übt einen noch stärkeren Effekt auf die Mesophasenstabilität und -struktur aus:



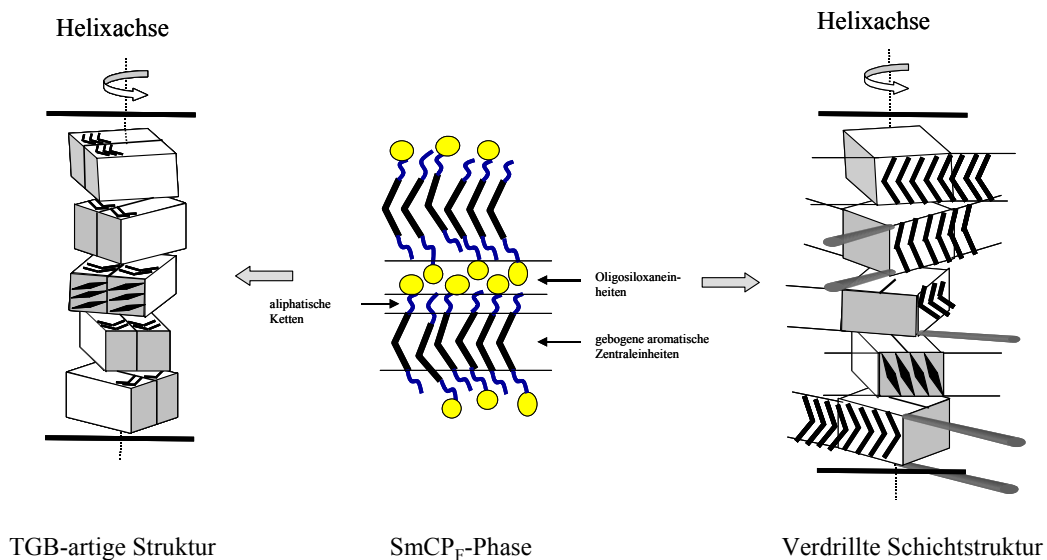
- Diese Substanzen besitzen höhere Klärpunkte als die analogen Verbindungen ohne Fluoratome in peripheren Positionen.
- Neben antiferroelektrisch schaltbaren smektischen Phasen werden bei bestimmten Substitutionsmustern auch verschiedene columnare Mesophasen gefunden.
- Elektrooptische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Relaxation in den Grundzustand im Gegensatz zu den meisten SmCP_A -Phasen anderer bent-core Mesogene erst nach vollständigem Abschalten der Spannung stattfindet. Dies weist darauf hin, dass der angeregte ferroelektrische Zustand in gewisser Weise stabilisiert ist.
- Für manche Biphenylderivate werden im Grundzustand jedoch nicht die typischen Texturen der SmCP_A -Phasen gefunden, sondern optisch isotrope Mesophasen, die chirale Domänen unterschiedlicher Händigkeit aufweisen.

Bent-core Mesogene mit Oligosiloxansegmenten

Eine interessante Alternative, die Eigenschaften flüssigkristalliner Systeme zu beeinflussen, besteht in der Nutzung der Mikrophasenseparation. So gestattet die Inkompatibilität von Oligosiloxansegmenten mit aromatischen und aliphatischen Einheiten die Anordnung der sperrigen Siloxaneinheiten in separaten Schichten, was zu einer Bevorzugung smektischer Phasen führt. Hier wurden bent-core Moleküle an einem Ende mit Oligosiloxaneinheiten verknüpft. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch Hydrosilylierung terminaler olefinischer Doppelbindungen.



- Die Anknüpfung einer Siloxangruppe an das Mesogen über einen langen Polymethylenspacer führt zu einer signifikanten Zunahme der Stabilität der Mesophasen. Eine stärkere Kopplung der Siloxansegmente an die gebogenen Moleküle durch Verkürzung des Spacers bewirkt eine deutliche Destabilisierung der Mesophasen bzw. den vollständigen Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.
- Mittels Röntgenbeugung konnte eine Dreifachschichtstruktur, bestehend aus separaten Schichten der Siloxane, der Aromaten und der aliphatischen Ketten nachgewiesen werden. Die Mesophasen erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop optisch isotrop und zeigen Domänen unterschiedlicher Händigkeit.

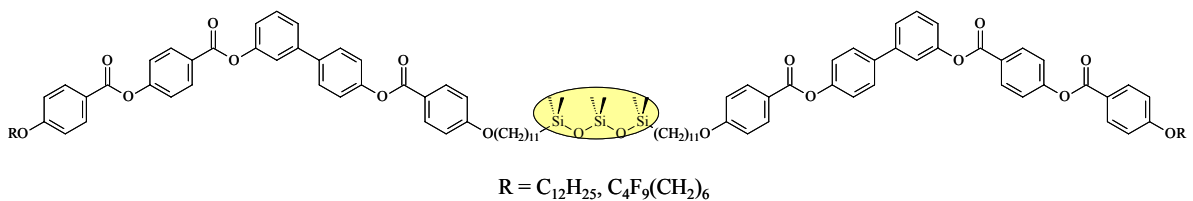


- Im Gegensatz zu vergleichbaren bent-core Mesogenen ohne Siloxaneinheiten zeigen diese Moleküle außerdem ferroelektrisches Schaltverhalten. Dies konnte mittels elektrooptischer Untersuchungen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Somit bewirken die Siloxansegmente eine Entkopplung der Schichten und sind damit verantwortlich für die Ausbildung ferroelektrischer Phasen.

- Die optische Isotropie der Mesophase und die chiralen Domänen können mit einer helikalen Organisation erklärt werden, wobei die Helixachse senkrecht zu den Substratoberflächen liegen sollte. Denkbar ist entweder eine SmC^* -artige Verdrillung der Schichten um eine Achse senkrecht zu den Schichten oder eine TGB-artige Struktur mit einer Helixachse parallel zu den Schichten. Röntgenbeugungsexperimente und AFM-Untersuchungen lassen eine TGB-artige Struktur wahrscheinlich erscheinen.

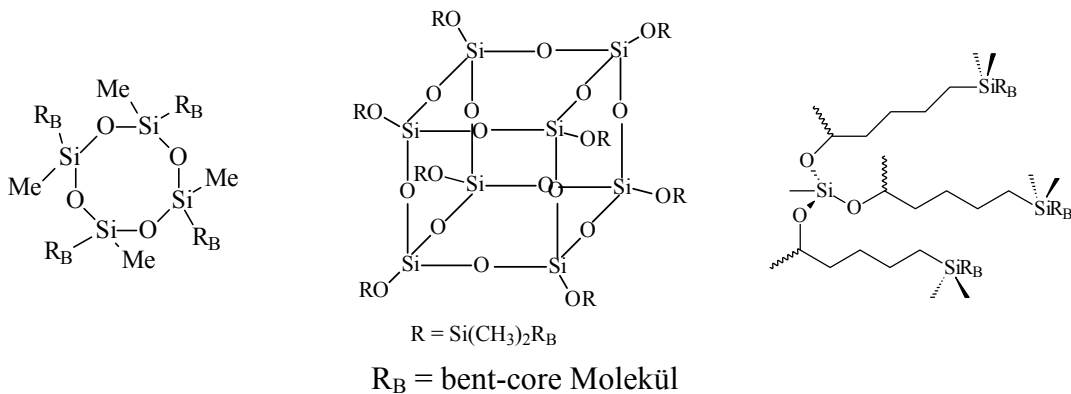
Dimere und oligomere bent-core Moleküle

Mehrfach hydrosilylierbare Oligosiloxane und Carbosilane erlaubten die Synthese von Di- und Oligomesogenen, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen Struktur neue Eigenschaften erwarten lassen.

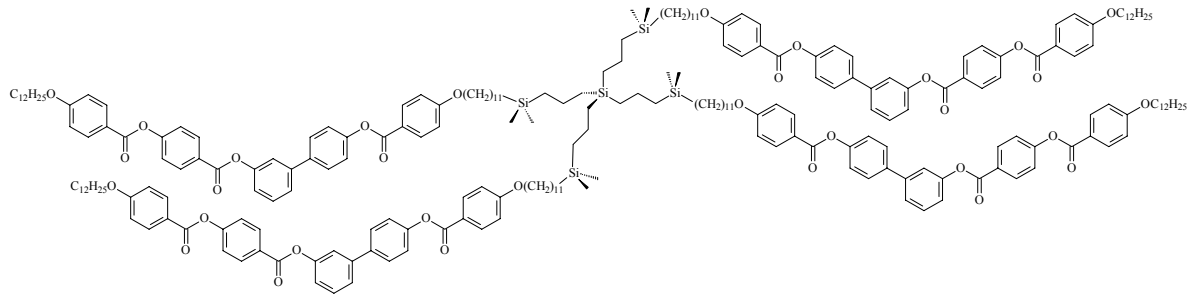


- Für oligosiloxanverbrückte Dimesogene ließ sich ein odd-even-Effekt in Abhängigkeit von der Anzahl der Dimethylsiloxaneinheiten beobachten. Das Dimesogen mit drei SiO -Einheiten bildet eine ferroelektrisch schaltbare smektische Phase aus, wogegen die analoge Verbindung mit einer zusätzlichen Siloxaneinheit eine antiferroelektrisch schaltbare $SmCP_A$ -Phase zeigt. Offensichtlich bestimmt die Parität des Siloxanspacers die Gestalt des Gesamtmoleküls und so auch dessen Eigenschaften maßgeblich.
- Eine antiferroelektrisch schaltbare Phase kann hingegen beobachtet werden, wenn die terminalen Alkylgruppen durch Semiperfluoralkylketten ersetzt werden.

Auch Oligomesogene mit zentralen cyclischen oder verzweigten Oligosiloxaneinheiten weisen entweder ferroelektrisch oder antiferroelektrisch schaltbare $SmCP$ -Phasen auf:



Erstmals wird auch die Anbindung gebogener Mesogene an die erste Generation eines dendritischen Carbosilangerüsts beschrieben:



Diese Verbindung besitzt eine für SmA-Phasen typische Textur. Röntgenbeugungsexperimente und elektrooptische sowie dielektrische Untersuchungen belegen jedoch das Vorliegen einer geeigneten smektischen Phase (SmC) mit polarer Ordnung und ferroelektrischen Eigenschaften. Im Grundzustand ist diese Phase somit optisch uniaxial, obwohl die polare Anordnung der Moleküle in der getilteten smektischen Phase eine optische Biaxialität erfordert. Da keine Hinweise auf eine helikale Überstruktur gefunden werden, liegt hier offensichtlich eine neue Mesophase vor, in der sich die Neigungsrichtung der Moleküle in benachbarten Schichten zufällig ändert, also keine Korrelation der Neigungsrichtung in benachbarten Schichten existiert.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zahlreiche neue chemisch und photochemisch stabile bent-core Moleküle ohne SCHIFF-Base Einheiten synthetisiert werden. Diese umfassen neben fluor- und oligosiloxansubstituierten Vertretern auch erste Beispiel für dimere, oligomere und dendritische bent-core Moleküle. Viele dieser Verbindungen weisen neue Mesophasen auf. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass erste ferroelektrisch schaltbare SmCP_F^{*}-Phasen mit achiralen Molekülen realisiert werden konnten.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Betrachtungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet [67].

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 μm bzw. 0.063-0.200 μm , Fa. Merck) verwendet und für die fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie gipshaltiges Kieselgel 60 (PF₂₅₄, Fa. Merck). Dünnschichtchromatographisch wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel F₂₅₄) der Firma Merck eingesetzt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 354 nm), Einwirken von Ioddämpfen oder Besprühen durch Bromthymolblau-Lösung und nachfolgender Ammoniakwirkung. Für die fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie stand ein Chromatotron der Firma Harrison Research Europe, Muttenz zur Verfügung. Benzylschutzgruppen wurden in einer Hydrierapparatur (Parr Instruments, Frankfurt a.M.) abgespalten.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die nach Destillation, Chromatographie bzw. Umkristallisation erhaltenen Reinprodukte und sind nicht optimiert.

Durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie an den Geräten Varian Gemini 200, Varian VXR 400 und Varian Unity 500, EI-Massenspektroskopie (AMD 402, Intectra GmbH) und Elementaranalyse (CHNS-932, Leco Co.) wurde die Identität der synthetisierten Verbindungen nachgewiesen. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quadruplett), m (Multipllett), br (breit).

DSC-Messungen wurden an einem Elmer Perkin DSC-7 mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 Kmin^{-1} durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt wurden die Phasenumwandlungstemperaturen der Endprodukte der 1. DSC-Heizkurve entnommen und sind in Grad Celsius angegeben. Schmelzpunkte wurden am Boetius-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert. Die polarisationsmikroskopische Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens wurde mit einem Nikon Optiphot 2 Polarisationsmikroskop und einem Mettler Heiztisch (FP 82 HT) durchgeführt.

Am Institut für Physikalische Chemie der Universität wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem Guinier-Diffraktometer (Huber, Cu-K α_1 -Strahlung) durchgeführt und mit einer Filmkamera oder einem zweidimensionalen Detektor (HI-STAR, Siemens) aufgezeichnet.

Dielektrische Untersuchungen erfolgten an einem Solartron Schlumberger Impedanz Analyzer Si 1260 und einem Chelsea Interface.

AFM-Aufnahmen wurden an einem Rasterkraftmikroskop der Firma Topometrix nach der dynamischen Methode durchgeführt.

8.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Borsäuretrimethylester (Merck)	Dimethylaminopyridin (Merck)
6-Brom-1-hexen (Fluka)	2-Fluormethoxybenzol (ABCR)
2-Bromfluorbenzol (Aldrich)	4-Fluormethoxybenzol (ABCR)
4-Brom-2-fluormethoxybenzol (ABCR)	3-Fluorphenol (ABCR)
5-Brom-1-penten (Avocado)	1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (ABCR)
3-Bromphenol (Lancaster)	1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan (ABCR)
4-Bromphenol (Aldrich)	1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan (ABCR)
n-Butyllithium (Aldrich)	4-Hydroxybenzaldehyd (Merck)
CMC (Fluka)	Natriumhypochlorit (Fluka)
2,6-Dibromnitrobenzol (Aldrich)	Natriumiodid (Merck)
2,4-Dibromfluorbenzol (Aldrich)	1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyltetrasiloxan (ABCR)
3,5-Dibromfluorbenzol (Aldrich)	1,1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan (ABCR)
Dicyclohexylcarbodiimid (Merck)	Platin-divinyltetramethylsiloxan (ABCR)
2,3-Difluormethoxybenzol (ABCR)	Propionylchlorid (Aldrich)
2,6-Difluormethoxybenzol (ABCR)	2,3,4-Trifluorbenzol (ABCR)
3,5-Difluormethoxybenzol (ABCR)	Triethylamin (Merck)
7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluor-5-ioddecan-1-ol (ABCR)	

Folgende Chemikalien wurden im Rahmen anderer Projekte hergestellt, waren im Arbeitskreis vorhanden, oder deren Herstellung wurde an anderer Stelle beschrieben:

4-Benzyloxyphenylboronsäure	4-Methoxyphenylboronsäure
Biphenyl-3,4'-diol	(3-Propen-1-yloxy)benzoesäure
4-(3,6-Dioxanon-8-en-1-yloxy)benzoesäure	1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-diol
4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure	(10-Undecen-1-yloxy)benzoesäure
3-Methoxyphenylboronsäure	

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

8.3.1 Herstellung der fluorsubstituierten Benzolboronsäuren

Unter einer Inertgasatmosphäre wird zu einer bei -78 °C gerührten Lösung aus dem entsprechend substituierten Fluormethoxybenzol (50 mmol), PMDTA (1.0 eq.) und abs. THF n-Butyllithium (1.1 eq.) getropft. Die Lösung wird weitere 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend Trimethylborat (3.0 eq.) zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht auf 25 °C kommen und säuert mit 1M Salzsäure (30 ml) an. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert.

8.3.2 Veretherung nach Williamson

Eine Suspension aus dem entsprechenden Phenol (100 mmol), dem Bromalkan (2.0 eq.), Kaliumcarbonat (3.0 eq.) und einer Spatelspitze Kaliumiodid in abs. Aceton (100 ml) wird ca. 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abgetrennt und mit Methylenchlorid gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Methylenchlorid (100 ml) aufgenommen und 1M Salzsäure, Wasser und NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organische Phase über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend durch Vakuumdestillation gereinigt.

8.3.3 SUZUKI-Kupplung

Unter einer Argonatmosphäre wird die entsprechende Benzolboronsäure (35.0 mmol) zu einer Lösung des Halogenmethoxybenzols (1.0 eq.) in einer Mischung aus 1,2-Dimethoxyethan und wässriger NaHCO_3 -Lösung zugefügt. Nach Zugabe von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%) wurde 6 h unter Rückfluß gerührt. Die wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 (3x 50 ml) ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels wird das Produkt zunächst säulenchromatographisch (CHCl_3) gereinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert.

8.3.4 Etherspaltung

Das entsprechende Biphenylderivat (10 mmol) wird in absolutem CH_2Cl_2 (25 ml) gelöst. Durch ein Septum wird BBr_3 (2.3 eq. pro OH) bei 0 °C mit einer Spritze zugetropft. Die Mischung wird 24 h bei RT gerührt. Danach fügt man vorsichtig Wasser zu und trennt den entstehenden Feststoff ab. Das Rohprodukt wird getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

8.3.5 Veresterung nach der Carbodiimidmethode

Eine Suspension bestehend aus dem entsprechend substituierten Phenol (1.00 mmol), der substituierten Benzoesäure (1.10 eq. pro OH), CMC (1.16 eq. pro OH), DMAP (0.22 eq. pro OH) und abs. CH_2Cl_2 (20 ml pro mmol Phenol) wird ca. 48 h bei 20 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird die Reaktionsmischung mit Wasser (50 ml) ausgeschüttelt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt chromatographisch gereinigt und anschließend aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

8.3.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

In einem Druckgefäß wird die zu entschützende Verbindung in der Wärme in Essigsäureethylester gelöst. Unter einer Inertgasatmosphäre wird Palladium-Aktivkohle (10 mol%) zugegeben und danach dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird 24 h in einer Wasserstoffatmosphäre (4 atm) geschüttelt. Die Reaktionsmischung wird zum Abtrennen des Katalysators heiß filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Chloroform umkristallisiert.

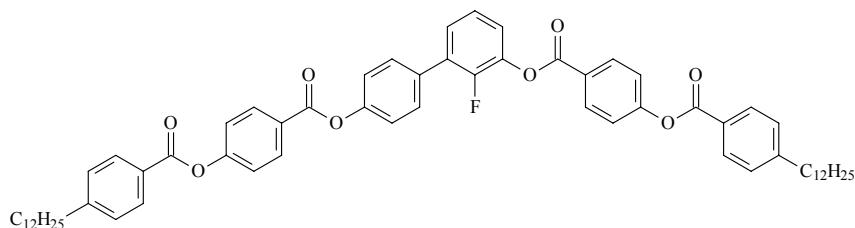
8.3.7 Hydrosilylierung

Das zu hydrosilylierende Biphenylderivat (1.0 mmol) wird in entgastem Toluol (2.5 ml pro 0.1 mmol Biphenylbenzoat) gelöst und das entsprechende Hydrosiloxan (1 eq. pro zu hydrosilylierende Doppelbindung) zugegeben. Anschließend wird der Hydrosilylierungskatalysator (Karstedt Katalysator) zugefügt und bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt zunächst chromatographisch gereinigt und aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

8.4 Synthese der Biphenyl-3,4'-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoate] **4** und Biphenyl-3,4'-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate] **5**

8.4.1 Bisbenzoate mit monofluorierter Biphenylzentraleinheit

8.4.1.1 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] **4a**



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 190 mg (0.93 mmol) 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3a**
 870 mg (2.05 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 930 mg (2.17 mmol) CMC
 55 mg (0.41 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 380 mg (43 %) cr 95 SmCP_A 148 is

C₆₄H₇₃FO₈ ber.: C 77.70 % H 7.44 %

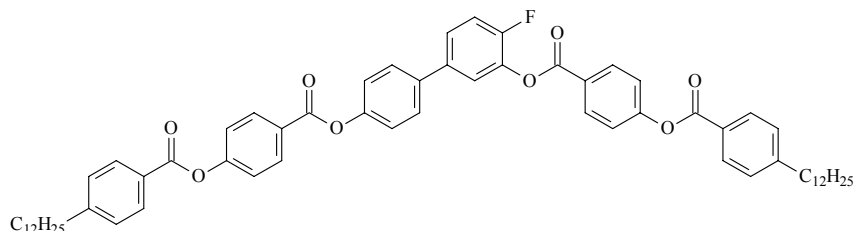
M = 989.28 g/mol gef.: C 77.71 % H 7.70 %

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* 8.4, 4H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 7.2, 2H, Ar-H), 7.40-7.26 (m, 13H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.6, 4H, ArCH₂), 1.68-1.61 (m, 4H, CH₂), 1.40-1.20 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.4, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.77, 164.54, 163.72, 155.70, 155.55, 150.01, 132.87, 132.18, 132.00, 130.47, 130.38, 128.88, 127.04, 126.55, 122.24, 122.18, 122.00, 121.90, 36.04, 31.82, 31.00, 29.55, 29.53, 29.46, 29.35, 29.24, 29.15, 22.57, 13.96;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -135.20 (m).

8.4.1.2 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] **4b**

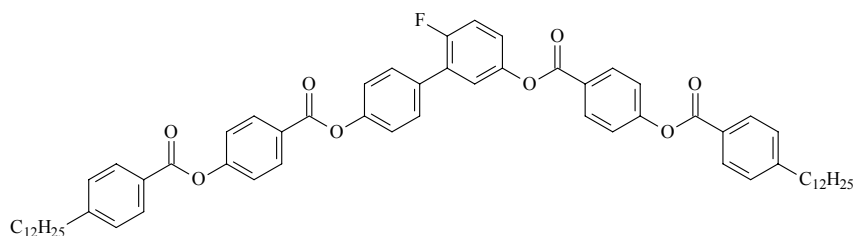


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3b**
 450 mg (1.10 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 490 mg (1.15 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 170 mg (35 %) cr 99 SmCP_A 135 is

$C_{64}H_{73}FO_8$	ber.: C 77.70 %	H 7.44 %
M = 989.28 g/mol	gef.: C 77.77 %	H 7.15 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 200 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.13 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.61 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (dd, <i>J</i> 7.0, 2.1, 1H, Ar-H), 7.47-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.33 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 7.31-7.25 (m, 3H, Ar-H), 2.72 (t, <i>J</i> 8.0, 4H, ArCH ₂), 1.67-1.61 (m, 4H, CH ₂), 1.30-1.21 (m, 36H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.74, 164.70, 164.51, 163.55, 155.71, 155.52, 155.18, 152.69, 150.76, 149.96, 138.65, 138.53, 137.48, 137.44, 137.34, 132.15, 131.92, 130.44, 128.84, 128.24, 126.97, 126.52, 126.20, 125.79, 125.73, 122.65, 122.21, 122.14, 117.20, 117.02, 36.00, 31.80, 30.97, 29.53, 29.51, 29.43, 29.33, 29.22, 29.12, 22.54, 13.94;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -130.44 (m).	

8.4.1.3 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4c



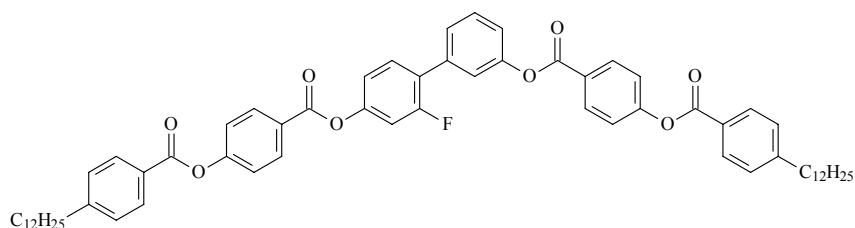
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3c**
 450 mg (1.10 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 490 mg (1.15 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 180 mg (37 %) cr 110 SmCP_A 151 is

$C_{64}H_{73}FO_8$	ber.: C 77.70 %	H 7.44 %
M = 989.28 g/mol	gef.: C 77.41 %	H 7.69 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.9, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <i>J</i> 7.8, 4H, Ar-H), 7.64 (dd, <i>J</i> 8.6, 1.4, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.34-7.31 (m, 7H, Ar-H), 7.22-7.17 (m, 2H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.63 (q, <i>J</i> 7.6, 4H, CH ₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.75, 164.74, 164.58, 164.46, 158.64, 156.18, 155.62, 155.54, 150.94, 149.99, 149.96, 147.00, 132.76, 131.95, 130.45, 130.28, 130.24, 129.38, 129.23, 128.86, 127.01, 126.80, 126.54, 123.70, 123.66, 122.20, 122.15, 121.90, 117.17, 116.92, 36.02, 31.81, 30.98, 29.54, 29.52, 29.44, 29.34, 29.23, 29.13, 22.55, 13.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -121.70 (m).	

8.4.1.4 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4d



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 130 mg (0.64 mmol) 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3d**
 610 mg (1.43 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 640 mg (1.50 mmol) CMC
 40 mg (0.29 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 230 mg (36 %) cr 111 SmCP_A 148 is

C₆₄H₇₃FO₈ ber.: C 77.70 % H 7.44 %

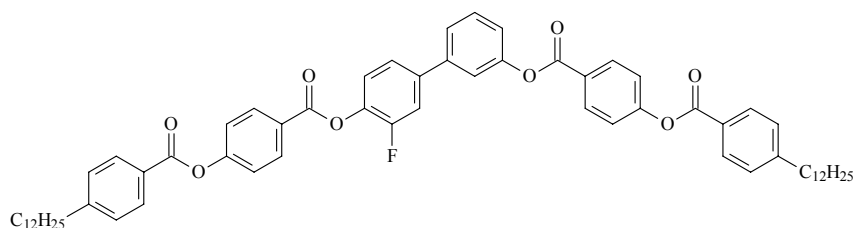
M = 989.28 g/mol gef.: C 77.82 % H 7.36 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.55-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.32 (d, *J* 8.2, 4H, Ar-H), 7.27-7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.12-7.10 (m, 2H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.8, 4H, ArCH₂), 1.64 (q, *J* 7.2, 4H, CH₂), 1.31-1.25 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.51, 164.48, 164.28, 163.91, 160.74, 158.25, 155.46, 155.29, 151.09, 150.93, 149.80, 149.74, 136.57, 131.84, 131.79, 131.01, 130.97, 130.29, 129.48, 128.72, 128.70, 126.89, 126.45, 126.41, 126.35, 125.89, 125.76, 122.21, 122.10, 122.01, 121.08, 117.86, 117.83, 110.52, 110.26, 36.12, 31.92, 31.10, 29.66, 29.64, 29.56, 29.46, 29.35, 29.25, 22.69, 14.12;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -114.87 (m).

8.4.1.5 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4e



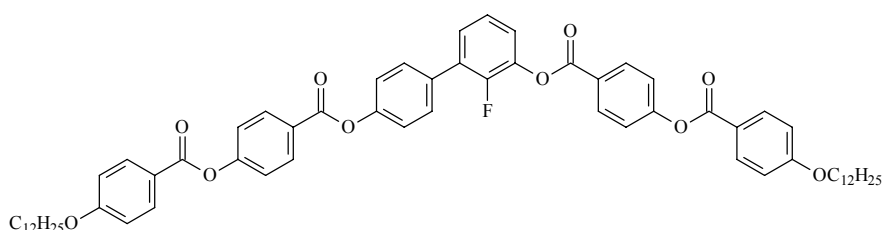
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 190 mg (0.93 mmol) 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3e**
 870 mg (2.05 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 930 mg (2.17 mmol) CMC
 55 mg (0.41 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 60 mg (7 %) cr 75 SmCP_A 143 is

$C_{64}H_{73}FO_8$	ber.: C 77.70 %	H 7.44 %
M = 989.28 g/mol	gef.: C 77.42 %	H 7.72 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 8.0, 4H, Ar-H), 7.54-7.20 (m, 15H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.7, 4H, ArCH ₂), 1.68-1.61 (m, 4H, CH ₂), 1.31-1.19 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.8, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.79, 164.76, 164.62, 163.62, 155.75, 155.59, 151.59, 150.01, 141.14, 139.93, 132.20, 131.98, 130.48, 130.12, 128.88, 127.01, 126.55, 126.25, 124.72, 124.28, 123.24, 122.24, 122.20, 121.28, 120.54, 115.74, 115.55, 36.04, 31.82, 31.00, 29.56, 29.53, 29.45, 29.35, 29.24, 29.15, 22.57, 13.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -129.1 (m).	

8.4.1.6 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5a



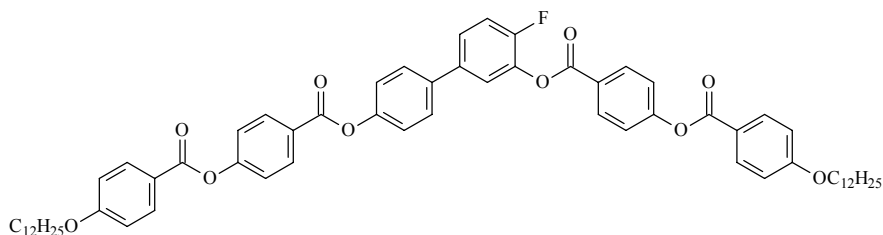
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.73 mmol) 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3a**
 710 mg (1.65 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 740 mg (1.73 mmol) CMC
 45 mg (0.33 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 180 mg (24 %) cr 120 SmCP_A 148 is

$C_{64}H_{73}FO_{10}$	ber.: C 75.27 %	H 7.21 %
M = 1021.28 g/mol	gef.: C 74.92 %	H 7.21 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 200 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 7.63 (d, <i>J</i> 8.4, 2H, Ar-H), 7.40-7.36 (m, 5H, Ar-H), 7.32 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.27-7.24 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.82 (q, <i>J</i> 6.8, 4H, CH ₂), 1.48 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.36-1.27 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.8, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.07, 163.98, 163.96, 163.57, 163.26, 155.38, 155.22, 152.53, 150.53, 150.03, 138.89, 138.76, 132.53, 132.22, 131.82, 131.63, 130.06, 130.03, 129.72, 129.61, 127.74, 126.61, 125.92, 124.10, 124.05, 122.76, 122.00, 121.94, 121.65, 120.80, 114.29, 68.36, 31.98, 29.72, 29.70, 29.65, 29.62, 29.42, 29.41, 29.16, 26.05, 22.77, 14.21;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -133.86 (m).	

8.4.1.7 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5b



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3b**
 470 mg (1.10 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 490 mg (1.15 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 170 mg (34 %) cr 110 SmCP_A 136 is

C₆₄H₇₃FO₁₀ ber.: C 75.27 % H 7.21 %

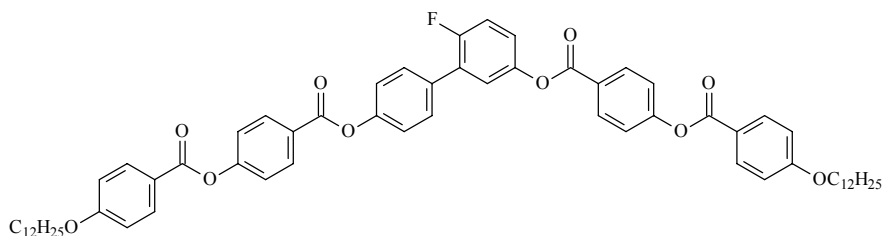
M = 1021.28 g/mol gef.: C 75.03 % H 7.21 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.3, 4H, Ar-H), 7.60 (d, *J* 7.6, 2H, Ar-H), 7.48 (dd, *J* 7.0, 2.3, 1H, Ar-H), 7.47-7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.31-7.27 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.4, 4H, OCH₂), 1.81 (q, *J* 8.0, 4H, CH₂), 1.47 (q, *J* 8.0, 4H, CH₂), 1.38-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.56, 164.43, 164.39, 164.01, 163.59, 163.81, 155.62, 155.20, 152.70, 150.77, 138.68, 138.54, 137.49, 137.45, 137.34, 132.51, 132.50, 132.39, 132.20, 132.13, 132.00, 131.90, 128.24, 128.16, 126.86, 126.40, 126.10, 125.79, 125.72, 122.67, 122.32, 122.29, 122.25, 122.22, 122.18, 121.04, 117.21, 117.02, 114.50, 114.40, 68.36, 31.80, 29.53, 29.51, 29.46, 29.43, 29.23, 29.22, 28.97, 25.85, 22.55, 13.95;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -130.45 (m).

8.4.1.8 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5c



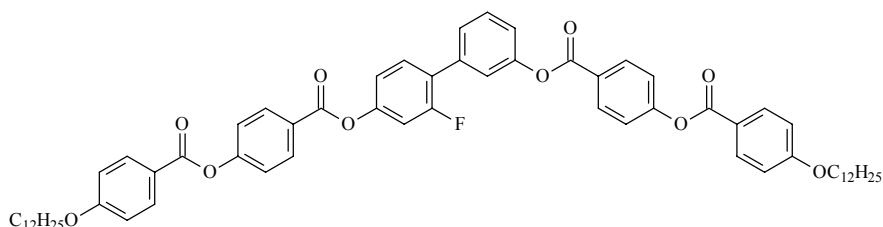
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3c**
 470 mg (1.10 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 490 mg (1.15 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 86 mg (17 %) cr 115 SmCP_A 153 is

$C_{64}H_{73}FO_{10}$	ber.: C 75.27 %	H 7.21 %
M = 1021.28 g/mol	gef.: C 75.56 %	H 7.33 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.28 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.33-7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.22-7.16 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.5, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.46 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.40-1.22 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.63, 164.50, 164.45, 164.44, 164.02, 158.65, 156.19, 155.70, 155.63, 150.94, 147.01, 132.77, 132.52, 131.93, 130.28, 130.25, 129.39, 129.24, 126.90, 126.69, 123.71, 122.23, 122.19, 121.92, 121.08, 121.05, 117.18, 116.93, 114.51, 68.39, 31.81, 29.54, 29.52, 29.47, 29.44, 29.24, 29.23, 28.98, 25.86, 22.56, 19.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -121.68 (m).	

8.4.1.9 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5d



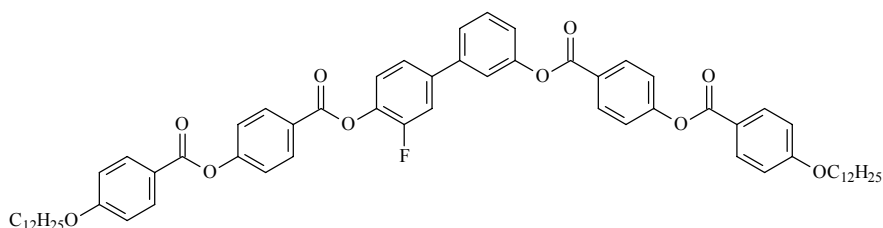
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 200 mg (0.98 mmol) 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3d**
 940 mg (2.15 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 980 mg (2.30 mmol) CMC
 60 mg (0.45 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 270 mg (27 %) cr 103 SmCP_A 146 is

$C_{64}H_{73}FO_{10}$	ber.: C 75.27 %	H 7.21 %
M = 1021.28 g/mol	gef.: C 75.05 %	H 7.00 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 8.0, 2H, Ar-H), 8.30 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.16 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 7.56-7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.45 (s, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H) 7.28-7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.15-7.12 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.06 (t, <i>J</i> 6.5, 4H, OCH ₂), 1.83 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.49 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.37-1.28 (m, 32H, Ar-H), 0.89 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.85, 164.73, 164.71, 164.48, 164.32, 164.29, 161.27, 158.79, 156.08, 155.91, 151.63, 151.52, 151.46, 137.11, 132.88, 132.35, 132.30, 131.54, 131.50, 130.01, 127.31, 127.05, 126.87, 126.42, 126.29, 122.75, 122.66, 122.58, 121.61, 121.48, 118.40, 118.37, 114.93, 114.92, 111.05, 110.79, 68.92, 32.45, 30.19, 30.17, 30.12, 30.09, 29.88, 29.63, 26.52, 23.22, 14.65;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -114.87 (m).	

8.4.1.10 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5e



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 200 mg (0.98 mmol) 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3e**
 940 mg (2.15 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 980 mg (2.30 mmol) CMC
 60 mg (0.45 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 230 mg (23 %) cr 88 SmCP_A 137 is

C₆₄H₇₃FO₁₀ ber.: C 75.27 % H 7.21 %

M = 1021.28 g/mol gef.: C 75.36 % H 6.90 %

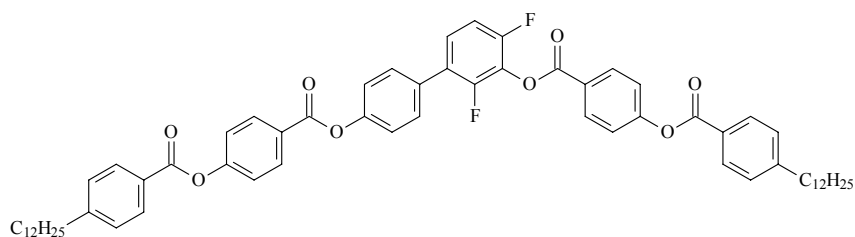
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.53-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.44-7.41 (m, 3H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.25-7.23 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.82 (q, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.47 (q, *J* 7.4, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.32, 164.20, 164.17, 163.77, 163.37, 155.59, 155.51, 155.43, 153.02, 151.36, 140.92, 139.70, 139.63, 137.90, 137.78, 132.49, 132.36, 132.00, 131.90, 131.78, 129.95, 126.71, 125.96, 124.55, 124.13, 123.12, 123.08, 122.19, 122.13, 122.08, 122.01, 121.14, 120.91, 120.40, 115.59, 115.41, 114.40, 68.39, 31.93, 29.67, 29.64, 29.60, 29.56, 29.37, 29.36, 29.11, 26.00, 22.70, 14.13;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -127.78 (t, *J* 8.0).

8.4.2 Bisbenzoate mit mehrfach fluorierter Biphenylzentraleinheit

8.4.2.1 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ab



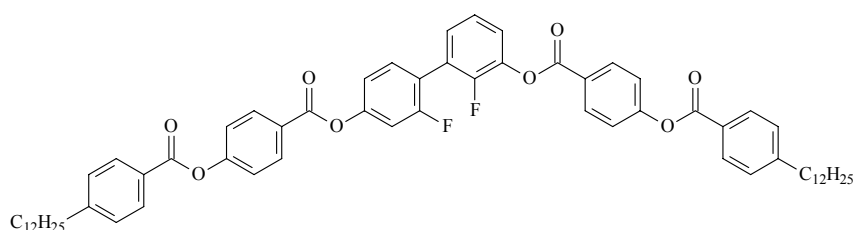
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ab**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 98 mg (18 %) cr 135 (114 M) is

$C_{64}H_{72}F_2O_8$	ber.: C 76.32 %	H 7.21 %
M = 1007.26 g/mol	gef.: C 76.25 %	H 7.22 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.32 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <i>J</i> 8.0, 4H, Ar-H), 7.58 (d, <i>J</i> 8.4, 2H, Ar-H), 7.40 (d, <i>J</i> 8.4, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.4, 2H, Ar-H), 7.34-7.30 (m, 7H, Ar-H), 7.11 (dd, <i>J</i> 9.0, 8.8, 1H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.65 (q, <i>J</i> 7.6, 4H, CH ₂), 1.31-1.26 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.78, 164.71, 164.50, 162.80, 155.91, 155.56, 153.91, 153.50, 151.39, 150.92, 150.01, 132.37, 132.25, 131.96, 130.46, 130.21, 128.89, 127.90, 127.21, 126.95, 126.49, 125.70, 125.55, 122.31, 122.18, 122.02, 112.13, 111.96, 36.02, 31.81, 30.99, 29.52, 29.44, 29.34, 29.23, 29.13, 22.55, 13.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -126.64 (m), -129.93 (s).	

8.4.2.2 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ad

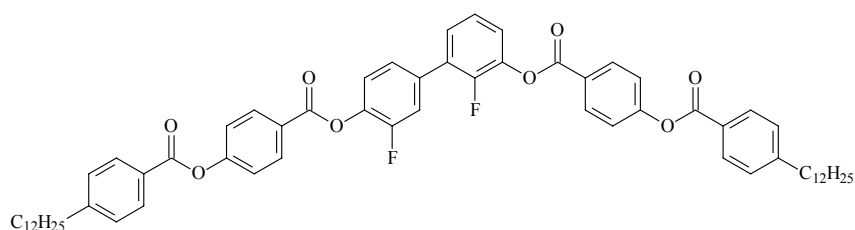


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	100 mg (0.45 mmol) 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3ad	
	410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure A	
	440 mg (1.05 mmol) CMC	
	30 mg (0.22 mmol) DMAP	
	10 ml CH ₂ Cl ₂	
Ausbeute:	140 mg (28 %)	cr 104 SmCP _A 135 is

$C_{64}H_{72}F_2O_8$	ber.: C 76.32 %	H 7.21 %
M = 1007.26 g/mol	gef.: C 76.65 %	H 7.19 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, <i>J</i> 8.6, 8.0, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 6H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <i>J</i> 9.6, 2H, Ar-H), 2.69 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.64 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.31-1.19 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.76, 164.12, 163.62, 158.69, 155.72, 150.55, 150.04, 150.00, 132.20, 132.03, 130.47, 128.89, 126.60, 126.53, 126.30, 124.14, 123.83, 122.26, 122.23, 120.45, 117.75, 110.41, 110.16, 36.04, 31.82, 31.00, 29.55, 29.53, 29.45, 29.35, 29.24, 29.15, 22.57, 13.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.66 (m), -130.17 (m).	

8.4.2.3 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ae



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ae**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 95 mg (21 %) cr 104 SmCP_A 134 is

C₆₄H₇₂F₂O₈ ber.: C 76.32 % H 7.21 %

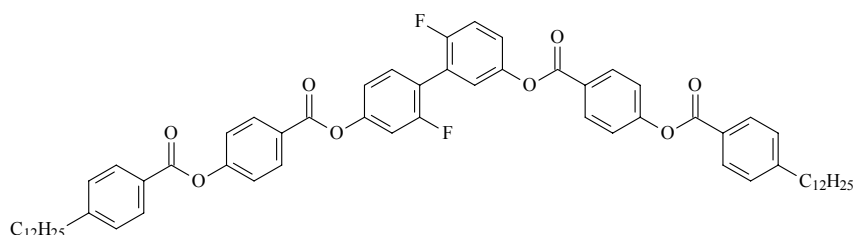
M = 1007.26 g/mol gef.: C 76.04 % H 7.30 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* 8.4, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, *J* 8.2, 8.0, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 6H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.0, 1H, Ar-H), 7.14 (d, *J* 8.2, 2H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.6, 4H, ArCH₂), 1.65 (q, *J* 7.6, 4H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.51, 163.87, 163.37, 160.95, 158.45, 155.48, 152.84, 151.71, 151.61, 150.34, 149.82, 149.78, 138.83, 138.69, 132.03, 131.87, 130.31, 128.73, 128.72, 126.44, 126.36, 126.14, 124.47, 124.34, 124.04, 123.69, 122.12, 122.09, 120.46, 120.31, 117.63, 117.60, 110.31, 110.05, 36.13, 31.93, 31.11, 29.67, 29.65, 29.57, 29.47, 29.36, 29.26, 22.70, 14.12;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -111.68 (m), -130.17 (m).

8.4.2.4 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4cd



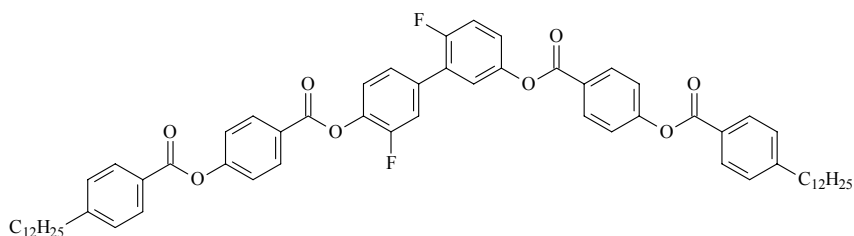
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3cd**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 133 mg (27 %) cr 104 SmCP_A 133 is

$C_{64}H_{72}F_2O_8$	ber.: C 76.32 %	H 7.21 %
M = 1007.26 g/mol	gef.: C 76.32 %	H 7.29 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.27 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 7.4, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, <i>J</i> 8.2, 7.8, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <i>J</i> 7.8, 4H, Ar-H), 7.28 (t, <i>J</i> 7.3, 1H, Ar-H), 7.23-7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 2.69 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.63 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.31-1.25 (m, 36H, CH ₂), 0.86 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.69, 164.48, 164.01, 161.11, 158.74, 158.61, 156.28, 155.68, 155.59, 151.93, 151.82, 150.01, 149.99, 146.69, 132.05, 131.99, 130.49, 128.91, 126.80, 126.62, 126.55, 124.68, 124.02, 123.84, 123.16, 123.08, 122.30, 122.26, 120.62, 120.47, 117.83, 117.79, 116.91, 110.67, 110.49, 110.24, 36.30, 32.09, 31.27, 29.83, 29.81, 29.73, 29.63, 29.52, 29.43, 22.86, 14.28;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.67 (m), -118.42 (m).	

8.4.2.5 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ce



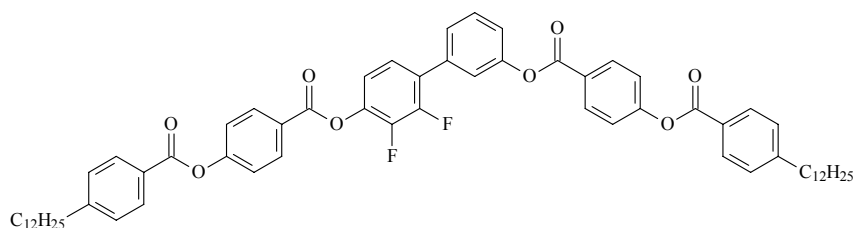
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ce**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 133 mg (27 %) cr 83 Col_r 129 is

$C_{64}H_{72}F_2O_8$	ber.: C 76.32 %	H 7.21 %
M = 1007.26 g/mol	gef.: C 76.20 %	H 7.24 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 7.8, 4H, Ar-H), 7.47-7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.35-7.25 (m, 5H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 2H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.64 (q, <i>J</i> 7.2, 4H, CH ₂), 1.31-1.25 (m, 36H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.51, 164.49, 164.32, 163.27, 158.30, 155.84, 155.51, 155.43, 155.16, 152.58, 149.81, 149.79, 146.83, 138.13, 138.00, 134.16, 134.09, 132.03, 131.80, 130.30, 128.71, 128.17, 128.00, 126.55, 126.36, 126.04, 125.04, 123.88, 123.44, 123.41, 122.66, 122.58, 122.10, 117.58, 117.54, 117.38, 117.34, 117.23, 116.98, 36.12, 31.91, 31.10, 29.65, 29.63, 29.55, 29.45, 29.34, 29.25, 22.68, 14.10;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -121.42 (d, <i>J</i> 6.1), -127.87 (q, <i>J</i> 6.1).	

8.4.2.6 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4de



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3de**
 380 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 55 mg (11 %)

cr 81 SmCP_A 118 Col_r 121 is

C₆₄H₇₂F₂O₈

ber.: C 76.32 %

H 7.21 %

M = 1007.26 g/mol

gef.: C 76.25 %

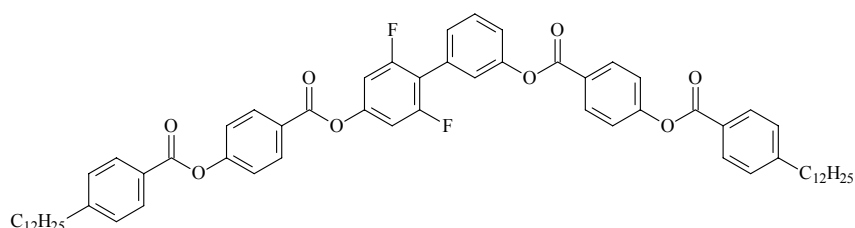
H 7.36 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 8.2, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* 8.2, 2H, Ar-H), 7.53 (t, *J* 8.0, 1H, Ar-H), 7.47 (d, *J* 7.6, 1H, Ar-H) 7.43-7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.34-7.25 (m, 6H, Ar-H), 7.14-7.03 (m, 1H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.8, 4H, ArCH₂), 1.66 (q, *J* 7.4, 4H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.51, 164.22, 163.83, 163.75, 155.55, 155.15, 151.02, 149.99, 149.86, 147.42, 145.03, 142.52, 139.19, 139.10, 135.79, 132.11, 130.52, 130.32, 129.67, 128.75, 127.61, 127.51, 127.02, 126.43, 126.35, 125.69, 124.03, 124.00, 122.20, 122.16, 122.06, 122.01, 121.56, 118.74, 118.71, 36.13, 31.93, 31.10, 29.67, 29.65, 29.57, 29.46, 29.36, 29.26, 22.70, 14.12;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -140.10 (d, *J* 21.2), -150.12 (d, *J* 19.8).

8.4.2.7 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4df



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

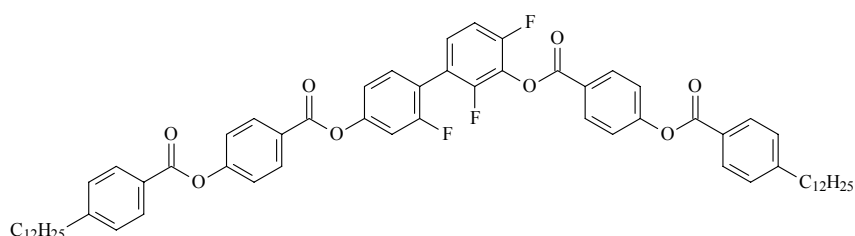
Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3df**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 170 mg (38 %)

cr 90 SmCP_A 134 is

$C_{64}H_{72}F_2O_8$	ber.: C 76.32 %	H 7.21 %
M = 1007.26 g/mol	gef.: C 76.19 %	H 7.41 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.33 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.26 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <i>J</i> 8.0, 4H, Ar-H), 7.53 (t, <i>J</i> 8.0, 1H, Ar-H), 7.41-7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.33-7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.0, 2H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.65 (q, <i>J</i> 7.6, 4H, CH ₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.04, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.77, 164.71, 164.40, 163.78, 161.43, 161.34, 158.94, 158.85, 155.86, 155.51, 150.99, 150.93, 150.06, 149.96, 132.06, 131.97, 130.45, 130.07, 129.43, 128.88, 128.86, 128.01, 127.02, 126.56, 126.45, 126.19, 123.70, 122.32, 122.14, 121.82, 115.49, 106.56, 106.26, 36.02, 31.81, 30.99, 29.54, 29.52, 29.44, 29.34, 29.23, 29.14, 22.56, 13.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -112.55 (d, <i>J</i> 7.6).	

8.4.2.8 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4abd



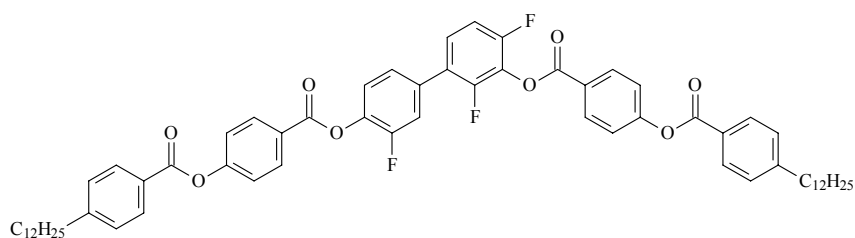
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3abd**
 380 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 47 mg (12 %) cr 121 (SmCP_A 117) is

$C_{64}H_{71}F_3O_8$	ber.: C 74.98 %	H 6.98 %
M = 1025.25 g/mol	gef.: C 75.00 %	H 6.97 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <i>J</i> 8.0, 4H, Ar-H), 7.46 (dd, <i>J</i> 8.2, 8.0, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.34-7.28 (m, 5H, Ar-H), 7.15-7.09 (m, 3H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.65 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.73, 164.69, 164.08, 162.70, 161.15, 158.65, 156.55, 155.92, 155.74, 154.18, 154.06, 152.01, 151.90, 151.64, 150.03, 150.00, 132.39, 132.02, 130.47, 130.46, 128.87, 128.21, 127.83, 126.50, 125.50, 122.30, 122.26, 120.17, 119.97, 119.81, 117.86, 117.82, 112.01, 111.82, 110.47, 110.21, 36.02, 31.81, 30.98, 29.55, 29.52, 29.44, 29.34, 29.23, 29.13, 22.55, 13.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.88 (m), -125.36 (m), -126.20 (m).	

8.4.2.9 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4abe



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3abe**
 380 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 48 mg (12 %) cr 119 (SmCP_A 99) is

C₆₄H₇₁F₃O₈ ber.: C 74.98 % H 6.98 %

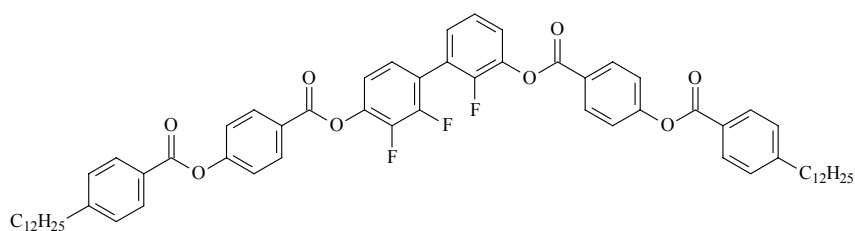
M = 1025.25 g/mol gef.: C 74.57 % H 6.84 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.32 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 7.6, 4H, Ar-H), 7.42-7.38 (m, 5H, Ar-H), 7.36-7.30 (m, 7H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.8, 4H, ArCH₂), 1.64 (q, *J* 7.2, 4H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.75, 164.71, 163.96, 163.92, 163.54, 162.75, 162.70, 156.33, 155.96, 155.77, 155.55, 155.44, 150.06, 150.04, 150.02, 138.31, 138.19, 133.79, 132.45, 132.39, 132.25, 132.20, 132.06, 130.62, 130.47, 128.88, 128.28, 128.06, 127.12, 126.47, 126.33, 126.13, 125.65, 125.44, 125.16, 124.70, 124.57, 124.14, 122.35, 122.29, 122.26, 122.22, 122.12, 117.63, 117.43, 112.36, 112.17, 36.03, 31.81, 30.99, 29.55, 29.52, 29.45, 29.34, 29.24, 29.14, 22.56, 13.96;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -125.60 (m), -127.60 (d, *J* 9.8), -129.60 (s).

8.4.2.10 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4ade

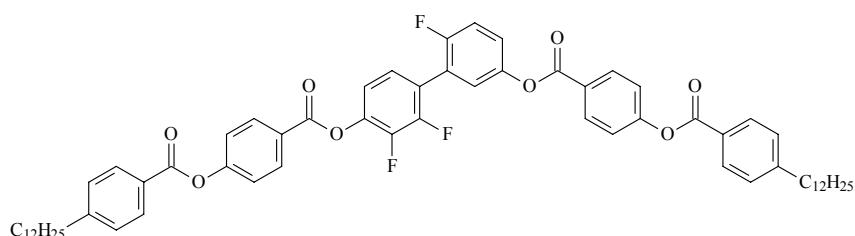


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3ade**
 380 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 70 mg (16 %) cr 82 SmCP_A 121 is

$C_{64}H_{71}F_3O_8$	ber.: C 74.98 %	H 6.98 %
M = 1025.25 g/mol	gef.: C 74.75 %	H 7.12 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H) 7.36-7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.28 (t, <i>J</i> 8.0, 1H, Ar-H), 7.24-7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.6, 4H, ArCH ₂), 1.65 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.31-1.25 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.67, 164.64, 163.15, 155.86, 155.69, 152.96, 150.45, 150.01, 149.96, 139.07, 132.28, 132.21, 132.06, 130.68, 130.48, 128.89, 126.54, 126.20, 125.83, 125.24, 124.38, 122.55, 122.36, 122.28, 118.68, 118.64, 36.29, 32.09, 31.26, 29.82, 29.80, 29.72, 29.62, 29.51, 29.42, 22.85, 14.27;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -129.92 (m), -135.99 (m), -150.11 (m).	

8.4.2.11 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] 4cde



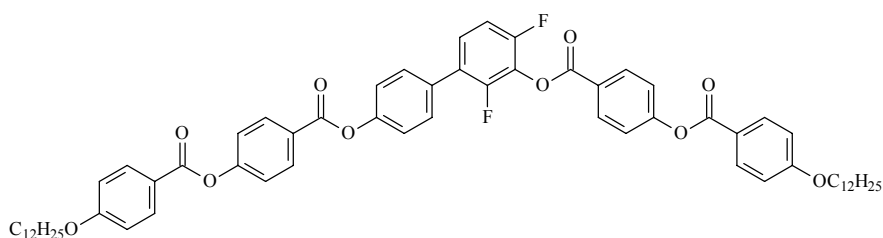
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3cde**
 380 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 23 mg (5 %) cr 128 (Col_r 121) is

$C_{64}H_{71}F_3O_8$	ber.: C 74.98 %	H 6.98 %
M = 1025.25 g/mol	gef.: C 74.80 %	H 6.65 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 9.2, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.40 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <i>J</i> 8.2, 4H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.18-7.14 (m, 1H, Ar-H), 2.70 (t, <i>J</i> 7.8, 4H, ArCH ₂), 1.64 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.32-1.25 (m, 36H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.54, 164.50, 164.28, 162.97, 158.48, 156.02, 155.72, 155.47, 149.87, 149.84, 147.58, 146.62, 145.02, 144.87, 139.64, 139.54, 132.14, 131.85, 130.35, 130.33, 128.76, 126.54, 126.39, 126.35, 125.67, 125.03, 124.40, 123.56, 123.47, 122.97, 122.77, 122.27, 122.23, 122.13, 118.58, 118.55, 116.92, 116.66, 58.32, 36.14, 31.94, 31.12, 29.68, 29.65, 29.58, 29.47, 29.36, 29.27, 22.71, 14.13;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -118.23 (m), -135.86 (t, <i>J</i> 21.0), -149.99 (d, <i>J</i> 19.8).	

8.4.2.12 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ab



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ab**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 170 mg (36 %) cr 140 (106 M) is

C₆₄H₇₂F₂O₁₀ ber.: C 73.97 % H 6.98 %

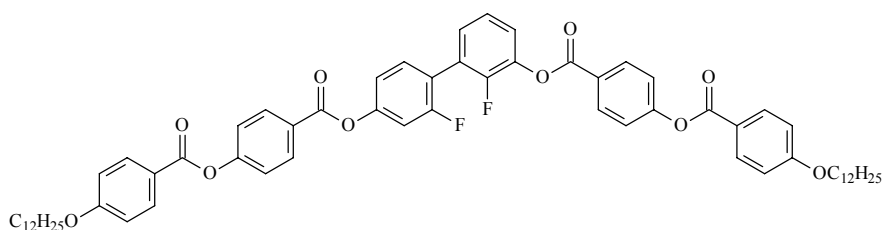
M = 1039.26 g/mol gef.: C 73.77 % H 7.00 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.2, 4H, Ar-H), 7.58 (d, *J* 8.4, 2H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.4, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.35-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.10 (dd, *J* 8.8, 8.8, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.81 (q, *J* 8.0, 4H, CH₂), 1.46 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 165.51, 165.43, 165.36, 165.06, 165.05, 163.82, 157.04, 156.68, 154.96, 154.92, 154.56, 154.53, 152.44, 152.40, 151.98, 133.54, 133.52, 133.34, 133.25, 132.93, 131.22, 131.19, 129.12, 128.96, 128.80, 128.24, 128.19, 127.87, 126.74, 126.70, 126.62, 126.58, 126.46, 123.34, 123.20, 123.02, 122.11, 122.06, 115.54, 113.14, 113.11, 112.95, 112.92, 69.41, 32.82, 30.55, 30.53, 30.48, 30.45, 30.25, 30.24, 30.00;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -126.62 (m), -129.95 (s).

8.4.2.13 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoate] 5ad



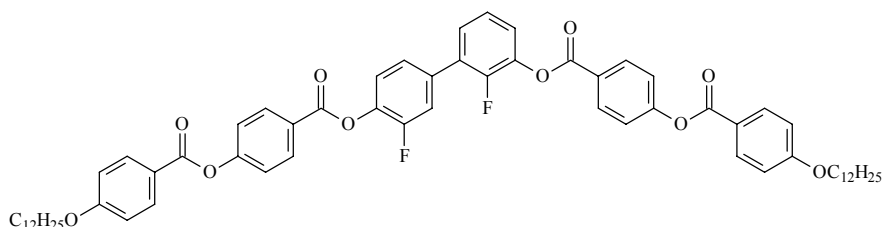
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 200 mg (0.90 mmol) 2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ad**
 860 mg (2.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 890 mg (2.10 mmol) CMC
 60 mg (0.44 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 183 mg (41 %) cr 81 SmCP_A 136 is

$C_{64}H_{72}F_2O_{10}$	ber.: C 73.97 %	H 6.98 %
M = 1039.26 g/mol	gef.: C 73.73 %	H 6.73 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.0, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.34-7.25 (m, 3H, Ar-H), 7.13 (d, <i>J</i> 9.6, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.5, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.46 (q, <i>J</i> 7.6, 4H, Ar-H), 1.37-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.8, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.44, 164.15, 164.03, 163.65, 161.20, 158.69, 155.81, 153.07, 151.94, 151.84, 150.56, 139.03, 138.90, 132.54, 132.17, 132.00, 128.93, 126.49, 126.18, 124.62, 124.49, 124.17, 124.13, 123.83, 122.29, 122.25, 121.08, 121.04, 120.59, 120.44, 117.75, 117.72, 114.52, 110.41, 110.16, 31.82, 29.55, 29.53, 29.48, 29.45, 29.25, 29.24, 28.99, 25.87, 22.56, 13.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.69 (m), -130.18 (m).	

8.4.2.14 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ae



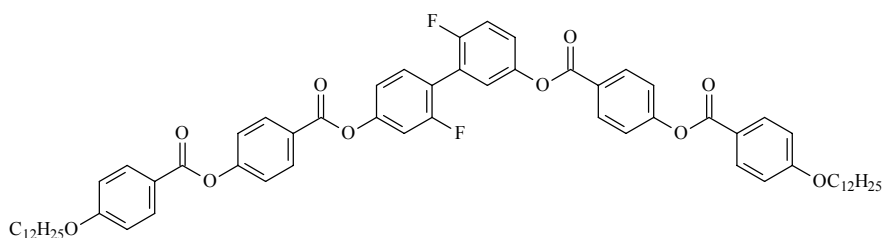
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ae**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 70 mg (15 %) cr 80 SmCP_A 135 is

$C_{64}H_{72}F_2O_{10}$	ber.: C 73.97 %	H 6.98 %
M = 1039.26 g/mol	gef.: C 73.78 %	H 6.86 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, <i>J</i> 8.0, 8.2, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <i>J</i> 7.3, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <i>J</i> 9.4, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 4.06 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.47 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, Ar-H), 1.34-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.39, 164.10, 164.03, 164.01, 163.61, 161.17, 158.67, 155.78, 153.04, 151.93, 151.83, 150.54, 139.01, 138.88, 132.51, 132.13, 131.97, 128.90, 126.46, 126.15, 124.59, 124.46, 124.15, 124.11, 123.81, 122.26, 122.22, 121.06, 121.02, 120.56, 120.40, 117.73, 117.70, 114.50, 110.38, 110.13, 31.80, 29.53, 29.51, 29.46, 29.43, 29.23, 29.22, 28.97, 25.85, 22.55, 13.94;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.68 (m), -130.18 (m).	

8.4.2.15 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5cd



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3cd**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 100 mg (21 %)

cr 114 Col_r 134 is

C₆₄H₇₂F₂O₁₀

ber.: C 73.97 %

H 6.98 %

M = 1039.26 g/mol

gef.: C 73.49 %

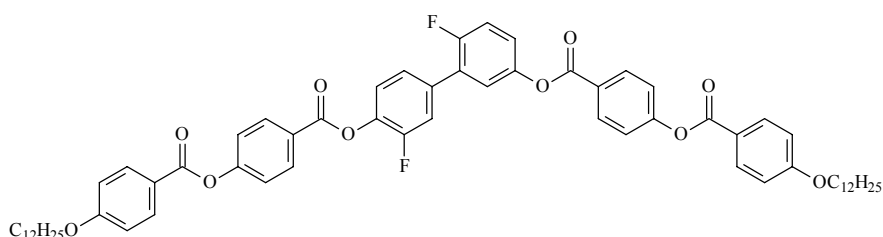
H 6.95 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.27 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 7.49 (dd, *J* 8.2, 8.0, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.30-7.27 (m, 1H, Ar-H), 7.25-7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.7, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.81 (q, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.46 (q, *J* 7.6, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.8, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.56, 164.42, 164.09, 164.03, 161.15, 158.78, 158.65, 156.32, 155.81, 155.71, 151.97, 151.86, 146.72, 132.52, 131.99, 131.93, 126.65, 126.47, 124.63, 123.97, 123.80, 123.12, 122.28, 122.23, 121.03, 120.56, 120.40, 117.77, 117.73, 116.84, 116.59, 114.52, 110.41, 110.16, 68.39, 31.81, 29.54, 29.52, 29.47, 29.44, 29.24, 29.22, 28.98, 25.86, 22.56, 13.96;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -111.69 (m), -118.45 (m).

8.4.2.16 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ce



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

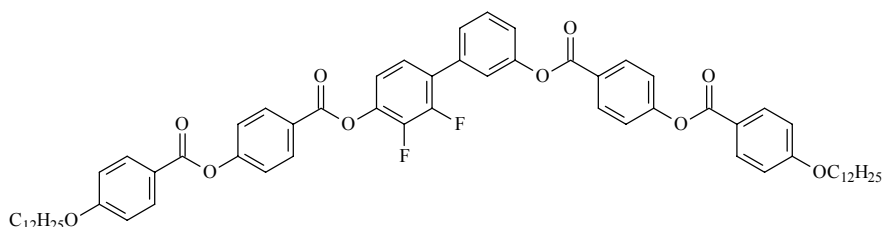
Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ce**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 90 mg (17 %)

cr 74 Col_r 141 is

$C_{64}H_{72}F_2O_{10}$	ber.: C 73.97 %	H 6.98 %
M = 1039.26 g/mol	gef.: C 74.22 %	H 7.01 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 9.1, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.13 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 7.47-7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.31 (dd, <i>J</i> 6.4, 2.0, 1H, Ar-H), 7.23-7.18 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.45 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.32-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 165.60, 165.44, 165.43, 165.04, 164.55, 159.54, 157.08, 156.83, 156.75, 156.40, 153.91, 148.07, 139.33, 139.21, 135.33, 135.26, 133.53, 133.17, 132.95, 129.31, 129.16, 127.59, 127.08, 126.19, 125.04, 124.60, 124.57, 123.82, 123.73, 123.04, 118.70, 118.67, 118.47, 118.36, 118.11, 115.52, 69.40, 32.82, 30.55, 30.53, 30.48, 30.45, 30.25, 30.24, 29.99, 26.87, 23.56, 14.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -121.44 (d, <i>J</i> 6.4), -127.85 (q, <i>J</i> 6.4).	

8.4.2.17 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5de



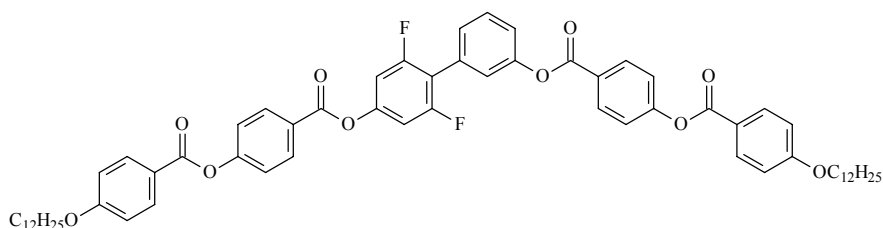
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3de**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 100 mg (21 %) cr 98 Col_r 135 is

$C_{64}H_{72}F_2O_{10}$	ber.: C 73.97 %	H 6.98 %
M = 1039.26 g/mol	gef.: C 73.74 %	H 6.69 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 8.16 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.55 (t, <i>J</i> 7.8, 1H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 6.6, 1H, Ar-H), 7.43-7.39 (m, 5H, Ar-H), 7.31-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.16 (dt, <i>J</i> 8.6, 1.8, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 4.06 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.48 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.36-1.27 (m, 32H, CH ₂), 0.89 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.53, 164.46, 164.40, 164.18, 164.08, 164.05, 163.32, 156.02, 155.69, 151.28, 150.14, 150.03, 147.64, 147.52, 145.33, 145.18, 142.82, 142.66, 139.19, 139.09, 135.88, 132.75, 132.55, 132.23, 132.02, 131.95, 129.82, 127.97, 127.87, 126.86, 126.60, 125.74, 124.23, 124.20, 124.16, 122.35, 122.21, 122.14, 121.74, 121.11, 121.03, 118.78, 118.74, 114.55, 114.54, 68.41, 31.82, 29.55, 29.52, 29.48, 29.45, 29.25, 29.23, 28.99, 25.87, 22.55, 13.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -139.91 (d, <i>J</i> 21.3), -150.08 (d, <i>J</i> 19.8).	

8.4.2.18 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5df



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3df**
 430 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 95 mg (20 %) cr 85 SmCP_A 129 is

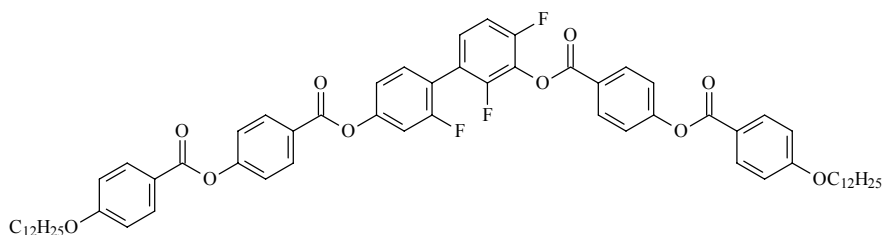
C ₆₄ H ₇₂ F ₂ O ₁₀	ber.: C 73.97 %	H 6.98 %
M = 1039.26 g/mol	gef.: C 73.37 %	H 7.11 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.54 (t, *J* 7.8, 1H, Ar-H), 7.43-7.38 (m, 6H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 7.6, 1H, Ar-H), 7.01-6.95 (m, 6H, Ar-H), 4.06 (t, *J* 6.7, 4H, OCH₂), 1.83 (q, *J* 7.6, 4H, CH₂), 1.48 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.32-1.28 (m, 32H, CH₂), 0.90 (t, *J* 6.4, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 165.44, 165.06, 164.84, 162.44, 159.93, 156.99, 156.64, 151.99, 133.56, 133.04, 131.11, 130.46, 129.05, 127.94, 127.10, 124.75, 123.36, 123.22, 122.87, 122.05, 116.52, 115.54, 107.59, 107.32, 32.86, 30.56, 30.28, 30.02, 26.91, 23.61, 15.01;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -112.55 (d, *J* 7.6).

8.4.2.19 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5abd



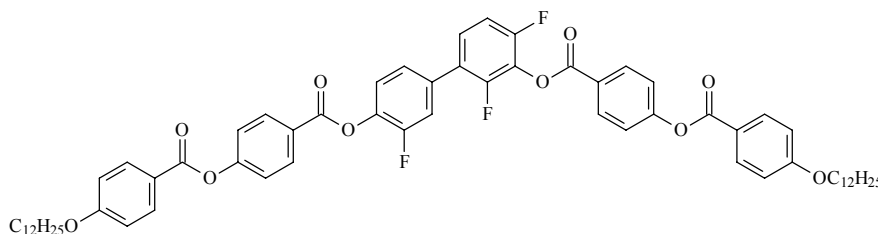
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3abd**
 390 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 175 mg (40 %) cr 114 (Col_r 108) is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.62 %	H 6.80 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.45 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.0, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.15-7.09 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 8.0, 4H, CH ₂), 1.46 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.39, 164.35, 164.09, 164.03, 162.71, 161.14, 158.64, 156.00, 155.82, 154.02, 151.90, 132.53, 132.51, 132.35, 131.98, 128.18, 127.84, 126.39, 125.38, 122.32, 122.28, 121.00, 120.12, 119.95, 119.79, 117.86, 117.82, 114.50, 111.99, 111.84, 110.46, 110.21, 68.37, 31.80, 29.53, 29.51, 29.46, 29.43, 29.23, 29.22, 28.97, 25.85, 22.55, 13.95;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -111.86 (m), -125.35 (m), -126.20 (m).	

8.4.2.20 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5abe



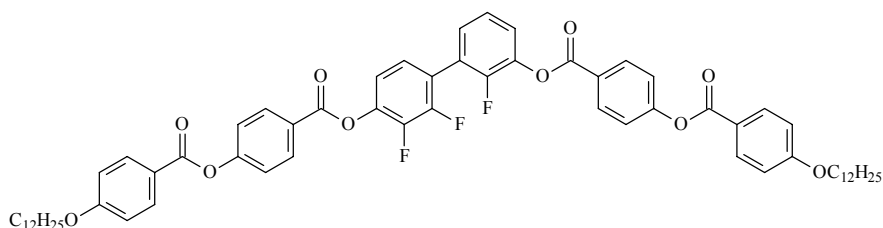
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3abe**
 390 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 73 mg (17 %) cr 126 (Col_r 104) is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 73.32 %	H 6.80 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.31 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H) 8.14 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 7.41-7.30 (m, 8H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.5, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.47 (q, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.37-1.21 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 165.42, 165.38, 165.06, 164.56, 163.78, 157.38, 157.07, 156.87, 156.46, 154.92, 154.86, 153.97, 152.42, 139.36, 139.23, 134.80, 134.73, 133.56, 133.37, 133.18, 129.05, 128.15, 128.10, 127.03, 126.34, 126.16, 125.68, 125.57, 125.16, 123.38, 123.30, 122.03, 118.63, 118.42, 115.53, 113.32, 113.17, 69.40, 32.83, 30.56, 30.54, 30.49, 30.46, 30.26, 30.25, 30.00, 26.88, 23.58, 14.97;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -125.61 (m), -127.61 (d, <i>J</i> 9.8), -129.60 (s).	

8.4.2.21 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5ade



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.45 mmol) 2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3ade**
 410 mg (1.00 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 120 mg (27 %)

cr 103 Col_r 120 is

C₆₄H₇₁F₃O₁₀

ber.: C 72.71 %

H 6.77 %

M = 1057.25 g/mol

gef.: C 72.63 %

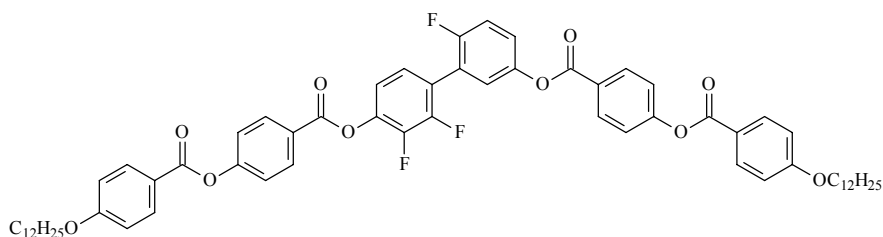
H 6.79 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.40 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36-7.25 (m, 3H, Ar-H), 7.21 (d, *J* 8.6, 1H, Ar-H), 7.13 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.81 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.47 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 165.43, 165.40, 165.18, 165.07, 165.04, 164.99, 164.69, 164.60, 164.54, 164.25, 157.01, 156.86, 156.56, 154.03, 151.51, 151.30, 151.18, 148.78, 148.67, 140.79, 140.69, 140.10, 139.96, 133.77, 133.55, 133.18, 133.03, 129.79, 127.42, 127.38, 127.06, 126.68, 126.23, 126.13, 125.37, 124.70, 124.58, 123.51, 123.37, 123.32, 123.29, 123.20, 123.06, 122.03, 121.99, 121.28, 119.81, 119.77, 119.67, 119.63, 115.53, 69.40, 32.82, 30.54, 30.49, 30.46, 30.26, 29.99, 26.88, 23.58, 14.97;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -129.91 (m), -135.98 (m), -150.10 (m).

8.4.2.22 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5cde



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

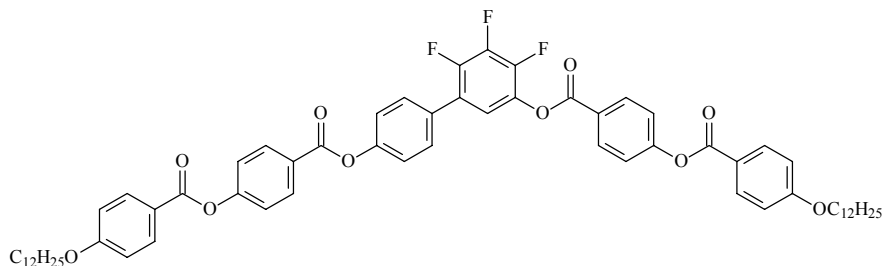
Ansatz: 100 mg (0.42 mmol) 6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3cde**
 390 mg (0.92 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 420 mg (1.00 mmol) CMC
 25 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 130 mg (29 %)

cr 100 Col_r 129 is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.27 %	H 6.62 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 9.2, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.13 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.30-7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.18-7.13 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.81 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.47 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.8, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.54, 164.45, 164.40, 164.05, 163.22, 158.68, 156.21, 156.00, 155.76, 150.17, 147.76, 147.64, 146.83, 145.19, 145.04, 142.67, 142.52, 139.81, 139.70, 132.77, 132.55, 132.53, 132.25, 132.02, 131.95, 126.54, 125.68, 125.14, 124.53, 123.67, 123.59, 123.06, 122.90, 122.50, 122.37, 122.27, 121.02, 120.98, 118.69, 118.65, 117.01, 116.77, 114.52, 68.39, 31.81, 29.55, 29.52, 29.48, 29.44, 29.24, 28.98, 25.86, 22.56, 13.96;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -118.19 (m), -135.89 (t, <i>J</i> 21.3), -149.99 (d, <i>J</i> 21.3).	

8.4.2.23 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 5bcg

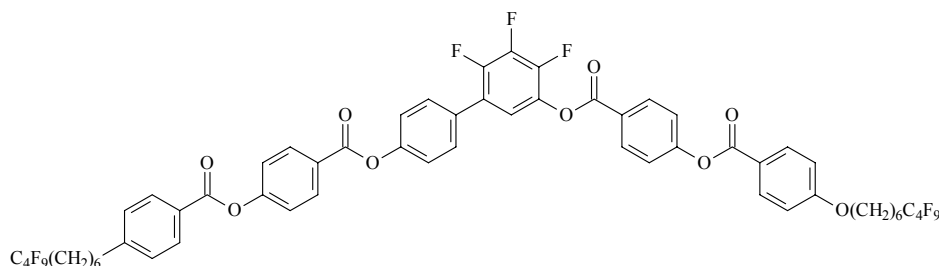


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	120 mg (0.50 mmol) 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3',4'-diol 3bcg	
	470 mg (1.10 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure AO	
	490 mg (1.16 mmol) CMC	
	20 mg (0.02 mmol) DMAP	
Ausbeute:	110 mg (20 %)	Fp.: 151 °C

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.83 %	H 6.63 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.27 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.63 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.40-7.32 (m, 6H, Ar-H), 7.20-7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.697 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.85-1.78 (m, 4H, CH ₂), 1.49-1.43 (m, 4H, CH ₂), 1.34-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.22, 264.14, 164.04, 155.91, 155.52, 151.17, 132.62, 132.40, 132.38, 132.09, 131.86, 131.81, 130.06, 126.64, 125.34, 122.29, 122.20, 122.12, 122.08, 120.97, 120.87, 119.96, 114.52, 114.45, 68.44, 31.94, 29.68, 29.56, 29.61, 29.58, 29.37, 29.13, 26.02, 22.71, 14.12;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -140.89 (d, <i>J</i> 19.8), -146.83- -146.96 (m), -156.40 (d, <i>J</i> 19.9).	

8.4.2.24 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis-{4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-nonafluordecyl-1-oxy)benzoyloxy]benzoat} 16bcg



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.63 mmol) 4,5,6-Trifluorbiphenyl-3',4'-diol **3bcg**
 770 mg (1.37 mmol) 4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-nonafluordecyl-1-oxy)benzoyloxy]benzoesäure **88**
 700 mg (1.66 mmol) CMC
 35 mg (0.30 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 100 mg (17 %)

Fp.: 196 °C

C₆₀H₄₅F₂₁O₁₀

ber.: C 55.05 %

H 3.48 %

M = 1308.97 g/mol

gef.: C 54.55 %

H 3.86 %

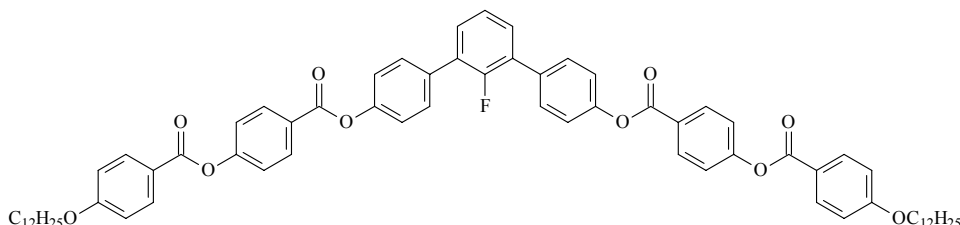
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.58 (d, *J* 7.4, 2H, Ar-H), 7.40-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.18-7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 4.06 (t, *J* 6.4, 4H, OCH₂), 2.10-2.01 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.88-1.81 (m, 4H, CH₂), 1.69-1.62 (m, 4H, CH₂), 1.56-1.45 (m, 8H, CH₂);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.21, 164.18, 164.10, 163.67, 163.63, 163.08, 155.85, 151.13, 132.42, 132.39, 132.09, 131.81, 130.06, 130.03, 126.64, 125.33, 122.27, 122.12, 122.10, 121.10, 118.08, 114.38, 68.06, 30.98, 30.76, 30.54, 28.87, 28.84, 25.77, 20.11.

8.5 m-Terphenyle

8.5.1 Bent-core Moleküle mit fluorierter m-Terphenylzentraleinheit

8.5.1.1 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21a



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 130 mg (0.46 mmol) 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20a**
 440 mg (1.03 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 460 mg (1.09 mmol) CMC
 30 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 120 mg (24 %)

cr 130 Col_r 199 is

C₇₀H₇₇FO₁₀ ber.: C 76.62 % H 7.07 %

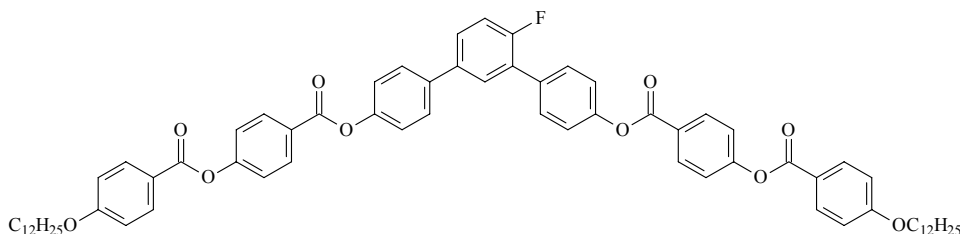
M = 1097.37 g/mol gef.: C 76.54 % H 7.04 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.65 (d, *J* 7.3, 4H, Ar-H), 7.43 (dd, *J* 7.4, 7.2, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 7.6, 4H, Ar-H), 6.99-6.96 (m, 1H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.82 (q, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.47 (d, *J* 7.2, 4H, CH₂), 1.34-1.27 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.37, 164.24, 163.79, 157.75, 155.41, 155.27, 150.51, 133.60, 132.37, 131.79, 130.34, 130.31, 130.09, 129.08, 128.93, 126.81, 124.45, 122.08, 121.68, 120.96, 114.41, 68.40, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.56, 29.37, 29.35, 29.11, 25.10, 22.70, 14.13;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -123.25 (s).

8.5.1.2 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21b



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

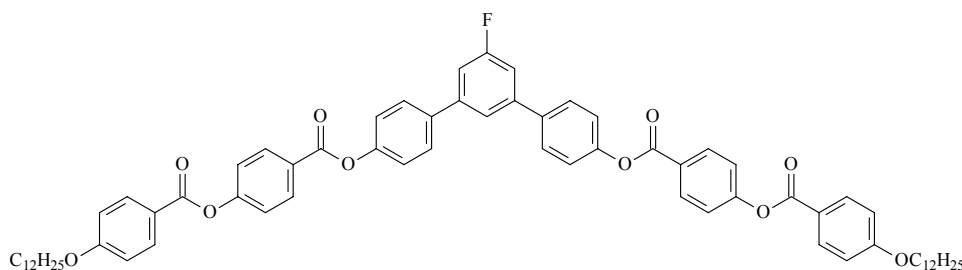
Ansatz: 130 mg (0.46 mmol) 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20b**
 440 mg (1.03 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 460 mg (1.09 mmol) CMC
 30 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.19 g (37 %)

cr 127 Col_r 197 is

$C_{70}H_{77}FO_{10}$	ber.: C 76.62 %	H 7.07 %
M = 1097.37 g/mol	gef.: C 76.47 %	H 7.28 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 7.68-7.65 (m, 1H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.33 (d, <i>J</i> 9.3, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.26-7.21 (m, 1H + CDCl ₃ , Ar-H), 6.98 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.82 (d, <i>J</i> 6.8, 4H, CH ₂), 1.51-1.44 (m, 4H, CH ₂), 1.36-1.27 (m, 32H, CH ₂), 0.86 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.40, 164.32, 164.22, 163.77, 158.12, 155.40, 150.58, 150.41, 137.90, 136.90, 133.35, 132.36, 131.78, 130.18, 130.15, 129.46, 128.42, 128.11, 126.77, 122.67, 121.77, 120.93, 116.66, 116.43, 114.40, 68.40, 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.11, 26.00, 22.70, 14.13;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -120.61 (s).	

8.5.1.3 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 21c



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

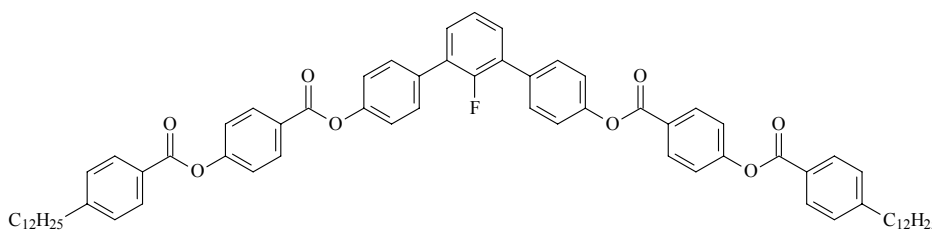
Ansatz: 150 mg (0.54 mmol) 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20c**
 500 mg (1.19 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 530 mg (1.26 mmol) CMC
 30 mg (0.24 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.19 g (32 %)

cr 181 Col_r 191 is

$C_{70}H_{77}FO_{10}$	ber.: C 76.62 %	H 7.07 %
M = 1097.37 g/mol	gef.: C 76.68 %	H 6.87 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.68 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.58 (t, <i>J</i> 1.5, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.33 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.32 (d, <i>J</i> 8.3, 4H, Ar-H), 7.27 (dd, <i>J</i> 9.5, 1.5, 2H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.5, 4H, OCH ₂), 1.82 (d, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.51-1.44 (m, 4H, CH ₂), 1.36-1.27 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.5, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.36, 164.23, 163.79, 162.22, 155.44, 150.86, 142.04, 142.06, 137.71, 132.37, 131.80, 128.28, 126.72, 122.18, 122.09, 121.68, 120.94, 114.41, 113.01, 112.79, 68.40, 31.92, 29.67, 29.64, 29.60, 29.56, 29.37, 29.35, 29.11, 26.00, 22.70, 14.13;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -113.16 (t, <i>J</i> 9.8).	

8.5.1.4 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22a



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 130 mg (0.46 mmol) 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20a**
 420 mg (1.03 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 460 mg (1.09 mmol) CMC
 30 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 116 mg (23.3 %)

cr 143 SmCP_A 196 is

C₇₀H₇₇FO₈

ber.: C 78.92 %

H 7.29 %

M = 1065.37 g/mol

gef.: C 78.87 %

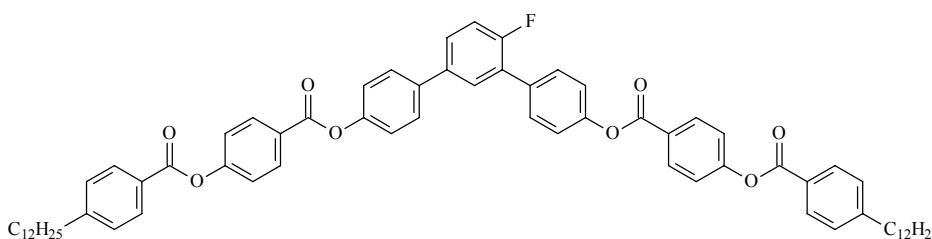
H 7.52 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 8.12 (d, *J* 8.2, 4H, Ar-H), 7.65 (d, *J* 8.4, 4H, Ar-H), 7.44 (dd, *J* 7.4, 7.2, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 8H, Ar-H), 7.29 (dd, *J* 7.8, 7.6, 1H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.6, 4H, CH₂), 1.65 (d, *J* 7.2, 4H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.56, 164.34, 155.33, 155.27, 150.50, 149.79, 133.61, 131.90, 131.83, 130.32, 130.10, 129.09, 128.94, 128.74, 126.94, 126.43, 124.45, 124.40, 122.05, 121.68, 36.14, 31.93, 31.11, 29.68, 29.65, 29.57, 29.47, 29.36, 29.27, 22.70, 14.13;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -123.24 (s).

8.5.1.5 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22b



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.54 mmol) 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20b**
 480 mg (1.18 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 530 mg (1.25 mmol) CMC
 30 mg (0.25 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 198 mg (35 %)

cr 153 SmCP_A 199 is

C₇₀H₇₇FO₈

ber.: C 78.92 %

H 7.29 %

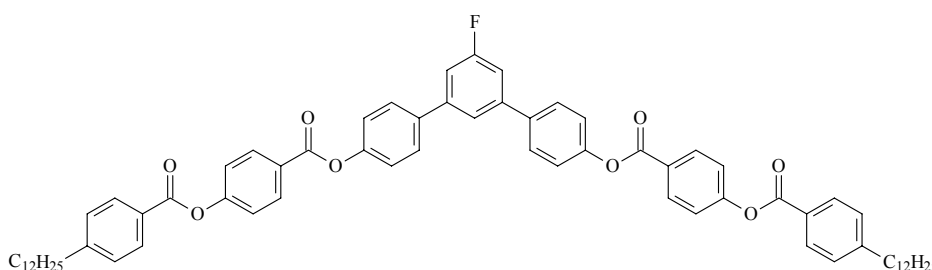
M = 1065.37 g/mol

gef.: C 78.97 %

H 7.19 %

- ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.30 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 7.8, 4H, Ar-H), 7.68-7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.55-7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.35-7.30 (m, 8H, Ar-H), 7.25-7.22 (m, 1H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.68-1.63 (m, 4H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.9, 6H, CH₃);
- ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.58, 164.41, 164.34, 160.43, 158.44, 155.39, 150.66, 150.49, 149.82, 137.94, 136.95, 136.92, 133.40, 131.85, 131.84, 130.35, 130.22, 130.19, 129.49, 129.47, 128.76, 128.59, 128.48, 128.14, 127.77, 127.71, 126.96, 126.94, 126.48, 122.11, 122.06, 121.79, 116.66, 116.48, 36.10, 31.90, 31.06, 29.64, 29.61, 29.54, 29.43, 29.32, 29.23, 22.66, 14.07;
- ¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -120.57 (s).

8.5.1.6 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)benzoat] 22c



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.54 mmol) 5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20c**
 480 mg (1.18 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 530 mg (1.25 mmol) CMC
 30 mg (0.23 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 320 mg (56 %)

Fp.: 192 °C

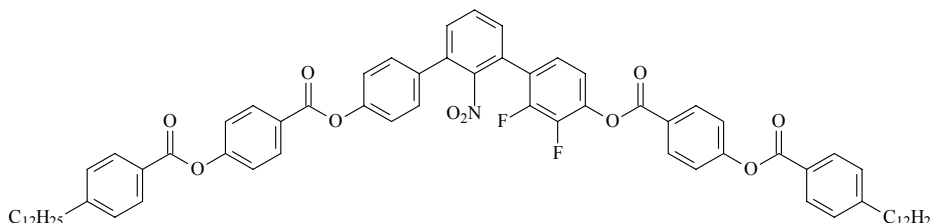
C₇₀H₇₇FO₈ ber.: C 78.92 % H 7.29 %

M = 1065.37 g/mol gef.: C 78.93 % H 7.18 %

- ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.7, 4H, Ar-H), 8.11 (d, *J* 8.3, 4H, Ar-H), 7.68 (d, *J* 8.5, 4H, Ar-H), 7.59 (t, *J* 1.3, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.7, 4H, Ar-H), 7.33 (d, *J* 8.7, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J* 8.3, 4H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 9.3, 2H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.7, 4H, CH₂), 1.65 (d, *J* 7.3, 4H, CH₂), 1.32-1.21 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.8, 6H, CH₃);
- ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.61, 164.51, 164.28, 162.17, 155.31, 150.81, 149.77, 143.00, 142.92, 137.69, 131.80, 130.28, 128.71, 128.25, 126.81, 126.38, 122.15, 122.04, 121.68, 113.00, 112.77, 36.15, 31.95, 31.13, 29.69, 29.66, 29.59, 29.48, 29.38, 29.29, 22.72, 14.15;
- ¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -113.17 (t, *J* 9.2).

8.5.2 Moleküle mit mehrfach substituierter m-Terphenylzentraleinheit

8.5.2.1 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecylbenzoyloxy)-benzoat] 27



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 120 mg (0.35 mmol) 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **26**
 320 mg (0.77 mmol) 4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure **A**
 350 mg (0.82 mmol) CMC
 20 mg (0.15 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 200 mg (49 %)

cr 132 SmCP_A 159 N 165 is

C₇₀H₇₅F₂NO₁₀

ber.: C 74.51 %

H 6.70 %

N 1.24 %

M = 1128.36 g/mol

gef.: C 74.36 %

H 6.54 %

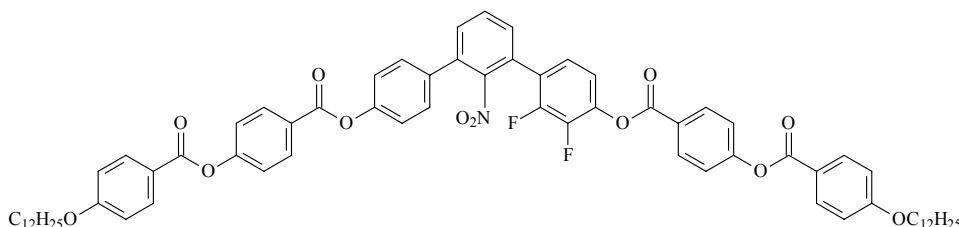
N 1.05 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* 8.1, 4H, Ar-H), 7.64 (dd, *J* 7.9, 7.7, 1H, Ar-H), 7.55 (d, *J* 7.9, 1H, Ar-H), 7.49-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (d, *J* 8.3, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.3, 2H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 7H, Ar-H), 7.13 (d, *J* 4.4, 2H, Ar-H), 2.70 (t, *J* 7.7, 4H, ArCH₂), 1.67-1.62 (m, 4H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.52, 164.46, 164.12, 162.85, 155.78, 155.42, 151.31, 149.95, 149.85, 149.79, 134.32, 133.83, 131.62, 130.82, 130.34, 130.32, 130.20, 128.74, 128.73, 128.13, 127.13, 126.77, 126.44, 126.37, 125.58, 124.16, 122.24, 122.15, 122.08, 118.78, 36.14, 31.93, 31.10, 29.67, 29.65, 29.57, 29.47, 29.35, 29.27, 22.70, 14.11;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -136.24 (dd, *J* 21.4, 3.1), -149.09 (dd, *J* 21.4, 3.1).

8.5.2.2 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxybenzoyloxy)-benzoat] 28



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.45 mmol) 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **26**
 410 mg (0.96 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**
 440 mg (1.05 mmol) CMC
 20 mg (0.20 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 200 mg (39 %)

cr 147 Col_r 169 N 180 is

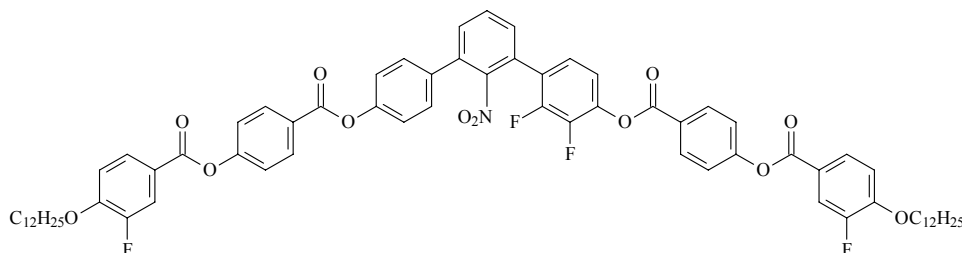
C₇₀H₇₅F₂NO₁₂ ber.: C 72.46 % H 6.51 % N 1.21 %
 M = 1160.36 g/mol gef.: C 72.43 % H 6.84 % N 1.53 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.7, 2H Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.7, 4H, Ar-H), 7.64 (dd, *J* 8.7, 8.6, 1H, Ar-H), 7.54 (d, *J* 7.5, 1H, Ar-H), 7.48-7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.3, 2H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 8.5, 4H, Ar-H), 7.13 (d, *J* 4.4, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.4, 4H, OCH₂), 1.82 (d, *J* 7.6, 4H, CH₂), 1.51-1.45 (m, 4H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.18, 164.12, 164.11, 163.80, 163.77, 162.85, 155.83, 155.46, 151.26, 150.05, 149.90, 147.54, 147.27, 144.88, 144.72, 142.34, 140.12, 140.01, 134.79, 132.37, 132.35, 132.09, 131.78, 131.60, 130.08, 129.33, 127.10, 126.61, 125.41, 124.14, 123.42, 123.29, 122.25, 122.15, 122.10, 120.93, 120.85, 118.82, 118.78, 114.41, 109.99, 68.41, 31.94, 29.68, 29.66, 29.61, 29.58, 29.38, 29.37, 29.13, 26.02, 22.72, 14.14;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -136.25 (dd, *J* 21.3, 4.6), -149.07 (dd, *J* 21.3, 4.5).

8.5.2.3 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 29



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 120 mg (0.35 mmol) 2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **26**
 340 mg (0.77 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 350 mg (0.82 mmol) CMC
 20 mg (0.15 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 79 mg (19 %)

cr 160 SmCP_A 187 is

C₇₀H₇₃F₄NO₁₂ ber.: C 70.27 %, H 6.15 % N 1.17 %
 M = 1195.51 g/mol gef.: C 69.87 % H 6.21 % N 1.04 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.7, 2H Ar-H), 7.96 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.89 (dd, *J* 11.4, 2.1, 2H, Ar-H), 7.64 (dd, *J* 7.7, 7.7, 1H, Ar-H), 7.54 (d, *J* 7.7, 1H, Ar-H), 7.48-7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.3, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* 4.4, 2H, Ar-H), 7.03 (dd, *J* 8.3, 8.5, 2H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.86 (d, *J* 7.1, 4H, CH₂), 1.53-1.26 (m, 4H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

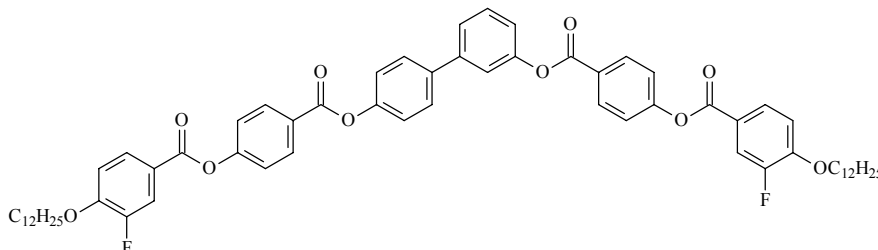
¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.54, 163.84, 163.78, 163.75, 163.26, 156.02, 155.66, 153.61, 152.80, 152.76, 152.69, 152.65, 151.73, 151.16, 150.39, 148.04, 147.92, 145.36, 140.60, 140.49, 134.78, 134.32, 132.65, 132.41, 132.34, 132.11, 130.72,

129.85, 128.03, 128.00, 127.97, 127.63, 127.61, 127.35, 126.16, 124.69, 123.96, 123.83, 122.66, 122.59, 122.50, 121.77, 121.69, 121.63, 119.32, 119.28, 118.45, 118.25, 114.05, 70.10, 32.52, 31.48, 30.25, 30.24, 30.18, 30.13, 29.95, 29.92, 29.61, 26.49, 23.30, 14.73;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -133.61 (dd, *J* 18.3, 7.6), -136.22 (dd, *J* 21.3, 4.6), -149.07 (dd, *J* 21.3, 4.5).

8.6 Biphenylderivate mit peripheren 4-Alkoxy-3-fluorbenzoatsegmenten

8.6.1 Biphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34H



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.80 mmol) Biphenyl-3,4'-diol
 780 mg (1.76 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 790 mg (1.86 mmol) CMC
 40 mg (0.35 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 150 mg (18 %) cr 101 SmCP_A 169 is

C₆₄H₇₂F₂O₁₀ ber.: C 73.97 % H 6.98 %

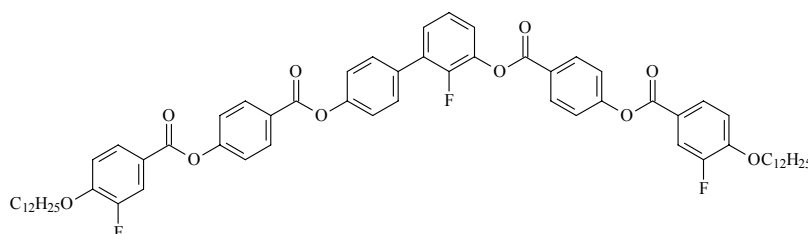
M = 1039.26 g/mol gef.: C 74.02 % H 6.82 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.96 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.90 (dd, *J* 11.4, 1.7, 2H, Ar-H), 7.65 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 5.0, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.30 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (dd, *J* 8.5, 8.3, 2H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.4, 4H, OCH₂), 1.90-1.83 (m, 4H, CH₂), 1.52-1.45 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.29, 164.26, 163.37, 163.35, 155.09, 153.11, 152.25, 152.15, 151.27, 150.65, 150.58, 142.00, 137.97, 131.81, 129.81, 128.26, 127.49, 127.46, 127.04, 127.00, 124.65, 122.01, 121.94, 121.26, 121.20, 120.56, 120.36, 117.92, 117.72, 113.50, 69.53, 31.94, 29.67, 29.66, 29.60, 29.55, 29.37, 29.34, 29.03, 25.90, 22.72, 14.15;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -133.62 (t, *J* 9.2).

8.6.2 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34a

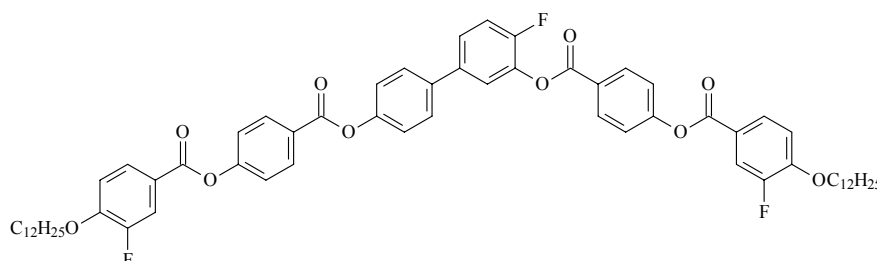


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.74 mmol) 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3a**
 720 mg (1.62 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 730 mg (1.72 mmol) CMC
 40 mg (0.33 mol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 135 mg (17 %) cr 120 Col_r 163 is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.68 %	H 6.79 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.90 (dd, <i>J</i> 11.5, 2.1, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <i>J</i> 7.6, 2H, Ar-H), 7.41-7.35 (m, 5H, Ar-H), 7.31 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.2, 2H, Ar-H), 4.11 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.86 (q, <i>J</i> 6.8, 4H, CH ₂), 1.48 (q, <i>J</i> 6.6, 4H, CH ₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.4, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.21, 163.39, 163.35, 155.27, 155.12, 153.12, 152.69, 152.27, 152.16, 150.66, 150.18, 139.01, 138.88, 132.69, 132.02, 131.82, 130.20, 130.18, 129.87, 129.75, 127.89, 127.47, 126.97, 126.77, 124.23, 122.86, 122.01, 121.95, 121.78, 121.18, 117.92, 117.72, 113.50, 69.52, 31.92, 29.65, 29.63, 29.58, 29.53, 29.35, 29.32, 29.00, 25.88, 22.70, 14.12;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -133.55 (m), -133.90 (m).	

8.6.3 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34b

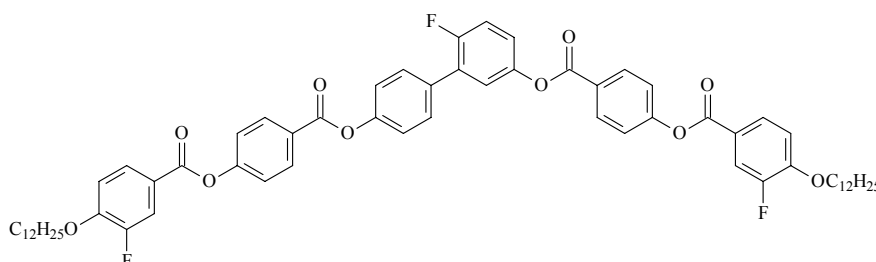


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	120 mg (0.59 mmol) 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3b	
	580 mg (1.30 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure 33	
	580 mg (1.37 mmol) CMC	
	30 mg (0.26 mmol) DMAP	
	15 ml CH ₂ Cl ₂	
Ausbeute:	80 mg (13 %)	cr 114 SmCP _A 153 is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.66 %	H 6.99 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.89 (d, <i>J</i> 11.3, 2H, Ar-H), 7.60 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.49-7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.30-7.28 (m, 3H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.2, 2H, Ar-H), 4.11 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.86 (q, <i>J</i> 6.8, 4H, CH ₂), 1.50 (q, <i>J</i> 7.3, 4H, CH ₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.8, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.11, 163.19, 163.14, 155.17, 154.99, 154.84, 152.99, 152.36, 152.14, 152.03, 150.53, 150.42, 138.37, 138.25, 137.23, 137.19, 137.11, 131.94, 131.82, 131.72, 128.04, 127.39, 126.86, 126.10, 125.62, 125.55, 122.46, 122.01, 121.95, 121.88, 121.16, 121.10, 117.85, 117.65, 117.05, 116.87, 113.44, 69.54, 32.01, 29.74, 29.72, 29.67, 29.62, 29.44, 29.41, 29.09, 25.97, 22.80, 14.23;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -130.40 (m), -133.50 (m).	

8.6.4 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34c



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 120 mg (0.59 mmol) 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3c**
 580 mg (1.30 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 580 mg (1.37 mmol) CMC
 30 mg (0.26 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 70 mg (11 %) cr 92 SmCP_A 161 is

C₆₄H₇₁F₃O₁₀ ber.: C 72.71 % H 6.77 %

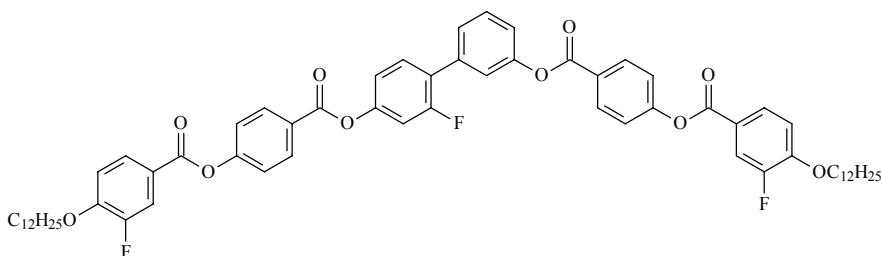
M = 1057.25 g/mol gef.: C 72.57 % H 6.49 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.95 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.88 (d, *J* 10.5, 2H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.32-7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.21-7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.03 (dd, *J* 8.4, 8.2, 2H, Ar-H), 4.11 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.85 (q, *J* 6.6, 4H, CH₂), 1.48 (q, *J* 6.6, 4H, CH₂), 1.38-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.29, 164.16, 163.33, 158.40, 155.95, 155.18, 155.11, 153.11, 152.25, 152.16, 150.70, 150.64, 146.77, 132.59, 131.88, 131.80, 130.12, 130.09, 129.20, 129.05, 127.48, 127.45, 126.95, 126.75, 123.54, 123.50, 122.05, 121.97, 121.93, 121.76, 121.15, 117.90, 117.70, 116.81, 113.49, 69.51, 31.91, 39.64, 29.63, 29.57, 29.52, 29.34, 29.31, 29.00, 25.86, 22.68, 14.11;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -121.61 (m), -133.51 (m).

8.6.5 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34d

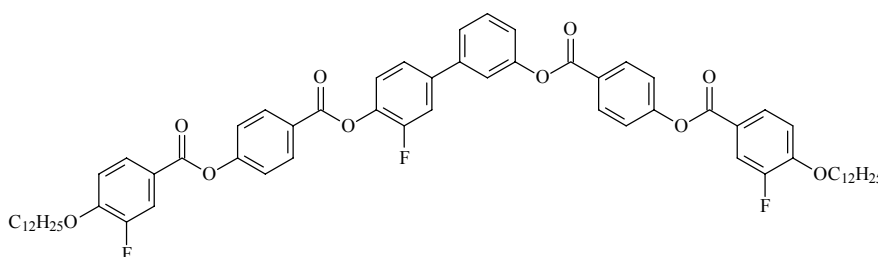


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.73 mmol) 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3d**
 720 mg (1.62 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 720 mg (1.70 mmol) CMC
 40 mg (0.32 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 140 mg (18 %) cr 113 SmCP_A 157 is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.46 %	H 7.36 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.89 (d, <i>J</i> 11.3, 2H, Ar-H), 7.54-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.43-7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.25 (ü) (d, <i>J</i> 8.8, 1H, Ar-H), 7.14-7.10 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <i>J</i> 8.7, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <i>J</i> 8.4, 1H, Ar-H), 4.11 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.90-1.82 (m, 4H, CH ₂), 1.52-1.45 (m, 4H, CH ₂), 1.38-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.09, 163.72, 163.20, 163.17, 160.60, 158.12, 155.14, 154.97, 152.99, 152.17, 152.13, 152.06, 152.02, 150.96, 150.86, 150.80, 150.53, 136.46, 131.77, 131.72, 130.93, 130.88, 129.41, 127.40, 126.92, 126.48, 125.82, 125.68, 122.13, 121.95, 121.86, 121.19, 121.13, 121.00, 117.84, 117.80, 117.76, 117.64, 113.45, 110.45, 110.20, 69.53, 32.00, 29.73, 29.72, 29.67, 29.61, 29.43, 29.40, 29.08, 26.00, 22.78, 14.22;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -114.85 (t, <i>J</i> 9.2), -133.53 (dd, <i>J</i> 10.7, 7.6).	

8.6.6 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 34e



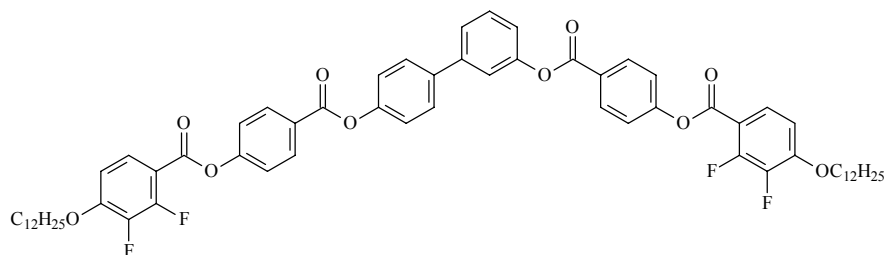
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	130 mg (0.63 mmol) 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3e	
	620 mg (1.40 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure 33	
	620 mg (1.47 mmol) CMC	
	30 mg (0.28 mmol) DMAP	
	15 ml CH ₂ Cl ₂	
Ausbeute:	170 mg (26 %)	cr 109 SmCP 158 is

$C_{64}H_{71}F_3O_{10}$	ber.: C 72.71 %	H 6.77 %
M = 1057.25 g/mol	gef.: C 72.48 %	H 6.85 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 7.89 (dd, <i>J</i> 11.3, 2.0, 2H, Ar-H), 7.51-7.41 (m, 5H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.4, 4H, Ar-H), 7.34 (d, <i>J</i> 8.2, 1H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.4, 2H, Ar-H), 4.11 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.86 (d, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.48 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.32-1.27 (m, 32H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.21, 163.33, 163.27, 155.47, 155.28, 155.12, 153.09, 152.98, 152.26, 152.14, 151.32, 150.62, 140.85, 139.67, 139.60, 137.86, 137.73, 132.00, 131.78, 129.94, 127.47, 127.44, 126.99, 126.15, 124.52, 124.09, 123.08, 123.05, 121.99, 121.94, 120.35, 117.89, 117.68, 115.55, 115.36, 113.47, 69.49, 31.90, 29.64, 29.62, 29.56, 29.51, 29.33, 29.31, 28.99, 25.86, 22.68, 14.10;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -127.80 (m), -133.53 (t, <i>J</i> 9.2).	

8.7 Biphenylderivate mit peripheren 4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoesäuresegmenten

8.7.1 Biphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39H



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.54 mmol) Biphenyl-3,4'-diol
 550 mg (1.18 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure **38**
 530 mg (1.26 mol) CMC
 30 mg (0.23 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 200 mg (35 %) cr 120 SmCP_A* 177 is

C₆₄H₇₀F₄O₁₀ ber.: C 71.49 % H 6.56 %

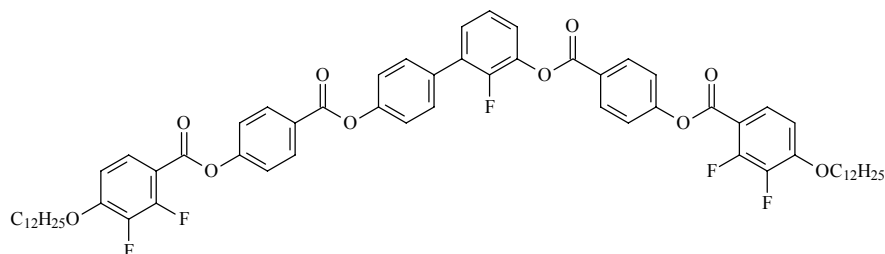
M = 1075.25 g/mol gef.: C 71.79 % H 6.21 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.84 (dd, *J* 9.2, 9.0, 2H, Ar-H), 7.65 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 5.0, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.30 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.82 (dd, *J* 8.9, 8.8, 2H, Ar-H), 4.13 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.86 (q, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.47 (q, *J* 7.4, 4H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.28, 164.26, 161.30, 154.75, 153.44, 153.36, 151.27, 150.58, 142.81, 142.66, 140.19, 137.98, 131.89, 131.81, 129.82, 128.26, 127.17, 127.13, 127.08, 127.04, 124.66, 122.06, 122.01, 121.94, 120.37, 110.80, 110.73, 108.52, 70.05, 31.92, 29.65, 29.63, 29.57, 29.51, 29.35, 29.29, 28.95, 25.81, 22.70, 14.12;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -132.15 (dd, *J* 21.0, 6.4), -157.83 (dd, *J* 21.0, 6.4).

8.7.2 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39a

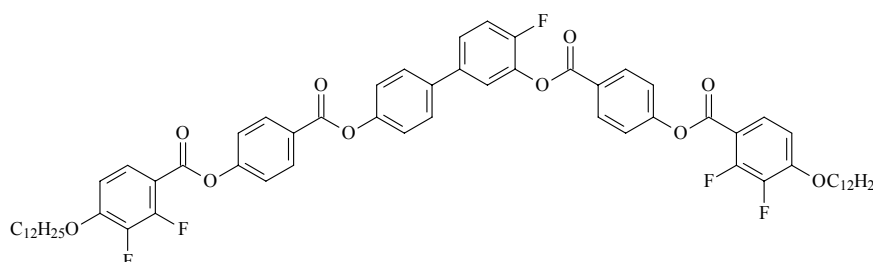


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 2-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3a**
 480 mg (1.08 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure **38**
 240 mg (1.14 mmol) DCC
 30 mg (0.22 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 260 mg (49 %) cr 141 Col 171 is
 $C_{64}H_{69}F_5O_{10}$ ber.: C 70.31 % H 6.36 %
M = 1093.23 g/mol gef.: C 70.27 % H 6.22 %
 1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.87-7.82 (m, 2H, Ar-H), 7.63 (dd, *J* 8.5, 8.5, 2H, Ar-H), 7.39-7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 2H, Ar-H), 6.84-6.80 (m, 2H, Ar-H), 4.13 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.89-1.82 (m, 4H, CH₂), 1.50-1.44 (m, 4H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);
 ^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.16, 163.35, 161.26, 161.22, 154.92, 154.77, 153.44, 153.39, 153.36, 153.23, 153.11, 152.68, 150.68, 150.50, 150.19, 142.83, 142.69, 140.36, 140.22, 139.02, 138.89, 132.69, 132.00, 131.80, 130.20, 130.17, 129.87, 129.76, 127.90, 127.12, 127.07, 127.02, 126.42, 124.22, 124.18, 122.86, 121.99, 121.92, 121.74, 110.84, 110.75, 108.56, 70.09, 31.94, 29.67, 29.65, 29.59, 29.53, 29.36, 29.30, 28.98, 25.83, 22.71, 14.12;
 ^{19}F -NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -132.21 (d, *J* 19.4), -133.93 (s), -157.90 (dd, *J* 19.4, 4.8).

8.7.3 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39b

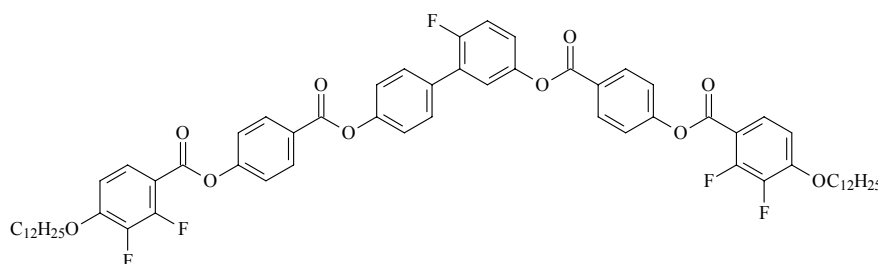


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.73 mmol) 4-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3b**
750 mg (1.62 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure **38**
730 mg (1.71 mmol) CMC
40 mg (0.32 mmol) DMAP
20 ml CH₂Cl₂
Ausbeute: 120 mg (15 %) cr 80 SmCP_A 156 is

$C_{64}H_{69}F_5O_{10}$ ber.: C 70.31 % H 6.36 %
M = 1093.23 g/mol gef.: C 70.31 % H 6.48 %
 1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.32 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.30 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.88-7.83 (m, 2H, Ar-H), 7.61 (dd, *J* 8.6, 8.6, 2H, Ar-H), 7.51-7.39 (m, 6H, Ar-H), 7.30 (d, *J* 8.8, 3H, Ar-H), 6.84 (dd, *J* 8.0, 7.6, 2H, Ar-H), 4.16-4.13 (m, 4H, OCH₂), 1.87 (d, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.44 (q, *J* 7.2, 4H, CH₂), 1.36-1.28 (m, 32H, CH₂), 0.89 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);
 ^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.76, 164.16, 163.80, 161.77, 155.79, 155.50, 155.30, 153.90, 151.07, 137.81, 137.73, 132.60, 132.55, 132.42, 132.33, 128.64, 128.60, 127.61, 127.15, 126.82, 126.23, 126.16, 123.05, 122.61, 122.58, 122.54, 122.47, 117.65, 117.46, 111.23, 109.06, 70.58, 32.45, 30.16, 30.10, 30.04, 29.88, 29.82, 29.48, 26.34, 23.23, 14.64;
 ^{19}F -NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -130.49 (m), -132.15 (m), -157.88 (dd, *J* 21.0, 6.4).

8.7.4 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39c



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.73 mmol) 6-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3c**
 750 mg (1.62 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure **38**
 720 mg (1.71 mmol) CMC
 40 mg (0.32 mmol) DMAP
 20 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 170 mg (31 %) cr 123 SmCP_A* 171 is

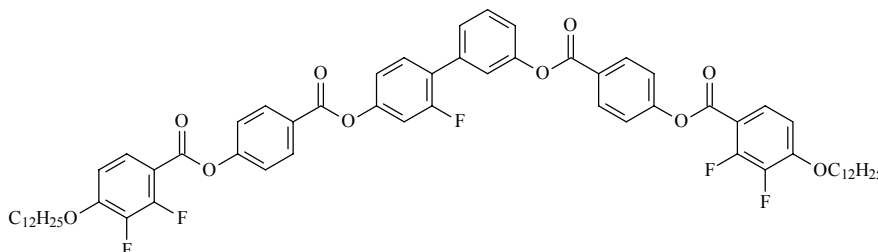
C₆₄H₆₉F₅O₁₀ ber.: C 70.31 % H 6.36 %
 M = 1093.23 g/mol gef.: C 70.27 % H 6.56 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.83 (dd, *J* 8.8, 8.8, 2H, Ar-H), 7.62 (d, *J* 8.4, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.34-7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.20-7.16 (m, 2H, Ar-H), 6.82 (dd, *J* 8.8, 8.6, 2H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.85 (d, *J* 6.6, 4H, CH₂), 1.48 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.08, 163.96, 161.07, 158.24, 154.68, 154.61, 153.28, 153.26, 153.20, 153.05, 152.94, 150.56, 150.44, 150.33, 146.67, 146.65, 142.50, 140.17, 140.04, 132.47, 131.75, 131.67, 130.00, 129.97, 129.07, 128.92, 126.97, 126.93, 126.76, 123.44, 123.41, 121.87, 121.83, 121.67, 116.97, 116.72, 110.65, 110.58, 108.44, 70.03, 31.98, 29.71, 29.69, 29.63, 29.58, 29.41, 29.35, 29.00, 25.87, 22.77, 14.20;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -121.60 (m), -132.23 (dd *J* 21.2, 8.2), -157.87 (dd, *J* 21.2, 8.2).

8.7.5 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39d



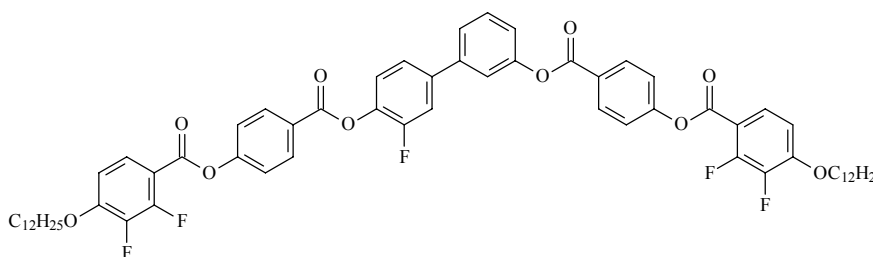
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.49 mmol) 2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol **3d**
 480 mg (1.08 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure **38**
 240 mg (1.14 mmol) DCC
 30 mg (0.20 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 230 mg (43 %) cr 119 SmCP_A 165 is

$C_{64}H_{69}F_5O_{10}$	ber.: C 70.31 %	H 6.36 %
M = 1093.23 g/mol	gef.: C 70.24 %	H 6.26 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.5, 2H, Ar-H), 8.27 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.86-8.82 (m, 2H, Ar-H), 7.54-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.43-7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <i>J</i> 8.9, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.27-7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.14-7.10 (m, 2H, Ar-H), 6.84-6.80 (m, 2H, Ar-H), 4.13 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.89-1.82 (m, 4H, CH ₂), 1.52-1.45 (m, 4H, CH ₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.19, 163.83, 161.27, 161.23, 161.20, 160.75, 158.26, 154.93, 154.76, 153.47, 153.43, 153.39, 153.35, 153.32, 153.23, 153.12, 151.09, 150.99, 150.93, 150.62, 150.51, 142.84, 142.69, 140.36, 140.22, 136.58, 131.85, 131.81, 131.01, 130.97, 129.49, 127.16, 127.07, 127.02, 126.72, 125.91, 125.78, 122.23, 122.01, 121.92, 117.85, 117.82, 110.86, 110.79, 110.72, 110.51, 110.25, 108.57, 70.09, 31.94, 29.67, 29.65, 29.59, 29.53, 29.37, 29.31, 29.31, 28.98, 25.84, 22.72, 14.13;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -114.91 (t, <i>J</i> 9.6), -132.21 (d, <i>J</i> 21.0), -157.89 (d, <i>J</i> 19.4).	

8.7.6 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoat] 39e



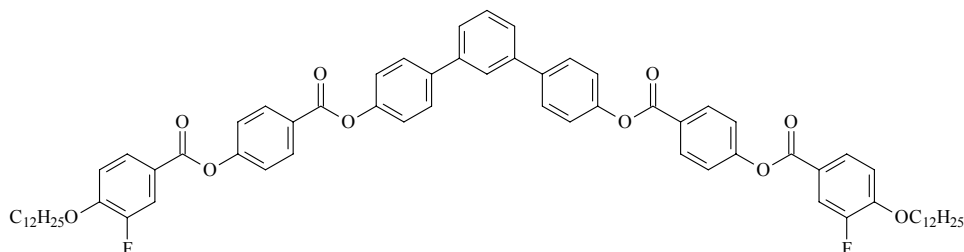
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	100 mg (0.49 mmol) 3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3e	
	480 mg (1.08 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure 38	
	240 mg (1.14 mmol) DCC	
	30 mg (0.20 mmol) DMAP	
	15 ml CH ₂ Cl ₂	
Ausbeute:	250 mg (47 %)	cr 119 SmCP _A 166 is

$C_{64}H_{69}F_5O_{10}$	ber.: C 70.31 %	H 6.36 %
M = 1093.23 g/mol	gef.: C 70.62 %	H 6.22 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.87-8.82 (m, 2H, Ar-H), 7.53-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.43-7.38 (m, 6H, Ar-H), 7.35-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, 1H, Ar-H), 6.84-6.80 (m, 2H, Ar-H), 4.13 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.88-1.84 (m, 4H, CH ₂), 1.49-1.44 (m, 4H, CH ₂), 1.34-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.20, 163.26, 161.26, 161.23, 155.50, 154.97, 154.81, 151.36, 140.91, 132.02, 131.80, 129.96, 127.07, 127.03, 126.34, 124.56, 124.11, 123.11, 123.08, 122.00, 121.95, 121.12, 120.38, 115.59, 115.40, 110.82, 108.60, 108.57, 70.09, 31.93, 29.65, 29.57, 29.52, 29.35, 29.29, 28.68, 25.82, 22.70, 14.11;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -127.83 (t, <i>J</i> 8.0), -132.21 (dd, <i>J</i> 19.4), -157.88 (d, <i>J</i> 12.0).	

8.8 m-Terphenylderivate mit peripheren 4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoesäuresegmenten

8.8.1 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 40H



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 120 mg (0.46 mmol) 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-diol
 450 mg (1.01 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 450 mg (1.06 mmol) CMC
 30 mg (0.2 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 100 mg (20 %) cr 169 SmCP_A 186 M 220 is

C₇₀H₇₆F₂O₁₀ ber.: C 75.38 % H 6.87 %

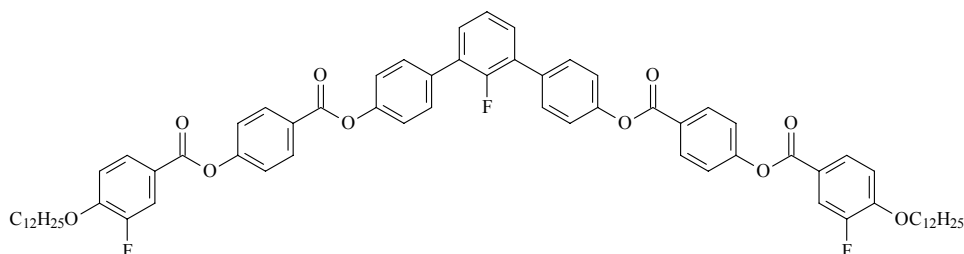
M = 1115.36 g/mol gef.: C 75.43 % H 6.88 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.98-7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.90 (dd, *J* 11.3, 2.1, 2H, Ar-H), 7.80-7.79 (m, 1H, Ar-H), 7.70 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.59-7.50 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.03 (dd, *J* 8.4, 8.4, 2H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.86 (d, *J* 6.6, 4H, CH₂), 1.48 (q, *J* 7.4, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, *J* 7.0, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.34, 163.39, 163.36, 155.10, 153.13, 152.27, 152.16, 150.67, 150.43, 140.96, 138.90, 131.82, 129.27, 128.29, 127.49, 127.46, 127.05, 126.17, 126.04, 121.10, 121.94, 121.27, 121.21, 117.93, 17.73, 113.51, 69.53, 31.92, 29.65, 29.64, 29.58, 29.53, 29.35, 29.32, 29.01, 25.88, 22.70, 14.12;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -133.55 (m).

8.8.2 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis-[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 41a

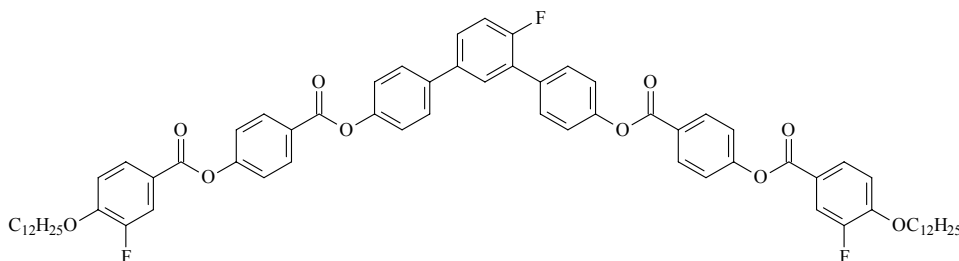


Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 150 mg (0.54 mmol) 2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **20a**
 520 mg (1.19 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 530 mg (1.26 mmol) CMC
 30 mg (0.25 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂
 Ausbeute: 0.24 g (39 %) cr 144 Col_r 219 is

$C_{70}H_{75}F_3O_{10}$	ber.: C 74.18 %	H 6.67 %
M = 1133.35 g/mol	gef.: C 74.17 %	H 6.78 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.9, 4H, Ar-H), 7.98-7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.90 (dd, <i>J</i> 11.4, 2.1, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.43 (dd, <i>J</i> 7.5, 7.3, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.9, 4H, Ar-H), 7.32 (d, <i>J</i> 8.7, 4H, Ar-H), 7.28 (d, <i>J</i> 8.0, 1H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.3, 8.5, 2H, Ar-H), 4.12 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.80-1.83 (m, 4H, CH ₂), 1.50-1.45 (m, 4H, CH ₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.34, 163.46, 155.15, 154.37, 152.36, 152.15, 150.50, 149.45, 133.63, 131.87, 130.33, 129.15, 128.85, 127.50, 127.03, 124.51, 121.99, 121.68, 121.28, 118.04, 117.64, 113.47, 69.48, 31.89, 29.61, 29.55, 29.31, 28.96, 25.84, 22.66, 14.09;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -123.54 (s), -113.59 (t, <i>J</i> 9.2).	

8.8.3 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)-benzoat] 41b



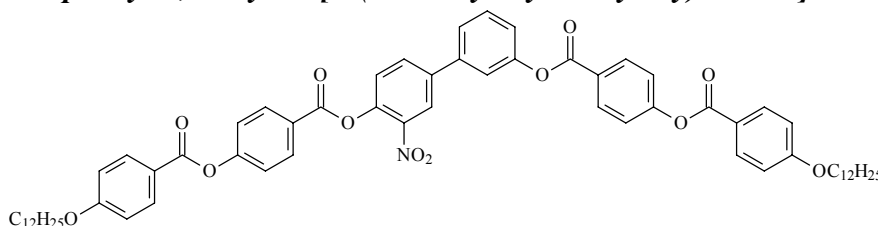
Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz:	150 mg (0.54 mmol) 4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol 20b
	530 mg (1.20 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure 33
	530 mg (1.26 mmol) CMC
	30 mg (0.24 mmol) DMAP
	10 ml CH ₂ Cl ₂
Ausbeute:	170 mg (28 %) cr 151 SmCP_A* 210 is

$C_{70}H_{75}F_3O_{10}$	ber.: C 74.18 %	H 6.67 %
M = 1133.35 g/mol	gef.: C 74.07 %	H 6.67 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <i>J</i> 9.6, 2H, Ar-H), 7.90 (dd, <i>J</i> 11.5, 1.8, 2H, Ar-H), 7.68-7.63 (m, 5H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.32 (dd, <i>J</i> 9.0, 8.8, 4H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.4, 8.4, 2H, Ar-H), 4.12 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.86 (d, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.48 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.36-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 7.0, 6H, CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.31, 164.24, 163.37, 163.34, 160.58, 158.11, 155.11, 153.11, 152.26, 152.15, 150.65, 150.55, 150.38, 137.90, 136.88, 136.84, 133.36, 131.81, 130.17, 130.15, 129.44, 128.53, 128.39, 128.10, 127.74, 127.65, 127.49, 127.46, 126.98, 122.06, 121.94, 121.75, 121.25, 121.18, 117.91, 117.71, 116.66, 116.43, 113.49, 69.52, 31.92, 29.65, 29.63, 29.58, 29.53, 29.35, 29.32, 29.00, 25.87, 22.70, 14.12;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -120.58 (s), -133.59 (t, <i>J</i> 9.8).	

8.9 Nitrosubstituierte Biphenylderivate

8.9.1 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat] 45



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 100 mg (0.43 mmol) 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diol **44**
 410 mg (0.95 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure
 430 mg (1.00 mmol) CMC
 20 mg (0.19 mmol) DMAP
 15 ml CH₂Cl₂

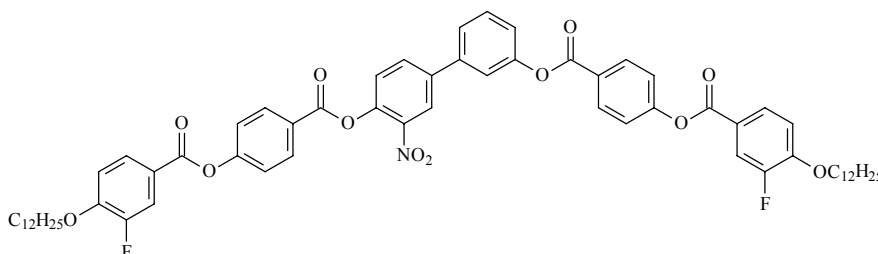
Ausbeute: 145 mg (32 %) cr 72 SmCP_A 143 is

C ₆₄ H ₇₃ NO ₁₂	ber.: C 73.33 %	H 7.02 %	N 1.34 %
M = 1048.28 g/mol	gef.: C 73.11 %	H 6.98 %	N 1.19 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.34 (d, *J* 2.3, 1H, Ar-H), 8.29 (d, *J* 8.9, 2H Ar-H), 8.27 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 7.91 (dd, *J* 8.3, 2.3, 1H, Ar-H), 7.58-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.9, 2.1, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.4, 4H, OCH₂), 1.85-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 4H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 6H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.23, 164.13, 164.07, 163.77, 163.53, 155.81, 155.50, 143.46, 142.07, 139.49, 139.15, 132.86, 132.36, 132.34, 132.14, 131.77, 130.26, 126.56, 125.77, 125.66, 124.66, 124.56, 124.18, 122.18, 122.10, 121.89, 120.94, 120.92, 120.50, 114.42, 68.43, 31.96, 29.69, 29.67, 29.63, 29.59, 29.40, 29.38, 29.15, 26.04, 22.73, 14.14.

8.9.2 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoat] 46



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 900 mg (0.39 mmol) 3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diol **44**
 380 mg (0.86 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure **33**
 1.00 g (0.91 mmol) CMC
 20 mg (0.17 mmol) DMAP
 10 ml CH₂Cl₂

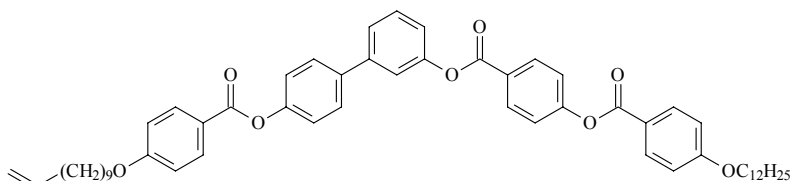
Ausbeute: 235 mg (56 %) cr 146 SmCP_A 161 is

$C_{64}H_{71}F_2NO_{12}$	ber.:	C 70.90 %	H 6.60 %	N 1.29 %
M = 1084.26 g/mol	gef.:	C 70.74 %	H 6.52 %	N 1.18 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz):	δ = 8.35 (d, <i>J</i> 2.3, 1H, Ar-H), 8.29 (d, <i>J</i> 8.3, 2H Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.95 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.92-7.90 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (dd, <i>J</i> 11.4, 2.1, 2H, Ar-H), 7.58-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.49-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.7, 2H, Ar-H), 7.31-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.03 (dd, <i>J</i> 8.3, 8.5, 2H, Ar-H), 4.11 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.89-1.82 (m, 4H, CH ₂), 1.55-1.45 (m, 4H, CH ₂), 1.38-1.26 (m, 32H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃);		
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz):	δ = 164.15, 163.47, 163.30, 163.28, 163.21, 155.49, 155.18, 153.08, 152.25, 152.14, 151.50, 150.62, 143.52, 142.00, 139.43, 139.12, 132.88, 132.18, 131.81, 130.26, 127.46, 126.75, 125.86, 125.76, 124.56, 124.17, 122.06, 121.98, 121.87, 121.18, 121.14, 120.46, 117.89, 117.69, 113.50, 69.53, 31.93, 29.67, 29.65, 29.59, 29.53, 29.36, 29.34, 29.02, 25.89, 22.71, 14.13;		
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz):	δ = -133.60 (m).		

8.10 Oligosiloxane und deren Vorstufen mit terminalen Doppelbindungen

8.10.1 Bent-core Moleküle mit terminalen Oligosiloxansegmenten

8.10.1.1 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxy-biphenyl 51



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 1.80 g (3.00 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
biphenyl-4-ol **50**
0.96 g (3.30 mmol) 4-(10-Undecen-1-yloxy)benzoesäure
1.48 g (3.50 mmol) CMC
0.08 g (0.66 mmol) DMAP
75 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 2.12 g (81 %) cr 108 (SmCP_A 98) is

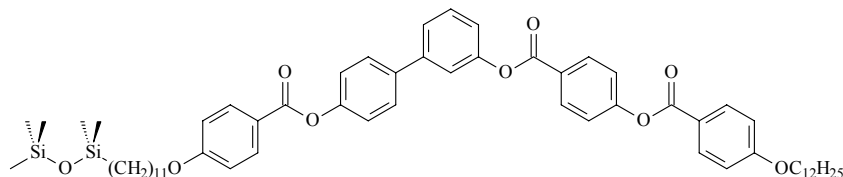
C₅₆H₆₆O₈ ber.: C 77.57 % H 7.67 %

M = 867.13 g/mol gef.: C 77.54 % H 7.73 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.31 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.65 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.51 (d, *J* 5.1, 2H, Ar-H), 7.46-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.24-7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 5.83-5.80 (m, 1H, CH=CH₂), 5.00 (d, *J* 17.2, 1H, CH=CH₂), 4.94 (d, *J* 10.2, 1H, CH=CH₂), 4.07-4.03 (m, 4H, OCH₂), 2.07-2.03 (m, 2H, CH₂), 1.85-1.79 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.45 (m, 4H, CH₂), 1.38-1.28 (m, 26H, CH₂), 0.89 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.83, 164.40, 164.24, 163.79, 163.54, 155.40, 151.31, 150.84, 142.13, 139.12, 137.71, 132.37, 132.27, 131.78, 129.79, 128.19, 126.86, 124.63, 122.14, 122.07, 121.48, 120.97, 120.50, 120.38, 114.41, 114.31, 114.11, 68.40, 68.34, 33.80, 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.50, 29.42, 29.36, 29.12, 28.96, 26.00, 22.71, 14.13.

8.10.1.2 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyl-disiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 52



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
28.1 mg (0.19 mmol) 1,1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol

Ausbeute: 135 mg (77 %) cr 68 SmCP_F* 118 is

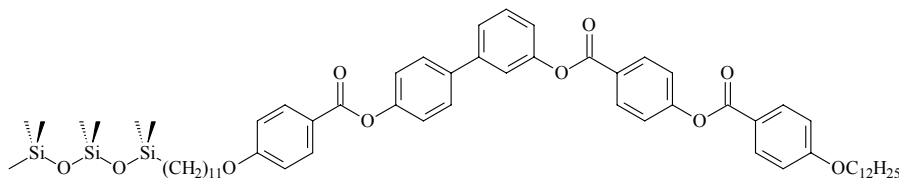
C₆₁H₈₂O₉Si₂ ber.: C 72.15 % H 8.14 %

M = 1015.49 g/mol gef.: C 72.41 % H 8.05 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.7, 2H, Ar-H), 7.45-7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.81 (q, *J* 7.0, 4H, CH₂), 1.45 (q, *J* 7.8, 4H, CH₂), 1.34-1.26 (m, 30H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃), 0.50 (t, *J* 7.8, 2H, Si-CH₂), 0.05 (s, 9H, Si-CH₃), 0.03 (s, 6H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.83, 164.39, 164.23, 163.77, 163.54, 155.38, 151.29, 150.82, 142.11, 137.70, 132.36, 132.26, 131.77, 129.80, 128.18, 126.84, 124.63, 122.13, 122.06, 121.46, 120.96, 120.50, 120.37, 114.40, 114.30, 68.40, 68.36, 33.42, 31.93, 29.67, 29.65, 29.59, 29.49, 29.37, 29.11, 26.00, 23.39, 22.70, 18.42, 14.13, 2.01, 0.40.

8.10.1.3 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 53



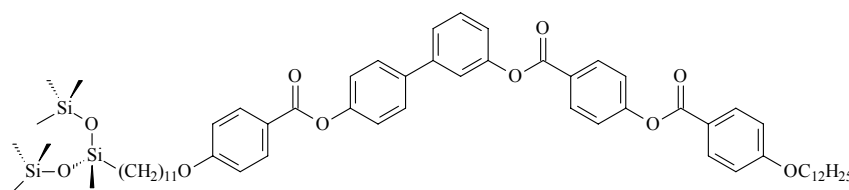
Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 100 mg (0.12 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
24.4 mg (0.11 mmol) 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol

Ausbeute: 95 mg (76 %) cr 70 SmCP_F* 115 is

$C_{63}H_{88}O_{10}Si_3$	ber.: C 69.44 %	H 8.14 %
M = 1089.65 g/mol	gef.: C 69.20 %	H 8.09 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 5.2, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.4, 4H, OCH ₂), 1.82 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.47 (q, <i>J</i> 7.4, 4H, CH ₂), 1.35-1.27 (m, 30H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.8, 3H, CH ₃), 0.53 (t, <i>J</i> 7.6, 2H, Si-CH ₂), 0.08 (s, 9H, Si-CH ₃), 0.06 (s, 6H, Si-CH ₃), 0.02 (s, 6H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 165.82, 164.38, 164.22, 163.77, 163.53, 155.38, 151.30, 150.82, 142.11, 137.69, 132.35, 131.77, 129.77, 128.17, 126.84, 124.61, 122.12, 122.05, 121.45, 120.95, 120.49, 120.37, 114.40, 114.29, 68.39, 68.35, 33.44, 31.92, 29.66, 29.64, 29.59, 29.58, 29.40, 29.37, 29.35, 29.13, 29.11, 26.01, 26.00, 23.25, 22.70, 18.32, 14.12, 1.85, 1.30, 0.27.	

8.10.1.4 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yoxyl-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl **54**



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 200 mg (0.23 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**

51 mg (0.23 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5 ml Toluol

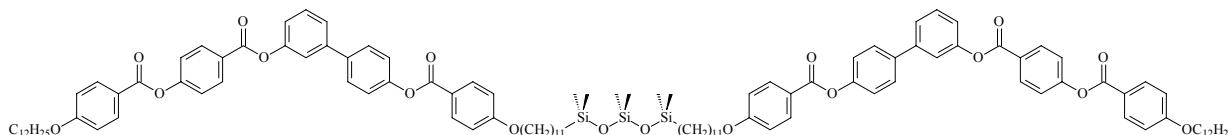
Ausbeute: 120 mg (48 %)

cr 63 SmCP_F* 116 is

$C_{63}H_{88}O_{10}Si_3$	ber.: C 69.44 %	H 8.14 %
M = 1089.65 g/mol	gef.: C 69.33 %	H 8.12 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.30 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 5.3, 2H, Ar-H), 7.46-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 4.04 (t, <i>J</i> 6.6, 4H, OCH ₂), 1.82 (q, <i>J</i> 7.0, 4H, CH ₂), 1.45 (q, <i>J</i> 7.8, 4H, CH ₂), 1.36-1.28 (m, 30H, CH ₂), 0.89 (t, <i>J</i> 6.6, 3H, CH ₃), 0.46 (t, <i>J</i> 7.4, 2H, Si-CH ₂), 0.10 (s, 18H, Si-CH ₃), 0.06 (s, 3H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.78, 164.34, 164.18, 163.75, 163.51, 155.46, 151.28, 150.81, 142.08, 137.66, 132.34, 132.23, 131.74, 129.75, 128.95, 128.15, 126.82, 124.58, 122.11, 122.04, 121.44, 120.94, 120.48, 120.35, 114.27, 68.39, 68.32, 33.21, 31.92, 29.65, 29.63, 29.62, 29.57, 29.37, 29.36, 29.12, 29.09, 26.00, 25.98, 23.08, 22.69, 17.65, 14.12, 1.88, -0.23.	

8.10.2 Oligosiloxanverbrückte Dimesogene

8.10.2.1 1,5-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 55



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 100 mg (0.12 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
11.4 mg (0.055 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol

Ausbeute: 51 mg (24 %)

cr 64 SmCP_F* 132 is

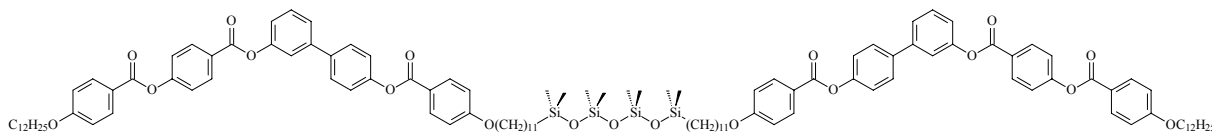
C₁₁₈H₁₅₂O₁₈Si₃ ber.: C 72.95 % H 7.88 %

M = 1942.75 g/mol gef.: C 72.72 % H 7.55 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 8H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.1, 4H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 4.06-4.01 (m, 8H, OCH₂), 1.83-1.77 (m, 8H, CH₂), 1.48-1.43 (m, 8H, CH₂), 1.38-1.26 (m, 60H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.4, 6H, CH₃), 0.50 (t, *J* 7.4, 4H, Si-CH₂), 0.04 (s, 12H, Si-CH₃), 0.00 (s, 6H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.91, 164.47, 164.32, 163.84, 163.60, 155.43, 151.33, 150.86, 142.16, 137.75, 132.42, 132.31, 131.83, 129.84, 128.24, 126.87, 124.68, 122.17, 122.11, 121.47, 120.97, 120.54, 120.42, 114.43, 114.32, 68.39, 68.34, 33.47, 31.91, 29.64, 29.63, 29.60, 29.58, 29.55, 29.39, 29.35, 29.34, 29.12, 29.08, 26.00, 25.97, 23.25, 22.68, 18.31, 14.10, 1.30, 0.22.

8.10.2.2 1,7-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5,7,7-octamethyltetrasiloxan 56



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

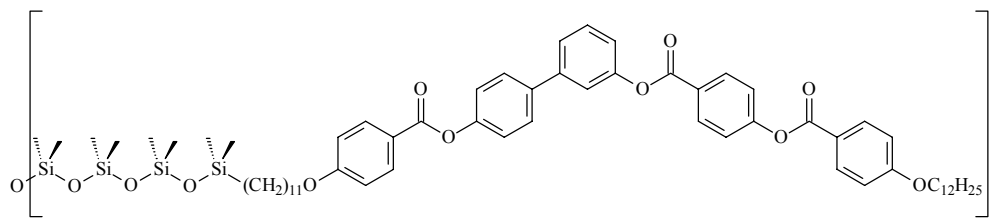
Ansatz: 200 mg (0.23 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
31 mg (0.11 mmol) 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyltetrasiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol

Ausbeute: 125 mg (27 %)

cr 91 SmCP_A 132 is

$C_{120}H_{158}O_{19}Si_4$	ber.: C 71.46 %	H 7.90 %
M = 2016.91 g/mol	gef.: C 71.48 %	H 8.26 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 9.0, 8H, Ar-H), 7.63 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 5.0, 4H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.27 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.9, 4H, Ar-H), 6.95 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 4.06-4.01 (m, 8H, OCH ₂), 1.82-1.79 (m, 8H, CH ₂), 1.48-1.42 (m, 8H, CH ₂), 1.30-1.26 (m, 60H, CH ₂), 0.87 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃), 0.52 (t, <i>J</i> 7.6, 4H, Si-CH ₂), 0.05 (s, 12H, Si-CH ₃), 0.03 (s, 12H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.75, 164.33, 164.17, 163.74, 163.51, 155.37, 151.29, 150.82, 142.11, 137.69, 132.34, 132.23, 131.74, 129.75, 128.16, 126.86, 124.60, 122.11, 122.04, 121.50, 121.00, 120.48, 120.36, 114.42, 114.31, 68.46, 68.41, 33.52, 31.99, 29.73, 29.71, 29.68, 29.66, 29.63, 29.48, 29.43, 29.42, 29.22, 29.19, 26.10, 26.07, 23.33, 22.77, 18.41, 14.18, 1.32, 0.34.	

8.10.2.3 1,15-Bis[11-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-octasiloxan 57



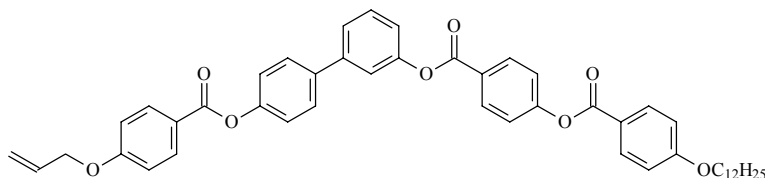
Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
47 mg (0.08 mmol) 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-Hexadecamethyl-
octasiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol
Ausbeute: 70 mg (18 %) cr 53 SmCP_F 130 is

$C_{128}H_{182}O_{23}Si_8$	ber.: C 66.45 %	H 7.93 %
M = 2313.53 g/mol	gef.: C 66.23 %	H 7.91 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 9.0, 8H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 5.1, 4H, Ar-H), 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 4H, Ar-H), 7.27 (d, <i>J</i> 8.6, 4H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 6.96 (d, <i>J</i> 9.0, 4H, Ar-H), 4.06-4.01 (m, 8H, OCH ₂), 1.85-1.78 (m, 8H, CH ₂), 1.46 (q, <i>J</i> 7.0, 8H, CH ₂), 1.35-1.26 (m, 60H, CH ₂), 0.88 (t, <i>J</i> 6.6, 6H, CH ₃), 0.53 (t, <i>J</i> 7.4, 4H, Si-CH ₂), 0.07 (s, 24H, Si-CH ₃), 0.06 (s, 12H, Si-CH ₃), 0.06 (s, 12H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.81, 164.38, 164.23, 163.76, 163.53, 155.38, 151.29, 150.82, 142.11, 137.69, 132.36, 132.25, 131.77, 129.78, 128.18, 126.84, 124.62, 122.12, 122.06, 121.45, 120.95, 120.49, 120.37, 114.40, 114.28, 68.40, 68.35, 33.47, 31.93, 29.67, 29.65, 29.62, 29.60, 29.56, 29.42, 29.37, 29.36, 29.15, 29.11, 26.02, 26.00, 23.26, 22.07, 18.31, 14.13, 1.22, 1.10, 0.24.	

8.10.3 Variation der Spacer

8.10.3.1 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2-propen-1-yloxy)benzoyloxy-biphenyl 58



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 800 mg (1.35 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol **50**
 260 mg (1.48 mmol) 4-(2-Propen-1-yloxy)benzoesäure
 690 mg (1.62 mmol) CMC
 40 mg (0.33 mmol) DMAP
 35 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.60 g (59 %)

Fp.: 131-132 °C

C₄₈H₅₀O₈

ber.: C 76.37 %

H 6.68 %

M = 754.92 g/mol

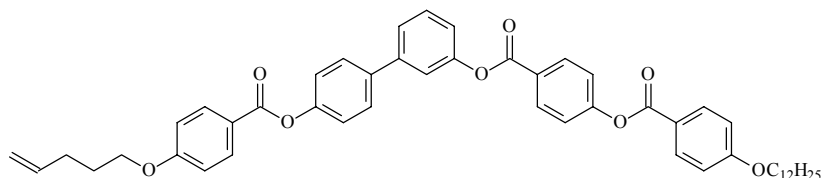
gef.: C 76.61 %

H 6.44 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.1, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.09-6.01 (m, 1H, CH=CH₂), 5.44 (d, *J* 17.2, 1H, CH=CH₂), 5.33 (d, *J* 10.4, 1H, CH=CH₂), 4.62 (d, *J* 5.6, 2H, OCH₂CH), 4.04 (t, *J* 6.6, 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.51-1.44 (m, 2H, CH₂), 1.36-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.86 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.68, 164.33, 164.17, 163.73, 162.85, 155.35, 151.27, 150.76, 142.04, 137.68, 132.39, 132.33, 132.22, 131.73, 129.75, 128.14, 126.80, 124.57, 122.08, 122.03, 121.84, 120.92, 120.48, 120.33, 118.12, 114.52, 114.37, 68.90, 68.36, 31.90, 29.64, 29.62, 29.54, 29.33, 29.08, 25.97, 22.68, 14.11.

8.10.3.2 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxy-biphenyl 59



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 600 mg (1.00 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol **50**
 230 mg (1.10 mmol) 4-(4-Penten-1-yloxy)benzoesäure **81**
 490 mg (1.16 mmol) CMC
 50 mg (0.44 mmol) DMAP
 30 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 450 mg (58 %)

Fp.: 134 °C

C₅₀H₅₄O₈

ber.: C 76.70 %

H 6.95 %

M = 782.98 g/mol

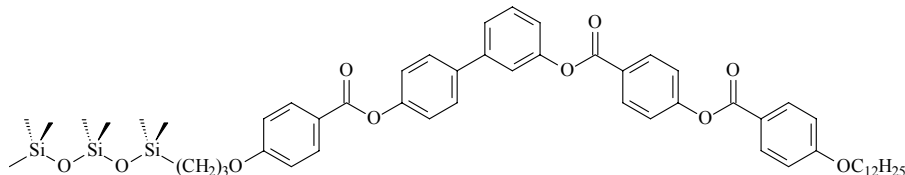
gef.: C 76.27 %

H 6.93 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.4, 2H, Ar-H), 7.47-7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 5.91-5.81 (m, 1H, CH), 5.11-5.01 (m, 2H, CH=CH₂), 4.07-4.02 (m, 4H, OCH₂), 2.25 (q, *J* 6.8, 2H, CH₂), 1.96-1.89 (m, 2H, CH₂), 1.86-1.80 (m, 2H, CH₂), 1.51-1.44 (m, 2H, CH₂), 1.38-1.28 (m, 16H, CH₂), 0.89 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.71, 164.30, 164.13, 163.71, 163.36, 155.33, 151.26, 150.77, 142.02, 137.39, 132.21, 131.70, 129.72, 128.11, 126.78, 124.54, 122.07, 122.00, 121.52, 120.90, 120.30, 115.35, 114.35, 114.26, 67.40, 31.89, 29.97, 29.63, 29.60, 29.56, 29.53, 29.33, 29.32, 29.06, 28.22, 25.95, 22.66, 14.09.

8.10.3.3 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[3-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)prop-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl **60**



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 70.0 mg (0.09 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
 4-(2-propen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **58**

20.0 mg (0.09 mmol) 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5 ml Toluol

Ausbeute: 50 mg (55 %)

Fp.: 98 °C

C₅₅H₇₂O₁₀Si₃

ber.: C 67.59 %

H 7.42 %

M = 977.43 g/mol

gef.: C 67.74 %

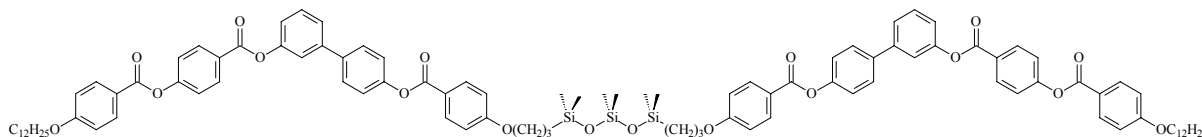
H 7.30 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.1, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 4.06-4.00 (m, 4H, OCH₂), 1.89-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.36-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.8, 3H, CH₃), 0.70-0.65 (m, 2H, Si-CH₂), 0.12 (s, 6H, Si-CH₃), 0.09 (s, 9H, Si-CH₃), 0.04 (s, 6H, Si-CH₂);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.83, 164.39, 164.23, 163.77, 163.51, 155.38, 151.29, 150.83, 142.12, 137.70, 132.36, 132.26, 131.77, 129.78, 128.18, 126.84, 124.62,

122.12, 122.06, 121.45, 120.96, 120.49, 120.37, 114.40, 114.29, 113.88, 68.40, 31.93, 29.67, 29.65, 29.57, 29.56, 29.37, 29.35, 29.10, 26.00, 23.13, 22.70, 14.20, 14.13, 1.86, 1.31, 0.89.

8.10.3.4 1,5-Bis[3-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)propyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 61



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 180 mg (0.24 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(2-propen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **58**

22.8 mg (0.11 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5 ml Toluol

Ausbeute: 75 mg (18 %)

cr 113 (SmX 105) is

$C_{102}H_{120}O_{18}Si_3$

ber.: C 71.30 %

H 7.04 %

M = 1718.32 g/mol

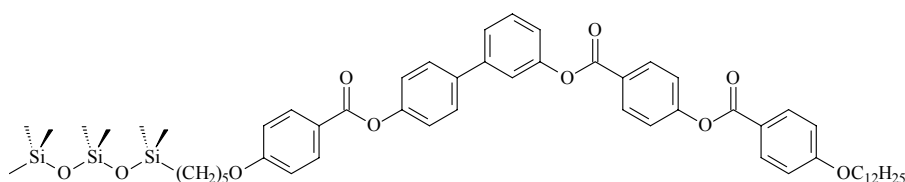
gef.: C 70.98 %

H 6.96 %

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 8.16 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 5.1, 4H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.4, 4H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 4.06 (t, *J* 6.5, 4H, OCH₂), 4.02 (t, *J* 6.6, 4H, OCH₂), 1.90-1.80 (m, 8H, CH₂), 1.51-1.44 (m, 4H, CH₂), 1.36-1.27 (m, 32H, CH₂), 0.89 (t, *J* 6.8, 6H, CH₃), 0.70 (t, *J* 8.2, 4H, Si-CH₂) 0.15 (s, 12H, Si-CH₃), 0.08 (s, 6H, Si-CH₃);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.79, 164.37, 164.22, 163.76, 163.46, 155.37, 151.28, 150.80, 142.09, 137.68, 132.36, 132.26, 131.76, 129.77, 128.16, 126.84, 124.61, 122.12, 122.05, 121.50, 120.96, 120.48, 120.35, 114.40, 114.27, 68.40, 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.36, 29.11, 26.00, 23.15, 22.70, 14.21, 14.13, 1.36, 0.22.

8.10.3.5 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)pent-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 62



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 80.0 mg (0.10 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(2-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **59**
22.2 mg (0.10 mmol) 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5ml Toluol

Ausbeute: 65 mg (65 %) cr 113 (SmX 103) is

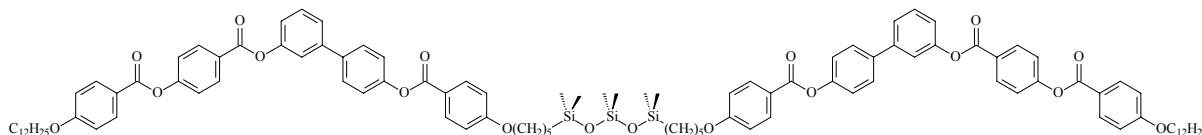
$C_{57}H_{76}O_{10}Si_3$ ber.: C 68.09 % H 7.62 %

M = 1005.48 g/mol gef.: C 67.99 % H 7.88 %

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 5.1, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.5, 4H, OCH₂), 1.85-1.80 (m, 4H, CH₂), 1.56-1.40 (m, 4H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 18H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.8, 3H, CH₃), 0.61-0.57 (m, 2H, Si-CH₂) 0.09 (s, 9H, Si-CH₃), 0.08 (s, 6H, Si-CH₃), 0.03 (s, 6H, Si-CH₂);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.83, 164.39, 163.79, 163.54, 155.39, 151.30, 150.83, 142.12, 137.70, 132.37, 132.25, 131.77, 129.78, 128.18, 126.84, 124.62, 122.13, 122.06, 121.46, 120.96, 120.50, 120.38, 114.40, 114.30, 68.38, 68.30, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.56, 29.35, 29.10, 28.87, 25.99, 23.08, 22.70, 18.25, 14.12, 1.85, 1.31, 0.24.

8.10.3.6 1,5-Bis[5-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)pentyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan **63**



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(2-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **59**
26.7 mg (0.13 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5 ml Toluol

Ausbeute: 128 mg (28 %) cr 130 (SmX 116) is

$C_{106}H_{128}O_{18}Si_3$ ber.: C 71.75 % H 7.27 %

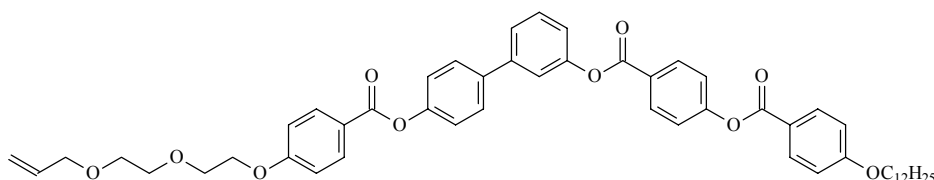
M = 1774.43 g/mol gef.: C 71.86 % H 7.46 %

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 8H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.1, 4H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 4.06-4.02 (m, 8H, OCH₂), 1.87-1.78 (m, 8H, CH₂), 1.55-1.42 (m, 8H, CH₂), 1.39-1.27 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.8, 6H, CH₃), 0.61-0.57 (m, 4H, Si-CH₂) 0.09 (s, 12H, Si-CH₃), 0.04 (s, 6H, Si-CH₃);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.77, 164.35, 164.19, 163.74, 163.49, 155.36, 151.27,

150.79, 142.06, 137.66, 132.34, 132.23, 131.74, 129.75, 128.15, 126.82, 124.59, 122.10, 122.04, 121.46, 120.94, 120.48, 120.34, 114.38, 114.26, 68.38, 68.29, 31.91, 29.68, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.35, 29.34, 29.09, 28.88, 25.98, 23.10, 22.69, 18.25, 14.11, 1.36, 0.27.

8.10.3.7 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(3,6-dioxanon-8-en-1-yloxy)-benzoyloxybiphenyl 64



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 300 mg (0.53 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4-ol **50**
 150 mg (0.55 mmol) 4-(3,6-Dioxanon-8-en-1-yloxy)benzoesäure
 260 mg (0.61 mmol) CMC
 15 mg (0.01 mmol) DMAP

Ausbeute: 190 mg (45 %)

Fp.: 73 °C

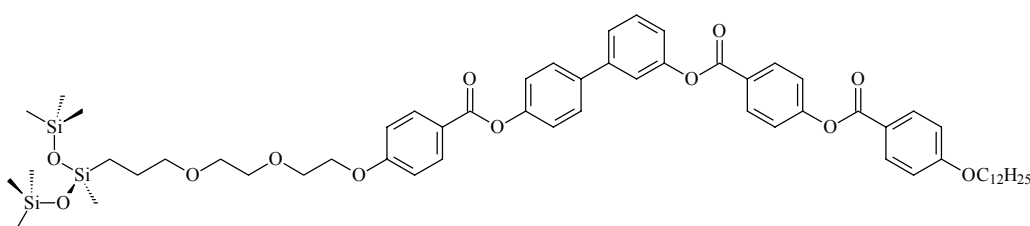
C₅₂H₄₈O₁₀

M = 832.95 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.1, 2H, Ar-H), 7.47-7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, *J* 9.1, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.1, 2H, Ar-H), 5.96-5.86 (m, 1H, CH), 5.27 (d, *J* 17.4, 1H, CH=CH₂), 5.18 (d, *J* 10.4, 1H, CH=CH₂), 4.06-4.02 (m, 4H, OCH₂), 3.90 (t, *J* 4.9, 2H, OCH₂), 3.75-3.73 (m, 2H, CH₂), 3.64-3.62 (m, 2H, CH₂), 1.85-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.86-1.80 (m, 2H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.67, 164.30, 164.14, 163.71, 163.09, 155.32, 151.24, 150.74, 142.02, 137.64, 134.60, 132.30, 132.18, 131.70, 129.73, 128.12, 126.77, 124.55, 122.06, 122.01, 121.82, 120.89, 120.45, 120.30, 117.05, 114.38, 114.35, 72.23, 70.91, 69.52, 69.42, 68.34, 67.66, 31.88, 29.61, 29.59, 29.54, 29.51, 29.30, 29.05, 25.94, 22.65, 14.09.

8.10.3.8 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-3-yloxy)decyl-3,6-oxa-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 65



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 380 mg (0.46 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(3,6-dioxanon-8-en-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **64**
102 mg (0.46 mmol) 1,1,1,3,5,5,5,-Heptamethyltetrasiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
10 ml Toluol

Ausbeute: 250 mg (30 %)

cr 88 (M 79) is

$C_{59}H_{80}O_{12}Si_3$

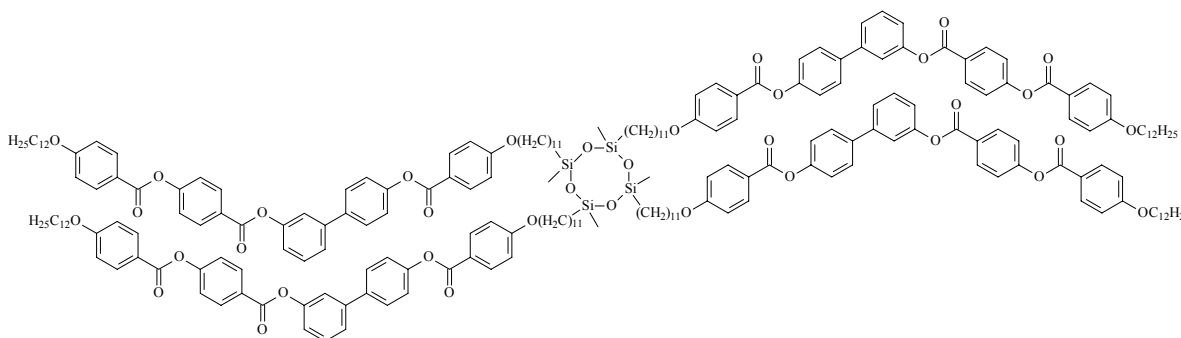
M = 1065.53 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.9, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.01-6.96 (m, 4H, Ar-H), 4.22 (t, *J* 4.9, 2H, OCH₂), 4.03 (t, *J* 6.6, 2H, OCH₂), 3.90 (t, *J* 4.7, 2H, OCH₂), 3.73-3.71 (m, 2H, OCH₂), 3.63-3.61 (m, 2H, OCH₂), 3.42 (t, *J* 7.0, 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.63-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.8, 3H, CH₃), 0.44 (t, *J* 8.2, 2H, Si-CH₂), 0.08 (s, 18H, Si-CH₃), 0.01 (s, 3H, Si-CH₃);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.68, 164.31, 164.15, 163.70, 163.09, 155.32, 151.23, 150.74, 142.07, 137.67, 132.31, 132.19, 131.72, 129.74, 128.14, 126.79, 124.58, 122.07, 122.02, 121.83, 120.91, 120.47, 120.33, 114.39, 114.36, 74.14, 71.30, 70.97, 70.05, 69.68, 69.53, 69.39, 67.72, 31.94, 29.68, 29.61, 29.58, 29.37, 29.12, 26.01, 23.72, 14.16, 13.60, 2.22, 1.92, 1.62, -0.30.

8.10.4 Cyclische Oligosiloxane

8.10.4.1 1,3,5,7-Tetrakis[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy}carbonyl)phenoxy]-4-undecyl]tetramethylcyclotetrasiloxan **66**



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 200 mg (0.230 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-
4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
13.6 mg (0.057 mmol) 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan
1 Tr. Karstedt Katalysator
5ml Toluol

Ausbeute: 48 mg (19 %)

cr 93 SmCP_A 143 is

$C_{228}H_{280}O_{36}Si_4$

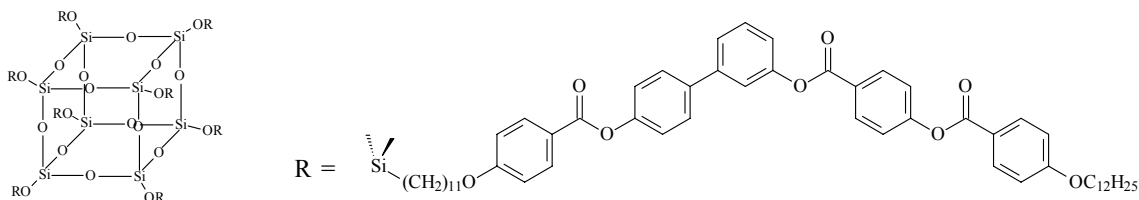
M = 3709.06 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.0, 8H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 8H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 8.8, 8H, Ar-H), 7.62 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.61 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.48-

7.47 (m, 8H, Ar-H), 7.43-7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, J 8.4, 8H, Ar-H), 7.26 (d, J 8.8, 8H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, J 8.7, 8H, Ar-H), 6.95 (d, J 8.6, 8H, Ar-H), 4.05-4.00 (m, 16H, OCH₂), 1.83-1.78 (m, 16H, CH₂), 1.53-1.45 (m, 16H, CH₂), 1.31-1.26 (m, 120H, CH₂), 0.87 (t, J 6.6, 12H, CH₃), 0.51 (t, J 6.6, 8H, Si-CH₂), 0.06 (s, 12H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.86, 164.45, 164.29, 163.82, 163.57, 155.42, 151.33, 150.84, 142.13, 137.73, 132.40, 132.29, 131.81, 129.82, 128.21, 126.87, 124.65, 122.15, 122.09, 121.49, 120.97, 120.53, 120.39, 114.42, 114.29, 68.39, 68.33, 33.20, 33.16, 31.90, 29.69, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.44, 29.42, 29.34, 29.33, 29.13, 29.08, 26.03, 26.02, 25.97, 22.98, 22.67, 17.20, 17.18, 14.09.

8.10.4.2 Octakis[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)-4-undecyl]-(dimethylsiloxyl)-pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-octasiloxan 67



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 250 mg (0.290 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
35.0 mg (0.035 mmol) 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis-(dimethylsiloxyl)-pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-octasilan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5 ml Toluol

Ausbeute: 35 mg (13 %)

cr 141 SmCP_A 149 is

C₄₆₄H₅₈₄O₈₄Si₁₆

ber.: C 70.06 %

H 7.40 %

M = 7955.07 g/mol

gef.: C 69.33 %

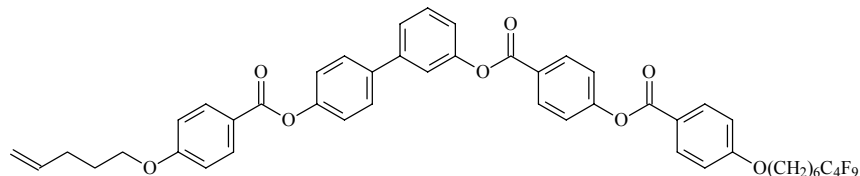
H 7.27 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.27 (d, J 8.8, 16H, Ar-H), 8.13 (d, J 9.0, 16H, Ar-H), 8.12 (d, J 8.8, 16H, Ar-H), 7.61 (d, J 8.6, 16H, Ar-H), 7.46 (d, J 4.9, 16H, Ar-H), 7.42-7.41 (m, 8H, Ar-H), 7.35 (d, J 8.8, 16H, Ar-H), 7.25 (d, J 8.6, 16H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 8H, Ar-H), 6.96 (d, J 9.0, 16H, Ar-H), 6.93 (d, J 9.0, 16H, Ar-H), 4.05-3.98 (m, 32H, OCH₂), 1.84-1.77 (m, 32H, CH₂), 1.52-1.44 (m, 32H, CH₂), 1.31-1.26 (m, 240H, CH₂), 0.89 (m, 24H, CH₃), 0.61-0.57 (m, 16H, Si-CH₂), 0.12 (s, 48H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.74, 164.35, 164.19, 163.79, 163.51, 155.38, 151.31, 150.82, 142.08, 137.68, 132.35, 132.23, 131.74, 129.76, 128.15, 126.85, 124.59, 122.10, 122.04, 121.52, 121.00, 120.34, 114.41, 114.28, 68.42, 68.36, 33.52, 31.93, 29.75, 29.67, 29.64, 29.60, 29.56, 29.51, 29.48, 29.37, 29.35, 29.21, 29.12, 26.09, 26.00, 23.05, 22.69, 17.79, 14.11, -0.24.

8.11 Bent-core Mesogene mit terminalen Perfluoralkylsegmenten und einer Oligosiloxaneinheit sowie deren Vorstufen

8.11.1 3'-{4'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl 70



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 800 mg (1.10 mmol) 3'-{4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)-benzoyloxy]benzoyloxy}biphenyl-4-ol **69**

250 mg (1.21 mmol) 4-(4-Penten-1-yloxy)benzoesäure **81**

540 mg (1.28 mmol) CMC

30 mg (0.25 mmol) DMAP

30 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.45 g (45 %)

Fp.: 154-155 °C

C₄₈H₄₁F₉O₈

ber.: C 62.88 %

H 4.51 %

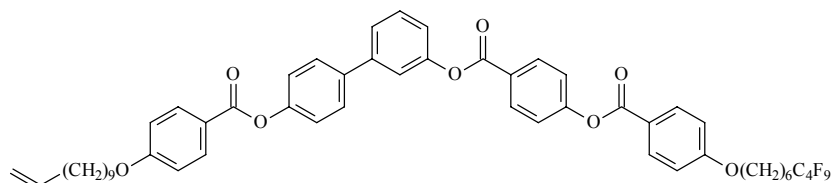
M = 916.83 g/mol

gef.: C 63.14 %

H 4.46 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.7, 2H, Ar-H), 7.44-7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 5.87-5.80 (m, 1H, CH=CH₂), 5.07 (d, *J* 17.0, 1H, CH=CH₂), 5.01 (d, *J* 10.2, 1H, CH=CH₂), 4.07-4.04 (m, 4H, OCH₂), 2.28-2.23 (m, 2H, CH₂), 2.12-2.01 (m, 2H, CH₂), 1.96-1.89 (m, 2H, CH₂), 1.86-1.81 (m, 2H, CH₂), 1.69-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.58-1.47 (m, 4H, CH₂).

8.11.2 3'-{4'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl 71



Synthetisiert nach der AV 8.3.5

Ansatz: 1.00 g (1.37 mmol) 3'-{4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}biphenyl-4-ol **69**

0.44 g (1.51 mmol) 4-(10-Undecen-1-yloxy)benzoesäure

0.67 g (1.60 mmol) CMC

0.04 g (0.30 mmol) DMAP

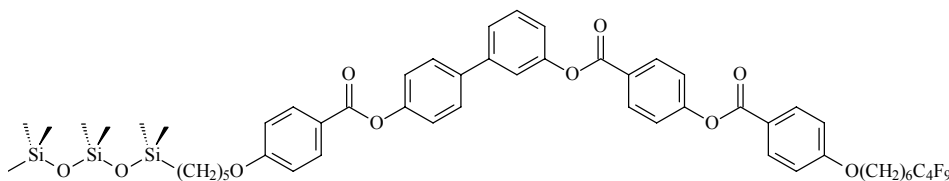
40 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 1.1 g (78 %)

cr 111 SmCP_A 123 is

$C_{54}H_{53}F_9O_8$	ber.: C 64.80 %	H 5.34 %
M = 1000.99 g/mol	gef.: C 64.68 %	H 5.47 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 5.2, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 6.96 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 5.86-5.75 (m, 1H, CH=CH ₂), 5.01-4.91 (m, 2H, CH=CH ₂), 4.04-4.02 (m, 4H, OCH ₂), 2.10-2.01 (m, 4H, CH ₂), 1.88-1.77 (m, 4H, CH ₂), 1.69-1.62 (m, 4H, CH ₂), 1.56-1.50 (m, 6H, CH ₂), 1.49-1.30 (m, 10H, CH ₂);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 165.07, 164.63, 164.43, 163.85, 163.77, 155.58, 151.50, 151.04, 142.31, 139.29, 137.87, 132.55, 132.41, 131.94, 129.93, 128.33, 127.02, 124.76, 122.26, 122.18, 121.60, 121.27, 120.62, 120.50, 114.48, 114.41, 114.20, 68.32, 68.03, 33.69, 30.86, 30.64, 30.41, 29.38, 29.30, 29.23, 29.00, 28.82, 28.75, 28.72, 25.87, 25.61, 19.96.	

8.11.3 3-[4'-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluorodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[5-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)pent-1-yloxy]benzoyloxy}-biphenyl 72

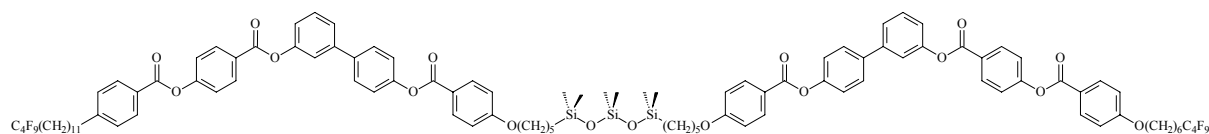


Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz:	80.0 mg (0.09 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluorodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl 71	
	19.4 mg (0.09 mmol) 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan	
	1 Tr. Karstedt Katalysator	
	5 ml Toluol	
Ausbeute:	60 mg (79 %)	Fp.: 134 °C

$C_{55}H_{63}F_9O_{10}Si_3$	ber.: C 57.98 %	H 5.57 %
M = 1139.34 g/mol	gef.: C 58.20 %	H 6.11 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.50 (d, <i>J</i> 4.7, 2H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 9.0, 2H, Ar-H), 4.07-4.02 (m, 4H, OCH ₂), 2.15-2.01 (m, 2H, CH ₂), 1.70-1.62 (m, 2H, CH ₂), 1.88-1.80 (m, 4H, CH ₂), 1.53-1.40 (m, 8H, CH ₂), 0.60-0.56 (m, 2H, Si-CH ₂) 0.09 (s, 9H, Si-CH ₃), 0.08 (s, 6H, Si-CH ₃), 0.02 (s, 6H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.83, 164.38, 164.19, 163.61, 163.54, 155.36, 151.30, 150.84, 142.12, 137.70, 132.39, 132.25, 131.78, 129.78, 128.18, 126.87, 124.63, 122.13, 122.05, 121.46, 121.14, 120.49, 120.37, 114.37, 114.30, 68.32, 68.05, 30.98, 30.76, 30.53, 29.68, 28.87, 28.83, 25.74, 23.09, 20.11, 18.25, 1.85, 1.31, 0.24.	

8.11.4 1,5-Bis[5-(4-{3-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyl-oxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxycarbonyl}phenoxy)pentyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 73



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 170 mg (0.19 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(4-penten-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **71**
 18.7 mg (0.09 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan
 1 Tr. Karstedt Katalysator
 5 ml Toluol

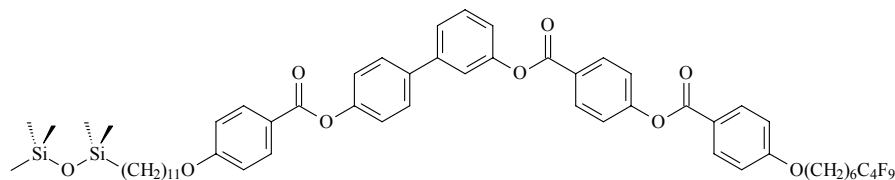
Ausbeute: 81 mg (24 %) cr 157 (SmCP 113) is

$C_{102}H_{102}F_{18}O_{18}Si_3$ ber.: C 59.99 % H 5.04 %
 M = 2042.14 g/mol gef.: C 60.37 % H 5.38 %

1H -NMR ($CDCl_3$; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.7, 4H, Ar-H), 7.45-7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 4.07-4.02 (m, 8H, OCH_2), 2.15-2.01 (m, 4H, CH_2), 1.88-1.80 (m, 8H, CH_2), 1.70-1.62 (m, 4H, CH_2), 1.58-1.39 (m, 16H, CH_2), 0.62-0.57 (m, 4H, CH_2), 0.09 (s, 12H, Si- CH_3), 0.04 (s, 6H, Si- CH_3);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$; 100 MHz): δ = 164.78, 164.45, 164.16, 163.59, 163.50, 155.34, 151.28, 150.81, 142.07, 137.65, 132.37, 132.23, 131.75, 129.76, 128.14, 126.85, 124.59, 122.11, 122.03, 121.46, 121.12, 120.47, 120.33, 114.34, 114.27, 68.29, 68.03, 30.95, 30.73, 30.51, 29.68, 28.88, 28.82, 25.72, 23.10, 20.08, 18.25, 1.32, 0.26.

8.11.5 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy]biphenyl 74



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 180 mg (0.18 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **70**
 29.6 mg (0.20 mmol) 1,1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan
 1 Tr. Karstedt Katalysator
 5 ml Toluol

Ausbeute: 152 mg (73 %) cr 94 SmCP_F* 130 is

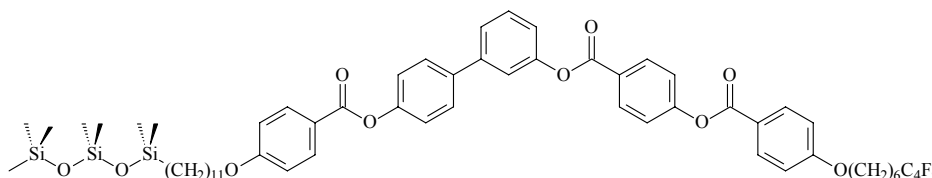
$C_{59}H_{69}F_9O_9Si_2$

M = 1149.35 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.9, 2H, Ar-H), 7.44-7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 4.07-4.02 (m, 4H, OCH₂), 2.12-2.00 (m, 2H, CH₂), 1.86-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.70-1.61 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.42 (m, 4H, CH₂), 1.27-1.23 (m, 16H, CH₂), 0.47 (t, *J* 7.6, 2H, CH₂), 0.04 (s, 9H, Si-CH₃), 0.03 (s, 6H, Si-CH₃);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 165.08, 164.44, 163.85, 163.79, 155.58, 151.51, 151.04, 142.31, 137.87, 132.55, 132.41, 131.94, 129.93, 128.33, 127.02, 124.76, 122.26, 122.18, 121.59, 121.27, 120.62, 120.50, 114.48, 114.41, 68.34, 68.03, 33.31, 30.86, 30.64, 30.42, 29.52, 29.47, 29.46, 29.27, 29.01, 28.75, 28.72, 25.89, 25.61, 23.16, 19.96, 18.26, 1.81, 0.19.

8.11.6 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyl]-4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}biphenyl 75



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 120 mg (0.12 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **70**

26.7 mg (0.12 mmol) 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyldisiloxan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5 ml Toluol

Ausbeute: 85 mg (47 %)

cr 104 SmCP_F* 127 is

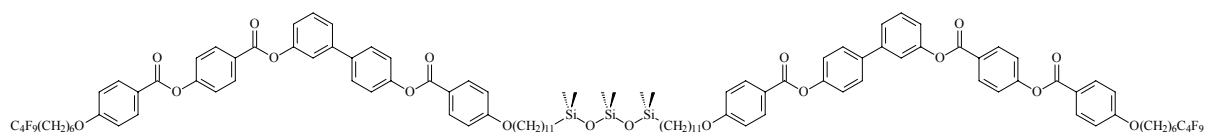
 $C_{59}H_{69}F_9O_9Si_2$

M = 1223.50 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.30 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 5.0, 2H, Ar-H), 7.39-7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.28 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 4.07-4.02 (m, 4H, OCH₂), 2.12-2.06 (m, 2H, CH₂), 1.86-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.67-1.56 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.37 (m, 8H, CH₂), 1.35-1.27 (m, 12H, CH₂), 0.52 (t, *J* 7.1, 2H, CH₂), 0.08 (s, 9H, Si-CH₃), 0.05 (s, 6H, Si-CH₃), 0.01 (s, 6H, Si-CH₃);

^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.92, 164.47, 164.32, 164.28, 163.67, 163.61, 155.41, 151.34, 150.87, 142.18, 137.76, 132.45, 132.31, 131.84, 129.59, 128.24, 126.91, 124.69, 122.18, 122.10, 121.47, 121.16, 120.98, 120.54, 120.42, 118.57, 118.27, 118.03, 116.28, 114.40, 114.33, 68.35, 68.04, 33.44, 32.57, 30.90, 30.72, 30.54, 29.62, 29.58, 29.56, 29.38, 29.11, 28.85, 28.82, 25.99, 25.72, 23.23, 20.07, 20.04, 1.80, 1.57, 1.26, 0.97, 0.43, 0.20.

8.11.7 1,5-Bis[11-(4-{3-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyl-oxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxycarbonyl}phenoxy)undecyl]-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 76



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

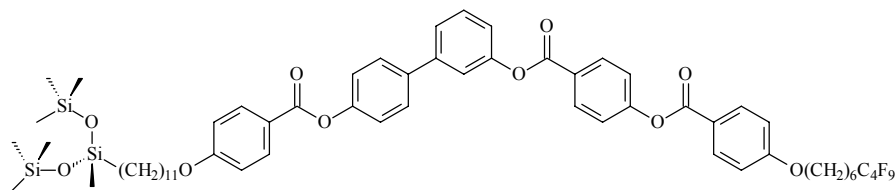
Ansatz: 100 mg (0.100 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **70**
 10.0 mg (0.048 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan
 1 Tr. Karstedt Katalysator
 5 ml Toluol
 Ausbeute: 52 mg (25 %) cr 97 SmCP_A* 151 is

C₁₁₄H₁₂₆F₁₈O₁₈Si₃ ber.: C 61.94 % H 5.75 %
 M = 2210.47 g/mol gef.: C 62.18 % H 5.78 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 4.9, 4H, Ar-H), 7.44-7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 4H, Ar-H), 4.07-4.01 (m, 8H, OCH₂), 2.15-2.01 (m, 4H, CH₂), 1.88-1.78 (m, 8H, CH₂), 1.70-1.58 (m, 4H, CH₂), 1.56-1.43 (m, 8H, CH₂), 1.28-1.23 (m, 32H, CH₂), 0.53 (m, *J* 7.6, 4H, Si-CH₂), 0.06 (s, 12H, Si-CH₃), 0.01 (s, 6H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.66, 164.23, 164.04, 163.45, 163.38, 155.22, 151.16, 150.69, 141.99, 137.59, 132.29, 132.15, 131.68, 129.69, 129.09, 126.78, 124.54, 122.05, 121.97, 121.38, 121.06, 120.42, 120.29, 114.30, 114.23, 68.37, 68.06, 33.56, 29.75, 29.71, 29.68, 29.51, 29.23, 28.95, 28.92, 26.12, 25.83, 23.37, 20.21, 18.46, 1.47, 0.40.

8.11.8 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-{4-[11-(1,1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan-1-yloxy)undecyl-1-yloxy]benzoyloxy}-biphenyl 77



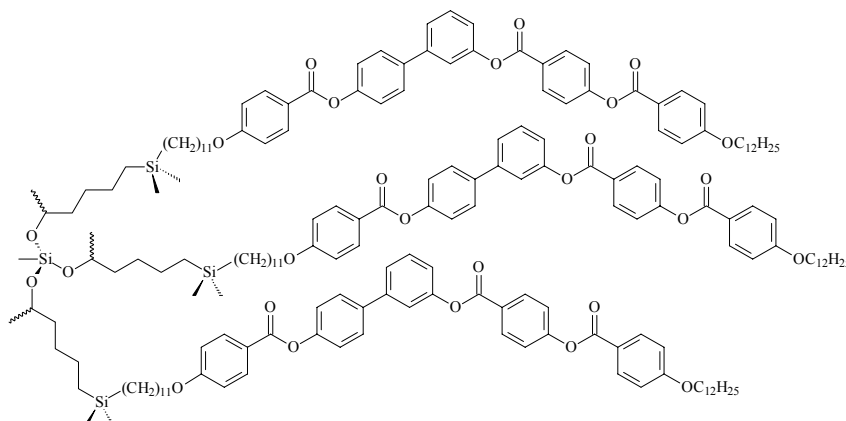
Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 150 mg (0.15 mmol) 3'-[4-(4-7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **70**
 34 mg (0.15 mmol) 1,1,1,3,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan
 1 Tr. Karstedt Katalysator
 5 ml Toluol
 Ausbeute: 52 mg (28 %) cr 105 SmCP_F* 127 is

$C_{61}H_{75}F_9O_{10}Si_3$	ber.: C 59.88 %	H 6.18 %
M = 1223.50 g/mol	gef.: C 59.84 %	H 6.36 %
1H -NMR	(CDCl ₃ ; 400 MHz): δ = 8.29 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.49 (d, <i>J</i> 4.9, 2H, Ar-H), 7.44-7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <i>J</i> 8.4, 2H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <i>J</i> 8.8, 2H, Ar-H), 6.96 (d, <i>J</i> 8.6, 2H, Ar-H), 4.07-4.02 (m, 4H, OCH ₂), 2.14-2.00 (m, 2H, CH ₂), 1.88-1.78 (m, 4H, CH ₂), 1.70-1.61 (m, 2H, CH ₂), 1.54-1.47 (m, 4H, CH ₂), 1.35-1.27 (m, 16H, CH ₂), 0.46 (t, <i>J</i> 7.6, 2H, CH ₂), 0.08 (s, 18H, Si-CH ₃), -0.02 (s, 3H, Si-CH ₃);	
^{13}C -NMR	(CDCl ₃ ; 100 MHz): δ = 164.80, 164.36, 164.17, 163.60, 163.54, 155.35, 151.29, 150.83, 142.12, 137.69, 132.39, 132.25, 131.77, 129.78, 128.18, 126.88, 124.62, 122.13, 122.05, 121.47, 121.15, 120.49, 120.37, 114.37, 114.31, 68.37, 68.06, 29.61, 29.41, 29.16, 28.89, 28.86, 26.04, 25.77, 23.12, 20.14, 17.70, 1.92, -0.19;	
^{19}F -NMR	(CDCl ₃ ; 188 MHz): δ = -81.61 (m), -114.94 (t, <i>J</i> 13.7), -124.80 (d, <i>J</i> 7.6), -126.36 (m).	

8.12 Oligomesogene mit verzweigten Polysiloxan- und silansegmenten

8.12.1 Tris[17-(4-{3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxycarbonyl}-phenoxy)-7-(dimethylsila)octadec-2-yloxy]methylsilan **78**



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**
 30.0 mg (0.06 mmol) Tris[6-(dimethylsilyl)hex-2-yloxy]methylsilan
 1 Tr. Karstedt Katalysator
 5 ml Toluol

Ausbeute: 55 mg (10 %)

cr 72 SmCP_F* 129 is

C₁₉₃H₂₅₈O₂₇Si₄

ber.: C 74.24 %

H 8.33 %

M = 3122.49 g/mol

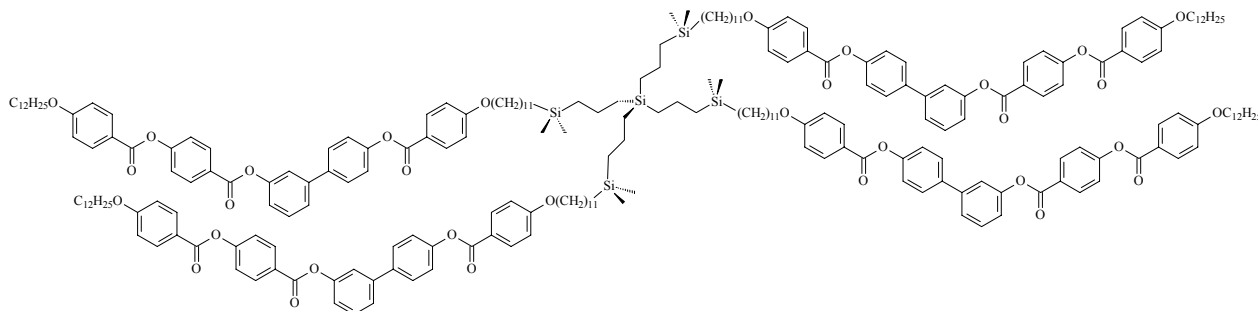
gef.: C 73.74 %

H 8.26 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.29 (d, *J* 8.7, 6H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.7, 12H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.7, 6H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 5.0, 6H, Ar-H), 7.44 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, *J* 8.9, 6H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.5, 6H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 6H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 8.9, 6H, Ar-H), 4.05-3.98 (m, 15H, OCH₂, SiOCH), 1.85-1.80 (m, 12H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 12H, CH₂), 1.37-1.27 (m, 90H, CH₂), 1.17 (d, *J* 6.2, 9H, CHCH₃), 0.88 (t, *J* 6.6, 9H, CH₃), 0.50-0.46 (m, 12H, Si-CH₂), 0.10 (s, 3H, Si-CH₃), -0.06 (s, 18H, Si-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.80, 164.37, 164.21, 163.76, 163.52, 155.37, 151.28, 150.81, 142.09, 137.68, 132.35, 132.24, 131.76, 129.76, 128.17, 126.83, 124.61, 122.11, 122.05, 121.45, 120.94, 120.49, 120.35, 114.39, 114.28, 68.57, 68.38, 68.34, 39.24, 33.76, 31.92, 29.66, 29.64, 29.59, 29.56, 29.42, 29.35, 29.14, 29.10, 26.02, 25.99, 24.06, 23.95, 23.51, 22.69, 15.44, 15.35, 12.12, -3.30, -4.86.

8.12.2 Tetrakis-[15-(4-{3-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-yloxy-carbonyl}phenoxy)-4-(dimethylsila)pentadecyl]silan 79



Synthetisiert nach der AV 8.3.7

Ansatz: 150 mg (0.17 mmol) 3'-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyl]-4-(10-undecen-1-yloxy)benzoyloxybiphenyl **51**

18.7 mg (0.04 mmol) Tetrakis(3-dimethylsilylprop-1-yl)silan

1 Tr. Karstedt Katalysator

5ml Toluol

Ausbeute: 48 mg (7 %)

g 47 SmCP_R 139 is

C₂₄₄H₃₁₆O₃₂Si₅

ber.: C 75.11 %

H 8.16 %

M = 3901.61 g/mol

gef.: C 74.65 %

H 7.74 %

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.7, 8H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.9, 8H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 8.9, 8H, Ar-H), 7.63 (d, *J* 8.5, 8H, Ar-H), 7.48 (d, *J* 5.0, 8H, Ar-H), 7.44-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.7, 8H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 8.8, 8H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 8H, Ar-H), 6.95 (d, *J* 8.9, 8H, Ar-H), 4.05-4.00 (m, 16H, OCH₂), 1.83-1.78 (m, 16H, CH₂), 1.48-1.43 (m, 16H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 128H, CH₂), 0.87 (t, *J* 6.6, 12H, CH₃), 0.56-0.52 (m, 16H, Si-CH₂), 0.48-0.46 (m, 8H, SiCH₂CH₂), 0.06 (s, 24H, Si-CH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 164.85, 164.44, 164.28, 163.85, 163.61, 163.46, 155.46, 151.38, 150.90, 142.17, 137.75, 132.41, 132.29, 131.81, 129.81, 128.21, 126.91, 124.65, 122.15, 121.55, 121.04, 120.53, 120.40, 114.45, 114.34, 68.42, 68.37, 33.76, 31.91, 29.68, 29.66, 29.64, 29.62, 29.60, 29.58, 29.54, 29.45, 29.42, 29.35, 29.33, 29.15, 29.10, 26.03, 25.98, 23.98, 22.67, 20.38, 18.63, 17.64, 15.49, 14.08, -3.21.

9 Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh.*; 1888, **9**, 421.
- [2] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*; 1977, **9**, 745.
- [3] H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthete, *Adv. Mater.*; 1997, **9**, 375.
- [4] H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*; 1994, **116**, 761.
- [5] a) A. Skoulios, *Developments in Block Copolymers*, Elsevier, Appl. Sci. Pub., London, 1980, vol.1, 81; b) S. Förstner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 1997, **101**, 1671.
- [6] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*; 1996, **6**, 1231.
- [7] Einen umfassenden Überblick über gebogene Mesogene vermittelt der Übersichtsartikel: G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*; 1999, **11**, 707.
- [8] a) D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; 1929, **62**, 2831; b) D. Vorländer, A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; 1932, **65**, 1101.
- [9] a) H. Matsuzaki, Y. Matsunaga, *Liq. Cryst.*; 1993, **14**, 105; b) T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. Yashuhara, *Liq. Cryst.*; 1994, **17**, 659.
- [10] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 135.
- [11] a) G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 313; b) A. Jakli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, A. Saupe, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 1405.
- [12] J. Watanabe, T. Niori, F. Sekine, T. Furukawa, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*; 1998, **37**, L139.
- [13] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. McLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science*; 1997, **278**, 1924.
- [14] a) S. Diele, S. Grande, H. Kruth, C. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog, I. Wirth, *Ferroelectrics*; 1998, **212**, 169; b) A. Jakli, S. Rauch, D. Löttsch, G. Heppke, *Phys. Rev. E*; 1998, **57**, 6737.
- [15] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liq. Cryst.*; 1996, **21**, 829.
- [16] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog, J. Salfetnikova, H. Kresse, *Phys. Rev. E*; 2001, **64**, 51707.
- [17] a) E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, J. Watanabe, H. Takezoe, *Phys. Rev. E*; 2000, **62**, R4542; b) M. Nakata, D. R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2694; c) M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Liq. Cryst.*; 2001, **28**, 1301.
- [18] a) R. H. Tredgold, *J. Phys. D: Appl. Phys.*; 1990, **23**, 119; b) H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Macromol.*; 1992, **25**, 7223; c) A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1969, **7**, 59.
- [19] F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonskii, *Nature*; 1992, **359**, 621.
- [20] L. Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1983, **91**, 77.

- [21] T. M. Swager, A. G. Serette, D. B. Knawby, H. Zeng, *Int. Liq. Cryst. Conf. 15th*; 1994, **2**, 771.
- [22] D. Shen, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1998, 2573.
- [23] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*; 2000, **122**, 1593.
- [24] a) G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jakli, C. Lischka, H. Kresse, H. Schmalfluss, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 401; b) W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, S. Grande, H. Schmalfluss, H. Kresse, H. Hartung, H. Stettler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1999, **333**, 203.
- [25] H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, J. P. Bedel, P. Barois, S. Sarmento, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1999, **328**, 177.
- [26] L. Kovalenko, W. Weissflog, S. Grande, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 683.
- [27] a) R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 1613; b) G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Ferroelectrics*, 2000, **243**, 269; c) C. K. Lee, L. C. Chien, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 609; d) K. Wang, A. Jakli, H. Li, Y. Yang, J. Wen, *Liq. Cryst.*; 2001, **28**, 1705; e) B. R. Sadashiva, H. N. Murthy, S. Dhara, *Liq. Cryst.*; 2001, **28**, 438.
- [28] J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, M. F. Achard, H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 103.
- [29] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 1411.
- [30] W. Weissflog, H. Nadasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin, H. Kresse, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2748.
- [31] Weitere Beispiele gebogener Mesogene ohne Resorcineinheit: a) T. J. Dingemans, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 131; b) K. Kishikawa, M. C. Harris, T. M. Swager, *Chem. Mater.*; 1999, **11**, 867; c) J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*; 2000, **122**, 7441.
- [32] a) M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1998, **328**, 1; b) M. Hird, R. A. Lewis, K. J. Toyne, J. J. West, M. K. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*; 1998, 3479; c) M. E. Glendenning, J. W. Goodby, M. Hird, K. J. Toyne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*; 2000, 27.
- [33] Calamiten mit Semiperfluoralkylsegmenten: a) F. Guittard, E. Taffin de Givenchy, S. Geribaldi, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*; 1999, **100**, 85; b) A. C. Small, D. K. Hunt, C. Pugh, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 849; c) S. Pensec, F. Tournilhac, P. Bassoul, C. Durliat, *J. Phys. Chem.*; 1998, **102**, 52; d) D. Lose, S. Diele, G. Pelzl, E. Dietzmann, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*; 1998, **25**, 707; e) M. A. Guillevic, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 153.
- [34] Columnare Phasen: a) U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. Wendorff, P. Heiney, N. Maliszewski, *Liq. Cryst.*; 1995, **19**, 759; b) K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mühlhaupt, *Macromol.*; 1997, **30**, 6860; c) V. Percec, G. Johansson,

- G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*; 1996, **118**, 9855; d) A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.*; 1999, **23**, 465.
- [35] Semifluorierte Kohlenwasserstoffe und Moleküle mit nur einem Aromaten:
a) C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, L. E. Depero, *Liq. Cryst.*; 1989, **5**, 1783;
b) X. Bao, L. Dix, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1996, **281**, 291; c) S. Takenaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1992, 1748; d) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.*; 1997, **9**, 164; e) P. Marczuk, P. Lang, M. Möller, *Colloids Surf. A*; 2000, **163**, 103; f) M. Duan, H. Okamoto, V. Petrov, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 1999, **72**, 1637.
- [36] a) T. P. Rieker, E. P. Janulis, *Phys. Rev. E*; 1995, **52**, 2688; b) G. Pelzl, S. Diele, D. Lose, B. I. Ostrovskii, W. Weissflog, *Cryst. Res. Technol.*; 1997, **32**, 99.
- [37] a) T. A. Lobko, B. I. Ostrovskii, A. I. Pavluchenko, S. N. Sulianov, *Liq. Cryst.*; 1993, **15**, 361; b) B. I. Ostrovskii, *Liq. Cryst.*; 1993, **15**, 131.
- [38] B. E. Smart, *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*; Eds.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, Plenum Press, New York, 1994.
- [39] M. Weck, A. R. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*; 1999, **111**, 2909.
- [40] a) P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.*; 2000, **112**, 4384; b) I. Takeshi, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*; Eds.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, Plenum Press, New York, 1994.
- [41] N. A. Clark, S. T. Lagervall, *Appl. Phys. Lett.*; 1980, **36**, 899.
- [42] a) M. Schlosser, *J. Am. Chem. Soc.*; 1976, **98**, 4647; b) M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis - A Manual*; Ed.; Wiley, Chichester, 1994.
- [43] F. R. Bean, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*; 1951, **73**, 5068.
- [44] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*; 1995, **95**, 2457.
- [45] M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1991, **206**, 187.
- [46] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth., Coll. Vol. V*; 1973, 412.
- [47] J. C. Sheehan, J. J. Hlavka, *J. Org. Chem.*; 1956, **21**, 439.
- [48] C. Tschierske, H. Zschke, *J. Prakt. Chem.*; 1989, **331**, 365.
- [49] J. W. Goodby, M. Hird, R. A. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1996, 2719.
- [50] D. Shen, Dissertation, Halle, 2000.
- [51] Kalottenmodell der Firma Pörschke GmbH, Höchst.
- [52] H. Sackmann, H. Demus, *Z. Phys. Chem.*; 1963, **222**, 143.
- [53] M. Hird, J. W. Goodby, N. Gough, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2732.
- [54] Ferroelektrisch: K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.*; 1983, **22**, 661.
- [55] Antiferroelektrisch: Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Fukuda, H. Komura, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.*; 1992, **2**, 71.
- [56] a) H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Eur. J. Phys. (B)*; 1998, **6**, 347; b) P. E. Cladis, H. Pleiner, H. R. Brand, *Ferroelectrics*; 2000, **243**, 221.
- [57] G. Heppke, D. Moro, *Science*; 1998, **279**, 1872.

- [58] M. Nakata, D. R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2694.
- [59] A. Jakli, S. Rauch, D. Löttsch, G. Heppke, *Phys. Rev. E*; 1998, **57**, 6737.
- [60] G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jakli, C. Lischka, H. Kresse, H. Schmalfluss, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 401.
- [61] J. W. Goodby et al., *Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications*; Gordon and Breach Science Publishers, 1991.
- [62] M. Nakata, J. Thisayukta, H. Takezoe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] a) M. L. Bradshaw, E. P. Raynes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*; 1961, **72**, 73; b) H. Kresse, F. Kremer, *Phys. State Sol. (a)*; 1990, **118**, K119.
- [64] J. Salfetnikova, T. Zhuchkova, G. Dantlgraber, C. Tschierske, H. Kresse, *Liq. Cryst.*; 2002, **29**, 155.
- [65] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*; 1999, **9**, 661.
- [66] W. Weissflog, H. Nadasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin, H. Kresse, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2748.
- [67] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, 1988, 198.
- [68] C. Tschierske, H. Zschke, *J. Prakt. Chem.*; 1988, **330**, 1.
- [69] K. B. Wiberg, T. Mill, *J. Am. Chem. Soc.*; 1958, **80**, 3322.
- [70] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*; 1997, **7**, 1307.
- [71] a) T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*; 1997, **36**, 6455; b) T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*; 1997, **36**, L1201.
- [72] a) J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*; 2000, **122**, 7441; b) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2717.
- [73] H. Nadasi, U. Dunemann, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, J. Salfetnikova, H. Kresse, S. Grande, *ECLC 2001 Halle*; 1-P 25.
- [74] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*; 2002, **12**, 2627.
- [75] E. Dubois-Violette, B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1988, **165**, 151.
- [76] A. A. Merlo, J. E. Braun, U. Vasconcelos, F. Ely, H. Gallardo, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 657.
- [77] Übersichtsartikel: C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2647.
- [78] a) H. J. Coles, H. Owen, J. Newton, P. Hodge, *Liq. Cryst.*; 1993, **15**, 739;
b) J. Newton, H. J. Coles, P. Hodge, *J. Mater. Chem.*; 1994, **4**, 869.
- [79] K. W. Robinson, C. Carboni, P. Kloess, P. Perkins, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*; 1998, **25**, 301.
- [80] F. Hardouin, H. Richard, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*; 1993, **14**, 971.
- [81] a) D. Guillon, M. A. Osipov, S. Mery, M. Siffert, J-F. Nicoud, C. Bourbogne, P. Sebastiao, *J. Mater. Chem.*; 2001, **11**, 2700; b) A. Kaeding, P. Zugmeier, *Liq. Cryst.*; 1998, **25**, 449.

- [82] E. Nishikawa, E. Samulski, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 1463.
- [83] M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*; 1995, **19**, 373.
- [84] a) J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzelie-Velty, B. Benvegna, D. Plusquellec, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1998, 2057; b) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*; 1999, **26**, 1101.
- [85] T. E. Mann, D. Lacey, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 299.
- [86] J. Risse, W. Weissflog, D. Lose, G. Pelzl, *ILCC 1998 (Straßbourg)*; P4-58.
- [87] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.*; 1971, **93**, 1746.
- [88] G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.*; 1996, **129**, 521.
- [89] a) J. Thisayukta, H. Kamee, S. Kawauchi, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 2000, **346**, 63; b) G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.*; 2000, **27**, 313.
- [90] D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. McLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science*; 2000, **288**, 2181.
- [91] H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, B. Das, S. Grande, *J. Mater. Chem.*; 2002, **12**, 1316.
- [92] T. C. Lubenski, S. R. Renn, *Phys. Rev. E*; 1990, **41**, 4393.
- [93] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*; 1994, **4**, 997.
- [94] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem.*; 2002, **114**, 2514.
- [95] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*; 1986, **56**, 930.
- [96] A. Hauser, H. Schmalfluss, H. Kresse, *Liq. Cryst.*; 2000, **5**, 629.
- [97] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*; 2001, **28**, 1285.
- [98] a) W. K. Robinson, P. S. Kloess, C. Carboni, H. J. Coles, *Liq. Cryst.*; 1997, **23**, 309; b) P. Lehmann, W. K. Robinson, H. J. Coles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1999, **328**, 221.
- [99] a) S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.*; 1993, **32**, 1589; b) V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*; 1995, **117**, 11441.
- [100] a) M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*; 1998, **4**, 2456; b) J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.*; 1997, **9**, 398; c) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*; 1997, **119**, 1539.
- [101] S. Ponomarenko, N. Boiko, V. Shibaev, R. Richardson, I. Whitehouse, E. Rebrov, A. Muzafarov, *Macromol.*; 2000, **33**, 5549.
- [102] X-M. Zhu, N. Boiko, E. Rebrov, A. Muzafarov, M. Kozlovsky, R. Richardson, V. Shibaev, *Liq. Cryst.*; 2002, **28**, 1259.
- [103] H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.*; 2001, **13**, 1523.
- [104] R. Buschbeck, K. Brüning, H. Lang, *Synthesis*; 2001, **15**, 2289.

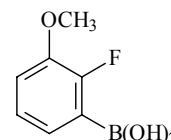
10 Anhang

Synthese der Biphenyl-3,4'-diole mit einem Fluorsubstituenten

2-Fluor-3-methoxybenzoesäure **1a**

Synthetisiert nach AV 8.3.1

Ansatz: 6.3 g (50.0 mmol) 2-Fluormethoxybenzol
10.4 ml (50.0 mmol) PMDTA
34.0 ml (55.0 mmol) n-Butyllithium
60 ml THF
16.8 ml (150.0 mmol) B(OCH₃)₃



Ausbeute: 5.7 g (67 %)

Fp.: 205-206 °C

C₇H₈BF₃O₃

M = 169.95 g/mol

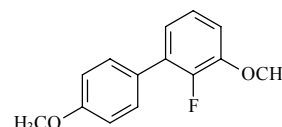
¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.40-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.14-7.08 (m, 2H, Ar-H), 5.20 (s, 1H, OH), 5.18 (s, 1H, OH), 3.88 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 170 (100), 155 (30), 127 (26), 107 (28).

2-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2a**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.0 g (17.7 mmol) 2-Fluor-3-methoxybenzoesäure **1a**
3.3 g (17.7 mmol) 4-Brom-1-methoxybenzol
1.0 g (0.9 mmol) Pd(PPh₃)₄
30 ml 1,2-Dimethoxyethan
15 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 3.4 g (82 %)

Fp.: 36-37 °C

M = 232.25 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.49 (dd, J 8.8, 1.6, 2H, Ar-H), 7.09 (ddd, J 8.0, 8.0, 1.6, 1H, Ar-H), 6.99-6.95 (m, 3H, Ar-H), 6.91 (ddd, J 8.0, 7.8, 1.6, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 159.22, 150.81, 148.36, 148.26, 148.15, 130.14, 130.10, 129.56, 129.45, 127.97, 123.76, 123.71, 121.85, 121.83, 113.87, 111.78, 56.37, 55.27;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -141.62 (m);

m/z (%) 232 (100), 217 (44), 189 (55), 174 (11), 146 (18).

2-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3a

Synthetisiert nach AV 8.3.4

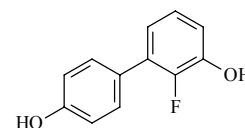
Ansatz: 3.2 g (12.8 mmol) 2-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2a**
 5.5 ml (58.8 mmol) BBr₃
 30 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 2.3 g (88 %)

C₁₂H₉FO₂

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.42 (dd, *J* 9.0, 1.8, 2H, Ar-H), 7.04 (ddd, *J* 8.2, 8.2, 1.2, 1H, Ar-H), 6.96-6.86 (m, 4H, Ar-H);

m/z (%) 204 (100), 175 (19), 155 (10), 146 (10), 128 (27), 182 (12).



Fp.: 125-131 °C

M = 204.20 g/mol

4'-Fluor-4-methoxybiphenyl 6

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 11.4 g (75.0 mmol) 4-Methoxybenzylboronsäure
 13.1 g (75.0 mmol) 4-Brom-1-fluorbenzol
 4.3 g (3.8 mmol) Pd(PPh₃)₄
 130 ml 1,2-Dimethoxyethan
 65 ml NaHCO₃-Lösung

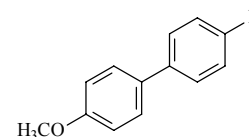
Ausbeute: 12.7 g (84 %)

C₁₃H₁₁FO

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.51-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (dd, *J* 8.5, 8.5, 2H, Ar-H), 6.95 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 3.83 (s, 3H, OCH₃);

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -117.10 (m);

m/z (%) 202 (100), 187 (43), 159 (38), 133 (16).



Fp.: 88-91 °C

M = 202.23 g/mol

4'-Fluor-4-methoxybiphenyl-3-boronsäure 7

Synthetisiert nach AV 8.3.1

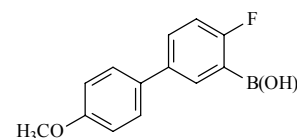
Ansatz: 6.7 g (33.0 mmol) 4'-Fluor-4-methoxybiphenyl **6**
 6.9 ml (33.0 mmol) PMDTA
 22.6 ml (36.3 mmol) n-Butyllithium
 40 ml THF
 11.2 ml (100.0 mmol) B(OCH₃)₃

Ausbeute: 6.1 g (75 %)

C₁₃H₁₂BFO₃

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.97 (dd, *J* 6.6, 2.7, 1H, Ar-H), 7.64-7.60 (m, 1H, Ar-H), 7.49 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.09 (dd, *J* 8.6, 8.4, 1H, Ar-H), 6.95 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 1H, OH), 4.93 (s, 1H, OH), 3.83 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 246 (100), 231 (40), 203 (17), 185 (14).

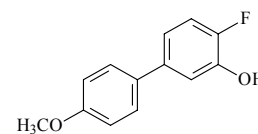


Fp.: 211-213 °C

M = 246.04 g/mol

4-Fluor-4'-methoxybiphenyl-3-ol 8

Eine Lösung von 4-Fluor-4'-methoxybiphenylboronsäure **7** (5.7 g, 23.2 mmol) und H₂O₂ (2.4 g, 69.6 mmol, 30%ig) in Diethylether (100 ml) wird 2 h unter Rückfluß gerührt. Danach werden 50 ml Wasser zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3x 30 ml) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.



Ausbeute: 3.0 g (60 %)

Fp.: 114-115 °C

C₁₃H₁₁FO₂

M = 218.22 g/mol

¹H-NMR (DMSO-d₆; 200 MHz): δ = 9.92 (s, 1H, OH), 7.51 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.21 (d, *J* 8.6, 1H, Ar-H), 7.16 (d, *J* 8.6, 1H, Ar-H), 7.01 (d, *J* 8.6, 3H, Ar-H), 3.80 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 218 (100), 203 (54), 175 (54), 146 (18), 127 (13).

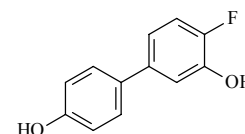
4-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3b

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.7 g (12.4 mmol) 4-Fluor-4'-methoxybiphenyl-3-ol **8**

5.5 ml (58.9 mmol) BBr₃

35 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 2.3 g (91 %)

Fp.: 165-166 °C

C₁₂H₉FO₂

M = 204.20 g/mol

¹H-NMR (Aceton-d₆; 200 MHz): δ = 8.39 (s, 1H, OH), 8.39 (s, 1H, OH), 7.42 (dd, *J* 8.6, 2.0, 2H, Ar-H), 7.20-7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.06-6.99 (m, 1H, Ar-H), 6.89 (dd, *J* 8.6, 2.0, 2H, Ar-H);

m/z (%) 204 (100), 175 (12).

2-Fluor-5-methoxybenzolboronsäure 1c

Synthetisiert nach AV 8.3.1

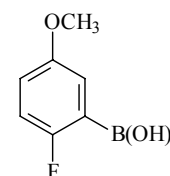
Ansatz: 8.0 g (63.5 mmol) 4-Fluormethoxybenzol

13.3 ml (63.5 mmol) PMDTA

43.3 ml (69.6 mmol) n-Butyllithium

75 ml THF

21.2 ml (190.0 mmol) B(OCH₃)₃



Ausbeute: 6.9 g (64 %)

Fp.: 195-200 °C

C₇H₈BFO₃

M = 169.95 g/mol

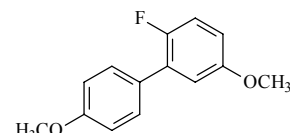
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.29-7.27 (m, 1H, Ar-H), 6.97-6.94 (m, 2H, Ar-H), 5.41 (s, 1H, OH), 5.22 (s, 1H, OH), 3.37 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 170 (100), 155 (31), 152 (12), 127 (13), 107 (10).

6-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2c

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 6.0 g (35.3 mmol) 2-Fluor-5-methoxybenzoliboronsäure **1c**
 6.6 g (35.3 mmol) 4-Brom-1-methoxybenzol
 2.0 g (1.8 mmol) Pd(PPh₃)₄
 60 ml 1,2-Dimethoxyethan
 30 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 5.8 g (71 %)

C₁₄H₁₃FO₂

gelbliches Öl

M = 232.25 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.51 (dd, *J* 8.6, 1.6, 2H, Ar-H), 7.06 (dd, *J* 9.0, 9.0, 1H, Ar-H), 6.99 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, *J* 9.6, 3.1, 1H, Ar-H), 6.88-6.77 (m, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 159.45, 155.88, 155.51, 153.13, 130.14, 130.12, 129.36, 129.21, 128.28, 116.65, 116.41, 115.33, 113.96, 113.27, 113.20, 55.64, 55.16;

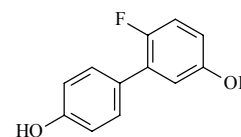
¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -129.24 (m);

m/z (%) 232 (100), 217 (33), 189 (42), 146 (20).

6-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3c

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 5.2 g (22.4 mmol) 6-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2c**
 9.7 ml (103.0 mmol) BBr₃
 80 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 3.9 g (85 %)

C₁₂H₉FO₂

Fp.: 150-152 °C

M = 204.20 g/mol

¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 7.38 (dd, *J* 8.8, 1.8, 2H, Ar-H), 7.00 (dd, *J* 8.8, 8.8, 1H, Ar-H), 6.91 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.88 (dd, *J* 6.6, 3.1, 1H, Ar-H), 6.77-6.73 (m, 1H, Ar-H);

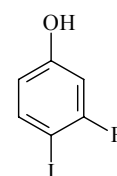
m/z (%) 204 (100), 175 (10).

3-Fluor-4-iodophenol 9

Es werden Natriumiodid (30.0 g, 200 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200 mmol) und 3-Fluorphenol (22.4 g, 200 mmol) in Methanol (550 ml) gelöst. Bei einer Temperatur von 0-3 °C wird über einen Zeitraum von 2.5 h eine wässrige Lösung von Natriumhypochlorit (360 ml, 4 %) zugegeben.

Anschließend fügt man wässrige Thiosulfatlösung (70 ml, 30%ig) zu und stellt

mit Salzsäure (10%ig) auf pH 7 ein. Unter vermindertem Druck wird ca. die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und der Rückstand mit Ether (3x 300 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

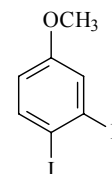


Ausbeute: 34.2 g (71 %) Fp.: 90-93 °C
 C_6H_4FIO M = 238.00 g/mol
 1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.52 (dd, *J* 8.8, 7.2, 1H, Ar-H), 6.60 (dd, *J* 9.1, 2.7, 1H, Ar-H), 6.44 (dd, *J* 8.7, 2.7, 1H, Ar-H), 5.04 (s, br., OH);
 ^{19}F -NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -92.68 (s);
 m/z (%) 238 (100), 127 (19), 111 (24), 83 (50), 57 (33).

3-Fluor-4-iodmethoxybenzol 10

Synthese nach AV 8.3.2

Ansatz: 11.6 g (48.7 mmol) 3-Fluor-4-iodphenol **9**
 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat
 16.0 g (112 mmol) Iodmethan
 450 ml Acetonitril

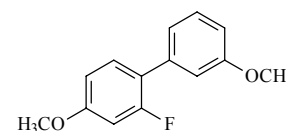


Ausbeute: 9.3 g (76 %) Sdp._{0.02}: 40-42 °C
 C_7H_6FIO M = 252.01 g/mol
 1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.59 (dd, *J* 8.6, 7.4, 1H, Ar-H), 6.63 (dd, *J* 9.9, 2.8, 1H, Ar-H), 6.50 (dd, *J* 8.8, 2.7, 1H, Ar-H), 3.77 (s, 3H, OCH₃);
 m/z (%) 252 (100), 237 (24), 209 (13), 110 (11).

2'-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2d

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.5 g (10.0 mmol) 3-Methoxybenzolboronsäure
 2.5 g (10.0 mmol) 3-Fluor-4-iodmethoxybenzol **10**
 0.55 g (0.5 mmol) Pd(PPh₃)₄
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 1.4 g (60 %) farbloses Öl
 $C_{14}H_{13}FO_2$ M = 232.25 g/mol
 1H -NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.40-7.30 (m, 2H, Ar-H), 7.13-7.06 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (dd, *J* 8.1, 2.6, 1H, Ar-H), 6.79-6.68 (m, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃);
 ^{13}C -NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 161.42, 160.27, 160.16, 159.50, 158.96, 137.03, 136.96, 133.91, 129.27, 121.23, 121.21, 121.13, 114.52, 114.49, 112.62, 110.20, 110.17, 102.14, 101.87, 55.56, 55.23, 53.38;
 ^{19}F -NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -115.57 (m);
 m/z (%) 232 (100), 217 (50), 189 (66), 174 (10), 157 (12), 146 (15), 116 (10).

2'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3d

Synthetisiert nach AV 8.3.4

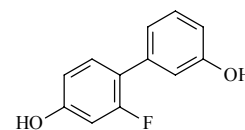
Ansatz: 1.3 g (5.6 mmol) 2'-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2d**
 2.4 ml (25.6 mmol) BBr₃
 15 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.9 g (79 %)

C₁₂H₉FO₂

¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 8.80 (s, 1H, OH), 8.31 (s, 1H, OH), 7.31 (dd, *J* 9.2, 8.6, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, *J* 8.0, 8.0, 1H, Ar-H), 6.98-6.94 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (d, *J* 8.1, 1H, Ar-H), 6.76-6.73 (m, 1H, Ar-H), 6.80-6.64 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 204 (100), 175 (30), 146 (10), 102 (13).



Fp.: 109-117 °C

M = 204.20 g/mol

3'-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2e

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 5.1 g (25.0 mmol) 4-Brom-2-fluor-1-methoxybenzol
 3.8 g (25.0 mmol) 3-Methoxybenzolboronsäure
 1.4 g (1.3 mmol) Pd(PPh₃)₄
 50 ml 1,2-Dimethoxyethan
 25 ml NaHCO₃-Lösung

Ausbeute: 4.9 g (84 %)

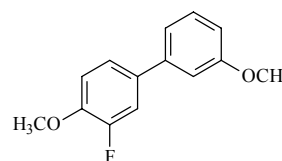
C₁₄H₁₃FO₂

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.34 (d, *J* 7.8, 1H, Ar-H), 7.32-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.13-7.10 (m, 1H, Ar-H), 7.07-7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (dd, *J* 8.6, 8.4, 1H, Ar-H), 6.88 (dd, *J* 8.2, 2.5, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 159.95, 154.90, 150.02, 147.19, 146.97, 141.09, 134.27, 134.14, 129.77, 122.63, 122.56, 119.11, 114.92, 114.54, 113.58, 113.53, 112.45, 56.24, 55.19;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -135.25 (dd, *J* 12.9, 8.2);

m/z (%) 232 (100), 217 (72), 189 (28), 146 (16).



farbloses Öl

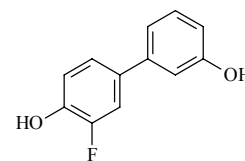
M = 232.25 g/mol

3'-Fluorbiphenyl-3,4'-diol 3e

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 3.8 g (16.3 mmol) 3'-Fluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2e**
 7.3 ml (75.2 mmol) BBr₃
 45 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 2.8 g (84 %)

C₁₂H₉FO₂

Fp.: 108-109 °C

M = 204.20 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ = 9.92 (s, 1H, OH), 9.44 (s, 1H, OH), 7.39-7.15 (m, 1H, Ar-H), 7.33-7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.04-6.93 (m, 3H, Ar-H), 6.70 (dd, J 8.0, 2.3, 1H, Ar-H);
 m/z (%) 204 (100), 175 (35).

Synthese der Biphenyl-3,4'-diole mit zwei Fluoratomen

2,4-Difluor-3-methoxybenzolboronsäure **1ab**

Synthetisiert nach AV 8.3.1

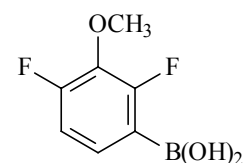
Ansatz: 10.7 g (74.3 mmol) 2,6-Difluormethoxybenzol
 15.5 ml (74.3 mmol) PMDTA
 51 ml (81.7 mmol) n-Butyllithium
 90 ml THF
 25.0 ml (223.0 mmol) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

Ausbeute: 9.5 g (68 %)

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_2\text{O}_3$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): δ = 7.82-7.41 (m, 1H, Ar-H), 6.98-6.23 (m, 1H, Ar-H), 4.95 (d, J 4.1, 2H, OH), 3.97 (s, 3H, OCH_3);

m/z (%) 188 (100), 173 (58), 125 (37).



Fp.: 190-195 °C

$M = 187.94 \text{ g/mol}$

2,4-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ab**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 2.8 g (14.8 mmol) 2,4-Difluor-3-methoxybenzolboronsäure **1ab**
 2.8 g (14.8 mmol) 4-Brommethoxybenzol
 0.8 g (0.7 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO_3 -Lösung

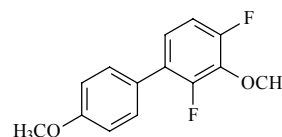
Ausbeute: 2.9 g (78 %)

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ = 7.43 (dd, J 8.8, 1.7, 2H, Ar-H), 7.06-6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.04 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 160.55, 157.24, 155.54, 155.49, 154.77, 154.72, 153.06, 153.01, 138.02, 131.15, 131.12, 128.47, 127.18, 127.06, 124.38, 124.29, 124.25, 115.10, 112.99, 112.95, 112.80, 112.76, 62.92, 62.89, 62.86, 56.25;

m/z (%) 250 (100), 235 (39), 192 (11), 175 (10), 164 (23).



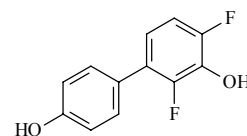
Fp.: 48-49 °C

$M = 250.24 \text{ g/mol}$

2,4-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3ab

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.8 g (11.2 mmol) 2,4-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ab**
 4.8 ml (51.5 mmol) BBr₃
 30 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.6 g (64 %)

Fp.: 147-152 °C

C₁₂H₈F₂O₂

M = 222.20 g/mol

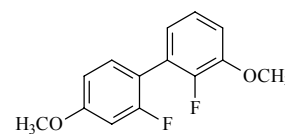
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 8.90 (s, 1H, OH), 8.49 (s, 1H, OH), 7.36 (d, *J* 8.7, 2H, Ar-H), 7.00 (ddd, *J* 10.1, 8.8, 2.0, 1H, Ar-H), 6.94-6.86 (m, 3H, Ar-H);

m/z (%) 222 (100), 193 (13), 146 (15).

2,2'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2ad

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.8 g (10.7 mmol) 2-Fluor-3-methoxybenzolboronsäure **1a**
 2.6 g (10.7 mmol) 3-Fluor-4-iodmethoxybenzol **10**
 0.6 g (0.5 mmol) Pd(PPh₃)₄
 20 ml 1,2-Dimethoxyethan
 10 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 1.9 g (71 %)

Fp.: 63-65 °C

C₁₄H₁₂F₂O₂

M = 250.24 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.28 (dd, *J* 8.6, 8.6, 1H, Ar-H), 7.09 (ddd, *J* 8.2, 8.2, 1.4, 1H, Ar-H), 6.98-6.89 (m, 2H, Ar-H), 6.76 (dd, *J* 8.4, 2.5, 1H, Ar-H), 6.71 (dd, *J* 11.7, 2.5, 1H, Ar-H), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 162.87, 160.97, 160.75, 157.93, 152.26, 148.12, 147.91, 147.32, 131.91, 131.86, 131.76, 124.37, 124.13, 123.65, 123.54, 122.85, 115.57, 115.25, 112.65, 112.62, 110.04, 109.98, 102.04, 101.52, 56.33, 55.58;

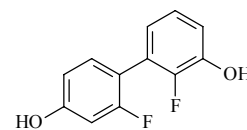
¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -112.60 (m), -137.79 (m);

m/z (%) 250 (100), 235 (20), 207 (24), 164 (10).

2,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3ad

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) 2,2'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ad**
 2.6 ml (27.6 mmol) BBr₃
 15 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.3 g (97 %)

Fp.: 171-172 °C

C₁₂H₈F₂O₂

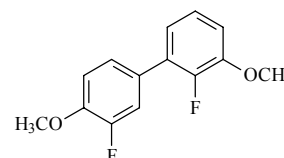
M = 222.20 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 200 MHz): δ = 8.91 (s, 1H, OH), 8.61 (s, 1H, OH), 7.24 (dd, J 8.6, 8.6, 1H, Ar-H), 7.09-6.94 (m, 2H, Ar-H), 6.85-6.74 (m, 2H, Ar-H), 6.69 (dd, J 11.7, 2.3, 1H, Ar-H);
 m/z (%) 222 (100), 146 (10).

2,3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2ae

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.0 g (17.7 mmol) 2-Fluor-3-methoxybenzolboronsäure **1a**
 3.6 g (17.7 mmol) 4-Brom-2-fluormethoxybenzol
 1.0 g (0.9 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO_3 -Lösung



Ausbeute: 3.5 g (79 %)

Fp.: 77-79 °C

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$

$M = 250.24 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): δ = 7.32-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.08 (ddd, J 8.0, 8.0, 1.6, 1H, Ar-H), 7.00 (dd, J 8.6, 8.6, 1H, Ar-H), 6.96-6.89 (m, 2H, Ar-H), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): δ = 153.43, 150.99, 150.88, 148.44, 148.42, 148.33, 147.43, 147.32, 128.62, 128.55, 128.48, 128.37, 124.69, 124.93, 124.89, 124.02, 123.97, 121.63, 121.61, 116.90, 116.86, 116.70, 116.67, 113.30, 112.27, 56.20, 56.11;

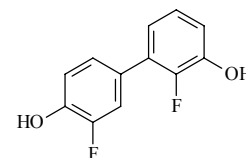
$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 ; 188 MHz): δ = -135.56 (m), -141.45 (m);

m/z (%) 250 (100), 235 (73), 207 (52), 175 (20), 164 (47).

2,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3ae

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 3.2 g (12.8 mmol) 2,3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ae**
 5.5 ml (58.8 mmol) BBr_3
 35 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 1.7 g (59 %)

Fp.: 120-123 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_2$

$M = 222.20 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 200 MHz): δ = 7.23 (dd, J 8.5, 8.5, 1H, Ar-H), 7.05-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.88-6.74 (m, 3H, Ar-H);

m/z (%) 222 (100), 193 (10).

6,2'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2cd

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.7 g (21.8 mmol) 2-Fluor-5-methoxybenzolboronsäure **1c**

5.5 g (22.7 mmol) 3-Fluor-4-iodmethoxybenzol **10**

1.3 g (1.1 mmol) Pd(PPh₃)₄

40 ml 1,2-Dimethoxyethan

20 ml NaHCO₃-Lösung

Ausbeute: 4.5 g (82 %)

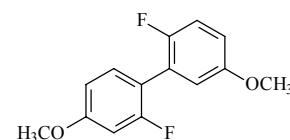
C₁₄H₁₂F₂O₂

¹H-NMR (CDCl₃; 500 MHz): δ = 7.31 (dd, *J* 8.5, 8.5, 1H, Ar-H), 7.07 (dd, *J* 9.2, 9.2, 1H, Ar-H), 6.92-6.90 (m, 1H, Ar-H), 6.87-6.84 (m, 1H, Ar-H), 6.78 (dd, *J* 9.1, 2.5, 1H, Ar-H), 6.74 (dd, *J* 9.3, 2.5, 1H, Ar-H), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz) δ = 161.80, 161.12, 161.01, 159.32, 155.72, 155.64, 153.33, 131.97, 131.96, 131.92, 131.90, 124.07, 123.90, 116.43, 116.35, 116.11, 115.84, 115.68, 114.43, 114.35, 110.13, 110.10, 102.01, 101.75, 55.76, 55.56;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -112.72 (m), -126.26 (m);

m/z (%) 250 (100), 235 (16), 207 (28).



gelbliches Öl

M = 250.24 g/mol

6,2'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3cd**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.3 g (13.2 mmol) 6,2'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2cd**

5.7 ml (60.7 mmol) BBr₃

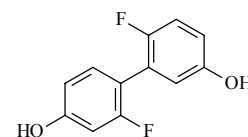
35 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 2.3 g (78 %)

C₁₂H₈F₂O₂

¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 9.37 (s, 1H, OH), 8.80 (s, 1H, OH), 7.68 (dd, *J* 8.6, 8.6, 1H, Ar-H), 7.49-7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (dd, *J* 8.4, 2.3, 1H, Ar-H), 7.15-7.11 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 222 (100), 193 (11).



Fp.: 177-179 °C

M = 222.20 g/mol

6,3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ce**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.9 g (23.0 mmol) 2-Fluor-5-methoxybenzoboronsäure **1c**

4.7 g (23.0 mmol) 4-Brom-2-fluormethoxybenzol

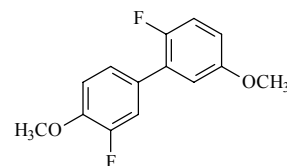
1.3 g (1.2 mmol) Pd(PPh₃)₄

40 ml 1,2-Dimethoxyethan

20 ml NaHCO₃-Lösung

Ausbeute: 5.2 g (90 %)

C₁₄H₁₂F₂O₂



Fp.: 73-75 °C

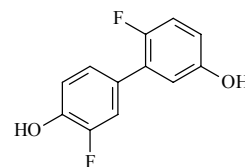
M = 250.24 g/mol

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): $\delta = 7.33\text{-}7.25$ (m, 2H, Ar-H), 7.09-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.88 (dd, J 9.5, 3.1, 1H, Ar-H), 6.83-6.75 (m, 1H, Ar-H), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 155.32, 153.91, 152.92, 150.95, 147.43, 147.32, 128.74, 128.67, 128.11, 128.10, 127.97, 127.95, 124.80, 124.76, 124.73, 116.75, 116.73, 116.55, 116.52, 116.50, 115.13, 115.10, 114.80, 113.69, 113.61, 113.24, 55.98, 55.50$;
- $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 ; 188 MHz): $\delta = -129.18$ (s), -135.47 (m);
- m/z (%) 250 (100), 235 (67), 207 (26), 164 (13).

6,3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol **3ce**

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 4.2 g (16.8 mmol) 6,3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ce**
7.3 ml (77.2 mmol) BBr_3
45 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 2.8 g (75 %)

Fp.: 127-129 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_2$

M = 222.20 g/mol

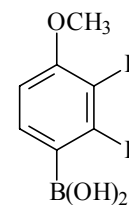
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 400 MHz): $\delta = 8.80$ (s, 1H, OH), 8.36 (s, 1H, OH), 7.31-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.09 -7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (dd, J 6.6, 3.1, 1H, Ar-H), 6.97-6.77 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 222 (100).

2,3-Difluor-4-methoxybenzylboronsäure **1de**

Synthetisiert nach AV 8.3.1

Ansatz: 8.0 g (55.6 mmol) 2,3-Difluormethoxybenzol
11.5 ml (55.6 mmol) PMDTA
38.0 ml (61.1 mmol) n-Butyllithium
70 ml THF
20.2 ml (167.0 mmol) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$



Ausbeute: 8.7 g (83 %)

Fp.: 148-150 °C

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_2\text{O}_3$

M = 187.94 g/mol

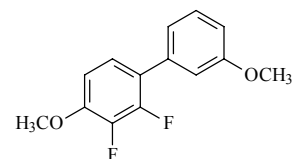
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 400 MHz): $\delta = 7.47\text{-}7.40$ (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, OH), 6.99-6.91 (m, 1H, Ar-H), 3.93 (s, 3H, OCH_3);

m/z (%) 188 (100), 173 (20), 125 (22).

2',3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2de

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.5 g (8.0 mmol) 2,3-Difluor-4-methoxybenzoboronsäure **1de**
 1.5 g (8.0 mmol) 3-Brommethoxybenzol
 0.5 g (0.4 mmol) Pd(PPh₃)₄
 20 ml 1,2-Dimethoxyethan
 10 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 1.8 g (90 %)

Fp.: 55-56 °C

C₁₄H₁₂F₂O₂

M = 250.24 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.35 (dd, *J* 8.0, 8.0, 1H, Ar-H), 7.15-7.04 (m, 3H, Ar-H), 6.92 (dd, *J* 8.3, 2.5, 1H, Ar-H), 6.89-6.71 (m, 1H, Ar-H), 3.94 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃);

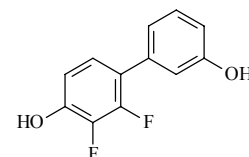
¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 160.85, 151.24, 151.14, 149.61, 149.50, 148.76, 148.66, 144.05, 143.87, 141.58, 141.44, 137.32, 130.62, 124.82, 124.77, 124.73, 124.26, 124.16, 122.31, 122.29, 115.62, 115.60, 114.29, 109.39, 57.65, 56.26;

m/z (%) 250 (100), 207 (23), 164 (16).

2',3'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3de

Synthetisiert nach AV 7.2.4

Ansatz: 1.6 g (6.4 mmol) 2',3'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2de**
 2.7 ml (29.4 mmol) BBr₃
 20 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.2 g (84 %)

Fp.: 168-169 °C

C₁₂H₈F₂O₂

M = 222.20 g/mol

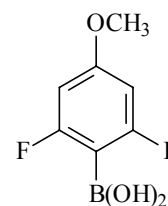
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 9.16 (s, 1H, OH), 8.41 (s, 1H, OH), 7.27 (dd, *J* 8.0, 8.0, 1H, Ar-H), 7.15-7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.00-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.90-7.86 (m, 1H, Ar-H), 6.84 (dd, *J* 8.0, 2.4, 1H, Ar-H);

m/z (%) 222 (100), 193 (15).

2,6-Difluor-4-methoxybenzoboronsäure 1df

Synthetisiert nach AV 8.3.1

Ansatz: 9.0 g (62.4 mmol) 3,5-Difluormethoxybenzol
 13.0 ml (62.4 mmol) PMDTA
 42.8 ml (68.7 mmol) n-Butyllithium
 75 ml THF
 21.0 ml (187.0 mmol) B(OCH₃)₃



Ausbeute: 7.6 g (64 %)

Fp.: 179-182 °C

C₇H₇BF₂O₃

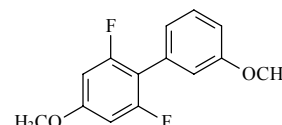
M = 187.94 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.43$ (s, 1H, OH), 7.42 (s, 1H, OH), 6.50 (dd, J 9.4, 3.1, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH_3);
 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 ; 188 MHz): $\delta = -103.27$ (d, J 9.8);
 m/z (%) 188 (100), 158 (10), 114 (19), 94 (10).

2',6'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2df

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 2.5 g (13.3 mmol) 2,6-Difluor-4-methoxybenzoesäure **1df**
 2.5 g (13.3 mmol) 3-Brommethoxybenzol
 0.8 g (0.7 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO_3 -Lösung



Ausbeute: 1.3 g (39 %)

farbloses Öl

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$

$M = 250.24$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.37$ (dd, J 8.0, 7.8, 1H, Ar-H), 7.05 (d, J 7.6, 1H, Ar-H), 7.02 (s, 1H, Ar-H), 6.94 (dd, J 8.3, 2.6, 1H, Ar-H), 6.55 (d, J 9.8, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3);

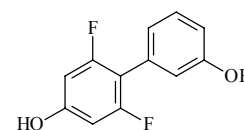
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 162.03, 161.93, 160.22, 160.08, 159.57, 159.53, 159.47, 130.61, 129.19, 128.37, 122.85, 116.11, 113.44, 111.06, 110.86, 110.67, 98.28, 98.19, 98.07, 97.98, 55.59, 55.08$;

m/z (%) 250 (100), 235 (16), 207 (23), 164 (11).

2',6'-Difluorbiphenyl-3,4'-diol 3df

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 0.5 g (1.9 mmol) 2',6'-Difluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2df**
 0.8 ml (8.8 mmol) BBr_3
 5 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 0.3 g (68 %)

Fp.: 169-171 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_2$

$M = 222.20$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton-d_6 ; 400 MHz): $\delta = 9.26$ (s, 1H, OH), 8.38 (s, 1H, OH), 7.26 (dd, J 8.0, 7.7, 1H, Ar-H), 6.87-6.82 (m, 3H, Ar-H), 6.54 (d, J 9.9, 2H, Ar-H);

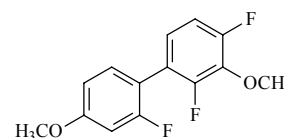
m/z (%) 222 (100), 193 (11).

Synthese der Biphenyl-3,4'-diole mit drei Fluoratomen

2,4,2'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2abd**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.5 g (8.0 mmol) 2,4-Difluor-3-methoxybenzylboronsäure **1ab**
 2.0 g (8.0 mmol) 3-Fluor-4-iodmethoxybenzol **10**
 0.5 g (0.4 mmol) Pd(PPh₃)₄
 20 ml 1,2-Dimethoxyethan
 10 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 1.7 g (79 %)

farbloses Öl

C₁₄H₁₁F₃O₂

M = 268.23 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.22 (dd, *J* 8.2, 8.2, 1H, Ar-H), 6.98-6.87 (m, 2H, Ar-H), 6.78-6.69 (m, 2H, Ar-H), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 162.79, 162.24, 162.13, 160.31, 157.76, 157.71, 155.77, 155.71, 155.28, 155.23, 153.27, 153.21, 138.04, 137.89, 137.75, 132.91, 132.89, 132.86, 132.84, 125.48, 125.46, 125.44, 125.42, 125.39, 135.37, 125.35, 125.33, 121.78, 121.74, 121.63, 121.60, 115.91, 115.75, 112.85, 112.81, 112.62, 111.21, 111.18, 103.01, 102.75, 62.91, 62.87, 56.55;

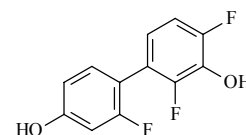
¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -112.94 (m), -129.58 (m);

m/z (%) 268 (100), 253 (12), 225 (33), 182 (11).

2,4,2'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3abd**

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 1.6 g (6.0 mmol) 2,4,2'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2abd**
 2.6 ml (27.4 mmol) BBr₃
 15 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.2 g (86 %)

Fp.: 205-207 °C

C₁₂H₇F₃O₂

M = 240.18 g/mol

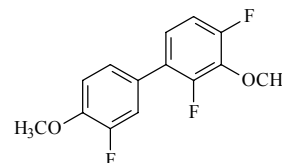
¹H-NMR (Aceton-d₆; 200 MHz): δ = 8.97 (s, 1H, OH), 8.94 (s, 1H, OH), 7.23 (dd, *J* 8.4, 8.4, 1H, Ar-H), 7.08-6.98 (m, 1H, Ar-H), 6.89-6.75 (m, 2H, Ar-H), 6.73-6.66 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 240 (100), 164 (11).

2,4,3'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2abe

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.0 g (5.3 mmol) 2,4-Difluor-3-methoxybenzoliboronsäure **1ab**
 1.1 g (5.3 mmol) 4-Brom-2-fluormethoxybenzol
 0.3 g (0.3 mmol) Pd(PPh₃)₄
 20 ml 1,2-Dimethoxyethan
 10 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 1.3 g (91 %)

Fp.: 82-83 °C

C₁₄H₁₁F₃O₂

M = 268.23 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.50-7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.03-6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.96-6.89 (m, 1H, Ar-H), 4.08 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 156.45, 156.41, 154.45, 154.39, 153.97, 153.93, 153.50, 151.96, 151.91, 151.05, 147.54, 147.44, 137.18, 137.03, 127.92, 127.85, 124.81, 124.78, 124.74, 123.19, 123.15, 123.10, 123.06, 116.79, 116.76, 116.60, 116.57, 113.40, 112.12, 112.07, 111.92, 111.89, 61.86, 61.83, 61.80, 56.15;

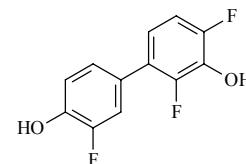
¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -129.75 (q, *J* 9.2), -133.31 (t, *J* 7.6), -135.31 (t, *J* 9.2);

m/z (%) 268 (100), 253 (55), 225 (25), 210 (10), 182 (12).

2,4,3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol 3abe

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 4.0 g (14.9 mmol) 2,4,3'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2abe**
 6.5 ml (68.5 mmol) BBr₃
 40 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 2.8 g (78 %)

Fp.: 157-158 °C

C₁₂H₇F₃O₂

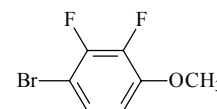
M = 240.18 g/mol

¹H-NMR (Aceton-d₆; 200 MHz): δ = 8.99 (s, 1H, OH), 8.12 (s, 1H, OH), 7.28 (d, *J* 10.5, 1H, Ar-H), 7.18 (d, *J* 8.5, 1H, Ar-H), 7.10-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.97-6.91 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 240 (100), 164 (10).

4-Brom-2,3-difluormethoxybenzol 11

Zu einer unter Rückfluß gerührten Lösung von 2,3-Difluormethoxybenzol (8.0 g, 55.6 mmol) in CHCl₃ (110 ml) wird eine Lösung von Brom (7.2 ml, 139 mmol) in CHCl₃ (30 ml) langsam zugegeben. Die Mischung wird weitere zwei Stunden am Rückfluß gehalten. Anschließend wird Wasser hinzugefügt, mit wässriger Na₂SO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das organische Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute: 10.3 g (83 %)

Fp.: 56-58 °C

$C_7H_5BrF_2O$

$M = 222.97 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): $\delta = 7.25\text{-}7.16$ (m, 1H, Ar-H), 6.70-6.60 (m, 1H, Ar-H), 3.88 (s, 3H, OCH_3);

m/z (%) 222 (100), 207 (52), 179 (35), 112 (11), 100 (12).

2',3'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2ade

Synthetisiert nach AV 8.3.3

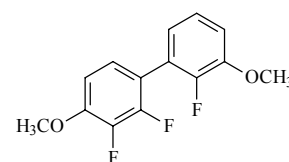
Ansatz: 1.7 g (10.0 mmol) 2-Fluor-3-methoxybenzylboronsäure **1a**

2.2 g (10.0 mmol) 4-Brom-2,3-difluormethoxybenzol **11**

0.6 g (0.5 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

30 ml 1,2-Dimethoxyethan

15 ml NaHCO_3 -Lösung



Ausbeute: 2.1 g (78 %)

Fp.: 119-120 °C

$C_{14}H_{11}F_3O_2$

$M = 268.23 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.11$ (ddd, J 8.0, 8.0, 1.5, 1H, Ar-H), 7.08-7.03 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (ddd, J 8.2, 8.2, 1.6, 1H, Ar-H), 6.92-6.88 (m, 1H, Ar-H), 6.80 (ddd, J 8.3, 8.0, 1.9, 1H, Ar-H), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (s, 3H, OCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 151.16, 150.31, 150.21, 149.05, 148.71, 148.29, 148.18, 147.83, 147.72, 142.91, 142.76, 124.80, 123.88, 123.84, 123.26, 123.33, 122.79, 117.44, 117.30, 113.25, 108.19, 56.64, 56.35$;

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 ; 188 MHz): $\delta = -137.89$ (m), -138.34 (m), -159.88 (m);

m/z (%) 268 (100), 253 (43), 225 (16), 210 (11), 182 (10).

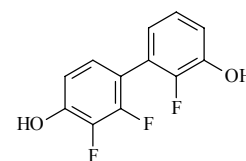
2,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol 3ade

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 1.1 g (4.1 mmol) 2,2',3'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2ade**

1.8 ml (18.9 mmol) BBr_3

15 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 0.79 g (77 %)

Fp.: 175-177 °C

$C_{12}H_7F_3O_2$

$M = 240.18 \text{ g/mol}$

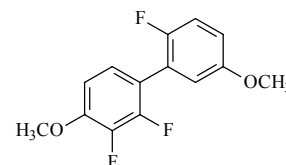
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 400 MHz): $\delta = 8.98$ (s, 1H, OH), 7.13-7.01 (m, 3H, Ar-H), 6.93-6.88 (m, 1H, Ar-H), 6.84-6.80 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 240 (100).

6,2',3',-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl 2cde

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 0.8 g (4.5 mmol) 2-Fluor-5-methoxybenzolboronsäure **1c**
 1.0 g (4.5 mmol) 4-Brom-2,3-difluormethoxybenzol **11**
 0.3 g (0.2 mmol) Pd(PPh₃)₄
 10 ml 1,2-Dimethoxyethan
 5 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 0.9 g (75 %)

Fp.: 60-62 °C

C₁₄H₁₁F₃O₂

M = 268.23 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.08-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.88-6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (ddd, *J* 9.8, 9.0, 1.8, 1H, Ar-H), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 155.73, 155.62, 153.21, 150.30, 150.19, 149.16, 149.08, 147.81, 147.71, 142.91, 142.76, 140.44, 140.29, 124.83, 124.79, 124.77, 124.73, 123.09, 122.91, 117.67, 117.54, 116.51, 116.33, 116.27, 114.94, 114.86, 108.20, 56.66, 55.78;

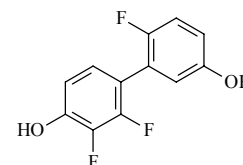
¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -126.34 (m), -138.59 (dt, *J* 18.3, 7.6), -159.85 (dd, *J* 16.8, 6.1);

m/z (%) 268 (100), 253 (50), 225 (32), 210 (14), 182 (20).

6,2',3'-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol 3cde

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.5 g (9.3 mmol) 6,2',3'-Trifluor-3,4'-dimethoxybiphenyl **2cde**
 4.0 ml (43.0 mmol) BBr₃
 25 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.7 g (76 %)

Fp.: 130-134 °C

C₁₂H₇F₃O₂

M = 240.18 g/mol

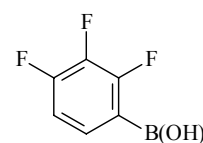
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 7.09-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.95-6.82 (m, 3H, Ar-H);

m/z (%) 240 (100).

2,3,4-Trifluorbenzolboronsäure 12

Synthetisiert nach AV 8.3.1

Ansatz: 10.0 g (75.7 mmol) 1,2,3-Trifluorbenzol
 13.1 g (75.7 mmol) PMDTA
 51.5 ml (83.3 mmol) n-Butyllithium
 16.8 ml (152.0 mmol) B(OCH₃)₃
 90 ml THF



Ausbeute: 11.9 g (89 %)

Fp.: 235-239 °C



$$M = 175.90 \text{ g/mol}$$

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 400 MHz): $\delta = 7.55\text{--}7.51$ (m, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, OH), 7.18-7.11 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 176 (100), 132 (80), 112 (63), 81 (31).

2,3,4-Trifluor-4'-methoxybiphenyl 13

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 4.0 g (22.7 mmol) 2,3,4-Trifluorbenzolboronsäure **12**

4.3 g (22.7 mmol) 4-Bromanisol

1.3 g (1.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

40 ml 1,2-Dimethoxyethan

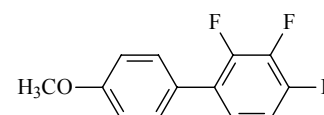
20 ml NaHCO_3 -Lösung

Ausbeute: 3.5 g (64 %)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.41$ (dd, J 8.6, 1.6, 2H, Ar-H), 7.12-7.06 (m, 1H, Ar-H), 7.0-6.95 (m, 3H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH_3);

m/z (%) 238 (100), 223 (37), 195 (67), 169 (28).



Fp.: 69-72 °C

$M = 238.2 \text{ g/mol}$

4,5,6-Trifluor-4'-methoxybiphenyl-3-boronsäure 14

Synthetisiert nach AV 8.3.1

3.45 g (14.5 mmol) 2,3,4-Trifluor-4'-methoxybiphenyl **13**

Ansatz: 3.0 ml (14.5 mmol) PMDTA

9.5 ml (15.2 mmol) n-Butyllithium

3.2 (29.0 mmol) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

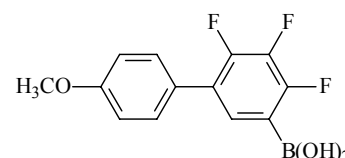
20 ml THF

Ausbeute: 3.3 g (81 %)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.62$ (ddd, J 9.0, 8.8, 3.0, 1H, Ar-H), 7.43 (d, J 8.8, 2H, Ar-H), 6.97 (d, J 8.8, 2H, Ar-H), 4.97 (d, J 4.7, 2H, OH), 3.84 (s, 3H, CH_3);

m/z (%) 282 (100), 267 (25), 239 (25), 221 (20), 195 (10).



Fp.: 225-229 °C

$M = 282.03 \text{ g/mol}$

4,5,6-Trifluor-4'-methoxybiphenyl-3-ol 15

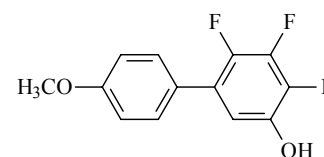
Synthetisiert analog Verbindung **8**

Ansatz: 3.0 g (10.6 mmol) 4,5,6-Trifluor-4'-methoxybiphenyl-3-boronsäure **14**

7 ml H_2O_2

100 ml Ether

Ausbeute: 2.6 g (97 %)



Fp.: 125-127 °C

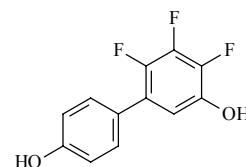
$M = 254.21 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 7.40$ (dd, J 8.8, 1.7, 2H, Ar-H), 6.95 (d, J 9.0, 2H, Ar-H), 6.80 (ddd, J 9.0, 2.5, 2.5, 1H, Ar-H), 5.14 (s, 1H, OH), 3.84 (s, 3H, CH_3);
 m/z (%) 254 (100), 239 (42), 211 (45).

4,5,6-Trifluorbiphenyl-3,4'-diol **3bcg**

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.5 g (9.9 mmol) 4,5,6-Trifluor-4'-methoxybiphenyl-3-ol **15**
 2.2 ml (23.0 mmol) BBr_3
 30 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 1.80 g (76 %)

Fp.: 162-166 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$

$M = 240.18$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 ; 400 MHz): $\delta = 7.37$ (dd, J 8.6, 1.6, 2H, Ar-H), 6.93 (d, J 8.6, 2H, Ar-H), 6.86 (ddd, J 9.3, 2.5, 2.5, 1H, Ar-H);

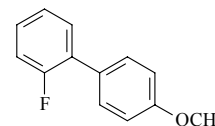
m/z (%) 240 (100), 211 (17).

Synthese der substituierten 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-dirole

2'-Fluor-4-methoxybiphenyl **17**

Synthese nach der AV 8.3.3

Ansatz: 4.8 g (28.6 mmol) 4-Methoxybenzolboronsäure
 5.0 g (28.6 mmol) 2-Bromfluorbenzol
 1.6 g (1.4 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 50 ml 1,2-Dimethoxyethan
 25 ml NaHCO_3 -Lösung



Ausbeute: 5.1 g (88 %)

gelbliches Öl

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FO}$

$M = 202.23$ g/mol

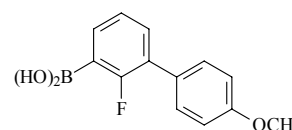
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): $\delta = 7.48$ (m, 3H, Ar-H), 7.23 (m, 3H, Ar-H), 7.01 (d, J 8.8, 2H, Ar-H), 3.86 (s, 3H, OCH_3);

m/z (%) 202 (100), 187 (37), 159 (47), 133 (26).

2-Fluor-4'-methoxybiphenyl-3-boronsäure **18**

Synthetisiert nach AV 8.3.1

Ansatz: 2.8 g (13.7 mmol) 2'-Fluor-4-methoxybiphenyl **17**
 2.4 g (13.9 mmol) PMDTA
 9.5 ml (15.2 mmol) n-Butyllithium
 3.1 ml (27.4 mmol) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
 20 ml THF



Ausbeute: 3.3 g (98 %)

Fp.: 104-109 °C

C₁₃H₁₂BF₃

M = 246.04 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.75 (m, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 3H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 5.21 (s, 1H, OH), 5.02 (s, 1H, OH), 3.84 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 246 (100), 231 (31), 91 (49).

2'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl 19a

Synthetisiert nach AV 8.3.3

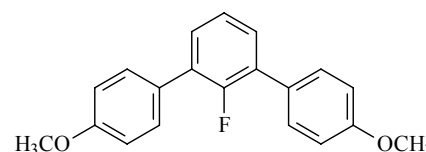
Ansatz: 2.5 g (10.2 mmol) 2-Fluor-4'-methoxybiphenyl-3-boronsäure **18**

1.9 g (10.2 mmol) 4-Brommethoxybenzol

0.6 g (0.51 mmol) Pd(PPh)₄

20 ml 1,2-Dimethoxyethan

10 ml NaHCO₃-Lösung



Fp.: 157-159 °C

M = 308.35 g/mol

Ausbeute: 2.4 g (75 %)

C₂₀H₁₇FO₂

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.54 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.36 (dd, *J* 7.4, 7.2, 2H, Ar-H), 7.25-7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.00 (d, *J* 8.9, 4H, Ar-H), 3.86 (s, 6H, OCH₃);

¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 159.19, 157.74, 155.28, 130.29, 130.26, 129.44, 129.29, 129.25, 129.21, 128.41, 124.18, 124.13, 55.25;

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -123.8 (m);

m/z (%) 308 (100), 293 (40), 265 (28), 154 (13), 132 (12).

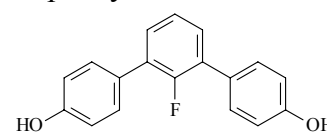
2'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol 20a

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.3 g (7.5 mmol) 2'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl **19a**

3.3 ml (34.0 mmol) BBr₃

20 ml CH₂Cl₂



Fp.: 174-175 °C

M = 280.29 g/mol

Ausbeute: 1.85 g (89 %)

C₁₈H₁₃FO₂

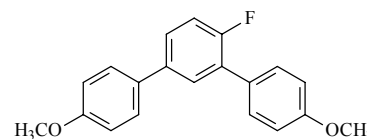
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 8.49 (s, 2H, OH), 7.44 (d, *J* 8.4 2H, Ar-H), 7.43 (d, *J* 8.4, 2H, Ar-H), 7.36 (dd, *J* 7.4, 7.2, 2H, Ar-H), 7.28-7.24 (m, 1H, Ar-H), 6.93 (d, *J* 8.6, 4H, Ar-H);

m/z (%) 280 (100), 140 (13).

4'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl 19b

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 4.8 g (31.4 mmol) 4-Methoxybenzolboronsäure
 4.0 g (15.7 mmol) 2,4-Dibromfluorbenzol
 1.5 g (0.7 mmol) Pd(PPh₃)₄
 60 ml 1,2-Dimethoxyethan
 30 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 4.1 g (85 %)

Fp.: 142-144 °C

C₂₀H₁₇FO₂

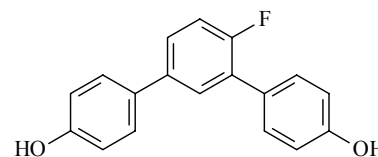
M = 308.35 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.56-7.48 (m, 5H, Ar-H), 7.43-7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.19-7.13 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃).

4'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol 20b

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 3.8 g (12.3 mmol) 4'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl **19b**
 5.5 ml (57 mmol) BBr₃
 30 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 2.3 g (67 %)

Fp.: 162-163 °C

C₁₈H₁₃FO₂

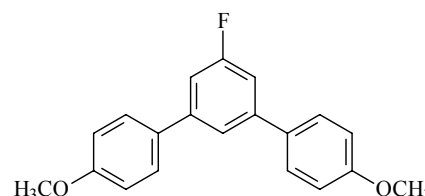
M = 280.29 g/mol

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 9.72 (s, 1H, OH), 9.62 (s, 1H, OH), 7.56-7.41 (m, 6H, Ar-H), 7.28-7.23 (m, 1H, Ar-H), 6.86 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 6.83 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H).

5'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl 19c

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 5.9 g (39.4 mmol) 4-Methoxybenzolboronsäure
 5.0 g (19.7 mmol) 3,5-Dibromfluorbenzol
 1.8 g (0.9 mmol) Pd(PPh₃)₄
 70 ml 1,2-Dimethoxyethan
 35 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 4.1 g (85 %)

Fp.: 160-161 °C

C₂₀H₁₇FO₂

M = 308.35 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.55 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 7.50-7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.17 (dd, *J* 9.8, 1.6, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* 8.8, 4H, Ar-H), 3.85 (s, 6H, OCH₃);

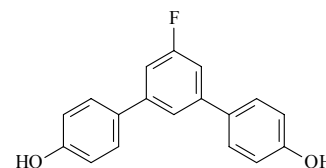
¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 165.97, 163.53, 160.81, 144.51, 144.42, 133.76, 129.33, 121.91, 115.41, 112.89, 112.67, 56.32;

m/z (%) 308 (100), 293 (22), 265 (13).

5'-Fluor-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol 20c

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 3.5 g (11.4 mmol) 5'-Fluor-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl **19c**
 5.0 ml (52.0 mmol) BBr₃
 30 ml CH₂Cl₂



Fp.: 203-204 °C

M = 280.29 g/mol

Ausbeute: 2.5 g (78 %)

C₁₈H₁₃FO₂

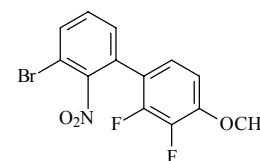
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 8.53 (s, 1H, OH), 7.62-7.60 (m, 5H, Ar-H), (dd, J 10.3, 1.6, 2H, Ar-H), 6.95 (d, J 8.6, 4H, Ar-H);

m/z (%) 280 (100), 207 (10), 140 (15).

Synthese der mehrfach substituierten 1,1':3',1''-Terphenyl-4,4''-diol**3'-Brom-2'-nitro-4-methoxybiphenyl 23**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 2.7 g (14.4 mmol) 2,3-Difluor-4-methoxybenzolboronsäure **1de**
 1.4 g (7.1 mmol) 2,6-Dibromnitrobenzol
 0.8 g (0.7 mmol) Pd(PPh₃)₄
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO₃-Lösung



Fp.:

M = 344.11 g/mol

Ausbeute: 1.7 g (70 %)

C₁₃H₈BrF₂NO₃

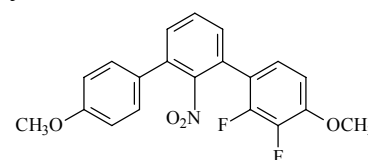
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.70 (d, J 7.3, 1H, Ar-H), 7.39 (d, J 7.3, 2H, Ar-H), 6.97-6.92 (m, 1H, Ar-H), 6.78-6.93 (m, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 344 (100), 300 (18), 286 (25), 271 (24), 219 (13), 203 (34), 175 (65).

2,3-Difluor-2-nitro-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl 24

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.4 g (4.2 mmol) 3'-Brom-2'-nitro-4-methoxybiphenyl **23**
 0.6 g (4.2 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure
 0.2 g (0.2 mmol) Pd(PPh₃)₄
 20 ml 1,2-Dimethoxyethan
 10 ml NaHCO₃-Lösung



Fp.: 147-148 °C

M = 371.22 g/mol

Ausbeute: 1.4 g (88 %)

C₂₀H₁₅F₂NO₄

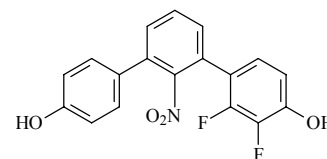
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.54 (dd, J 7.8, 7.6, 1H, Ar-H), 7.43 (d, J 7.8, 1H, Ar-H), 7.35 (d, J 7.6, 1H, Ar-H), 7.29 (d, J 8.8, 2H, Ar-H), 6.99-6.92 (m, 3H, Ar-H), 6.78-6.73 (m, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 371 (100), 238 (40).

2,3-Difluor-2'-nitro-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diol **25**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 1.4 g (3.7 mmol) 2,3-Difluor-2-nitro-4,4''-dimethoxy-1,1':3',1''-terphenyl **24**
 1.6 ml (17.3 mmol) BBr₃
 20 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 1.2 g (92 %)

Fp.: 196-199 °C

C₁₈H₁₁F₂NO₄

M = 343.29 g/mol

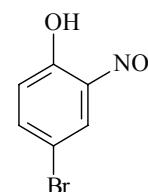
¹H-NMR (Aceton-d₆; 400 MHz): δ = 9.44 (s, 1H, OH), 8.66 (s, 1H, OH), 7.71 (dd, *J* 7.8, 7.8, 1H, Ar-H), 7.57 (d, *J* 7.8, 1H, Ar-H), 7.50 (d, *J* 7.6, 1H, Ar-H), 7.25 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 6.97-6.88 (m, 3H, Ar-H), 6.78-6.73 (m, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃);

m/z (%) 343 (100), 326 (16), 298 (15), 272 (18).

Synthese der Nitrobiphenyldiole

4-Brom-2-nitrophenol **41**

Unter Eiskühlung wurde zu einer Lösung von 4-Bromphenol (6.0 g, 34.7 mmol) in konzentrierter Essigsäure (75 ml, 99%ig) tropfenweise konzentrierte Salpetersäure (9.5 ml, 0.23 mol) zugefügt, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung unter 25 °C gehalten wurde. Nach 1 h wurde die Mischung auf Wasser gegossen (350 ml) und die Kristallisation über Nacht bei 10 °C vervollständigt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.



Ausbeute: 5.9 g (78 %)

Fp.: 90-92 °C, Lit.: 90-94 °C

C₆H₄BrNO₃

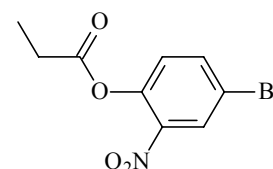
M = 218.00 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 10.47 (s, 1H, OH), 8.23 (d, *J* 2.5, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, *J* 8.8, 2.3, 1H, Ar-H), 7.60 (d, *J* 9.0, 1H, Ar-H);

m/z (%) 217 (100), 200 (10), 159 (12), 143 (17).

4-Brom-2-nitrophenylpropionat **42**

Eine Lösung von 4-Brom-2-nitrophenol **41** (75.8 g, 26.6 mmol), Propionylchlorid (2.6 g, 28.9 mmol), Triethylamin (4.1 g, 40.2 mmol) und DMAP (0.1 g, 0.8 mmol) in 80 ml CH₂Cl₂ wird 24 h bei 25 °C gerührt. Danach wird mit HCl (50 ml, 1M) und Wasser (50 ml) ausgeschüttelt und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute: 6.7 g (91 %)

Sdp._{0.04}: 111-114 °C

C₉H₈BrNO₄

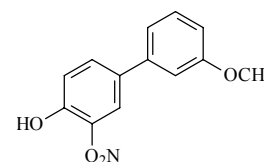
M = 274.07 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 8.20$ (d, J 2.3, 1H, Ar-H), 7.70 (dd, J 8.6, 2.3, 1H, Ar-H), 7.10 (d, J 8.6, 1H, Ar-H), 1.26 (t, J 7.6, 3H, CH_3);
 m/z (%) 274 (5), 168 (30), 57 (100).

3'-Nitro-3-methoxybiphenyl-4'-ol **43**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

Ansatz: 3.0 g (11.0 mmol) 4-Brom-2-nitrophenylpropionat **42**
 1.7 g (11.0 mmol) 3-Methoxybenzolboronsäure
 0.6 g (0.5 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 30 ml 1,2-Dimethoxyethan
 15 ml NaHCO_3 -Lösung



Ausbeute: 2.1 g (78 %)

Fp.: 97-99 °C

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4$

$M = 245.23$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 10.53$ (s, 1H, OH), 8.21 (d, J 2.2, 1H, Ar-H), 7.74 (dd, J 8.8, 2.4, 1H, Ar-H), 7.31 (t, J 8.0, 1H, Ar-H), 7.16 (d, J 8.6, 1H, Ar-H), 7.08-7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.01-6.99 (m, 1H, Ar-H), 6.90-6.87 (m, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH_3);

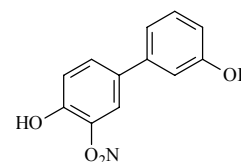
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 159.97, 154.14, 139.34, 135.94, 133.49, 133.36, 129.89, 122.53, 120.09, 118.81, 112.91, 112.37, 55.16$;

m/z (%) 245 (100), 155 (13), 139 (10), 127 (15).

3'-Nitrobiphenyl-3,4'-diol **44**

Synthetisiert nach AV 8.3.4

Ansatz: 2.1 g (8.6 mmol) 3'-Nitro-3-methoxybiphenyl-4'-ol **43**
 1.8 ml (18.8 mmol) BBr_3
 15 ml CH_2Cl_2



Ausbeute: 1.2 g (61 %)

Fp.: 119-121 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4$

$M = 231.21$ g/mol

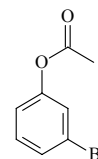
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 10.56$ (s, 1H, OH), 8.27 (d, J 2.4, 1H, Ar-H), 7.79 (dd, J 8.8, 2.3, 1H, Ar-H), 7.31 (t, J 8.0, 1H, Ar-H), 7.21 (d, J 8.8, 1H, Ar-H), 7.12-7.10 (m, 1H, Ar-H), 7.01-7.00 (m, 1H, Ar-H), 6.85-6.82 (m, 1H, Ar-H);

m/z (%) 231 (100), 184 (35), 173 (20), 157 (35), 139 (2), 128 (60).

Synthese der Vorstufen der unsymmetrisch veresterten Biphenylderivate

3-Bromphenylacetat **47**

3-Bromphenol (15.0 g, 86.7 mmol) und Essigsäureanhydrid (8.3 ml, 86.7 mmol) werden zusammen mit einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure (0.1 ml) 6 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend gibt man Ether (50 ml) zu und schüttelt die Mischung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3x 20 ml), Wasser und NaCl-Lösung aus. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute: 13.1 g (70 %)

Sdp._{0.02}: 63-65 °C

C₈H₇BrO₂

M = 215.04 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.36-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.28-7.27 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (d, *J* 8.0, 1H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 1H, Ar-H), 2.27 (s, 3H, CH₃).

4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol **48**

Synthetisiert nach AV 8.3.3

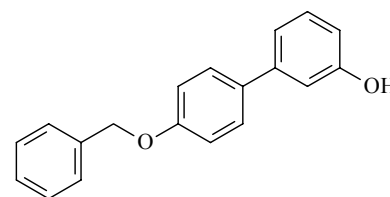
Ansatz: 11.4 g (50.0 mmol) 4-Benzyloxybenzylboronsäure

10.7 g (50.0 mmol) 3-Bromphenylacetat **47**

2.5 g (2.2 mmol) Pd(PPh₃)₄

80 ml 1,2-Dimethoxyethan

40 ml NaHCO₃-Lösung



Ausbeute: 11.5 g (83 %)

Fp.: 145-147 °C

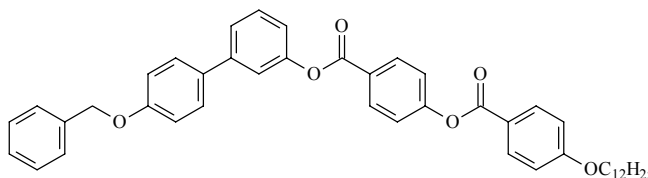
C₁₉H₁₆O₂

M = 276.33 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.49 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.27 (d, *J* 7.8, 1H, Ar-H), 7.03-6.99 (m, 3H, Ar-H), 6.75 (dd, *J* 8.0, 2.5, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, ArCH₂), 4.80 (s, 1H, OH);

m/z (%) 276 (30), 91 (100).

4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl **49**



Synthetisiert nach AV 8.3.5

Ansatz: 2.0 g (7.2 mmol) 4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol **48**

3.5 g (8.0 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure **AO**

3.6 g (8.4 mmol) CMC

0.2 g (1.6 mmol) DMAP

Ausbeute: 3.5 g (71 %)

Fp.: 128-129 °C

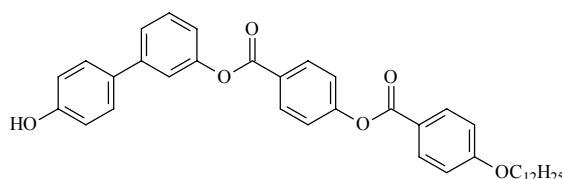
$C_{45}H_{48}O_6$

M = 684.87 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.48-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.40-7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, ArCH₂), 4.04 (t, *J* 6.4, 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.35-1.26 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

m/z (%) 684 (24), 289 (100), 121 (80), 91 (38).

3-[4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl-4'-ol **50**



Synthetisiert nach AV 8.3.6

Ansatz: 4.3 g (6.3 mmol) 4'-Benzyloxy-3-[4-(dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl **49**
1.3 g Pd/C
100 ml Essigester

Ausbeute: 3.3 g (88 %)

Fp.: 133-134 °C

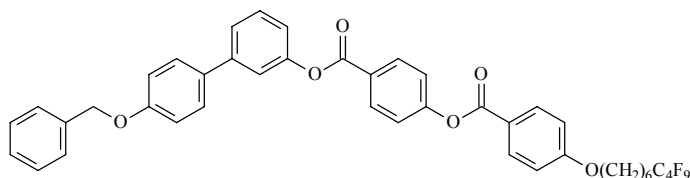
 $C_{38}H_{42}O_6$

M = 594.74 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.47 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.45 (d, *J* 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.8, 3H, Ar-H), 7.15-7.13 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.88 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 4.04 (t, *J* 6.5, 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.40-1.26 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

m/z (%) 594 (5), 306 (10), 289 (52), 186 (25), 121 (100), 91 (12).

4'-Benzyloxy-3-{4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-biphenyl **68**



Synthetisiert nach AV 8.3.5

Ansatz: 0.75 g (2.71 mmol) 4'-Benzyloxybiphenyl-3-ol **48**
1.68 g (3.00 mmol) 4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]-benzoesäure **67**
1.33 g (3.15 mmol) CMC
0.06 g (0.52 mmol) DMAP
70 ml CH₂Cl₂

Ausbeute: 1.95 g (88 %)

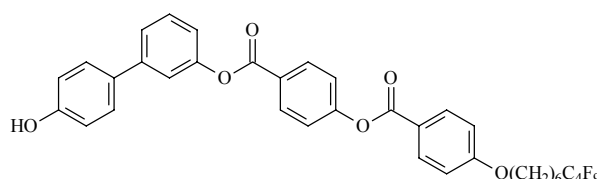
Fp.: 160-162 °C

 $C_{43}H_{35}F_9O_6$

M = 818.73 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.53 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.48-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.40-7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.16-7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, ArCH₂), 4.05 (t, *J* 6.5, 2H, OCH₂), 2.14-2.01 (m, 2H, CF₂CH₂), 1.86-1.81 (m, 2H, CH₂), 1.69-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.47 (m, 4H, CH₂);

m/z (%) 818 (22), 423 (100), 121 (33), 91 (20).

3'-{4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}biphenyl-4-ol 69

Synthetisiert nach AV 8.3.6

Ansatz: 1.70 g (2.1 mmol) 4-Benzyloxy-3'-{4-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}biphenyl **68**

0.25 g Pd/C

100 ml Essigester

Ausbeute: 1.3 g (90 %)

Fp.: 165-168 °C

 $C_{36}H_{29}F_9O_6$

M = 728.60 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.28 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 7.48 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.45 (d, *J* 7.4, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* 8.9, 3H, Ar-H), 7.15 (d, *J* 7.4, 1H, Ar-H), 6.97 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.88 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 4.05 (t, *J* 6.2, 4H, OCH₂), 2.07-2.02 (m, 2H, CH₂), 1.84-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.65-1.63 (m, 2H, CH₂), 1.55-1.45 (m, 4H, CH₂);

m/z (%) 728 (10), 423 (100), 121 (33).

Synthese der Carbonsäuren**1-Dodecyloxy-2-fluorbenzol 29**

Synthetisiert nach AV 8.3.2

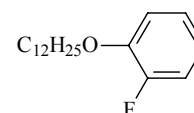
Ansatz: 35.0 g (310 mmol) 2-Fluorphenol

92.8 g (370 mmol) 1-Bromdodecan

47.0 g (340 mmol) Kaliumcarbonat

0.5 g (3.0 mmol) Kaliumiodid

250 ml Aceton



Ausbeute: 64.4 g (74 %)

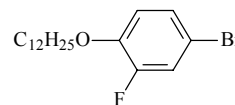
Sdp._{0.008}: 131-133 °C $C_{18}H_{29}FO$

M = 280.42 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.10-6.80 (m, 4H, Ar-H), 4.01 (t, *J* 6.7, 2H, OCH₂), 1.84-1.73 (m, 2H, CH₂), 1.48-1.25 (m, 18H, CH₂), 0.83 (t, *J* 6.7, 3H, CH₃).

4-Brom-2-fluor-1-dodecyloxybenzol **30**

Zu einer unter Rückfluß gerührten Lösung von 1-Dodecyloxy-2-fluorbenzol **29** (44.7 g, 160 mmol) in CHCl_3 (300 ml) wird langsam eine Lösung von Brom (21 ml, 400 mmol) in CHCl_3 (50 ml) getropft und weitere 2 h am Rückfluss gehalten. Anschließend gießt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser (300 ml) und extrahiert die wässrige Phase mit Methylenchlorid (3x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute: 41.2 g (72 %)

Sdp._{0.018}: 158-162 °C

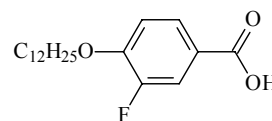
$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BrFO}$

M = 359.32 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): δ = 7.23-7.11 (m, 2H, Ar-H), 6.80 (d, J 8.6, 1H, Ar-H), 3.97 (t, J 6.6, 2H, OCH_2), 1.82-1.75 (m, 2H, CH_2), 1.46-1.25 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, J 6.2, 3H, CH_3).

4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoesäure **31**

Eine Lösung von 4-Brom-2-Fluordodecyloxybenzol **30** (41.2 g, 110 mmol) in abs. THF (400 ml) wird auf -60 °C gekühlt. Unter Rühren wird rasch *n*-Butyllithium (75 ml, 120 mmol) zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend gießt man die Mischung auf frisch zerstoßenes CO_2 und lässt auf Raumtemperatur kommen. Die Lösung wird mit HCl (10%ig) auf pH 2 eingestellt und der entstehende Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.



Ausbeute: 22.1 g (62 %)

Fp.: > 200 °C

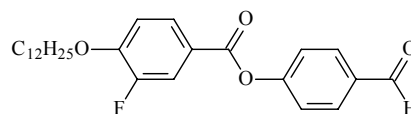
$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{FO}_3$

M = 324.43 g/mol

m/z (%) 323 (5), 280 (10), 204 (13), 155 (16), 120 (23), 112 (100), 97 (18), 71 (21), 57 (49).

4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd **32**

4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoesäure **31** (22.0 g, 67.8 mmol) wird in der Wärme in Thionylchlorid (250 ml) gelöst und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 250 ml CH_2Cl_2 gelöst und 4-Hydroxybenzaldehyd (9.9 g, 81.4 mmol) sowie eine katalytische Menge DMAP zugegeben. Anschließend tropft man Triethylamin (14 ml, 102.0 mmol) zu und rührt 24 h bei 25 °C. Die Reaktionsmischung wird mit HCl



ausgeschüttelt (100 ml, 1M) und mit Wasser (3x 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 18.8 g (69 %)

Fp.: 79-80 °C

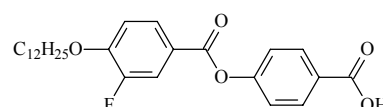
C₂₆H₃₃FO₄

M = 428.54 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 10.01 (s, 1H, CHO), 7.94-7.84 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.5, 2H, Ar-H), 7.02 (dd, *J* 7.9, 8.5, 1H, Ar-H), 4.10 (t, *J* 6.4, 2H, OCH₂), 1.90-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.43-1.25 (m, 18H, CH₂), 0.86 (t, *J* 5.8, 3H, CH₃).

4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzoesäure 33

4-(4-Dodecyloxy-3-fluorbenzoyloxy)benzaldehyd **32** (9.2 g, 22.7 mmol) wird in Essigsäure (300 ml, 98%ig) gelöst. Bei 40 °C wird eine Lösung von Chromtrioxid (4.5g, 45.5 mmol)



in Essigsäure (100 ml, 60%ig) langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wird anschließend bei 40 °C weitergerührt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Ist Aldehyd **33** nicht mehr nachweisbar (ca. 12 h), wird die Reaktionsmischung auf 25 °C abgekühlt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und durch mehrmalige Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 7.8 g (82 %)

cr 142 SmC 214 N 215 is

C₂₆H₃₃FO₅

M = 444.54 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 8.17 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 8.00-7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.02 (dd, *J* 8.2, 8.2, 1H, Ar-H), 4.11 (t, *J* 6.4, 2H, OCH₂), 1.89-1.79 (m, 2H, CH₂), 1.48-1.25 (m, 18H, CH₂), 0.86 (t, *J* 6.4, 3H, CH₃).

Dodecyloxy-2,3-difluorbenzol 35

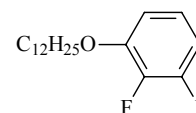
Synthetisiert nach AV 8.3.2

Ansatz: 30.0 g (230 mmol) 2,3-Difluorphenol

74.4 g (275 mmol) 1-Bromdodecan

46.0 g (460 mmol) Kaliumcarbonat

0.5 g (3.0 mmol) Kaliumiodid



150 ml Aceton

Ausbeute: 44.0 g (64 %)

Sdp._{0.03}: 150-155 °C

C₁₈H₂₈F₂O

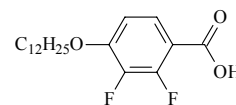
M = 298.41 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 6.97-6.90 (m, 1H, Ar-H), 6.75-6.69 (m, 1H, Ar-H), 4.01 (t, *J* 6.6, 2H, OCH₂), 1.82-1.77 (m, 2H, CH₂), 1.48-1.42 (m, 2H, CH₂), 1.36-1.26 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

m/z (%) 298 (32), 168 (39), 130 (67), 111 (21), 97 (20), 83 (36), 71 (50), 57 (100).

4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoesäure 36

Ansatz: 30.0 g (100.0 mmol) 1-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzol **35**
 65.7 ml (105.0 mmol) n-Butyllithium
 21 ml (100.0 mmol) PMDTA
 500 ml THF



Ausbeute: 26.0 g (76 %)

Fp.: 167 °C

$C_{19}H_{28}F_2O_3$

M = 342.42 g/mol

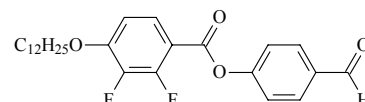
1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.60-7.57 (m, 1H, Ar-H), 7.05-7.01 (m, 1H, Ar-H), 4.11 (t, *J* 6.4, 2H, OCH₂), 3.59 (s, br., 1H, OH), 1.74-1.69 (m, 2H, CH₂), 1.39-1.35 (m, 2H, CH₂), 1.33-1.23 (m, 16H, CH₂), 0.84 (t, *J* 6.4, 3H, CH₃);

m/z (%) 342 (10), 175 (28), 168 (20), 111 (16), 97 (14), 83 (23), 71 (34), 57 (100).

4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzaldehyd 37

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für Verbindung **32**

Ansatz: 14.7 g (42.9 mmol) 4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoesäure **36**
 150 ml Thionylchlorid
 5.8 g (47.2 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd
 9.0 ml (64.4 mmol) Triethylamin
 0.1 g (0.8 mmol) DMAP
 150 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 12.5 g (65 %)

Fp.: 59 °C

$C_{26}H_{32}F_2O_4$

M = 446.53 g/mol

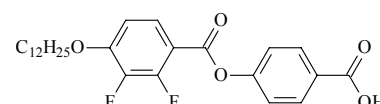
1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 10.01 (s, 1H, CHO), 7.95 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 7.85-7.80 (m, 1H, Ar-H), 7.40 (d, *J* 8.6, 2H, Ar-H), 6.84-6.79 (m, 1H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.6, 2H, OCH₂), 1.87-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.49-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.36-1.25 (m, 16H, CH₂), 0.86 (t, *J* 6.6, 3H, CH₃);

m/z (%) 446 (13), 325 (43), 157 (100).

4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzoesäure 38

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für Verbindung **33**

Ansatz: 12.0 g (26.9 mmol) 4-(4-Dodecyloxy-2,3-difluorbenzoyloxy)benzaldehyd **37**
 5.4 g (54.0 mmol) CrO₃
 300 ml Eisessig
 100 ml Essigsäure 60%ig



Ausbeute: 11.0 g (89 %)

cr 152 SmC 219 N 220 is

$C_{26}H_{32}F_2O_5$

M = 462.53 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.17 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.85-7.80 (m, 1H, Ar-H), 7.34 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.84-6.79 (m, 1H, Ar-H), 4.12 (t, *J* 6.6, 2H, OCH₂), 1.87-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.49-1.45 (m, 2H, CH₂), 1.35-1.24 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t,

J 6.6, 3H, CH₃);

¹⁹F-NMR (CDCl₃; 188 MHz): δ = -132.15 (dd, J 21.0, 8.0), -157.87 (dd, J 19.6, 6.6);

m/z (%) 462 (5), 445 (10), 325 (99), 157 (100).

4-(4-Penten-1-yloxy)benzoesäuremethylester **80**

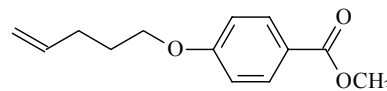
Synthetisiert nach AV 8.3.2

Ansatz: 26.2 g (170.0 mmol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester

30.0 g (204.0 mmol) 5-Brom-1-penten

47.0 g (340.0 mmol) Kaliumcarbonat

150 ml Aceton



Ausbeute: 34.0 g (90 %)

Sdp._{0.013}: 117-120 °C

C₁₃H₁₆O₃

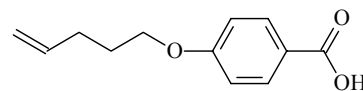
M = 220.26 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7.95 (d, J 9.0, 2H, Ar-H), 6.88 (d, J 9.0, 2H, Ar-H), 5.86-5.77 (m, 1H, CH=CH₂), 5.04 (dd, J 17.2, 1.6, 1H, CH=CH₂), 4.99 (dd, J 10.2, 1.2, 1H, CH=CH₂), 3.99 (t, J 6.4, 2H, OCH₂), 3.85 (s, 3H, COCH₃), 2.24-2.19 (m, 2H, CH₂), 1.90-1.84 (m, 2H, CH₂);

m/z (%) 220 (50), 184 (13), 152 (62), 121 (100), 69 (30).

4-(4-Penten-1-yloxy)benzoesäure **81**

Eine Lösung von 4-(4-Penten-1-yloxy)benzoesäuremethylester **80** (34.0 g, 150 mmol) in Ethanol (100 ml) wird mit Natronlauge (50 ml, 5N) versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gerührt. In der Wärme fügt man HCl (10 %) bis pH 1 zu, kühlt auf ca. 10 °C und trennt den Feststoff ab. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert



Ausbeute: 28.5 g (89 %)

cr 146 N 152 is

C₁₂H₁₄O₃

M = 206.24 g/mol

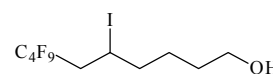
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.04 (d, J 9.1, 2H, Ar-H), 6.91 (d, J 9.1, 2H, Ar-H), 5.87-5.78 (m, 1H, CH=CH₂), 5.06 (d, J 17.7, 1H, CH=CH₂), 5.00 (d, J 10.2, 1H, CH=CH₂), 4.03 (t, J 6.4, 2H, OCH₂), 2.26-2.23 (m, 2H, CH₂), 1.93-1.87 (m, 2H, CH₂);

m/z (%) 206 (60), 138 (92), 121 (66), 69 (100).

Synthese der Benzoesäure mit Perfluoralkylsegmenten

7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluor-5-ioddecan-1-ol **82**

Eine Mischung bestehend aus 1-Iodperfluorbutan (81 g, 235.0 mmol), 5-Hexen-1-ol (21.4 g, 214.0 mmol) und 150 ml absolutem Hexan wird sorgfältig entgast (Ultraschall, 15 min).



Anschließend kühlt man auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab, evakuiert das System, belüftet mit Argon und lässt auf Raumtemperatur kommen. Dieses Vorgehen wird 3 mal wiederholt. Man gibt $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10.0 g, 8.7 mmol) zu und rührt 2 Tage bei Raumtemperatur. Der Katalysator wird über Kieselgel abgetrennt und das erhaltene Rohprodukt ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 96 g (100 %)

braune Flüssigkeit

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{IO}$

$M = 446.09\text{ g/mol}$

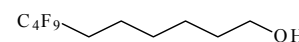
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): $\delta = 4.37$ (m, 2H, CHICF_2), 3.63 (t, J 6.2, 2H, OCH_2), 3.05-2.60 (m, 2H, CH_2), 1.87-1.43 (m, 6H, CH_2);

m/z (%) 319 (19), 301 (100), 281 (20), 273 (25).

7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecen-1-ol **83**

7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluor-5-ioddecan-1-ol **82**

(90.0 g, 201.7 mmol), gelöst in absolutem Diethylether (190 ml)



wird langsam zu einer Suspension von Lithium-

aluminiumhydrid (6.4 g, 169.3 mmol) in absolutem Ether (280 ml) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser (100 ml) hydrolysiert und der Niederschlag durch Zugabe von Schwefelsäure (50%ig) aufgelöst. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert (3x 150 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10%ig) ausgeschüttelt, bis keine Trübung mehr auftritt. Nach dem Waschen mit NaCl -Lösung wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 55.3 g (86 %)

$\text{Sdp}_{0.04}$: $57\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}$

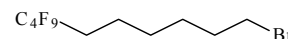
$M = 320.19\text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): $\delta = 3.63$ (t, J 6.3, 2H, CH_2OH), 2.17-1.90 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.60-1.53 (m, 4H, CH_2), 1.46-1.36 (m, 4H, CH_2);

m/z (%) 320 (15), 274 (16), 69 (31), 55 (100), 31 (65).

1-Brom-7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecan 84

Eine Mischung von 7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecan-1-ol **83** (46.8 g, 146.0 mmol), H₂SO₄ (14.4 ml, 98%ig), wässriger HBr-Lösung (67 ml; 48%ig) und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (2.4 g, 7.1 mmol) wird ca. 60 h bei 100-110 °C gerührt. Die Mischung wird mit Ether (3x 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3x 100 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.



Ausbeute: 54.8 g (98 %)

Sdp._{0.03}: 35-37 °C

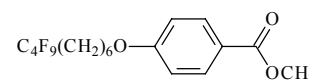
C₁₀H₁₂BrF₉

M = 383.09 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 3.39 (t, *J* 7.0, 2H, CH₂CF₂), 2.18-1.89 (m, 4H, CH₂), 1.65-1.35 (m, 4H, CH₂).

4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzoesäuremethylester 85

Eine Suspension aus Kaliumcarbonat (50.0 g, 430.0 mmol) und 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (17.5 g, 115.0 mmol) in absolutem DMF (600 ml) wird unter einer Inertgasatmosphäre bei 65 °C gerührt. Bei dieser Temperatur wird 1-Brom-7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy **84** (54.8 g, 143.0 mmol) zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch geprüft. Sobald kein 4-Hydroxybenzoesäuremethylester mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Eiswasser (1 l) gegossen. Das Gemisch wird mit halbkonzentrierter HCl auf pH 2 eingestellt. Die wässrige Phase wird mit Ether (3x 200 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen je 1 mal mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Feststoff aus Methanol umkristallisiert.



Ausbeute: 51.0 g (97 %)

Fp.: 37-39 °C

C₁₈H₁₉F₉O₃

M = 454.33 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 7.96 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 6.87 (d, *J* 8.9, 2H, Ar-H), 3.99 (t, *J* 6.3, 2H, OCH₂), 3.87 (s, 3H, CH₃), 2.18-1.42 (m, 10H, CH₂).

4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzoesäure 86

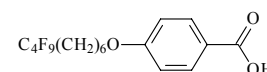
Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für **81**

Ansatz: 51.0 g (111.5 mmol) 4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzoesäuremethylester **87**

500 ml Ethanol

200 ml Natronlauge (5N)

Ausbeute: 43.6 g (89 %)



cr 150 SmC 169 is

$C_{17}H_{17}F_9O_3$

M = 440.31 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.04 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 6.91 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 4.02 (t, *J* 6.3, 2H, OCH₂), 2.13-2.00 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.85-1.79 (m, 2H, CH₂), 1.68-1.60 (m, 2H, CH₂), 1.55-1.44 (m, 4H, CH₂);

m/z (%) 440 (85), 151 (12), 138 (100), 121 (63).

4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzyloxy]benzaldehyd **87**

Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 32

Ansatz: 18.0 g (41.0 mmol) 4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F- Nonafluordecyl-1-oxy)benzoesäure **86**

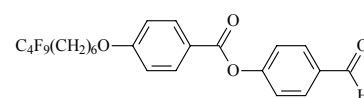
150 ml Thionylchlorid

5.8 g (48.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd

8.0 ml (60.0 mmol) Triethylamin

0.1 g (0.8 mmol) DMAP

150 ml CH₂Cl₂



Ausbeute: 14.0 g (64 %)

Fp.: 67 °C

 $C_{24}H_{21}F_9O_4$

M = 544.41 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 10.00 (s, 1H, CHO), 8.25 (d, *J* 9.2, 2H, Ar-H), 7.95 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* 8.4, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 4.05 (t, *J* 6.3, 2H, OCH₂), 2.20-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87-1.72 (m, 2H, CH₂), 1.64-1.24 (m, 6H, CH₂);

m/z (%) 423 (81), 121 (100).

4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzyloxy]benzoesäure **88**

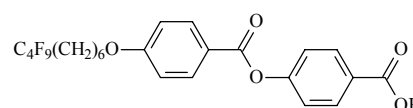
Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift für 33

Ansatz: 14.4 g (25.7 mmol) 4-[4-(7F,7F,8F,8F,9F,9F,10F,10F,10F-Nonafluordecyl-1-oxy)benzyloxy]benzaldehyd **87**

5.1 g (51.4 mmol) Chromtrioxid

100 ml Essigsäure (60%ig)

350 ml Eisessig



Ausbeute: 12.6 g (88 %)

cr 158 SmC 250 is

 $C_{24}H_{21}F_9O_5$

M = 560.41 g/mol

1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 8.16 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 7.32 (d, *J* 8.8, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* 9.0, 2H, Ar-H), 4.05 (t, *J* 6.3, 2H, OCH₂), 2.14-2.00 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.88-1.81 (m, 2H, CH₂), 1.69-1.61 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.47 (m, 4H, CH₂);

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Gert Dantlgraber
Geburtsdatum: geboren 24. April 1972
Geburtsort: Bad Homburg
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung:

10/1979-08/1983 Grundschule Lohr
10/1983-05/1992 Gymnasium Lohr
Abitur

Studium:

10/1992-04/1996 Studium der Chemie, Uni Würzburg
04/1996 Vordiplom
10/1995-09/1996 Studium der VWL, Uni Würzburg
10/1996-10/1999 Studium der Chemie, Uni Halle
09/1999 Diplom
Thema „Synthese und Untersuchung neuer bananen-
förmiger Pyridinderivate und davon abgeleiteter
Metallomesogene“
seit 10/1999 Promotion an der Martin-Luther Universität Halle-
Wittenberg, Institut für Organische Chemie,
Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske

Praktika:

08/1997-10/1997 Praktikum an der Universität Lausanne in der Gruppe
von Prof. Dr. M. Schlosser

Halle, Oktober 2002

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt

Halle, Oktober 2002

Gert Dantlgraber