

# **Komplexe Mesophasenstrukturen polyphiler Blockmoleküle**

**Dissertation**

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

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Marko Prehm  
geb. am 13.08.1976 in Halle

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. R. Zentel

Halle (Saale), den 21.12.2006

**urn:nbn:de:gbv:3-000011679**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011679>]

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Der flüssigkristalline Zustand .....	1
1.2	Mesophasenstrukturen anisometrischer Moleküle.....	2
1.3	Mesophasenstrukturen amphiphiler Moleküle.....	4
1.3.1	Lyotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle.....	4
1.3.2	Thermotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle .....	6
1.3.3	Mesophasenstrukturen amphiphiler Polymere – Blockcopolymerer....	8
1.4	Kombination von Mikroseggregation und Anisometrie .....	10
1.5	Zielstellung .....	12
<b>2</b>	<b>Synthese</b>	<b>14</b>
2.1	Synthese der lateralen Substituenten .....	15
2.1.1	Synthese der semiperfluorierten $\omega$ -Bromalkane <b>2.X</b> .....	15
2.1.2	Synthese der verzweigten Bromalkane <b>6.X</b> .....	15
2.1.3	Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten $\omega$ -Bromalkane <b>10.X</b> .....	16
2.1.4	Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane <b>14.X</b> und <b>20</b> .....	16
2.1.5	Synthese der chiralen Substituenten <b>23</b> , <b>25</b> und <b>26</b> .....	18
2.2	Synthese der kalamitischen Strukturelemente .....	19
2.2.1	Synthese der Biphenylolderivate <b>36.X</b> .....	19
2.2.2	Synthese von 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)- 1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol <b>38</b> .....	22
2.2.3	Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan- 4-ylmethoxy)phenol] <b>44</b> .....	22
2.3	Synthese der Zielverbindungen .....	23
2.3.1	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Biphenyllderivate .....	23
2.3.2	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Terphenyllderivate.....	26
2.3.3	Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Tolanderivate....	27
<b>3</b>	<b>Flüssigkristalline Eigenschaften und Phasenstrukturen</b>	<b>28</b>
3.1	Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten.....	28
3.2	Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten.....	36

---

3.2.1	Lamellare Phasen der Verbindungen <b>Bn/m</b> .....	39
3.2.2	Kolumnare Phasen der Verbindungen <b>Bn/m</b> .....	47
3.3	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten.....	53
3.3.1	Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten .....	53
3.3.2	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen bzw. einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm.....	57
3.3.3	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen.....	62
3.4	Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten .....	73
3.5	Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten.....	78
3.6	Variationen am kalamitischen Strukturelement bolaamphiphiler Moleküle ....	87
3.6.1	Positionsänderung des lateralen Substituenten .....	87
3.6.2	Einfluss von lateralen Methylgruppen .....	89
3.7	Verlängerung des kalamitischen Segmentes – bolaamphiphile Terpenyl- und Tolanderivate .....	91
3.7.1	Bolaamphiphile Terpenylderivate .....	91
3.7.2	Bolaamphiphile Tolanderivate .....	96
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>100</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>107</b>
5.1	Allgemeine Bemerkungen .....	107
5.2	Chemikalien .....	108
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	109
5.3.1	Suzuki-Kupplung .....	109
5.3.2	Einführung der Benzylschutzgruppe.....	109
5.3.3	Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe .....	110
5.3.4	Bromierung substiuierter Phenole.....	110
5.3.5	Iodierung substiuierter Phenole.....	110
5.3.6	Dihydroxylierung von Alkenen nach VANRHEENEN .....	111
5.3.7	WILLIAMSON-Ethersynthese .....	111
5.3.8	Einführung der Isopropylidenschutzgruppe .....	111
5.3.9	Saure Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe .....	111
5.3.10	Alkylierung von $\beta$ -Dicarbonsäureestern .....	112
5.3.11	Decarbalkoxylierung substituierter $\beta$ -Dicarbonsäureester .....	112

5.3.12	Reduktion aliphatischer Carbonsäureester .....	113
5.3.13	Radikaladdition perfluorierter Iodalkane an Alkene und anschließende Reduktion.....	113
5.3.14	Bromierung aliphatischer Alkohole .....	114
5.3.15	Tosylierung aliphatischer Alkohole .....	114
5.3.16	<i>O</i> -Alkylierung von 2-Hydroxypropansäureestern.....	114
5.3.17	Hydrosylierung.....	114
5.4	Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen .....	115
5.4.1	Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten <b>A/n</b> .....	115
5.4.2	Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten <b>Bn/m</b> .....	118
5.4.3	Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten <b>Cn/m</b> .....	122
5.4.4	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen <b>D/n</b> .....	123
5.4.5	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm <b>En/m</b> .....	125
5.4.6	Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen <b>Fn/m</b> .....	131
5.4.7	Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten <b>Gn/m</b> und <b>GSi/F</b> .....	134
5.4.8	Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten <b>(S)-Lact*</b> , <b>rac-Lact</b> , <b>Chol-1*</b> , <b>Chol-2*</b> und <b>Menth*</b> .....	138
5.4.9	In 2-Position substituierte Biphenylderivate <b>B6/10-2</b> , <b>E9/6-2</b> und <b>(S)-Lact*-2</b> .....	142
5.4.10	Biphenylderivate mit zusätzlichen Methylgruppen in 3'- bzw. 2'- Position <b>B11/8-3'Me</b> , <b>B11/8-2'Me</b> , <b>E7/4-3'Me</b> , <b>E7/4-2'Me</b> , <b>F11/6-3'Me</b> und <b>F11/6-2'Me</b> .....	144
5.4.11	Bolaamphiphile Terphenylderivate <b>Hn/m</b> und <b>In/m</b> .....	149
5.4.12	Bolaamphiphile Tolanderivate <b>J</b> .....	154

## Literaturverzeichnis

157

## Anhang

## Abkürzungen und Symbole

$\delta$	chemische Verschiebung
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\chi$	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
$a, b, \gamma$	Gitterparameter
abs.	absolut
a. u.	willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung
Äqu.	Äquivalent
Ar	Aryl-
ber.	berechnet
Bn	Benzyl-
Bu	Butyl-
Bz	Benzoyl-
Col	kolumnare Mesophase
Col <sub>h</sub>	hexagonal kolumnare Phase
Col <sub>ob</sub>	schiefwinklig kolumnare Phase
Col <sub>r</sub>	rechtwinklig kolumnare Phase
Cr	kristallin
Cub	kubische Phase
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
$d$	Schichtdicke
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EE	Essigsäureethylester
Et	Ethyl-
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fp.	Schmelzpunkt
$f_R$	relativer Raumbedarf
gef.	gefunden
$h, k, l$	MILLERSche Indizes
Iso	isotrope Phase
$J$	Kopplungskonstante
Kp.	Siedepunkt
$L$	Moleküllänge

---

Lam	lamellare Phase
Lam <sub>Iso</sub>	lamellar isotrope Phase
Lam <sub>N</sub>	lamellar nematische Phase
Lam <sub>Sm</sub>	lamellar smektische Phase
m	Multipllett
M	Mesophase unbekannter Struktur
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
N	nematische Phase
NMMNO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
PE	Petrolether
Ph	Phenyl-
PPTS	Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat
q	Quartett
quint	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sm	smektische Phase
SmA	smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
t	Tripllett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Seit der erstmaligen Beschreibung des flüssigkristallinen Zustandes im Jahre 1888 durch REINITZER und LEHMANN ist diese spezielle Aggregationsform der Materie Gegenstand wissenschaftlicher Forschung.<sup>[1]</sup> Dieses Interesse ist darin begründet, dass der flüssigkristalline Zustand typische Eigenschaften der klassischen Aggregatzustände kristallin und flüssig kombiniert.<sup>[2]</sup>

Der kristalline Zustand ist durch eine dreidimensional-periodische Anordnung der den Kristall aufbauenden Bausteine auf festen Gitterplätzen gekennzeichnet. Abgesehen von Schwingungen um die Gleichgewichtslage weisen die Bausteine praktisch keine Beweglichkeit innerhalb des Kristalls auf. Da auch die freie Rotation eingeschränkt ist, liegt hier eine Positions- und Orientierungsfernordnung vor. Folge dieser regelmäßigen Anordnung ist die Richtungsabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften, welche als Anisotropie bezeichnet wird.

Führt man dem kristallinen Festkörper Energie zu, erhöht sich die Beweglichkeit der Teilchen und führt schließlich beim Phasenübergang in den isotrop-flüssigen Zustand zum Verlust der Gitterstruktur. In der resultierenden Flüssigkeit besitzen die Teilchen aufgrund der großen Beweglichkeit keinerlei Fernordnung. Es existieren auch keine ausgezeichneten Richtungen mehr, wodurch die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten in alle Raumrichtungen gleich sind.

Einige Verbindungen gehen beim Phasenübergang vom hoch geordneten kristallinen Festkörper nicht direkt zur isotropen Flüssigkeit über, sondern durchlaufen einen weiteren Aggregatzustand, den flüssig-kristallinen Zustand. Da sich dieser zwischen dem festen und flüssigen Zustand befindet, werden die dabei ausgebildeten Phasen als *Mesophasen* bezeichnet (von griechisch: *μεσος* - zwischen, mitten). In diesen Phasen besitzen die Moleküle, abhängig von der Art der ausgebildeten Mesophase, einen gewissen Grad an Orientierungs- und Positionsfernordnung, sind aber gleichzeitig beweglich. Die damit verbundene Anisotropie physikalischer Eigenschaften, bei gleichzeitiger vorhandener Fluidität, macht flüssigkristalline Materialien einzigartig in ihrer Fähigkeit auf äußere Stimuli zu reagieren und so z.B. durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Struktur und die Eigenschaften der Mesophasen zu beeinflussen.

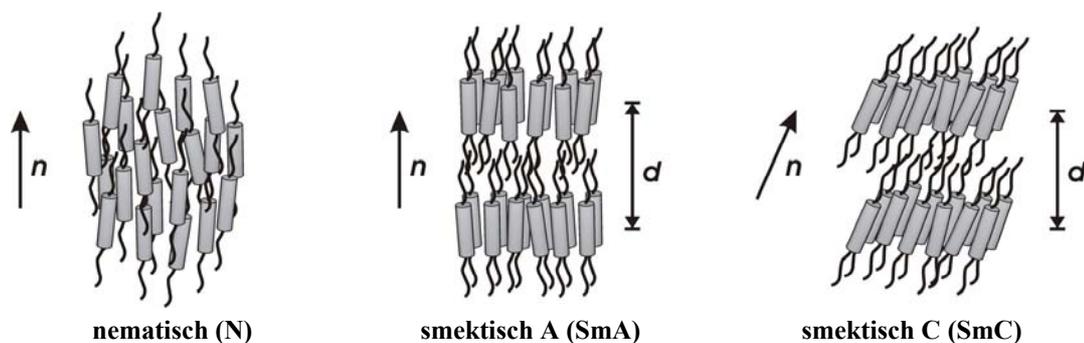
Aufgrund der unterschiedlichen Art ihrer Bildung können zwei Klassen von Mesophasen unterschieden werden: Ist deren Ausbildung lediglich von der Temperatur abhängig, spricht man von thermotropen Mesophasen; wird eine Mesophase durch das Auflösen eines amphiphilen Moleküls in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten, verwendet man den Begriff lyotrope Mesophase. Letztere sind dabei sowohl von der Konzentration des gelösten Amphiphils als auch von der Temperatur abhängig. Trotz der heute bekannten großen Vielfalt möglicher Strukturen der zur Ausbildung von Mesophasen

befähigten Moleküle, lassen sich diese auf zwei klassische Konzepte zurückführen: die anisometrische Gestalt und den amphiphile Charakter mesomorpher Materialien.

## 1.2 Mesophasenstrukturen anisometrischer Moleküle

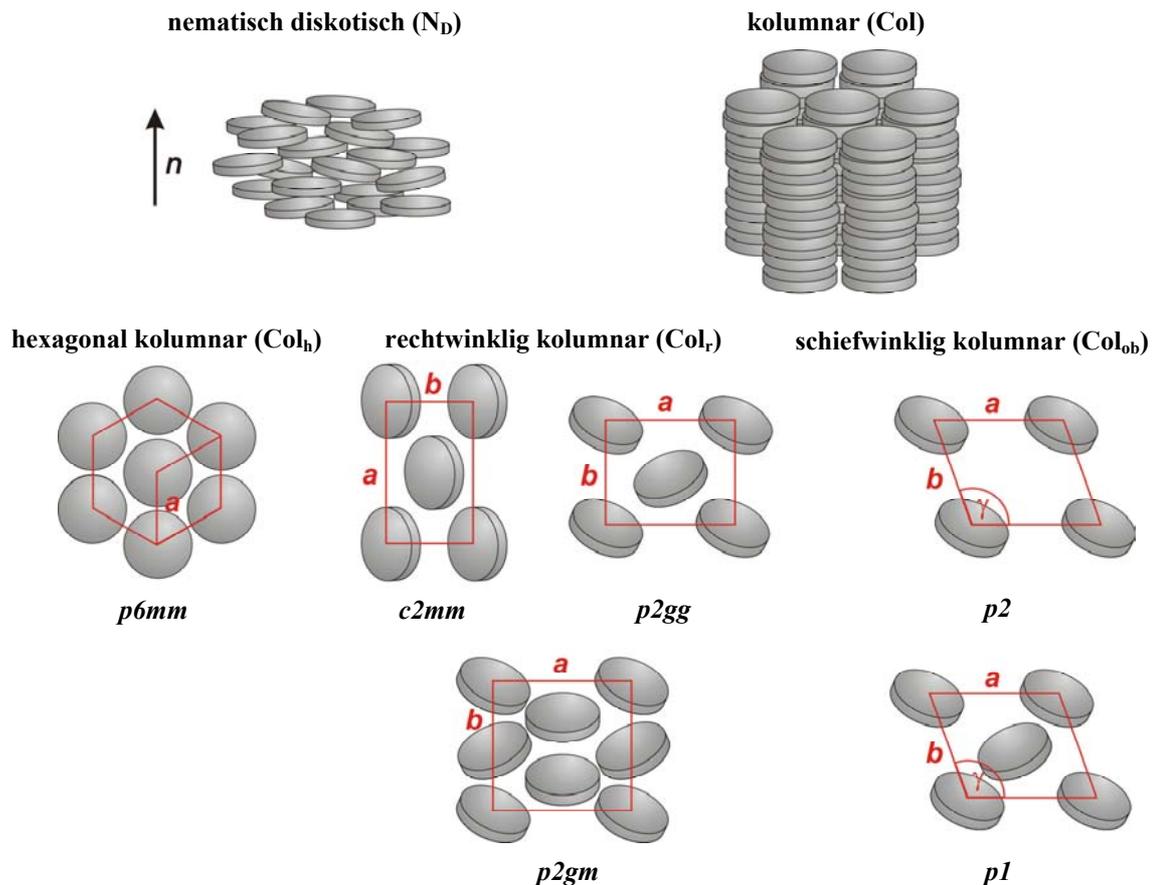
Als anisometrisch bezeichnet man Moleküle mit rigiden Strukturelementen, die eine definierte geometrische Struktur besitzen, und deren molekulare Ausdehnung in die verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich ist. Folge dieser anisometrischen Molekülgestalt sind anisotrope Dispersionswechselwirkungen und sterische Abstoßungskräfte, die als wesentliche Triebkräfte für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen derartiger Moleküle betrachtet werden können. Es besteht daher ein enger Zusammenhang zwischen der Form der Mesogene und der Struktur der ausgebildeten Mesophasen.<sup>[3]</sup> Anisometrische Mesogene bilden zumeist thermotrope Mesophasen aus. Als Beispiele sollen die Mesophasenstrukturen calamitischer Mesogene, mit stäbchenförmiger Gestalt und diskotischer Mesogene, bestehend aus scheibenförmigen Molekülen vorgestellt werden. Daneben wurden vor allem in jüngster Zeit eine Vielzahl von Mesogenen mit weiteren unkonventionellen Formen, z. B.: bananenförmige, pyramidale, ringförmige Mesogene synthetisiert.<sup>[4]</sup>

Die zuerst untersuchte und bis heute wichtigste Klasse anisometrischer Moleküle stellen die calamitischen Mesogene dar. Sie bilden bevorzugt nematische und smektische Mesophasen aus (Abb. 1.1). In nematischen Phasen (N) besitzen die Moleküle keinerlei Positionsfernordnung, lediglich eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen ist vorhanden, beschrieben durch den Direktor  $n$ . In den smektischen Phasen calamitischer Mesogene besitzen die Moleküle zusätzlich zur Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen (Orientierungsfernordnung) einen gewissen Grad an Positionsfernordnung in einer oder zwei Dimensionen und ordnen sich parallel zueinander in Schichten an. Die Moleküllängsachse kann dabei senkrecht zur Schichtebene (SmA) oder geneigt zu dieser (SmC) ausgerichtet sein. Innerhalb der Schichten weisen die Moleküle sowohl in der SmA- als auch in der SmC-Phase keinerlei Positionsfernordnung auf. Es existieren jedoch eine Reihe weiterer smektischer Phasen mit abgestufter Positionsordnung innerhalb der Schichten, diese treten für gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur auf (SmB, SmF, SmI).



**Abb. 1.1:** Mesophasenstrukturen calamitischer Moleküle ( $n$  Direktor;  $d$  Schichtabstand).

Die Fähigkeit scheibenförmiger (diskotischer) Moleküle, flüssigkristalline Phasen auszubilden, wurde schon 1923 von VORLÄNDER diskutiert<sup>[5]</sup> aber erst 1977 von CHANDRASEKHAR nachgewiesen.<sup>[6]</sup> Die einfachste Phase, die diese Moleküle ausbilden, ist die diskotisch nematische Phase ( $N_D$ ), welche der nematischen Phase calamitischer Mesogene ähnelt. In dieser Phase nehmen die scheibenförmigen Moleküle wiederum eine bevorzugte Orientierung parallel zueinander an, wobei die Scheibennormalen in Richtung des Direktors orientiert sind (Abb. 1.2). Weitaus öfter bilden diskotische Mesogene aber kolumnare Phasen aus. Dabei ordnen sich die Moleküle durch Stapelung säulenförmig an. Entlang der Säulen können die Moleküle ungeordnet oder mit mehr oder weniger ausgeprägter Ordnung vorliegen. Weiterhin können die Scheibenebenen senkrecht oder geneigt zur Säulenachse orientiert sein.<sup>[7]</sup> Die Packung der Säulen in zweidimensionalen Gittern (hexagonal  $Col_h$ , rechtwinklig  $Col_r$  oder schiefwinklig  $Col_{ob}$ ) führt zu kolumnaren Phasen mit unterschiedlichen Symmetrien, welche durch Ebenengruppen beschrieben werden können. Daneben sind kolumnare Mesophasen auch von Mesogenen bekannt, welche keine ausgesprochen scheibenförmige Gestalt besitzen bzw. diese erst durch supramolekulare Aggregation zustande kommt.<sup>[8]</sup>



**Abb. 1.2:** Mesophasenstrukturen diskotischer Moleküle mit den Ebenengruppen der verschiedenen kolumnaren Phasen.

### 1.3 Mesophasenstrukturen amphiphiler Moleküle

Die Segregation inkompatibler Molekülteile ist die wesentliche Triebkraft für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen amphiphiler Moleküle.<sup>[9]</sup> Als amphiphil sind dabei Strukturen zu verstehen, die aus inkompatiblen separationsfähigen Blöcken aufgebaut sind. Dabei kann es sich wie bei klassischen Amphiphilen um ein hydrophobes und ein hydrophiles Molekülsegment, welche kovalent miteinander verbunden sind, handeln, aber auch um die Kombination polar/unpolar, flexibel/starr oder aliphatisch/perfluoriert. Derartige Moleküle können thermotrope oder lyotrope Mesophasen ausbilden; Verbindungen die zu beidem befähigt sind, bezeichnet man als amphotrope Mesogene.<sup>[10]</sup>

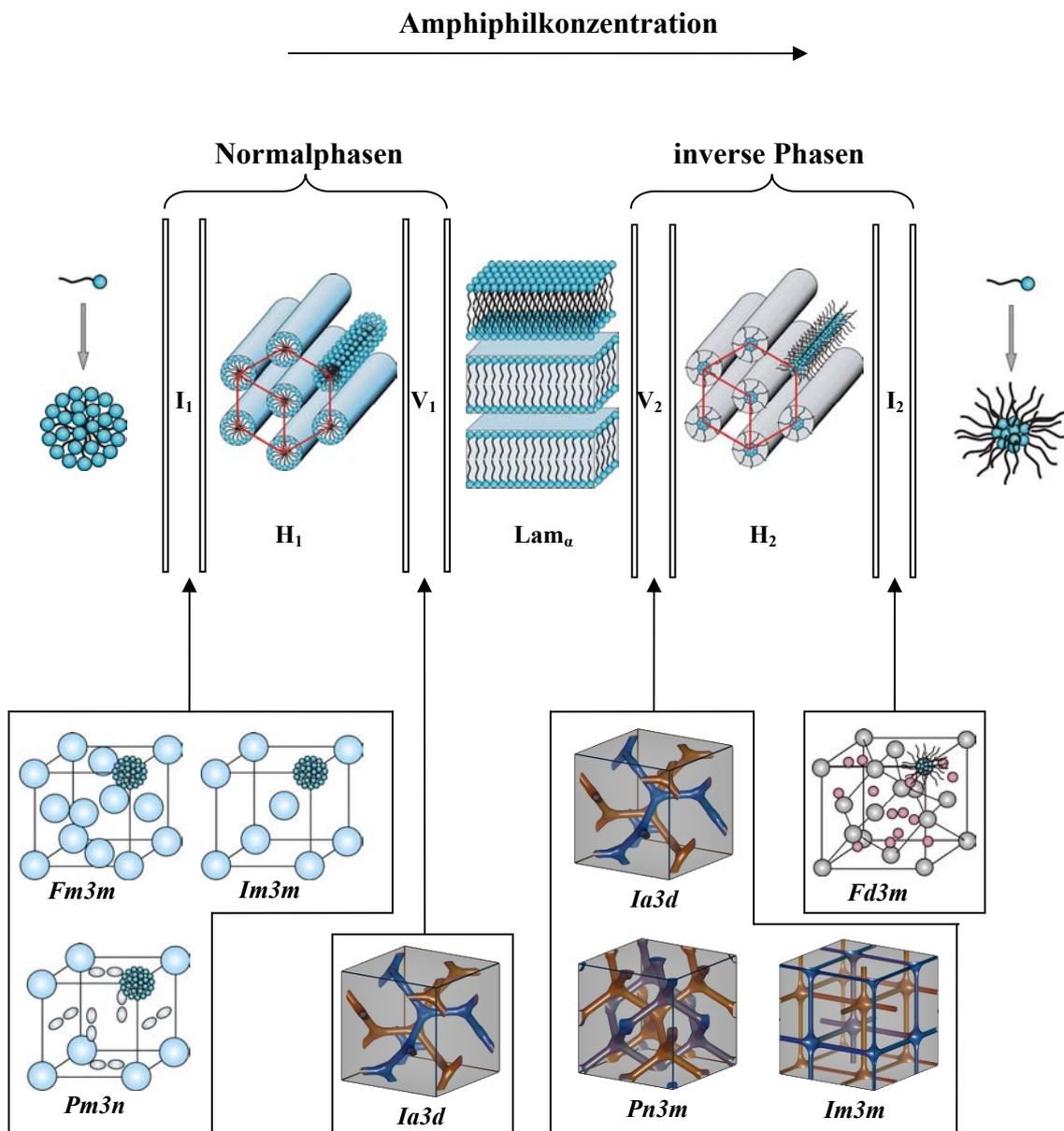
Unabhängig davon, ob es sich um lyotrope oder thermotrope Systeme handelt, ist die Ausbildung flüssigkristalliner Phasenstrukturen bei amphiphilen Molekülen wie folgt zu verstehen: Die unterschiedlichen Molekülsegmente sind bestrebt sich voneinander zu separieren, aufgrund deren kovalenten Verknüpfung miteinander ist eine makroskopische Entmischung aber nicht möglich und es kommt stattdessen zur Ausbildung getrennter Mikrodomänen in denen die betreffenden Segmente angereichert sind. Die Art der ausgebildeten Mesophase ist dabei in hohem Maße von der Grenzflächenkrümmung der separierten Bereiche abhängig, welche wiederum durch die relative Größe und Geometrie der unverträglichen Segmente bestimmt wird.

#### 1.3.1 Lyotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle

In lyotropen Systemen wird eine Variation der Größe der unverträglichen Molekülteile durch spezifische Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle mit einem Segment des amphiphilen Moleküls erreicht, wodurch der Mesophasentyp hier von der Struktur des Amphiphils, der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und der Amphiphilkonzentration abhängig ist. Die am besten untersuchten amphiphilen Moleküle, welche lyotrope Mesophasen ausbilden, bestehen aus einem hydrophilen und hydrophoben Molekülteil (z. B.: Tenside, Lipide). In protischen Lösungsmitteln (z. B.: Wasser) aggregieren derartige Verbindungen oberhalb einer für das binäre System charakteristischen Konzentration in Mizellen, welche sphärische, zylindrische oder scheibenförmige Gestalt haben können. Bei steigender Amphiphilkonzentration führen sterische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Mizellen zur Ausbildung regelmäßiger Überstrukturen derselben und damit zu lyotrop flüssigkristallinen Phasen.

Die Haupttypen lyotroper Mesophasen sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Es können lamellare ( $L_a$ ), hexagonal kolumnare ( $H_1$ ,  $H_2$ ) und kubische Phasen ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ) beobachtet werden.<sup>[11]</sup> Der Index 1 oder 2 gibt dabei an, ob die Grenzflächenkrümmung positiv (Index 1) oder negativ ist (Index 2), wobei per Definition als positiv eine Krümmung zum hydrophoben Molekülteil betrachtet wird. Bei der lamellaren Phase ( $L_a$ ) ist keine Krümmung der Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Molekülteilen vorhanden. Es handelt es sich um eine Doppelschichtstruktur der amphiphilen Moleküle, welche durch eine Schicht der Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt sind. Durch

Lösungsmittelzugabe wird der Platzbedarf des hydrophilen Molekülteils erhöht, was zu einer positiven Krümmung der hydrophob-hydrophil-Grenzfläche führt. Es bilden sich zylindrische Mizellen, die sich in einer hexagonalen Überstruktur zur  $H_1$ -Phase anordnen. Bei weiterer Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration werden schließlich geschlossene Mizellstrukturen gebildet, die sich in dreidimensionalen kubischen Gittern organisieren ( $I_1$ ). Am häufigsten zu beobachten ist die innenzentrierte kubische Anordnung identischer Mizellen in der Raumgruppe  $Im3m$ . Ebenfalls gefunden wurden die Anordnungen in flächenzentrierten (Raumgruppe:  $Fm3m$ ) und primitiven Gittern (Raumgruppe:  $Pm3n$ ), wobei für letztere ein komplizierteres Strukturmodell mit zwei verschiedenen Mizelltypen in der Elementarzelle diskutiert wird.<sup>[12]</sup>



**Abb. 1.3:** Strukturen lyotroper Mesophasen und deren Auftreten innerhalb des Phasendiagramms.

Wird die Amphiphilkonzentration ausgehend von der  $L_\alpha$ -Phase erhöht, erhält man die entsprechenden inversen Varianten der hexagonalen ( $H_2$ ) und kubischen Phase ( $I_2$ ). Die einzige bislang bekannte kubische Anordnung inverser Mizellen in lyotropen Systemen ist jene mit der Raumgruppe  $Fd3m$ . Die Struktur der Phase ist kompliziert und wird mit einer Anordnung großer Mizellen in einer Diamantgitterstruktur beschrieben, deren tetraedrischen Lücken vollständig von Clustern kleinerer Mizellen besetzt sind.<sup>[13]</sup>

Ein weiterer Typ kubischer Mesophasen ( $V_1$ ,  $V_2$ ) findet sich in den Gebieten zwischen den lamellaren und hexagonal kolumnaren Mesophasen. Diese bikontinuierlichen kubischen Phasen sind aus zwei sich gegenseitig durchdringenden, aber nicht miteinander verbundenen Netzwerken verzweigter Säulen aufgebaut. Dabei wird ein Segment des amphiphilen Moleküls von einem Kontinuum des jeweils anderen umgeben. Verschiedene bikontinuierliche Strukturen mit den kubischen Raumgruppen  $Ia3d$ ,  $Im3m$  und  $Pn3m$  konnten nachgewiesen werden.<sup>[14]</sup>

Neben den bikontinuierlichen kubischen Phasen können in lyotropen Systemen eine Reihe weiterer komplexer Mesophasenstrukturen zwischen der lamellaren und hexagonal kolumnaren Organisation auftreten.<sup>[10c, 11b]</sup> Darunter befinden sich onduierte Schichtstrukturen,<sup>[15]</sup> *mesh*-Phasen (Schichtstrukturen mit geordneten oder ungeordneten penetrierenden Bereichen einer seggregierten Komponente)<sup>[16]</sup> und *ribbon*-Phasen (rechtwinklig kolumnare Phasen)<sup>[17]</sup>.

### 1.3.2 Thermotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle

Die in lyotropen Systemen beobachtete Phasensequenz ist nicht auf Amphiphil/Lösungsmittel-Systeme beschränkt, sondern lässt sich generell auch auf thermotrope Mesophasen binärer Amphiphile, welche keine anisometrischen Einheiten beinhalten, übertragen. Zu den am besten untersuchten flexiblen Amphiphilen, die thermotrope Mesophasen, ausbilden zählen Zuckerderivate<sup>[18]</sup>, andere Polyhydroxyamphiphile<sup>[19]</sup> und Pentaerythritverbindungen<sup>[20]</sup>. Einige Beispiele sind in den Abbildungen 1.4 und 1.5 dargestellt. Die Mesophasenmorphologie wird auch bei derartigen Verbindungen durch die Größe der inkompatiblen Bereiche gesteuert und kann durch die gezielte Variation der Anzahl der Hydroxygruppen bzw. der Anzahl der unpolaren Ketten variiert werden. Wie an den Beispielen ersichtlich ist, setzt die Ausbildung von mesomorphen Eigenschaften niedermolekularer Amphiphile häufig zusätzliche attraktive Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen, bzw. einen hohen intramolekularen Polaritätskontrast der einzelnen Molekülsegmente voraus.<sup>[9e]</sup> Daher werden die Mesophasenstabilitäten durch die Verwendung von Perfluor-, Carbosilan- oder Oligosiloxanfragmenten zumeist deutlich gegenüber den entsprechenden Verbindungen mit Kohlenwasserstoffketten erhöht.

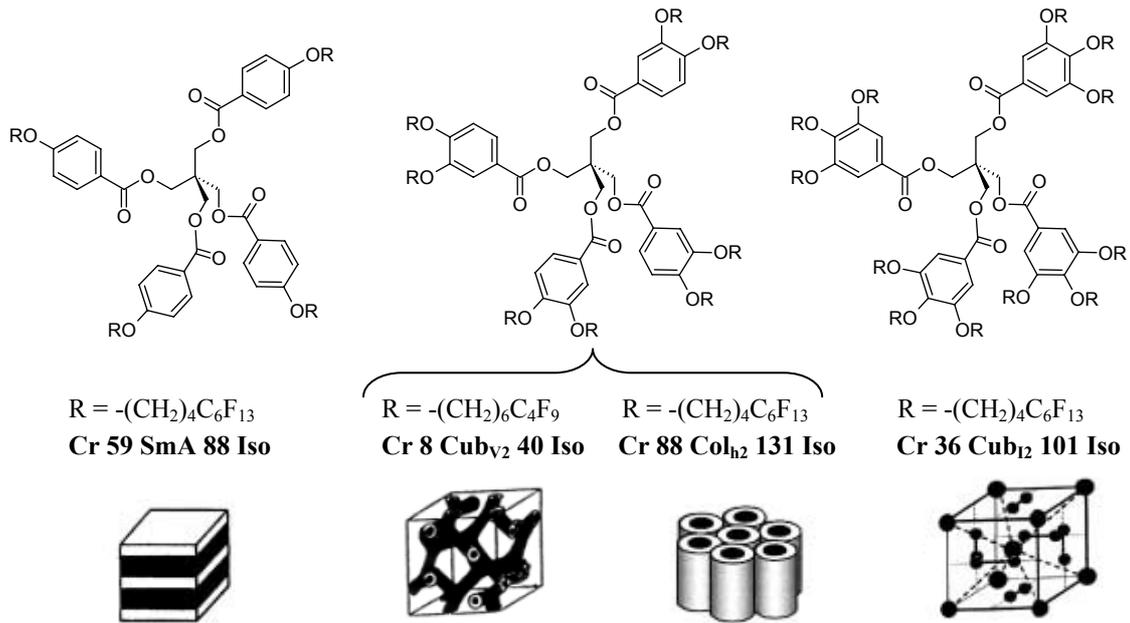


Abb. 1.4: Mesophasenstrukturen von substituierten Pentaerythritoltetrabenzoaten in Abhängigkeit zur Anzahl der unpolaren semiperfluorierten Substituenten.<sup>[20c]</sup>

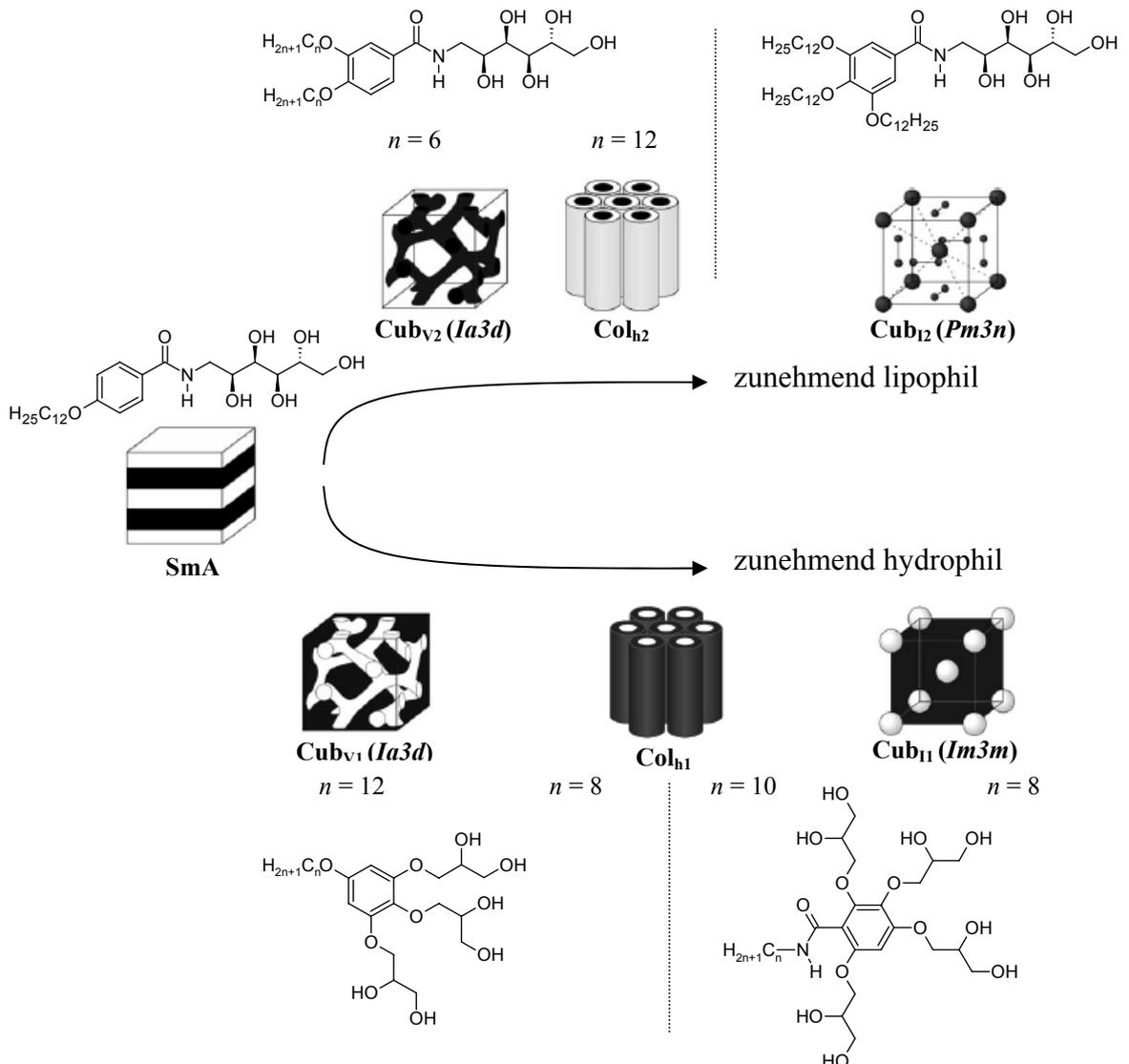


Abb. 1.5: Einfluss des Molekülbaus von Polyhydroxyamphiphilen auf die Mesophasenstrukturen.<sup>[19c]</sup>

### 1.3.3 Mesophasenstrukturen amphiphiler Polymere – Blockcopolymer

Blockcopolymer gehören zur großen Klasse flüssigkristalliner Polymere. Anders als in statistischen Copolymeren, die aus einer regellosen Abfolge verschiedener Monomere bestehen, sind Blockcopolymer aus homogenen Blöcken aufgebaut, die jeweils nur aus einem Monomer gebildet werden und kovalent miteinander verknüpft sind. Aus der unterschiedlichen Anzahl der miteinander verknüpften Blöcke und der Anzahl der verwendeten Monomere resultieren komplex aufgebaute Makromoleküle wie lineare Zwei-, Drei-, oder Multiblockcopolymer und nicht-lineare Architekturen wie Stern- und Propf-copolymer.<sup>[21]</sup> Einige dieser möglichen Architekturen sind in Abbildung 1.6 dargestellt.

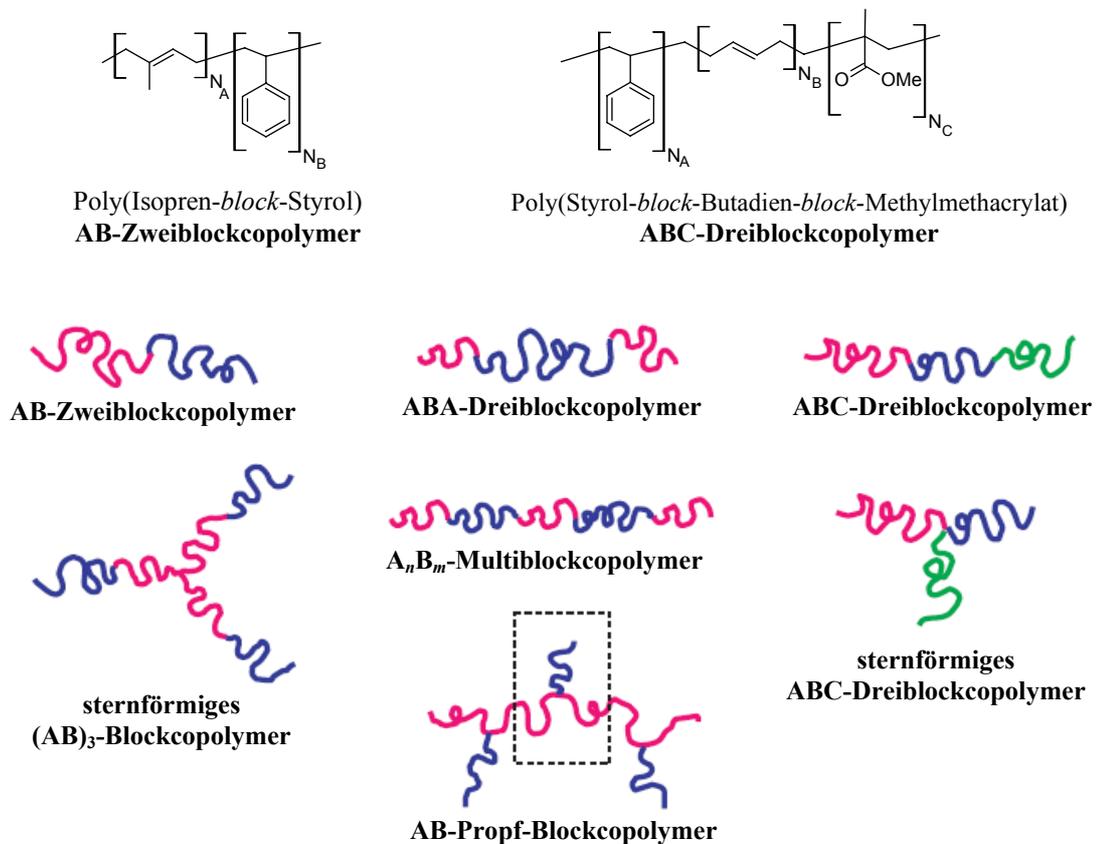
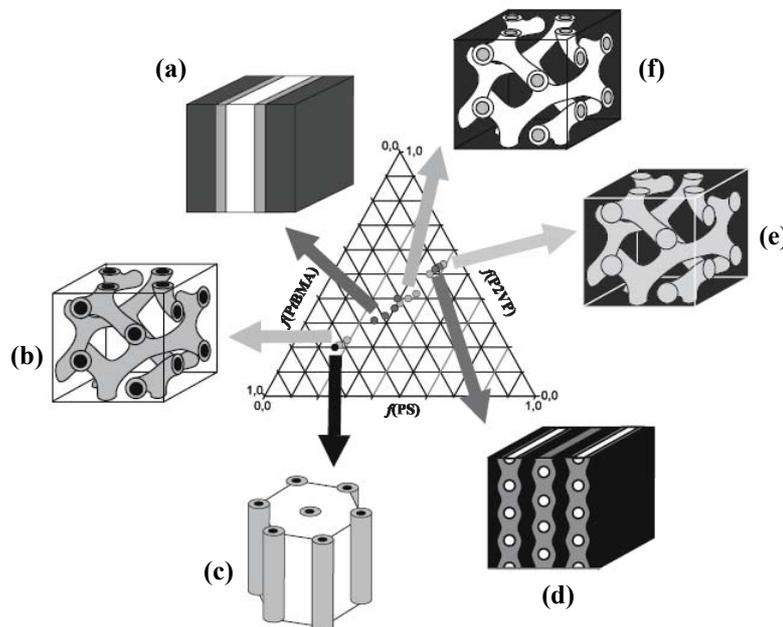


Abb. 1.6: Ausgewählte Beispiele für Zwei- und Dreiblockcopolymer-Architekturen.<sup>[22]</sup>

Blockcopolymer bilden sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen aus und gehören somit zu den amphotropen flüssigkristallinen Materialien. Die Morphologie der ausgebildeten Mesophasen hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab: Der relativen Größe der einzelnen Blöcke, ausgedrückt über die Volumenbrüche ( $f_A, f_B, f_C \dots$ ); dem Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , welcher die Inkompatibilität der unterschiedlichen Blöcke beschreibt und umgekehrt proportional zur Temperatur ist, und dem Gesamtpolymerisationsgrad  $N$ , der sich aus der Summe der Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke ergibt ( $N = N_A + N_B + N_C \dots$ ).<sup>[23]</sup> Über den Polymerisationsgrad  $N$  können außerdem gezielt die Dimensionen der Überstrukturen von einigen Nanometern bis mehreren hundert Nanometern eingestellt werden.

Bei den aus zwei unterschiedlichen Blöcken aufgebauten AB-Zweiblockcopolymeren sind die gleichen Mesophasenstrukturen zu beobachten wie für niedermolekulare Amphiphile und für Amphiphil/Lösungsmittel-Systeme. Mit steigendem Anteil einer Komponente ändert sich die Struktur von sphäroidisch kubisch ( $\text{Cub}_I$ ), zu hexagonal kolumnar ( $\text{Col}_h$ ), zu bikontinuierlich kubisch ( $\text{Cub}_V$ ) zu lamellar ( $\text{SmA}$ ) und den entsprechenden inversen Strukturen.<sup>[24]</sup> Neben der bikontinuierlich kubischen Struktur konnten zwischen der lamellaren und hexagonalen Organisation zwei weitere Mesophasenstrukturen nachgewiesen werden, eine hexagonal-perforierte lamellare Struktur (HPL) und eine hexagonal-modulierte lamellare Struktur (HML). Während letztere lediglich eine Übergangsstruktur darstellt, handelt es sich bei der HPL-Struktur um eine langlebige metastabile Organisationsform.<sup>[25]</sup>

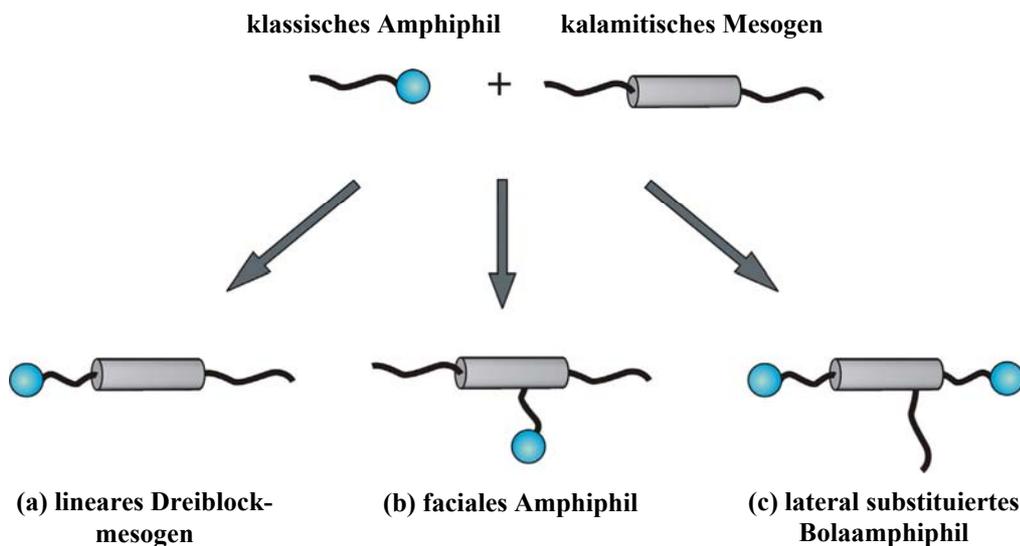
Weitaus kompliziertere Mesophasenstrukturen werden bei ABC-Dreiblockcopolymeren gefunden. Exemplarisch ist in Abbildung 1.7 das experimentell ermittelte Phasendiagramm von linearen Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol (PS), Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) und Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA) wiedergegeben. Neben einer dreifach segregierten Schichtstruktur (a) sind dabei eine lamellare Struktur mit Zylindern der dritten Komponente in einer der Unterschichten (d) und verschiedene Kern-Schale-Strukturen (b, c, f) zu beobachten. In den Kern-Schale Strukturen werden die Kerne von der im Unterschuss vorhandenen Komponente gebildet und von dem Kontinuum der Hauptkomponenten durch eine Schale des mittleren Blocks getrennt.



**Abb. 1.7:** Experimentell ermitteltes Phasendiagramm von linearen Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol (PS), Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) und Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA); PS-Phase: schwarz; P2VP-Phase: grau; PtBMA-Phase: weiß.<sup>[25d, 26]</sup>

### 1.4 Kombination von Mikroseggregation und Anisometrie

Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der Blockcopolymeren, mit welchen immer komplexere Mesophasenmorphologien realisiert werden können, haben in jüngster Zeit zu vermehrten Anstrengungen geführt, solche komplexe Mesophasenstrukturen auch in niedermolekularen Systemen zu verwirklichen. Diese Bemühungen sind darin begründet, dass von niedermolekularen Mesogenen geordnete Überstrukturen in Größenbereichen von *ca.* 2-10 nm gebildet werden, welche mit Blockcopolymeren nur schwer zu erreichen sind. Des Weiteren besitzen die flüssigkristallinen Phasen von Blockcopolymeren höhere Viskositäten und können daher auf externe Stimuli wesentlich langsamer reagieren, wodurch es auch schwierig ist, gleichmäßig geordnete Strukturen über große Bereiche zu erhalten. In Bezug auf mögliche Anwendungen, welche schnelle Reaktionszeiten und leicht zu verarbeitende Materialien erfordern, stellen vor allem die letztgenannten Punkte entscheidende Nachteile von Polymeren gegenüber niedermolekularen, flüssigkristallinen Verbindungen dar.<sup>[9e]</sup>

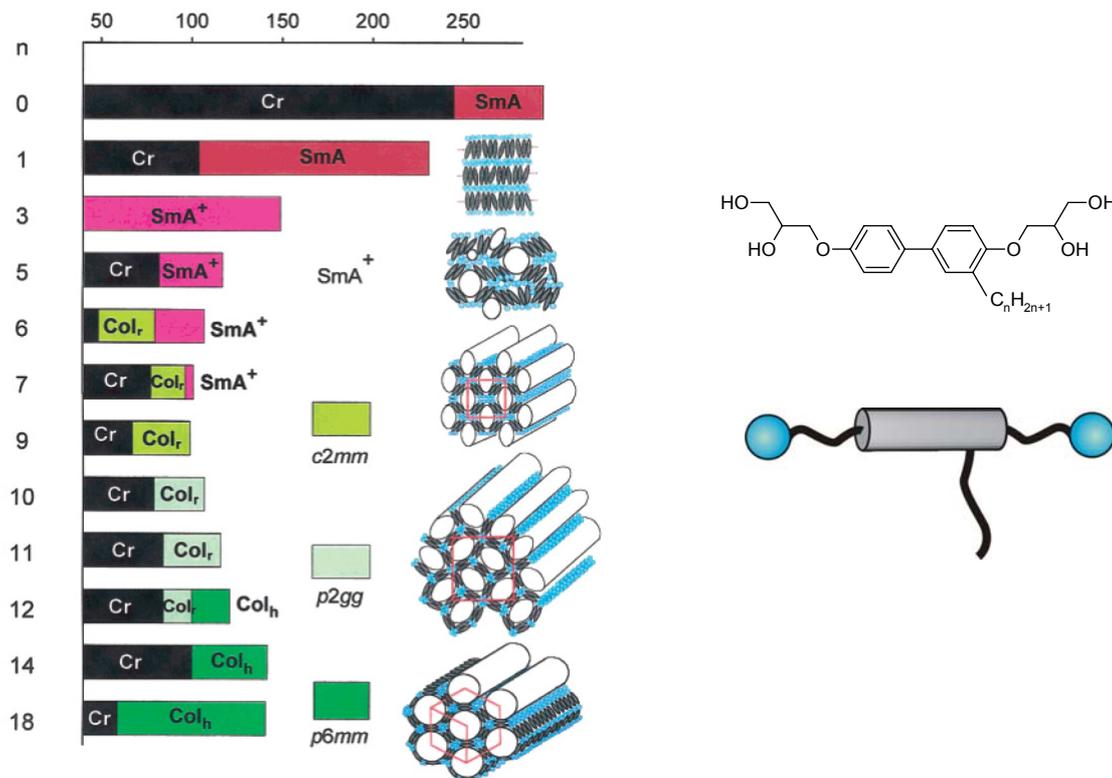


**Abb. 1.8:** Topologien von Dreiblockmolekülen bestehend aus flexiblen unpolaren Ketten, hydrophilen Gruppen und kalamitischen Strukturelementen.

Als erfolgreicher Ansatz zur Realisierung komplexer Mesophasenmorphologien in niedermolekularen Systemen hat sich die Kombination der strukturbestimmenden Prinzipien von Amphiphilen, der Mikroseggregation, mit der Vorzugsorientierung anisometrischer Strukturelemente erwiesen. Bei klassischen kalamitischen und diskotischen Mesogenen wirken diese strukturbildenden Effekte kooperativ und verstärken sich gegenseitig. So ist die Bildung smektischer Phasen kalamitischer Mesogene mit der parallelen Orientierung der rigiden stäbchenförmigen Molekülteile und der Segregation von den flexiblen terminalen Alkylketten verbunden. Die lineare Architektur führt hierbei zu getrennten Schichten der parallel orientierten rigiden Molekülteile und der ungeordneten flexiblen Alkylketten. Durch die Kombination der Molekülarchitektur von klassischen Amphiphilen mit denen kalamitischer Mesogene können verschiedene Topologien nieder-

molekulare Dreiblockmoleküle erhalten werden (Abb. 1.8). Der Ersatz einer terminalen Kette durch eine hydrophile Gruppe führt zu linearen Dreiblockmolekülen (Abb. 1.8a). Die Anbindung einer hydrophilen Gruppe in lateraler Position ergibt faciale Amphiphile (Abb. 1.8b). Werden beide terminalen Ketten durch hydrophile Gruppen ersetzt und die unpolare Gruppe in die laterale Position verschoben, erhält man lateral substituierte Bolaamphiphile (Abb. 1.8c).

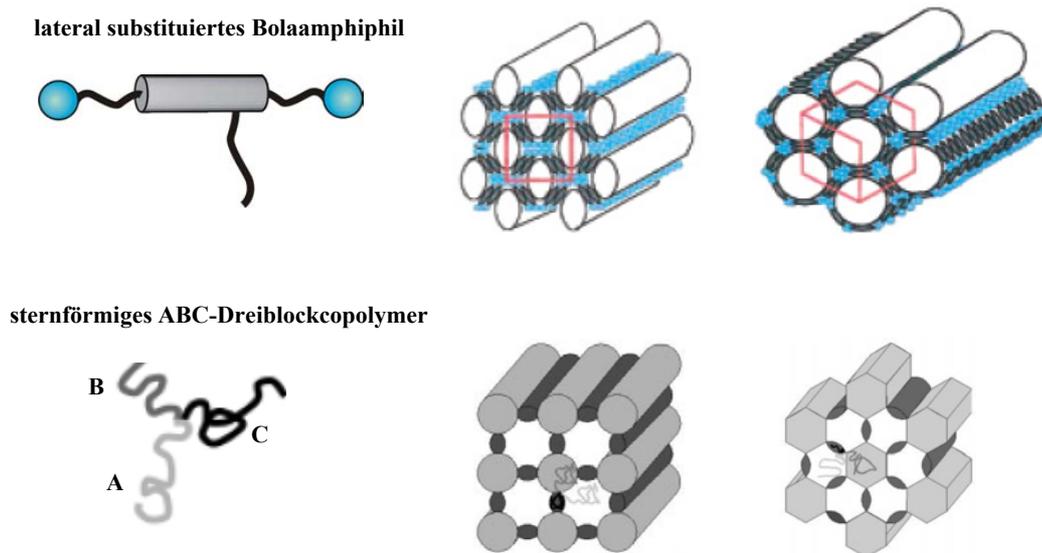
Besonders interessante Mesophasenstrukturen wurden bei facialen Amphiphilen<sup>[27]</sup> und lateral substituierten Bolaamphiphilen beobachtet. In beiden Fällen stehen die treibenden Kräfte zur Selbstorganisation in Konkurrenz zueinander. Das Bestreben der rigiden kalamitischen Einheiten, sich parallel zueinander zu orientieren, wird durch die zur Segregation neigenden unterschiedlich polaren Molekülteile gestört. Im komplexen Wechselspiel dieser strukturbildenden Kräfte werden Mesophasenstrukturen erhalten, die weder bei klassischen Amphiphilen noch bei anisometrischen Mesogenen beobachtet werden können. Die Strukturen ähneln vielmehr den komplexen Morphologien flüssigkristalliner Phasen von ABC-Dreiblockcopolymeren.



**Abb. 1.9:** Mesophasenstrukturen lateral alkyliertes Bolaamphiphile.<sup>[28]</sup>

In Abbildung 1.9 sind die Mesophasenstrukturen lateral alkyliertes Bolaamphiphile dargestellt. Ausgehend von der sehr stabilen SmA-Phase der unsubstituierten Verbindung ist mit Verlängerung der lateralen Kette zunächst eine Störung dieser Schichtstruktur verbunden, welche zu einer Verringerung der Mesophasenstabilität und der Ausbildung einer stark gestörten Schichtstruktur (SmA<sup>+</sup>) führt. Bei weiterer Verlängerung des lateralen Substituenten verhindern die starken attraktiven Wechselwirkungen der zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigten terminalen Diolgruppen einen

vollständigen Kollaps der molekularen Ordnung. Stattdessen kommt es zu Ausbildung verschiedener kolumnarer Mesophasen, in denen sich die Alkylketten in säulenförmigen Aggregaten separieren, welche von den rigiden Biphenyleinheiten umgeben sind. Die Struktur wird durch ein von den terminalen Diolgruppen gebildetes Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert. Der relative Raumbedarf der lateralen Substituenten im Bezug zur Größe des bolaamphiphilen Molekülteils definiert dabei die Form der säulenförmigen Aggregate und die Anzahl der sie umgebenden Biphenylsegmente. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Querschnittsflächen und die Positionsfernordnung der Säulen in zwei Dimensionen führen zu kolumnaren Mesophasen mit unterschiedlichen Symmetrien ( $Col_r/c2mm$ ,  $Col_r/p2gg$ ,  $Col_h/p6mm$ ). Ähnliche Zylinderstrukturen wurden auch für faciale Amphiphile gefunden, allerdings werden die Säulen hierbei von einem Kontinuum der polaren Substituenten gebildet, während sich die terminalen Alkylketten in den Bereichen der Zylinderecken befinden. Wie in der Abbildung 1.10 ersichtlich ist, sind diese Zylinderstrukturen vergleichbar mit den Morphologien von sternförmigen ABC-Dreiblockcopolymeren, bei welchen die unterschiedlichen Blöcke in drei phasenseparierten Bereichen konzentriert sind und sich in tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie anordnen.



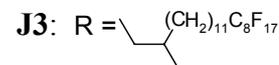
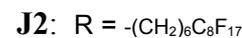
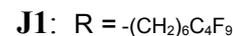
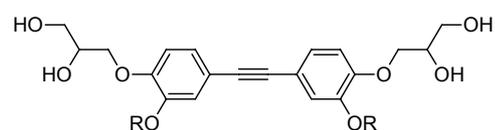
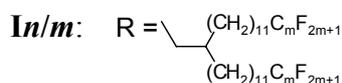
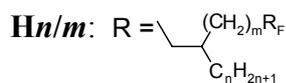
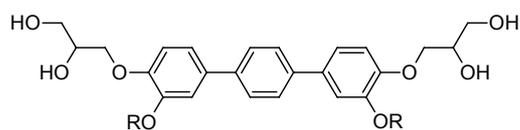
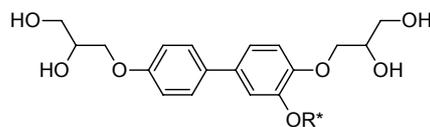
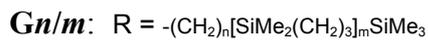
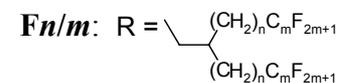
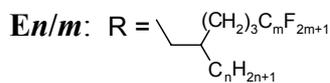
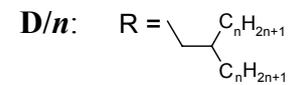
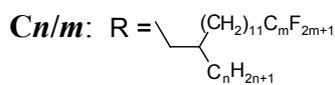
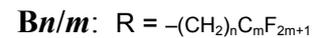
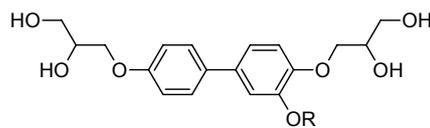
**Abb. 1.10:** Vergleich der Mesophasenstrukturen lateral substituierter Bolaamphiphile<sup>[28]</sup> und sternförmiger ABC-Dreiblockcopolymeren.<sup>[29]</sup>

## 1.5 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung der mesomorphen Eigenschaften neuer polyphiler Blockmoleküle, welche potentiell zur Ausbildung komplexer Mesophasenstrukturen befähigt sind. Dabei soll auf die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten aufgebaut werden, die gezeigt haben, dass die Kombination von kalamitischen Strukturelementen mit Gruppen welche zur Segregation bzw. Aggregation neigen in lateral substituierten Bolaamphiphilen zu einzigartigen Phasenstrukturen führen kann. Da die Phasenstrukturen dabei über die Größe und Art des lateralen Substituenten

leicht zu beeinflussen ist, liegt das Hauptanliegen der Arbeit auf der Variation dieses Strukturelementes an bolaamphiphilen Biphenylderivaten. Dazu sollen bolaamphiphile Moleküle synthetisiert werden, die einen längeren Alkylsubstituenten tragen als die bislang untersuchten Verbindungen. Mit der Einführung von perfluorierten und carbosilanhaltigen Gruppen soll die Größe und Inkompatibilität des lateralen Substituenten gegenüber dem kalamitischen Segment weiter vergrößert werden. Im Weiteren soll der Einfluss von verzweigten und chiralen lateralen Substituenten auf die mesomorphen Eigenschaften bolaamphiphiler Moleküle untersucht werden. Durch die Positionsverschiebung des lateralen Substituenten am Biphenylsegment und der Einführung zusätzlicher Methylsubstituenten am benachbarten Phenylring sollen die Auswirkungen kleiner struktureller Veränderungen am kalamitischen Molekülteil überprüft werden. Ferner sollen bolaamphiphile Terphenyl- und Tolanderivate untersucht werden, die zwei laterale Substituenten tragen. Abbildung 1.11 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Zielstrukturen.

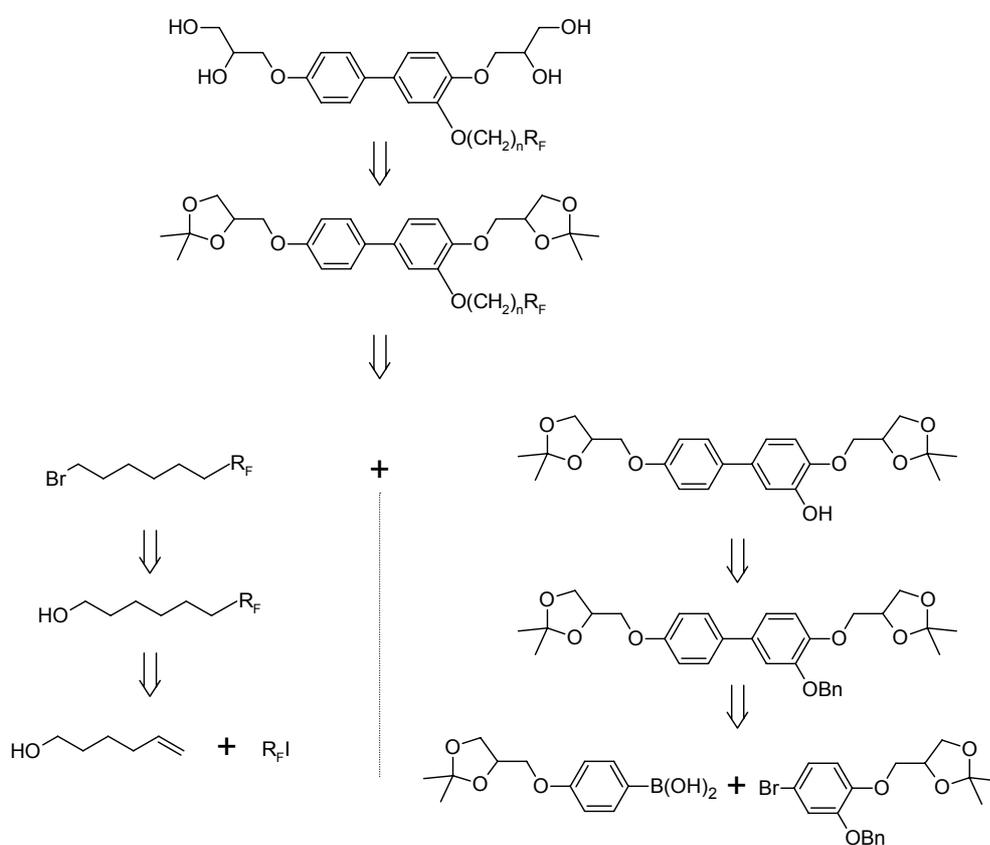
Eine eingehende Analyse der mesomorphen Eigenschaften und Phasenstrukturen der synthetisierten Verbindungen soll durch polarisationsmikroskopische, differentialkalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen erfolgen.



**Abb. 1.11:** Übersicht der wichtigsten Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit.

## 2 Synthese

Da sowohl der starre Molekülteil als auch der laterale Substituent systematisch variiert werden sollte, wurde zu Beginn der Arbeit eine konvergente Synthesestrategie entwickelt, welche die Einführung des lateralen Substituenten in einem späten Syntheseschritt ermöglicht. Dies sollte die rasche Synthese einer Vielzahl neuer Verbindungen gewährleisten, und die aus früheren Arbeiten bekannten Schwierigkeiten bezüglich der Löslichkeit und Reaktivität speziell der hochfluorierten Intermediate minimieren. In Schema 2.1 ist exemplarisch die retrosynthetische Analyse für ein Bolaamphiphil mit einem unverzweigten semiperfluorierten Substituenten dargestellt.



**Schema 2.1:** Retrosynthetische Analyse eines lateral substituierten Bolaamphiphils.

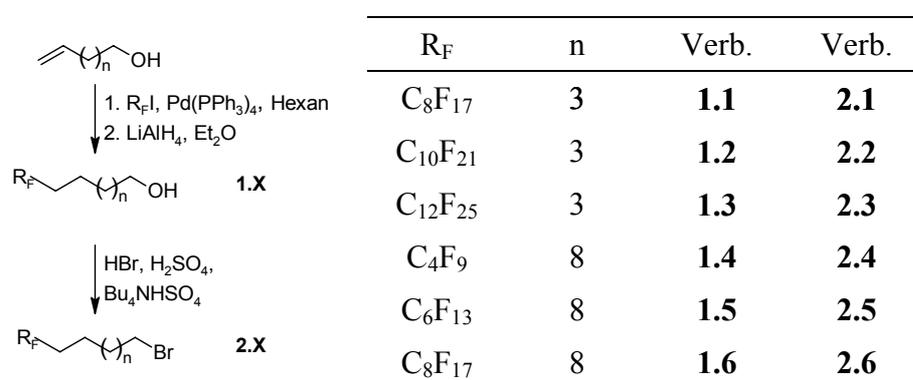
Wie aus dem Schema ersichtlich, erfolgt die Verknüpfung der lateralen Substituenten mit dem starren Molekülteil mittels einer WILLIAMSON-Veretherung der phenolischen Hydroxygruppen des jeweiligen kalamitischen Molekülteils mit Bromiden bzw. Tosylaten der als lateraler Substituent fungierenden Segmente.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese der verschiedenen lateralen Substituenten beschrieben, anschließend die Synthese der unterschiedlichen starren Molekülteile und schließlich die Synthese der eigentlichen Zielverbindungen.

## 2.1 Synthese der lateralen Substituenten

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

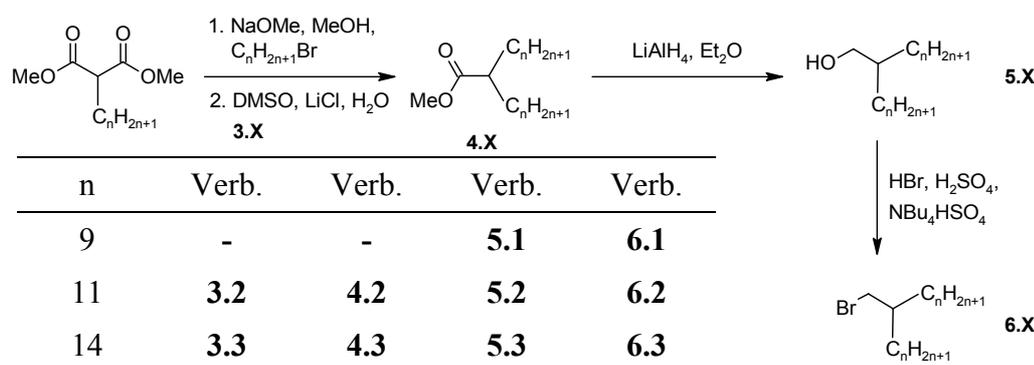
Die Synthese der semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane gelingt nach der in Schema 2.2 dargestellten Reaktionssequenz ausgehend von kommerziell erhältlichen Perfluoriodalkanen, welche in einer Pd<sup>0</sup>-katalysierten Radikaladdition an Hex-5-en-1-ol bzw. Undec-11-en-1-ol addiert, und durch anschließende Dehalogenierung mit Lithiumaluminiumhydrid zu den semiperfluorierten Alkoholen 1.X umgesetzt werden. Durch Bromierung der Alkohole mit HBr unter Phasentransferbedingungen, sind daraus die gewünschten semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane 2.X in sehr guten Ausbeuten zugänglich.<sup>[30]</sup>



Schema 2.2: Synthese der semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane 2.X.

### 2.1.2 Synthese der verzweigten Bromalkane 6.X

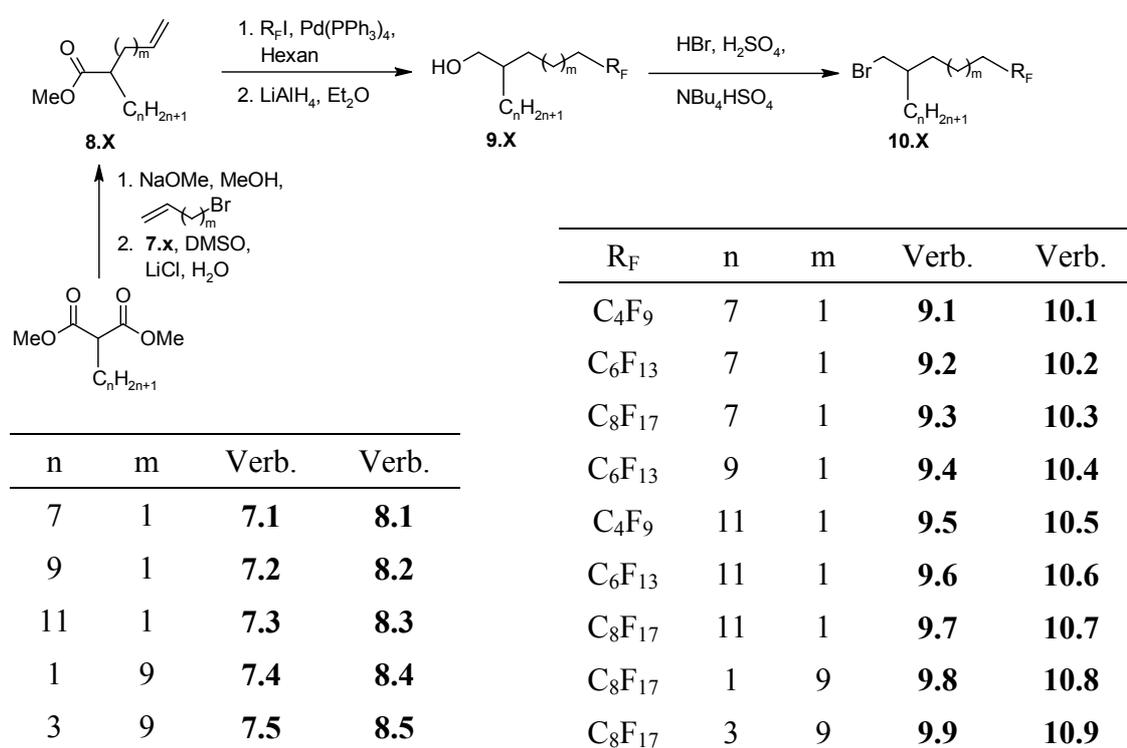
Die Synthese der verzweigten Bromalkane 6.X erfolgte ausgehend von in der Arbeitsgruppe vorhandenen, monoalkylsubstituierten Malonsäuredimethylestern. Im ersten Reaktionsschritt werden diese mit den entsprechenden Bromalkanen alkyliert, wobei man die zu alkylierende Verbindung und das Alkylierungsmittel vorlegt und die Alkoholatlösung langsam zutropft. Die so erhaltenen dialkylierten Malonsäuredimethylester werden anschließend in DMSO in Anwesenheit von LiCl und Wasser decarbalkoxyliert.<sup>[31]</sup> Die Reduktion der verbleibenden Estergruppe mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu den verzweigten Alkoholen 5.X, welche mit HBr in die Bromide 6.X überführt werden können.



Schema 2.3: Synthese der verzweigten Bromalkane 6.X.

### 2.1.3 Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten $\omega$ -Bromalkane 10.X

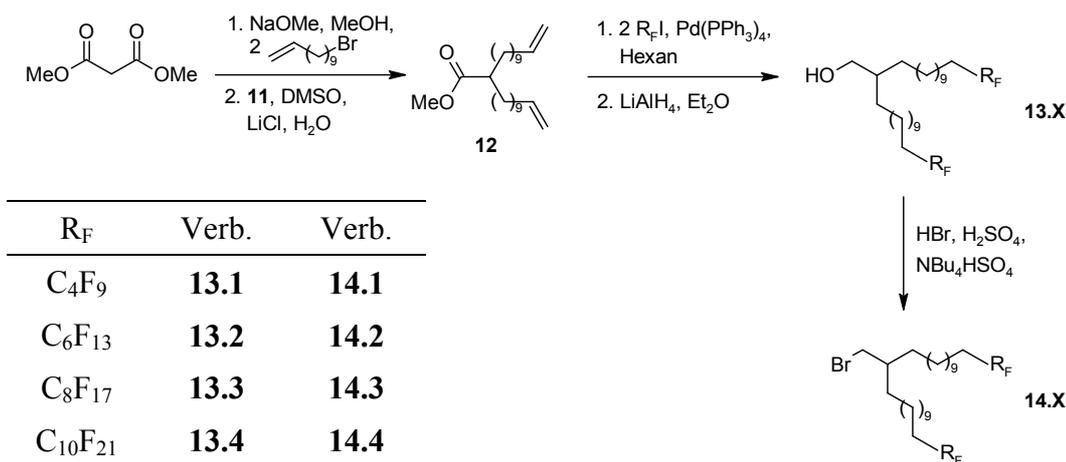
Auch die Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane **10.X** erfolgte ausgehend von monoalkylsubstituierten Malonsäuredimethylestern. Zunächst wird mit Allylbromid bzw. 11-Bromundec-1-en und Natriummethanolat als Base alkyliert. Die darauf folgende Decarbalkoxylierung in DMSO liefert die entsprechenden alkylsubstituierten Alkensäureester **8.X**, an welche anschließend die Perfluoriodalkane radikalisch addiert werden. Im darauf folgenden Reduktionsschritt wird sowohl die bei der Addition eingeführte Iodgruppe entfernt, als auch die Estergruppe in eine Hydroxygruppe überführt. Durch Bromierung der erhaltenen Alkohole **9.X** gelangt man zu den alkylsubstituierten semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkanen **10.X**.



**Schema 2.4:** Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten  $\omega$ -Bromalkane **10.X**.

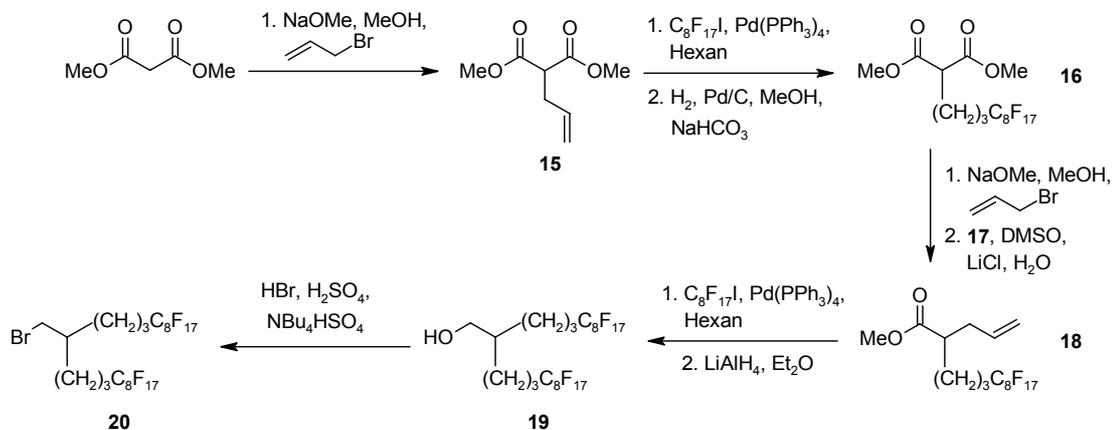
### 2.1.4 Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane 14.X und 20

In ähnlicher Weise zu den oben beschriebenen Synthesen sind die verzweigten semiperfluorierten Bromalkane **14.X** zugänglich. Als Ausgangsstoff dient hierbei Malonsäuredimethylester, welcher durch doppelte Alkylierung mit 1-Bromundec-10-en und anschließender Decarbalkoxylierung in 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester **12** umgewandelt wird. Nach Pd<sup>0</sup>-katalysierter Radikaladdition der Perfluoriodalkane an die Doppelbindungen und Reduktion werden die Alkohole **13.X** mit HBr in die entsprechenden Bromide **14.X** überführt.



**Schema 2.5:** Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane **14.X**.

Das verzweigte semiperfluorierte Bromalkan **20** (Schema 2.6) ist auf diese Weise nicht darstellbar, da es bei der Radikaladdition, wie NMR-spektroskopisch nachzuweisen war, zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes kommt. Ursache hierfür ist eine schnell verlaufende intramolekulare radikalische Zyklisierung des intermediär gebildeten ungesättigten Radikals. Diese Konkurrenzreaktion verläuft schneller als die Addition der zweiten Perfluoriodalkangruppe, weil die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes möglich ist. Wir wählten daher einen alternativen Syntheseweg, um zu Verbindung **20** zu gelangen.



**Schema 2.6:** Syntheseweg zum verzweigten semiperfluorierten Bromalkan **20**.

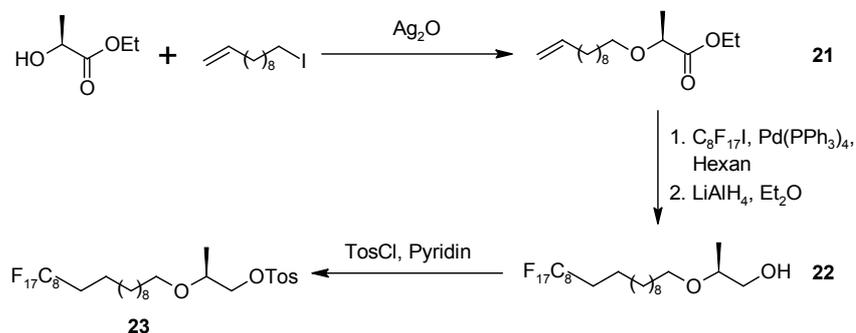
Ausgehend von Malonsäuredimethylester wird durch Alkylierung mit Allylbromid Allylmalonsäuredimethylester **15** synthetisiert. Nach Radikaladdition von 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan an die Doppelbindung wird die eingeführte Iodgruppe durch Hydrogenolyse an Palladium/Aktivkohle entfernt.<sup>[32]</sup> Die Reaktivität wird dabei durch die Zugabe einer Base erhöht. Unter diesen Bedingungen sind die im Molekül vorhandenen Estergruppen stabil. Eine zweite Alkylierung der monosubstituierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindung **16** mit Allylbromid liefert den entsprechenden disubstituierten Malonsäuredimethylester, welcher im System DMSO/LiCl/H<sub>2</sub>O decarboxyliert wird. Die anschließende radikalische Addition des Perfluoriodalkans an die

Doppelbindung und Reduktion der Ester- und Iodgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum verzweigten semiperfluorierten Alkohol **19**, der mit HBr in das Bromid **20** überführt werden kann.

### 2.1.5 Synthese der chiralen Substituenten **23**, **25** und **26**

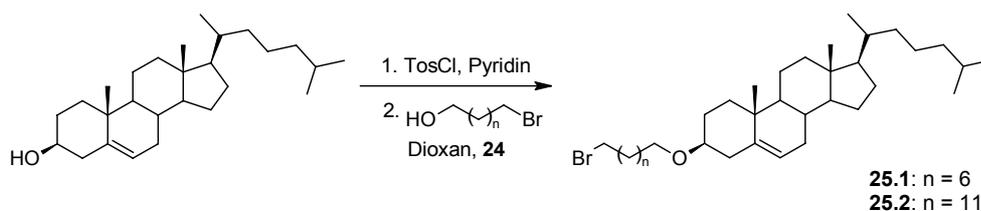
Das chirale semiperfluorierte Tosylat **23** kann in enantiomerenangereicherter Form nach dem in Schema 2.7 dargestellten Reaktionsweg synthetisiert werden. Als Ausgangsstoff dient in enantiomerenreiner Form kommerziell erhältlicher (2*S*)-2-Hydroxypropansäureethylester, der zunächst in Gegenwart von Silber(I)-oxid mit 11-Iodundec-1-en *O*-alkyliert wird.<sup>[33]</sup> Durch Pd<sup>0</sup>-katalysierte radikalische Addition von 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodooctan und nachfolgender Reduktion gelangt man zu dem semiperfluorierten Alkohol **22**, welcher im darauf folgenden Reaktionsschritt durch Umsetzung mit 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid in Pyridin in das entsprechende Tosylat **23** überführt wird.

In analoger Weise kann das racemische Tosylat *rac*-**23** synthetisiert werden. Hier dient die kommerziell ebenfalls erhältliche racemische Mischung von 2-Hydroxypropansäuremethylester als Ausgangsstoff.



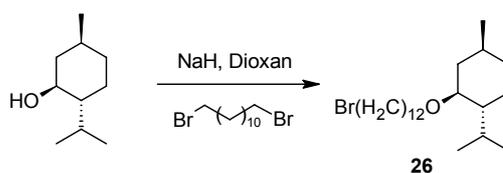
**Schema 2.7:** Synthese des chiralen verzweigten semiperfluorierten Tosylates **23**.

Die cholesterolhaltigen Substituenten wurden nach dem in Schema 2.8 dargestellten Syntheseweg synthetisiert. Erster Schritt ist die Darstellung von Cholest-5-en-3β-tosylat **24** aus Cholest-5-en-3β-ol und 4-Methylbenzolsulfonylchlorid in Pyridin.<sup>[34]</sup> Durch einfache Umsetzung des Tosylats mit einem Überschuss von 11-Bromundecan-1-ol bzw. 6-Bromhexan-1-ol in Dioxan sind daraus die gewünschten ω-Brom-1-(cholest-5-en-3β-oxy)alkane **25.X** zugänglich.<sup>[35]</sup> Ermöglicht wird diese Reaktion durch eine Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung an der nucleophilen Substitution und die damit verbundene intermediäre Bildung eines durch Delokalisierung stabilisierten Carbeniumions.<sup>[36]</sup>



**Schema 2.8:** Synthese der  $\omega$ -Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)alkane **25.X**.

Die Menthylgruppe als chiraler Substituent ist über die Reaktion von Menthol mit NaH und einem Überschuss von 1,12-Dibromdodecan in Dioxan zugänglich. Nach mehrtägigem Rühren unter Rückfluss kann (1*R*,2*S*,4*S*)-2-(12-Bromdodecyloxy)-1-isopropyl-4-methyl-cyclohexan **26** isoliert und durch Chromatographie gereinigt werden.



**Schema 2.9:** Synthese von (1*R*,2*S*,4*S*)-2-(12-Bromdodecyloxy)-1-isopropyl-4-methyl-cyclohexan **26**.

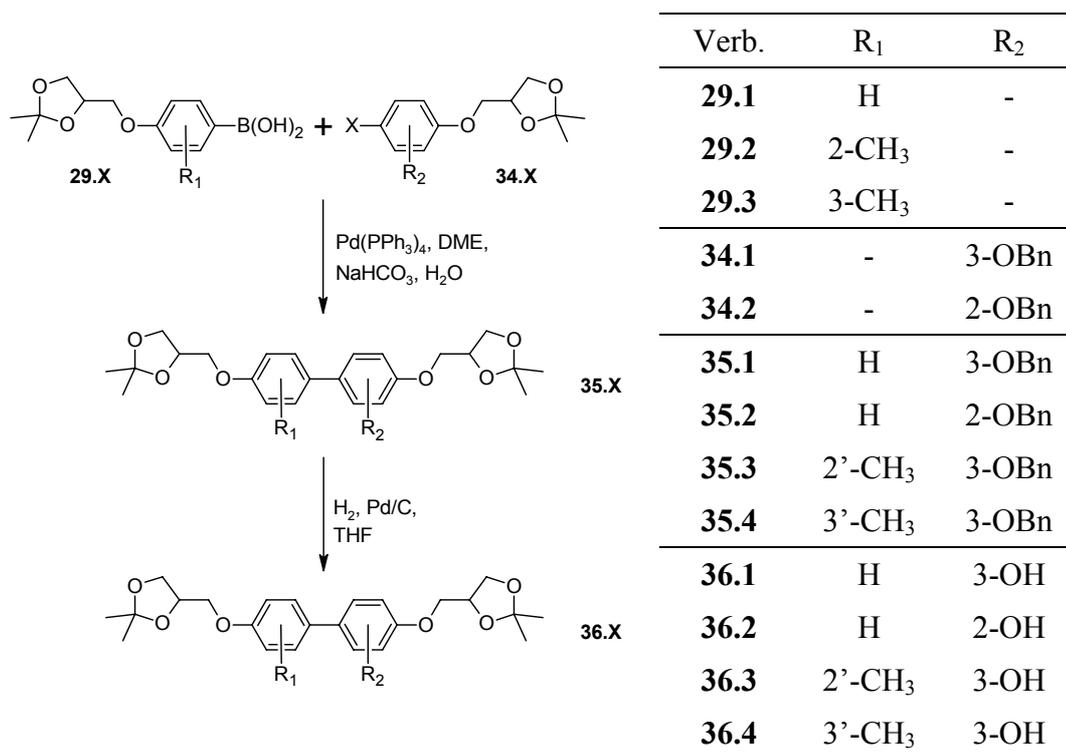
## 2.2 Synthese der kalamitischen Strukturelemente

### 2.2.1 Synthese der Biphenylolderivate **36.X**

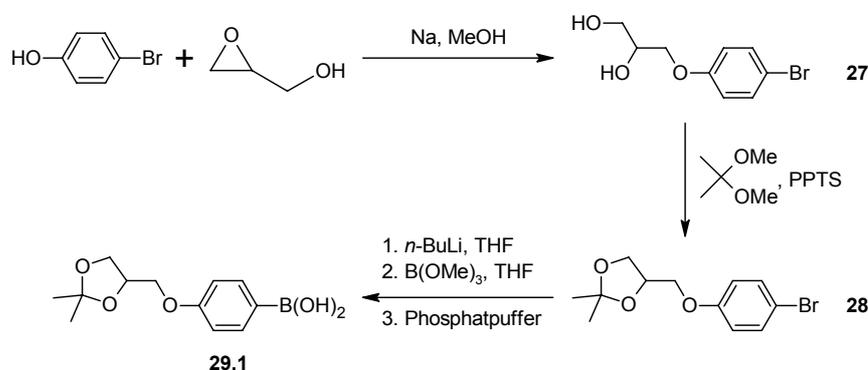
Schlüsselschritt zur Darstellung der Biphenyllderivate ist eine Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) katalysierte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion der Boronsäuren **29.X** mit den Halogenarenen **34.X** im System 1,2-Dimethoxyethan/Natriumhydrogencarbonat (Schema 2.10).<sup>[37]</sup> Als Halogenarene wurden vorwiegend Iodide verwendet, zur Synthese des 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl-3-ol **35.1** wurde aber auch das entsprechende Bromid eingesetzt, da dessen Synthese und die Kupplungsreaktion selbst bessere Ausbeuten lieferte. Im letzten Reaktionsschritt wird die Benzyl-Schutzgruppe hydrogenolytisch unter Wasserstoffüberdruck bei 40 °C an Palladium/Aktivkohle in THF oder Essigsäureethylester entfernt.<sup>[38]</sup> Dabei kann es zur teilweisen Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppen kommen, welche aber durch Rühren in 2,2-Dimethoxypropan in Anwesenheit von Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat leicht wieder eingeführt werden können.<sup>[39]</sup>

Die Boronsäuren **29.2** und **29.3** standen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung. Die Boronsäure **29.1** kann ausgehend von 4-Bromphenol synthetisiert werden (Schema 2.11). Zunächst wird durch Reaktion mit Natriummethanolat das entsprechende Phenolat erzeugt, welches in einer nucleophilen Ringöffnungsreaktion mit 2,3-Epoxypropan-1-ol zu 3-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol reagiert **27**.<sup>[40]</sup> Die so erzeugte Diolstruktur wird anschließend mit 2,3-Dimethoxypropan in Anwesenheit katalytischer Mengen Pyridinium-4-methylbenzolsulfonats in das Acetonid **28** überführt und daraus durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium, Umsetzung mit Trimethylborat und saure Hydrolyse die

gewünschte 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzolboronsäure **29.1** synthetisiert. Die besondere Struktur der Boronsäure macht es erforderlich, bei deren Synthese von den Standardbedingungen abzuweichen.<sup>[28]</sup> So wird die Reaktion mit *n*-Butyllithium bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, um eine Lithiierung in *ortho*-Position zum Sauerstoffsubstituenten zu unterbinden. Die Hydrolyse des Boronsäureesters wird mit einer Pufferlösung bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt, um eine Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppen zu verhindern.

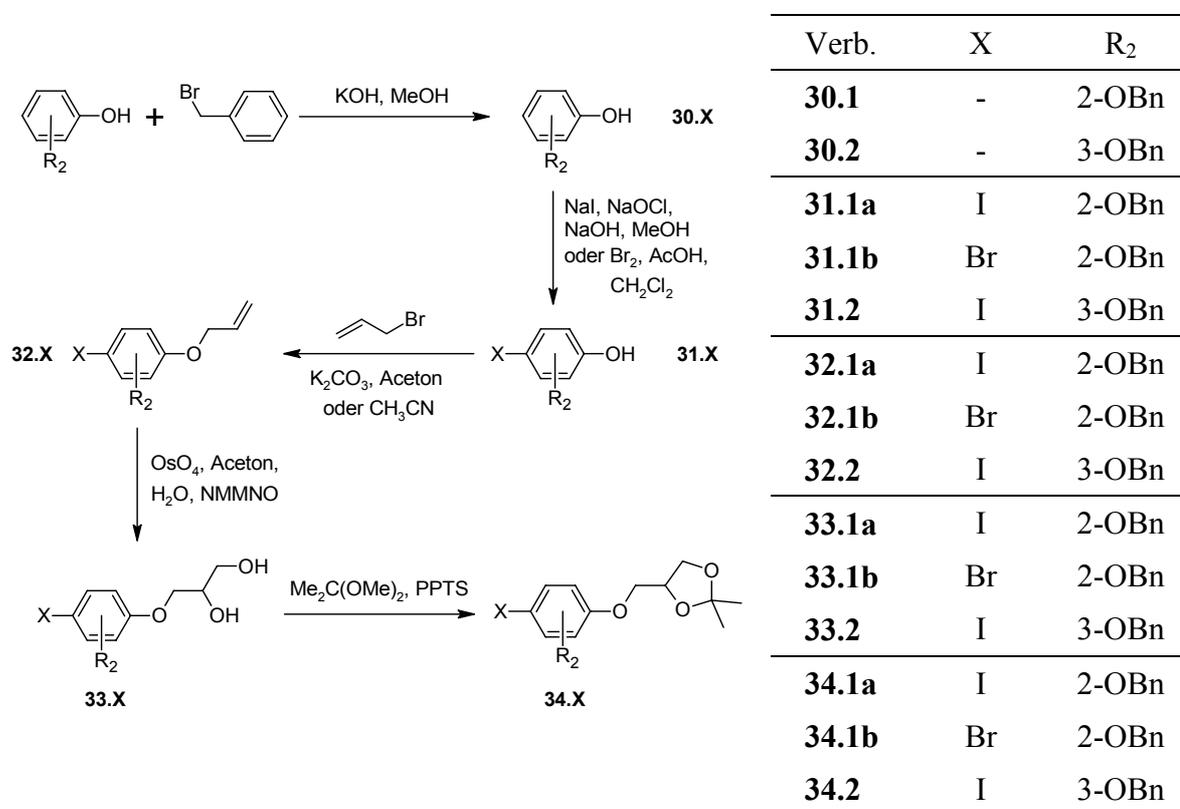


**Schema 2.10:** Synthese der Biphenylolderivate **36.X**.



**Schema 2.11:** Synthese der Boronsäure **29.1**.

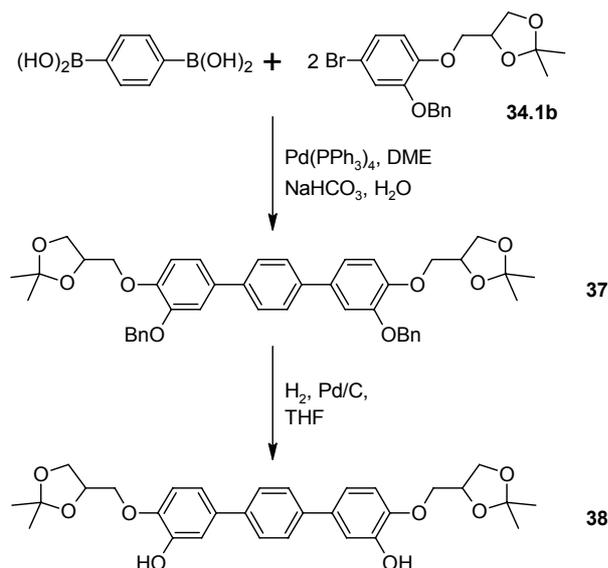
Die Synthese der in den Kupplungsreaktionen verwendeten Halogenarene **34.X** ist in Schema 2.12 dargestellt. Zunächst wird eine der Hydroxygruppen von 1,2-Hydroxybenzol bzw. 1,3-Hydroxybenzol als Benzylether-Gruppe geschützt. Am effektivsten erwies sich hierbei die Verwendung von äquimolaren Mengen an Kaliumhydroxid und Benzylchlorid in Methanol. Die daraus resultierende Reaktionsgemische, welche neben den Zielverbindungen dibenzylierte Produkte und die Ausgangsstoffe enthalten, können durch Extraktion und Destillation (Verb. **30.1**) oder Umkristallisation (Verb. **30.2**) leicht getrennt werden. Anschließend werden die Phenole **30** selektiv in *para*-Position zur freien Hydroxygruppe halogeniert. 3-(Benzyloxy)phenol **30.2** kann nach der Methode von EDGAR und FALLING in wässriger methanolischer Lösung mit NaI/NaOCl/NaOH in das entsprechende Iodid **31.2** überführt werden.<sup>[41]</sup> 2-(Benzyloxy)phenol **30.1** kann sowohl nach eben beschriebener Methode in das Iodid **31.1a** überführt werden, als auch durch Reaktion mit Brom in Essigsäure/Dichlormethan selektiv zu **31.1b** bromiert werden.<sup>[42]</sup> Letzteres liefert nach unseren Erfahrungen die besseren Ausbeuten und ist chromatographisch leichter zu reinigen. Im nächsten Reaktionsschritt werden die Phenole **31.X** durch WILLIAMSON-Veretherung mit Allylbromid in die Allylether **32.X** überführt, welche dann durch die Methode von VANRHEENEN mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart von *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMNO) als Reoxidans in Aceton/Wasser dihydroxyliert werden.<sup>[43]</sup> Die Reaktion der Diole **33.X** mit 2,3-Dimethoxypropan in Anwesenheit von Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat liefert die gewünschten substituierten Halogenarene **34.X**.



Schema 2.12: Synthese der Halogenarene **34.X**.

### 2.2.2 Synthese von 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**

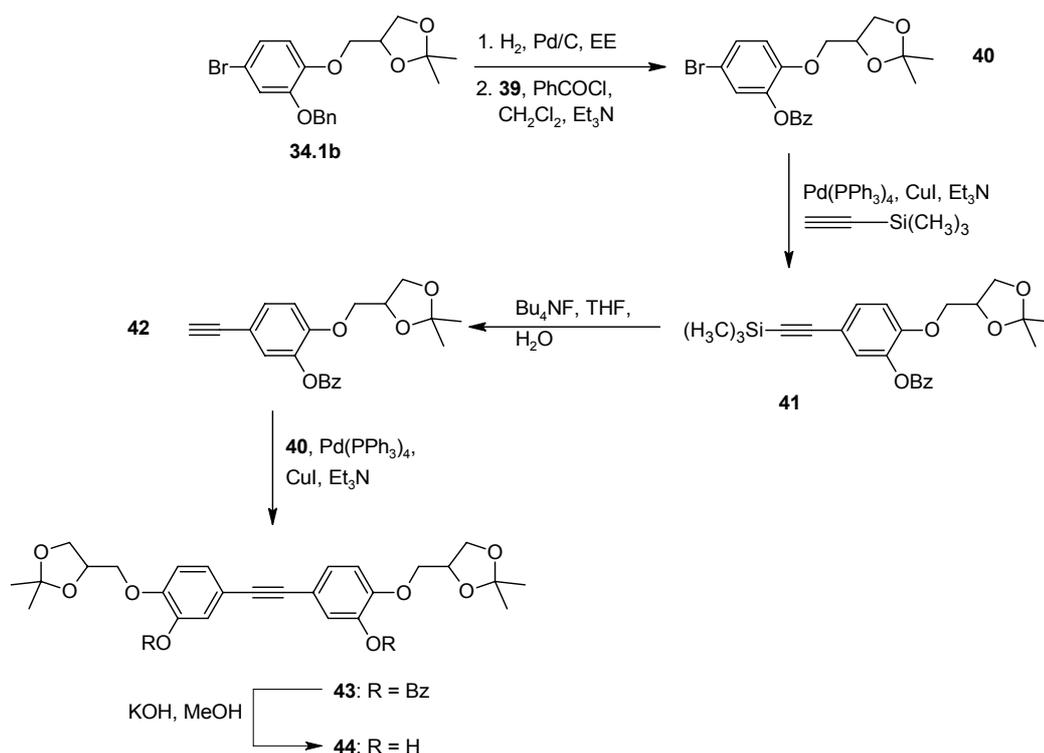
Schlüsselschritt zur Synthese des Terphenylderivates ist ebenfalls eine SUZUKI-Reaktion. Durch Kupplung von 1,4-Benzoldiboronsäure mit zwei Äquivalenten 4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b** ist daraus die benzylgeschützte Verbindung **37** zugänglich, welche durch Hydrogenolyse in das Diol **38** überführt werden kann.



**Schema 2.13:** Synthese von 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol.

### 2.2.3 Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] **44**

Das Tolanderivat **44** ist durch die in Schema 2.14 abgebildete Reaktionssequenz ausgehend von 4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b** darstellbar, welches zunächst umgeschützt wird. Die Benzylschutzgruppe wird hydrogenolytisch abgespalten und das erhaltene Phenol **39** nach Standardbedingungen mit Benzoylchlorid in Dichlormethan in Anwesenheit von Triethylamin in das Benzoat **40** überführt. Anschließend wird diese Verbindung in einer SONOGASHIRA-Kupplungsreaktion<sup>[44]</sup> mit (Trimethylsilyl)ethin zum 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-(trimethylsilyl-ethinyl)phenylbenzoat **41** umgesetzt. Durchgeführt wird die Reaktion mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)-iodid als Katalysatoren in Triethylamin, das gleichzeitig als Base und Lösungsmittel fungiert.<sup>[45]</sup> Nach Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF/Wasser<sup>[46]</sup> kann die zweite Kupplungsreaktion mit **40** erfolgen. Das erhaltene Bisbenzoat **43** kann anschließend mit KOH in Methanol zum gewünschten Diol **44** umgesetzt werden.



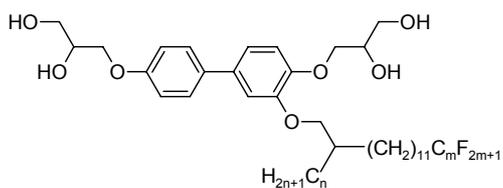
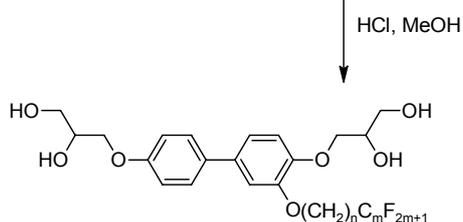
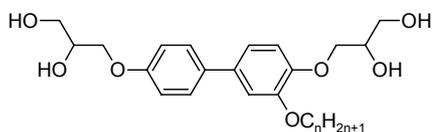
**Schema 2.14:** Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diybis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] **44**.

## 2.3 Synthese der Zielverbindungen

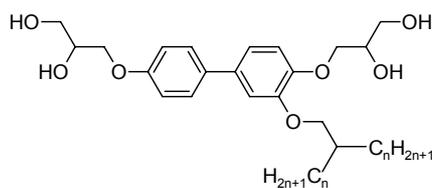
Die Synthese der Zielverbindungen erfolgte überwiegend durch WILLIAMSON-Veretherung der freien phenolischen Hydroxygruppen der als kalamitische Strukturelemente vorgesehenen Verbindungen **36**, **38** und **44** mit den zuvor synthetisierten oder kommerziell erhältlichen Bromiden oder Tosylaten (Kapitel 2.1). Im letzten Reaktionsschritt werden die Isopropyliden-Schutzgruppen durch saure Hydrolyse entfernt. Da es sich dabei immer um die gleiche Reaktionssequenz handelt, wird diese hier nur einmal gezeigt und im Folgenden lediglich die erhaltenen Zielverbindungen präsentiert.

### 2.3.1 Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Biphenylderivate

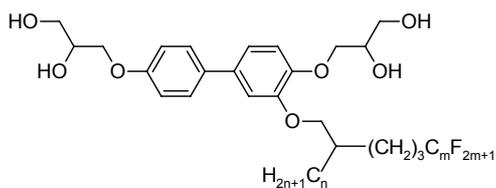
Das Biphenyl-3-olderivat **36.1** wurde mit kommerziell erhältlichen und den synthetisierten Bromiden **2**, **6**, **10**, **14**, **20**, **25**, **26** bzw. dem Tosylaten **23** zur Reaktion gebracht. Die Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppen erfolgte mit 10%iger HCl in Methanol (Schema 2.15).



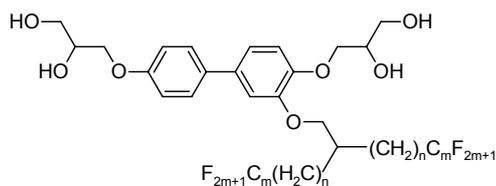
**n/m:**  $n/m = 1/8, 3/8$



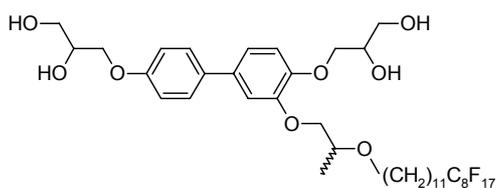
**D/n:**  $n = 9, 11, 14$



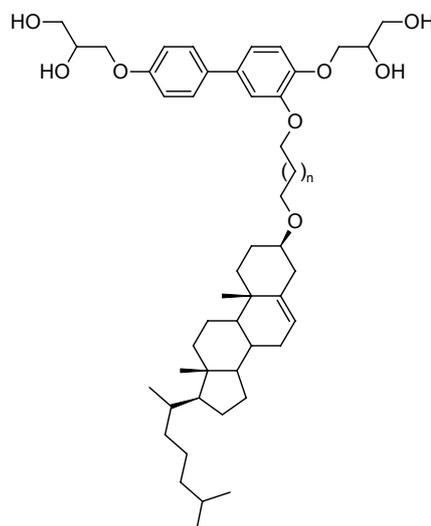
**En/m:**  $n/m = 7/4, 7/6, 7/8, 9/6, 11/4, 11/6, 11/8$



**Fn/m:**  $n/m = 3/8, 11/4, 11/6, 11/8, 11/10$

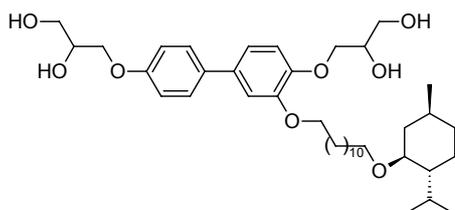


**(S)-Lact\*, rac-Lact**



**Chol-1\*:**  $n = 4$

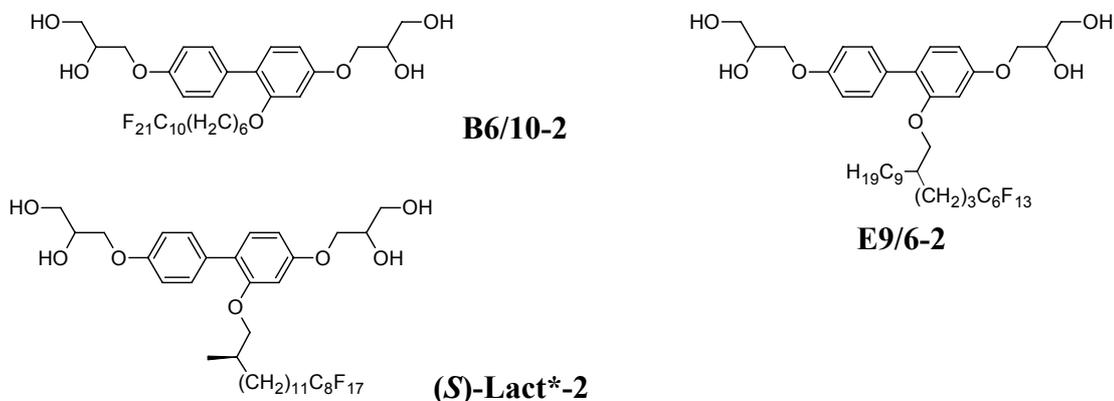
**Chol-2\*:**  $n = 9$



**Menth\***

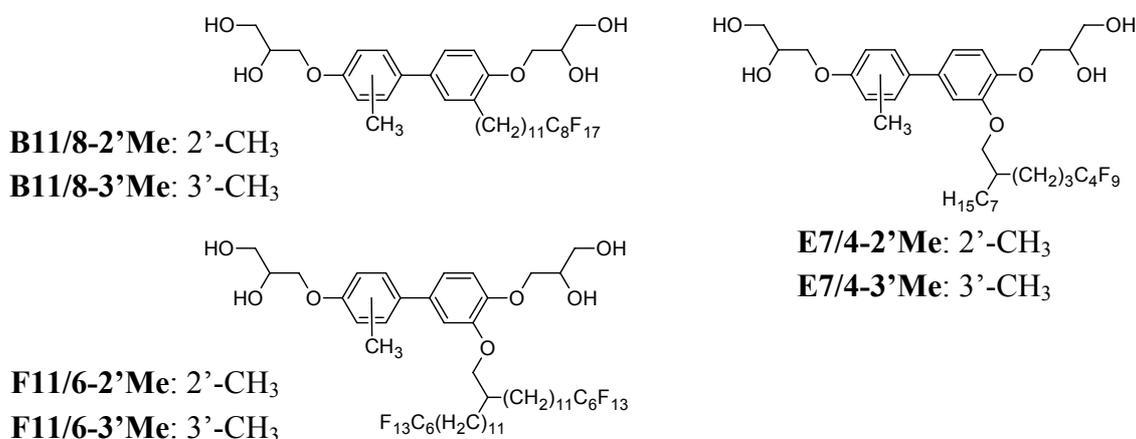
**Schema 2.15:** Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Biphenylderivate.

Das Biphenyl-2-olderivat **36.2** mit veränderter Position der Hydroxygruppe wurde analog dazu mit den Bromiden **2.2**, **10.4** und dem Tosylat **23** zu den Acetoniden **46.x** und weiter zu den in Schema 2.16 dargestellten Verbindungen umgesetzt.



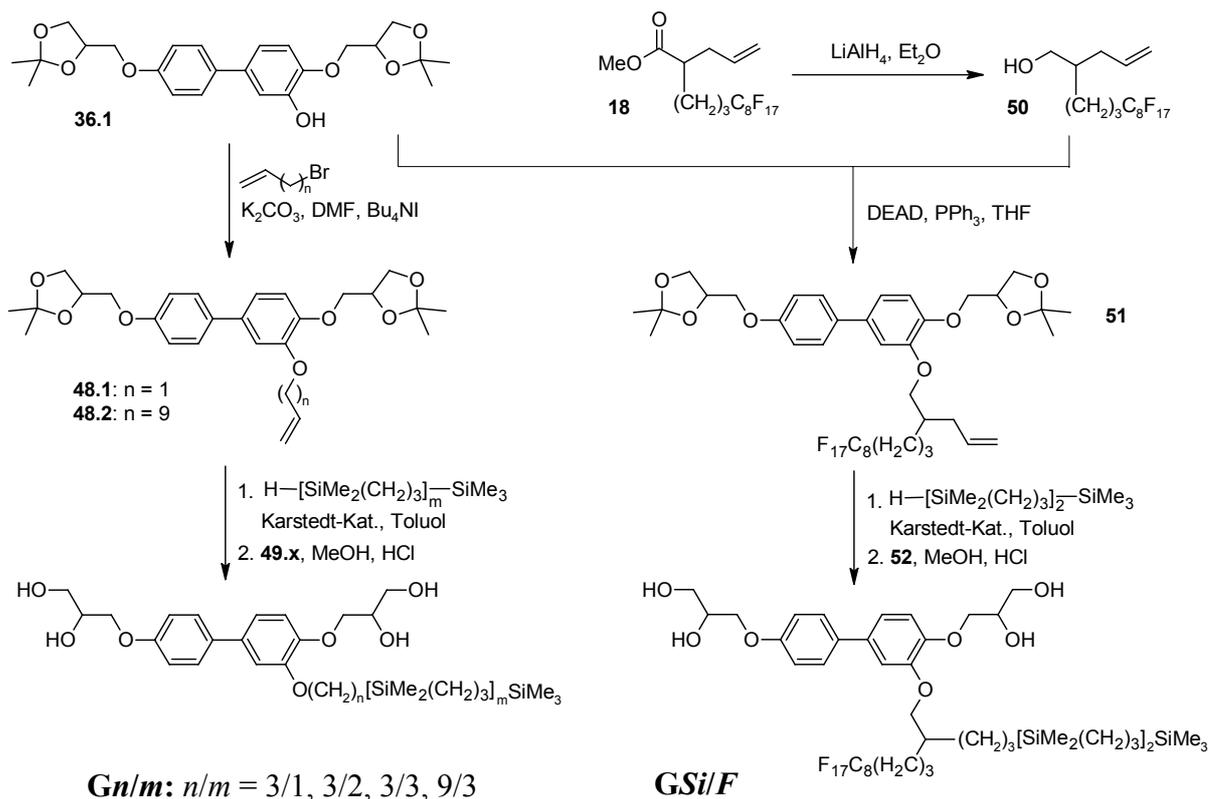
**Schema 2.16:** Synthese der in 2-Position substituierten bolaamphiphilen Biphenylderivate.

Die in 2'- bzw. 3'-Position methylosubstituierten Biphenyl-3-olderivate **36.3** und **36.4** wurden mit den Bromiden **2.6**, **10.1** und **14.2** zu den Acetoniden **47.x** und weiter zu den in Schema 2.17 gezeigten Verbindungen umgesetzt.



**Schema 2.17:** Synthese der disubstituierten bolaamphiphilen Biphenylderivate.

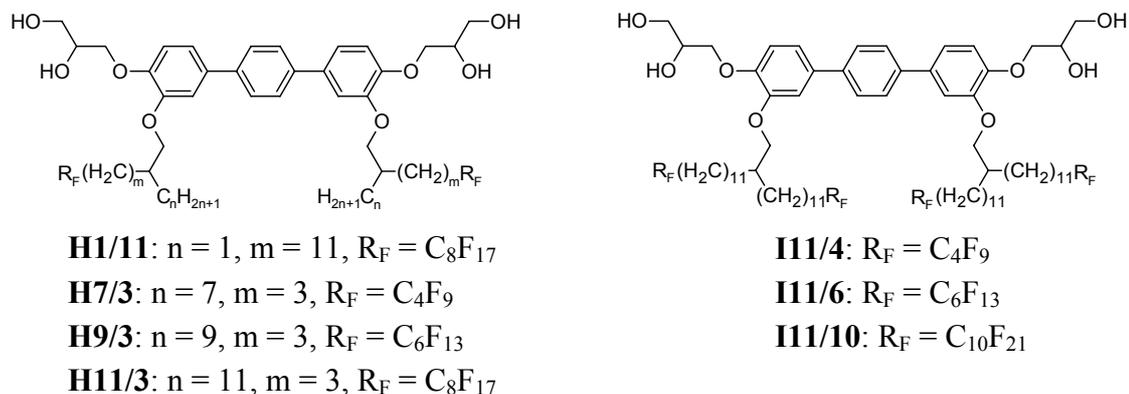
Zur Synthese der carbosilanhaltigen Bolaamphiphile **Gn/m**, abgebildet in Schema 2.18, wurde das Phenol **36.1** mit Allylbromid oder 11-Bronundec-1-en zu den entsprechenden Alkenen **48** umgesetzt und anschließend mit 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan hydroxyliert.<sup>[47]</sup> Der letzte Reaktionsschritt beinhaltet wiederum die saure Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppen. Die Verbindung **GSi/F**, welche ein Silan- und Perfluorsegment enthält ist durch MITSUNOBU-Veretherung des Phenols **36.1** mit 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-pent-4-en-1-ol **50**,<sup>[48]</sup> anschließender Hydroxylierung mit 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan und Entfernung der Isopropyliden-Schutzgruppen darstellbar. Zum Alkohol **50** gelangt man durch Reduktion des entsprechenden Esters **18** mit Lithiumaluminiumhydrid.



**Schema 2.18:** Synthese der carbosilanhaltigen bolaamphiphilen Biphenylderivate **Gn/m** und **GSi/F**.

### 2.3.2 Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Terphenylderivate

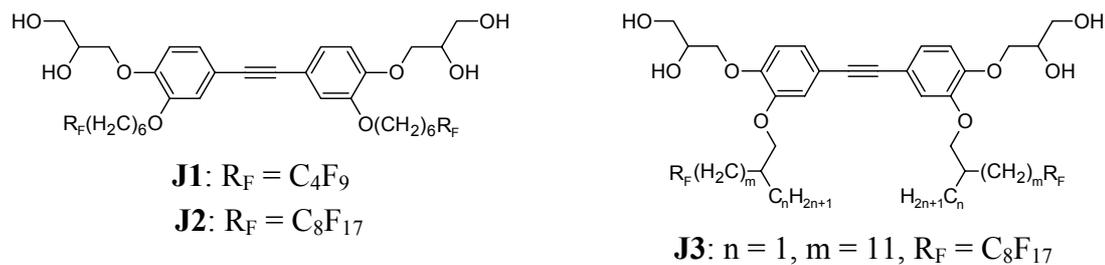
Die lateral substituierten bolaamphiphilen Terphenylderivate sind durch doppelte WILLIAMSON-Veretherung von 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38** mit den entsprechenden Bromiden zu den Acetoniden **53** und anschließender Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppen zugänglich. Umgesetzt wurden die Bromide **2.1**, **10.1**, **10.4**, **10.7**, **10.8**, **14.1**, **14.2** und **14.4** zu den in Schema 2.19 gezeigten Verbindungen.



**Schema 2.19:** Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Terphenylderivate **Hn/m** und **In/m**.

### 2.3.3 Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Tolanderivate

Das Acetylenderivat 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-phenol] **40** wurde durch Veretherung mit 10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluordecan und den Bromiden **2.1** und **8.8** in die Acetonide **54** überführt, welche anschließend durch saure Hydrolyse im System PPTS/Methanol/Wasser zu den entsprechenden Tetraolen **J** umgesetzt wurden (Schema 2.20).



**Schema 2.20:** Synthese der lateral substituierten bolaamphiphilen Tolanderivate **J**.

# 3 Flüssigkristalline Eigenschaften und Phasenstrukturen

## 3.1 Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten

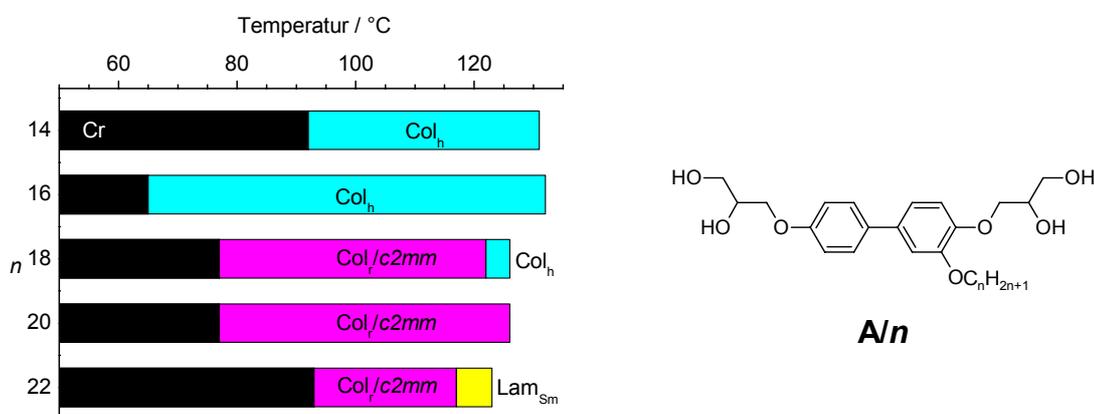
In diesem Kapitel sollen die mesomorphen Eigenschaften bolaamphiphiler Moleküle mit langen Alkylsubstituenten in lateraler Position beschrieben werden. Der Alkylsubstituent ist dabei über eine Ethergruppe mit dem Biphenylsegment verknüpft. Analoge alkylierte Bolaamphiphile ohne Ethersauerstoff wurden von KÖLBEL und BEYERSDORFF mit Kettenlängen von drei bis achtzehn Kohlenstoffatomen synthetisiert und untersucht.<sup>[28]</sup> Die dabei gefundenen Mesophasenstrukturen sind in der Einleitung (Kap. 1) zusammengefasst.

Alle hier betrachteten Verbindungen **A/n** bilden erwartungsgemäß enantiotrope Mesophasen aus, deren Umwandlungstemperaturen in der Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Die Mesophasenstabilität verringert sich geringfügig mit Verlängerung der Alkylkette. In Abbildung 3.1 ist dieser Zusammenhang grafisch dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur)<sup>a</sup> und Gitterparameter [nm] der Verbindungen **A/n**.

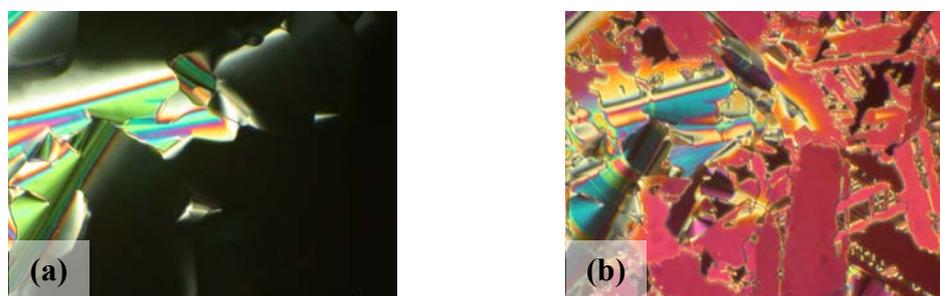
Verb.	$n$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]			Gitterparameter [nm]		
		$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]			$a$	$b$	$d$
<b>A/14</b>	14	Cr 92	Col <sub>h</sub> 131	Iso	3.5		
		<i>6.10</i>	<i>7.48</i>				
<b>A/16</b>	16	Cr 65	Col <sub>h</sub> 132	Iso	3.6 <sup>b</sup>		
		<i>37.4</i>	<i>7.27</i>				
<b>A/18</b>	18	Cr 78	Col <sub>r</sub> /c2mm	123 Col <sub>h</sub> 126 Iso	3.6 <sup>b</sup>		
		<i>19.1</i>	<i>0.71</i>	<i>5.14</i>	3.6 <sup>c</sup>	9.6 <sup>c</sup>	
<b>A/20</b>	20	Cr 77	Col <sub>r</sub> /c2mm	125 Iso	3.7	9.7	
		<i>19.6</i>	<i>6.77</i>				
<b>A/22</b>	22	Cr 93	Col <sub>r</sub> /c2mm	117 Lam <sub>Sm</sub> 123 Iso	3.8 <sup>c</sup>	9.6 <sup>c</sup>	
		<i>6.95</i>	<i>0.98</i>	<i>4.42</i>			3.6 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Alle Werte sind den zweiten DSC-Heizkurven (10 K/min) entnommen; <sup>b</sup> Werte der Col<sub>h</sub>-Phase; <sup>c</sup> Werte der Col<sub>r</sub>/c2mm-Phase; <sup>d</sup> Werte der Lam<sub>Sm</sub>-Phase.



**Abb. 3.1:** Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **A/n** in Abhängigkeit zur Länge des lateralen Substituenten.

Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand zeigen die Verbindungen **A/14**, **A/16** und **A/18** zwischen gekreuzten Polarisatoren zunächst gleiches Verhalten. Wenige Kelvin unterhalb des Klärpunktes kann die Ausbildung einer Textur beobachtet werden, die durch ausgedehnt homöotrop orientierte, optisch isotrope Bereiche gekennzeichnet ist, welche von lancettenförmigen doppelbrechenden Domänen unterbrochen werden (Abb. 3.2a). Das pseudoisotrope Erscheinungsbild zeigt die optische Einachsigkeit der Mesophase an, und das gesamte Erscheinungsbild der Textur ist typisch für hexagonal und quadratisch kolumnare Phasen. Beim weiteren Abkühlen ist bei den Verbindungen **A/14** und **A/16** bis zur Kristallisation keine Veränderung sichtbar, wohingegen bei Verbindung **A/18** eine Texturänderung beobachtet werden kann. Die optisch isotropen Bereiche werden dabei doppelbrechend, was auf eine Mesophasenumwandlung in eine optisch biaxiale Phase hindeutet (Abb. 3.2b).

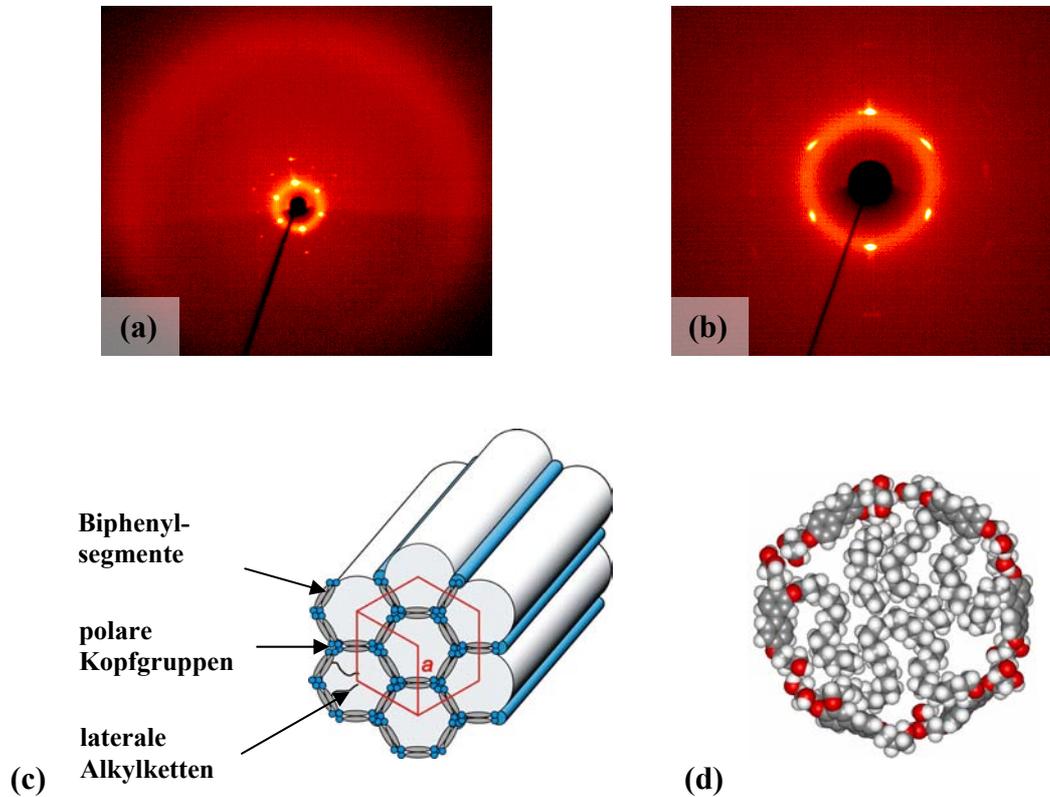


**Abb. 3.2:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **A/18** zwischen gekreuzten Polarisatoren (a)  $Col_h$ -Phase bei 125 °C; (b)  $Col_t/c2mm$ -Phase bei 115 °C.

Röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben der Mesophasen unterstützen diese Annahmen. Die Beugungsbilder der Mesophasen der Verbindungen **A/14**, **A/16** und der Hochtemperaturphase der Verbindung **A/18** weisen neben einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich, die den fluiden Charakter der Mesophasen anzeigen, scharfe punktförmige Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren  $d$ -Werte im Verhältnis von 1:  $1/\sqrt{3}$ : 1/2 zueinander stehen (Abb. 3.3b). Somit handelt es sich hierbei eindeutig um eine hexagonal kolumnare Phase. Die hexagonalen Gitterparameter können zu  $a_{\text{hex}} = 3.5$  nm (**A/14**) bzw.  $a_{\text{hex}} = 3.6$  nm (**A/16**, **A/18**) berechnet werden.

Sowohl die Texturen als auch die Röntgenstreubilder und die daraus ermittelten Gitterparameter der hexagonalen Mesophasen der drei Verbindungen sind identisch mit denen früher synthetisierter alkylsubstituierter Bolaamphiphile, bei welchen die hexagonal kolumnare Mesophase bei einer Länge der lateralen Kette von 12, 14 und 18 Kohlenstoffatomen auftreten.<sup>[28]</sup> Das dafür entwickelte Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase lässt sich auch hier anwenden. Demnach separieren sich die Alkylketten in säulenförmigen Aggregaten, welche von den rigiden Biphenyleinheiten umgeben sind. Die Struktur wird durch ein von den terminalen Diolgruppen gebildetes Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert. Der relative Raumbedarf der lateralen Substituenten im Bezug zur Größe des bolaamphiphilen Molekülteils definiert dabei die Form der säulenförmigen Aggregate. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Querschnittsflächen und die Positionsfernordnung der Säulen in zwei Dimensionen führt zu kolumnaren Mesophasen

mit unterschiedlichen Symmetrien. In den  $Col_h$ -Phasen der Verbindungen **A/14**, **A/16** und **A/18** sind die Alkylketten in Säulen mit einer kreisförmigen Querschnittsfläche vom Rest des Moleküls separiert. Um diese Säulen bilden sechs Biphenylsegmente die Zylinderwände mit einer regelmäßigen hexagonalen Querschnittsfläche (Abb. 3.3c).



**Abb. 3.3:** (a) Weitwinkelstreuung und (b) Kleinwinkelstreuung einer orientierten Probe der  $Col_h$ -Phase der Verbindung **A/18** bei 124 °C; (c) Modell der Anordnung der Moleküle in dieser Mesophase und (d) Kalotten-Modell von sechs Molekülen, die ein Hexagon bilden.

Berechnet man nun mit dem hexagonalen Gitterparameter  $a$  die Fläche der Elementarzelle ( $A_{Zelle}$ ) und daraus mit einer Höhe<sup>i</sup>  $h = 0.45$  nm das Volumen derselben ( $V_{Zelle}$ ) und dividiert diesen Wert durch das Volumen eines einzelnen Moleküls ( $V_{Mol}$ ),<sup>ii</sup> erhält man die Anzahl der Moleküle in einer Elementarzelle ( $n_{Zelle}$ ). Die daraus erhaltenen Werte sind für beide Verbindungen in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Demnach befinden sich in einer Elementarzelle *ca.* sechs Moleküle und die Zylinderwände haben eine durchschnittliche Dicke ( $n_{Wand}$ ) von zwei zueinander parallel angeordneten Biphenylsegmenten. Am Kalotten-Modell in Abbildung 3.3d wird ersichtlich, dass der von den Alkylketten beanspruchte Raum sehr gut mit dem durch die Anordnung der Biphenylsegmente in hexagonaler Form zur Verfügung stehenden übereinstimmt.

<sup>i</sup> Als Höhe  $h$  wird hier der mittlere Abstand der Biphenylsegmente von 0.45 nm verwendet, da diese die Zylinderstruktur aufbauen.

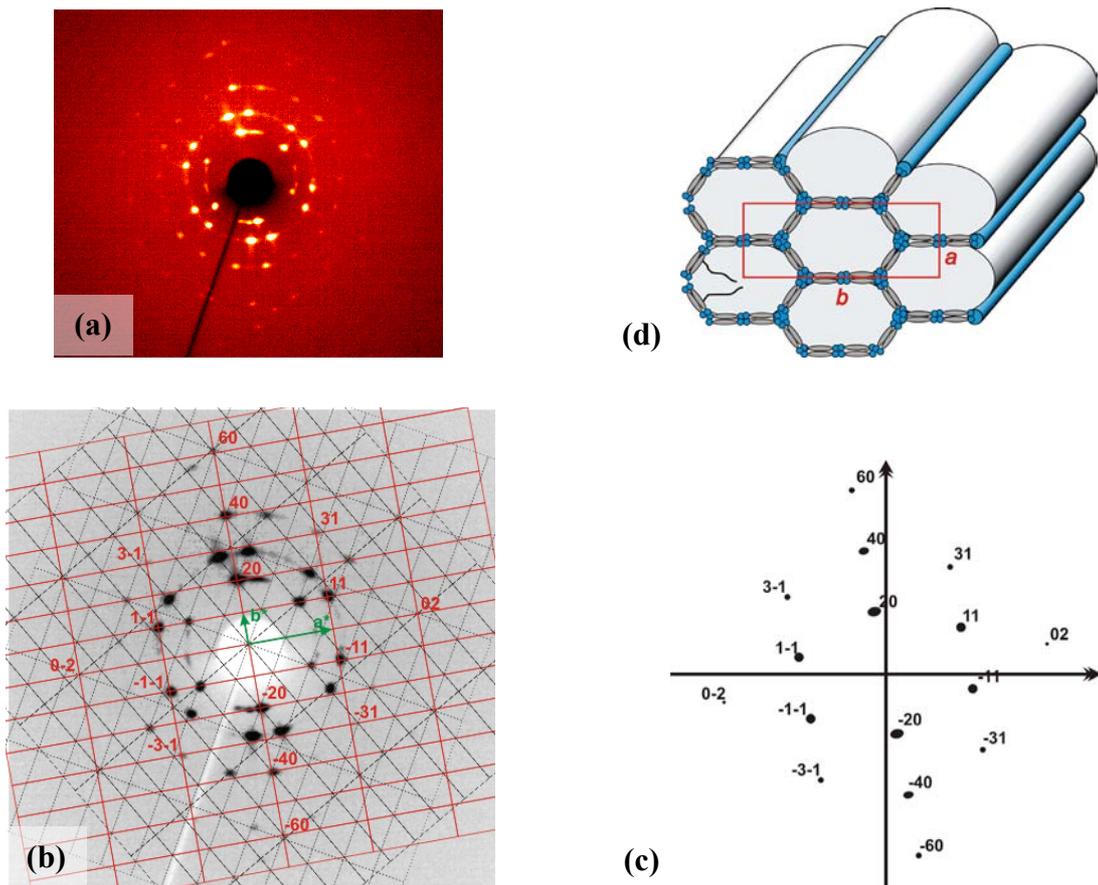
<sup>ii</sup> Das Volumen der einzelnen Moleküle wurde mit den Kristallvolumeninkrementen nach IMMIRZI berechnet.<sup>[49]</sup>

**Tabelle 3.2:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle  $n_{\text{Zelle}}$  für die hexagonal kolumnaren Mesophasen der Verbindungen **A/14**, **A/16** und **A/18**.

Verb.	A/14	A/16	A/18
Gitterparameter $a_{\text{hex}}$ [nm]	3.5	3.6	3.6
$A_{\text{Zelle}} = a_{\text{hex}}^2 \times \sin(60^\circ)$ [nm <sup>2</sup> ]	10.61	11.22	11.22
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 0.45 \text{ nm}$ [nm <sup>3</sup> ]	4.77	5.05	5.05
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	0.769	0.819	0.868
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	6.20	6.17	5.82
$n_{\text{Wand}}$	2.07	2.06	1.94

Bei weiterem Abkühlen der Verbindung **A/18** erhält man am Mesophasenübergang ein, auf den ersten Blick kompliziertes Streubild mit einer Vielzahl scharfer Reflexe (Abb. 3.4a). Eine genauere grafische Analyse der Reflexlagen und der Vergleich mit den gemessenen BRAGG-Reflexen der Pulveraufnahmen zeigt aber, dass es sich hierbei um die Signalüberlagerung von unterschiedlich orientierten Domänen handelt, die aus einer Monodomäne der Col<sub>h</sub>-Phase hervorgehen. In Abbildung 3.4b sind die drei, in Reflexionsposition befindlichen reziproken Gitter und die verwendete Indizierung für ein Gitter in das Röntgenstreubild eingezeichnet. Übersichtlicher wird die Darstellung, wenn man die zu einer Orientierung gehörenden Reflexe, getrennt von denen der anderen Orientierungen, grafisch herausstellt, wie in Abbildung 3.4c geschehen. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass alle Reflexe den Reflektionsbedingungen  $hk$ :  $h + k = 2n$ ,  $h0$ :  $h = 2n$  und  $k0$ :  $k = 2n$  gehorchen. Es liegt also eine rechtwinklige Zelle der Ebenengruppe  $c2mm$  vor. Die Gitterparameter können zu  $a = 3.6 \text{ nm}$  und  $b = 9.6 \text{ nm}$  berechnet werden.

Der ungewöhnlich große Wert des Gitterparameters  $b$ , welcher in etwa der fünffachen Moleküllänge entspricht, kann mit dem in Abbildung 3.4d gezeigten Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase erklärt werden. Die Zylinderwände werden nun von acht Biphenylsegmenten gebildet, welche die Säulen, der vom Rest des Moleküls separierten Alkylketten umschließen. Sowohl die Gitterparameter als auch die Tatsache, dass eine periodische Parkettierung der euklidischen Ebene mit regulären Achtecken nicht möglich ist, lassen vermuten, dass stattdessen stark deformierte Hexagons vorliegen, in denen zwei gegenüberliegende Seiten so gestreckt sind, dass diese von zwei Molekülen gebildet werden. Die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle, für alle Verbindungen dargestellt in Tabelle 3.3, stimmen gut mit dem vorgeschlagenen Modell überein. Demnach befinden sich ca. 16 Moleküle in einer Elementarzelle (in Abbildung 3.4d rot hervorgehoben) und die Zylinderwände werden wie in der Col<sub>h</sub>-Phase von zwei parallel zueinander liegenden Biphenylsegmenten gebildet.



**Abb. 3.4:** (a) Kleinwinkelstreuung der Col<sub>r</sub>-Phase der Verbindung A/18 bei 90 °C; (b) reziproke Gitter und Indizierung der Reflexe für das rot hervorgehobene; (c) schematische Darstellung, der zu einer Orientierung gehörende Reflexe; (d) Modell der Anordnung der Moleküle in der Col<sub>r</sub>-Phase der Verbindungen A/n.

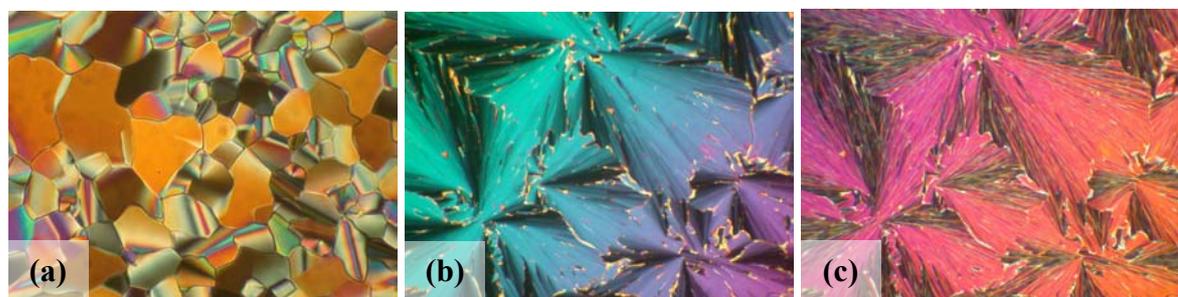
**Tabelle 3.3:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die Col<sub>r</sub>/c2mm-Phasen der Verbindungen A/n.

Verb.	A/18	A/20	A/22
Gitterparameter: $a; b$ [nm]	3.6; 9.6	3.7; 9.7	3.8; 9.6
$A_{\text{Zelle}} = a \times b$ [nm <sup>2</sup> ]	34.56	35.89	36.48
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 0.45$ nm [nm <sup>3</sup> ]	15.55	16.15	16.42
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	0.868	0.928	0.968
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	17.91	17.40	16.96
$n_{\text{Wand}}$	2.24	2.18	2.12

Das Auftreten dieser rechtwinklig kolumnaren Mesophase unterhalb der hexagonalen Struktur lässt sich mit Blick auf das in Abbildung 3.3d gezeigte Kalotten-Modell durch sterische Effekte erklären. Die Anordnung der langen Alkylketten in der hexagonalen Struktur erfordert eine starke Verknäuelung der Alkylketten, die eine hohe Flexibilität bedingt, welche offensichtlich nur bei hoher Temperatur gewährleistet ist. Mit abnehmender Temperatur und der damit verbundenen Abnahme der Flexibilität der Alkylketten wird eine Anordnung in dem zur Verfügung stehenden Zylinderinnenraum mit

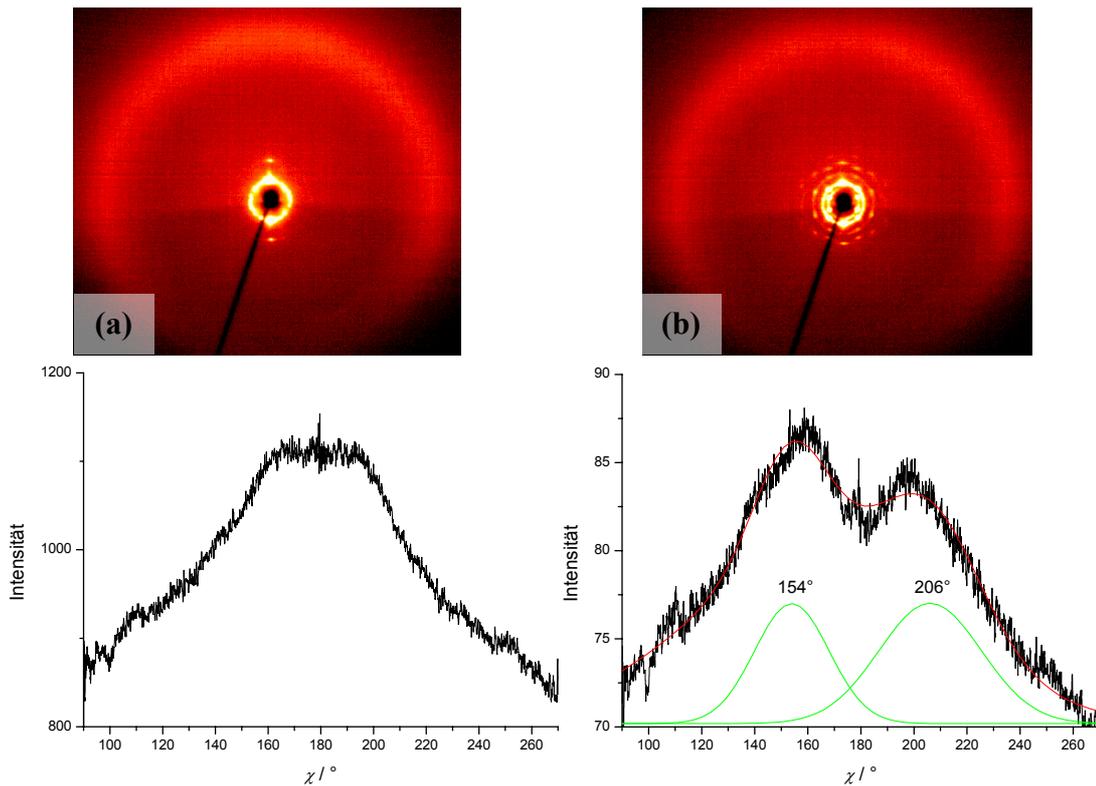
kreisförmigem Querschnitt erschwert und es kommt zu einer Reorganisation in die oben beschriebene Struktur der rechtwinklig kolumnaren Phase. Hier besitzen die Zylinder eine stark elliptische Querschnittsfläche und somit kann eine größere Zahl von Alkylketten parallel zueinander organisiert werden.

Verbindung **A/20** zeigt beim Abkühlen aus der isotrop flüssigen Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Mosaiktextur, die sich bis zur Kristallisation nicht verändert (Abb. 3.5a). Auch differentialkalorimetrisch ist nur eine Mesophase detektierbar. Das Röntgenstreubild einer orientierten Probe dieser Mesophase ist identisch mit dem der Tieftemperaturphase der Verbindung **A/18**, womit klar ist, dass es sich hierbei um dieselbe rechtwinklig kolumnare Mesophase handelt. Auch die Gitterparameter sind mit  $a = 3.7$  nm und  $b = 9.7$  nm nahezu gleich. Die Tatsache, dass es bei dieser Verbindung nicht zur Ausbildung einer hexagonalen Mesophase kommt, unterstützt die vorherigen Aussagen. Der in der hexagonalen Mesophase zur Verfügung stehende Raum ist für den längeren lateralen Substituenten auch bei hoher Flexibilität nicht ausreichend.



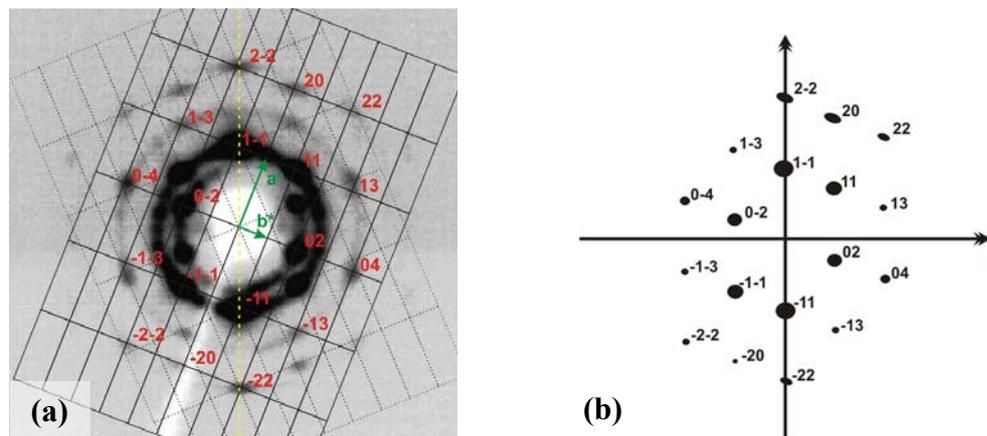
**Abb. 3.5:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **A/20** und **A/22** zwischen gekreuzten Polarisatoren (a)  $Col_r$ -Phase von **A/20** bei 120 °C; (b)  $Lam_{sm}$ -Phase von **A/22** bei 120 °C und (c)  $Col_r$ -Phase von **A/22** bei 110 °C.

Für die Verbindung **A/22** konnte durch polarisationsmikroskopische und differentialkalorimetrische Untersuchungen wiederum die Existenz zweier Mesophasen nachgewiesen werden. Beim Abkühlen aus der isotrop flüssigen Phase ist unterhalb des Klärpunktes die Ausbildung einer sphärolithischer Textur zu beobachten (Abb. 3.5b), die am Mesophasenübergang in eine gebrochene Textur übergeht, begleitet von einer starken Änderung der Doppelbrechung (Abb. 3.5c). In Abbildung 3.6 sind die Röntgenstreubilder orientierter Proben der beider Mesophasen abgebildet. Während in der Hochtemperatur-Phase nur ein Schichtreflex bei  $d = 3.6$  nm und dessen zweite Ordnung, sowie eine diffuse Weitwinkelstreuung bei  $2\theta = 19.6^\circ$  ( $D = 0.45$  nm) mit einem Maximum auf dem Meridian zu beobachten ist (Abb. 3.6a), ändert sich das Bild am Mesophasenübergang gänzlich. Im Kleinwinkelbereich sind nun eine Vielzahl punktförmiger Reflexe zu sehen und die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich erscheint aufgespalten (Abb. 3.6b). Deutlich sichtbar ist die Aufspaltung im  $\chi$ -Scan, einer Integration eines Kreissektors des Streubildes über  $\theta$ , der die azimutale Verteilung der Streuintensität als Funktion von  $\chi$  liefert.<sup>[50]</sup> Es sind zwei Maxima zu erkennen, die um  $26^\circ$  bzw.  $-26^\circ$  vom Meridian verschoben sind.



**Abb. 3.6:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung A/22 darunter  $\chi$ -Scans der diffusen Weitwinkelstreuungen (a)  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase bei 119 °C; (b)  $\text{Col}_r$ -Phase bei 105 °C mit den Maxima der angepassten Gaußfunktionen bei 154° und 206°.

Die Hochtemperaturphase lässt sich als  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase interpretieren, einer von mehreren möglichen Schichtstrukturen lateral substituierter Bolaamphiphile, deren Strukturen im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden. Die Röntgenaufnahme der Tieftemperaturphase ist, obwohl optisch auf den ersten Blick völlig verschieden von denen der anderen Verbindungen dieser Reihe, wiederum als die Überlagerung unterschiedlich orientierter Monodomänen der  $\text{Col}_r/c2mm$ -Phase zu diskutieren. Abbildung 3.7 zeigt die zwei in

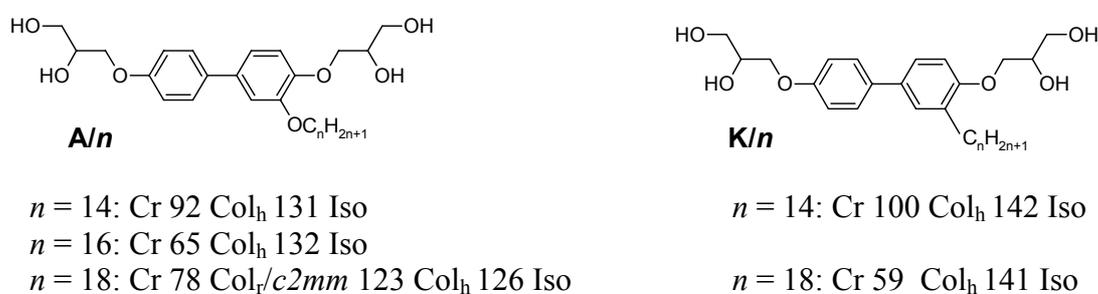


**Abb. 3.7:** (a) Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs des Röntgenstreubildes der  $\text{Col}_r$ -Phase der Verbindung A/22 bei 105 °C mit eingezeichneten reziproken Gittern und Indizierung der Reflexe; (b) schematische Darstellung, der zu einer Orientierung gehörenden Reflexe mit Indizierung.

Reflexionsposition befindlichen reziproken Gitter, die durch Drehung um den Meridian der Aufnahme ineinander überführbar sind und die schematische Darstellung, der zu einer Orientierung gehörenden Reflexe. Die kristallographische (110)-Ebene liegt in diesem Fall parallel zur Glassoberfläche. Die Aufspaltung der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich ist hierbei nicht auf eine Neigung der Moleküle zurückzuführen sondern ebenfalls das Ergebnis der Überlagerung der unterschiedlich orientierten Domänen. Aus der Indizierung der Reflexe lassen sich die Gitterparameter zu  $a = 3.8 \text{ nm}$  und  $b = 9.6 \text{ nm}$  berechnen und sind damit nur unwesentlich verschieden von denen der rechtwinklig kolumnaren Phasen der anderen Verbindungen dieser Reihe (Tab. 3.3).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei Verlängerung des lateralen Alkylsubstituenten die Phasensequenz  $\text{Col}_h\text{-Col}_r\text{-Lam}_{\text{Sm}}$  beobachtet werden kann. Die kolumnaren Phasen sind dabei aus Zylinderstrukturen aufgebaut, in denen die Biphenylsegmente die Zylinderwände bilden, welche die säulenförmigen Aggregate der unpolaren Alkylketten umschließen. Aufgrund der festgelegten Größe der rigiden Biphenylsegmente ergeben sich daraus klar definierte Polyederstrukturen. Die weitere notwendige Voraussetzung der regelmäßigen zweidimensionalen Anordnung führt dazu, dass nur bestimmte Strukturen möglich sind. In der hexagonal kolumnaren Phase bilden sechs Biphenylsegmente die Zylinderwände mit einer regelmäßigen hexagonalen Querschnittsfläche. In der rechtwinklig kolumnaren Phase bilden acht Biphenylsegmente ein stark deformiertes Hexagon.

Im Vergleich zu den in früheren Arbeiten synthetisierten alkylsubstituierten Bolaamphiphilen **K/n** bei welchen der laterale Substituent ohne Ethersauerstoff an das Biphenylsegment gebunden ist, besitzen die hier vorgestellten Verbindungen **A/n** bei vergleichbarer Kettenlänge etwas niedrigere Klärpunkte (Abb. 3.8).<sup>iii</sup> Bei einer Kettenlänge von  $n = 14$  tritt in beiden Reihen die hexagonal kolumnare Mesophase auf. Die rechtwinklig kolumnare Mesophase ist dagegen nur bei den Verbindungen **A/n** ab einer Kettenlänge von  $n = 18$  zu beobachten. Der Grund hierfür dürfte die geringere Flexibilität der OR-Gruppe im Vergleich zur  $\text{CH}_2\text{R}$ -Gruppe sein, da die freie Drehbarkeit der Aryl-Sauerstoff-Bindung durch die Konjugation der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit den  $\pi$ -Elektronen eingeschränkt ist.



**Abb. 3.8:** Vergleich der Umwandlungstemperaturen und Mesophasenstrukturen der Verbindungen **A/n** und **K/n**.<sup>[28]</sup>

<sup>iii</sup> Der *Odd-Even-Effekt* spielt erfahrungsgemäß bei diesen Substanzen keine Rolle.<sup>[28]</sup>

### 3.2 Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten

Um zu einem besseren Verständnis des komplexen mesomorphen Verhaltens lateral substituierter Bolaamphiphile zu gelangen, wurden eine Reihe kalamitischer Bolaamphiphile synthetisiert, bei welchen der Alkylsubstituent durch semiperfluorierte Substituenten ersetzt wurde. Perfluorketten besitzen im Vergleich zu Alkylketten einige charakteristische Unterschiede, welche die Selbstorganisation von Flüssigkristallen auf verschiedene Weise beeinflussen können.

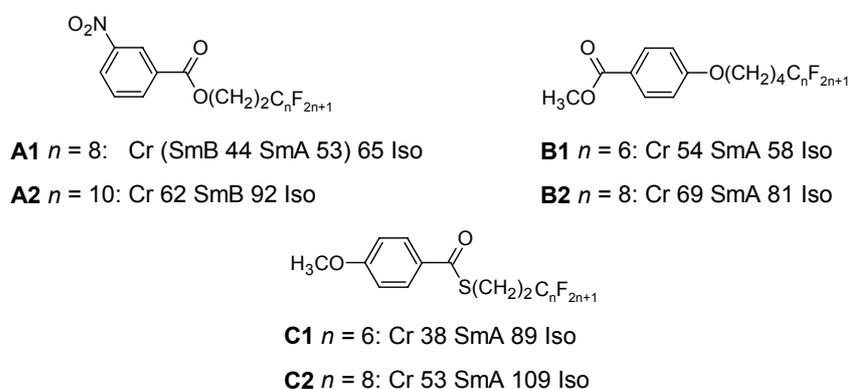
Bedingt durch den größeren VAN DER WAALS-Radius des Fluoratoms besitzen perfluorierte Ketten sowohl einen größeren Raumbedarf als entsprechende Alkylketten als auch eine andere Konformation. Während in einer aliphatischen Kette die Kohlenstoffatome bevorzugt eine planare zick-zack-Anordnung einnehmen, mit einer all-trans Konformation der Kohlenstoffkette, ist eine solche Anordnung bei perfluorierten Alkylketten aufgrund der Größe der Fluoratome sterisch unvorteilhaft. Stattdessen bilden diese eine helikale Struktur mit einer Verdrillung um jede Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung von ungefähr  $13^\circ$  aus, damit einher geht eine Aufweitung des C-C-C-Bindungswinkels von  $110^\circ$  in der planaren Anordnung auf  $116^\circ$ , wodurch der Abstand zwischen zwei Fluoratomen in 1,3-Position von ca.  $2.52 \text{ \AA}$  auf  $2.75 \text{ \AA}$  vergrößert wird.<sup>[51]</sup> Gleichzeitig sind die Aktivierungsenergien für trans-gauche und gauche-gauche Übergänge in perfluorierten Systemen 3–4 mal so hoch wie bei Alkylketten, woraus folgt, dass perfluorierte Ketten meist in starrer und stärker gestreckter Konformation als Alkylketten vorliegen.<sup>[52]</sup>

Neben diesen strukturellen Unterschieden zeigen sich auch in den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Perfluoralkanen verglichen mit Alkanen gleicher Kettenlänge einige bemerkenswerte Abweichungen. So besitzen die fluorierten Verbindungen ungeachtet ihrer deutlich höheren Molmassen annähernd gleiche, mit wachsender Kettenlänge ( $n > 5$ ) sogar niedrigere Siedetemperaturen als die analogen Alkane. Ein Zeichen für die geringeren attraktiven, intermolekularen Wechselwirkungen in den Volumenphasen von Perfluoralkanen. Des Weiteren seien genannt: niedrigere Verdampfungsenthalpien, niedrige Oberflächenspannungen und niedrigere Brechungsindizes von Perfluoralkanen verglichen mit denen entsprechender Alkane.<sup>[53]</sup>

Sowohl aus den strukturellen als auch aus den physikalisch-chemischen Unterschieden von Alkanen und Perfluoralkanen resultiert ihre gegenseitige Unverträglichkeit, gleichwohl es sich in beiden Fällen um nahezu unpolare Strukturen handelt. Diese Inkompatibilität zeigt sich zum Beispiel im nicht-idealen Verhalten binärer Mischungen von Alkanen und Perfluoralkanen, welche experimentell eingehend untersucht wurden.<sup>[54]</sup> Es zeigte sich, dass solche Systeme nicht in allen Temperaturbereichen vollständige Mischbarkeit aufweisen. Vielmehr besitzen sie in bestimmten Temperaturbereichen eine Mischungslücke in welcher zwei separierte Mischphasen verschiedener Zusammensetzung koexistieren. Begrenzt wird diese untere Mischungslücke von der kritischen Lösungstemperatur  $T_c$ , oberhalb welcher vollständige Mischbarkeit bei jeder Zusammensetzung gegeben ist. Für binäre Mischungen von  $n$ -Alkanen und den entsprechenden  $n$ -Perfluoralkanen steigt  $T_c$  mit wachsender Kettenlänge der beteiligten Komponenten an. Sie liegt für Hexan/Perfluorhexan mit  $23^\circ\text{C}$

knapp unterhalb der Raumtemperatur, für Heptan/Perfluorheptan dagegen bei 50 °C, sodass hier eine Entmischung schon bei Raumtemperatur auftritt.

Das Bestreben zur Separation fluorierter Komponenten von nicht-fluorhaltigen wird allgemein als fluorophober Effekt bezeichnet.<sup>[55]</sup> Werden Alkyl- und Perfluoralkylketten kovalent miteinander verknüpft, ist eine makroskopische Entmischung beider Komponenten nicht möglich und es kommt zur Mikrophasensegregation auf molekularer Ebene. Diese zeigt sich zum Beispiel im flüssigkristallinen Verhalten semiperfluorierter Alkane, welche ohne die klassischen, rigiden Strukturelemente (Phenylringe oder Mehrfachbindungen) thermotrope smektische Phasen ausbilden.<sup>[56]</sup> Des Weiteren gelang es mit perfluorierten Segmenten, flüssigkristalline Eigenschaften in Moleküle mit nur einem Phenylring zu induzieren, deren Kohlenwasserstoffanaloge keine mesogenen Eigenschaften erwarten ließen.<sup>[55, 57]</sup> In Schema 3.1 sind einige ausgewählte Beispiele flüssigkristalliner Materialien mit nur einem Phenylring dargestellt. Als Erklärung für diesen Effekt wird sowohl die Mikroseggregation der Perfluorsegmente als auch deren starre Konformation herangezogen.



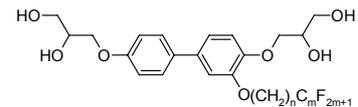
**Schema 3.1:** Ausgewählte Beispiele flüssigkristalliner Verbindungen **A**<sup>[57a]</sup>, **B**<sup>[55a]</sup> und **C**<sup>[57c]</sup> mit nur einem Phenylring.

Der Einbau perfluorierter Gruppen in die Architektur von klassischen calamitischen und diskotischen flüssigkristallinen Verbindungen führt gewöhnlich zur Stabilisierung der smektischen und kolumnaren Phasen, während nematische Phasen unterdrückt werden.<sup>[9c]</sup> Bei amphiphilen Molekülen kommt hinzu, dass durch den Einbau perfluorierter Gruppen der intramolekulare Polaritätskontrast erhöht wird. Dies begünstigt die Mikrophasensegregation und führt zu einer Erhöhung der Mesophasenstabilitäten, sowie zu neuartigen Strukturen, die mit Alkylketten nicht erzielt werden konnten.<sup>[58]</sup> Kalamitische bolaamphiphile Moleküle mit perfluorierten Substituenten in lateraler Position wurden erstmals von XIAOHONG CHENG synthetisiert und untersucht.<sup>[59]</sup> Dabei zeigte sich, dass auch die besonderen Mesophasenstrukturen dieser Verbindungsklasse durch den Einbau von perfluorierten Segmenten stabilisiert und modifiziert werden können.

In der vorliegenden Arbeit sollte dieses Konzept durch die Synthese neuer Verbindungen mit längeren semiperfluorierten Seitenketten weiter verfolgt werden. Ein weiterer Unterschied zu den in früheren Arbeiten synthetisierten Verbindungen besteht in der Verknüpfung des lateralen Substituenten mit dem calamitischen Segment über eine Ethergruppierung.

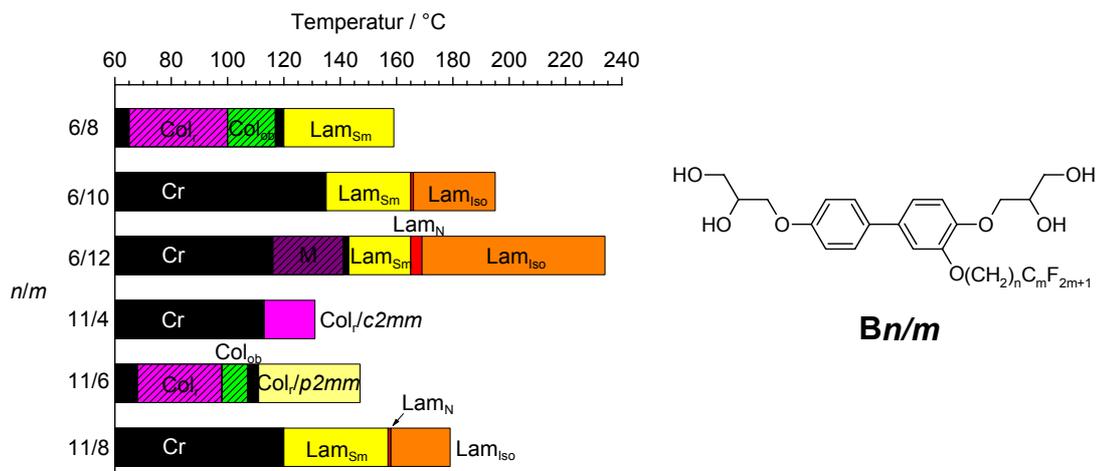
Es wurden zwei homologe Reihen mit unterschiedlicher Länge des Perfluorsegmentes synthetisiert (**Bn/m**), die sich in der Anzahl der Methylengruppen zwischen dem Perfluorsegment und dem kalamitischen Molekülteil unterscheiden (**B6/m** und **B11/m**). Die mesomorphen Eigenschaften aller Verbindungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. In Abbildung 3.9 ist der Zusammenhang zwischen der Länge der perfluorierten Ketten und den Phasenumwandlungstemperaturen für beide Reihen grafisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Klärpunkte mit Verlängerung des Perfluorsegmentes stark zunehmen, während die Schmelzpunkte nur moderat steigen, wodurch insgesamt eine Verbreiterung des Existenzbereiches der Mesophasen resultiert.

**Tabelle 3.4:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **Bn/m**.



Verb.	$n$	$m$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]				Gitterparameter [nm]			$f_R$
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]				$a$	$b$	$d$	
<b>B6/8</b>	6	8	Cr 120 (Col <sub>r</sub> /c2mm	100 Col <sub>ob</sub>	117) Lam <sub>Sm</sub>	159 Iso	3.9 <sup>c</sup>	9.8 <sup>c</sup>	3.7	0.52
			47.3	0.32	0.20	5.13	4.2 <sup>d</sup>	5.5 <sup>d</sup>		
<b>B6/10</b>	6	10	Cr 135 Lam <sub>Sm</sub>	165 Lam <sub>N</sub>	166 Lam <sub>Iso</sub>	195 Iso			3.9	0.57
			67.8	2.61 <sup>b</sup>		1.05				
<b>B6/12</b>	6	12	Cr 143 (M 141) Lam <sub>Sm</sub>	165 Lam <sub>N</sub>	169 Lam <sub>Iso</sub>	234 Iso			4.5	0.59
			69.5	0.87	2.52 <sup>b</sup>	1.84				
<b>B11/4</b>	11	4	Cr 113 Col <sub>r</sub> /c2mm	131 Iso			3.7	9.6		0.51
			34.8	4.87						
<b>B11/6</b>	11	6	Cr 111 (Col <sub>r</sub> /c2mm	98 Col <sub>ob</sub>	107) Col <sub>r</sub> /p2mm	147 Iso	3.9 <sup>c</sup>	9.7 <sup>c</sup>	4.2	0.55
			34.8	1.03	0.27	4.24	4.2 <sup>e</sup>	5.3 <sup>c</sup>		
							3.7 <sup>f</sup>	1.8 <sup>f</sup>		
<b>B11/8</b>	11	8	Cr 120 Lam <sub>Sm</sub>	157 Lam <sub>N</sub>	158 Lam <sub>Iso</sub>	179 Iso			4.2	0.58
			39.6	2.71 <sup>b</sup>	0.60					

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen (10 K/min); <sup>b</sup> zu den Phasenumwandlungen Lam<sub>Sm</sub>-Lam<sub>N</sub>-Lam<sub>Iso</sub> siehe Erklärung im Text; <sup>c</sup> Werte der Col<sub>r</sub>/c2mm-Phase; <sup>d</sup> Werte der Col<sub>ob</sub>-Phase mit  $\gamma = 119^\circ$ ; <sup>e</sup> Werte der Col<sub>ob</sub>-Phase mit  $\gamma = 116^\circ$ ; <sup>f</sup> Werte der Col<sub>r</sub>/p2mm-Phase.

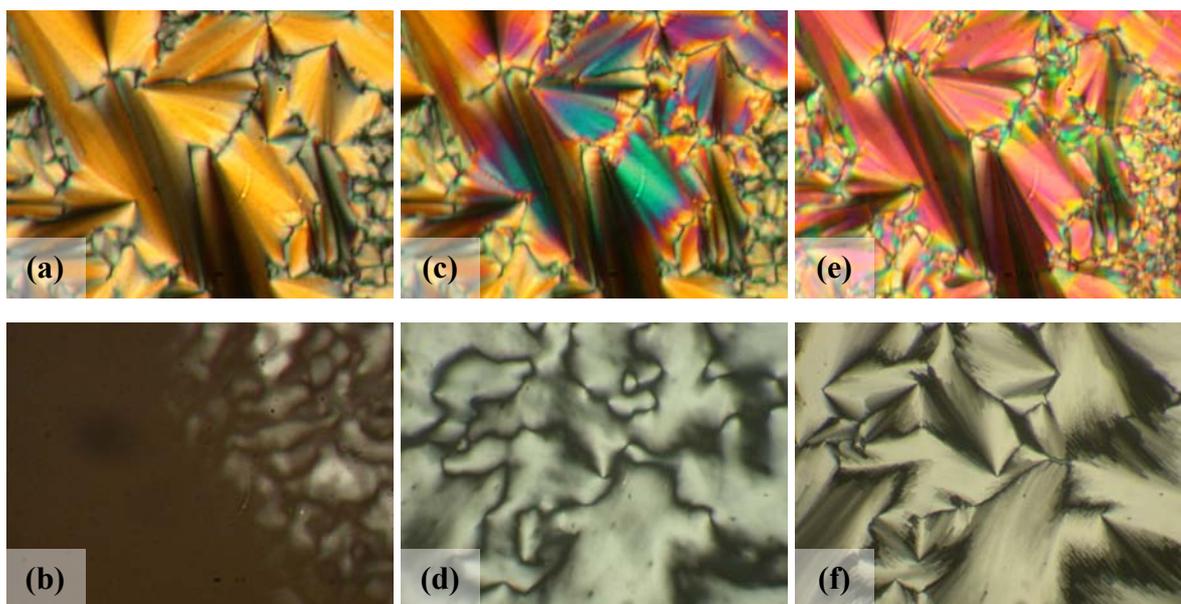


**Abb. 3.9:** Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **Bn/m** in Abhängigkeit zur Länge des lateralen Substituenten (monotrope Mesophasen sind schraffiert dargestellt).

### 3.2.1 Lamellare Phasen der Verbindungen $Bn/m$

Mit Ausnahme von **B11/4** zeigen alle Verbindungen lamellare Mesophasen, deren Charakteristika im folgenden Abschnitt beschrieben werden. Die bei einigen Verbindungen auftretenden kolumnaren Mesophasen werden im Abschnitt 3.2.2 näher diskutiert.

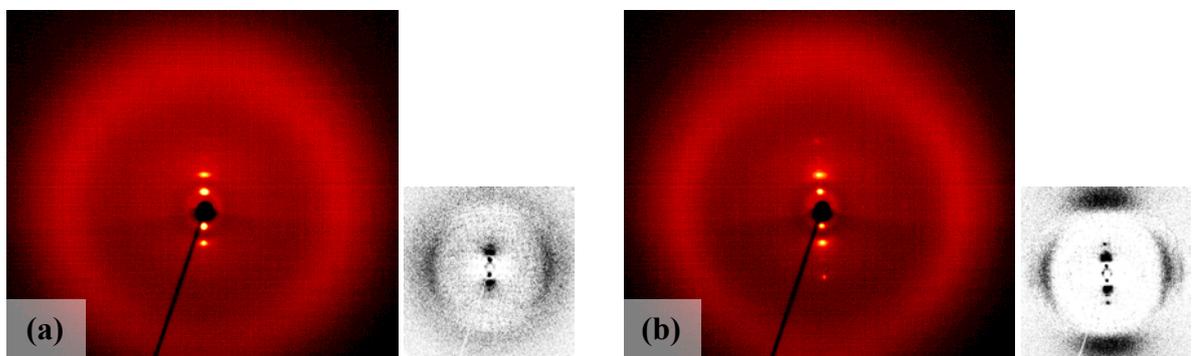
Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, konnte bei der Verbindung **A/22** mit der längsten Alkylkette in lateraler Position, in einem schmalen Bereich von 6 Kelvin die Ausbildung einer lamellaren Mesophase bei hoher Temperatur beobachtet werden. Die hier diskutierten Verbindungen  $Bn/m$  mit langen semiperfluorierten Alkylketten zeigen in viel breiteren Bereichen die Existenz dreier verschiedener lamellarer Phasen. In Abbildung 3.10 sind die damit verbundenen Texturänderungen anhand der Verbindung **B6/10**, welche alle drei Mesophasen enantiotrop ausbildet, dargestellt. Beim Abkühlen aus der isotrop flüssigen Phase ist unter dem Polarisationsmikroskop am Klärpunkt bei 195 °C die Ausbildung einer für SmA-Phasen charakteristische Fächertextur zu beobachten, die leicht homöotrop orientiert werden kann (Abb. 3.10a). Die homöotrop orientierten Bereiche erscheinen zwischen gekreuzten Polarisatoren optisch isotrop (Abb. 3.10b). Bei weiterer Abkühlung ist in diesen Bereichen am Mesophasenübergang die Ausbildung einer Schlierentextur zu beobachten, die nicht homöotrop orientiert werden kann, was die Umwandlung in eine optisch biaxiale Mesophase anzeigt (Abb. 3.10d). Ein besonderes Merkmal der Schlierentextur ist, dass diese ausschließlich  $\pi/2$ -Disklinationen aufweist, d.h. Defekte der Stärke  $\pm 1/2$ . Dieses Erscheinungsbild schließt eine, ebenfalls biaxiale, SmC-Phase mit einer Neigung der Moleküle zur Schichtnormalen und synkline Anordnung der Moleküle in benachbarten Schichten aus, weil solche Defekte aus Symmetriegründen in dieser getilteten Phase nicht erlaubt sind.<sup>[60]</sup> Eine weitere Beobachtung spricht gegen einen Übergang in eine smektische C-Phase: In den Regionen mit Fächertextur ist am Phasenübergang lediglich eine starke Änderung der Doppelbrechung zu sehen, aber die Fächer erscheinen nicht gebrochen (Abb. 3.10c), wie bei einem solchen Übergang zu erwarten wäre.



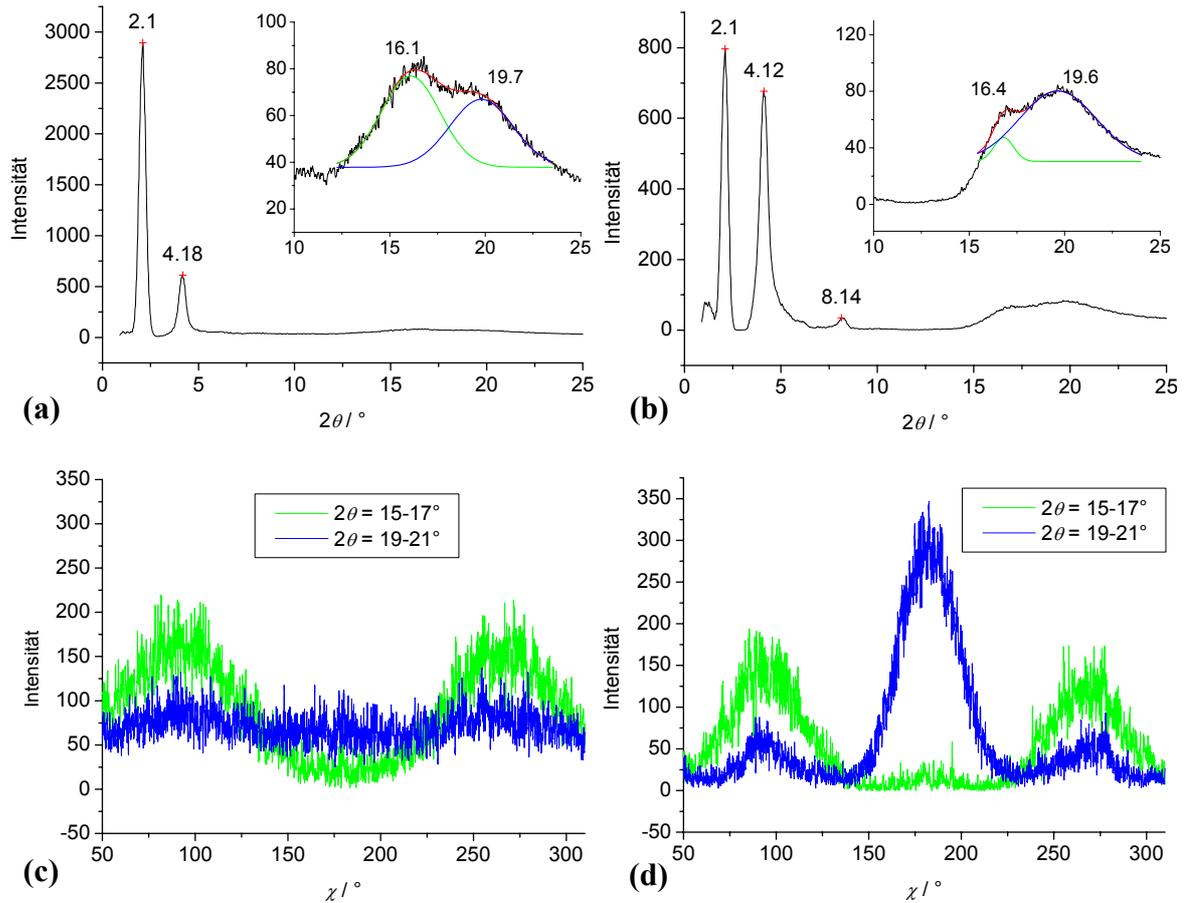
**Abb. 3.10:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **B6/10** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a), (b)  $Lam_{Iso}$ -Phase bei 166.5 °C; (c), (d)  $Lam_N$ -Phase bei 165.5 °C; (e), (f)  $Lam_{Sm}$ -Phase bei 150 °C.

Beim Übergang in die dritte Mesophase bei 165 °C ist in den Bereichen der Fächertextur eine leichte Änderung der Doppelbrechung sichtbar, während die Schlierentextur zu erstarren scheint, sodass die zuvor unscharf erscheinenden Konturen plastisch hervortreten (Abb. 3.10e, f).

Die Röntgenstreubilder orientierter Proben der lamellaren Mesophasen der Verbindung **Bn/m** zeigen neben diffuser Streuung im Weitwinkelbereich scharfe äquidistante Reflexe auf dem Meridian der Aufnahmen, die eine gut ausgebildete Schichtstruktur anzeigen. In Abbildung 3.11 sind exemplarisch die Weitwinkelstreuung der Lam<sub>iso</sub>-Phase und Lam<sub>sm</sub>-Phase von **B11/8** dargestellt. Die Lage der Kleinwinkelreflexe ändert sich beim Übergang in die Lam<sub>N</sub>- und Lam<sub>sm</sub>-Phase nicht, der Schichtabstand von  $d = 4.2$  nm ist also nahezu temperaturunabhängig. Aus den in Abbildung 3.12a und b dargestellten  $\theta$ -Scans wird ersichtlich, dass die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich zwei Maxima bei  $\theta \approx 16^\circ$  ( $D_1 = 0.55$  nm) und bei  $\theta \approx 20^\circ$  ( $D_2 = 0.44$  nm) besitzt. Die Lage des inneren Maximum  $D_1$  kann dem mittleren lateralen Abstand der perfluorierten Segmente zugeordnet werden, während das äußere Maximum  $D_2$  den mittleren lateralen Abstand der Biphenyleinheiten und Kohlenwasserstoffketten wiedergibt. Die Intensitätsverteilung der diffusen Streuungen kann den in Abbildung 3.12c und 3.12d dargestellten  $\chi$ -Scans entnommen werden. Aus diesen wird ersichtlich, dass die innere diffuse Streuung (grüne Linie in Abb. 3.12) in beiden Fällen Maxima auf dem Äquator, also senkrecht zu den Schichtreflexen besitzt. Die perfluorierten Ketten sollten demnach in den lamellaren Phasen eine gewisse Vorzugsrichtung parallel zur Schichtnormalen haben. Anhand der Intensitätsverteilung der äußeren diffusen Streuung (blaue Linie in Abb. 3.12) werden wesentliche Unterschiede in den beiden betrachteten Phasen deutlich. In der lamellar isotropen Phase (Abb. 3.12c) formt diese einen nahezu gleichförmigen Ring mit nur leichten Intensitätsvariationen, während in der lamellar smektischen Phase (Abb. 3.12d) ein deutliches Maximum auf dem Meridian zu erkennen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die Biphenylsegmente in der Lam<sub>iso</sub>-Phase keine Vorzugsorientierung besitzen, in der Lam<sub>sm</sub>-Phase dagegen eine bevorzugte Orientierung senkrecht zur Schichtnormalen vorliegt.



**Abb. 3.11:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung **B11/8** mit Darstellung der Streuintensitäten nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand: (a) Lam<sub>iso</sub>-Phase bei 170 °C; (b) Lam<sub>sm</sub>-Phase bei 110 °C (unterkühlte Probe).

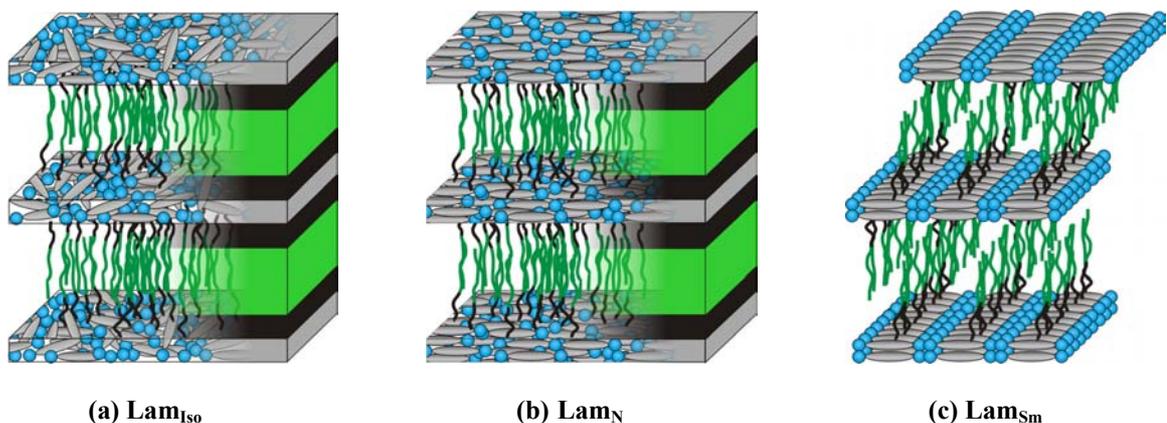


**Abb. 3.12:** Röntgenstreuendiagramme orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung **B11/8**:  $\theta$ -Scans der  $\text{Lam}_{\text{Iso}}$ -Phase (a) bei 170 °C und der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase (b) bei 110 °C mit vergrößerten Bereichen der diffusen Weitwinkelstreuungen (schwarze Linie: experimentelle Intensität, grüne und blaue Linie: angepasste Gauß-Funktionen der Einzelstreuungen, rote Linie: resultierende Kurve); darunter die entsprechenden  $\chi$ -Scans (c), (d) in den Bereichen der diffusen Streuungen von  $2\theta = 15\text{-}17^\circ$  (grüne Linie) und  $2\theta = 19\text{-}21^\circ$  (blaue Linie).

Aus den polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen lassen sich die in Abbildung 3.13 gezeigten Modelle der Anordnung der Moleküle in den drei verschiedenen lamellaren Mesophasen ableiten. Die Schichtstrukturen der drei Mesophasen resultiert aus der Segregation der unpolaren semiperfluorierten Ketten vom bolaamphiphilen Teil des Moleküls, welches die Biphenylsegmente und die polaren Diolgruppen beinhaltet. Im Gegensatz zu konventionellen smektischen Phasen sind die kalamitischen Biphenylsegmente dabei innerhalb der aromatischen Schichten isotrop verteilt ( $\text{Lam}_{\text{Iso}}$ -Phase) bzw. bevorzugt parallel zu den Schichtebenen angeordnet ( $\text{Lam}_{\text{N}}$ - und  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase). Die aromatischen Schichten werden von den unpolaren Schichten der lateralen Ketten voneinander getrennt, in welchen diese zwar ungeordnet, aber mit einer Vorzugsorientierung der perfluorierten Segmente senkrecht zu den Schichtebenen vorliegen. Synchrotronuntersuchungen deuten des Weiteren auf eine Segregation der perfluorierten Segmente von den Alkylketten hin (siehe dazu Abb. 3.34, Kap. 3.3). Der Schichtabstand ist abhängig vom Raumbedarf des lateralen Substituenten und vergrößert sich demzufolge mit wachsender Kettenlänge. Aus den röntgenographisch ermittelten Schichtabständen lässt sich weiterhin ableiten, dass die lateralen Ketten interkaliert

vorliegen und, da diese sich beim Mesophasenübergang nicht ändern, dass die Schichtstruktur in allen drei Mesophasen erhalten bleibt. Daraus ergibt sich, dass die Mesophasenübergänge mit einer Reorganisation der Biphenylsegmente innerhalb der aromatischen Schichten verbunden sein müssen.

Die Hochtemperaturphase ist wie die SmA- und die  $L_\alpha$ -Phase lyotroper Systeme eine uniaxiale Mesophase. Im Rahmen unserer Modelle für die lamellaren Phasen der betrachteten Verbindungen lassen sich zwei unterschiedliche Strukturen der  $Lam_{iso}$ -Phase ableiten, die deren Uniaxialität erklären. Eine mögliche Anordnung ist in Abbildung 3.13a dargestellt. Demnach sind die Biphenylsegmente in den aromatischen Schichten der  $Lam_{iso}$ -Phase zunächst völlig unregelmäßig verteilt, so dass weder eine Positions- noch Orientierungsfernordnung zwischen ihnen vorhanden ist. Durch Wasserstoffbrückenbindungen der Diolkopfgruppen kommt es lediglich zur Ausbildung von Clustern, die innerhalb der Schicht isotrop verteilt sind, deshalb bezeichnen wir diese Mesophase als lamelliert isotrope Phase  $Lam_{iso}$ . Der Übergang in die darunter liegende optisch biaxiale Mesophase ist bedingt durch eine Zunahme der Ordnung innerhalb der aromatischen Schichten. Die Biphenylsegmente weisen nun innerhalb der Schichten eine Orientierungsfernordnung auf und die Orientierungen benachbarter Schichten sind miteinander korreliert (Abb. 3.13b). Aus dieser Orientierungskorrelation der einzelnen Schichten resultiert die Biaxialität der Volumenphase. Die Anordnung der Biphenylsegmente innerhalb der aromatischen Schichten entspricht dabei jener kalamitischer Mesogene in nematischen Phasen, in denen die Moleküle parallel zueinander, mit einer Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen aber statistischer Verteilung der Molekülschwerpunkte vorliegen. Darum wird diese Mesophase im Folgenden als lamelliert nematische Phase  $Lam_N$  bezeichnet. Wie oben erwähnt, ist auch eine andere Struktur der Hochtemperatur  $Lam_{iso}$ -Phase denkbar, in welcher die nematische Anordnung der Biphenylsegmente schon vorhanden ist, aber die Orientierungen benachbarter Schichten nicht miteinander korreliert sind. Mit anderen Worten ausgedrückt, der Direktor der einzelnen nematischen Schichten in der Volumenphase statistisch verteilt ist. Auch bei einer solchen Anordnung wäre die Volumenphase optisch uniaxial und der Übergang in die darunter liegende optisch biaxiale Mesophase wäre lediglich mit dem Einsetzen der Orientierungskorrelation benachbarter Schichten verbunden.

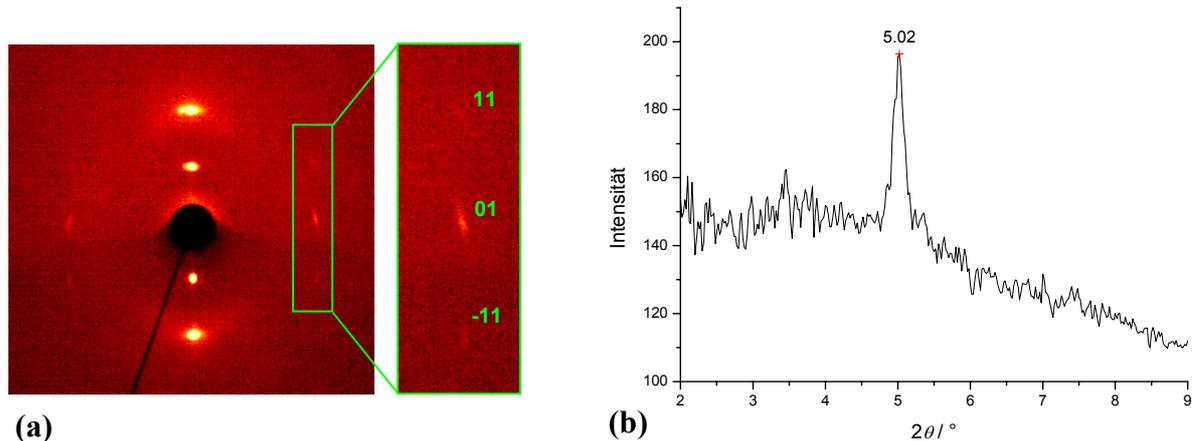


**Abb. 3.13:** Modelle der Anordnung der Moleküle in den lamellaren Mesophasen der Verbindungen **Bn/m**.

Sowohl die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen als auch Messungen der Brechungsindizes<sup>[61]</sup> der lamellaren Phasen lassen den letztgenannten Strukturvorschlag aber als unwahrscheinlich erscheinen, da die Ergebnisse beider Methoden Hinweise darauf liefern, dass die Biphenylsegmente in der lamellar isotropen Phase eine nahezu isotrope Orientierungsverteilung besitzen und erst in der lamellar nematischen Phase eine bevorzugte Orientierung der Biphenylsegmente parallel zu den Schichtebenen erfolgt.

Ähnlich schwierig gestaltet es sich, Aussagen zur Struktur der lamellaren Tieftemperaturphase zu treffen. Dennoch lassen die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen einige Schlussfolgerungen zu, die zu dem in Abbildung 3.13c dargestellten Modell der Anordnung der Moleküle in dieser Phase führen. Der Mesophasenübergang in die Tieftemperaturphase ist mit einer Änderung der Textur von einer Schliertextur zu einer mosaikartigen Textur verbunden, was auf eine Verringerung der Fluidität in den Schichten hindeutet. Eine Kristallisation innerhalb der Schichten, die zu einer höher geordneten smektischen Phase führen würde, kann aber aufgrund der auch in dieser Mesophase vorhandenen diffusen Streuung im Weitwinkelbereich der Röntgenstreubilder orientierter Proben ausgeschlossen werden (Abb. 3.11b). Stattdessen kann man in Analogie zu der bei calamitischen Molekülen beobachtbaren Phasensequenz Iso-N-SmA annehmen, dass dieselbe Morphologie hier in den aromatischen Schichten des bolaamphiphilen Molekülteils auftritt. Im Rahmen dieses Modells kommt es bei Temperaturenniedrigung zu einer Organisation der Biphenyleinheiten, die neben der schon in der Lam<sub>N</sub>-Phase vorhandenen Orientierungsfernordnung durch eine zusätzliche eindimensionale Positionsfernordnung der Moleküle innerhalb der Schichten gekennzeichnet ist. In den segregierten Schichten der bolaamphiphilen Molekülteile nehmen diese also nun eine Anordnung ein, die jener gewöhnlicher calamitischer Moleküle in smektischen A Phasen entspricht. Im Weiteren wird diese Phase demzufolge als lamellar smektische Phase (Lam<sub>Sm</sub>) bezeichnet. Treibende Kraft für die Ausbildung dieser Mesophase ist vermutlich die Organisation des von den terminalen Diolgruppen gebildeten Wasserstoffbrückennetzwerkes in Bändern, welche die parallel zueinander orientierten Biphenyleinheiten separieren. Durch die zusätzliche Periodizität innerhalb der Schichten gibt es zwei mögliche Anordnungen benachbarter Schichten, sie können eine Positions- und Orientierungskorrelation aufweisen oder lediglich orientierungskorreliert vorliegen. Aus dem ersten Fall würde eine kolumnare Phase mit einer rechtwinkligen Elementarzelle resultieren. Die dafür zu erwartenden scharfen BRAGG-Reflexe ( $hk$ ) mit  $h$  und  $k \neq 0$  konnten in Röntgenstreubildern orientierter Proben der betreffenden Mesophase lediglich bei Verbindung **B11/6** und, deutlich ausgeprägter, bei Bolaamphiphilen mit verzweigten lateralen Substituenten, welche in Kapitel 3.3.2 näher betrachtet werden sollen, nachgewiesen werden. Abbildung 3.14 zeigt eine Kleinwinkelaufnahme der korrelierten Schichtstruktur von **B11/6** und deren  $\theta$ -Scan entlang des Äquators. Auf dem Meridian der Aufnahme ist der Schichtreflex bei  $2\theta = 2.36^\circ$  und dessen zweite Ordnung auszumachen, was einem Schichtabstand von  $d = 3.7$  nm entspricht (siehe Tabelle 3.4). Daneben sind außerhalb des Meridians diffusere und zudem deutlich schwächere Reflexe zu erkennen. Diesen Reflexen können die ( $hk$ )-Werte (01) und (11) zugeordnet werden, woraus ein primitives zweidimensionales Gitter resultiert. Im Nachfolgenden wird diese Phase daher

als  $Col_r/p2mm$  bezeichnet. Der  $2\theta$ -Wert des (01)-Reflexes von  $5.02^\circ$  entspricht einem Abstand von 1.8 nm für die Wiederholungseinheit. Dieser Wert stimmt mit der Moleküllänge von Kopfgruppe zu Kopfgruppe, die abhängig von der Konformation der Propan-1,2-diolgruppe zwischen 1.7 nm und 2.1 nm liegt, sehr gut überein. Eine Positionskorrelation benachbarter Schichten wird vermutlich durch die Segregation der perfluorierten Segmente von den Alkylspacern innerhalb der unpolaren Schichten begünstigt, die hier zu einer ondulierten Subschicht der perfluorierten Segmente führt.



**Abb. 3.14:** Kleinwinkelstreuung einer orientierter Probe der  $Col_r/p2mm$ -Phase der Verbindung **B11/6**: (a) Streubild der  $Col_r/p2mm$ -Phase bei  $135^\circ\text{C}$  mit Vergrößerung der intensitätsschwachen Reflexe außerhalb des Meridians; (b)  $\theta$ -Scan im Bereich zwischen  $2\theta = 2^\circ$ – $9^\circ$  entlang des Äquators mit einem Öffnungswinkel  $\Delta\chi = 20^\circ$ .

Die Möglichkeit zur Segregation und zur Ausbildung korrelierter Strukturen besteht prinzipiell bei allen Verbindungen der Reihe  $Bn/m$ , dennoch konnten in den Röntgenstreubildern orientierter Proben der  $Lam_{Sm}$ -Phase keine Reflexe außerhalb des Meridians beobachtet werden. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

Die erste Möglichkeit besteht darin, dass in diesen Fällen tatsächlich lediglich eine Orientierungskorrelation, jedoch keine Positionskorrelation benachbarter Schichten vorliegt. Die Phasenstruktur wäre dann vergleichbar mit der von LUBENSKY *et al.* vorgeschlagenen und als „sliding columnar phase“ bezeichneten Flüssigkristallphasen von Komplexen aus kationischen Lipiden und DNA,<sup>[62]</sup> die kurz zuvor von RÄDLER *et al.* entdeckt wurden.<sup>[63]</sup>

Eine andere Möglichkeit ist, dass alle  $Lam_{Sm}$ -Phasen korrelierte Strukturen darstellen und die zu erwartenden Röntgenreflexen außerhalb des Meridians aufgrund der geringen Elektronendichtemodulation zwischen den aromatischen Biphenylsegmenten und den Diolkopfgruppen nur schwach ausgeprägt sind, wie im Fall der Verbindung **B11/6**, bzw. gänzlich ausbleiben. Die geringe Elektronendichtemodulation konnte durch röntgenographische Untersuchungen mittels streng monochromatischer Synchrotronstrahlung an lamellaren Phasen der Verbindungen  $Cn/m$  und  $Fn/m$  (siehe Kapitel 3.3) bestätigt werden. In den Darstellungen der rekonstruierten Elektronendichteverteilungen ist dabei innerhalb der aromatischen Schichten keine Variation der Elektronendichte zu erkennen (siehe Abb. 3.34; Kap. 3.3). Auch die Untersuchungen an kolumnaren Mesophasen bolaamphiphiler Moleküle, welche in Zylinderstrukturen organisiert sind, führen zu ähnlichen

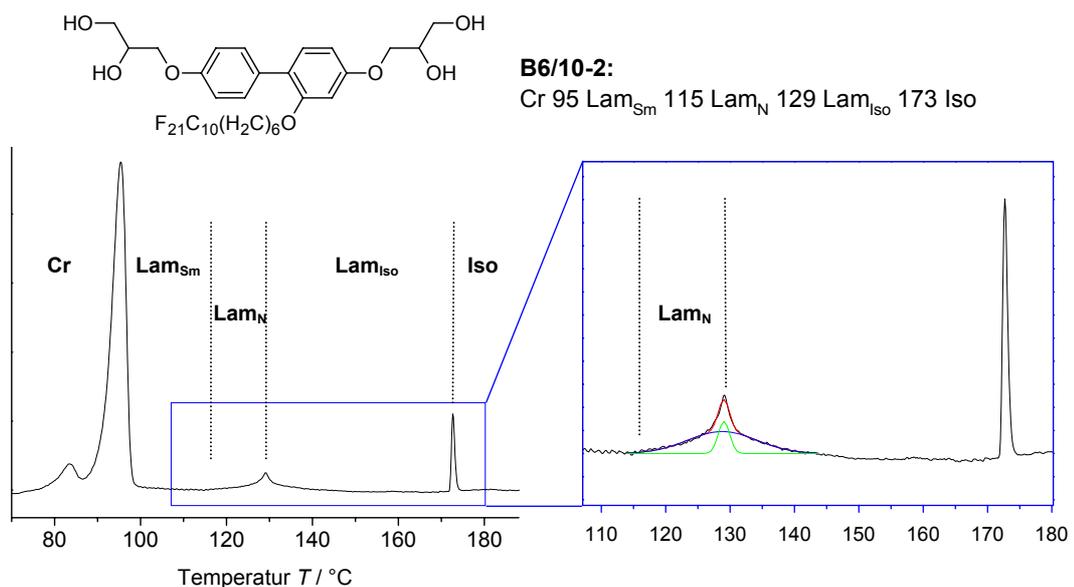
Ergebnissen (Kap. 3.2 und 3.3). In den rekonstruierten Elektronendichteverteilungen solcher Strukturen sind innerhalb der Bereiche der Zylinderwände, die aus den aromatischen Segmenten und den über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen polaren Kopfgruppen bestehen, in einigen Fällen nur geringe Variation der Elektronendichte zu erkennen. Die Elektronendichte in den Bereichen der Wasserstoffbrückenbindungen kann dabei, wie an entsprechender Stelle näher erläutert werden soll, geringer oder höher sein als die der Biphenylsegmente.

Somit ist an dieser Stelle nicht abschließend zu klären, ob alle lamellar smektischen Phasen korrelierte Strukturen darstellen. Auch einige andere Fragen bleiben offen, so ist das Anwachsen des Schichtabstandes innerhalb der homologen Reihen (**B6/m**, **B11/m**) ungewöhnlich groß. Die Verlängerung um nur zwei  $\text{CF}_2$ -Gruppen führt zum Beispiel zu einer Vergrößerung des Schichtabstandes von  $d = 3.9$  nm bei Verbindung **B6/10** auf einen Abstand von  $d = 4.5$  nm für Verbindung **B6/12**. Eine genaue Diskussion dieses Befundes gestaltet sich aber deshalb schwierig, da der Schichtabstand sowohl vom Grad der Interkalation der perfluorierten Segmente, der Konformation des aliphatischen Spacers als auch von der Dicke der aromatischen Schichten abhängig ist. Aussagen zur Dicke der aromatischen Schichten in den lamellaren Phasen lassen sich für die  $\text{Col}_r/p2mm$ -Phase der Verbindung **B11/6** über die Berechnung der Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle machen, deren Einzelheiten in Kapitel 3.1 besprochen wurden. Diese Berechnungen führen zu einem Wert von drei Molekülen pro Elementarzelle und damit zu einer Dicke der aromatischen Schichten die in etwa drei parallel zueinander liegenden Biphenyleinheiten entspricht. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man für alle Verbindungen, wenn man zur Berechnung eine hypothetische Elementarzelle mit Gitterparametern annimmt, die dem Schichtabstand und der Moleküllänge von 1.8 nm entsprechen.

Die Komplexität der Strukturen lamellarer Phasen bolaamphiphiler Moleküle spiegelt sich auch im ungewöhnlichen Verhalten bei den Phasenübergängen wieder. Die polarisationsmikroskopisch als kontinuierlicher Prozess wahrzunehmende Phasenumwandlung der lamellar nematischen Phase ( $\text{Lam}_N$ ) zur lamellar smektischen Phase ( $\text{Lam}_{Sm}$ ) stellt sich in den DSC-Kurven wie folgt dar: Während im Bereich des Überganges der  $\text{Lam}_{Iso}$ -Phase zur isotropen Flüssigkeit ein scharfer Peak zu sehen ist, zeigen sowohl die Heiz- als auch die Kühlkurven im Bereich der Mesophasenübergänge  $\text{Lam}_{Iso}$ - $\text{Lam}_N$ - $\text{Lam}_{Sm}$  lediglich *einen* sehr breiten Peak mit einer typischen Peakform. Dieses Verhalten ist charakteristisch für alle Verbindungen welche die lamellar nematische und lamellar smektische Phase ausbilden. In Abbildung 3.15 ist exemplarisch die DSC-Heizkurve der Verbindung **B6/10-2** dargestellt, bei welcher die  $\text{Lam}_N$ -Phase in einem großen Temperaturbereich beobachtet werden kann. Der betreffende Peak kann dabei als Überlagerung zweier Gauß-Funktionen dargestellt werden, wobei sich die resultierende Funktion aus einem scharfen Umwandlungspeak (grüne Linie in Abb. 3.15) und einem über mehr als 20 K breitem Peak zusammensetzt (blaue Linie in Abb. 3.15). Offensichtlich handelt es sich hierbei um die Überlagerung zweier energetischer Prozesse. Folgende Erklärung scheint plausibel: Bei Temperaturerhöhung wird ab einer bestimmten Temperatur die smektische Anordnung der Biphenylsegmente innerhalb der aromatischen Schichten der  $\text{Lam}_{Sm}$ -Phase zerstört, wobei die Struktur nicht in die Einzelmoleküle zerfällt sondern zunächst lediglich zu Clustern aus

Schichtfragmenten aufricht. Es entsteht die lamellar nematische Phase, in der diese Cluster innerhalb der aromatischen Schichten frei beweglich sind, aber ihre Orientierungsfernordnung zueinander beibehalten. Mit weiter steigender Temperatur verringert sich sukzessive die Größe der Cluster (Zunahme der Fluidität, breiter Peak im DSC), wobei eine Clustergröße erreicht wird, bei welcher die Orientierungsfernordnung verloren geht (scharfer Peak im DSC, homöotrop orientierbare Textur). Ab hier liegt die lamellar isotrope Phase vor, in der die noch vorhandenen Cluster jetzt innerhalb der aromatischen Schichten frei beweglich sind. Der mit dem langsamen Schmelzen der Cluster verbundene breite DSC-Peak erstreckt sich dabei über den Phasenübergang  $\text{Lam}_N\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  hinaus, so dass anzunehmen ist, dass dieser Prozess in der  $\text{Lam}_{\text{Iso}}$ -Phase voranschreitet bis Einzelmoleküle vorliegen. Über einen ähnlich verlaufenden Mechanismus wurde in der Literatur versucht das komplexe Schmelzverhalten von einigen flüssigkristallinen Verbindungen beim Übergang von TGB-Phasen, blauen Phasen bzw. kubischen Phasen in den isotrop flüssigen Zustand zu erklären. Dieser wurde dabei als *Lattice Melting* bezeichnet.<sup>[64]</sup> Wir glauben, dass zu dem vorliegenden Fall Ähnlichkeiten bestehen.

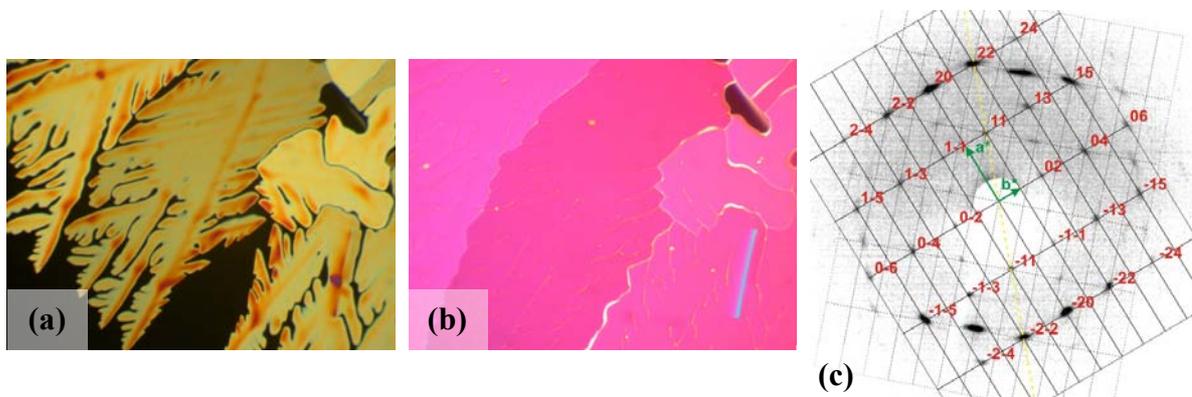
Wie aus diesen Betrachtungen deutlich wird, sind die Phasenumwandlungen  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_N\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  nicht getrennt voneinander zu betrachtende Vorgänge, die einzelnen Phasen sind aber dennoch klar voneinander abgegrenzte Zustände mit charakteristischen Eigenschaften. Im Fall der Umwandlung  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_N$  ist dabei allerdings experimentell schwer zu ermitteln bei welcher Temperatur dieser Übergang abgeschlossen ist bzw. beginnt. In der vorliegenden Arbeit wird dafür die differentialkalorimetrisch detektierbare Wärmetönung herangezogen. Als Phasenumwandlungstemperatur  $\text{Lam}_{\text{Iso}}\text{-Lam}_N$  wird die Temperatur des Peakmaximums angegeben, als  $\text{Lam}_N\text{-Lam}_{\text{Sm}}$ -Übergang wird die Temperatur betrachtet, bei welcher keine Wärmetönung mehr detektiert wird (Peakbasis). Die so ermittelten Werte stimmen gut mit den optischen Beobachtungen überein. Die Enthalpien der Übergänge  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_N$  und  $\text{Lam}_N\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  werden dabei nicht aufgelöst, sondern zusammen für den Gesamtprozess angegeben.



**Abb. 3.15:** DSC-Heizkurve der Verbindung **B6/10-2** (Heizrate: 10 K/min); breiter Peak im Bereich der Phasenumwandlungen  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_N\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  als Überlagerung zweier Gauß-Funktionen (grüne und blaue Linie).

### 3.2.2 Kolumnare Phasen der Verbindungen $Bn/m$

Wie eingangs schon erwähnt, bilden auch die hier diskutierten Verbindungen mit semiperfluorierten lateralen Substituenten des Types  $Bn/m$  kolumnare Mesophasen aus. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten in dieser Serie von Verbindungen zwei unterschiedliche kolumnare Mesophasen nachgewiesen werden, eine rechtwinklige kolumnare Phase ( $Col_r$ ) sowie eine schiefwinklige kolumnare Phase ( $Col_{ob}$ ). Die Verbindungen **B6/8** und **B11/6** zeigen beide kolumnare Mesophasen lediglich bei der Unterkühlung der  $Lam_{sm}$ -Phase, während die Verbindung **B11/4** nur die  $Col_r$ -Phase enantiotrop ausbildet. Beim Betrachten unter dem Polarisationsmikroskop ist diese durch eine dendritisch wachsende Mosaiktextur gekennzeichnet (Abb. 3.16a, b).



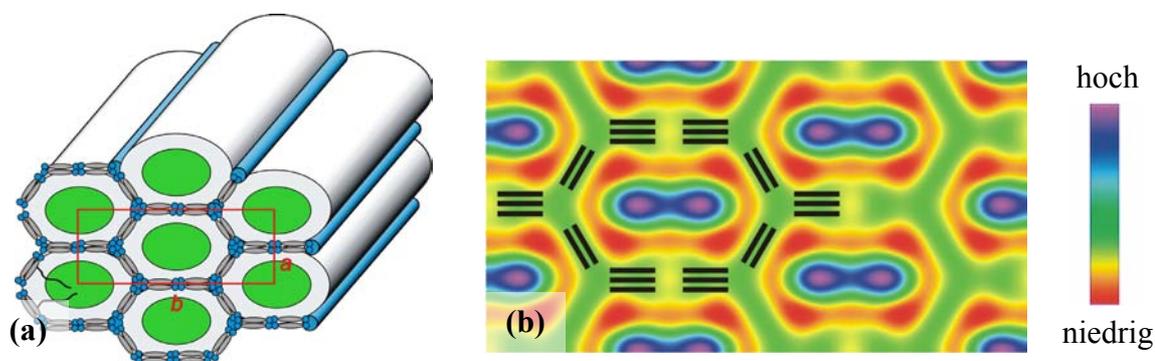
**Abb. 3.16:** (a–b) dendritisches Wachstum der Textur der  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindung **B11/4** zwischen gekreuzten Polarisatoren 130–126 °C; (c) Kleinwinkelstreuung einer orientierten Probe dieser Phase bei 120 °C mit eingezeichneten reziproken Gittern und Indizierung der Reflexe für eine Orientierung.

Die Röntgenstreubilder der  $Col_r$ -Phasen weisen, wie in Abbildung 3.16c am Beispiel der Kleinwinkelstreuung einer orientierten Monodomäne dieser Mesophase der Verbindung **B11/4** illustriert, die gleichen Charakteristika auf wie jene der  $Col_r/c2mm$ -Phasen der Verbindungen **A/n** (vgl. Abb. 3.7 Kapitel 3.1). Auch bei dieser Aufnahme wurden zwei unterschiedlich orientierte Monodomänen durchstrahlt, wodurch das typische Streubild mit einer Vielzahl von Reflexen zustande kommt, die zu zwei unterschiedlich orientierten Gittern gehören. Die kristallographische (110)-Ebene ist in diesem Fall allerdings leicht gegenüber der Glasoberfläche geneigt. Die erhaltenen Gitterparameter, zusammengefasst in Tabelle 3.4, entsprechen ebenfalls denen der  $Col_r/c2mm$ -Phasen der Verbindungen **A/n**. Auch die Berechnungen zur Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle führt, wie in Tabelle 3.5 ersichtlich, zu ähnlichen Ergebnissen, woraus eine mittlere Dicke der Zylinderwände in der  $Col_r$ -Phase der Verbindungen  $Bn/m$  von zwei bis drei zueinander parallel liegender Biphenyleinheiten bestimmt werden kann. Die Anordnung der Moleküle in der betrachteten Mesophase sollte also analog zu der für die  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindungen **A/n** vorgeschlagenen sein (Abb. 3.17a).

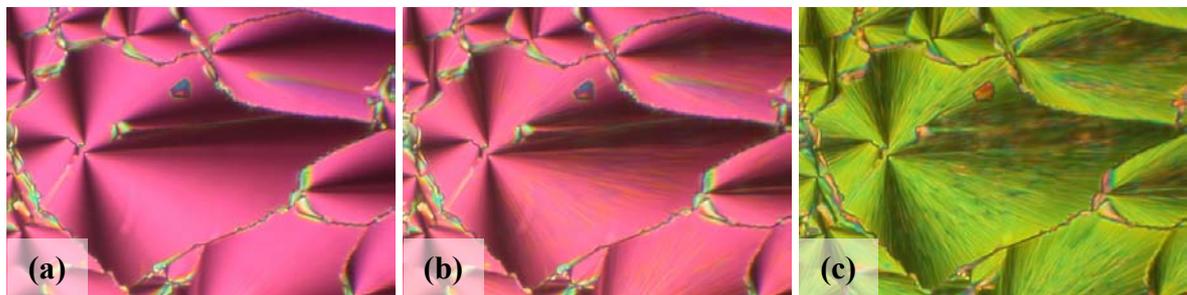
**Tabelle 3.5:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die  $Col_r/c2mm$ -Phasen der Verbindungen  $Bn/m$ .

Verb.	B6/8	B11/4	B11/6
Gitterparameter: $a; b$ [nm]	3.9; 9.8	3.7; 9.6	3.9; 9.7
$A_{Zelle} = a \times b$ [nm <sup>2</sup> ]	38.22	35.52	37.83
$V_{Zelle} = A_{Zelle} \times 0.45$ nm [nm <sup>3</sup> ]	17.20	15.98	17.02
$V_{Mol}$ [nm <sup>3</sup> ]	0.870	0.847	0.912
$n_{Zelle} = V_{Zelle} / V_{Mol}$	19.77	18.87	18.66
$n_{Wand}$	2.47	2.36	2.33

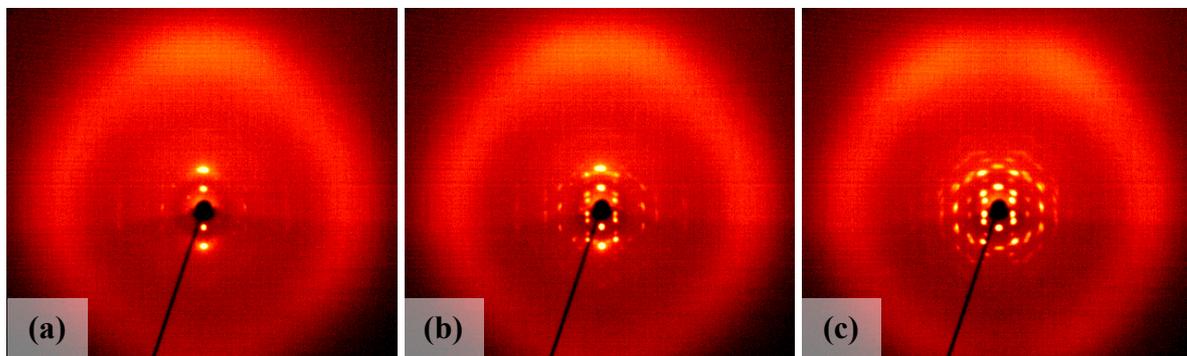
Durch röntgenographische Untersuchungen der  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindung **B11/6** mit streng monochromatischer Synchrotronstrahlung war es zudem möglich, das vorgeschlagene Modell eindeutig zu verifizieren. In Abbildung 3.17b ist die aus den erhaltenen Daten rekonstruierte Elektronendichteverteilung dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass hier eine Struktur mit einer Segregation in vier verschiedenen Bereichen vorliegt, die deutlich voneinander abgegrenzt sind. Die violetten Bereiche markieren Gebiete mit der höchsten Elektronendichte und können den perfluorierten Segmenten des Moleküls zugeordnet werden. Diese Bereiche werden umgeben von Bereichen mit niedriger Elektronendichte (in rot dargestellt) die den aliphatischen Spacer beinhalten und Bereichen mit mittlerer Elektronendichte (grün), welche den bolaamphiphilen Teil des Moleküls repräsentieren. Die Verringerung der Elektronendichte zwischen den Bereichen der perfluorierten Segmente und den Bereichen des bolaamphiphilen Molekülteils spricht dabei eindeutig für eine Segregation der Perfluorketten von den Alkylketten. Die vierten abgegrenzten Bereiche stellen die von den Diolkopfgruppen gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen dar. Diese unterbrechen die Gebiete mittlerer Elektronendichte der Biphenylsegmente und besitzen dabei eine geringfügig niedrigere Elektronendichte (dargestellt in gelb). Bemerkenswert ist hierbei, dass lediglich bei den linearen Wasserstoffbrücken eine Elektronendichtemodulation gegenüber den Biphenylsegmenten sichtbar ist, bei den verzweigten Wasserstoffbrückenbindungen dagegen nicht.

**Abb. 3.17:** (a) Modell der Anordnung der Moleküle in der  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindungen  $Bn/m$ ; (b) Darstellung der Elektronendichteverteilung in der  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindung **B11/6** mit eingezeichneten Biphenylsegmenten.

Die Verbindungen **B6/8** und **B11/6** bilden zwischen der rechtwinklig kolumnaren Phase und der lamellar smektischen Phase eine weitere, schiefwinklige kolumnare Mesophase ( $\text{Col}_{\text{ob}}$ ) aus, zeigen also beim Abkühlen aus der isotrop flüssigen Phase die Phasensequenz  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Col}_{\text{ob}}\text{-Col}_{\text{r}}$ . Die damit verbundenen Texturänderungen sind in Abbildung 3.18, anhand der zwischen gekreuzten Polarisatoren zu beobachtenden Texturen der Verbindung **B11/6** dargestellt. Die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze ausgebildete glatte, sphärolithische Textur (Abb. 3.18a) der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase wird dabei beim Übergang in die  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase lediglich von schwachen, streifenförmigen Defekten durchzogen, auch die Doppelbrechung ändert sich nur leicht (Abb. 3.18b). Der Übergang in die  $\text{Col}_{\text{r}}$ -Phase ist dagegen signifikanter, die vormals glatten Sphärolithen erscheinen nun deutlich gestreift und die Doppelbrechung ändert sich stark (Abb. 3.18c).



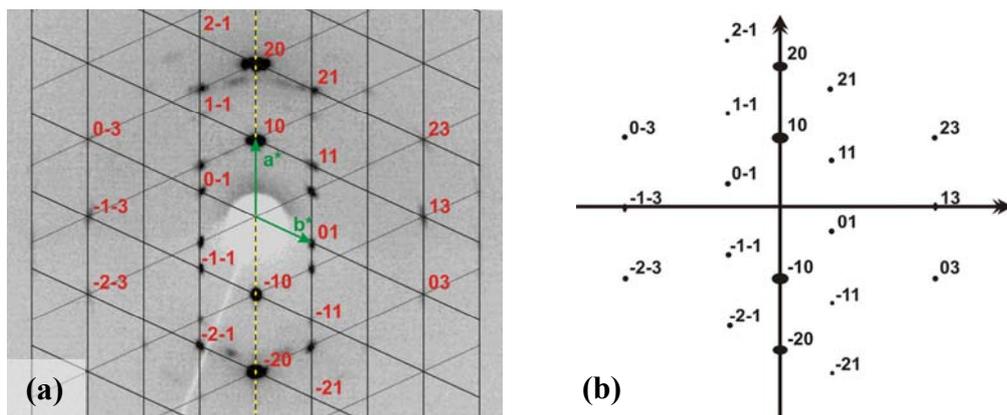
**Abb. 3.18:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **B11/6** zwischen gekreuzten Polarisatoren (a)  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase bei 120 °C; (b)  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase bei 100 °C und (c)  $\text{Col}_{\text{r}}$ -Phase von bei 90 °C.



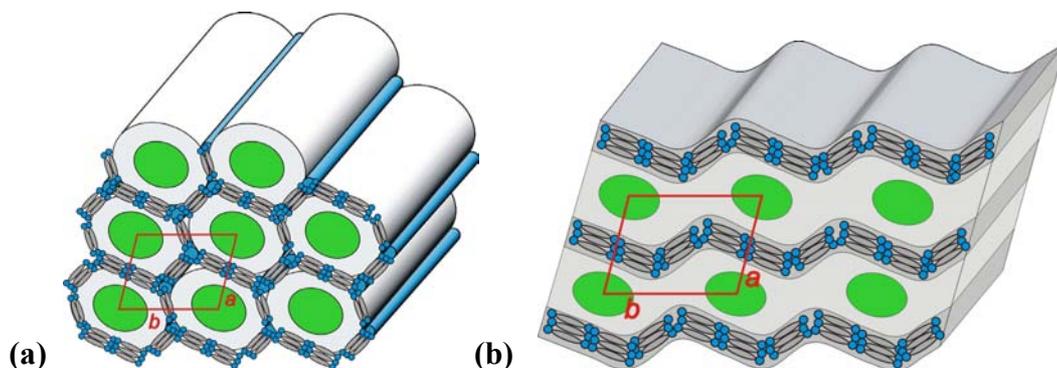
**Abb. 3.19:** Weitwinkelstreuungen der Mesophasen der Verbindung **B11/6**: (a)  $\text{Col}_{\text{r}}/p2mm$ -Phase bei 135 °C; (b)  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase bei 105 °C und (c)  $\text{Col}_{\text{r}}/c2mm$ -Phase bei 90 °C.

Trotz des monotropen Charakters der kolumnaren Mesophasen der beiden Verbindungen konnten auch für diese röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben durchgeführt werden, da deren flüssigkristalliner Zustand über Stunden hinweg erhalten bleibt. In Abbildung 3.19 sind exemplarisch die mit den Phasenübergängen verbundenen Änderungen der Weitwinkelstreuung der Mesophasen der Verbindung **B11/6** abgebildet. Die Charakteristika der Streubilder der lamellar smektischen Phase (Abb. 3.19a) und der rechtwinklig kolumnaren Phase (Abb. 3.19c) wurden schon diskutiert. Das Streubild der dazwischen liegenden  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase (Abb. 3.19b) ist durch eine Vielzahl scharfer punktförmiger Reflexe im Kleinwinkelbereich und einem diffusen Reflex im Weitwinkelbereich gekennzeichnet. Der diffuse Weitwinkelreflex, welcher ein deutliches

Maximum auf dem Meridian der Aufnahme besitzt, zeigt den flüssigkristallinen Zustand der Phase an, während die Reflexe im Kleinwinkelbereich als Überlagerung zweier, infolge der Faserachsensymmetrie der Probe äquivalent streuender Monodomänen dieser schiefwinkligen kolumnaren Mesophase zu interpretieren sind. In Abbildung 3.20 sind die beiden in Reflexionsposition befindlichen reziproken Gitter und die verwendete Indizierung dargestellt. Die daraus ermittelten Gitterparameter und die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle (Tabelle 3.6) sind für beide Verbindungen sehr ähnlich, es befinden sich *ca.* 10–11 Moleküle in einer Elementarzelle. Aus den experimentellen Befunden ergeben sich zwei mögliche Anordnungen der Moleküle in dieser Mesophase. Das in Abbildung 3.21a skizzierte Zylindermodell ähnelt dem für die  $\text{Col}_T/c2mm$ -Phase vorgeschlagenen, auch hier bilden acht Biphenylsegmente die Zylinderwände, welche die segregierten Bereiche der lateralen Ketten umschließen. Die Form der Zylinder ist in der  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase allerdings leicht verzerrt gegenüber der rechtwinklig kolumnaren Mesophase, woraus durch periodische Anordnung im Raum ein schiefwinkliges Gitter resultiert. Alternativ zu diesem Modell ist auch eine Anordnung in einer ondulierten Schichtstruktur denkbar, wie in Abbildung 3.21b skizziert. Diese ondulierte Schichtstruktur kann dabei als Übergang von der ungestörten Schichtstruktur der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase zur geschlossenen Zylinderstruktur der  $\text{Col}_T/c2mm$ -Phase betrachtet werden, in der lediglich zwei Zylinderwände fehlen.



**Abb. 3.20:** (a) Kleinwinkelstreuung mit eingezeichneten reziproken Gittern und Indizierung der Reflexe der  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase der Verbindung **B11/6** bei 105 °C; (b) schematische Darstellung, der zu einer Orientierung gehörenden Reflexe.



**Abb. 3.21:** Modelle der Anordnung der Moleküle in der  $\text{Col}_{\text{ob}}$ -Phase der Verbindungen **Bn/m** (a) Zylindermodell; (b) ondulierte Schichtstruktur.

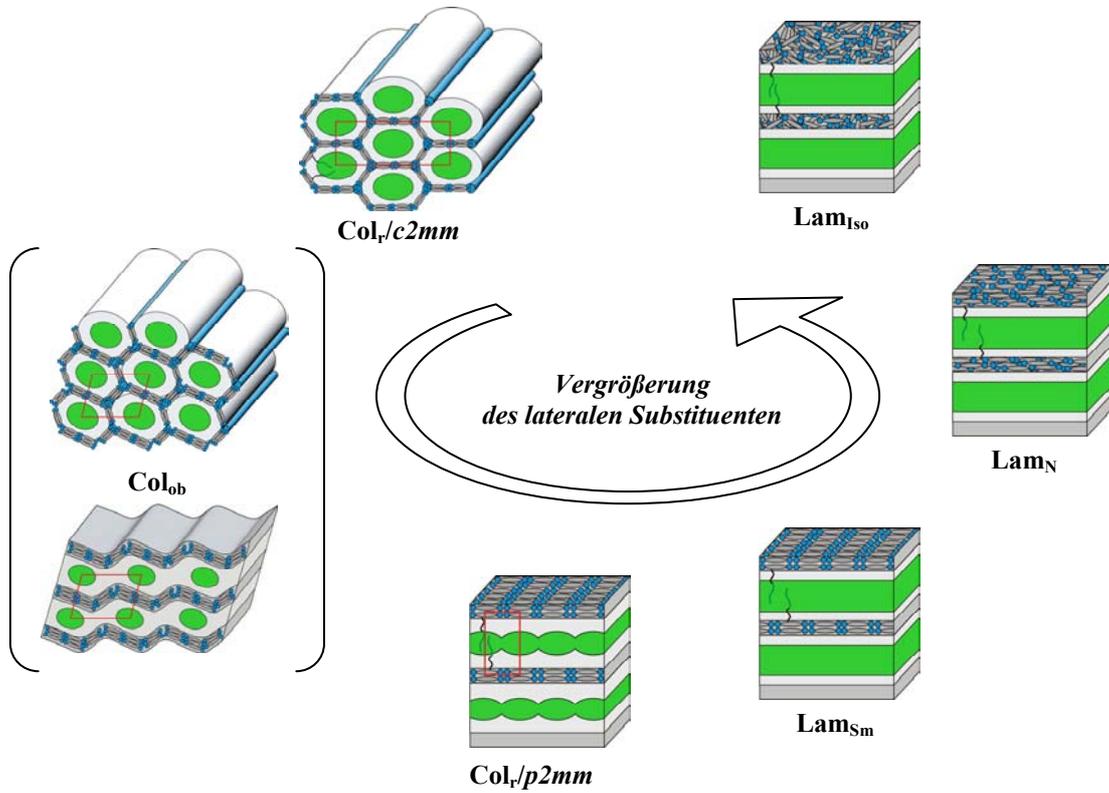
Sowohl die Gitterparameter als auch die damit berechneten Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle sind mit beiden Modellen vereinbar. Im Fall der Zylinderstruktur würden demnach 2–3 parallel zueinander liegende Biphenylsegmente die Zylinderwände bilden, während die Schichtdicke in der ondulierten Schichtstruktur 3–4 Moleküle betragen würde (Tabelle 3.6). Die geringfügige Änderung der Textur (Abb. 3.18) und die geringe Enthalpie des Mesophasenübergangs (Tabelle 3.4) sprechen allerdings dafür, dass die ondulierte Schichtstruktur der tatsächlichen Anordnung der Moleküle in der schiefwinklig kolumnaren Mesophase näher kommt als die Zylinderstruktur.

**Tabelle 3.6:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die Col<sub>ob</sub>-Phasen der Verbindungen **Bn/m**.

Verb.	B6/8	B11/4
Gitterparameter: $a, b$ [nm]; $\gamma$ [°]	4.2; 5.5; 119	4.2; 5.3; 116
$A_{\text{Zelle}} = a \times b \times \sin(\gamma)$ [nm <sup>2</sup> ]	20.20	20.01
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 0.45$ nm [nm <sup>3</sup> ]	9.09	9.00
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	0.870	0.847
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	10.45	10.63
$n_{\text{Wand}}$ (Zylinderstruktur)	2.61	2.66
$n_{\text{Wand}}$ (ondulierte Schichtstruktur)	3.48	3.54

Zusammenfassend ist für die hier vorgestellten bolaamphiphilen Moleküle mit semiperfluorierten Substituenten folgendes festzuhalten. Die Vergrößerung des lateralen Substituenten führt zu einem Übergang der Organisation in einer rechtwinklig kolumnaren Phase (Col<sub>r</sub>/c2mm) mit Zylinderstruktur hin zu lamellaren Phasen (Abb. 3.22). Die Zylinderstruktur der rechtwinklig kolumnaren Phase ist dabei analog zu jener der alkylsubstituierten Verbindungen **A/n**. Die lamellaren Phasen stellen Schichtstrukturen dar, die von getrennten Schichten der bolaamphiphilen Molekülsegmente und den unpolaren Schichten der semiperfluorierten Ketten gebildet werden. Die semiperfluorierten Ketten liegen in den unpolaren Schichten zwar ungeordnet, aber mit einer Vorzugsrichtung senkrecht zu den Schichtebenen vor. Die drei lamellaren Phasen unterscheiden sich im Ordnungsgrad der Biphenylsegmente innerhalb der polaren Schichten: In der Lam<sub>Iso</sub>-Phase liegen diese nahezu regellos zueinander vor. Innerhalb der Lam<sub>N</sub>-Phase besitzen die Biphenylsegmente eine Orientierungsfernordnung, zu der in der Lam<sub>Sm</sub>-Phase ein gewisser Grad an Positionsfernordnung hinzukommt. Diese Phasen können somit als lamellierte Analoga der isotropen, nematischen und smektischen A-Phase aufgefasst werden. Einige Verbindungen zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur alle drei lamellaren Phasen, wobei mit sinkender Temperatur die Phasensequenz Lam<sub>Iso</sub>–Lam<sub>N</sub>–Lam<sub>Sm</sub> zu beobachten ist. Bei Verbindung **B11/6** konnte röntgenographisch eine rechtwinklig kolumnare Mesophase mit primitivem Gitter (Col<sub>r</sub>/p2mm) nachgewiesen werden, die aus einer korrelierten Schichtstruktur gebildet wird. Die Verbindungen **B6/8** und **B11/6** bilden

zwischen der lamellaren Organisation und der geschlossenen Zylinderstruktur der  $Col_r/c2mm$ -Phase eine schiefwinklig kolumnare Mesophase ( $Col_{ob}$ ) aus, deren Struktur sowohl mit einer Zylinderstruktur zu beschreiben ist, als auch als onduлиerte Schichtstruktur aufgefasst werden kann.



**Abb. 3.22:** Phasensequenz der bolaamphiphilen Verbindungen  $Bn/m$  mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten bei Vergrößerung des Raumbedarfs des lateralen Substituenten bzw. Erhöhung der Temperatur.

### 3.3 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten

Aus den vorhergehenden Untersuchungen wurde deutlich, dass bei bolaamphiphilen Molekülen schon die Variation der Größe des lateralen Substituenten zu einer Mesophasenvielfalt mit äußerst komplexen Phasenstrukturen führt die für solche einfach aufgebauten niedermolekularen Flüssigkristalle einzigartig ist. Es stellte sich nun die Frage, ob durch weitergehende Variationen noch andere Organisationsformen derartiger Moleküle zu erreichen sind. Einen viel versprechenden Ansatz sahen wir in der Synthese von Bolaamphiphilen mit verzweigten lateralen Substituenten. Durch die Einführung von verzweigten Strukturelementen in die Architektur flüssigkristalliner Verbindungen wird deren mesomorphes Verhalten durch verschiedene Effekte stark beeinflusst. Die Störung der molekularen Packung durch verzweigte terminale Alkylketten führt zum Beispiel bei calamitischen Mesogenen zu einer starken Herabsetzung der Umwandlungstemperaturen, ein Umstand der die Durchführbarkeit physikalischer Untersuchungen häufig begünstigt.<sup>[2]</sup> Daneben bietet eine Verzweigung des lateralen Substituenten die Möglichkeit nicht nur dessen Größe weiter zu erhöhen sondern auch sehr gezielt zu verändern. Des Weiteren ist dadurch die Einführung von Chiralität möglich, was Gegenstand eines späteren Kapitels sein wird.

Zunächst sollte der generelle Einfluss der Verzweigung des lateralen Substituenten auf die mesomorphen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurden bolaamphiphile Biphenylderivate mit unterschiedlichen verzweigten Substituenten synthetisiert. Diese lassen sich in vier Gruppen einteilen. Bei den Verbindungen **Cn/m** wurde lediglich eine kleine Verzweigungsgruppe (methyl, bzw. propyl) in einen langen semiperfluorierten Alkylsubstituenten eingebracht. Die Verbindungen **D/n** besitzen symmetrisch verzweigte Alkylsubstituenten, von denen ausgehend der Fluorierungsgrad erhöht wurde. So tragen die Verbindungen **En/m** verzweigte Substituenten mit einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Alkyl-Arm und die Verbindungen **Fn/m** besitzen schließlich verzweigte Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen.

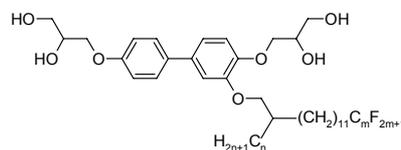
In Kapitel 3.3.1 werden zunächst die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen **Cn/m** diskutiert. Anschließend in Kapitel 3.3.2 jene der Verbindungen **D/n** und **En/m** zusammen, da diese ähnliche Mesophasenstrukturen ausbilden. Abschließend erfolgt dann in Kapitel 3.3.3 die Diskussion der Eigenschaften der Verbindungen **Fn/m**.

#### 3.3.1 Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten

Tabelle 3.7 fasst die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen **Cn/m** zusammen. Ein Vergleich der Umwandlungstemperaturen der methylsubstituierten Verbindung **C1/8** mit denen der unverzweigten Verbindung **B11/8** (Kapitel 3.2) zeigt, dass der Klärpunkt der verzweigten Verbindung um 10 K niedriger liegt und der Schmelzpunkt sogar um 60 K herabgesetzt wird. Die Größe des perfluorierten Segmentes ist bei beiden Verbindungen gleich, lediglich die Anzahl der Methylengruppen des Spacers ist bei Verbindung **C1/8** um

zwei größer, wodurch eigentlich ein mesophasenstabilisierender Effekt zu erwarten ist. Noch deutlicher wird der Einfluss einer Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle auf die Umwandlungstemperaturen anhand der propylverzweigten Verbindung **C3/8** sichtbar, deren Klärpunkt nochmals um 19 K niedriger als der methylverzweigten Verbindung **C1/8** liegt.

**Tabelle 3.7:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **Cn/m**.

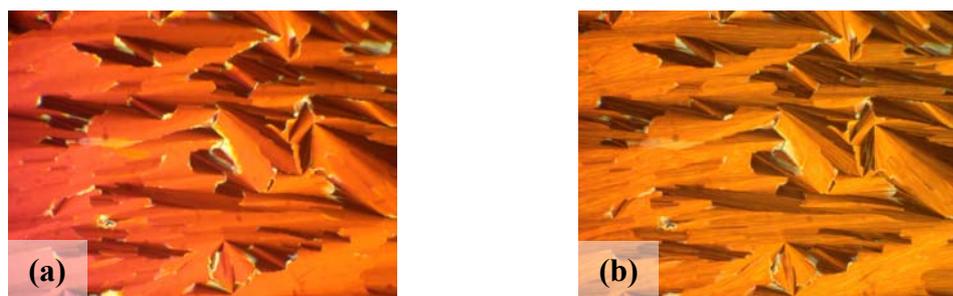


Verb.	$n$	$m$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]				Gitterparameter [nm]			$f_R$		
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]				$a$	$b$	$d$			
<b>C1/8</b>	1	8	Cr 60 <i>12.1</i>	Col <sub>r</sub> /c2mm <i>0.28</i>	89 Lam <sub>Sm</sub> <i>3.20</i>	149 Lam <sub>N</sub> <i>0.83</i>	155 Lam <sub>Iso</sub>	169 Iso	8.3	6.7	4.3	0.61
<b>C3/8</b>	3	8	Cr 54 <i>2.91</i>	Col <sub>r</sub> /c2mm <i>0.47</i>	85 Lam <sub>Sm</sub> <i>6.73</i>	150 Iso			8.1	6.5	4.0	0.63

<sup>a</sup> Alle Werte sind der zweiten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.

Die Verbindungen **Cn/m** besitzen unterschiedliche Polymorphien. Während die methylsubstituierte Verbindung **C1/8** eine Tetramorphie mit der Phasensequenz Col<sub>r</sub>-Lam<sub>Sm</sub>-Lam<sub>N</sub>-Lam<sub>Iso</sub> zeigt, bildet die Verbindung **C3/8** nur die rechtwinklig kolumnare und lamellar smektische Mesophase aus. Dementsprechend unterscheiden sich die polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Texturen der Verbindungen beim Abkühlen aus den isotrop flüssigen Phasen. Das Erscheinungsbild der verschiedenen lamellaren Phasen der Verbindung **C1/8** ist analog zu denen der unverzweigten Verbindungen **Bm/n** mit derselben Phasensequenz. Der Übergang von der lamellar smektischen Phase in die kolumnare Tieftemperaturphase ist dabei mit kaum sichtbaren Texturänderungen verbunden. Ähnliches Verhalten ist bei Verbindung **C3/8** zu beobachten. Die beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand erhaltene glatte Fächertextur der Lam<sub>Sm</sub>-Phase (Abb. 3.23a) wird am Mesophasenübergang zur Col<sub>r</sub>-Phase lediglich von streifenförmigen Defekten durchzogen und die Doppelbrechung ändert sich nur unwesentlich (Abb. 3.23b).

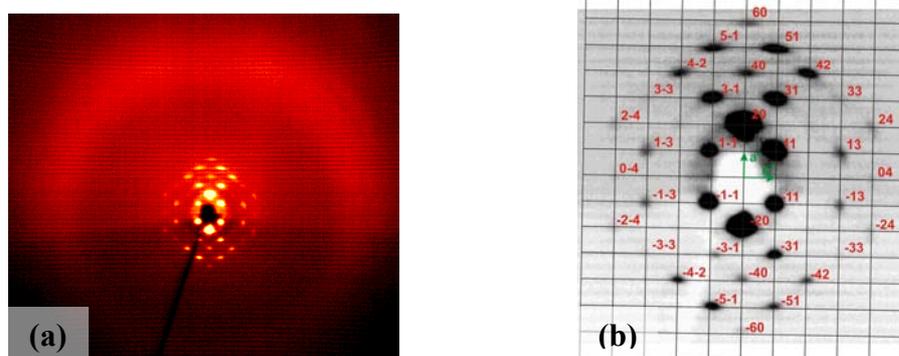
Röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben bestätigten die Existenz der lamellaren Phasen. Die Streubilder weisen deren typische Merkmale auf: Neben einem diffusen Reflex im Weitwinkelbereich sind im Kleinwinkelbereich der Schichtreflex und dessen assoziierten höheren Ordnungen sichtbar. Auch in diesem Fall kann bei den



**Abb. 3.23:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **C3/8** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Lam<sub>Sm</sub>-Phase bei 120 °C; (b) Col<sub>r</sub>/c2mm-Phase bei 60 °C.

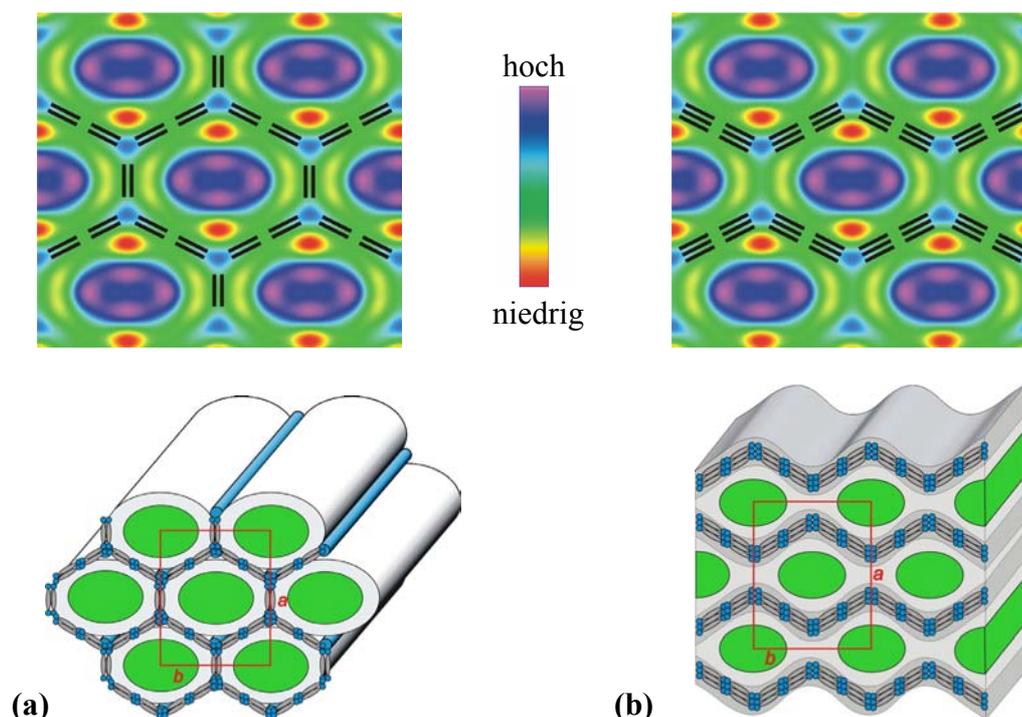
Mesophasenübergängen der verschiedenen lamellaren Phasen der Verbindung **C1/8** keine Änderung des Schichtabstandes von  $d = 4.3$  nm beobachtet werden. Er entspricht damit dem der unverzweigten Verbindung **B11/8**, die einen um lediglich zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen kürzeren Substituenten trägt. Bemerkenswert ist, dass sich der Schichtabstand bei Verbindung **C3/8** auf 4.0 nm verringert, was für eine Änderung des Interkalationsgrades des lateralen Substituenten oder eine Änderung der Konformation der Ketten spricht.

Die Röntgenstreubilder der Tieftemperaturphase der beiden Verbindungen sind identisch. Sie weisen neben der diffusen Weitwinkelstreuung eine Vielzahl punktförmiger Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, die anhand eines rechtwinkligen Gitters indiziert werden können (Abbildung 3.24a, b). Aus der Indizierung wird ersichtlich, dass nur Reflexe zu sehen sind, welche die Reflektionsbedingungen ( $h0$ ):  $h = 2n$ , ( $k0$ ):  $k = 2n$  und ( $hk$ ):  $h + k = 2n$  erfüllen. Es liegt also eine kolumnare Phase mit einer rechtwinkligen Elementarzelle der Ebengruppe  $c2mm$  vor. Die Gitterparameter sind allerdings deutlich verschieden von denen der bisher gefundenen  $\text{Col}_T/c2mm$ -Phasen lateral substituierter Bolaamphiphile. Der Wert des Gitterparameters  $a$  ist mehr als doppelt so groß, wohingegen der Wert für  $b$  etwas niedriger ist als üblich (Tabelle 3.7).



**Abb. 3.24:** Streubilder der  $\text{Col}_T$ -Phase der Verbindung **C1/8** bei 60 °C: (a) Weitwinkelstreuung; (b) Vergrößerung des Kleinwinkelbereiches mit eingezeichnetem reziproken Gitter und Indizierung der Reflexe.

Es muss also eine andere Anordnung der Moleküle in dieser Mesophase vorliegen. Dementsprechend zeigt die aus röntgenographischen Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung rekonstruierte Elektronendichteverteilung (Abb. 3.25) in der rechtwinklig kolumnaren Mesophase der Verbindung **C1/8** charakteristische Unterschiede zu jener der ebenfalls rechtwinklig kolumnaren Mesophase der Verbindung **B11/6** (Abb. 3.17, Kap. 3.2.2). Zum einen ist kein geschlossener Ring niedriger Elektronendichte des aliphatischen Spacers um die Bereiche der perfluorierten Ketten erkennbar, zum anderen ist eine Änderung der Elektronendichte zwischen den aromatischen Bereichen und den Wasserstoffbrückenbindungen hier nur bei den verzweigten Wasserstoffbrückenbindungen sichtbar, welche dabei eine höhere Elektronendichte als die Biphenylsegmente besitzen. Bei den linearen Wasserstoffbrückenbindungen ist dagegen keine Variation der Elektronendichte feststellbar. Damit ist hier das genaue Gegenteil der Elektronendichtemodulation zwischen aromatischen Segmenten und den Bereichen der Wasserstoffbrückenbindungen zu beobachten wie bei der rechtwinklig kolumnaren Mesophase der Verbindung **B11/6**.



**Abb. 3.25:** Darstellung der Elektronendichteverteilung in der  $Col_r$ -Phase der Verbindung **C1/8** bei 60 °C und Modelle der Anordnung der Moleküle in der  $Col_r$ -Phase der Verbindungen **Cn/m**: (a) Zylindermodell; (b) Modell mit ondulierter Schichtstruktur.

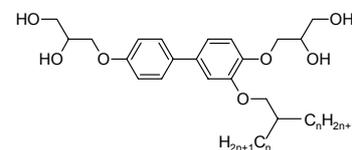
Aus den experimentellen Daten lassen sich ähnlich wie für die schiefwinklig kolumnare Mesophase der Verbindungen **Bn/m** zwei mögliche Strukturmodelle ableiten. In dem in Abbildung 3.25a dargestellten Zylindermodell bilden zehn Biphenylsegmente die Zylinderwände, welche in diesem Fall eine in  $b$ -Richtung deformierte, gestreckte hexagonale Querschnittsfläche besitzen und die segregierten Bereiche der lateralen Substituenten vollständig umschließen. Entfernt man formal zwei gegenüberliegende Zylinderwände gelangt man zu dem alternativen Modell einer ondulierten Schichtstruktur (Abb. 3.25b). Sowohl die Gitterparameter als auch die Elektronendichteverteilungen sind mit beiden Modellen vereinbar. Die Berechnungen zur Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle führen zu den in Tabelle 3.8 aufgeführten Werten von 20-24 Molekülen. In Anbetracht dessen, dass es sich dabei, wie schon in vorhergehenden Betrachtungen erläutert, lediglich um durchschnittliche Werte für die Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Volumenelement der Phase handelt, stimmen diese gut mit beiden Modellen überein. Im Falle der Zylinderstruktur sollten dabei *ca.* zwei zueinander parallel liegende Moleküle die Zylinderwände bilden, während in der ondulierten Schichtstruktur eine Schichtdicke von *ca.* drei Molekülen erhalten wird. Einen Hinweis auf die Frage, welches Strukturmodell der tatsächlichen Anordnung der Moleküle in dieser Mesophase näher kommt, liefert die mit dem Mesophasenübergang verbundene geringe Wärmetönung (Tabelle 3.7), als auch die kaum sichtbaren Texturänderungen (Abb. 3.23). Beides spricht wiederum für eine Anordnung der Moleküle in der ondulierten Schichtstruktur.

**Tabelle 3.8:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die  $Col_r/c2mm$ -Phasen der Verbindungen  $Cn/m$ .

Verb.	C1/8	C3/8
Gitterparameter $a; b$ [nm]	8.3; 6.7	8.0; 6.5
$A_{Zelle} = a \times b$ [nm <sup>2</sup> ]	55.61	52.00
$V_{Zelle} = A_{Zelle} \times 0.45$ nm [nm <sup>3</sup> ]	25.02	23.40
$V_{Mol}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.068	1.118
$n_{Zelle} = V_{Zelle} / V_{Mol}$	23.42	20.93
$n_{Wand}$ (Zylindermodell)	2.34	2.09
$n_{Wand}$ (ondulierte Schichtstruktur)	2.93	2.62

### 3.3.2 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen bzw. einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm

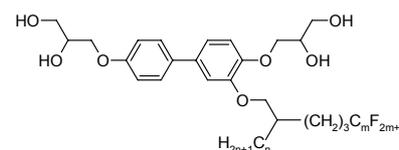
Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen  $D/n$  und  $En/m$  sind in den Tabellen 3.9 und 3.10 zusammengefasst. Aus ihnen wird ersichtlich, dass alle Verbindungen genau eine enantiotrope Mesophase ausbilden. Dabei handelt es sich wie in der nachfolgenden Diskussion näher erläutert werden soll um zwei rechtwinklig kolumnare Mesophasen unterschiedlicher Symmetrie und eine lamellare Phase. Innerhalb der homologen Reihe der Verbindungen  $D/n$  ist keine generelle Tendenz der Phasenumwandlungstemperaturen zu erkennen (Tabelle 3.9). Anhand der Umwandlungstemperaturen der Verbindungen  $En/m$  sind dagegen zwei gegenläufige Trends sichtbar (Tabelle 3.10). Wird die Länge des Alkyl-Arms konstant gehalten und das perfluorierte Segment des anderen Arms vergrößert, nimmt die Mesophasenstabilität sowohl in der Reihe  $E7/m$  als auch in der Reihe  $E11/m$  zu. Bei konstanter Länge des perfluorierten Segmentes sinkt dagegen die Mesophasenstabilität in der Reihe  $En/6$  mit Verlängerung des Alkyl-Arms. Abbildung 3.26 veranschaulicht diese Zusammenhänge graphisch. Folglich findet man den höchsten Klärpunkt bei der Verbindung  $E7/8$  und den niedrigsten bei der Verbindung  $E11/4$ .

**Tabelle 3.9:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen  $D/n$ .

Verb.	$n$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]		Gitterparameter [nm]			$f_R$
		$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		$a$	$b$	$d$	
<b>D/9</b>	9	Cr 69 Lam <sub>Sm</sub> 101 Iso				2.6	0.53
		<i>20.3</i>	<i>4.32</i>				
<b>D/11</b>	11	Cr 81 Col <sub>r</sub> /p2mm 107 Iso		2.8	1.8		0.60
		<i>10.9</i>	<i>6.65</i>				
<b>D/14</b>	14	Cr 62 Lam <sub>Sm</sub> 100 Iso				3.1	0.64
		<i>20.8</i>	<i>6.27</i>				

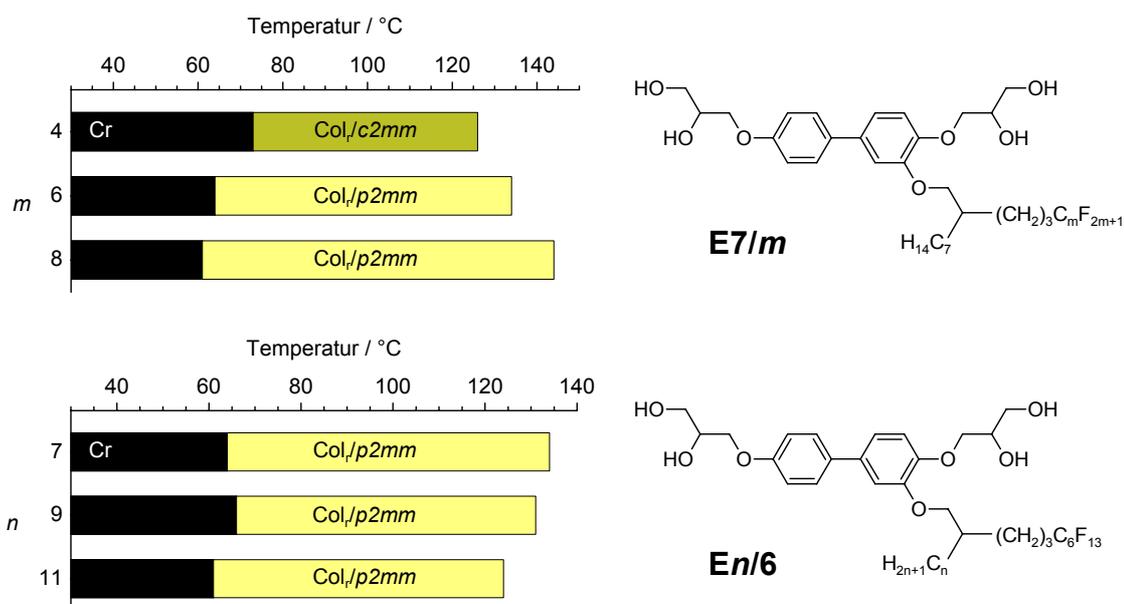
<sup>a</sup> Alle Werte sind der zweiten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.

**Tabelle 3.10:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **E*n*/m**.



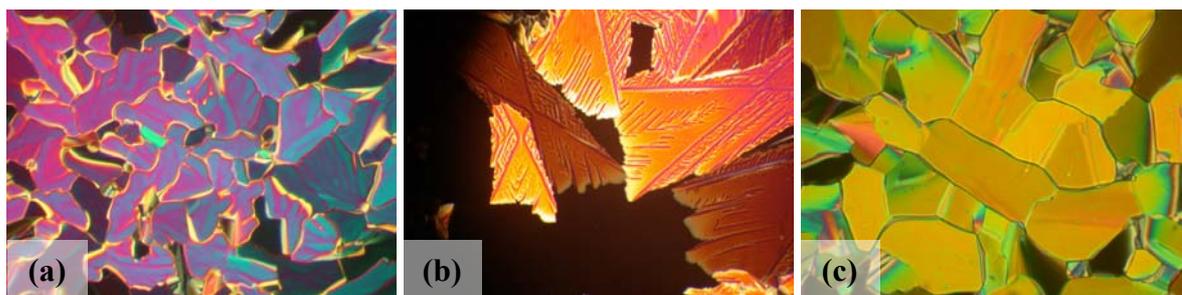
Verb.	<i>n</i>	<i>m</i>	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]		Gitterparameter [nm]			$f_R$	
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>		
<b>E7/4</b>	7	4	Cr 73	Col <sub>r</sub> /c2mm	126	Iso	5.2	1.8	0.52
			<i>24.7</i>	<i>8.03</i>					
<b>E7/6</b>	7	6	Cr 64	Col <sub>r</sub> /p2mm	134	Iso	2.9	1.9	0.56
			<i>20.8</i>	<i>7.89</i>					
<b>E7/8</b>	7	8	Cr 61	Col <sub>r</sub> /p2mm	144	Iso	3.2	1.8	0.59
			<i>19.1</i>	<i>8.22</i>					
<b>E9/6</b>	9	6	Cr 66	Col <sub>r</sub> /p2mm	131	Iso	2.9	1.8	0.58
			<i>21.6</i>	<i>7.26</i>					
<b>E11/4</b>	11	4	Cr 51	Lam <sub>Sm</sub>	111	Iso		2.7	0.57
			<i>14.0</i>	<i>4.47</i>					
<b>E11/6</b>	11	6	Cr 61	Col <sub>r</sub> /p2mm	124	Iso	2.9	1.8	0.60
			<i>20.3</i>	<i>6.79</i>					
<b>E11/8</b>	11	8	Cr 57	Col <sub>r</sub> /p2mm	132	Iso	3.2	1.8	0.63
			<i>15.6</i>	<i>6.42</i>					

<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.



**Abb. 3.26:** Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **E7/m** in Abhängigkeit zur Länge des perfluorierten Segmentes und der Verbindungen **En/6** in Abhängigkeit zur Länge des Alkyl-Arms.

Vergleicht man die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen die einen verzweigten Substituenten tragen mit denen der Verbindungen mit unverzweigten Substituenten wird auch hier deutlich, dass eine Verzweigung zu niedrigeren Klärpunkten führt. So liegt der Klärpunkt der Verbindung **A/20** bei 126 °C jener der Verbindung **D/9** lediglich bei 101 °C, obwohl die Anzahl der Kohlenstoffatome des lateralen Substituenten beider Verbindungen gleich ist. Entsprechendes gilt für die Verbindungen **B11/8** und **E7/8**, bei gleich langem perfluorierten Segment und ähnlich großer Kohlenstoffanzahl des lateralen Substituenten, liegt der Klärpunkt der verzweigten Verbindung **E7/8** um 35 K tiefer.

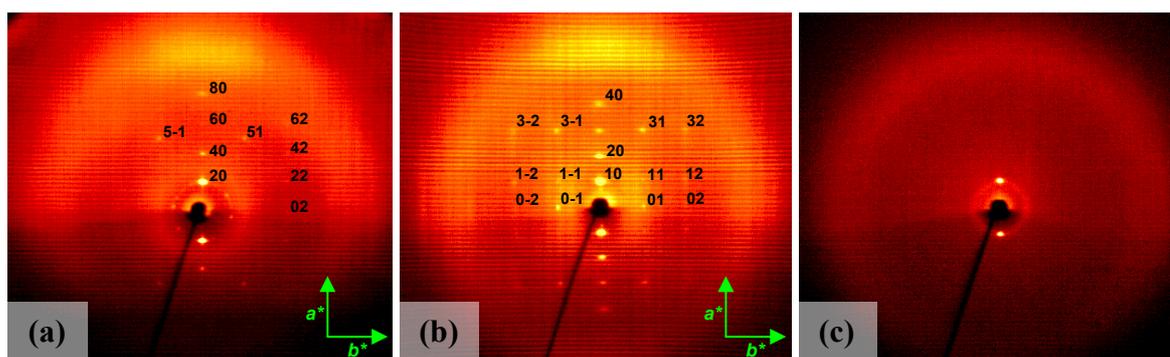


**Abb. 3.27:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **D/n** und **En/m** zwischen gekreuzten Polarisatoren (a) Lam<sub>Sm</sub>-Phase von **D/9** bei 94 °C; (b) dendritisches Wachstum zur Mosiktextur der Col<sub>p</sub>/*p2mm*-Phase von **D/11** bei 105 °C; (c) Col<sub>c</sub>/*c2mm*-Phase von **E7/4** bei 120 °C

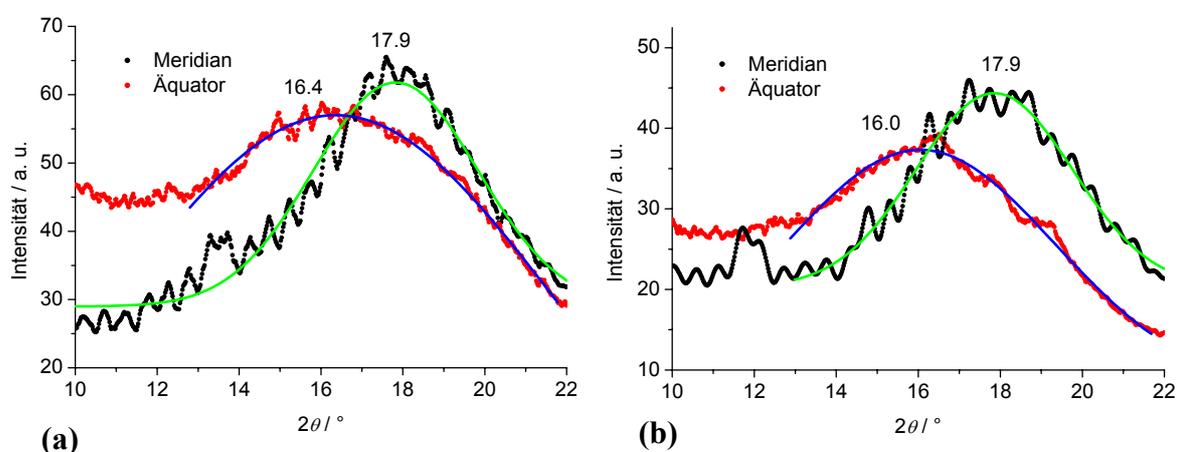
Die polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Texturen der Verbindungen **D/n** und **En/m** ähneln sich stark, beim Abkühlen aus der isotrop flüssigen Phase sind dendritisch wachsende Mosaiktexturen zu beobachten. Abbildung 3.27 zeigt exemplarisch die Texturen dreier ausgewählter Verbindungen. Diese Beobachtungen lieferten einen ersten Hinweis auf die kolumnare Strukturen der ausgebildeten Mesophasen, was durch röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben für die meisten Verbindungen bestätigt werden konnte (Abb. 3.28). Eine Ausnahme stellen die Mesophasen der Verbindungen **E11/4**, **D/9** und **D/14** dar, deren Röntgenstreubilder zeigen im Kleinwinkelbereich lediglich einen Schichtreflex erster Ordnung (**E11/4** und **D/9**) bzw. erster und, sehr schwach, zweiter Ordnung (**D/14**) (Abb. 3.28c). Die ermittelten Schichtabstände (Tabelle 3.9 und 3.10) sind abhängig von der Länge des lateralen Substituenten. Für diese Mesophasen kann eine Schichtstruktur angenommen werden, die der lamellar smektischen Phase entspricht und aus den separierten Schichten der Biphenylsegmente und den Schichten der interkalierten lateralen Substituenten gebildet wird. Das alleinige Auftreten des Schichtreflexes erster Ordnung bzw. eines nur sehr schwach ausgebildeten Schichtreflexes zweiter Ordnung zeigt ein sinusoidales Elektronendichteprofil entlang der Schichtnormalen an, woraus geschlossen werden kann, dass die Segregation der einzelnen Schichten in diesen Fällen nicht sehr ausgeprägt ist.

Die Röntgenstreubilder der kolumnaren Mesophasen der übrigen Verbindungen sind durch diffuse Streuung im Weitwinkelbereich und eine Vielzahl punktförmiger Reflexe im Kleinwinkelbereich gekennzeichnet (Abb. 3.28a, b). Anhand der  $\theta$ -Scans der Röntgenstreubilder (Abb. 3.29) wird ersichtlich, dass die diffuse Weitwinkelstreuung neben dem deutlich sichtbaren Maximum auf dem Meridian bei  $2\theta = 17.9^\circ$  ( $D_{\text{Meridian}} = 0.49 \text{ nm}$ ) weitere, weit weniger ausgeprägte Maxima auf dem Äquator bei  $2\theta = 16.4^\circ$  ( $D_{\text{Äquator}} = 0.54 \text{ nm}$ ; **E7/4**) bzw.  $2\theta = 16.0^\circ$  ( $D_{\text{Äquator}} = 0.55 \text{ nm}$ ; **E11/6**) besitzt.<sup>1</sup> Aus der Lage dieser Reflexe kann geschlossen werden, dass die Biphenylsegmente in beiden kolumnaren Mesophasen eine bevorzugte Orientierung senkrecht zur *a*-Achse besitzen, während die perfluorierten Ketten bevorzugt parallel zu dieser orientiert sein sollten.

<sup>1</sup> Um die Lage der Reflexe besser vergleichen zu können wurde in der Abbildung 3.29 die Intensität der äquatorialen Streuung gegenüber der meridionalen um den Faktor zwei erhöht. Die Abbildung gibt also nicht die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse wieder.



**Abb. 3.28:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung  $E_n/m$ : (a)  $Col_r/c2mm$ -Phase von **E7/4** bei 100 °C; (b)  $Col_r/p2mm$ -Phase von **E11/6** bei 101 °C; (c)  $Lam_{Sm}$ -Phase von **E11/4** bei 110 °C.



**Abb. 3.29:**  $\theta$ -Scans der Röntgenstreuung orientierter Proben der kolumnaren Mesophasen der Verbindungen  $E_n/m$  im Bereich von  $2\theta = 10^\circ$ – $22^\circ$  entlang des Meridians (schwarze Punkte) und des Äquators (rote Punkte) mit angepassten Gaußfunktionen: (a)  $Col_r/c2mm$ -Phase von **E7/4** bei 100 °C; (b)  $Col_r/p2mm$ -Phase von **E11/6** bei 101 °C.

Die Reflexe im Kleinwinkelbereich lassen sich anhand rechtwinkliger Gitter indizieren, wobei das Röntgenstreubild der Mesophase der Verbindung **E7/4** (Abb. 3.28a) systematische Auslöschungen zeigt, welche ein zentriertes rechtwinkliges Gitter der Ebenengruppe  $c2mm$  anzeigen, während die Reflexe in den Röntgenstreubildern aller übrigen Verbindungen keine speziellen Reflexionsbedingungen erfüllen und somit ein primitives Gitter der Ebenengruppe  $p2mm$  vorliegen muss (Abb. 3.28b). Die mit diesen Indizierungen ermittelten Gitterparameter sind für alle Verbindungen in den Tabellen 3.9 und 3.10 zusammengefasst. Aus diesen geht hervor, dass der Wert des Gitterparameters  $b$  bei allen Verbindungen gleich groß ist und mit 1.8 nm der Moleküllänge von Kopfgruppe zu Kopfgruppe entspricht. Der Wert des Gitterparameters  $a$  ändert sich hingegen mit Verlängerung der lateralen Ketten, wobei bei den fluorierten Verbindungen lediglich die Größe des perfluorierten Segmentes ausschlaggebend ist. So bleibt er sowohl in der Reihe **E $n$ /6** als auch in der Reihe **E $n$ /8** konstant bei 2.9 nm bzw. 3.2 nm obwohl die Kettenlänge des Alkyl-Arms von  $n = 7$  auf  $n = 11$  steigt. Die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle beträgt ungefähr 5 für die  $c2mm$ -Phase und 2–3 für die  $p2mm$ -Phase (Tabelle 3.11).

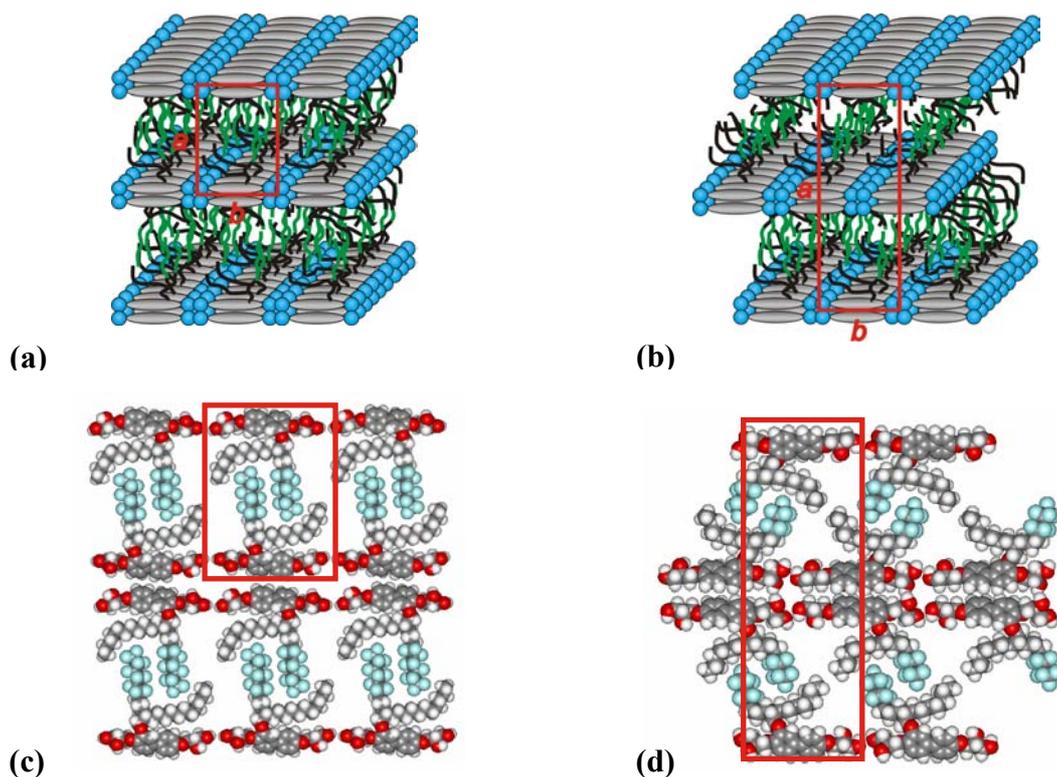
**Tabelle 3.11:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die Col<sub>r</sub>-Phasen der Verbindungen **D/n** und **En/m**.

Verb.	D/11	E7/4	E7/6	E7/8	E9/6	E11/6	E11/8
Gitterparameter: $a$ ; $b$ [nm]	2.8; 1.8	5.2; 1.8	2.9; 1.9	3.2; 1.8	2.9; 1.8	2.9; 1.8	3.2; 1.8
$A_{\text{Zelle}} = a \times b$ [nm <sup>2</sup> ]	5.04	9.36	5.51	5.76	5.22	5.22	5.76
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 0.45$ nm [nm <sup>3</sup> ]	2.27	4.21	2.48	2.59	2.35	2.35	2.59
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.017	0.872	0.945	1.019	0.995	1.045	1.118
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	2.23	4.83	2.62	2.54	2.36	2.25	2.32

Diese experimentellen Befunde führen zu den in Abbildung 3.30 dargestellten Modellen der Anordnung der Moleküle in den kolumnaren Phasen. Demnach ordnen sich die Biphenylsegmente in Schichten an, welche parallel zu  $b$  orientiert sind und durch die Schichten der unpolaren lateralen Ketten voneinander getrennt werden. Die Biphenylsegmente besitzen innerhalb der aromatischen Schichten sowohl eine Orientierungs- als auch Positionsfernordnung, zusätzlich sind benachbarte Schichten orientierungs- und positionskorreliert, woraus die beobachteten zweidimensionalen Gitter resultieren. Im Fall der Verbindung **E7/4** wird ein zentriertes Gitter mit der Schichtfolge ABA gefunden (Abb. 3.30b), während alle anderen Verbindungen ein nicht-zentriertes Gitter und folglich die Schichtfolge AAA aufweisen (Abb. 3.30a). Der Gitterparameter  $a$  entspricht hierbei dem einfachen Abstand ( $p2mm$ -Phase) bzw. dem doppelten Abstand ( $c2mm$ -Phase) gleicher, benachbarter Schichten. Da der Wert von  $a$  bei den fluorhaltigen Verbindungen nur von der Länge der perfluorierten Segmente bestimmt wird und bei allen Verbindungen zwischen der einfachen und doppelten Moleküllänge bei vollständig gestreckter Konformation der lateralen Kette liegt, kann man davon ausgehen, dass eine interkalierte Schichtstruktur vorliegt. Am sinnvollsten und in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Schichtabständen erscheint eine Anordnung in welcher die semi-perfluorierten Ketten bevorzugt senkrecht zur Schichtebene liegen und deren perfluorierten Segmente vollständig interkalieren. Die Alkylketten nehmen dann, wie in den Kalottenmodellen (Abb. 3.30c, d) dargestellt, den noch zur Verfügung stehenden Raum ein.

Die Mesophasenstrukturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen **D/n** und **En/m** sind mit denen der lamellar smektischen Phase der Verbindungen **A/n** und **Bn/m** vergleichbar, da es sich auch hier um Schichtstrukturen handelt. Der Unterschied zu diesen besteht in der Positionskorrelation benachbarter Schichten, mit der Folge, dass zweidimensionale Gitter entstehen. Dieser Strukturunterschied sollte seine Ursache in der unterschiedlichen Struktur der lateralen Substituenten haben und lässt sich für die fluorierten Verbindungen wie folgt erklären: Durch die Segregation der perfluorierten Molekülteile kommt es in den lamellaren Phasen der Verbindungen mit unverzweigten lateralen Substituenten zur Ausbildung von Unterschichten in denen diese angereichert sind. Die Segregation wird durch eine Verschiebung der Schichten gegeneinander nicht gestört. Nur bei einer Kombination von langen Alkylspacern mit kurzen kurzen perfluorierten Segmenten (Verb. **11/6**) kann der größere Raumbedarf der Alkylspacer zu

einer Modulation der  $R_F$ -Subschichten führen, aus der ebenfalls eine korrelierte Schichtstruktur resultiert. In den Schichtstrukturen der Verbindungen mit verzweigten Substituenten kann die Segregation der perfluorierten Segmente dagegen nicht zur Ausbildung separierter Unterschichten führen, stattdessen kommt es zur Ausbildung von Säulen mit erhöhter Konzentration der Perfluorketten, die durch die Alkylketten voneinander getrennt werden. Diese Segregation hat eine Korrelation benachbarter Schichten zur Folge, da eine Verschiebung der aromatischen Schichten gegeneinander zum Verlust der Segregation führen würde.



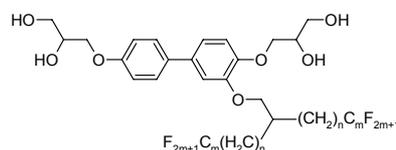
**Abb. 3.30:** Modelle der Anordnung der Moleküle in den kolumnaren Mesophase der Verbindungen  $D/n$  und  $En/m$ : (a)  $Col_r/p2mm$ -Phase; (b)  $Col_r/c2mm$ -Phase; (c)  $Col_r/p2mm$ -Phase der Verbindung **E9/6** und (d)  $Col_r/c2mm$ -Phase der Verbindung **E7/4**.

### 3.3.3 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen

Eine weitere Vergrößerung des relativen Raumbedarfs des lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle führt bei den Verbindungen  $Fn/m$ , die verzweigte Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen tragen, zu weiteren interessanten Mesophasenstrukturen. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien dieser Verbindungen sind in der Tabelle 3.12 zusammengefasst. Mit wachsender Kettenlänge der perfluorierten Segmente ist dabei ein zunächst mäßiger und dann starker Anstieg der Klärtemperaturen zu beobachten. Auch die Verlängerung des aliphatischen Spacers hat, wie anhand der Verbindungen **F3/8** und **F11/8** zu sehen, eine Erhöhung der Klärtemperatur zur Folge. Abbildung 3.31 verdeutlicht diese Abhängigkeiten grafisch. Mit der Änderung der Meso-

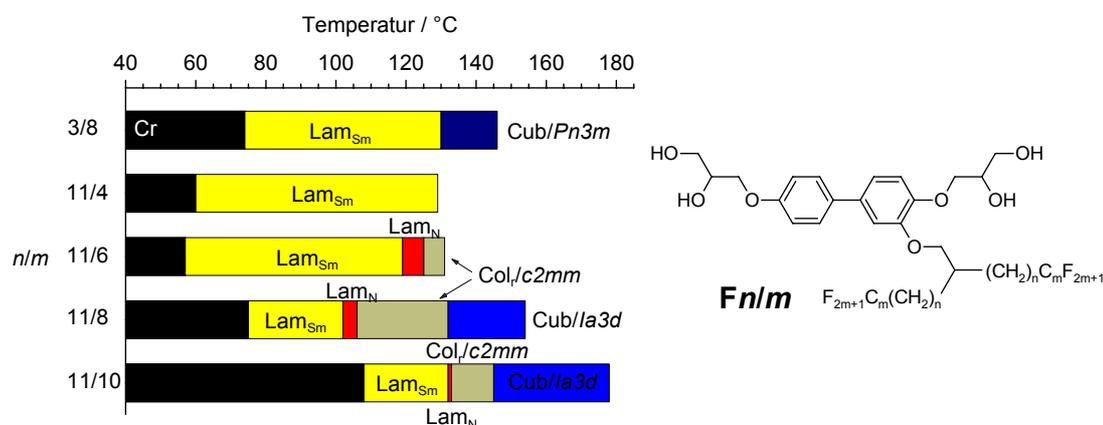
phasenstabilitäten geht eine Änderung der Mesophasenstrukturen einher. Während die Verbindung **F11/4** nur eine lamellar smektische Phase ausbildet, findet man bei den Verbindungen mit längeren perfluorierten Segmenten ausgeprägte Polymorphien mit den Phasensequenzen  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_{\text{N}}\text{-Col}_{\text{I}}$  (**F11/6**),  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Cub}$  (**F3/8**) bzw.  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_{\text{N}}\text{-Col}_{\text{I}}\text{-Cub}$  (**F11/8**, **F11/10**).

**Tabelle 3.12:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **Fn/m**.



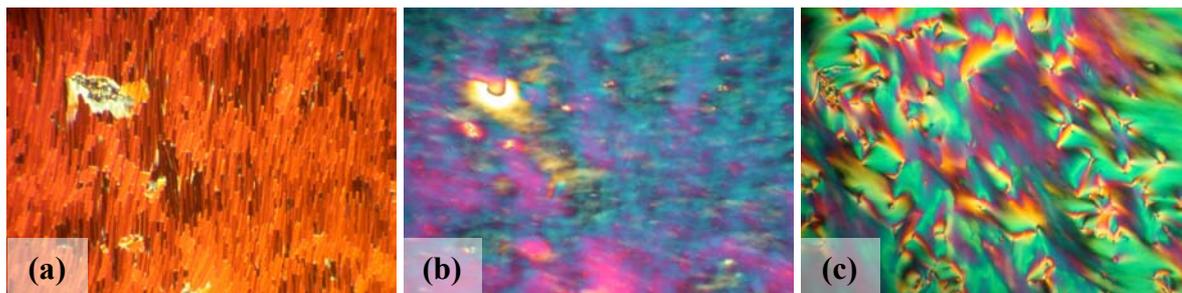
Verb.	$n$	$m$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]				$f_R$		
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]						
<b>F3/8</b>	3	8	Cr 74	Lam <sub>Sm</sub> 130	Cub/ <i>Pn3m</i> 146	Iso	0.66		
			<i>18.9</i>	<i>4.12</i>	<i>1.55</i>				
<b>F11/4</b>	11	4	Cr 60	Lam <sub>Sm</sub> 129	Iso		0.69		
			<i>16.4</i>	<i>7.17</i>					
<b>F11/6</b>	11	6	Cr 57	Lam <sub>Sm</sub> 119	Lam <sub>N</sub> 125	Col <sub>I</sub> / <i>c2mm</i> 131	Iso	0.72	
			<i>13.7</i>	<i>0.23</i>	<i>2.67</i>				
<b>F11/8</b>	11	8	Cr 75	Lam <sub>Sm</sub> 102	Lam <sub>N</sub> 106	Col <sub>I</sub> / <i>c2mm</i> 132	Cub/ <i>Ia3d</i> 154	Iso	0.74
			<i>36.4</i>	<i>1.31</i>	<i>0.93</i>	<i>1.12</i>			
<b>F11/10</b>	11	10	Cr 108	Lam <sub>Sm</sub> 132	Lam <sub>N</sub> 133	Col <sub>I</sub> / <i>c2mm</i> 145	Cub/ <i>Ia3d</i> 178	Iso	0.76
			<i>45.34</i>	<i>5.66</i>	<i>1.88</i>	<i>1.33</i>			

<sup>a</sup>Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.



**Abb. 3.31:** Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **Fn/m** in Abhängigkeit zur Länge des lateralen Substituenten.

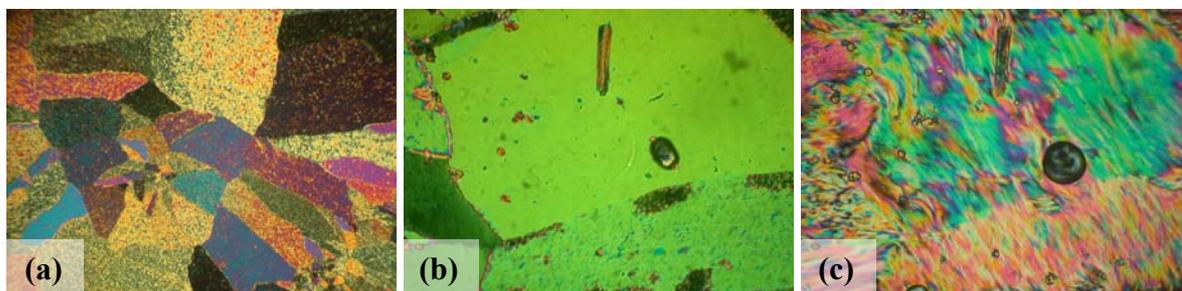
Demzufolge sind die beim Abkühlen aus den isotrop-flüssigen Schmelzen der Verbindungen polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Texturen sehr unterschiedlich. Die lamellar smektische Phase der Verbindung **F11/4** zeigt, wie andere Verbindungen die diese Phase direkt aus der isotropen Flüssigkeit ausbilden, eine Fächertextur. Die polarisationsmikroskopischen Erscheinungsbilder der verschiedenen Mesophasen der Verbindung **F11/6** sind in Abbildung 3.32 dargestellt: Aus der isotropen Schmelze kommend, bildet die kolumnare Phase zunächst eine unspezifische Textur aus (Abb. 3.32a).



**Abb. 3.32:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **E11/6** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Col<sub>r</sub>-Phase bei 130 °C; (b) Lam<sub>N</sub>-Phase bei 125 °C und (c) Lam<sub>N</sub>-Phase bei 123 °C.

Der Übergang in die lamellar nematische Phase ist mit einer starken Abnahme der Viskosität verbunden, wodurch die gesamte Probe zu fließen beginnt und eine an marmorierte Texturen nematischer Phasen erinnernde Textur bildet (Abb. 3.32b). In anderen Fällen konnte auch eine für die Lam<sub>N</sub>-Phase typische Schlierentextur beobachtet werden, welche ausschließlich Defekte der Stärke  $\pm\frac{1}{2}$  aufweist (Abb. 3.32c). Der Übergang in die lamellar smektische Phase ist mit einer erneuten Zunahme der Viskosität und einer leichten Änderung der Doppelbrechung verbunden.

Die kubischen Phasen der Verbindungen **F3/8**, **F11/8** und **F11/10** sind durch ihr optisch isotropes Erscheinungsbild bei gleichzeitiger hoher Viskosität gekennzeichnet, ein typisches Merkmal diesen Mesophasentyps. Die Übergänge in die darunter liegenden Mesophasen der Verbindungen erstrecken sich auch bei geringen Kühlraten über mehrere Kelvin, ein Zeichen für die kinetische Hemmung der Phasenumwandlungen und oft beobachtet bei Phasenübergängen, an denen kubische Mesophasen beteiligt sind. Die daraus entstehende sandige Mosaiktextur der lamellar smektischen Phase der Verbindung **F3/8** (Abb. 3.33a) bleibt bis zur Kristallisation der Probe unverändert. Bei den Verbindungen **F11/8** und **F11/10** sind dagegen bei weiterem Abkühlen mehrere Phasenübergänge zu beobachten. Zunächst zeigen beide Verbindungen in der kolumnaren Phase eine Mosaiktextur (Abb. 3.33b), die am Phasenübergang in die lamellar nematische Phase durch eine sehr fluide Schlierentextur ersetzt wird (Abb. 3.33c). Der Übergang in die Lam<sub>Sm</sub>-Phase ist dagegen mit kaum sichtbaren Texturänderungen verbunden.

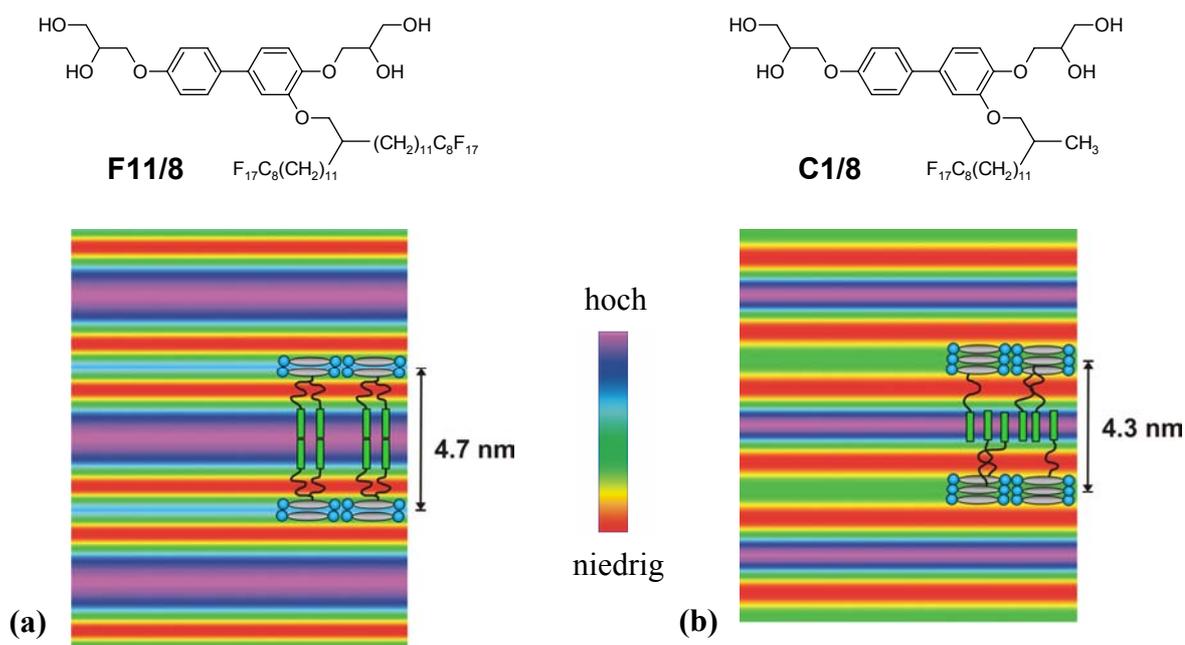


**Abb. 3.33:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **F3/8** und **F11/10** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Lam<sub>Sm</sub>-Phase der Verbindung **F3/8** bei 100 °C; (b) Col<sub>r</sub>/*c2mm*-Phase der Verbindung **F11/10** bei 137 °C und (c) Lam<sub>N</sub>-Phase der Verbindung **F11/10** bei 133 °C.

**Tabelle 3.13:** Gitterparameter [nm] der Mesophasen der Verbindungen **Fn/m**.

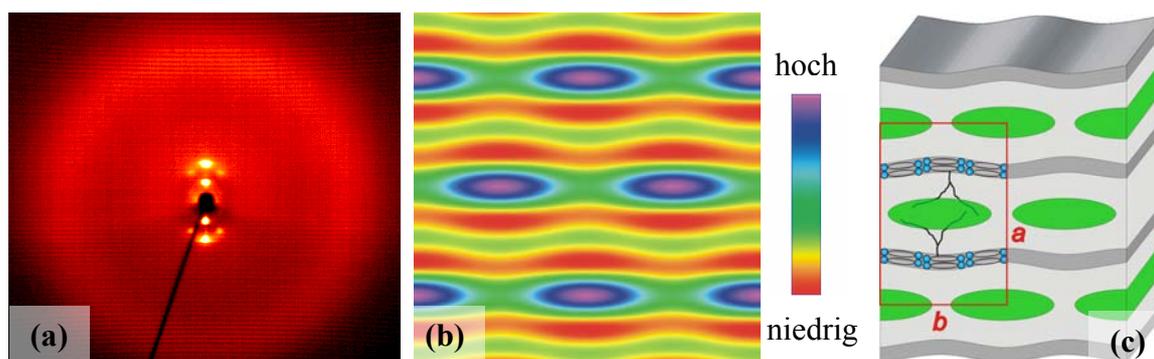
Verb.	Gitterparameter [nm]			
	Lam <sub>Sm</sub>	Lam <sub>N</sub>	Col <sub>r</sub> /c2mm	Cub
<b>F3/8</b>	$d = 3.4$	—	—	$a = 4.9$
<b>F11/4</b>	$d = 3.6$	—	—	—
<b>F11/6</b>	$d = 4.1$	$d = 3.9$	$a = 7.7; b = 4.8$	—
<b>F11/8</b>	$d = 4.7$	$d = 4.5$	$a = 8.3; b = 5.6$	$a = 10.1$
<b>F11/10</b>	$d = 5.2$	$d = 4.9$	$a = 9.1; b = 6.2$	$a = 11.1$

Durch röntgenographische Untersuchungen an nicht-orientierten und orientierten Proben konnten die polarisationsmikroskopischen Befunde für alle Verbindungen bestätigt werden. Des Weiteren gelang es dadurch, die Schichtabstände bzw. Gitterparameter der einzelnen Mesophasen zu bestimmen, wodurch nähere Aussagen zur Struktur möglich wurden. Die ermittelten Gitterparameter der für die jeweilige Verbindung gefundenen Mesophasen sind in der Tabelle 3.13 zusammengefasst. Die Schichtabstände der lamellaren Phasen der Verbindungen **Fn/m** steigen erwartungsgemäß mit Verlängerung der lateralen Kette von  $d = 3.4$  nm bei Verbindung **F3/8** auf  $d = 5.2$  nm in der lamellar smektischen Phase der Verbindung **F11/10**. Im Unterschied zu den Verbindungen mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten **Bn/m** zeigen alle hier betrachteten Verbindungen des Typs **Fn/m** eine deutliche Verringerung des Schichtabstandes beim Übergang in die lamellar nematische Phase. Die aus Synchrotronuntersuchungen der lamellar smektischen Phase der Verbindung **F11/8** rekonstruierte Elektronendichteverteilung ist in Abbildung 3.34 jener der lamellar smektischen Phase von Verbindung **C1/8** gegenübergestellt. Anhand dieser Untersuchungen ist es möglich, Aussagen zur Konformation und dem Grad der Interkalation der lateralen Substituenten in den lamellaren Phasen der hier betrachteten Verbindungen zu treffen, über welche im vorangegangenen Kapitel nur spekuliert werden konnte. In beiden Fällen ist die Segregation der verschiedenen polaren Molekülteile in separate Unterschichten deutlich zu erkennen. Eindeutig sichtbar ist außerdem die Segregation der perfluorierten Segmente (violette Bereiche) von den Alkylketten (dargestellt in rot). Der auffälligste Unterschied in den beiden Abbildungen ist die Breite der Bereiche höchster Elektronendichte. Während diese in der Lam<sub>Sm</sub>-Phase von Verbindung **C1/8** mit 0.9 nm in etwa der Länge des perfluorierten Segmentes entspricht, ist sie bei Verbindung **F11/8** annähernd doppelt so groß. Bei gleicher Länge der perfluorierten Segmente, von acht Kohlenstoffatomen, kann also davon ausgegangen werden, dass diese in der Schichtstruktur der lamellaren Phasen der Verbindung **C1/8** vollständig interkaliert vorliegen (Abb. 3.34b), während die Schichtstruktur der lamellaren Phasen der Verbindung **F11/8** aus nicht interkalierte Doppelschichten besteht (Abb. 3.34a). Die Konformation der Alkylspacer sollte in beiden Fällen, besonders aber bei Verbindung **C1/8**, durch einen hohen Gauche-Anteil gekennzeichnet sein, wodurch eine raumfüllende Packung ermöglicht wird. Berechnungen zur Anzahl der Moleküle pro hypothetischer Elementarzelle ergeben eine Schichtdicke von *zwei* parallel zueinander liegenden Biphenylsegmenten in den lamellaren Phasen der Verbindungen **Fn/m** bzw. *drei* bei den Verbindungen **Cn/m**.



**Abb. 3.34:** Vergleich der lamellar smektischen Phasen der Verbindungen **F11/8** und **C1/8**: (a) Elektronendichteverteilung in der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase der Verbindung **F11/8** bei 100 °C mit nicht-interkalierten perfluorierten Segmenten; (b) Elektronendichteverteilung in der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase der Verbindung **C1/8** bei 100 °C mit interkalierten perfluorierten Segmenten.

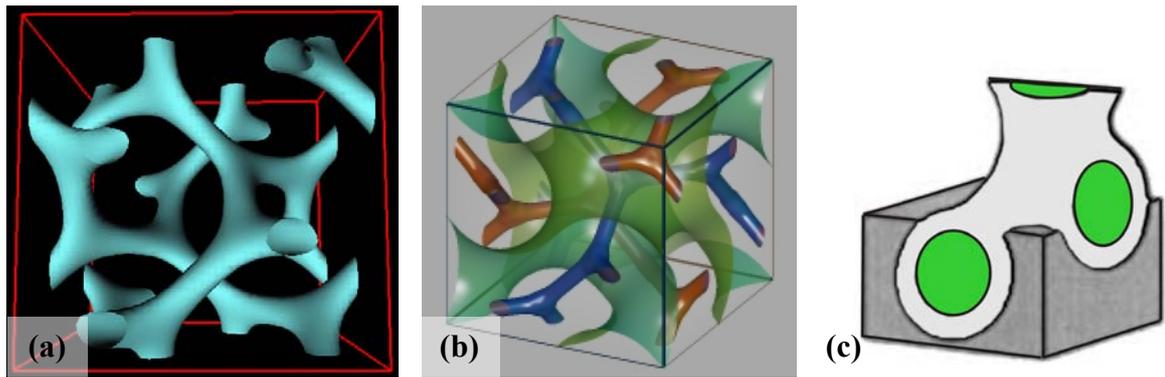
Die kolumnaren Mesophasen der Verbindungen konnten anhand der beobachtbaren Reflexe als rechtwinklig kolumnare Phasen der Ebenengruppe  $c2mm$  identifiziert werden (Abb. 3.35a). Die ermittelten Gitterparameter stimmen aber weder mit denen der bis dahin gefundenen, aus regelmäßigen Polyedern aufgebauten, Zylinderphasen bolaamphiphiler Moleküle noch mit denen der korrelierten Schichtstrukturen der Verbindungen **D/n** und **En/m** überein. Zudem nehmen die Werte beider Gitterparameter mit Vergrößerung des lateralen Substituenten zu. Es handelt sich hierbei also um eine weitere Organisationsform lateral substituierter Bolaamphiphile. Genauerem Aufschluss über deren Struktur lieferten die an Verbindung **F11/8** durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen am Synchrotron. In Abbildung 3.35b ist die aus den Daten dieser Untersuchungen rekonstruierte Elektronendichteverteilung in der  $\text{Col}_I/c2mm$ -Phase dargestellt. In hellgrün dargestellt sind die Bereiche mittlerer Elektronendichte des bolamphiphilen Teils der Moleküle, welche ebenso wie die, in rot dargestellten, Bereiche niedriger Elektronendichte der aliphatischen Spacer die Form einer gewellten Linie besitzen. Die elliptischen Bereiche hoher Elektronendichte (violett) können wiederum den perfluorierten Segmenten zugeordnet werden. Daraus lässt sich folgendes Strukturmodell ableiten: Mit der Temperaturerhöhung ist eine Expansion der verschiedenen Molekülteile verbunden, welche bei den perfluorierten Segmenten weniger stark ausgeprägt ist. Die daraus resultierende positive Krümmung der Grenzfläche um die Bereiche mit erhöhter Konzentration der perfluorierten Segmente, führt zur Segregation derselben in säulenförmigen Aggregaten die sich senkrecht zur Schichtnormalen in einem regelmäßigen, zentrierten rechtwinkligen Gitter anordnen. Dies führt wiederum zu einem störenden Einfluss auf die aromatischen Schichten, woraus die in Abbildung 3.35c skizzierte ondulierte Schichtstruktur resultiert.



**Abb. 3.35:** (a) Weitwinkelstreuung der Col<sub>r</sub>/c2mm-Phase der Verbindung **E11/6** bei 130 °C; (b) Elektronendichteverteilung in der Col<sub>r</sub>/c2mm -Phase der Verbindung **E11/8** bei 115 °C; (c) Modell der Anordnung der Moleküle in den kolumnaren Phasen der Verbindungen **En/m**.

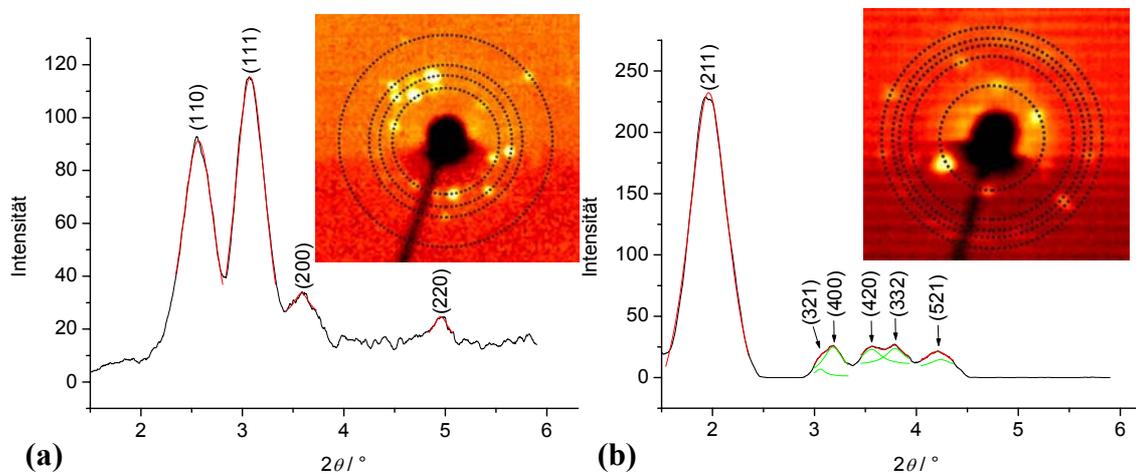
Die kubischen Mesophasen der Verbindungen **F<sub>n</sub>/m** konnten ebenfalls mittels röntgenographischer Untersuchungen näher charakterisiert werden. Dazu standen für die Verbindung **F11/8** die Daten aus Synchrotronmessungen zur Verfügung, welche im Temperaturbereich der kubischen Phase acht scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich lieferten. Die *d*-Werte dieser Reflexe stehen im reziproken Verhältnis von  $\sqrt{6}$ :  $\sqrt{8}$ :  $\sqrt{14}$ :  $\sqrt{16}$ :  $\sqrt{20}$ :  $\sqrt{22}$ :  $\sqrt{24}$ :  $\sqrt{26}$  zueinander und können somit den MILLER'schen Indizes (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) und (431) zugeordnet werden (Tabelle 3.14). Aufgrund des systematischen Fehlens von Reflexen niedriger Indizes (110), (111), (200), (210) und der Tatsache, dass die betrachtete Verbindung achiral ist, kann hier eine eindeutige Zuordnung zur Raumgruppe *Ia3d* erfolgen,<sup>[65]</sup> für welche folgende allgemeine Reflexionsbedingungen gelten: (*hkl*):  $h + k + l = 2n$ ; (*0kl*):  $k = 2n$  und  $l = 2n$ ; (*hhl*):  $2h + l = 4n$  und (*ll0*):  $l = 4n$ .<sup>[66]</sup> Ferner kann aus der ermittelten Elektronendichteverteilung (Abb.3.36a; dargestellt ist nur die Isooberfläche höchster Elektronendichte der perfluorierten Segmente) eine bikontinuierliche Struktur für diese Mesophase bestimmt werden.

Bikontinuierliche kubische Phasen können durch zwei sich gegenseitig durchdringende, aber nicht miteinander verbundene, identische Netzwerke verzweigter Säulen beschrieben werden, welche in einem kubischen Gitter angeordnet sind.<sup>[67]</sup> Alternativ wird zur Beschreibung der Strukturen bikontinuierlicher kubischer Phasen auch das Modell der unendlich-periodischen Minimalflächen (IPMS, Infinite Periodic Minimal Surface) herangezogen.<sup>[68]</sup> Hier bildet die IPMS die Grenzfläche segregierter Mikrodomänen und teilt den Raum in zwei sich durchdringende, aber nicht miteinander verbundene Labyrinthsysteme. Die Struktur der Raumgruppe *Ia3d* wird durch die Gyroid-Minimalfläche *G* beschrieben (Abb. 3.36b), deren Labyrinthsysteme aus drei mit drei im Winkel von 120° verbundener Säulen bestehen.<sup>[69]</sup> Die in Abbildung 3.36a dargestellten Bereiche der perfluorierten Segmente füllen diese Labyrinthsysteme teilweise aus, während sich die Biphenylsegmente auf den Minimalflächen befinden. Der Raum dazwischen wird vom aliphatischen Teil der lateralen Substituenten beansprucht, das heißt, es handelt sich hierbei eigentlich um eine trikontinuierliche *Ia3d*-Phase (Abb. 3.36c).



**Abb. 3.36:** (a) Darstellung der Bereiche höchster Elektronendichte in der  $Ia3d$ -Phase der Verbindung **F11/8** bei 130 °C (Blickrichtung [100]); (b) Visualisierung der Gyroid-Minimalfläche  $G$  und deren Labyrinthensysteme (Blickrichtung [211]);<sup>[68c]</sup> (c) trikontinuierliche Struktur der  $Ia3d$ -Phase.

Zur Strukturbestimmung der kubischen Phasen der Verbindungen **F3/8** und **F11/10** konnten die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen mittels eines Flächendetektors herangezogen werden. Abbildung 3.37 zeigt die Kleinwinkelbereiche der erhaltenen Aufnahmen teilorientierter Proben und die dazugehörigen  $\theta$ -Scans. Die ermittelten Reflexlagen sowie deren Indizierung sind für alle Verbindungen in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Daraus wird ersichtlich, dass die gefundenen Reflexe der kubischen Phase der Verbindung **F11/10** ebenfalls den Reflexionsbedingungen der Raumgruppe  $Ia3d$  genügen, jene der Verbindung **F3/8** dagegen nicht. Deren  $d$ -Werte stehen im reziproken Verhältnis von  $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8}$  zueinander, was den MILLER'schen Indizes (110), (111), (200) und (220) entspricht. Mit dieser Indizierung kann sowohl die Raumgruppe  $Ia3d$ , als auch, die bei thermotropen kontinuierlich kubischen Phasen am zweithäufigsten beobachtete, Raumgruppe  $Im3m$  ausgeschlossen werden.<sup>[70]</sup> Der  $\sqrt{3}$ -Reflex ist in dieser Raumgruppe verboten. Unter der Annahme, dass es sich hierbei ebenfalls um eine bikontinuierliche Struktur handeln, kommt somit die bei thermotropen Flüssigkristallen selten nachgewiesene kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  in Frage.<sup>[71]</sup>



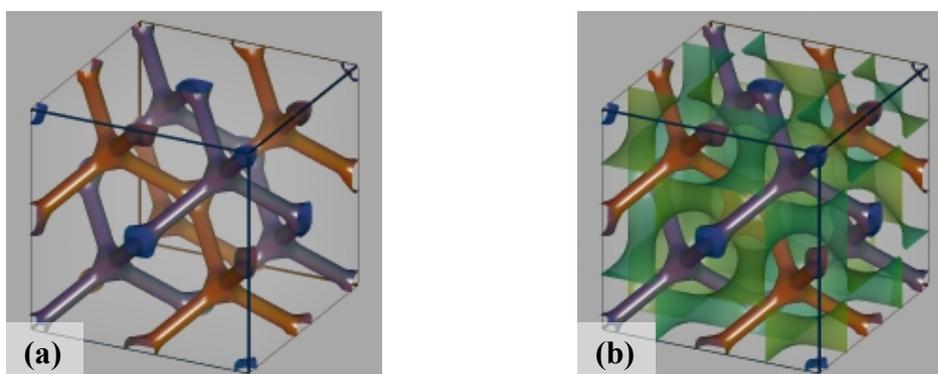
**Abb. 3.37:** Kleinwinkelstreuungen und  $\theta$ -Scans teilorientierter Proben der kubischen Phasen der Verbindung **F $n$ /m**: (a)  $Pn3m$ -Phase von **F3/8** bei 139 °C; (b)  $Ia3d$ -Phase von **F11/10** bei 139 °C (unterkühlte Probe).

**Tabelle 3.14:** Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der kubischen Mesophasen der Verbindungen **F*n*/m** ( $a_{\text{Cub}}$ : kubischer Gitterparameter;  $d_{\text{gem}}$ : gemessener  $d$ -Wert;  $d_{\text{ber}}$ : mit dem Gitterparameter  $a_{\text{Cub}}$  berechneter  $d$ -Wert;  $hkl$ : MILLER'sche Indizes).

$hkl$	<b>F3/8</b> bei 139 °C <i>Pn3m</i> : $a_{\text{Cub}} = 4.9$ nm		<b>F11/8</b> bei 130 °C <i>Ia3d</i> : $a_{\text{Cub}} = 10.1$ nm		<b>F11/10</b> bei 139 °C <i>Ia3d</i> : $a_{\text{Cub}} = 11.1$ nm	
	$d_{\text{gem}}$ [nm]	$d_{\text{ber}}^a$ [nm]	$d_{\text{gem}}$ [nm]	$d_{\text{ber}}$ [nm]	$d_{\text{gem}}$ [nm]	$d_{\text{ber}}$ [nm]
110	3.47	3.48	—	—	—	—
111	2.88	2.84	—	—	—	—
200	2.46	2.46	—	—	—	—
211	—	2.01	4.13	4.12	4.57	4.53
220	1.77	1.74	3.57	3.57	—	3.92
321	—	1.42	2.69	2.70	2.98	2.97
400	—	1.23	2.53	2.53	2.77	2.77
420	—	1.10	2.26	2.26	2.47	2.48
332	—	1.05	2.15	2.15	2.33	2.37
422	—	1.00	2.06	2.06	—	2.26
431	—	0.96	1.98	1.98	2.09	2.03

<sup>a</sup> nicht alle beobachtbaren Reflexe der *Pn3m*-Phase sind aufgeführt

Die dafür geltenden allgemeine Reflexionsbedingungen: ( $00l$ ):  $l = 2n$ ; ( $hh0$ ):  $h = 2n$ ; ( $hh0$ ):  $h = 2n$ ; ( $0k0$ ):  $k = 2n$ ; ( $hk0$ ):  $h + k = 2n$ ; ( $0kl$ ):  $k + l = 2n$  und ( $h0l$ ):  $h + l = 2n$  werden zwar von allen Reflexen erfüllt, aufgrund der geringen Anzahl der beobachteten Reflexe kann aber auch eine andere Struktur nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die Struktur bikontinuierlich kubischer Phasen der Raumgruppe *Pn3m* kann mit der SCHWARZ'schen Minimalfläche F beschrieben werden (Abb. 3.38). Diese Minimalfläche teilt den Raum in ein Paar identischer Labyrinthsysteme, welche aus Säulen aufgebaut sind, die sich in tetraedrischer Anordnung in Knotenpunkten treffen. (Abb. 3.38a).



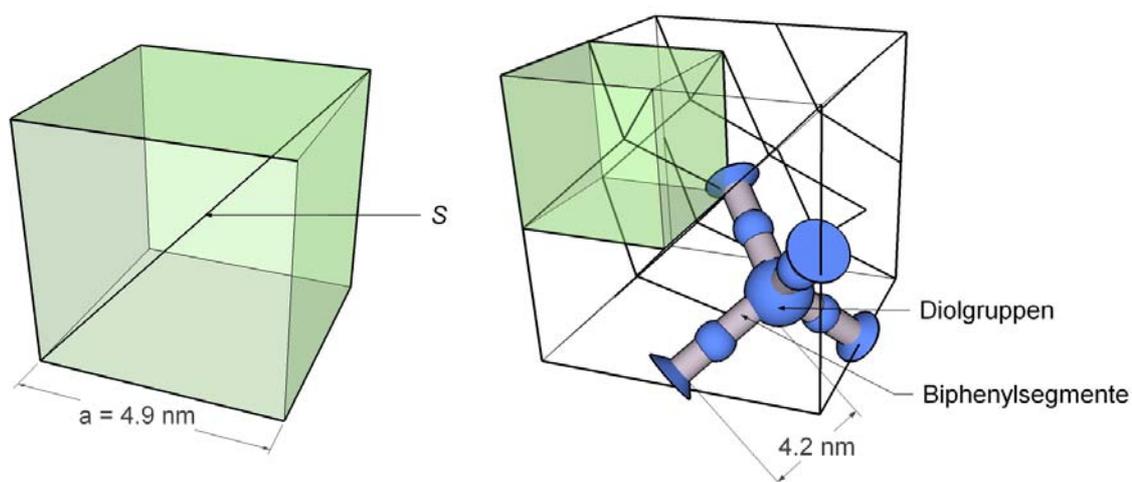
**Abb. 3.38:** (a) Visualisierung der von der Schwarz'schen Minimalfläche F gebildeten Labyrinthsysteme (Blickrichtung  $[211]$ ); (b) mit eingezeichneter Minimalfläche. <sup>[68c]</sup>

Abgesehen von der unterschiedlichen Raumgruppe der kubischen Mesophase der Verbindung **F3/8**, legen der viel kleinere Gitterparameter und die daraus resultierende geringere Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle nahe, dass sich die Anordnung der Moleküle in der  $Pn3m$ -Phase grundlegend von jener in der  $Ia3d$ -Phase unterscheidet. Wie aus Tabelle 3.15 ersichtlich wird, befinden sich in einer Elementarzelle der kubischen Phase der Verbindung **F3/8** lediglich 97 Moleküle verglichen mit 638 (Verb. **F11/8**) bzw. 777 (Verb. **F11/10**).

**Tabelle 3.15:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle in den kubischen Phasen der Verbindungen **F $n$ /m**.

Verb.	F3/8	F11/8	F11/10
Gitterparameter $a_{\text{cub}}$ [nm]	4.9	10.1	11.1
$V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$ [nm <sup>3</sup> ]	117.65	1030.3	1367.6
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.218	1.615	1.761
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	97	638	777

Zu einem Strukturmodell für die Anordnung der Moleküle in der Mesophase gelangt man durch folgende Überlegungen: Die Labyrinthsysteme der  $Pn3m$ -Phase sind aus Säulen aufgebaut, die in tetraedrischer Anordnung von Knotenpunkten ausgehen. Die Knotenpunkte befinden sich in der Mitte und an vier Ecken jeder Elementarzelle. Daher entspricht die Länge der Säulen zwischen den Knotenpunkten genau der Hälfte der Würfeldiagonalen  $S$  zwischen zwei gegenüberliegenden Ecken der Elementarzelle (Abb. 3.39). Die Würfeldiagonale lässt sich demnach zu  $S = a_{\text{cub}} * \sqrt{3} = 8.4$  nm berechnen. Somit beträgt die Distanz zwischen zwei Knotenpunkten 4.2 nm und ist damit im Bereich der doppelten Moleküllänge von Kopfgruppe zu Kopfgruppe ( $L \approx 1.7 - 2.1$  nm).



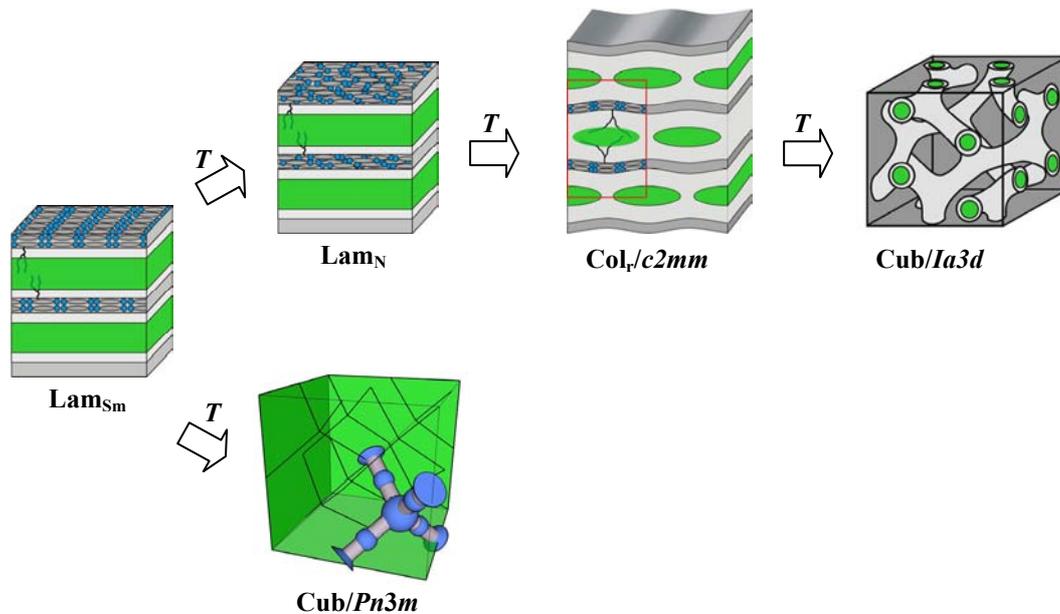
**Abb. 3.39:** Modell der Anordnung der Moleküle in der Cub/ $Pn3m$ -Phase der Verbindung **F3/8** mit Elementarzelle (in grün hervorgehoben).

Vorstellbar ist demnach eine Anordnung der Moleküle, in welcher, entgegengesetzt zur Struktur der *Ia3d*-Phase, die Säulen des Labyrinthsystems von den Biphenylsegmenten gebildet werden. Diese polaren Säulen werden von den Bereichen der Diolkopfgruppen unterbrochen, welche sich in den Knotenpunkten des Labyrinthsystems und in der Mitte zwischen zwei Knotenpunkten befinden. Das Netzwerk der polaren Säulen ist umgeben von Kontinua der Alkylketten und der perfluorierten Segmente. Es handelt sich hierbei also um eine neue Art kubischer Phasen, die aus einer Kombination von bikontinuierlichen und diskontinuierlichen Strukturelementen aufgebaut ist.

Berechnungen zur Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle ergeben für diese Phase einen Wert von *ca.* 97 Molekülen, woraus geschlossen werden kann, dass die polaren Säulen eine Dicke von *ca.* 12 parallel zueinander orientierten Biphenylsegmenten besitzen. Ähnliche Werte wurden für hexagonal kolumnare Mesophasen von bolaamphiphilen Terphenylderivaten gefunden, welche ebenfalls von polaren, säulenförmigen Aggregaten gebildet werden, aber nicht wie in der hier diskutierten kubischen Mesophase im Raum verzweigt sind. Eine Diskussion der Struktur dieser  $Col_h$ -Phasen erfolgt in Kapitel 3.7.1.

Der Einfluss verzweigter Substituenten auf die mesomorphen Eigenschaften der hier betrachteten bolaamphiphilen Moleküle lässt sich zusammenfassend wie folgt beschreiben: Die Einführung einer kurzen Verzweigungsgruppe (methyl bzw. propyl) in einen langen semiperfluorierten Substituenten führt bei den Verbindungen **Cn/m** zu drastisch reduzierten Schmelz- und Klärtemperaturen gegenüber den Verbindungen mit unverzweigten Substituenten. Beide Verbindungen zeigen neben lamellaren Phasen bei reduzierter Temperatur eine rechtwinklig kolumnare Mesophase, deren Struktur sich von den bis dahin gefundenen rechtwinklig kolumnaren Mesophasen bolaamphiphiler Moleküle unterscheidet. Sie kann sowohl mit einer Zylinderstruktur als auch mit einer ondulierten Schichtstruktur beschrieben werden. Eine Vergrößerung der Verzweigungsgruppe führt bei den Verbindungen **D/n** und **En/m** zu einer bevorzugten Anordnung in korrelierten Schichtstrukturen. Bei den Verbindungen **Fn/m**, die verzweigte Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen tragen, sind neben lamellaren Phasen, kolumnare Phasen und kubische Mesophasen zu beobachten (Abb. 3.40). Diese treten dabei in Temperaturbereichen oberhalb der lamellaren Phasen auf und sind das Resultat der unterschiedlichen thermischen Expansion der einzelnen segregierten Molekülteile. Bei Verbindungen mit langen Alkylspacern zwischen den rigiden Biphenylsegmenten und den perfluorierten Gruppen **F11/m** führt die größere thermische Expansion der Kohlenwasserstoffketten zu einer Krümmung der Grenzfläche um die Bereiche der perfluorierten Segmente. Dabei entsteht zunächst eine ondulierte Schichtstruktur ( $Col_r/c2mm$ ) mit säulenförmigen Bereichen der perfluorierten Segmente innerhalb der unpolaren Schichten. Eine weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur stärkeren Krümmung der Grenzfläche um diese Säulen und zur Ausbildung einer kubischen Phase mit der Raumgruppe *Ia3d*. Die Struktur kann dabei als trikontinuierlich aufgefasst werden, bestehend aus einem Labyrinthsystem verzweigter Säulen der perfluorierten Segmente, umgeben von kontinuierlichen Bereichen der Alkylketten und der Biphenylsegmente. Bei der Verbindung **F3/8** mit kurzem Alkylspacer

ist eine kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  nachweisbar. Hier führt die größere Expansion der perfluorierten Molekülteile gegenüber den Biphenylsegmenten zu einer völlig anderen Struktur. Die Biphenylsegmente bilden hierbei Labyrinthsysteme aus tetraedrisch verzweigten Säulen, die von Bereichen der polaren Diolkopfgruppen unterbrochen werden. Diese Säulen sind umgeben von Kontinua der Alkylketten und perfluorierten Segmente. Es handelt sich also um eine neue Art kubischer Phasen bestehend aus einer Kombination von bikontinuierlicher und diskontinuierlicher Struktur.

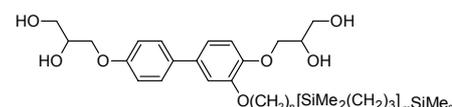


**Abb. 3.40:** Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle mit verzweigten semiperfluorierten Substituenten  $F_n/m$ .

### 3.4 Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten

Neben perfluorierten Gruppen besitzen auch Carbosilan<sup>[72]</sup> - und Oligosiloxansegmente<sup>[73]</sup> aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit aliphatischen und aromatischen Gruppen die Tendenz zur Mikrophasensegregation. Es sollte daher untersucht werden, inwieweit sich die Einführung solcher Fragmente als laterale Substituenten auf die Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle auswirkt. Aufgrund der, im Vergleich mit Siloxanen, geringeren Empfindlichkeit gegenüber hydrolytischer Spaltung wurden die Untersuchungen dabei auf Carbosilane beschränkt. Es wurden drei Verbindungen **G3/1**, **G3/2** und **G3/3** mit unterschiedlicher Größe des Carbosilanfragmentes synthetisiert. Anhand der Verbindung **G11/3** konnte zudem der Einfluss der Länge des aliphatischen Spacer auf die mesomorphen Eigenschaften bestimmt werden. Des Weiteren wurde ein bolaamphiphiles Molekül **GSi/F** mit einem verzweigten Substituenten synthetisiert, welcher einen Carbosilan-Arm und einen perfluorierten-Arm beinhaltet. Die mesomorphen Eigenschaften dieser Verbindung werden am Ende des Kapitels diskutiert.

**Tabelle 3.16:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur)<sup>a</sup> und Gitterparameter [nm] der Verbindungen **Gn/m**.



Verb.	$n$	$m$	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C]		Gitterparameter [nm]	
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		$a$	$d$
<b>G3/1</b>	3	1	Cr 70	Col <sub>h</sub> 117	3.6	
			<i>13.7</i>	<i>6.06</i>		
<b>G3/2</b>	3	2	Cr 65	Lam <sub>Sm</sub> 125	3.3	
			<i>20.2</i>	<i>5.51</i>		
<b>G3/3</b>	3	3	Cr 69	Lam <sub>Sm</sub> 131	3.5	
			<i>24.9</i>	<i>7.27</i>		
<b>G11/3</b>	11	3	Cr 74	Lam <sub>Sm</sub> 144	4.4	
			<i>24.6</i>	<i>6.09</i>		

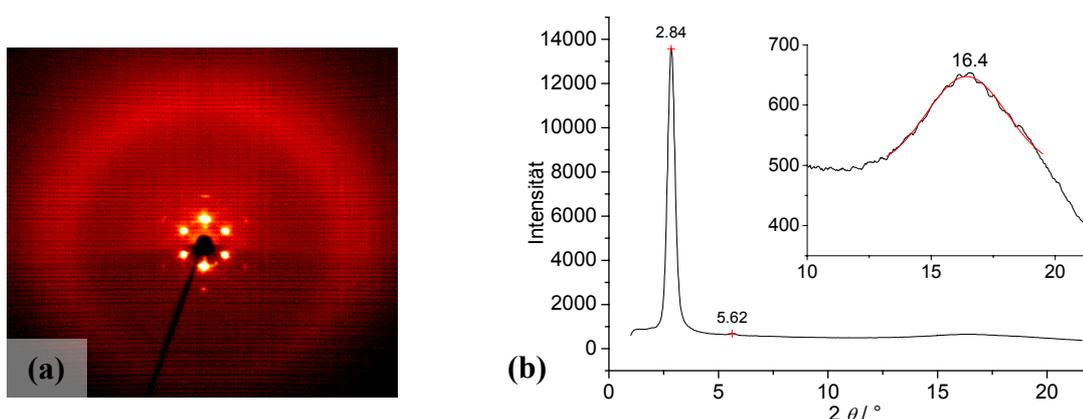
<sup>a</sup> Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.

Alle Verbindungen bilden enantiotrope, flüssig-kristalline Phasen aus, deren Umwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tabelle 3.16 zusammengefasst sind. Daraus wird ersichtlich, dass mit der Verlängerung des Silanfragmentes eine Erhöhung der Mesophasenstabilitäten verbunden ist. Auch die Verlängerung des aliphatischen Spacers führt bei Verbindung **G11/3** zu einer Erhöhung der Klärtemperatur gegenüber **G3/3**. Die polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Texturen der Verbindungen sind recht unterschiedlich. Die Textur der Verbindung **G3/1** ist durch ausgedehnt homöotrop orientierte Bereiche mit wenigen doppelbrechenden, lancettenförmigen Domänen gekennzeichnet und somit typisch für hexagonale oder quadratisch kolumnare Phasen (Abb. 3.41a). Die Mesophase der Verbindung **G3/2** zeigt beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine Mosaiktextur (Abb. 3.41b), während bei den Verbindungen **G3/3** und **G11/3** die Ausbildung einer sphärolithischen Textur (Abb. 3.41c) zu beobachten ist.



**Abb. 3.41:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **Gn/m** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Col<sub>h</sub>-Phase von **G3/1** bei 115 °C; (b) Lam<sub>sm</sub>-Phase von **G3/2** bei 122 °C; (c) Lam<sub>sm</sub>-Phase von **G3/3** bei 125 °C.

Das Röntgenstreubild der Mesophase der Verbindung **G3/1** weist neben einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich, die den fluiden Charakter der Mesophase anzeigt, scharfe punktförmige Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren  $d$ -Werte im Verhältnis von 1:  $1/\sqrt{3}$ :  $1/2$  zueinander stehen (Abb. 3.42). Diesen können die MILLER'schen Indizes (10), (11) und (20) eines hexagonalen Gitters zugeordnet werden.<sup>1</sup> Der hexagonale Gitterparameter lässt sich zu  $a_{\text{hex}} = 3.6$  nm berechnen und stimmt damit mit den Werten der hexagonalen Phasen der alkylsubstituierten Bolaamphiphile **A/n** (Kap. 3.1) und Bolaamphiphilen mit perfluorierten Segmenten überein.<sup>[74]</sup> Auch die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle  $n_{\text{zelle}} = 6.5$  entspricht den für diese Phasen gefundenen Werten. Demzufolge sollte die Anordnung der Moleküle gleich sein: Die lateralen Ketten segregieren in säulenförmigen Aggregaten mit kreisförmiger Querschnittsfläche. Um diese Säulen bilden sechs Biphenylsegmente die Zylinderwände in Form eines regelmäßigen Hexagons.

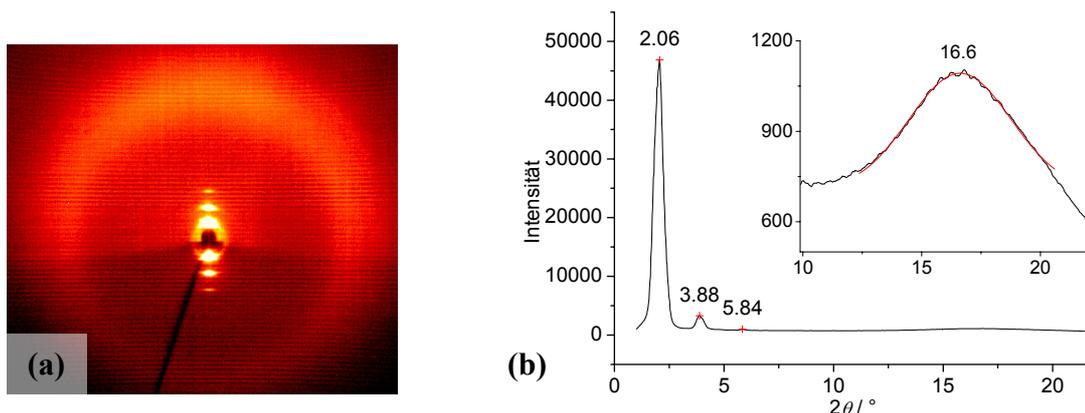


**Abb. 3.42:** (a) Streubild und (b)  $\theta$ -Scan einer orientierten Probe der Col<sub>h</sub>-Phase von **G3/1** bei 105 °C.

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den Mesophasen der Verbindungen **G3/2**, **G3/3** und **G11/3** um lamellare Phasen handelt. Die Streubilder orientierter Proben weisen neben einem diffusen Reflex im Weitwinkelbereich bei  $2\theta = 16.6^\circ$  ( $D = 0.53$  nm) mit einem deutlichen Maximum auf dem Meridian, mehrere punktförmige Reflexe im Kleinwinkelbereich mit äquidistantem Abstand zueinander auf. In

<sup>1</sup> Aufgrund der sehr geringen Intensität des (11)-Reflexes ist dieser in Abbildung 3.42 nicht zu sehen.

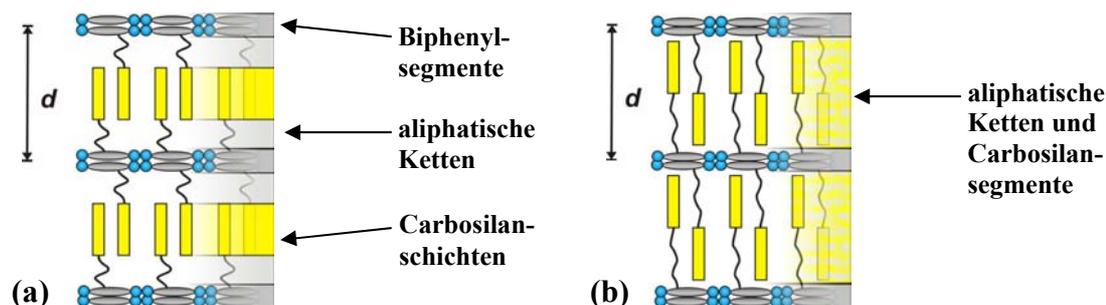
Abbildung 3.43 ist exemplarisch die Weitwinkelstreuung der Lam<sub>sm</sub>-Phase der Verbindung **G11/3** und der dazugehörige  $\theta$ -Scan dargestellt. Die ermittelten Schichtabstände der Verbindungen (Tabelle 3.16) steigen sowohl mit der Vergrößerung des Silanfragmentes, als auch bei Verlängerung des aliphatischen Spacers an. Diese Befunde sprechen dafür, dass es sich hierbei um lamellar smektische Phasen handelt, deren Struktur denen der alkyl- und semiperfluoralkylsubstituierten Bolaamphiphile analog sein sollte. Die Biphenylsegmente segregieren in Schichten die senkrecht zur Schichtnormalen orientiert sind und werden von den Schichten der lateralen Substituenten voneinander getrennt.



**Abb. 3.43:** (a) Streubild und (b)  $\theta$ -Scan einer orientierten Probe der Lam<sub>sm</sub>-Phase von **G11/3** bei 129 °C.

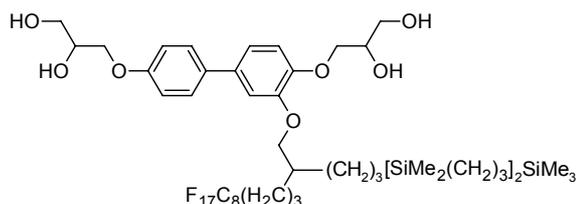
Bei der Verbindung **G11/3** mit längerem aliphatischem Spacer stellt sich zudem die Frage, ob die Carbosilangruppen von den Alkylketten segregiert sind oder mit diesen gemischt vorliegen. Anhand der röntgenographischen Untersuchungen kann diese aber nicht beantwortet werden. Bei einer Segregation der voluminösen Carbosilangruppen wäre neben der bei alkylsubstituierten Bolaamphiphilen beobachteten diffusen Streuung bei  $D$ -Werten von *ca.* 0.45 nm (siehe Kap. 3.1) ein zweites diffuses Maximum der Weitwinkelstreuung bei größeren  $D$ -Werten zu erwarten, welches bei Oligosiloxanen auch gefunden wurde.<sup>[73]</sup> Offensichtlich wird aber die diffuse Streuung der Carbosilaneinheiten, anders als bei Oligosiloxanfragmenten, von deren Methylengruppen und Propylengruppen bestimmt und nicht von der siliziumhaltigen Gruppe als Ganzes. Dadurch wird das Maximum zu kleineren  $D$ -Werten verschoben und kann mit der diffusen Streuung der Alkylketten überlagern. Das gefundene breite, diffuse Maximum bei  $D = 0.53$  nm kann daher sowohl als Mischung der verschiedenen Fragmente, als auch mit der Signalüberlagerung der einzelnen diffusen Streuungen interpretiert werden.

Demnach kommen beide in Abbildung 3.44 skizzierten Anordnungen der Moleküle in der betrachteten lamellaren Mesophase in Frage. Modell (a) stellt eine dreifach segregierte Schichtstruktur bestehend aus den Schichten der Biphenylsegmente, der aliphatischen Ketten und der Carbosilansegmente dar. Diese Anordnung erfordert eine starke Faltung der aliphatischen Ketten. Wohingegen die sterisch günstigere Anordnung mit vollständig interkalierten Substituenten im Modell (b) eine Mischung inkompatibler Segmente erfordert.



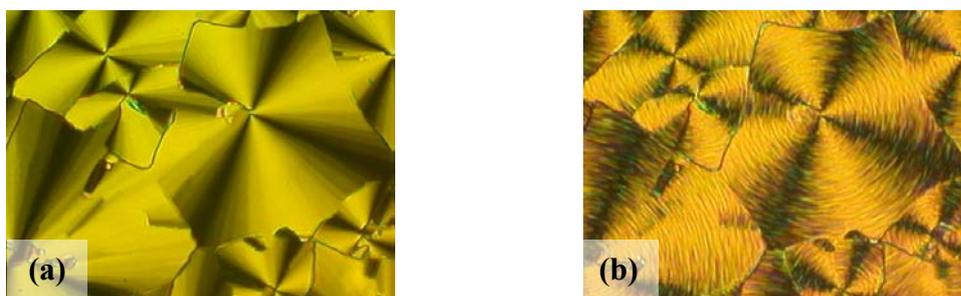
**Abb. 3.44:** Modelle der Anordnung der Moleküle in der  $Lam_{Sm}$ -Phase von **G11/3**: (a) dreifach segregierte Schichtstruktur; (b) Struktur ohne Segregation der Carbosilansegmente.

Die Struktur der Verbindung **GSi/F**, welche einen verzweigten Substituenten mit einem Carbosilan- und Perfluorsegment trägt ist zusammen mit deren Umwandlungstemperaturen in Abbildung 3.45 dargestellt. Sie bildet eine enantiotrope hexagonal kolumnare Mesophase und eine monotrope lamellare Mesophase aus, die nur bei Unterkühlung der hexagonalen Phase beobachtet werden kann. Abbildung 3.46 zeigt die mit dem Mesophasenübergang verbundene Texturänderung. Die sphärolithische Textur der hexagonal kolumnaren Phase (Abb. 3.46a) wird dabei von kreisförmigen Defekten unterbrochen und die Doppelbrechung ändert sich leicht (Abb. 3.46b).



**GSi/F**: Cr 66 ( $Lam_{Sm}$  65) Col<sub>h</sub> 135 Iso  
27.6 2.04 2.63

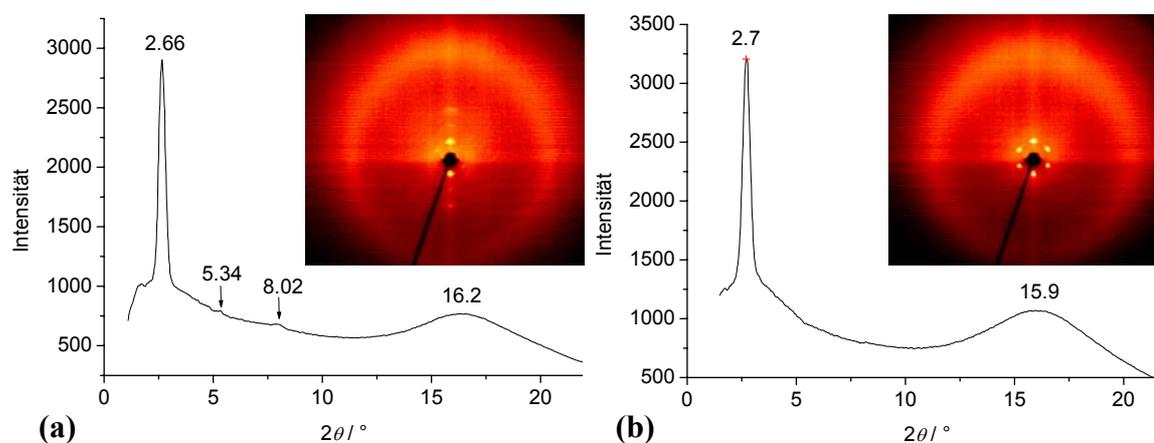
**Abb. 3.45:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] und Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur), der Verbindungen **GSi/F** (Die Werte sind der ersten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen).



**Abb. 3.46:** Texturen der Mesophasen der Verbindung **GSi/F** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Col<sub>h</sub>-Phase bei 90 °C; (b) Paramorphotische Textur der  $Lam_{Sm}$ -Phase bei 65 °C.

Röntgenographische Untersuchungen bestätigen die Existenz beider Mesophasen. Das Röntgenstreubild der lamellaren Phase ist durch eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei  $2\theta = 16.6^\circ$  ( $D = 0.55$ ), sowie durch einen Schichtreflex bei  $2\theta = 2.66^\circ$  und dessen höheren Ordnungen gekennzeichnet (Abb. 3.47a). Daraus ergibt sich ein Schichtabstand von  $d = 3.3$  nm. Dieser Wert entspricht dem der lamellaren Phase der

Verbindung **G3/2**, wobei diese einen unverzweigten Substituenten trägt, der wesentlich kleiner ist als der verzweigte Substituent der Verbindung **GSi/F**. Dennoch kommt auch für die lamellare Phase dieser Verbindung eine analoge Schichtstruktur mit segregierten Schichten der Biphenylsegmente und lateralen Substituenten in Frage. Wobei die aromatischen Schichten der Verbindung **G3/2** eine Dicke von drei parallel zueinander orientierten Biphenyleinheiten aufweist, während diese Schichten bei **GSi/F** von jeweils zwei Molekülen gebildet werden. Es gibt zudem keine experimentellen Befunde, welche auf eine Segregation der pefluorierten Segmente von den Carbosilaneinheiten hinweisen, so dass anzunehmen ist, dass diese innerhalb der unpolaren Schichten weitgehend gemischt vorliegen.



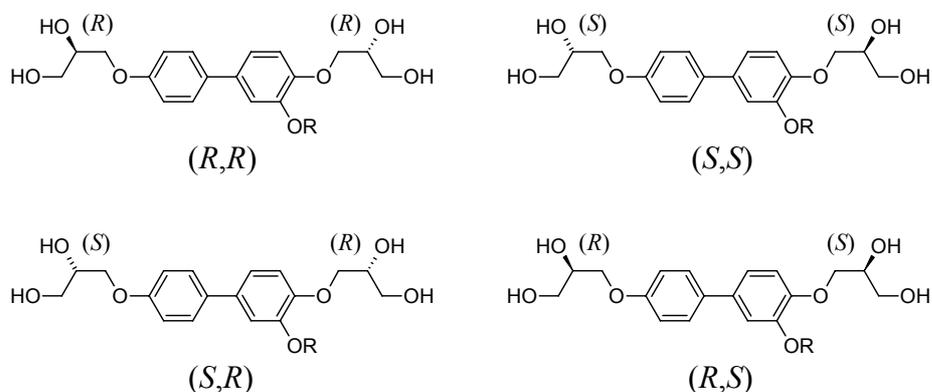
**Abb. 3.47:** Weitwinkelstreubilder und  $\theta$ -Scans orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung **GSi/F**: (a)  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase bei 59 °C und (b)  $\text{Col}_{\text{h}}$ -Phase bei 125 °C.

Wie aus der Abbildung 3.47b ersichtlich wird, sind im Röntgenstreubild der Hochtemperaturphase der Verbindung **GSi/F** neben der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich, lediglich sechs Reflexe im Kleinwinkelbereich bei gleichen  $2\theta$ -Werten von 2.7° sichtbar. Die hexagonale Anordnung dieser Kleinwinkelreflexe lassen aber dennoch den Schluss zu, dass hier eine hexagonal kolumnare Mesophase vorliegt. Mit der weitergehenden Annahme dass es sich dabei um den (10)-Reflex handelt, lässt sich der hexagonale Gitterparameter zu  $a_{\text{hex}} = 3.8$  nm berechnen. Dieser Wert ist zwar nur unwesentlich größer als die Gitterparameter der hexagonalen Phasen der Verbindungen **G3/1** und **A/n**, gleichwohl kommt aber ein Zylinderstruktur, wie sie für diese Verbindungen vorgeschlagen wurde, aufgrund der Größe des lateralen Substituenten, hier nicht in Frage. Vielmehr kann man davon ausgehen, dass eine ähnliche Struktur vorliegt wie bei den hexagonal kolumnaren Mesophasen lateral substituierter Terphenyllderivate **Hn/m** und **In/m**. Diese wird im Kapitel 3.7.1 ausführlich diskutiert, worauf an dieser Stelle verwiesen sei.

### 3.5 Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten

Chirale Verbindungen sind in der Lage besondere Mesophasen auszubilden, deren Strukturen denen optisch nicht aktiver Mesogene ähneln aber spezielle Eigenschaften besitzen, die von den sie aufbauenden chiralen Molekülen geprägt sind. In der chiralen nematischen Phase  $N^*$ , historisch bedingt auch als cholesterische Phase bezeichnet, wird durch die Händigkeit der sie aufbauenden Moleküle eine helikale Überstruktur induziert, in welcher der Direktor  $n$  in der Volumenphase kontinuierlich seine Richtung um einen bestimmten Winkel ändert. Als Ganghöhe  $P$  wird die Distanz bezeichnet, nach der sich die Ausrichtung des lokalen Direktors entlang der Helixachse wiederholt. In kleinen Temperaturbereichen zwischen der isotrop-flüssigen und der chiral nematischen Phase bilden einige chirale, kalamitische Mesogene so genannte *blaue Phasen* (BP) aus.<sup>[75]</sup> Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen *blauen Phasen* BPI, BPII und BPIII, welche in aufsteigender Reihenfolge mit steigender Temperatur zu beobachten sind. Die Struktur dieser Phasen wird mit Doppeltwistzylindern beschrieben, in denen der lokale Direktor um die Zylinderachse rotiert. Die Anordnung dieser Zylinder senkrecht zueinander führt zu Defekten, welche in einem Gitter mit kubischer Symmetrie (BPI und BPII) oder isotrop im Raum verteilt sind (BPIII).<sup>[76]</sup> In getilteten smektischen Phasen chiraler Moleküle  $SmC^*$  ändert sich die Richtung der Neigung des Direktors von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Winkel und führt so zu einer helikalen Überstruktur. Eine weitere Variante smektischer Phasen chiraler Moleküle stellen die *Twisted-Grain-Boundary* (TGB) Phasen dar. Diese sind nach klassischen Modellen aus smektischen Blöcken aufgebaut, welche durch Verdrillung zueinander eine helikale Struktur ausbilden.<sup>[77]</sup>

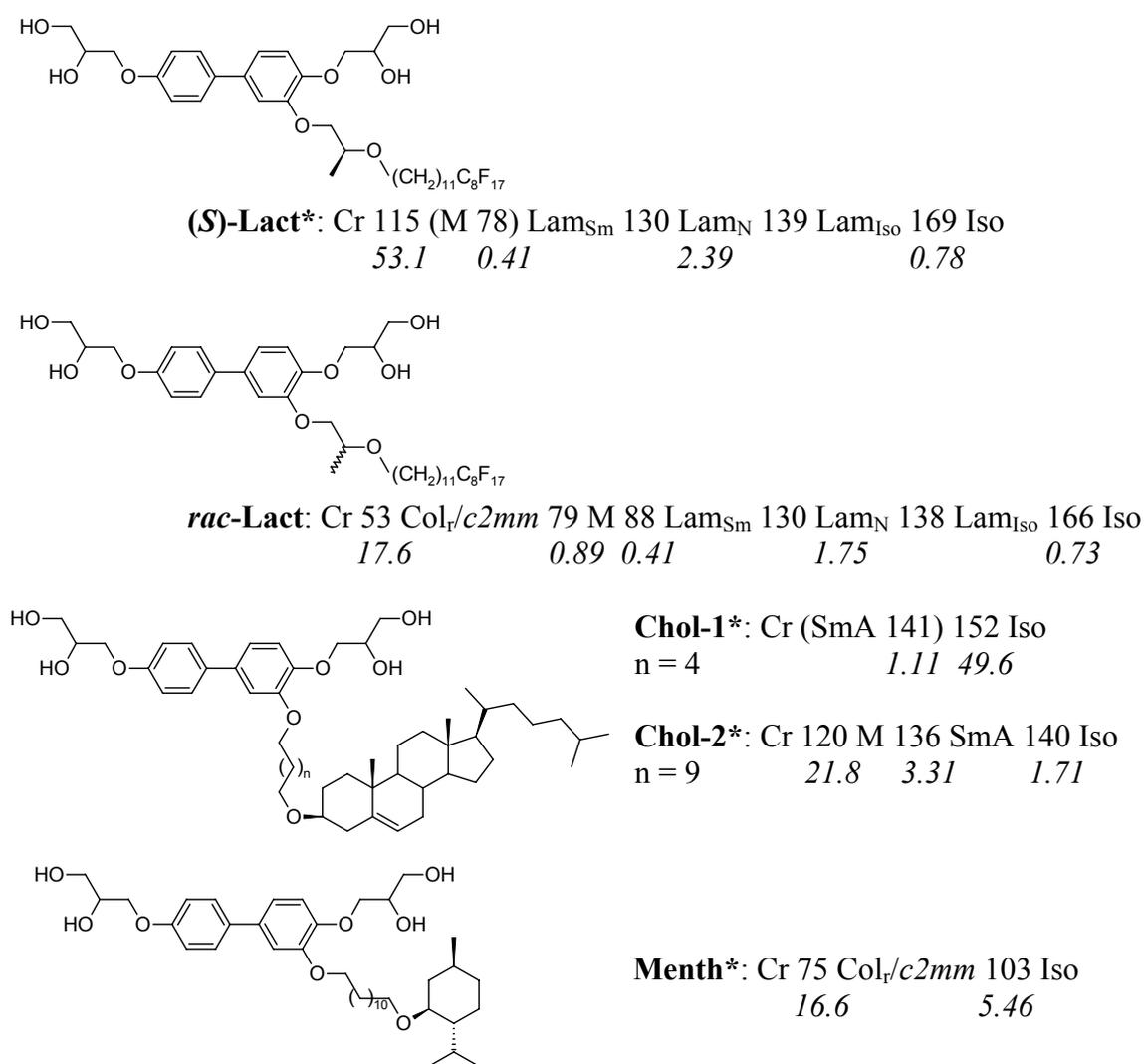
Die im Rahmen dieser Arbeit bislang vorgestellten Verbindungen stellen aufgrund der stereogenen Zentren der Propandiolgruppen chirale Moleküle dar, welche bedingt durch die gewählte Synthesestrategie als racemische Mischungen der möglichen Enantiomere und Diastereoisomere entstehen (Abb. 3.48). Daher bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten um den Einfluss der Chiralität auf die neuartigen Mesophasenstrukturen lateral substituierter Bolaamphiphile zu untersuchen: Die enantioselective Synthese der Propandiolgruppen und die Anbindung chiraler Substituenten.



**Abb. 3.48:** Stereoisomere der racemischen Mischung, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bolaamphiphile.

Im Rahmen der Diplomarbeit von ROMAN WEBER konnte gezeigt werden, dass die in enantiomerenangereicherter Form synthetisierten Verbindungen **B6/8**, **B6/10** und **D11/6** dieselben Mesophasen besitzen wie die entsprechenden racemischen Mischungen.<sup>[78]</sup> Sowohl die Mesophasenmorphologie als auch die Umwandlungstemperaturen bleiben erhalten. Es konnte aber eine Änderung der Schmelzpunkte beobachtet werden.

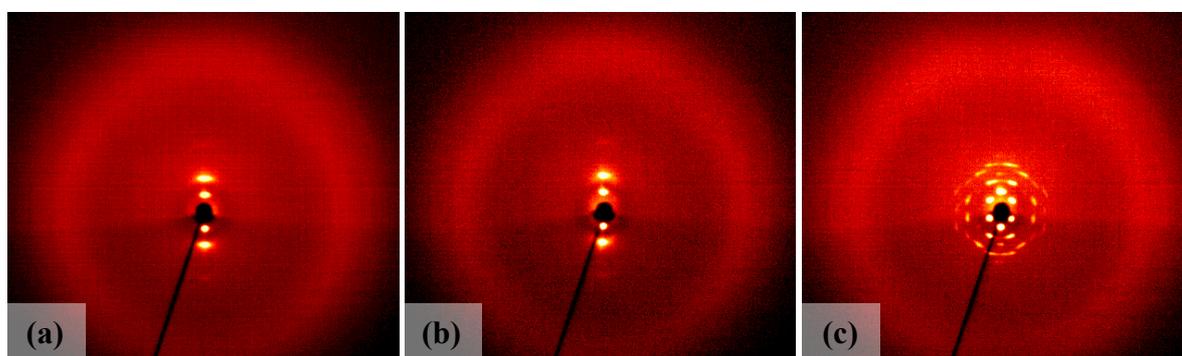
Es stellte sich die Frage, ob die Einführung chiraler Substituenten zu ähnlichen Ergebnissen führt oder strukturell andere Mesophasen erhalten werden können. Um dieser nachzugehen wurden Bolaamphiphile mit verschiedenen chiralen Substituenten in lateraler Position synthetisiert und auf deren mesomorphen Eigenschaften hin untersucht. Im Folgenden werden die dabei gefundenen Phasenstrukturen für jede Verbindung einzeln diskutiert und soweit möglich mit denen optisch nicht aktiver Substanzen verglichen. Die differentialkalorimetrisch ermittelten Umwandlungstemperaturen und Enthalpien sind in Abbildung 3.49 zusammengefasst.



**Abb. 3.49:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] und Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>], kursiv unter der Temperatur), der Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten (Alle Werte sind der zweiten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen).

Bei Verbindung **(S)-Lact\*** wurde eine von der Milchsäure abgeleitete Verzweigung in den lateralen Substituenten eingeführt und sowohl die enantiomerenangereicherte Form, als auch die racemische Mischung **rac-Lact** synthetisiert. Ein Vergleich der Umwandlungstemperaturen beider Verbindungen zeigt, dass diese mit Ausnahme des Schmelzpunktes, welcher bei der racemischen Mischung bedeutend niedriger liegt, nahezu übereinstimmen. Prinzipiell zeigen beide Verbindungen auch die gleiche Phasensequenz. Aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes der optisch nicht aktiven Verbindung **rac-Lact** kann an dieser aber eine reichere Polymorphie beobachtet werden. Mit aufsteigender Temperatur findet man die Phasenfolge  $\text{Col}_r\text{-M-Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_{\text{N}}\text{-Lam}_{\text{Iso}}$ , wohingegen die optisch aktive Verbindung lediglich die lamellaren Phasen enantiotrop ausbildet. Die polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Fächertexturen, mit nur marginalen Änderungen an den Mesophasenübergängen, sind denen der optisch inaktiven, racemischen Verbindung **C1/8** (Kap 3.3.1) ähnlich, welche einen vergleichbaren verzweigten Substituenten trägt und die Phasenfolge  $\text{Col}_r\text{-Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_{\text{N}}\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  zeigt. Auch die Röntgenstreubilder (Abb. 3.50) und die daraus zu bestimmenden Schichtabstände bzw. Gitterparameter der einzelnen Mesophasen der Verbindungen **(S)-Lact\*** und **rac-Lact** stimmen mit denen, der Verbindung **C1/8** überein. In Tabelle 3.17 sind die entsprechenden Werte gegenübergestellt. Die Strukturen der Mesophasen sollten sich also nicht voneinander unterscheiden.

Im Unterschied zur Verbindung **C1/8** bilden beide von der Milchsäure abgeleitete Verbindungen neben den lamellaren Phasen (Lam) und der rechtwinklig kolumnaren Phase ( $\text{Col}_r/c2\text{mm}$ ) eine weitere Mesophase (M) aus. Eine genauere Charakterisierung dieser Phase war aber bislang nicht möglich. Im Falle der Verbindung **(S)-Lact\*** wurde dies durch die schnelle Kristallisation der, hier lediglich monotrop ausgebildeten, Phase verhindert. Bei Verbindung **rac-Lact** konnte nur eine schlecht orientierte Röntgenaufnahme erhalten werden. Aufgrund der intensitätsschwachen, aber deutlichen sichtbaren Reflexe außerhalb des Meridians kann aber darauf geschlossen werden, dass es sich hierbei um eine Struktur mit einem zweidimensionalen Gitter handelt. Möglicherweise um die bei den Verbindungen **B6/8** und **B11/6** (Kap. 3.2.2) zwischen der  $\text{Col}_r$ -Phase und der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase beobachtete schiefwinklig kolumnare Mesophase ( $\text{Col}_{\text{ob}}$ ).



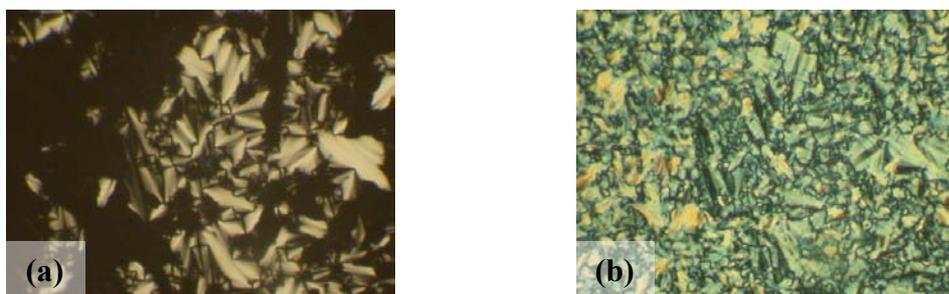
**Abb. 3.50:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindungen **Lact\*** und **rac-Lact**: (a)  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase von **Lact\*** bei 130 °C; (b)  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$ -Phase von **rac-Lact** bei 100 °C; (c)  $\text{Col}_r/c2\text{mm}$ -Phase von **rac-Lact** bei 65 °C.

**Tabelle 3.17:** Vergleich der Schichtabstände und Gitterparameter [nm] der Mesophasen der Verbindungen **C1/8**, **Lact\*** und **rac-Lact**.

Verb.	Lam <sup>a</sup>	Gitterparameter [nm]	
		Col <sub>v</sub> /c2mm	
<b>C1/8</b>	$d = 4.3$	$a = 8.3; b = 6.7$	
<b>(S)-Lact*</b>	$d = 4.3$	—	
<b>rac-Lact</b>	$d = 4.3$	$a = 8.4; b = 6.6$	

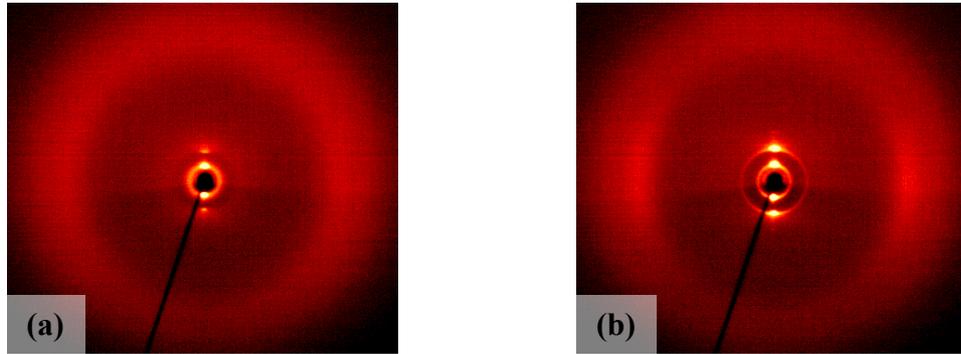
<sup>a</sup> Der Schichtabstand ist den drei verschiedenen lamellaren Phasen ist identisch.

Die Verbindungen **Chol-1\*** und **Chol-2\*** tragen einen cholesterolhaltigen lateralen Substituenten, der über unterschiedlich lange Alkylspacer mit dem Biphenylgrundkörper verknüpft ist. Diese Verbindungen können somit als dimere Mesogene mit einer lateral-terminalen Verknüpfung der mesogenen Einheiten aufgefasst werden. Wie der Abbildung 3.49 zu entnehmen ist, besitzt die Verbindung **Chol-1\***, mit sechs Methylengruppen im Spacer, den höheren Schmelzpunkt und zeigt nur eine monotrope Mesophase. Die ausgebildete Fächertextur mit großen homöotrop orientierten Bereichen lässt auf eine SmA-Phase schließen, die bei weiterem Abkühlen rasch kristallisiert. Eine genauere röntgenographische Charakterisierung war aufgrund des monotropen Charakters nicht möglich. Verbindung **Chol-2\*** zeigt dagegen in schmalen Temperaturbereichen zwei enantiotrope Mesophasen. Die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze gebildete Fächertextur, mit großen homöotrop orientierte Bereiche ist typisch für SmA-Phasen (Abb. 3.51a). Am Mesophasenübergang werden die homöotrop orientierten Bereiche doppelbrechend und es entsteht eine unspezifische Textur (Abb. 3.51b), was auf einen Übergang zu einer biaxialen Mesophase hindeutet.

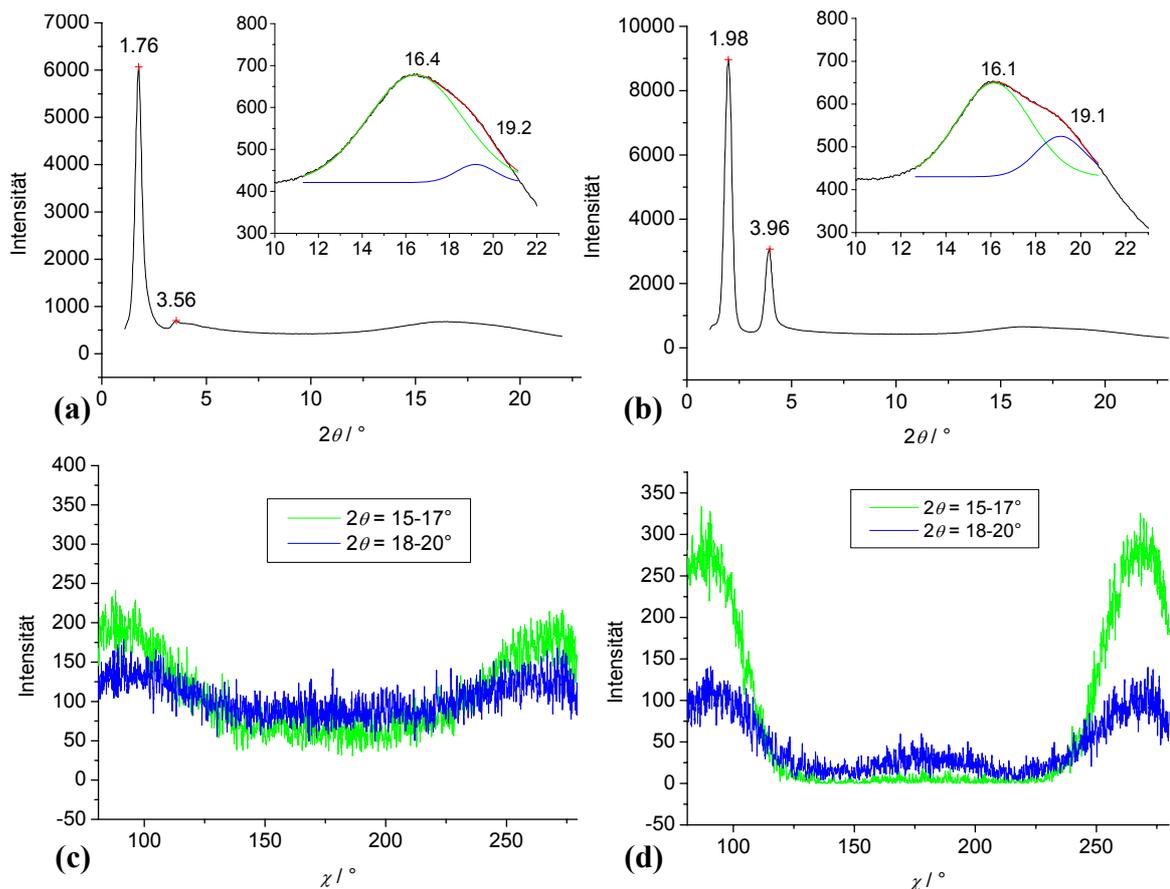
**Abb. 3.51:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **Chol-2\*** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) SmA-Phase bei 138 °C; (b) gleicher Bereich in der Tieftemperaturphase M bei 130 °C.

Der Mesophasenübergang ist auch mit einer Änderung der Röntgenstreubilder verbunden. Im Streubild der smektisch A-Phase (Abb. 3.52a) ist neben dem Schichtreflex bei  $2\theta = 1.76^\circ$  ( $d = 5.0$  nm) und dessen assoziierter zweiter Ordnung, eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich auszumachen. Wie im  $\theta$ -Scan der Aufnahme (Abb. 3.53a) deutlich zu sehen ist, setzt sich die diffuse Streuung aus zwei Anteilen zusammen, mit einem starken Maximum bei  $2\theta = 16.4^\circ$  ( $D_1 = 0.54$  nm) und einem schwächeren bei  $2\theta = 19.2^\circ$  ( $D_2 = 0.46$  nm). Die azimuthale Verteilung der diffusen Streuungen ist in Abbildung 3.53c dargestellt. Aus dieser wird ersichtlich, dass sowohl die innere diffuse Streuung (grüne Linie) als auch die äußere diffuse Streuung (blaue Linie) schwache Maxima auf dem

Äquator, also senkrecht zu den Schichtreflexen besitzt. In der Tieftemperaturphase sind folgende Veränderungen des Streubildes sichtbar: Die Position des Schichtreflexes verändert sich zu  $2\theta = 1.98^\circ$ , was einer Verringerung des Schichtabstandes auf  $d = 4.5$  nm entspricht (Abb. 3.53b). Gleichzeitig nimmt die Intensität des Reflexes der zweiten Ordnung zu. Beide diffuse Weitwinkelstreuungen, aber besonders die innere, zeigen nun deutliche Maxima auf dem Äquator, senkrecht zu den Schichtreflexen (Abb. 3.53d).

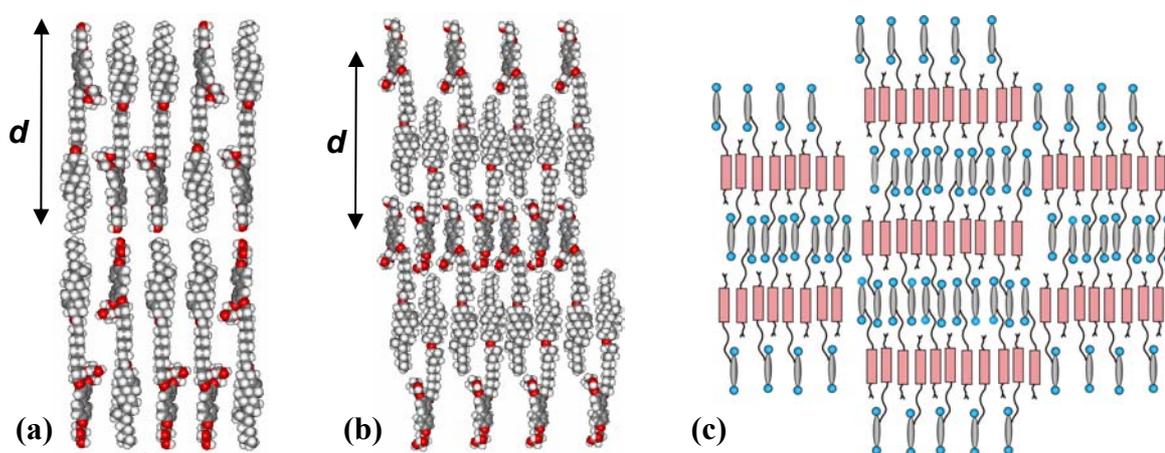


**Abb. 3.52:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung **Chol-2\***: (a) SmA-Phase bei 136 °C; (b) unbekannte Phase (M) bei 125 °C.



**Abb. 3.53:** Röntgenstreuendiagramme orientierter Proben der Mesophasen der Verbindung **Chol-2\***:  $\theta$ -Scans der (a) SmA-Phase bei 136 °C und (b) der Tieftemperaturphase M bei 125 °C mit vergrößerten Bereichen der diffusen Weitwinkelstreuungen (schwarze Linie: experimentelle Intensität, grüne und blaue Linie: angepasste Gauß-Funktionen der Einzelstreuungen, rote Linie: resultierende Kurve) darunter die entsprechenden  $\chi$ -Scans (c), (d) nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand im Bereich der beiden diffusen Streuungen von  $2\theta = 15-17^\circ$  (grüne Linie) und  $2\theta = 18-20^\circ$  (blaue Linie).

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen lassen sich wie folgt interpretieren: Der innere diffuse Weitwinkelreflex bei  $D_1 \approx 0.54$  nm kann dem mittleren Abstand der Cholesterolgruppen zugeordnet werden, da diese eine größere Querschnittsfläche besitzen als die aliphatischen und aromatischen Segmente, welche wiederum die äußere diffuse Streuung bei  $D_2 \approx 0.46$  nm verursachen. In beiden Phasen befinden sich die Maxima dieser Streuungen senkrecht zu den Schichtreflexen. Daraus geht hervor, dass die einzelnen Molekülsegmente parallel zur Schichtnormalen angeordnet sind und es sich auch bei der Tieftemperaturphase um eine orthogonale smektische Phasen handelt. Was im Einklang mit dem polarisationsmikroskopischen Erscheinungsbild dieser Mesophase steht, welches weder eine für getiltete smektische Phasen typische, gebrochene Fächertextur noch eine Schlierentextur aufweist.

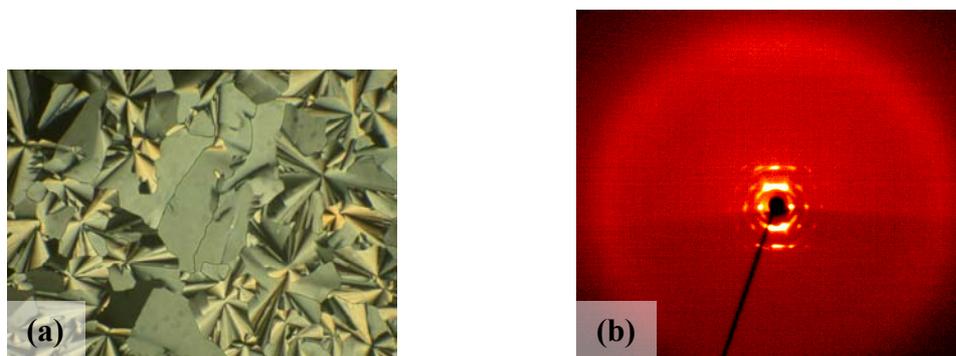


**Abb. 3.54:** Modelle der Anordnung der Moleküle in den Mesophasen der Verbindung **Chol-2\***: (a) Kalotten-Modell der SmA-Phase; (b) Kalotten-Modell der Tieftemperaturphase; (c) schematische Darstellung der SmA-Phase.

Aufgrund der Größe des Moleküls und der Flexibilität der aliphatischen Molekülsegmente gestaltet es sich schwierig, aus den röntgenographischen Befunden ein Strukturmodell der Mesophasen abzuleiten. Einige Schlussfolgerungen können aber dennoch gezogen werden, welche zu den in Abbildung 3.54 dargestellten Modellen führen. Es muss aber angemerkt werden, dass es sich dabei nur um eine mögliche Anordnung der Moleküle in den Mesophasen handelt, die eher spekulativen Charakter besitzt. Der Schichtabstand in der smektischen A-Phase entspricht in etwa der Moleküllänge in der in Abbildung 3.54 dargestellten Konformation. Es erscheint daher plausibel eine *monolayer*-Struktur mit unregelmäßiger antiparalleler Anordnung der Moleküle anzunehmen, wie in Abbildung 3.54a skizziert. Aufgrund der nur schwach ausgeprägten Maxima der diffusen Weitwinkelstreuungen auf dem Äquator, sollte die thermische Beweglichkeit innerhalb der Schichten groß sein. Die stärker ausgeprägten Maxima dieser Streuungen auf dem Äquator in der Tieftemperaturphase deutet auf eine geringere Beweglichkeit der Moleküle hin, die möglicherweise durch Interkalation der Moleküle zustande kommt (Abb. 3.54b). Damit wäre auch die viel stärker ausgeprägte zweite Ordnung des Schichtreflexes zu erklären, da die Schichten in dieser Anordnung deutlicher voneinander abgegrenzt sind. Der Schichtabstand verringert sich, wie in der Abbildung sichtbar, trotz der regelmäßigen

antiparallelen Anordnung durch den hohen Grad der Interkalation. Eine Erklärung für die Biaxialität der Tieftemperaturphase ist im Rahmen dieses Modells durch die Annahme möglich, dass die smektischen Schichten zu gegeneinander verschobenen Bändern aufgebrochen sind. Diese Überlegungen führen zu der in Abbildung 3.54c skizzierten, modulierten Schichtstruktur ( $Sm\tilde{A}$ ). Das Ausbleiben der dafür zu erwartenden Kleinwinkelreflexe außerhalb des Meridians kann dabei auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: entweder ist deren Intensität aufgrund der geringen Elektronendichtemodulation in den Schichten zu schwach um detektiert werden zu können, oder die smektischen Blöcke besitzen eine variable Größe, woraus nur eine kurzreichweitige oder keine Periodizität in dieser Raumrichtung resultiert.

Die Mesophase des Mentholderivates **Menth\*** zeigt zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Mosaiktextur mit sphärolithischen Defekten, wie sie für kolumnare Phasen typisch ist (Abb. 3.55a). Röntgenographische Untersuchungen einer orientierten Probe bestätigten diese Vermutung. Das in Abbildung 3.55b dargestellte Streubild ist durch eine Vielzahl punktförmiger Reflexe im Kleinwinkelbereich der Aufnahme gekennzeichnet. Werden die Reflexe anhand eines rechtwinkligen Gitters indiziert, gelangt man zu einer zentrierten Zelle der Ebenengruppe  $c2mm$  mit den Gitterparametern  $a = 3.7$  nm und  $b = 9.7$  nm. Sowohl die Gitterparameter als auch die daraus zu bestimmende Anzahl der Moleküle pro hypothetischer Elementarzelle ( $n_{\text{Zelle}} \approx 17$ ) sind mit denen der  $Col_r/c2mm$ -Phasen der Verbindungen **A/n** und **Bn/m** vergleichbar. Die dafür vorgeschlagene Zylinderstruktur mit segregierten Bereichen der lateralen Substituenten, die von acht Biphenylsegmenten in Form eines gestreckten Hexagons umgeben werden, sollte also auch hier anwendbar sein.



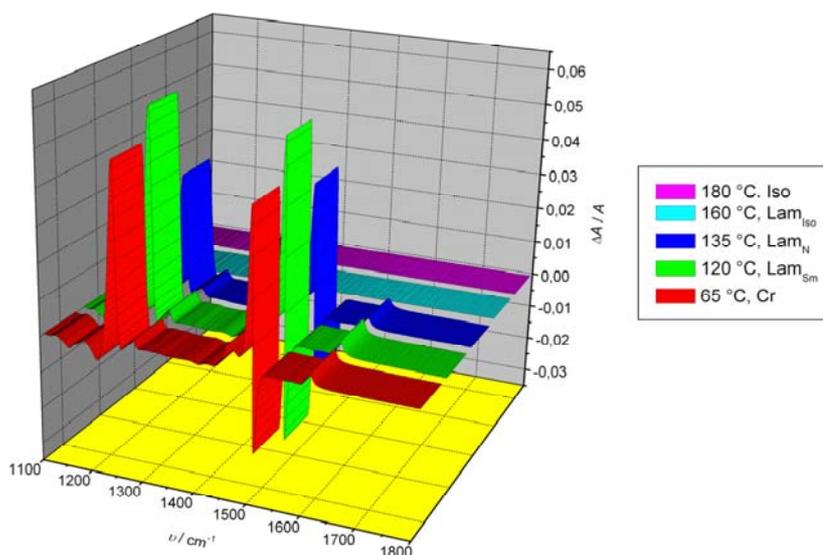
**Abb. 3.55:** (a) Textur der  $Col_r$ -Phase der Verbindungen **Menth\*** bei 100 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren; (b) Streubild einer orientierter Probe der  $Col_r$ -Phase der Verbindung **Menth\*** bei 95 °C.

Insgesamt muss festgehalten werden, dass auch bei den hier diskutierten Verbindungen mit chiralen Substituenten kein signifikanter Einfluss der Chiralität auf die Mesophasenstrukturen festzustellen ist. Die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen **(S)-Lact\*** und **rac-Lact** sind gleich und unterscheiden sich lediglich in den Schmelzpunkten. Die ausgebildeten Mesophasen sind zudem analog zu denen anderer bolaamphiphiler Moleküle mit nicht-chiralen Substituenten. Gleiches gilt für die kolumnar rechtwinklige Phase des Mentholderivates **Menth\***. Die besonderen Mesophasenstrukturen der Verbindung **Chol-2\***

sind der Tatsache geschuldet, dass sich deren Struktur wesentlich von denen der bisher untersuchten lateral substituierten Bolaamphiphile unterscheidet und eher als mesogene Dimere aufzufassen sind.

An dieser Stelle muss eine Bemerkung zur Chiralität von Mesophasen lateral substituierter Bolaamphiphile erfolgen. Obwohl bei keiner der hier betrachteten Verbindungen eine polarisationsmikroskopisch detektierbare helikale Überstruktur nachgewiesen werden konnte, weisen weitergehenden Untersuchungen mittels chiroptischer Meßmethoden<sup>[79]</sup> auf die Existenz einer solchen hin. Die Untersuchungen werden im Rahmen der Dissertation von Dipl. Chemiker DAG LEINE in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. BLUME durchgeführt und sind noch nicht abgeschlossen.<sup>[80]</sup> An dieser Stelle sollen daher lediglich einige Ergebnisse der Untersuchungen von Mesophasen bolaamphiphiler Moleküle mit zirkular polarisiertem Licht im infraroten Spektralbereich, dem so genannten schwingungszirkularem Dichroismus (engl. *Vibrational Circular Dichroism VCD*), vorgestellt werden. Eine Methode, die erst seit jüngster Zeit vor allem zur Konformationsbestimmung chiraler Moleküle verwendet wird.<sup>[81]</sup>

Als zirkularen Dichroismus (*CD*) bezeichnet man die unterschiedliche Größe der Absorption von rechts-zirkular polarisiertem Licht ( $A_R$ ) und links-zirkular polarisiertem Licht ( $A_L$ ) bei Durchquerung eines optisch aktiven Mediums. Stellt man die differentielle Absorption ( $\Delta A = A_L - A_R$ ) gegen die Wellenzahl  $\nu$  graphisch dar, erhält man ein VCD-Spektrum. Für ein nicht chirales System ist  $\Delta A$  gleich null und somit kein Signal im VCD-Spektrum zu erwarten.



**Abb. 3.56:** VCD-Spektren der Verbindung (**S**)-Lact\* in der isotropen Phase (180 °C), in der Lam<sub>Iso</sub>-Phase (160 °C) in der Lam<sub>N</sub>-Phase (135 °C), in der Lam<sub>Sm</sub>-Phase (135 °C) und im kristallinen Zustand (65 °C).

In Abbildung 3.56 sind exemplarisch die VCD-Spektren der Verbindung (**S**)-Lact\* bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In der lamellar nematischen Phase (135 °C) und lamellar smektischen Phase (120 °C) sind dabei große Differenzabsorptionen zu erkennen,

deren Intensität mit sinkender Temperatur leicht zunimmt. Erst unterhalb von 80 °C ist in Folge der Kristallisation eine Abnahme der Intensität der Signale im VCD-Spektrum zu beobachten. Sowohl in der isotropen Phase (180 °C) als auch in der lamellar isotropen Phase (160 °C) ist kein Signal detektierbar. Das Ausbleiben eines VCD-Signals in der isotropen Phase zeigt an, dass der Beitrag der molekularen Chiralität der Verbindung unterhalb der mit der Meßmethode erreichbaren Nachweisgrenze liegt und somit nicht erfasst wird. Demnach ist anzunehmen, dass die beobachteten großen Differenzabsorptionen in der lamellar nematischen und lamellar smektischen Phase auf eine supramolekulare chirale Struktur dieser Mesophasen zurückzuführen ist.

Überraschenderweise konnte der Effekt ebenfalls bei der als racemischer Mischung vorliegenden Verbindung *rac*-Lact und auch bei Bolaamphiphilen mit nicht-chiralen Substituenten (z. B.: **B11/8**, Kap. 3.2 und **G11/3**, Kap. 3.4) nachgewiesen werden. Die Untersuchungen lieferten in allen Fällen reproduzierbare Ergebnisse. Sowohl beim wiederholten Aufheizen in den isotropen Zustand und Abkühlen in die Mesophase, als auch bei neuer Präparation der Proben sind die entsprechenden Differenzabsorptionsbanden in den VCD-Spektren sichtbar. Bei mehrmaligen Versuchsdurchläufen konnte außerdem festgestellt werden, dass das Vorzeichen des VCD-Signals und damit die Händigkeit der Mesophasen bei den nicht-chiralen Verbindungen zufallsbestimmt ist. Während bei chiralen Verbindungen *eine* Händigkeit bevorzugt (jedoch nicht ausschließlich) ausgebildet wird. Durch diesen Befund können chiralitätsinduzierende Effekte durch die Oberfläche der für die Messung benutzten Probenzellen als Ursache der beobachteten Chiralität der Mesophasen nahezu ausgeschlossen werden. Um Oberflächeneffekte als Fehlerquelle weitergehend auszuschließen, wurden außerdem verschiedene Probenzellen (Silberfluorid und Kalziumfluorid) benutzt und deren Oberflächenbeschaffenheit mittels AFM-Untersuchungen geprüft. Dabei konnte eine homogen in alle Raumrichtungen verteilte, lineare Furchung der Oberfläche ermittelt werden, die keinen orientierenden Einfluss ausüben sollte.

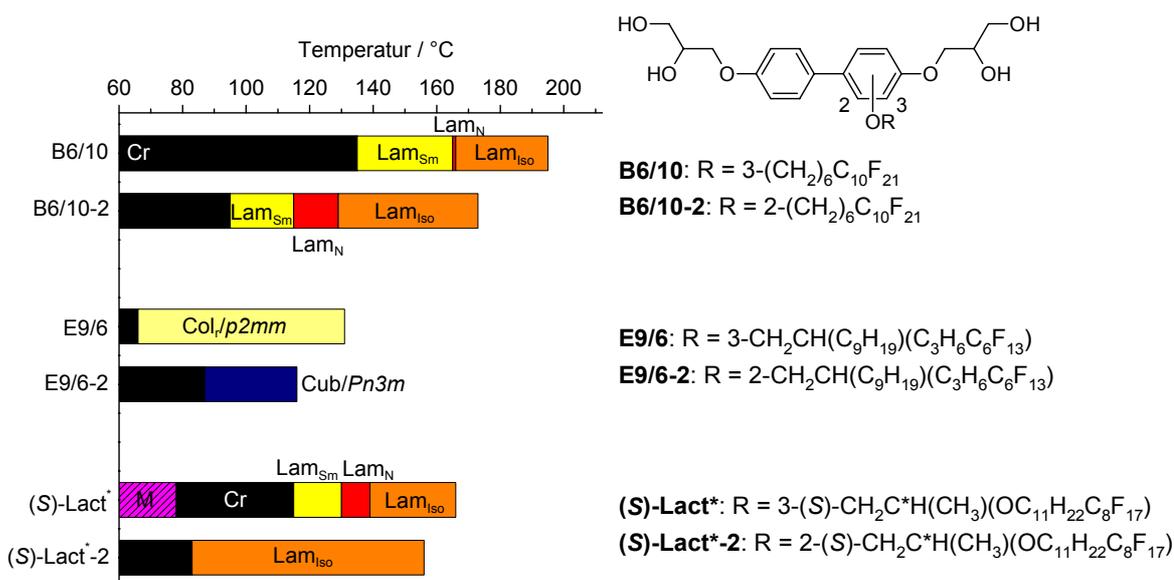
Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es sich bei der gefundenen supramolekularen Chiralität um eine intrinsische Eigenschaft der lamellar nematischen und lamellar smektischen Phasen derartiger bolaamphiphiler Moleküle handelt. Deren Ursache ist zurzeit noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen. Es gibt allerdings Hinweise darauf, dass es sich hierbei um eine Form von konformativer Chiralität handelt. Diese wird schon seit längerem als Ursache für die Chiralität von Mesophasen achiraler gebogener Moleküle diskutiert.<sup>[82]</sup>

### 3.6 Variationen am kalamitischen Strukturelement bolaamphiphiler Moleküle

Im Weiteren sollte geprüft werden, inwieweit sich relativ kleine Veränderungen am kalamitischen Strukturelement der bolaamphiphilen Biphenyllderivate auf deren Umwandlungstemperaturen und Phasenstrukturen auswirken. Dazu wurde an ausgewählten Verbindungen sowohl die Position des lateralen Substituenten variiert als auch, unabhängig davon, eine Methylgruppe in 2'- bzw. 3'-Position eingeführt.

#### 3.6.1 Positionsänderung des lateralen Substituenten

Eine Positionsverschiebung des lateralen Substituenten zu einer zentraleren Position am Biphenylsegment führt bei anderen amphiphilen<sup>[83]</sup> und nicht-amphiphilen Mesogenen<sup>[84]</sup> zu einer Destabilisierung der Mesophasen. Als Erklärung dafür wurde die Änderung der Konformation des Biphenylsegmentes, z. B. die Änderung des Diederwinkels zwischen den Phenylringen, und die damit verbundene Störung der parallelen Packung der Moleküle diskutiert. Bei vorangegangenen Untersuchungen an lateral substituierten Bolaamphiphilen, konnte solche Effekte auch für die Mesophasen dieser Verbindungsklasse nachgewiesen werden.<sup>[28, 74]</sup> Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf Verbindungen, die Zylinderphasen ausbilden. In den meisten Fällen wurde dabei keine Änderung der Mesophasenstrukturen, sondern lediglich eine Reduzierung der Klärtemperaturen beobachtet. Bei wenigen Verbindungen führte die Strukturvariation allerdings zur Änderung von einer rechtwinklig kolumnaren Phase in eine höher symmetrische, quadratische Mesophase. Unklar war, wie sich die Positionsänderung des lateralen Substituenten auf die lamellaren Mesophasen bolaamphiphiler Moleküle auswirkt. Daher wurden für diese Untersuchungen mit **B6/10**, **E9/6** und **(S)-Lact\*** bevorzugt solche Verbindungen ausgewählt, die diese Phasen in korrelierter und nicht-korrelierter Form in großen Temperaturbereichen ausbilden. In Abbildung 3.57 sind die mesomorphen Eigenschaften gegenübergestellt.



**Abb. 3.57:** Vergleich der Phasenstrukturen und Umwandlungstemperaturen der Verbindungen **B6/10**, **B6/10-2**, **E9/6**, **E9/6-2**, **(S)-Lact\*** und **(S)-Lact\*-2**.

Daraus wird ersichtlich, dass alle in 2-Position substituierten Verbindungen erwartungsgemäß niedrigere Schmelz- und Klärpunkte besitzen. Auf die Mesophasenstrukturen hat die Positionsänderung des lateralen Substituenten für die verschiedenen Verbindungen aber unterschiedliche Auswirkungen. Bei Verbindung **B6/10-2** bleibt die Polymorphie mit der Phasenfolge  $\text{Lam}_{\text{Sm}}\text{-Lam}_{\text{N}}\text{-Lam}_{\text{Iso}}$  erhalten, wobei besonders die Stabilität der höher geordneten lamellar smektischen Phase auf Kosten der weniger geordneten lamellaren Phasen ( $\text{Lam}_{\text{Iso}}$  und  $\text{Lam}_{\text{N}}$ ) sinkt. Ein ähnliches Bild präsentiert sich bei der Verbindung **(S)-Lact\*-2**. Hier führt die Positionsänderung gar zum völligen Verlust der  $\text{Lam}_{\text{Sm}}$  und  $\text{Lam}_{\text{N}}$ -Phasen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem polycatenarer Mesogene, bei welchen die Positionsänderung eines Alkylsubstituenten von der Peripherie zu einer mehr zentralen Position am aromatischen Kern (lateral alkylsubstituierte Mesogene) zum Verlust von kolumnaren und kubischen Mesophasen und zur Ausbildung nematischer Phasen ohne Positionsfernordnung führt.<sup>[85]</sup> Die ermittelten Schichtabstände in den lamellaren Phasen der in 2-Position substituierten Verbindungen sind mit  $d = 4.0$  nm (**B6/10-2**) und  $d = 4.4$  nm (**(S)-Lact\*-2**) nur unwesentlich größer als bei den analogen in 3-Position substituierten Verbindungen (**B6/10**:  $d = 3.9$  nm; **(S)-Lact\***:  $d = 4.3$  nm).

Stärkere Auswirkungen auf die Mesophasenstruktur sind bei Verbindung **E9/6-2** zu verzeichnen. Die aus der Korrelation benachbarter Schichten resultierende rechtwinklig kolumnare Phase der Verbindung **E9/6** weicht hier einer kubischen Phase. Diese ist durch ihr optisch isotropes Erscheinungsbild zwischen gekreuzten Polarisatoren bei gleichzeitiger hoher Viskosität gekennzeichnet. Aus röntgenographischen Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung konnten bislang lediglich vier scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich erhalten werden, deren  $d$ -Werte im reziproken Verhältnis von  $\sqrt{3} : \sqrt{8} : \sqrt{12} : \sqrt{19}$  zueinander stehen. Mit der daraus abgeleiteten Indizierung der Reflexe (Tabelle 3.18) ergibt sich ein kubischer Gitterparameter von  $a_{\text{Cub}} = 5.3$  nm. Über die Struktur der kubischen Phase können anhand dieser Werte zunächst keine genaueren Aussagen getroffen werden. Sollte es sich dabei aber wie bei den Verbindungen **F*n*/m** um eine bikontinuierliche Struktur handeln, was aufgrund der relativen Größe zwischen polaren und unpolaren Segmenten wahrscheinlich ist, kommt in Anbetracht der beobachteten Reflexe nur eine Struktur der Raumgruppe  $Pn3m$  in Frage, da sowohl die Raumgruppe  $Ia3d$  als auch  $Im3m$  ausgeschlossen werden können.

$hkl$	$d_{\text{gem}}$ [nm]	$d_{\text{ber}}$ [nm]
111	3.06	3.06
220	1.88	1.88
222	1.51	1.53
331	1.21	1.22

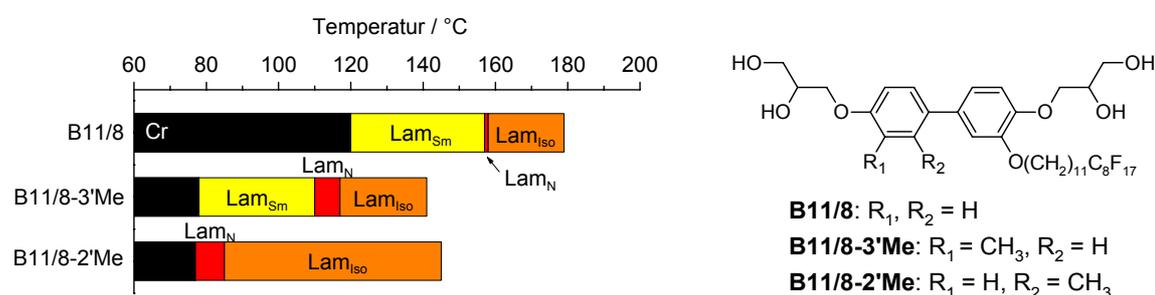
**Tabelle 3.18:** Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der kubischen Mesophase der Verbindung **E9/6-2** bei 110 °C ( $d_{\text{gem}}$ : gemessener  $d$ -Wert;  $d_{\text{ber}}$ : mit dem Gitterparameter  $a_{\text{Cub}}$  berechneter  $d$ -Wert;  $hkl$ : MILLER'sche Indizes).

Dieselbe Raumgruppe konnte für die kubische Phase der Verbindung **F3/8** (Kap. 3.3.3) ermittelt werden. Auch der Gitterparameter ist ähnlich, so dass es nahe liegt, hier eine analoge Struktur anzunehmen. Wendet man die in Kapitel 3.3.3 entwickelten Überlegungen

zur Anordnung der Moleküle auf die  $Cub/Pn3m$ -Phase der Verbindung **E9/6-2** an, kommt man zu folgenden Ergebnissen: Aufgrund des größeren Gitterparameters beträgt der Abstand zwischen den Knotenpunkten der Labyrinthsysteme hier 4.6 nm und ist damit nur unwesentlich größer als die doppelte Länge der Moleküle ( $L \approx 1.7\text{--}2.1$  nm). Gleichzeitig ist die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle mit 149 Molekülen größer als bei Verbindung **F3/8**, woraus eine Säulendicke von *ca.* 18 parallel zueinander orientierten Molekülen resultiert. Eine Vergrößerung der Anzahl der Moleküle in den Bündeln bewirkt eine Expansion des Durchmessers der von den Diolgruppen gebildeten polaren Knoten. Der ermittelte Gitterparameter lässt sich also zwanglos mit dem für die kubische Phase der Verbindung **F3/8** vorgeschlagenem Strukturmodell (siehe Abb. 3.39, Kap. 3.3.3) vereinbaren.

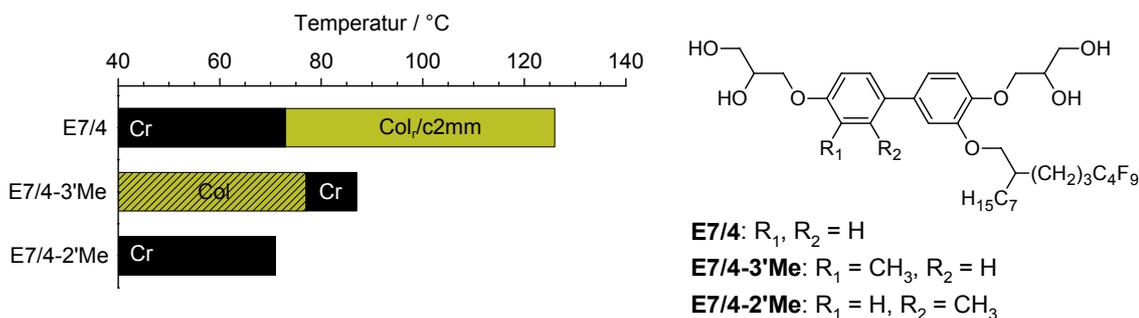
### 3.6.2 Einfluss von lateralen Methylgruppen

Die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen die eine zusätzliche Methylgruppe am Biphenylsegment tragen sind in den Abbildungen 3.58–3.60 denen der nicht-methylsubstituierten Verbindungen gegenübergestellt. Alle Verbindungen mit einer zusätzlichen Methylgruppe zeigen deutlich reduzierte Klärtemperaturen. Die Mesophasenstrukturen bleiben aber weitgehend unbeeinflusst.



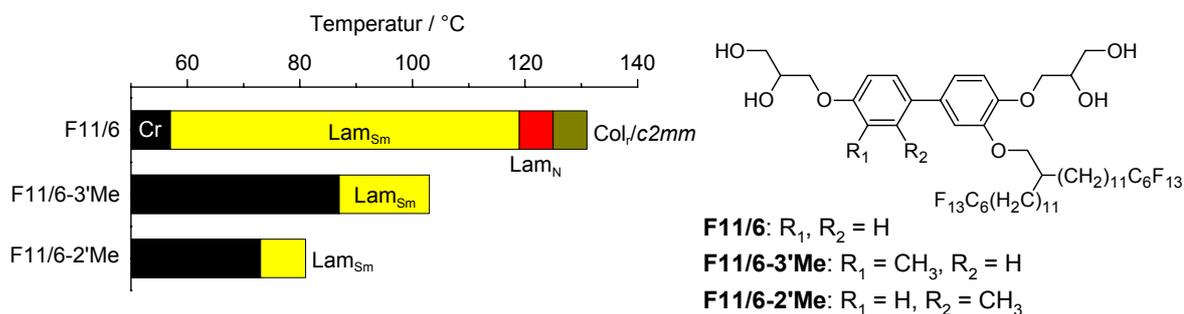
**Abb. 3.58:** Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **B11/8**, **B11/8-3'Me** und **B11/8-2'Me**.

Die Verbindungen **B11/8-3'Me** und **B11/8-2'Me** bilden wie die nicht-methylsubstituierte Verbindung **B11/8** lamellare Phasen aus (Abb. 3.58). Der Klärpunkt wird nahezu unabhängig von der Position des Methylsubstituenten um *ca.* 35 K abgesenkt. Bei Verbindung **B11/8-2'Me** ist zudem eine bevorzugte Organisation in der lamellar isotropen Phase auf Kosten der lamellar smektischen Phase zu verzeichnen. Die Schichtabstände werden durch den zusätzlichen Methylsubstituenten nicht beeinflusst und konnten für alle Verbindungen zu  $d = 4.3$  nm ermittelt werden.



**Abb. 3.59:** Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **E7/4**, **E7/4-3'Me** und **E7/4-2'Me**.

Bei den Verbindungen **E7/4-3'Me** und **E7/4-2'Me** mit verzweigten Substituenten (Abb. 3.59), führt die zusätzliche laterale Störung zum Verlust der enantiotropen flüssig-kristallinen Eigenschaften. Die Ausbildung einer Mesophase kann bei **E7/4-3'Me** lediglich durch Unterkühlung der isotropen Schmelze auf 77 °C beobachtet werden. Diese monotrope Phase zeigt dann, wie die Mesophase der Verbindung **E7/4** eine dendritisch wachsende Mosaiktextur, was auf eine kolumnare Phase hindeutet. Aufgrund ihres starken Kristallisationsbestrebens konnte diese aber röntgenographisch nicht näher charakterisiert werden. Verbindung **E7/4-2'Me** zeigt keinerlei mesomorphe Eigenschaften und ist ein kristalliner Feststoff.



**Abb. 3.60:** Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **F11/6**, **F11/6-3'Me** und **F11/6-2'Me**.

Bei den Verbindungen **F11/6-3'Me** und **F11/6-2'Me**, mit verzweigten semiperfluorierten Alkylsubstituenten ist die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe am benachbarten Phenylring mit dem Verlust, der für Verbindung **F11/6** gefundenen Polymorphie verbunden (Abb. 3.60). Sie bilden nur lamellar smektische Mesophasen (Lam<sub>Sm</sub>) in schmalen Temperaturbereichen aus. Die Klärtemperatur sinkt dabei durch Substitution in der zentraleren 2'-Position wesentlich stärker. Die Schichtabstände in den lamellar smektischen Phasen der drei Verbindungen unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander:  $d = 4.1$  nm (**F11/6**),  $d = 4.0$  nm (**F11/6-3'Me**, **F11/6-2'Me**).

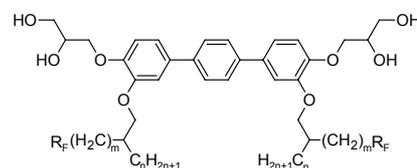
### 3.7 Verlängerung des kalamitischen Segmentes – bolaamphiphile Terpenyl- und Tolanderivate

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Vergrößerung des lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle, sei es durch einfache Kettenverlängerung oder Verzweigung derselben, zu vielfältigen neuen Organisationsformen derartiger Moleküle führt. Dabei wurden bislang ausschließlich Moleküle betrachtet, deren kalamitisches Strukturelement aus einem Biphenylsegment besteht. Der weiteren Vergrößerung des lateralen Substituenten an diesem System sind mit einer solchen Strategie aber synthetische Grenzen gesetzt. Die Einführung eines weiteren Substituenten am Biphenylsystem hat wiederum, wie in Kapitel 3.6.1 und in Arbeiten von CHENG demonstriert,<sup>[59]</sup> eine drastische Destabilisierung der Mesophasen zur Folge. Ebenfalls aus früheren Arbeiten von CHENG war bekannt, dass ein zweiter lateraler Substituent an einem verlängerten kalamitischen Segment sehr viel besser toleriert wird. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf Terphenylderivate mit relativ kurzen unverzweigten Substituenten an den äußeren Phenylringen. An dieser Stelle sollen nun die Mesophasenstrukturen von bolaamphiphilen Terphenylen diskutiert werden, die voluminösere, verzweigte Substituenten tragen. Außerdem werden einige Bolaamphiphile vorgestellt, deren kalamitisches Strukturelement aus einem Tolangerüst (Diphenylacetylen) aufgebaut ist.

#### 3.7.1 Bolaamphiphile Terpenylderivate

Die mesomorphen Eigenschaften der bolaamphiphilen Terphenylderivate **Hn/m** und **In/m** sind in den Tabellen 3.19 und 3.20 zusammengefasst. Mit Ausnahme von Verbindung **H1/11**, die eine lamellar nematische Phase zeigt, bilden alle Verbindungen hexagonal kolumnare Phasen aus. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze sind dabei in der lamellar nematischen Phase der Verbindung **H1/11** neben Bereichen mit einer Schliertextur, Bereiche mit einer Fächertextur zu beobachten (Abb. 3.61a). Die Col<sub>h</sub>-Phasen der übrigen Verbindungen erscheinen als Mosaiktextur mit streifenförmigen Defekten (Abb. 3.61b) oder aber als gut ausgebildete sphärolithische Textur (Abb. 3.61c).

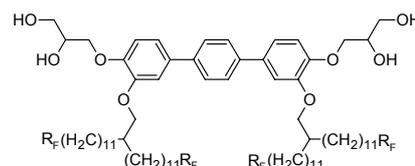
**Tabelle 3.19:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **Hn/m**.



Verb.	$n$	$m$	$R_F$	$T$ [°C]		Gitterp. [nm]		$f_R$
				$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		$d$	$a$	
<b>H1/11</b>	1	11	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	Cr 139 <i>34.6</i>	Lam <sub>N</sub> 151 <i>6.20</i>	4.0		0.72
<b>H7/3</b>	7	3	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	Cr 103 <i>7.80</i>	Col <sub>h</sub> 159 <i>11.2</i>		2.9	0.64
<b>H9/3</b>	9	3	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	Cr 81 <i>7.66</i>	Col <sub>h</sub> 154 <i>8.95</i>		3.2	0.69
<b>H11/3</b>	11	3	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	Cr 76 <i>31.3</i>	Col <sub>h</sub> 156 <i>7.96</i>		3.4	0.73

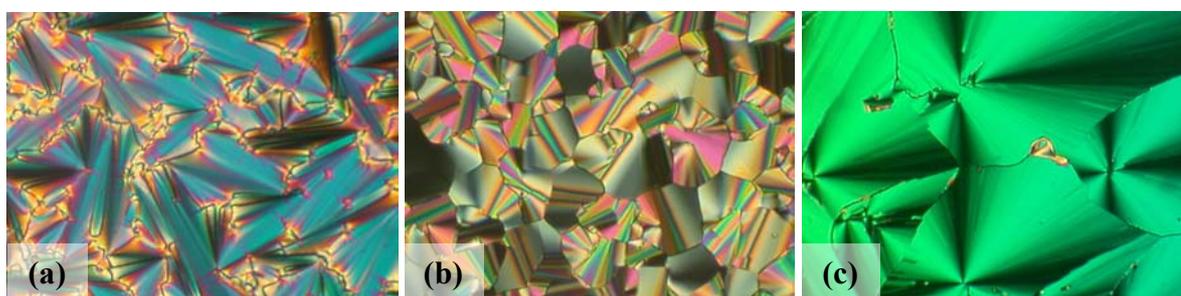
<sup>a</sup>Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.

**Tabelle 3.20:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>], (kursiv unter der Temperatur)<sup>a</sup>, Gitterparameter [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **In/m**.



Verb.	$R_F$	$T$ [°C]	Gitterp. [nm]	$f_R$
		$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		
<b>I11/4</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	Cr 83 M 97 Col <sub>h</sub> 161 Iso <i>12.3 4.79 9.89</i>	3.7	0.78
<b>I11/6</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	Cr 83 Col <sub>h</sub> 175 Iso <i>22.9 11.7</i>	3.9	0.80
<b>I11/10</b>	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub>	Cr 122 Col <sub>h</sub> 191 Iso <i>108.9 10.8</i>	4.4	0.84

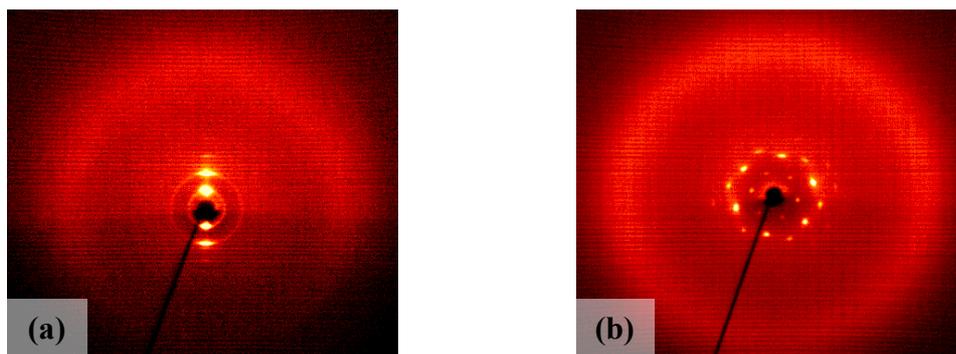
<sup>a</sup>Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen.



**Abb. 3.61:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **Hn/m** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Fächertextur der Lam<sub>N</sub>-Phase der Verbindung **H1/11** bei 145 °C, (b) Mosaiktextur der Col<sub>h</sub>-Phase der Verbindung **H7/3** bei 150 °C, (b) sphärolithische Textur der Col<sub>h</sub>-Phase der Verbindung **H11/3** bei 150 °C.

Röntgenographische Untersuchungen orientierter Proben bestätigen die Existenz der lamellaren Phase der Verbindung **H1/11**. Im Kleinwinkelbereich ist der Schichtreflex bei  $2\theta = 2.16^\circ$  sowie dessen zweite Ordnung auszumachen (Abb. 3.62a). Daraus ergibt sich ein Schichtabstand von  $d = 4.0$  nm, der nur unwesentlich kleiner ist als in den lamellaren Phasen des Biphenylderivates **C1/8** mit dem gleichen lateralen Substituenten.

Die Röntgenstreubilder der hexagonalen Phasen weisen neben einem diffusen Reflex im Weitwinkelbereich, mehrere punktförmige Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren  $d$ -Werte im, für die hexagonale Symmetrie charakteristischen Verhältnis von 1:  $1/\sqrt{3}$ :  $1/2$  zueinander stehen. In Abbildung 3.62b ist exemplarisch das Röntgenstreubild einer orientierten Probe der hexagonal kolumnaren Phase von **I11/4** dargestellt. Die ermittelten hexagonalen Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  finden sich in den Tabellen 3.19 und 3.20. Diese steigen mit der Vergrößerung des Raumbedarfs des lateralen Substituenten kontinuierlich von  $a_{\text{hex}} = 2.9$  nm (**H7/3**) bis auf  $a_{\text{hex}} = 4.4$  nm (**I11/10**) an. Eine Zylinderstruktur, wie sie für die bisher gefundenen hexagonal kolumnaren Phasen lateral substituierter Bolaamphiphile diskutiert wurde (Kap. 3.1), kommt daher also nicht in Frage (der hexagonale Gitterparameter ist bei diesen Strukturen unabhängig von Länge des lateralen Substituenten). Auch die berechnete Anzahl der Moleküle pro hypothetischer Elementarzelle, die hier für alle Verbindungen einen Wert von *ca.* zwei ergeben, wäre nicht mit dieser Struktur vereinbar.



**Abb. 3.62:** Streubilder orientierter Proben der Mesophasen der Verbindungen **Hn/m** und **In/m**: (a)  $\text{Lam}_N$ -Phase von **H1/11** bei 143 °C; (b)  $\text{Col}_h$ -Phase von **I11/4** bei 143 °C.

Zu alternativen Modellen für die Anordnung der Moleküle in den hexagonal kolumnaren Phasen gelangt man, wenn der gesamte bolaamphiphile Teil des Moleküls (beide Diolgruppen und das Terphenylsegment) als große polare Kopfgruppe eines amphiphilen Moleküls aufgefasst wird. Die Aggregation dieser polaren Gruppen in säulenförmigen Mizellen, und deren Anordnung in einem hexagonalen Gitter bilden die Struktur. Innerhalb der polaren Säulen können die Terphenylsegmente dabei entweder, wie in Abbildung 3.63a dargestellt, senkrecht zur Längsachse der Säulen ausgerichtet sein oder parallel zu diesen (Abb. 3.63b). In beiden Fällen werden die Säulen von einer fluiden Matrix, der nach außen gerichteten lateralen Ketten umgeben. Die Berechnungen zur Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle sind für beide Modelle in Tabelle 3.21 zusammengefasst.

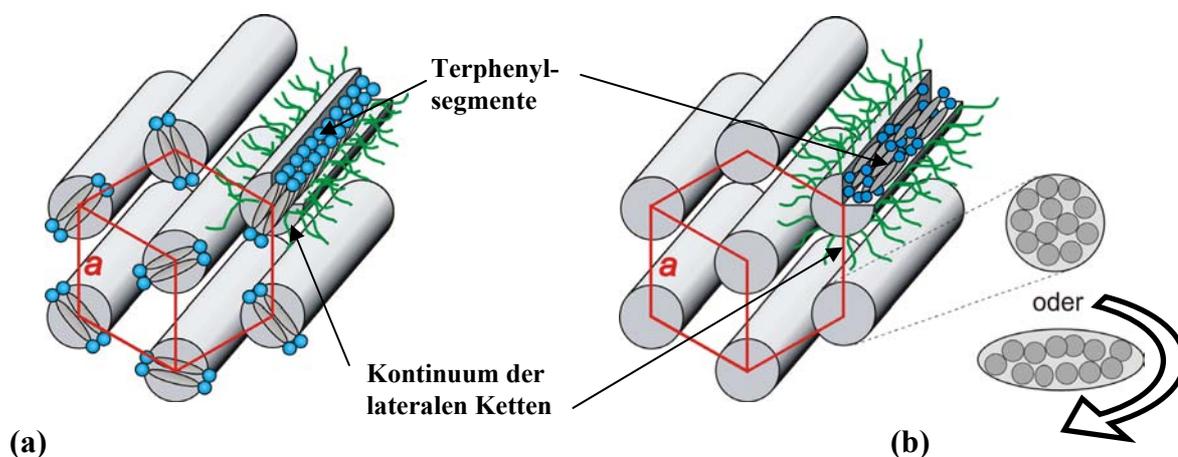
**Tabelle 3.21:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für die hexagonal kolumnaren Mesophasen der Verbindungen **Hn/m** und **In/m**.

Verb.	H7/3	H9/3	H11/3	I11/4	I11/6	I11/10
Gitterparameter $a_{\text{hex}}$ [nm]	2.9	3.2	3.4	3.7	3.9	4.4
$A_{\text{Zelle}} = a_{\text{hex}}^2 \times \sin(60^\circ)$ [nm <sup>2</sup> ]	7.28	8.87	10.01	11.86	13.17	16.77
<b>Modell (a):</b>						
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 0.45 \text{ nm}$ [nm <sup>3</sup> ]	3.276	3.992	4.504	5.337	5.927	7.547
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.434	1.679	1.925	2.334	2.626	3.211
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	2.28	2.38	2.34	2.29	2.27	2.35
<b>Modell (b):</b>						
$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \times 2.4 \text{ nm}$ [nm <sup>3</sup> ]	17.48	21.38	24.03	28.45	31.61	40.24
$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.434	1.679	1.925	2.334	2.626	3.211
$n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} / V_{\text{Mol}}$	12.2	12.7	12.5	12.2	12.03	12.5

Im Modell (a) befinden sich demnach *ca.* zwei Moleküle in einer hypothetischen Elementarzelle mit einer Höhe, die dem mittleren lateralen Abstand der Terphenylsegmente von 0.45 nm entspricht. Die Struktur sollte demzufolge aus bandförmigen Aggregaten von zwei zueinander parallel orientierten Molekülen aufgebaut sein, welche den Säuleninnenraum füllen. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Phase müssen die Bänder

dabei rotationsungeordnet vorliegen, wie in Abbildung 3.63a angedeutet. Ähnliche Strukturen sind von hexagonal kolumnaren Mesophasen polycatenarer Mesogene<sup>[85b, 86]</sup> und Knäul-Stab-Knäul-Molekülen<sup>[87]</sup> bekannt. Bei diesen Verbindungsklassen befinden sich die flexiblen Ketten allerdings in terminaler Position am starren Molekülsegment. Bei den hier betrachteten Bolaamphiphilen befinden sich in dieser Position die Diolkopfgruppen und können so ein Wasserstoffbrückennetzwerk an den Rändern der Bänder bilden, was einen stabilisierenden Effekt auf die Struktur haben sollte.

Für das Modell (b) kann die mittlere Anzahl der Moleküle pro hypothetischer Elementarzelle ermittelt werden, wenn man für deren Höhe die Länge des bolaamphiphilen Segmentes von Kopfgruppe zu Kopfgruppe in Betracht zieht ( $L \approx 2.4$  nm). Daraus ergeben sich die in Tabelle 3.21 zusammengestellten Werte, die für alle Verbindungen eine mittlere Anzahl von *ca.* zwölf Molekülen pro Elementarzelle liefern. Demzufolge sollten die polaren Säulen einen Querschnitt von zwölf parallel zueinander orientierten Terphenylsegmenten besitzen, was mit dem für die *Cub/Pn3m*-Phase der Verb. **F3/8** (Kap. 3.3.3) beobachteten Wert übereinstimmt. Die Form der polaren Säulen kann dabei sowohl kreisförmig als auch elliptisch sein, aber in jedem Fall rotationsungeordnet. Die Phasenstruktur ist analog zu den inversen hexagonal kolumnaren Phasen ( $H_2$ ) lyotroper Systeme. Allerdings sollte bei den hier betrachteten Verbindungen in den polaren Säulen eine quasi-nematische oder quasi-smektische Ordnung der Terphenyle vorliegen.

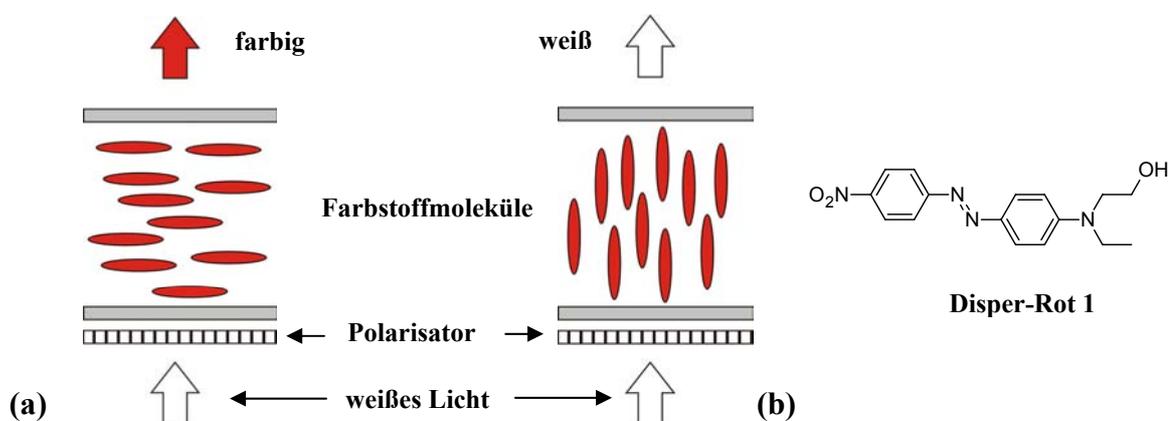


**Abb. 3.63:** Modelle der Anordnung der Moleküle in den  $Col_h$ -Phasen der Verbindungen  $H_n/m$  und  $I_n/m$ : (a) Terphenylsegmente senkrecht zu den Säulenlängsachsen; (b) Terphenylsegmente parallel zu den Säulenlängsachsen.

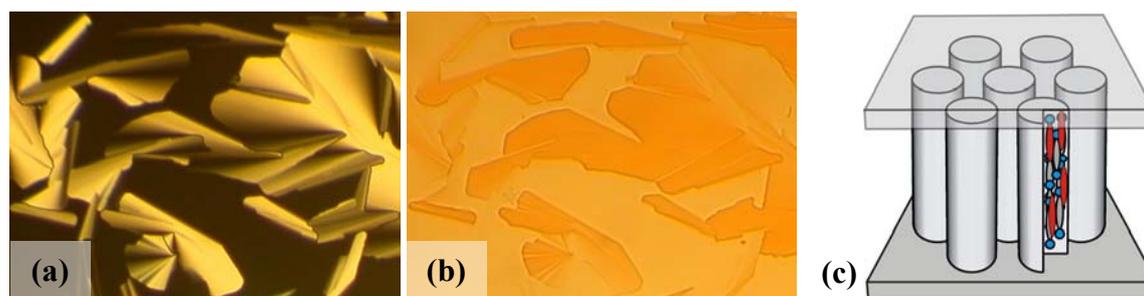
Um zu prüfen, welches Modell für die Anordnung Moleküle in den hexagonal kolumnaren Phasen der Verbindungen  $H_n/m$  und  $I_n/m$  zutrifft wurden Experimente mit Mischungen der Verbindungen und dem Dispersionsfarbstoff *Dispers-Rot 1* (Abb. 3.64) durchgeführt. Dieser Farbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 503$  nm im grün-blauen Spektralbereich, was zu seiner charakteristischen roten Farbe führt. Das Absorptionsspektrum ist dabei eine Funktion der Ausrichtung der Moleküllängsachse zur Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtstrahlen (dichroitischer Farbstoff). Schwingt der Polarisationsvektor des einfallenden polarisierten Lichtes parallel zur Längsachse der Farbstoffmoleküle, wie in Abbildung 3.64a dargestellt, ist die Absorption maximal (weißes Licht erscheint rot). Im anderen Extremfall (Moleküllängsachse senkrecht zum Polari-

sationsvektor; Abb. 3.64b) ist die Absorption minimal und die Farbe bleibt unverändert.<sup>[88]</sup> Aufgrund der anisometrischen Molekülgestalt der Farbstoffmoleküle kann angenommen werden, dass sich die Orientierung der Längsachsen der Terphenylsegmente der Verbindungen **Hn/m** und **In/m** in den hexagonal kolumnaren Phasen auf die gelösten Farbstoffmoleküle überträgt (*guest-host-effect*). Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Terphenylsegmente in den Modellen (a) und (b) sind daher unterschiedliche Farberscheinungen zu erwarten. Bei homöotroper Orientierung (Kolumnen senkrecht zur Substratoberfläche) liegen die Terphenylsegmente im Modell (a) parallel zur Glasoberfläche, im Modell (b) dagegen senkrecht zu dieser.

In Abbildung 3.65 sind die erhaltenen mikroskopischen Aufnahmen der Col<sub>h</sub>-Phase der Verbindung **I11/4** nach Zugabe von 0.5 Gew.-% Dispers-Rot 1 zwischen gekreuzten Polarisatoren (Abb. 3.65a) und nach Entfernung des Analysators aus dem Strahlengang (Abb. 3.65b) dargestellt. Deutlich sichtbar ist, dass die Bereiche mit homöotroper Orientierung weniger gefärbt erscheinen als jene mit sphärolithischer Textur. Aus dieser Beobachtung kann geschlussfolgert werden, dass die Farbstoffmoleküle und damit die Terphenylsegmente bei homöotroper Orientierung innerhalb der Col<sub>h</sub>-Phase senkrecht zur Glasoberfläche liegen. Daraus folgt weiterhin, dass die Terphenylsegmente in den Col<sub>h</sub>-Phasen der Verbindungen **Hn/m** und **In/m** parallel zur Längsachse der polaren Säulen orientiert sind und somit das Modell (b) für die Anordnung der Moleküle in diesen Mesophasen zutreffen sollte.



**Abb. 3.64:** Absorption von polarisiertem Licht bei unterschiedlicher Orientierung eines dichroitischen Farbstoffes und Strukturformel von **Dispers-Rot 1**: (a) maximale Absorption; (b) minimale Absorption.

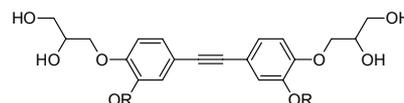


**Abb. 3.65:** Mikroskopische Aufnahmen der Col<sub>h</sub>-Phase der Verbindung **I11/4** nach Zugabe von 0.5 Gew.-% **Dispers-Rot 1**: (a) zwischen gekreuzten Polarisatoren; (b) gleiche Domäne nach Entfernung des Analysators aus dem Strahlengang. (c) Anordnung der Moleküle in den homöotrop orientierten Bereichen.

### 3.7.2 Bolaamphiphile Tolanderivate

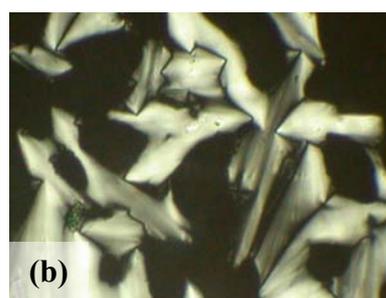
Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien der synthetisierten Tolanderivate **J1–J3** sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst. Alle Verbindungen bilden eine enantiotrope Mesophase aus. Die Verlängerung der perfluorierten Segmente um vier Kohlenstoffatome führt bei der Verbindung **J2** erwartungsgemäß zu einem starken Anstieg der Klärtemperatur gegenüber der Verbindung **J1**. Aus dem gleichzeitig nur mäßig ansteigenden Schmelzpunkt, resultiert eine wesentliche Verbreiterung des Existenzbereiches der Mesophase bei Verbindung **J2**. Die Einführung einer kurzen Verzweigungsgruppe in den lateralen Substituenten führt bei dem Acetylderivat **J3** wiederum zu einer Reduzierung der Umwandlungstemperaturen. Der direkte Vergleich der Umwandlungstemperaturen des Terphenylderivates **H1/11** (siehe Tabelle 3.19) mit dem Tolanderivat **J3**, welche die gleichen lateralen Substituenten tragen, offenbart eine leicht stabilere und zudem breitere Mesophase des bolaamphiphilen Verbindung **J3** mit einer Dreifachbindung im rigiden Strukturelement.

**Tabelle 3.22:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter der Temperatur),<sup>a</sup> Schichtabstand  $d$  [nm] und relativer Raumbedarf der lateralen Substituenten ( $f_R$ ) der Verbindungen **J1–J3**.



Verb.	R	$T$ [°C]		$d$ [nm]	$f_R$
		$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]			
<b>J1</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	Cr 104	SmA 122	3.2	0.57
		<i>43.4</i>	<i>3.95</i>		
<b>J2</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	Cr 118	SmA 195	3.7	0.66
		<i>50.1</i>	<i>3.78</i>		
<b>J3</b>	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> )	Cr 105	SmA 159	4.3	0.74
		<i>77.2</i>	<i>2.40</i>		

<sup>a</sup>Alle Werte sind der ersten DSC-Heizkurve entnommen.

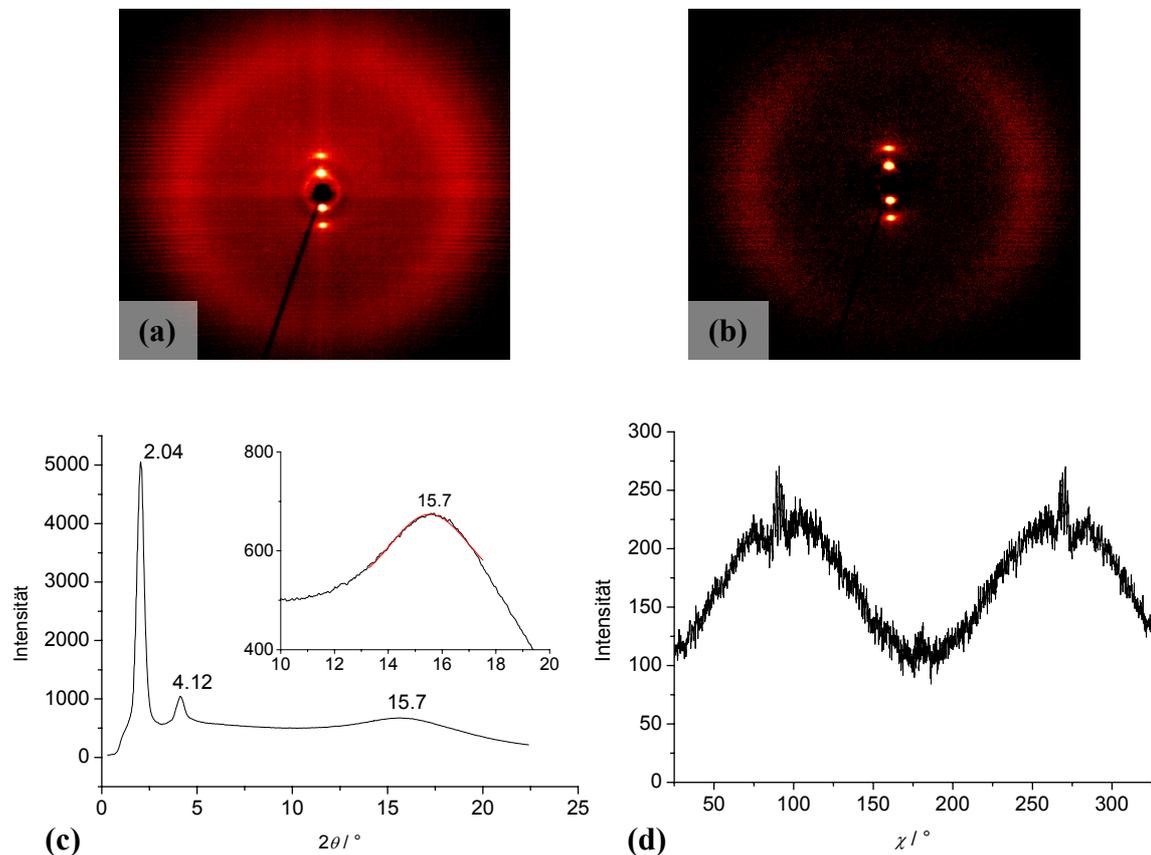


**Abb. 3.66:** Texturen der Mesophasen der Verbindungen **J** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Fächertextur der SmA-Phase der Verbindung **J2** bei 120 °C; (b) Fächertextur der SmA-Phase der Verbindung **J3** bei 130 °C

Die polarisationsmikroskopisch zu beobachtenden Texturen sind bei allen Verbindungen gleich. Beim Abkühlen aus den isotrop flüssigen Phasen können Fächertexturen beobachtet werden, die im Gegensatz zur Fächertextur der Lam<sub>N</sub>-Phase der Verbindung **H1/11** sehr leicht homöotrop orientiert werden können und dann optisch isotrop erscheinen. In Abbildung 3.66 sind exemplarisch die Texturen der Verbindungen **J2** und **J3** abgebildet. Die beobachteten homöotrop orientierbaren Fächertexturen sind sowohl

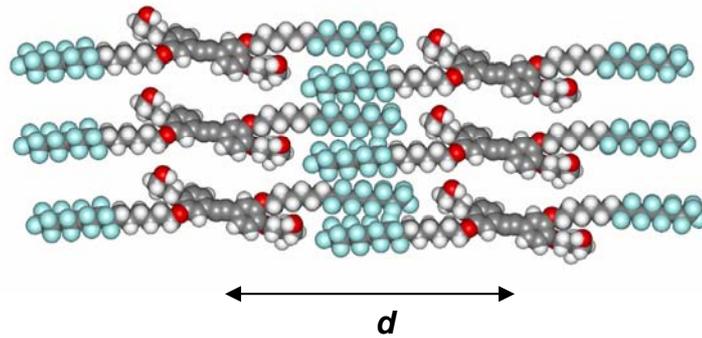
ein typisches Merkmal der SmA-Phase, als auch für die, wie die vorliegende Arbeit zeigt, häufig beobachtende lamellar isotrope Phase lateral substituierter Bolaamphiphile.

Genaueren Aufschluss darüber, welche Mesophasenstruktur vorliegt, liefern die röntgenographischen Untersuchungen orientierter Proben der Verbindungen. Abbildung 3.67 zeigt stellvertretend die Streudiagramme der Mesophase der Verbindung **J3**. Die Röntgenstreubilder aller Verbindungen zeigen im Kleinwinkelbereiche punktförmige Schichtreflexe und deren assoziierten höheren Ordnungen. Daraus lassen sich die, in Tabelle 3.22 zusammengestellten, Schichtabstände ermitteln. Diese steigen mit Kettenverlängerung des lateralen Substituenten von  $d = 3.2$  nm (**J1**), über  $d = 3.7$  nm (**J2**) auf  $d = 4.3$  nm (**J3**) an. Im Weiteren sind die Streubilder durch eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei  $2\theta \approx 16^\circ$  ( $D \approx 0.55$  nm) gekennzeichnet. Nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand (Abb. 3.67b) und anhand der Intensitätsverteilung im entsprechenden  $\chi$ -Scan (Abb. 3.67d) wird deutlich, dass diese diffuse Streuung deutliche Maxima senkrecht zu den Schichtreflexen auf dem Äquator der Aufnahme besitzt.



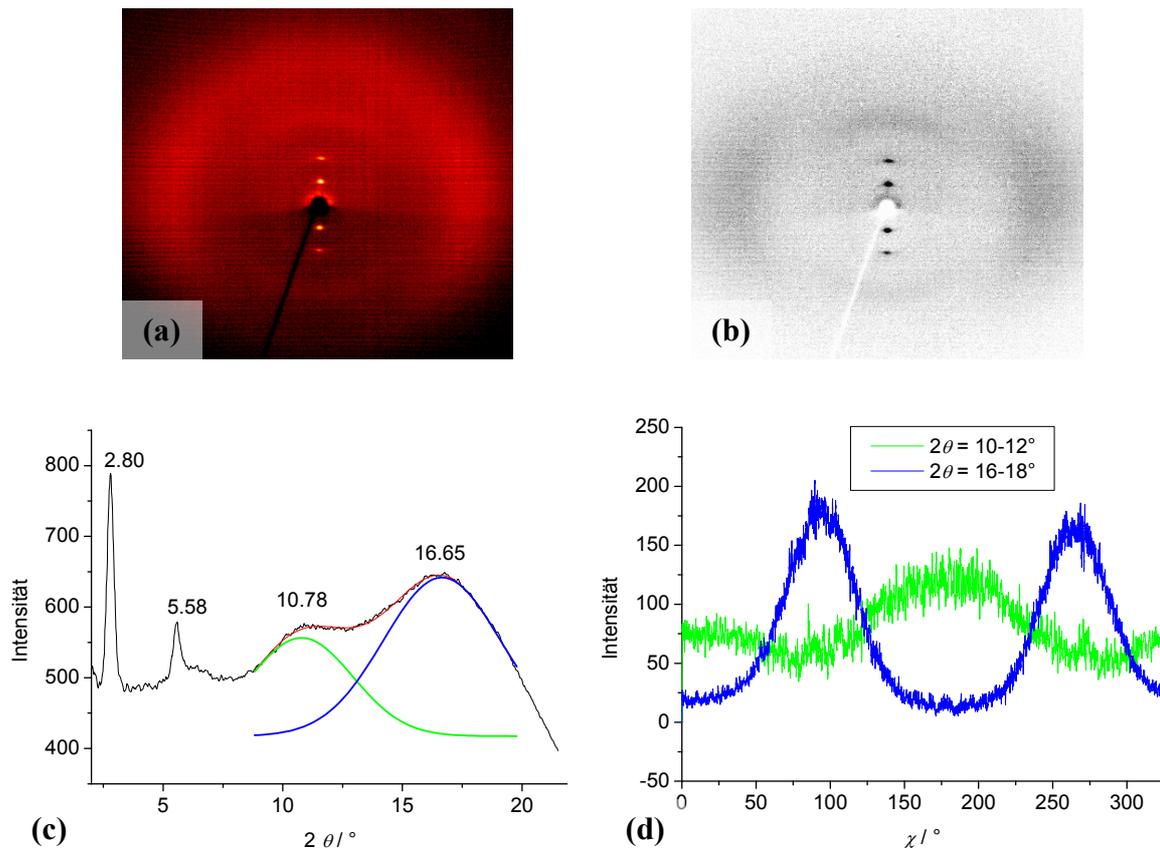
**Abb. 3.67:** Röntgenstreudiagramme orientierter Proben der SmA-Phase der Verbindung **J3**: (a) Weitwinkelstreuung bei 150 °C; (b) gleiches Bild nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand; (c)  $\theta$ -Scan mit vergrößertem Bereich der diffusen Streuung; (d)  $\chi$ -Scan im Bereich der diffusen Streuungen von  $2\theta = 14$ -18°.

Die Röntgenstreubilder deuten demnach auf das Vorhandensein einer smektische A-Phase hin, mit parallel zur Schichtnormalen orientierten Molekülen. Die Werte der Schichtabstände lassen dabei vermuten, dass die perfluorierten Segmente in den SmA-Phasen aller Verbindungen interkaliert vorliegen, wie in Abbildung 3.68 dargestellt.



**Abb. 3.68:** Kalottenmodell der Anordnung der Moleküle in der SmA-Phase der Verbindung **J2**.

Das Streubild der SmA-Phase der Verbindung **L1** (Abb. 3.69) weist darüber hinaus ein zweites diffuses Maximum bei  $2\theta \approx 11^\circ$  ( $D \approx 0.80$  nm) auf. In Abbildung 3.69c ist der entsprechende  $\theta$ -Scan mit den angepassten Gauß-Funktionen der überlagerten Signale der diffusen Streuungen dargestellt. Aus den radialen Verteilungen der diffusen Streuungen, dargestellt in Abbildung 3.69d, wird deutlich, dass die innere diffuse Streuung, anders als die äußere, auf dem Meridian lokalisiert ist und somit aus einer Wiederholungseinheit mit Nahordnungscharakter senkrecht zur Schichtnormalen resultieren muss. Deren Ursprung ist bislang noch unklar und folgt auch nicht aus dem oben gezeigten Modell.



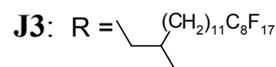
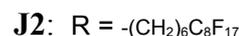
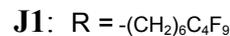
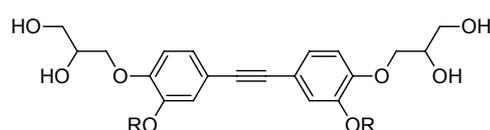
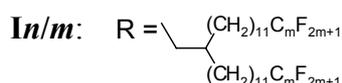
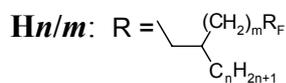
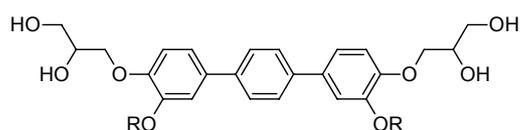
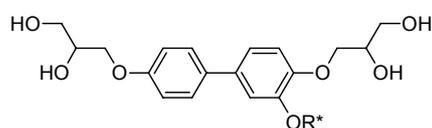
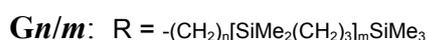
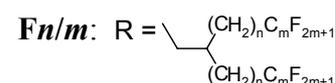
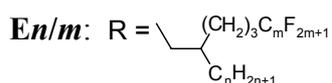
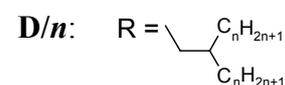
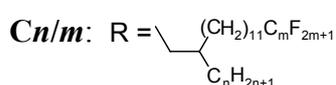
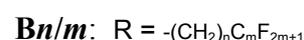
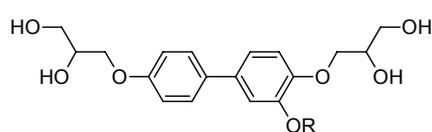
**Abb. 3.69:** Röntgenstreuendiagramme einer orientierten Probe der SmA-Phase der Verbindung **J1**: (a) Weitwinkelstreuung bei  $150^\circ\text{C}$ ; (b) gleiches Bild nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand; (c)  $\theta$ -Scan über den gesamten Streubereich mit angepassten Gauß-Funktionen der diffusen Streuungen (schwarze Linie: experimentelle Intensität, grüne und blaue Linie: angepasste Gauß-Funktionen der Einzelstreuungen, rote Linie: resultierende Kurve); (d)  $\chi$ -Scans im Bereich der beiden diffusen Streuungen von  $2\theta = 10-12^\circ$  (grüne Linie) und  $2\theta = 16-18^\circ$  (blaue Linie).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Einführung eines zweiten Substituenten am rigiden Strukturelement eine weitere Vergrößerung des relativen Raumbedarfs der lateralen Substituenten gegenüber dem bolaamphiphilen Molekülteil zu erreichen ist. Bei den Terphenylderivaten **Hn/m** und **In/m** führt dies zu hexagonal kolumnaren Phasen, deren Struktur völlig verschieden ist von den Zylinderstrukturen der kolumnaren Mesophasen anderer lateral substituierter Bolaamphiphile. Sie ähnelt vielmehr den Phasenstrukturen lyotroper Mesogene.

Alle untersuchten Verbindungen **J**, deren rigides Strukturelement eine Tolangruppe enthält, bilden Schichtstrukturen aus, in denen die Moleküle parallel zur Schichtnormalen orientiert sind. Sie können daher als gewöhnliche smektische A-Phasen betrachtet werden. Ein Mesophasentyp der bislang nur bei Bolaamphiphilen ohne lateralen Substituenten bzw. mit sehr kurzen Substituenten gefunden wurde.

# 4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung der mesomorphen Eigenschaften neuer polyphiler Blockmoleküle, welche potentiell zur Ausbildung komplexer Mesophasenstrukturen befähigt sind. Dabei wurde auf die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten aufgebaut, welche zeigten, dass durch die Verknüpfung von anisometrischen Molekülbausteinen mit Gruppen welche zur Segregation bzw. Aggregation befähigt sind neuartige Phasenstrukturen realisiert werden können, die von klassischen Mesogenen nicht bekannt sind.



**Abb. 4.1:** Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

Die Grundstruktur aller hier diskutierten Verbindungen bildet ein kalamitisches Segment, an dem sich in den terminalen Positionen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Diolgruppen befinden. In der lateralen Position dieser so genannten bolaamphiphilen Moleküle wurde ein unpolarer Substituent über eine Ethergruppe mit dem starren Molekülteil verknüpft (Abb. 4.1). Der Hauptteil der Arbeit

beschäftigt sich mit der Variation der Struktur und Größe des lateralen Substituenten an einem Biphenylsegment als kalamitischer Struktureinheit und den damit verbundenen Änderungen der mesomorphen Eigenschaften. Des Weiteren wurden Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten synthetisiert und Variationen am kalamitischen Teil der bolaamphiphilen Moleküle selbst vorgenommen. Dazu wurde an ausgewählten Biphenylderivaten sowohl die Position des lateralen Substituenten verändert, als auch, unabhängig davon, der Einfluss einer zusätzlichen lateralen Methylgruppe in 2'- und 3'-Position untersucht. Im letzten Teil der Arbeit wurden bolaamphiphile Verbindungen synthetisiert und charakterisiert deren kalamitisches Strukturelement aus einem Terphenyl- bzw. Diphenylacetylensegment besteht, an welche zwei laterale Substituenten an den äußeren Phenylringen fixiert wurden.

Schlüsselschritte in der Synthese der diskutierten Verbindungen waren die Palladiumkatalysierte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau der kalamitischen Strukturelemente und die Anbindung der lateralen Substituenten in einem späten Syntheseschritt mittels WILLIAMSON-Veretherung. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte durch Polarisationsmikroskopie, DSC und röntgenographische Untersuchungen.

Bolaamphiphile Biphenylderivate mit lateralen Alkylsubstituenten **A/n** wurden mit Kettenlängen von  $n = 14, 16, 18, 20$  und  $22$  Kohlenstoffatomen synthetisiert. Mit der Vergrößerung des lateralen Substituenten ist dabei ein Übergang von einer hexagonal kolumnaren Phase ( $Col_h$ ) über eine rechtwinklig kolumnare Phase ( $Col_r/c2mm$ ) zu einer lamellar smektischen Mesophase ( $Lam_{Sm}$ ) zu beobachten (Abb. 4.2). Die kolumnaren Phasen stellen Zylinderstrukturen dar, in denen die Zylinderwände von den rigiden Biphenylsegmenten gebildet werden, welche die vom Rest des Moleküls in säulenförmigen Aggregaten segregierten Bereiche der lateralen Alkylketten umschließen. Diese Struktur wird durch ein von den terminalen Diolgruppen gebildetes Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert. Der relative Raumbedarf der lateralen Substituenten im Bezug zur Größe des bolaamphiphilen Molekülteils definiert die Form der Zylinder und die Notwendigkeit der regulären Organisation im Raum führt dazu, dass nur bestimmte polygonale Zylinderstrukturen möglich sind. In der bei Kettenlängen von  $n = 14$  und  $n = 16$  zu beobachtenden hexagonal kolumnaren Phase ( $Col_h$ ) werden die Zylinderwände von sechs Biphenylsegmenten gebildet, welche die Form eines regelmäßigen Hexagons einnehmen. Der bei einer solchen Anordnung für die lateralen Substituenten zur Verfügung stehende Raum erfordert eine starke Verknäulung der Alkylketten, die ab einer Kettenlänge von  $n = 18$  offensichtlich nur bei erhöhter Temperatur gewährleistet ist. Bei tiefer Temperatur findet man bei dieser Verbindung eine rechtwinklig kolumnare Mesophase ( $Col_r/c2mm$ ), in der acht Biphenylsegmente die Form eines gestreckten Hexagons einnehmen. Ab einer Kettenlänge von  $n = 20$  ist der Raumbedarf der lateralen Substituenten so groß, dass nur noch diese rechtwinklig kolumnare Mesophase auftritt. Bei Verbindung **A/22** ist bei hoher Temperatur der für die lateralen Substituenten zur Verfügung stehende Raum auch in einer solchen Anordnung nicht mehr ausreichend, wodurch die Zylinderstruktur zusammenbricht und eine lamellar smektische Phase ( $Lam_{Sm}$ ) gebildet wird.

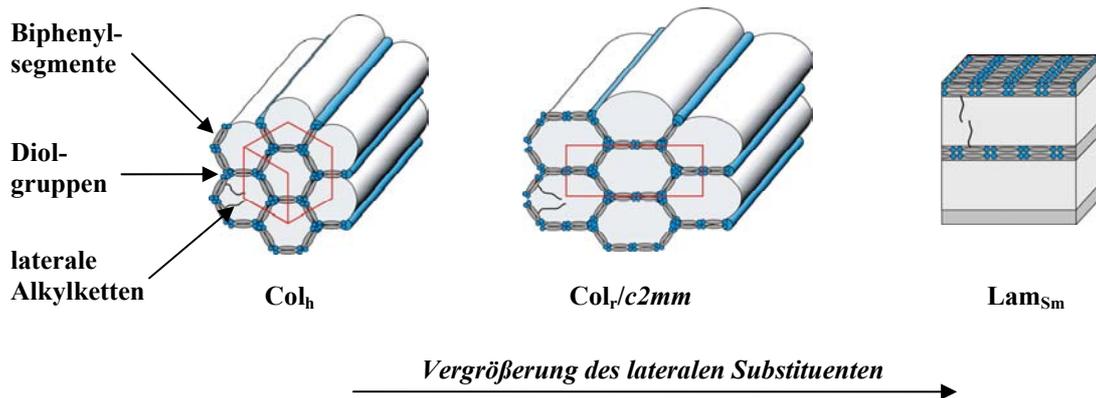
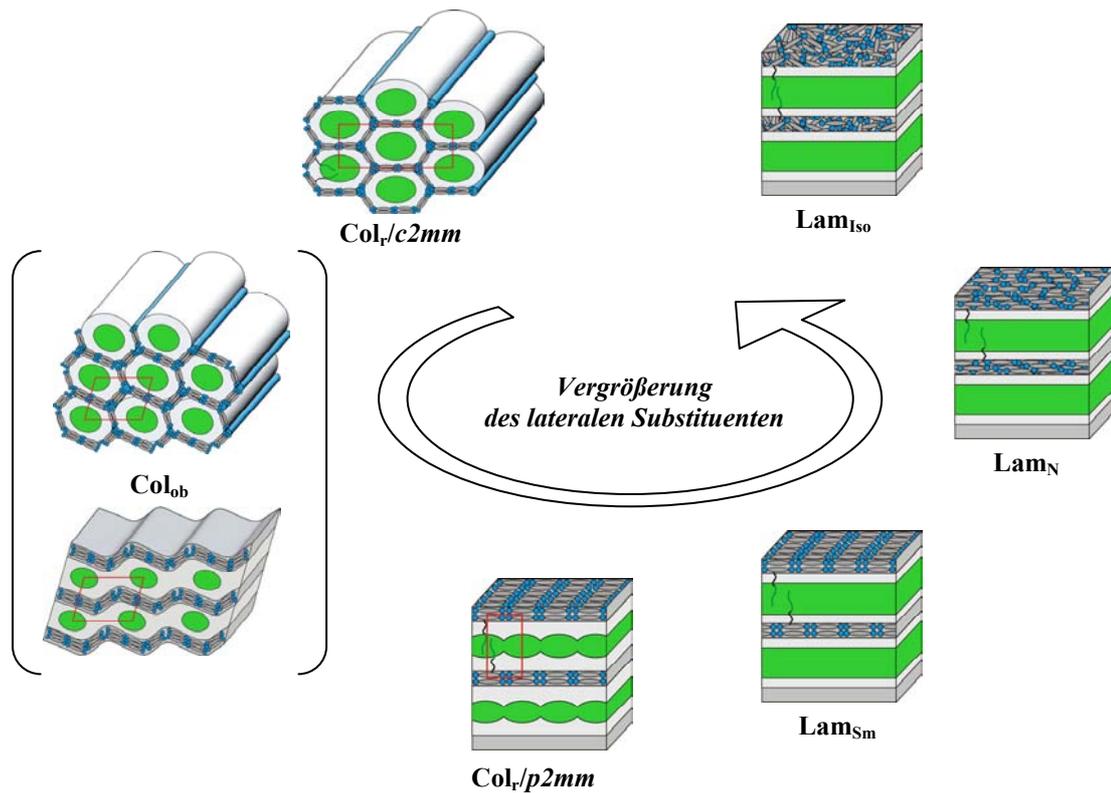


Abb. 4.2: Mesophasenstrukturen der Bolaamphiphile  $A/n$  mit lateralen Alkylsubstituenten.

Ein Übergang von der Organisation in kolumnaren Phasen mit Zylinderstrukturen hin zu lamellaren Phasen ist auch bei den Verbindungen  $Bn/m$  mit semiperfluorierten Substituenten zu beobachten (Abb. 4.3). Während die Verbindung mit dem kleinsten lateralen Substituenten ausschließlich die rechteckig kolumnare Mesophase ( $Col_r/c2mm$ ) zeigt, werden bei größeren Substituenten lamellare Mesophasen beobachtet. Es konnten drei unterschiedliche lamellare Phasen identifiziert werden ( $Lam_{Iso}$ ,  $Lam_N$  und  $Lam_{Sm}$ ), die von einigen Verbindungen mit fallender Temperatur nacheinander ausgebildet werden. Diese lamellaren Phasen stellen Schichtstrukturen dar, die von getrennten Schichten der bolaamphiphilen Molekülsegmente und den unpolaren Schichten der semiperfluorierten Ketten gebildet werden. Die semiperfluorierten Ketten liegen in den unpolaren Schichten zwar ungeordnet aber mit einer Vorzugsrichtung senkrecht zu den Schichtebenen vor. Die drei lamellaren Phasen unterscheiden sich im Ordnungsgrad der Biphenylsegmente innerhalb der polaren Schichten: In der  $Lam_{Iso}$ -Phase liegen diese nahezu regellos zueinander vor. Innerhalb der  $Lam_N$ -Phase besitzen die Biphenylsegmente eine Orientierungsfernordnung, zu der in der  $Lam_{Sm}$ -Phase ein gewisser Grad an Positionsfernordnung hinzukommt. Diese Phasen können somit als lamellierte Analoga der isotropen, nematischen und smektischen Phase aufgefasst werden. Bei der lamellar smektischen Phase stellte sich die Frage, ob die polaren Schichten der bolaamphiphilen Molekülsegmente eine Positionskorrelation aufweisen oder unkorreliert vorliegen. Anhand der röntgenographischen Befunde ließ sich diese nicht abschließend klären, lediglich bei einer Verbindung weisen die erhaltenen Kleinwinkelreflexe auf das Vorhandensein eines zweidimensionalen primitiven Gitters ( $Col_r/p2mm$ ) und damit auf eine Positionskorrelation benachbarter Schichten hin. Im Übergangsbereich zwischen der Organisation in geschlossenen Zylinderstrukturen und den Schichtstrukturen der lamellaren Phasen konnte darüber hinaus eine kolumnare Phase mit schiefwinkligen Gitter ( $Col_{ob}$ ) nachgewiesen werden, deren Struktur sowohl als geschlossene Zylinderstruktur als auch mit ondulierten Schichtstrukturen beschrieben werden kann.



**Abb. 4.3:** Mesophasenstrukturen der Verbindungen **B<sub>n</sub>/m** mit semiperfluorierten Substituenten.

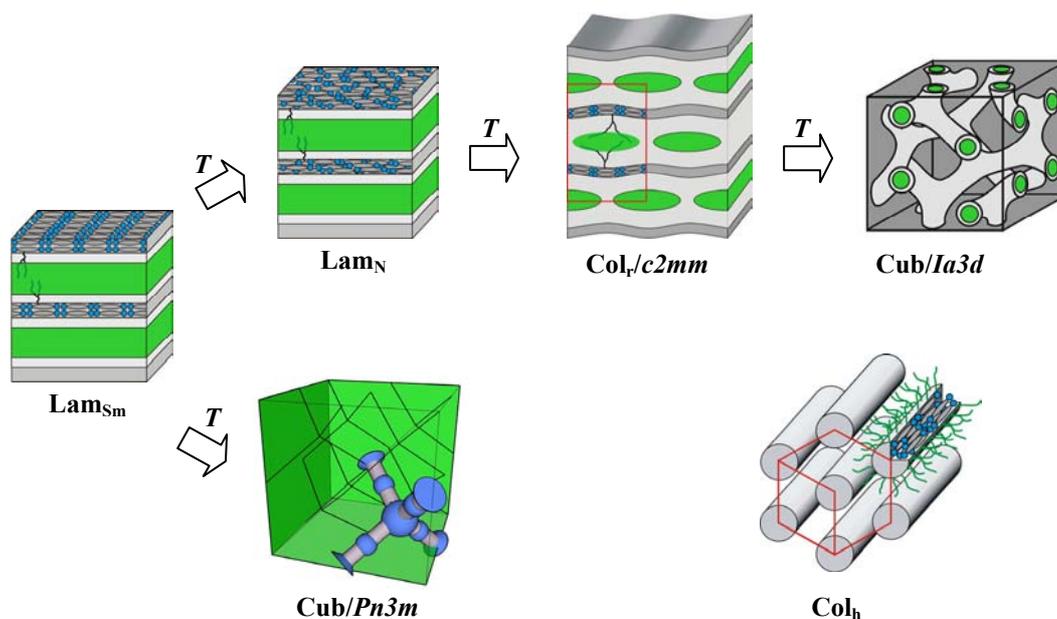
Durch die Einführung von verzweigten lateralen Substituenten in die Architektur bolaamphiphiler Moleküle gelang es, die Umwandlungstemperaturen der ausgebildeten Mesophasen zu senken. In Abhängigkeit von der Größe der Verzweigungsgruppe und dem Fluorierungsgrad waren dabei neue Mesophasenstrukturen zu beobachten. So konnte bei den Verbindungen **C<sub>n</sub>/m** mit kurzen Verzweigungsgruppen an einem langem semiperfluoriertem Substituenten, neben lamellaren Phasen eine kolumnare Phase (**Col<sub>r</sub>/c2mm**) nachgewiesen werden, die eine weitere Übergangsform zwischen der Anordnung in geschlossenen Zylinderstrukturen und den Schichtstrukturen der lamellaren Phasen darstellt. Bei den Verbindungen **E<sub>n</sub>/m** mit verzweigten lateralen Substituenten die einen Alkyl-Arm und einen semiperfluorierten Alkyl-Arm mit annähernd gleicher Kettenlänge tragen, ist eine starke Bevorzugung der Anordnung in korrelierten Schichtstrukturen zu verzeichnen. Hier führt die Segregation der perfluorierten Segmente von den Alkylketten zur Ausbildung von Säulen mit erhöhter Konzentration der perfluorierten Segmente innerhalb der unpolaren Schichten der lateralen Substituenten, woraus eine Korrelation der aromatischen Schichten resultiert (Abb. 4.4). Die Positionskorrelation benachbarter Schichten führt dabei in den meisten Fällen zu primitiven zweidimensionalen Gittern (**Col<sub>r</sub>/p2mm**), bei der Verbindung mit dem kürzesten verzweigten Substituenten konnte aber auch eine analoge Struktur mit einem zentrierten Gitter (**Col<sub>r</sub>/c2mm**) nachgewiesen werden (eine korrelierte Schichtstruktur mit primitivem zweidimensionalem Gitter konnte auch bei einer Verbindung der Reihe **D<sub>n</sub>/m** mit symmetrisch verzweigten Alkylsubstituenten beobachtet werden).



**Abb. 4.4:** Korrelierte Schichtstrukturen bolaamphiphiler Moleküle mit verzweigten lateralen Substituenten  $D/n$  und  $En/m$ .

Eine weitere Vergrößerung des relativen Raumbedarfs des lateralen Substituenten bolaamphiphiler Moleküle führt bei den Verbindungen  $Fn/m$ , die verzweigte Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen tragen, zu weiteren interessanten Mesophasenstrukturen. Neben lamellaren Phasen sind dabei sowohl kolumnare Phasen als auch kubische Mesophasen zu beobachten (Abb. 4.5). Diese treten dabei in Temperaturbereichen oberhalb der lamellaren Phasen auf und sind das Resultat der unterschiedlichen thermischen Expansion der einzelnen segregierten Molekülteile. Bei Verbindungen mit langen Alkylspacern zwischen den rigiden Biphenylsegmenten und den perfluorierten Gruppen  $F11/m$  führt die größere thermische Expansion der Kohlenwasserstoffketten zu einer Krümmung der Grenzfläche um die Bereiche der perfluorierten Segmente. Dabei entsteht zunächst eine onduлиerte Schichtstruktur ( $Col_r/c2mm$ ) mit säulenförmigen Bereichen der perfluorierten Segmente innerhalb der unpolaren Schichten. Eine weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zur stärkeren Krümmung der Grenzfläche um diese Säulen und zur Ausbildung einer kubischen Phase mit der Raumgruppe  $Ia3d$ . Die Struktur kann dabei als trikontinuierlich aufgefasst werden bestehend aus einem Labyrinthsystem verzweigter Säulen der perfluorierten Segmente, umgeben von kontinuierlichen Bereichen der Alkylketten und der Biphenylsegmente. Bei der Verbindung  $F3/8$  mit kurzem Alkylspacer ist eine kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  nachweisbar. Hier führt die größere Expansion der perfluorierten Molekülteile gegenüber den Biphenylsegmenten zu einer völlig anderen Struktur. Die Biphenylsegmente bilden hierbei Labyrinthsysteme aus tetraedrisch verzweigten Säulen, die von Bereichen der polaren Diolkopfgruppen unterbrochen werden. Diese Säulen sind umgeben von Kontinua der Alkylketten und perfluorierten Segmente. Es handelt sich also um eine neue Art kubischer Phasen bestehend aus einer Kombination von bikontinuierlicher und diskontinuierlicher Struktur.

Die synthetisierten Bolaamphiphile mit carbosilanhaltigen Substituenten  $Gn/m$  bilden in Abhängigkeit von der Größe der siliziumhaltigen Fragmente hexagonal kolumnare Phasen ( $Col_h$ ) oder lamellar smektische Mesophasen ( $Lam_{Sm}$ ) aus. Die Struktur der Phasen unterscheidet sich dabei nicht von denen alkylosubstituierter Bolaamphiphile oder solchen mit perfluorierten Segmenten. Inwieweit sich die siliziumhaltigen Segmente dabei von den Alkylspacern segregieren, konnte röntgenographisch nicht geklärt werden.



**Abb. 4.5:** Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle mit verzweigten semiperfluorierten Substituenten **F<sub>n</sub>/m** und Struktur der Col<sub>h</sub>-Phasen der bolaamphiphilen Terphenylderivate **H<sub>n</sub>/m** und **I<sub>n</sub>/m**.

Bei den untersuchten Verbindungen mit chiralen Substituenten konnte polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch kein signifikanter Einfluss der Chiralität auf die Mesophasenstrukturen bolaamphiphiler Moleküle nachgewiesen werden. Weitergehende Untersuchungen mittels VCD-Spektroskopie belegen allerdings eine supramolekulare Chiralität der lamellar nematischen und lamellar smektischen Mesophase, unabhängig davon ob diese von Bolaamphiphilen mit chiralen oder nicht-chiralen lateralen Substituenten ausgebildet werden. Die Ursache dieser chiralen Überstruktur ist bislang noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Der Einfluss struktureller Veränderungen am kalamitischen Segment wurde an ausgewählten lateral substituiereten Biphenylderivaten überprüft und lassen sich wie folgt zusammenfassen: Eine Positionsverschiebung des lateralen Substituenten in die zentralere 2-Position am Biphenylsegment führt zu niedrigeren Schmelz- und Klärpunkten und zur bevorzugten Anordnung in der lamellar isotropen Phase. In einem Fall wurde eine kubische Phase der Raumgruppe  $Pn3m$  induziert. Die Einführung eines zusätzlichen Methylsubstituenten am Biphenylsegment führt ebenfalls zu niedrigeren Klärtemperaturen.

Die synthetisierten Terphenylderivate **H<sub>n</sub>/m** und **I<sub>n</sub>/m** mit zwei lateralen Substituenten gehören zu den Verbindungen mit dem größten Raumbedarf der unpolaren Gruppen gegenüber dem bolaamphiphilen Molekülteil, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Das spiegelt sich in den zu beobachtenden Mesophasenstrukturen wieder. Neben der bei einer Verbindung beobachteten lamellar smektischen Mesophase (Lam<sub>Sm</sub>) bilden alle anderen Verbindungen hexagonal kolumnare Mesophasen (Col<sub>h</sub>). Diese Col<sub>h</sub>-Phasen werden von polaren Säulen der senkrecht zu den Säulenachsen orientierten Terphenylsegmente gebildet, die von einem Kontinuum der unpolaren lateralen

Substituenten umgeben sind ( $\text{Col}_h$ -Phase; Abb. 4.5). Bei den synthetisierten Tolanderivaten **J** sind dagegen smektische A-Phase zu beobachten, in denen die calamitischen Segmente parallel zur Schichtnormalen orientiert sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten lateral substituierten Bolaamphiphile zeigen eine außergewöhnliche Mesophasenvielfalt mit ungewöhnlichen Strukturen. Hervorzuheben sind dabei die schon zuvor beobachteten lamellaren Phasen, sowie deren erstmals beobachteten korrelierten und ondulierten Variationen und die neuartigen kubischen Mesophasen. Mit den eingehenden röntgenographischen Untersuchungen der ausgebildeten Mesophasen konnte ein wesentlicher Beitrag zum besseren Verständnis schon bekannter Strukturen als auch der neuartigen Organisationsformen lateral substituierter Bolaamphiphile geleistet werden.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet.<sup>[89]</sup> Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach Chromatographie, Umkristallisation oder Destillation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63  $\mu\text{m}$ , bzw. 63-200  $\mu\text{m}$ , Fa. *Merck*) verwendet, für die fließkraftvermittelte präparative Chromatographie gipshaltiges Kieselgel 60 (PF<sub>254</sub>, Fa. *Merck*). Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Fa. *Merck*) eingesetzt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  bzw.  $354 \text{ nm}$ ), durch Einwirkung von Ioddämpfen oder durch Besprühen mit einer Lösung von 12.5 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Cer(IV)-sulfat, 30 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 470 ml Wasser und anschließender Erwärmung. Für die fließkraftvermittelte präparative Chromatographie stand ein Chromatotron der Firma *Harrison Research Europe* zur Verfügung. Hydrierungsreaktionen unter Wasserstoffüberdruck wurden in einer Hydrierapparatur der Firma *Parr Instruments* durchgeführt.

Die Identität der Verbindungen wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie an den Geräten Unity 500, VRX 400 und Gemini 200 der Firma *Varian* (falls nicht anders vermerkt bei 27 °C) und Elementaranalyse (CHNS-932, Fa. *Leco Co.* bzw. Erba-CHNO-Analyzer 1102, Fa. *Carlo Erba*) nachgewiesen. Die Signalmultiplizitäten in den <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplet), b (breiter Peak). Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil dient lediglich der Zuordnung der Signale in den <sup>13</sup>C-NMR Spektren und folgt nicht der UIPAC-Nomenklatur. Schmelzpunkte wurden am BOETIUS-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Drehwerte der chiralen Verbindungen wurden mit einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 341 bestimmt.

DSC-Messungen wurden an einem DSC-7 der Firma *Perkin-Elmer* mit Heiz- und Kühlraten von 10 K·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Optiphot 2 Polarisationsmikroskop der Firma *Nikon* in Verbindung mit einem Heiztisch FP 82 HT der Firma *Mettler* und wurden mit einer *Nikon Coolpix 995*-Digitalkamera dokumentiert.

Die röntgenographischen Untersuchungen unorientierter Proben wurden an einem GUINIER-Diffraktometer der Firma *Huber* mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Linie;  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) in Glaskapillaren von 0.7 mm oder 1.0 mm Durchmesser der Fa. *Hilgenberg* durchgeführt und mit einer Filmkamera aufgezeichnet. Orientierte Proben wurden durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glasträger erhalten und mittels eines Flächendetektors (HI-STAR, Fa. *Siemens*) untersucht.

## 5.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

Allylbromid ( <i>Merck</i> )	11-Bromundecan-1-ol ( <i>Fluka</i> )
Benzylchlorid ( <i>ABCR</i> )	6-Bromhex-1-en ( <i>ABCR</i> )
Benzoylchlorid ( <i>Aldrich</i> )	11-Bromundec-1-en ( <i>Synthon</i> )
Borsäuretrimethylester ( <i>Merck</i> )	4-Bromphenol ( <i>Aldrich</i> )
1,4-Benzoldiboronsäure ( <i>Merck</i> )	1,12-Dibromdodecan ( <i>Fluka</i> )
1-Bromdocosan ( <i>Aldrich</i> )	1,2-Dihydroxybenzol ( <i>Acros</i> )
1-Bromhexadecan ( <i>Merck</i> )	1,3-Dihydroxybenzol ( <i>Acros</i> )
1-Bromicosan ( <i>Aldrich</i> )	2,2-Dimethoxypropan ( <i>Acros</i> )
1-Bromoctadecan ( <i>Janssen Chimica</i> )	2,3-Epoxypropan-1-ol ( <i>Acros</i> )
1-Bromtetradecan ( <i>Merck</i> )	Hex-5-en-1-ol ( <i>ABCR</i> )
1-Bromundecan ( <i>Merck</i> )	Undec-10-en-1-ol ( <i>Aldrich</i> )
6-Bromhexan-1-ol ( <i>Fluka</i> )	Malonsäuredimethylester ( <i>Janssen Chimica</i> )
<i>n</i> -Butyllithium 1.6M Lösung in Hexan ( <i>Aldrich</i> )	
( <i>S</i> )-2-Hydroxypropansäureethylester ( <i>Merck</i> )	
2-Hydroxypropansäuremethylester ( <i>Janssen Chimica</i> )	
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol ( <i>Aldrich</i> )	
Karstedt's-Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan-Komplex in Xylol, <i>ABCR</i> )	
Malonsäuredimethylester ( <i>Janssen Chimica</i> )	
NaOCl 4%ige Lösung in Wasser ( <i>Fluka</i> )	
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid 1M Lösung in THF ( <i>Lancaster</i> )	
Triethylamin ( <i>Merck</i> )	
Trimethylborat ( <i>Merck</i> )	
Trimethylsilylethin ( <i>Aldrich</i> )	
<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid 50-Gew.%ige Lösung in Wasser ( <i>ABCR</i> )	
Osmiumtetroxid ( <i>Berlin Chemie</i> )	
Pd 10% auf Aktivkohle ( <i>Merck</i> )	
Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat ( <i>Merck</i> )	
1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan ( <i>Aldrich</i> )	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan ( <i>Aldrich</i> )	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan ( <i>ABCR</i> )	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosafluor-10-ioddecan ( <i>ABCR</i> )	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Pentacosfluor-12-ioddodecan	

Folgende Chemikalien wurden von Herrn Professor Dr. H. Lang, TU Chemnitz zur Verfügung gestellt:

1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan  
 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan  
 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan

Folgende Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte synthetisiert oder waren in der Arbeitsgruppe vorhanden:

11-Iodundec-1-en	Propylmalonsäuredimethylester
Heptylmalonsäuredimethylester	Tetradecylmalonsäuredimethylester
Methylmalonsäuredimethylester	Undecylmalonsäuredimethylester
Nonylmalonäuredimethylester	2-Nonylundecan-1-ol
10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluordecan	
4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-methylbenzolboronsäure	
4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-methylbenzolboronsäure	

### 5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### 5.3.1 Suzuki-Kupplung

Unter einer Argonatmosphäre werden die Benzolboronsäure bzw. Benzoldiboronsäure (1.2 Äqu.), die Halogenarenverbindung (1 Äqu. je Boronsäurefunktion) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium[0] (3 mol-% je Boronsäurefunktion) in einer Mischung aus ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 1,2-Dimethoxyethan (3:4, V/V) suspendiert und 12 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle). Anschließend lässt man unter Luftzutritt auf Raumtemperatur abkühlen und engt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte ein. Der Rückstand wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Um Katalysatorrückstände abzutrennen, nimmt man den erhaltenen Feststoff in Chloroform auf, filtriert über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte und wäscht solange mit Chloroform nach, bis dünnschichtchromatographisch kein Produkt mehr nachweisbar ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

#### 5.3.2 Einführung der Benzylschutzgruppe

Zu einer Suspension des entsprechenden Dihydroxybenzols (1 Äqu.) und KOH (1 Äqu.) in wasserfreiem Methanol tropft man unter kräftigem Rühren Benzylchlorid (1 Äqu.). Die Mischung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Entfernung des dibenzylierten Nebenproduktes fügt man nach beendeter Reaktion 10%ige KOH-Lösung hinzu und extrahiert zweimal mit Diethylether. Das in der organischen Phase befindliche dibenzylierte Nebenprodukt wird verworfen, die wässrige Phase mit 10%iger HCl angesäuert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung werden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und portionsweise über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte

filtriert. Anschließend wird das Kieselgel so lange mit Chloroform gespült, bis im Eluat dünnschichtchromatographisch kein Produkt mehr nachweisbar ist. Die Chloroformphasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Hochvakuumdestillation oder Umkristallisation gereinigt.

### 5.3.3 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

In einem Druckgefäß wird die benzylgeschützte Verbindung in Essigsäureethylester oder THF gelöst und unter Argonatmosphäre eine katalytische Menge des Hydrierkatalysators (Pd/C, 10% Pd; 10 mg je mmol) hinzugefügt. Das Gefäß wird dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend 12 h (DC-Kontrolle) unter einer Wasserstoffatmosphäre (2.8 bar) bei 40 °C geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator aus heißer Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

### 5.3.4 Bromierung substiuierter Phenole

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung des Phenols (1 Äqu.) in Methylenchlorid/Eisessig (2:1, V/V) gibt man innerhalb von sieben Minuten Brom (1 Äqu.) gelöst in Eisessig, rührt anschließend weitere sieben Minuten bei dieser Temperatur und beendet die Reaktion durch Verdünnung auf das doppelte Volumen mit Wasser. Die Reaktionsmischung wird dann zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 10%iger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

### 5.3.5 Iodierung substiuierter Phenole

Eine Suspension des Phenolderivates (1 Äqu.), NaI (1 Äqu.) und NaOH (1 Äqu.) in Methanol wird auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 4%-ige NaOCl-Lösung versetzt. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur und versetzt das Reaktionsgemisch anschließend mit 10%iger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Nach Neutralisation der Lösung mit 5%iger HCl wird die Reaktionsmischung zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

### 5.3.6 Dihydroxylierung von Alkenen nach VANRHEENEN

Zu einer Lösung des Alkens (1 Äqu.) in Aceton gibt man *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (1.2 Äqu., 50%ige Lösung in Wasser) sowie 2 ml einer 4 mM Lösung von Osmiumtetroxid in *tert*-Butanol. Die Mischung wird 48 h (DC-Kontrolle) bei RT gerührt. Anschließend setzt man ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung zu und rührt eine weitere halbe Stunde. Nach Filtration über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und zweimal mit 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation.

### 5.3.7 WILLIAMSON-Ethersynthese

Eine Suspension aus dem Phenolderivat (1 Äqu.), dem Bromid oder Tosylat (1.05 Äqu. je phenolischer OH-Gruppe), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 Äqu. je phenolischer OH-Gruppe) und einer Spatelpitze Tetrabutylammoniumiodid in trockenem DMF oder CH<sub>3</sub>CN wird unter einer Argonatmosphäre 6 h (DC-Kontrolle) bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal sorgfältig mit ges. LiCl-Lösung (nur bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel) und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

### 5.3.8 Einführung der Isopropylidenschutzgruppe

Eine Suspension des entsprechenden Diols und einer katalytischen Menge Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat in 2,2-Dimethoxypropan wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff in Diethylether gelöst. Nach Waschen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie.

### 5.3.9 Saure Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe

Zu einer Lösung des Acetonids in Methanol gibt man 5 ml 10%ige HCl und erhitzt 6 h unter Rückfluss. Sobald dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, wird nach unterschiedlichen Methoden aufgearbeitet:

*Methode A:*

Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

*Methode B:*

Nach Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer versetzt man mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, filtriert die erhaltene Suspension und wäscht das im Filterkuchen befindliche Produkt sorgfältig mit viel Wasser.

Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation oder chromatographisch.

**5.3.10 Alkylierung von  $\beta$ -Dicarbonsäureestern**

Zu einer frisch hergestellten Alkoholatlösung, aus Natrium (1 Äqu.) und der zehnfachen Menge trockenem Methanol, tropft man unter Argonatmosphäre den  $\beta$ -Dicarbonsäureester (1 Äqu.) und anschließend das entsprechende Halogenalkan bzw. Halogenalkan (1.05 Äquivalente) so zu, dass die Lösung gelinde siedet. Anschließend wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Dann destilliert man die Hauptmenge des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ab und fügt der Reaktionsmischung solange Eiswasser zu, bis der gebildete Feststoff gerade in Lösung geht. Nach dreimaliger Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Hochvakuumdestillation.

Zur Alkylierung eines bereits monoalkylierten  $\beta$ -Dicarbonsäureesters, legt man die monoalkylierte Verbindung mit dem Halogenalkan bzw. Halogenalkan vor, tropft die frisch bereitete Alkoholatlösung langsam zu und verfährt weiter wie oben beschrieben.

**5.3.11 Decarbalkoxylierung substituierter  $\beta$ -Dicarbonsäureester**

Eine Mischung aus dem substituierten  $\beta$ -Dicarbonsäureester (1 Äqu.),  $\text{LiCl}$  (2 Äqu.) und Wasser (1 Äqu.) in DMSO wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab und verdünnt die Mischung durch Zugabe von Wasser auf das doppelte Volumen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden dreimal sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Das Rohprodukt wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

### 5.3.12 Reduktion aliphatischer Carbonsäureester

Der zu reduzierende Carbonsäureester wird in Diethylether gelöst und zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (3 Äqu.) in trockenem Diethylether so zugetropft, dass die Mischung gelinde siedet. Man erhitzt 6 h unter Rückfluss und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert und der gebildet Feststoff mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lösung gebracht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase klar bleibt. Nach dem Waschen mit Wasser und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation oder Hochvakuumdestillation.

### 5.3.13 Radikaladdition perfluorierter Iodalkane an Alkene und anschließende Reduktion

Eine Lösung des Alkens (1 Äqu.) in Hexan wird 30 Minuten im Ultraschallbad entgast. Anschließend gibt man im Argongegenstrom das entsprechende Pefluoriodalkan (1 Äqu. je Doppelbindung) hinzu und entgast weitere 10 Minuten. Die so bereitete Lösung wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, das Reaktionsgefäß evakuiert, mit Argon belüftet und im Ultraschallbad auf Raumtemperatur erwärmt. Man wiederholt die letztgenannten Schritte dreimal, gibt dann Tetrakis(triphenylphosphan)palladium[0] (4 mol-% je Doppelbindung) zu und rührt die erhaltene Suspension drei Tage unter Luftausschluss bei RT. Anschließend filtriert man durch eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte und wäscht mit viel Diethylether nach. Das Rohprodukt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung im nachfolgenden Reduktionsschritt verwendet. Dazu löst man das Additionsprodukt in Diethylether und tropft diese Lösung zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (1 Äqu. bzw. 3 Äqu. zur Reduktion von Estern) in trockenem Diethylether so zu, dass die Mischung gelinde siedet. Man erhitzt 6 h unter Rückfluss und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert und der gebildet Feststoff mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lösung gebracht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase klar bleibt. Nach dem Waschen mit Wasser und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation oder Hochvakuumdestillation.

### 5.3.14 Bromierung aliphatischer Alkohole

Der entsprechende Alkohol wird in 48%iger HBr suspendiert und mit einer Spatelspitze  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  und wenigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  24 h bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf Raumtemperatur ab, und gibt Wasser hinzu. Anschließend wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

### 5.3.15 Tosylierung aliphatischer Alkohole

Zu einer auf 0 °C abgekühlte Lösung des entsprechenden aliphatischen Alkohols (1 Äqu.) in trockenem Pyridin gibt man unter Feuchtigkeitsausschluss 4-Methylsulfonylchlorid (2 Äqu.) in kleinen Portionen zu und lässt 2 h bei dieser Temperatur rühren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf die fünffache Menge Eis gegossen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit halbkonzentrierter HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

### 5.3.16 O-Alkylierung von 2-Hydroxypropansäureestern

Eine Mischung von 2-Hydroxypropansäureester (1 Äqu.), Iodalken (2.2 Äqu.) und Silber(I)-oxid (1.7 Äqu.) werden unter Lichtausschluss 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend filtriert man die Reaktionsmischung über eine mit Celite gefüllte Glasfritte und wäscht mit viel Diethylether nach. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

### 5.3.17 Hydrosylierung

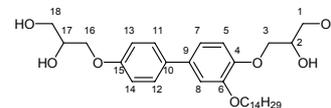
Zu einer Lösung des Alkens (1 Äqu.) und Carbosilans (2 Äqu. je Doppelbindung) in trockenem Toluol gibt man unter Argonatmosphäre zwei Tropfen Hydrosylierungskatalysator (Karstedt's Katalysator) und rührt drei Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und reinigt das Rohprodukt durch fließkraftvermittelte präparative Chromatographie.

## 5.4 Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen

### 5.4.1 Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten A/n

#### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/14**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 280 mg (0.45 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl **45.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 220 mg (89 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub> M = 546.74 g/mol

Cr 92 Col<sub>h</sub> 131 Iso

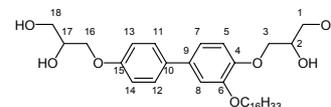
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (bs, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.2 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.5 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.3 (C-8), 72.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.5, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-3), 69.6 (C-16), 64.6, 64.4 (C-1,18), 32.2, 30.0 (2C), 30.0, 30.0 (2C), 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 26.5, 23.0 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 70.30%, H 9.22 %; gef.: C 69.95 %, H 9.49 %.

#### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/16**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl **45.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 65 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub> M = 574.79 g/mol

Cr 65 Col<sub>h</sub> 132 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.89 (bs, 1H,

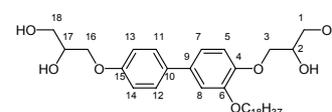
OH), 6.76 (bs, 1H, OH), 6.49 (bs, 1H, OH), 6.38 (bs, 1H, OH), 4.61-4.43 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.32-4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.80 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.26-1.25 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.7 (OCH<sub>2</sub>), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 34.0, 32.3, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.1, 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 71.05 %, H 9.47 %; gef.: C 71.53 %, H 9.75 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/18**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl **45.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>7</sub> M = 602.84 g/mol

Cr 78 Col<sub>r</sub>/c2mm 123 Col<sub>h</sub> 126 Iso

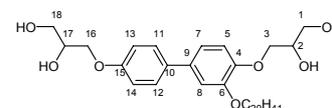
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.30-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.28-1.25 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.6 (OCH<sub>2</sub>), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.7 (C-16), 64.7 (C-1), 64.5 (C-18), 32.3, 30.2 (4C), 30.2 (2C), 30.2, 30.1, 30.1 (2C), 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 71.72 %, H 9.70 %; gef.: C 71.80 %, H 9.89 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/20**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl **45.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 110 mg (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{38}H_{62}O_7$   $M = 630.89$  g/mol

Cr 77 Col<sub>r</sub>/c2mm 125 Iso

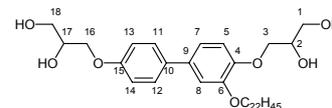
$^1H$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.68$  (d,  $^3J(H,H) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t,  $^3J(H,H) = 6.6$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (quint,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.29-1.25 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>,  $J$ /Hz, 100 MHz):  $\delta = 159.1$  (C-15), 150.3 (C-4), 149.3 (C-6), 134.9 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.8 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.6 (C-8), 72.7 (OCH<sub>2</sub>), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7 (C-1), 64.5 (C-18), 32.3, 30.2 (4C), 30.2 (2C), 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1 (2C), 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 72.34 %, H 9.91 %; gef.: C 72.35 %, H 9.84 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/22**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 150 mg (0.20 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl **45.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{40}H_{66}O_7$   $M = 658.95$  g/mol

Cr 93 Col<sub>r</sub>/c2mm 117 Lam<sub>Sm</sub> 123 Iso

$^1H$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.67$  (d,  $^3J(H,H) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t,  $^3J(H,H) = 6.5$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (quint,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.7$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

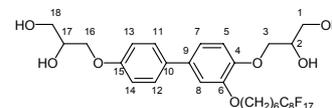
$^{13}C$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>,  $J$ /Hz, 100 MHz):  $\delta = 159.1$  (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-3), 69.7 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 32.1, 30.0 (6C), 30.0 (4C), 30.0, 30.0, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.6, 26.5, 23.0 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 72.91 %, H 10.10 %; gef.: C 72.80 %, H 10.03 %.

### 5.4.2 Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten Bn/m

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 300 mg (0.32 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-biphenyl **45.6**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 170 mg (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 852.57 g/mol

Cr 120 (Col<sub>r</sub>/c2mm 100 Col<sub>ob</sub> 117) Lam<sub>Sm</sub> 159 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.32-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.16-2.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.78 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.33-1.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

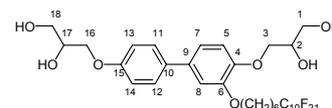
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.46 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.20 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.58 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.4 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-3), 71.0 (C-2,17), 69.3 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.8 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 21.5, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 29.6, 29.0, 26.1, 20.4 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 45.08 %, H 3.90 %; gef.: C 44.86 %, H 4.20 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 600 mg (0.58 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)biphenyl **45.7**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 390 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>F<sub>21</sub>O<sub>7</sub> M = 952.59 g/mol

Cr 135 Lam<sub>Sm</sub> 165 Lam<sub>N</sub> 166 Lam<sub>Iso</sub> 195 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1, 1H, OH), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1, 1H, OH), 6.50 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 6.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 1H, OH), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.31-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17-2.04 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.78 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.33-1.27 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

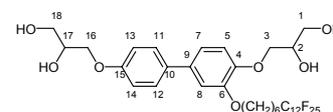
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.44 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.78 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.02 (s, 10F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.55 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.42 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.8 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.4 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 29.6, 29.0, 26.1, 20.5 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 42.87 %, H 3.49 %; gef.: C 42.79 %, H 3.62 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/12**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 240 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)biphenyl **45.8**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 160 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>F<sub>25</sub>O<sub>7</sub> M = 1052.60 g/mol

Cr 143 (M 141) Lam<sub>Sm</sub> 165 Lam<sub>N</sub> 169 Lam<sub>Iso</sub> 234 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz, 50 °C): δ = 7.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.7, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.54 (s, 1H, OH), 6.39 (s, 1H, OH), 6.18 (s, 1H, OH), 6.06 (s, 1H, OH), 4.59-4.42 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>, überlagert von Pyridin), 4.28-4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21-2.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.43 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.20 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -121.97 (s, 14F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.55 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

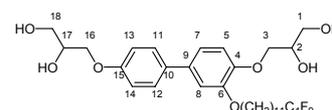
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz, 60 °C): δ = 159.3 (C-15), 150.4 (C-4), 149.5 (C-6), 135.8 (C-10), 134.1 (C-9), 128.2 (C-11,12), 120.0 (C-7), 116.2 (C-5), 115.7 (C-13,14),

114.1 (C-8), 72.8 (OCH<sub>2</sub>), 71.6 (C-3), 71.2 (C-2,17), 69.8 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 31.1, 29.7, 29.0, 26.1, 20.5 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 41.08 %, H 3.16 %; gef.: C 40.99 %, H 3.48 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)-biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.19 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)biphenyl **45.9**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 100 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 722.68 g/mol

Cr 113 Col<sub>r</sub>/c2mm 131 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.87 (bs, 1H, OH), 6.73 (bs, 1H, OH), 6.47 (bs, 1H, OH), 6.36 (bs, 1H, OH), 4.62-4.50 (m, 5H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.47-4.44 (m, 1H, OCH), 4.31-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.13-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.80 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.28-1.21 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

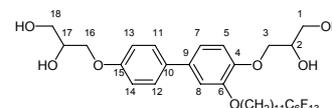
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -83.01 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.89(-116.02) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -126.14 (d, <sup>3</sup>J(F,F) = 7.9, 2F, CF<sub>2</sub>), 127.83 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 11.9, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz) δ = 159.1 (C-15), 150.4 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.7 (OCH<sub>2</sub>), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 31.0 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.1, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.4, 26.6, 20.6 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 54.85 %, H 6.00 %; gef.: C 54.76 %, H 6.31 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 370 mg (0.41 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl

**45.10**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 240 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 822.69 g/mol

Cr 111 (Col<sub>r</sub>/c2mm 98 Col<sub>ob</sub> 107) Col<sub>r</sub>/p2mm 147 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.0, 1H, OH), 6.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 1H, OH), 6.49 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.7, 1H, OH), 6.38 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 1H, OH), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.31-4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17-2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.29-1.22 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

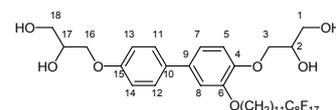
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.47 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.6, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.12-(-114.29) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.17 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.67 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.40 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.3 (C-8), 72.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.5 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.9 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.1, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.2, 26.5, 20.5 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 51.10 %, H 5.27 %; gef.: C 50.97 %, H 5.22 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 430 mg (0.43 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)biphenyl **45.11**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 286 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 922.71 g/mol

Cr 120 Lam<sub>Sm</sub> 157 Lam<sub>N</sub> 158 Lam<sub>Iso</sub> 179 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.43 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.30-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19-2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.29-1.22 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta = -81.45$  (t,  $^3J(\text{F},\text{F}) = 9.2$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.16-(-114.24) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.58 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.40 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

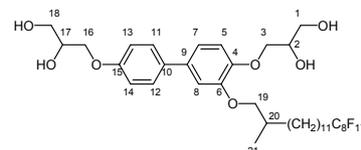
**<sup>13</sup>C-NMR** (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 100 MHz):  $\delta = 159.1$  (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.4 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.5 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.9 (t,  $^2J(\text{C},\text{F}) = 22.1$ , CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.2, 26.5, 20.5 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 48.16 %, H 4.70 %; gef.: C 48.00 %, H 4.57 %.

### 5.4.3 Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten C<sub>n</sub>/m

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **C1/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 200 mg (0.19 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl **45.12**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 175 mg (95 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 964.79 g/mol

Cr 60 Col<sub>r</sub>/c2mm 89 Lam<sub>Sm</sub> 149 Lam<sub>N</sub> 155 Lam<sub>Iso</sub> 169 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.47$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.0$ , 1H, Ar-H), 7.08 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 7.02-6.98 (m, 3H, Ar-H), 4.10-3.83 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.19-2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.99-1.91 (sext,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$ , 1H, CH), 1.62-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.41-1.31 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.06 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

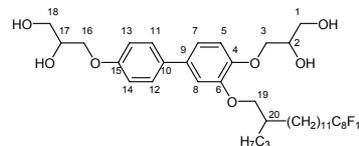
**<sup>19</sup>F-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 470 MHz):  $\delta = -82.76$  (t,  $^3J(\text{F},\text{F}) = 10.1$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -115.73-(-115.79) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.16 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.33 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.16 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.91 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -127.70 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 125 MHz):  $\delta = 159.4$  (C-15), 150.9 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 135.0 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.2 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 111.4 (C-8), 75.7 (C-19), 72.2 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 34.5 (C-20), 31.0, 30.7, 30.7, 30.6, 30.5, 30.3, 30.1, 28.0 (CH<sub>2</sub>), 17.5 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 49.80 %, H 5.12 %; gef.: C 49.70 %, H 5.11 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **C3/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl **45.13**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 170 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>53</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 992.84 g/mol

Cr 54 Col<sub>r</sub>/c2mm 85 Lam<sub>sm</sub> 150 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.09-3.95 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.77-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.19-2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46-1.30 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 470 MHz): δ = -82.76 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.72-(-115.79) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.16 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.33 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.16 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -127.70 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

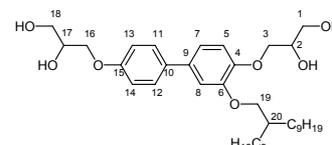
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 151.0 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 135.0 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.2 (C-7), 116.4 (C-5), 115.8 (C-13,14), 113.8 (C-8), 73.3 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8, 71.9 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 34.9 (C-20), 32.4, 31.7, 31.0, 30.7, 30.6, 30.6, 30.5, 30.3, 30.1, 27.8, 27.9, 21.2, 21.1 (CH<sub>2</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 50.81 %, H 5.38 %; gef.: C 51.05 %, H 5.13 %.

#### 5.4.4 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen D/n

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D/9**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 300 mg (0.42 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.14**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:2, V/V)

Ausbeute: 100 mg (38 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>62</sub>O<sub>7</sub> M = 630.89 g/mol

Cr 69 Lam<sub>Sm</sub> 101 Iso

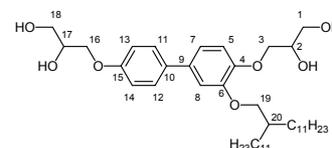
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.7, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.12 (bs, 1H, OH), 2.63 (bs, 1H, OH), 2.41 (bs, 1H, OH), 2.05 (bs, 1H, OH), 1.85-1.79 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.21 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 30.9, 30.1, 29.7, 29.7, 29.4, 26.9, 22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 72.34 %, H 9.91 %; gef.: C 72.29 %, H 9.70 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol D/11

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 160 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.15**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol/Hexan (5:2, V/V)

Ausbeute: 60 mg (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 687.00 g/mol

Cr 81 Col<sub>r</sub>/p2mm 107 Iso

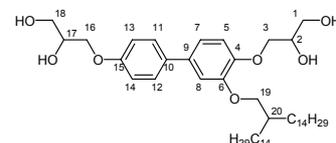
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.19-4.03 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.7, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.11 (bs, 1H, OH), 2.63 (bs, 1H, OH), 2.41 (bs, 1H, OH), 2.05 (bs, 1H, OH), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 30.9, 30.1, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 26.9, 22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 73.43 %, H 10.27 %; gef.: C 73.19 %, H 10.49 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D/14**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 280 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl **45.16**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub> M = 771.16 g/mol

Cr 62 Lam<sub>Sm</sub> 100 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.19-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.81 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.23 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

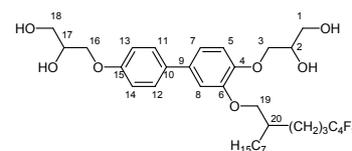
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz) δ = 157.6 (C-15), 149.8 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.2 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.0 (C-7), 115.7 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.9 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 70.0 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 31.0, 30.1, 29.7 (4C), 29.7 (2C), 29.4, 26.9, 22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 74.76 %, H 10.72 %; gef.: C 74.40 %, H 11.09 %.

### 5.4.5 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm *En/m*

#### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl **45.17**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:3, V/V)

Ausbeute: 90 mg (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 736.70 g/mol

Cr 73 Col<sub>r</sub>/c2mm 126 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH), 4.04-3.95 (m, 6H, OCH), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.24-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.89-1.83 (m, 1H, CH), 1.74-1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.38 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.29 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

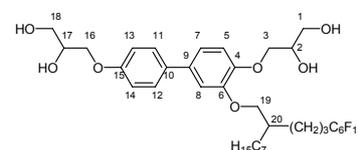
<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.98 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.72-(-115.87) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.81 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -127.50-(-127.61) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 134.9 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.4 (C-1), 64.2 (C-18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 30.9, 30.8, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 55.43 %, H 6.16 %; gef.: C 55.27 %, H 6.46 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 190 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl **45.18**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Flihkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 160 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 836.72 g/mol

Cr 64 Col<sub>r</sub>/p2mm 134 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.15-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 1H, CH), 1.72-1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.51-1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.26 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

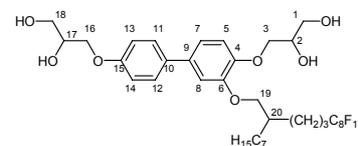
**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 470 MHz):  $\delta$  = -81.18 (t, <sup>3</sup>*J*(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.63-(-114.70) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.33 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.29 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.98 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.53-(-126.58) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 125 MHz):  $\delta$  = 159.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.0 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.7 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.0 (C-20), 31.8, 31.1, 31.1, 29.8, 29.2, 26.8, 22.6, 17.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber.: C 51.68 %, H 5.42 %; gef.: C 51.26 %, H 5.47 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



**Ansatz:** 180 mg (0.18 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **45.19**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

**Reinigung:** Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

**Ausbeute:** 150 mg (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:** C<sub>38</sub>H<sub>45</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 936.73 g/mol

Cr 61 Col<sub>7</sub>/p2mm 144 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.84-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.14-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.8, 1H, CH), 1.72-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.25 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

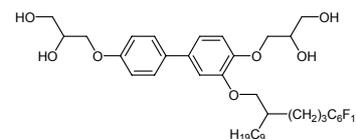
**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 470 MHz):  $\delta$  = -81.14 (t, <sup>3</sup>*J*(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.61-(-114.67) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.10 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.32 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.92 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 125 MHz):  $\delta$  = 157.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.8 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.0 (C-20), 31.8, 31.1 (t, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 22.3, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 31.1, 29.8, 29.2, 26.8, 22.6, 17.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**EA:** ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 48.63 %, H 4.90 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E9/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 270 mg (0.29 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.20**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:3, V/V)

Ausbeute: 106 mg (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 864.77 g/mol

Cr 66 Col/*p*2mm 131 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.25-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87-1.84 (m, 1H, CH), 1.75-1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.27 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

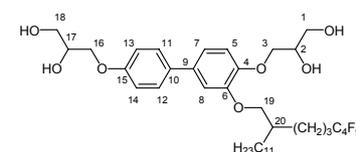
<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 188 MHz): δ = -82.98 (t, <sup>3</sup>*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.53 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.24 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.80 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 127.64 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.4 (C-1), 64.2 (C-18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 32.1, 32.0, 31.0, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 52.78 %, H 5.71 %; gef.: C 52.44 %, H 5.48 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylnonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 210 mg (0.24 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylnonyloxy)biphenyl **45.21**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 130 mg (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>53</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 792.81 g/mol

Cr 51 Lam<sub>Sm</sub> 111 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.24-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87-1.85 (m, 1H, CH), 1.74-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.32-1.27 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

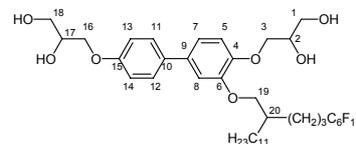
<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -83.22 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.79-(-115.87) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.80 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -127.49-(-127.60) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.1 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 31.9, 30.9, 30.7, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 57.57 %, H 6.74 %; gef.: C 57.74 %, H 6.88 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl **45.22**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 110 mg (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 892.82 g/mol

Cr 61 Col<sub>r</sub>/p2mm 124 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.24-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87-1.84 (m, 1H, CH), 1.75-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.32-1.26 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

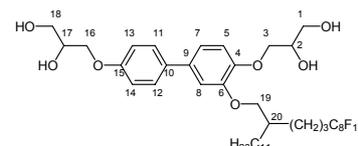
<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.97 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.44-(-115.62) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.24 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.80 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 127.65-(-127.61) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $J/\text{Hz}$ , 100 MHz):  $\delta = 159.6$  (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.1 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 32.1, 32.0, 30.9, 30.7, 30.7, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber.: C 53.81 %, H 5.98 %; gef.: C 53.56 %, H 5.99 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



**Ansatz:** 270 mg (0.25 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.23**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

**Reinigung:** Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether (2:5, V/V)

**Ausbeute:** 117 mg (47 % d. Th.), farbloser Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{F}_{17}\text{O}_7$   $M = 992.84$  g/mol

Cr 57 Col<sub>7</sub>/p2mm 132 Iso

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.48$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 7.09 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 7.02 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ , 1H, Ar-H), 6.99 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH), 4.04-3.95 (m, 6H, OCH), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.25-2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88-1.85 (m, 1H, CH), 1.75-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -82.92$  (t,  $^3J(\text{F,F}) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -115.49 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.17 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -124.06 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -124.76 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 127.58 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

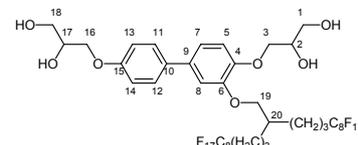
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $J/\text{Hz}$ , 125 MHz):  $\delta = 159.5$  (C-15), 150.7 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.8 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.5 (C-16), 64.5 (C-1), 64.2 (C-18), 39.3 (C-20), 33.0, 32.3, 32.2, 32.0, 31.8, 31.0, 30.4, 27.9, 23.7, 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber.: C 50.81 %, H 5.38 %; gef.: C 50.35 %, H 5.46 %.

### 5.4.6 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen Fn/m

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F3/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.07 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]biphenyl **45.24**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 70 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 1298.68 g/mol

Cr 74 Lam<sub>Sm</sub> 130 Cub/*Pn*3*m* 146 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.21-4.01 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.2, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3, 1H, OH), 2.55 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.0, 1H, OH), 2.37 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2, 1H, OH), 2.14-2.01 (m, 5H, OH, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.97-1.89 (m, 1H, CH), 1.73-1.59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

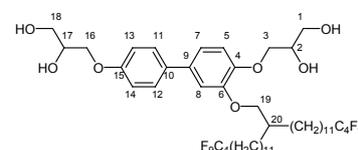
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.55 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.26 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.08 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.48 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.7 (C-10), 133.7 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.4 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.6 (C-8), 72.2 (C-19), 71.9 (C-3), 71.5, 71.4 (C-2,17), 71.0 (C-16), 64.5, 64.3 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.0 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.9, 18.0 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 38.84 %, H 2.79 %; gef.: C 38.47 %, H 2.66 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,-14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 270 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-

[14,14,15,15,16,16,17,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl **45.25**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 153 mg (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>F<sub>18</sub>O<sub>7</sub> M = 1123.04 g/mol

Cr 60 Lam<sub>Sm</sub> 129 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.65 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 10.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.99 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.86 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.34-(126.46) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

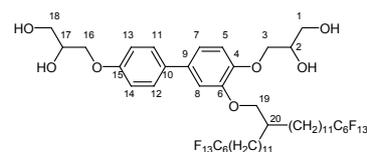
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 128.0 (C-11,12), 119.0 (C-7), 115.5 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.6 (C-8), 72.9 (C-19), 71.7, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.1 (C-20), 31.3, 30.7 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.4, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.0, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 26.8, 20.0 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 53.47 %, H 6.10 %; gef.: C 53.37 %, H 6.17 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen

Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 310 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **45.26**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 191 mg (86 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>68</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1323.07 g/mol

Cr 57 Lam<sub>Sm</sub> 119 Lam<sub>N</sub> 125 Col<sub>r</sub>/c2mm 131 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>),

2.09-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

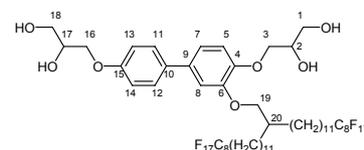
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.39 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 10.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.68-(-114.85) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.31 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.27 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.94 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.46 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.7 (C-8), 72.9 (C-19), 71.8, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.5, 31.0 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.5, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.9, 20.0 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 49.02 %, H 5.18 %; gef.: C 48.71 %, H 5.50 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyl)henicosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 280 mg (0.17 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyl)henicosyloxy]biphenyl **45.27**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 50 mg (19 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 1523.10 g/mol

Cr 75 Lam<sub>Sm</sub> 102 Lam<sub>N</sub> 106 Col<sub>r</sub>/c2mm 132 Cub/*Ia3d* 154 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.85-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.57 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.38 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3, 1H, OH), 2.09-1.95 (m, 5H, OH, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

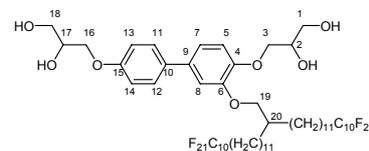
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.35 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.74 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.20 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.07 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.85 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.42 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.7 (C-8), 72.9 (C-19), 71.8, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.5, 31.0 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.4, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.9, 20.2 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 45.74 %, H 4.50 %; gef.: C 45.48 %, H 4.65 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,-23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,-21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 220 mg (0.12 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl **45.28**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 150 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>F<sub>42</sub>O<sub>7</sub> M = 1723.13 g/mol

Cr 108 Lam<sub>Sm</sub> 132 Lam<sub>N</sub> 133 Col<sub>r</sub>/c2mm 145 Cub/ Ia3d 178 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 3H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.84-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.11-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.85-1.78 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.23 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.14 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.73 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.09 (s, 14F, CF<sub>2</sub>), -122.23 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.46 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

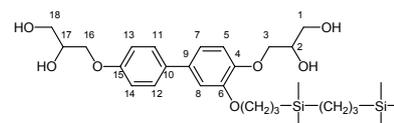
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 149.3 (C-4), 147.3 (C-6), 134.9 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.5 (C-5), 114.3 (C-13,14), 113.4 (C-8), 72.7 (C-19), 72.5 (C-3), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 38.8 (C-20), 32.0, 31.1, 30.5, 30.1, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 27.4, 20.2 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 43.22 %, H 3.98 %; gef.: C 43.14 %, H 3.99 %.

#### 5.4.7 Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten Gn/m und GSi/F

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disilanonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 400 mg (0.62 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disilanonyloxy)biphenyl **49.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 250 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> M = 564.86 g/mol

Cr 70 Col<sub>h</sub> 117 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.78 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37-1.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.61-0.52 (m, 6H, SiCH<sub>2</sub>), -0.01 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.04 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

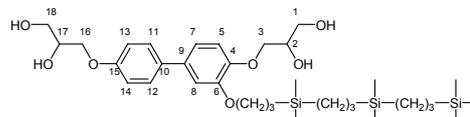
<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.31, 0.59.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 112.0 (C-8), 73.2 (OCH<sub>2</sub>), 71.8, 70.3 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 23.8, 21.3, 19.7, 18.4, 11.3, (CH<sub>2</sub>), -1.4 (3C, CH<sub>3</sub>), -3.3 (2C, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 61.66 %, H 8.57 %; gef.: C 61.40 %, H 8.80 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12-trisilatridecyloxy)-biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 420 mg (0.56 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12-trisilatridecyloxy)biphenyl **49.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 180 mg (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> M = 665.09 g/mol

Cr 65 Lam<sub>Sm</sub> 125 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200 MHz): δ = 7.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 3H, Ar-H), 4.20-4.03 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.42 (bs, 4H, OH), 1.86-1.78 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37-1.27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.60-0.51 (m, 10H, SiCH<sub>2</sub>), -0.01 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07-(-0.08) (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

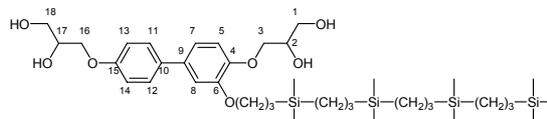
<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.98, 0.57.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 112.0 (C-8), 73.1 (OCH<sub>2</sub>), 71.8, 70.3 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 23.8, 21.4, 20.1, 20.0, 19.9, 18.4, 18.4, 11.3, (CH<sub>2</sub>), -1.4 (3C, CH<sub>3</sub>), -3.1 (2C, CH<sub>3</sub>), -3.3 (2C, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 61.40 %, H 9.09 %; gef.: C 61.13 %, H 9.43 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl-4,8,12,16-tetrasilapentacosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 240 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl-4,8,12,16-tetrasilapentacosyloxy)biphenyl **49.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 180 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>39</sub>H<sub>72</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>4</sub> M = 765.33 g/mol

Cr 69 Lam<sub>Sm</sub> 131 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 4.20-4.03 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.26 (bs, 1H, OH), 2.66 (bs, 1H, OH), 2.47-2.44 (m, 1H, OH), 2.09 (bs, 1H, OH), 1.85-1.78 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35-1.27 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.60-0.56 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 0.55-0.50 (m, 10H, SiCH<sub>2</sub>), -0.01 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07-(-0.08) (m, 12H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

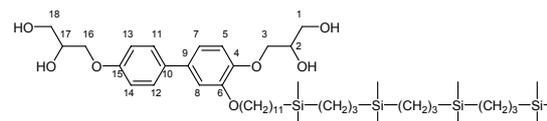
<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.98 (2Si), 0.57.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.8 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.9 (C-8), 73.1 (OCH<sub>2</sub>), 71.7, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 63.8, 63.6 (C-1,18), 30.9, 23.7, 21.3, 20.1, 20.1, 20.1, 20.0, 19.8, 18.4, 18.4, 18.3, 11.2, (CH<sub>2</sub>), -1.5 (3C, CH<sub>3</sub>), -3.1 (2C, CH<sub>3</sub>), -3.2 (2C, CH<sub>3</sub>), -3.3 (2C, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 61.20 %, H 9.48 %; gef.: C 61.66 %, H 9.77 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G11/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 230 mg (0.24 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-biphenyl **49.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol  
 Ausbeute: 165 mg (78 % d. Th.), farbloser Feststoff  
 Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>88</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>4</sub> M = 877.54 g/mol  
 Cr 74 Lam<sub>Sm</sub> 144 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 4.21-4.01 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.62 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.49 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 1H, OH), 2.04 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 1H, OH), 1.83 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.54-0.51 (m, 12H, SiCH<sub>2</sub>), 0.46-0.43 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.08 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

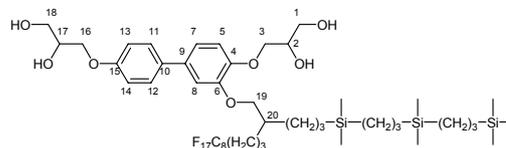
<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz) δ = 1.59, 0.98 (2Si), 0.57.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.1 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 73.3, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 69.0 (OCH<sub>2</sub>), 63.9, 63.6 (C-1,18), 33.7, 30.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 26.0, 23.9, 21.3, 20.1, 20.0, 20.0, 18.4, 15.4 (CH<sub>2</sub>) -1.5 (3C, CH<sub>3</sub>), -3.1 (2C, CH<sub>3</sub>), -3.2 (2C, CH<sub>3</sub>), -3.3 (2C, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 64.33 %, H 10.11 %; gef.: C 64.61 %, H 9.88 %.

4-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **GSi/F**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 60 mg (0.05 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl **52**  
 50 ml Methanol  
 5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 33 mg (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>69</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> M = 1153.28 g/mol  
 Cr 66 (Lam<sub>Sm</sub> 65) Col<sub>h</sub> 135 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.03 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 4.21-4.18 (m, 1H, OCH), 4.14-4.02 (m, 5H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.96 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.90-3.74 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 3.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.60 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3, 1H, OH), 2.14-2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 2.01 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 1H, OH), 1.89 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) =

5.8, 1H, CH), 1.71-1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.51-1.27 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.55-0.47 (m, 10H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07-(-0.08) (m, 12H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz) δ = 1.63, 0.98, 0.57.

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.14 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.60-(-114.67) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.10 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.32 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.91 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

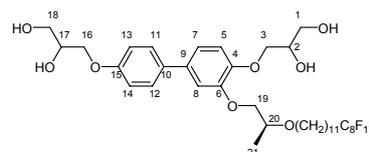
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz) δ = 157.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.0 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.8 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 37.8 (C-20), 35.2, 31.1, 21.3 (2C), 21.3, 20.0, 19.9 (3C), 18.3, 18.3, 15.6 (CH<sub>2</sub>), -1.6, -3.2, -3.3 (SiCH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 48.95 %, H 6.03 %, gef.: C 48.92 %, H 6.48 %.

#### 5.4.8 Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten (S)-Lact\*, rac-Lact, Chol-1\*, Chol-2\* und Menth\*

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluoronadecyloxy)propoxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol (S)-Lact\*

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 350 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluoronadecyloxy)propoxy]biphenyl **45.29**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 230 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>F<sub>17</sub>O<sub>8</sub> M = 980.79 g/mol

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (0.42 g in 100 ml THF) = -4.7°

Cr 115 (M 78) Lam<sub>Sm</sub> 130 Lam<sub>N</sub> 139 Lam<sub>Iso</sub> 169 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.65 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.34-4.26 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.15-4.11 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 3.71-3.57 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19-2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.64 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.44-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.23 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

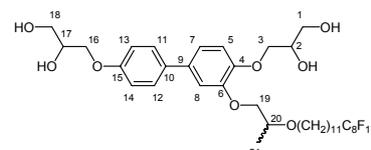
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.45 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.16 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.58 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 100 MHz):  $\delta$  = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.6 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.7 (C-8), 74.4 (C-19), 73.6 (C-20), 72.3 (C-3), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-16) 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 69,4 (C-, 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.9 (t, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 21.5, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.7, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.5, 29.2, 26.6 (CH<sub>2</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.61 %, H 5.31 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **rac-Lact**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl **45.30**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 90 mg (40 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>F<sub>17</sub>O<sub>8</sub> M = 980.79 g/mol

Cr 53 Col<sub>r</sub>/c2mm 79 M 88 Lam<sub>Sm</sub> 130 Lam<sub>N</sub> 138 Lam<sub>Iso</sub> 166 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.65 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.34-4.26 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.15-4.11 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (q, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 3.71-3.57 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19-2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.64 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.44-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.23 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

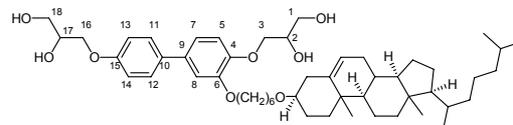
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.45 (t, <sup>3</sup>*J*(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.16 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.58 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 100 MHz):  $\delta$  = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.6 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.7 (C-8), 74.4 (C-19), 73.6 (C-20), 72.3 (C-3), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-16) 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 69,4 (C-, 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.9 (t, <sup>2</sup>*J*(C,F) = 21.5, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.7, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.5, 29.2, 26.6 (CH<sub>2</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.65 %, H 5.36 %

3-{3-[6-(Cholesteryloxy)hexyloxy]-4'-(2,3-dihydroxypropoxy)biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Chol-1\***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 300 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[6-(cholesteryloxy)hexyloxy]biphenyl **45.31**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 180 mg (66 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>78</sub>O<sub>8</sub> M = 819.16 g/mol

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> (0.29 g in 100 ml THF) = -8.6°

Cr (SmA 141) 152 Iso

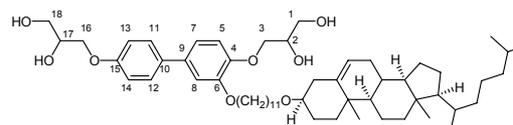
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 5.45-5.44 (m, 1H, CH=C), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.30-4.23 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.51-3.47 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.28-3.20 (m, 1H, CH), 2.58-2.53 (m, 1H, CH), 2.40-2.33 (m, 1H, CH), 2.02-1.93 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.84-1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.39 (m, 16H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.27-0.93 (m, 17H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz)  $\delta$  = 159.1 (C-15), 149.2 (C-6), 141.4 (C-4), 134.9 (C=CH), 134.9 (C-9), 134.0 (C-10), 128.2 (C-11,12), 121.7 (C=CH), 119.7 (C-7), 115.8 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.6 (C-8), 79.3 (CH<sub>2</sub>OCH), 72.7 (CH<sub>2</sub>OCH), 71.6 (C-2,17), 71.2, 69.7 (C-3,16), 68.1 (PhOCH<sub>2</sub>), 64.7, 64.5 (C-1,18), 57.1 (CH), 56.7 (CH), 50.7 (CH), 42.8 (CCH<sub>3</sub>), 40.3, 40.0, 40.0, 37.8, 37.4, 36.7, 36.2, 32.5, 32.4, 30.9, 30.0, 29.3, 28.7, 28.4, 26.6, 26.5, 24.8, 24.4, 23.1, 22.9, 21.6, 19.8, 19.2, 12.3, 7.6 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 74.78 %, H 9.60 %; gef.: C 74.33 %, H 9.99 %.

3-{3-[11-(Cholesteryloxy)undecyloxy]-4'-(2,3-dihydroxypropoxy)biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Chol-2\***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 260 mg (0.29 mmol) 4,4'-Bis-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[11-(cholesteryloxy)undecyloxy]biphenyl **45.32**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 128 mg (54 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>88</sub>O<sub>8</sub> M = 889.29 g/mol  
 $[\alpha]_D^{20}$  (0.35 g in 100 ml THF) = -11.2°  
 Cr 120 M 136 SmA 140 Iso

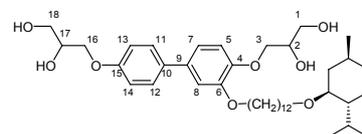
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 5.32 (bs, 1H, CH=C), 4.21-4.01 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.42 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.13-3.07 (m, 1H, OCH), 2.35-2.32 (m, 1H, CH), 2.20-2.16 (m, 1H, CH), 2.00-1.81 (m, 8H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.56-1.41 (m, 12H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.27 (m, 18H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.15-1.02 (m, 8H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.8 (C-15), 149.8 (C-6), 147.6 (C-4), 141.2 (C=CH), 135.5 (C-9), 134.2 (C-10), 127.9 (C-11,12), 121.3 (C=CH), 119.3 (C-7), 116.3 (C-5), 114.9 (C-13,14), 112.3 (C-8), 79.0 (CH<sub>2</sub>OCH), 73.3 (CH<sub>2</sub>OCH), 70.4, 70.0 (C-2,17), 69.5, 69.2 (C-3,16), 68.1 (PhOCH<sub>2</sub>), 64.0, 63.7 (C-1,18), 56.9 (CH), 56.3 (CH), 50.4 (CH), 42.4 (CCH<sub>3</sub>), 39.9, 39.6, 39.3, 37.4, 37.0, 36.3, 35.8, 32.0, 30.3, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 28.6, 28.2, 28.0, 26.2, 26.0, 24.3, 23.9, 22.8, 22.5, 21.2, 19.4, 18.8, 11.9 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 75.63 %, H 9.97 %; gef.: C 75.91 %, H 9.93 %.

### 3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Menth\***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl **45.33**  
 50 ml Methanol  
 5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 120 mg (54 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub> M = 672.93 g/mol  
 $[\alpha]_D^{20}$  (0.40 g in 100 ml THF) = -26.2°  
 Cr 75 Col<sub>r</sub>/c2mm 103 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.43 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.32-4.19 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.67-3.25 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.01 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.2, OCH), 2.43-2.36 (m, 1H, CH), 2.16-2.10 (m, 1H, CH), 1.80 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.66-1.39 (m, 8H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.305-1.23 (m, 13H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

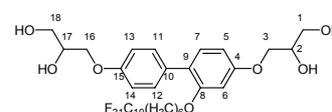
$^{13}\text{C}$ - NMR (CD<sub>3</sub>OD, *J*/Hz, 125 MHz):  $\delta$  = 159.1 (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 79.2 (OCH), 72.7 (PhOCH<sub>2</sub>), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 68.5 (OCH<sub>2</sub>), 64.7, 64.5 (C-1,18), 49.0, 41.1, 35.1, 31.8, 31.0, 30.1, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 26.9, 26.6, 26.3, 24.1, 24.1, 22.7, 21.4, 17.0 (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 71.39 %, H 9.59 %; gef.: C 70.62 %, H 9.77 %.

#### 5.4.9 In 2-Position substituierte Biphenylderivate B6/10-2, E9/6-2 und (S)-Lact\*-2

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/10-2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 400 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl **46.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 141 mg (38 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>F<sub>21</sub>O<sub>7</sub> M = 952.59 g/mol

Cr 95 Lam<sub>Sm</sub> 115 Lam<sub>N</sub> 129 Lam<sub>Iso</sub> 173 Iso

$^1\text{H}$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.66 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4, 1H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.88 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.0, 1H, Ar-H), 6.83 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.2, 1H, Ar-H), 4.64-4.41 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.27-4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.15-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.66 (quint,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.40-1.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27-1.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

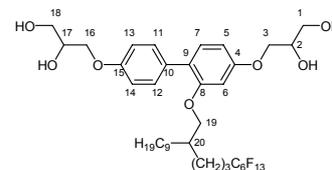
$^{19}\text{F}$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 188 MHz)  $\delta$  = -81.28 (t,  $^3J(\text{F,F})$  = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.21 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.02 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.12 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.14 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.62 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.53 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, *J*/Hz, 100 MHz)  $\delta$  = 160.2 (C-4), 158.5 (C-15), 157.3 (C-8), 131.6 (C-7), 131.3 (C-10), 130.9 (C-11,12), 122.9 (C-9), 114.6 (C-13,14), 106.6 (C-5), 101.3 (C-6), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1, 70.9 (C-3,16), 68.4 (OCH<sub>2</sub>), 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.2, 28.8, 26.0, 20.4 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 42.87 %, H 3.49 %, F 41.88 %; gef.: C 42.72 %, H 3.69 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-(6,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E9/6-2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 260 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(6,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **46.2**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol/Hexan (3:5, V/V)

Ausbeute: 200 mg (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 864.77 g/mol

Cr 87 Cub/*Pn3m* 116 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.36 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 9.0, Ar-H), 6.89 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.54-6.51 (m, 2H, Ar-H), 4.15-4.04 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.82 (m, 3H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.73 (m, 3H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 1.99-1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.74-1.69 (m, 1H, CH), 1.52 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.9, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45-1.23 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

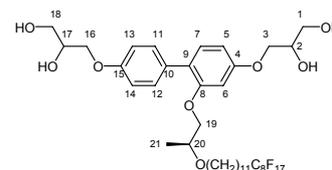
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 470 MHz): δ = -81.16 (t, <sup>3</sup>*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.63 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.24 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 158.7 (C-4), 157.1 (C-15), 156.9 (C-8), 131.4 (C-7), 131.0 (C-10), 130.5 (C-11,12), 124.1 (C-9), 113.8 (C-13,14), 105.6 (C-5), 100.5 (C-6), 70.8 (C-19), 70.4 (C-2,17), 69.4, 69.3 (C-3,16), 63.7 (C-1,18), 37.9 (C-20), 31.9, 31.2, 31.2, 29.9, 29.6, 29.5, 29.3, 26.8, 22.6, 17.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 52.78 %, H 5.71 %; gef.: C 52.65 %, H 5.95 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-[(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,19-heptafluorononadecyloxy)propyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol (**S**)-Lact\*-2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 220 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-[(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyloxy)propyloxy]biphenyl **46.3**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 130 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{40}H_{49}F_{17}O_8$   $M = 980.79$  g/mol  
Cr 83 Lam<sub>Iso</sub> 159 Iso

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.42$  (d,  $^3J(H,H) = 8.3$ , 2H, Ar-H), 7.18 (d, 1H,  $^3J(H,H) = 8.8$ , Ar-H), 6.89 (d,  $^3J(H,H) = 8.3$ , 2H, Ar-H), 6.54-6.52 (m, 2H, Ar-H), 4.13-4.04 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.95-3.91 (m, 1H, OCH), 3.86-3.82 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.73 (m, 3H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.68 (q,  $^3J(H,H) = 8.3$ , 1H, OCHCH<sub>3</sub>), 3.47-3.37 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.60-1.46 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (d,  $^3J(H,H) = 6.3$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}F$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 470 MHz):  $\delta = -81.14$  (t,  $^3J(F,F) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.71 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.10 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.28 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.06 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.87 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.45 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

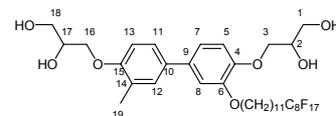
$^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 100 MHz):  $\delta = 158.6$  (C-4), 157.0 (C-15), 156.6 (C-8), 131.3 (C-7), 130.9 (C-10), 130.5 (C-11,12), 123.8 (C-9), 113.9 (C-13,14), 105.9 (C-5), 100.5 (C-6), 74.3 (C-19), 72.3 (C-20), 70.4, 70.4 (C-2,17), 69.6, 69.5 (C-3,16), 69.3 (OCH<sub>2</sub>), 63.7, 63.7 (C-1,18), 31.0 (t,  $^2J(C,F) = 22.3$ , CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 30.2, 39.6, 29.5 (2C), 29.4, 29.3, 29.2, 26.2, 20.2 (CH<sub>2</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.81 %, H 5.32 %.

#### 5.4.10 Biphenylderivate mit zusätzlichen Methylgruppen in 3'- bzw. 2'-Position B11/8-3'Me, B11/8-2'Me, E7/4-3'Me, E7/4-2'Me, F11/6-3'Me und F11/6-2'Me

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluorononadecyloxy)-3'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 320 mg (0.31 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluorononadecyloxy)-3'-methylbiphenyl **47.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 240 mg (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{38}H_{45}F_{17}O_7$   $M = 936.73$  g/mol  
Cr 78 Lam<sub>Sm</sub> 110 Lam<sub>N</sub> 117 Lam<sub>Iso</sub> 141 Iso

$^1H$ -NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.58$ -7.55 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 7.45 (d,  $^4J(H,H) = 1.7$ , 1H, Ar-H), 7.28-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (d,  $^3J(H,H) = 8.4$ , 1H, Ar-H), 4.64-4.43 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.32-4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.12 (t,  $^3J(H,H)$ )

= 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17-2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.80 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.28-1.22 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

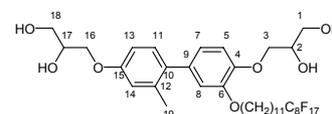
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.33 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.16(-114.25) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.09 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.62 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.46 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 135.0 (C-10), 133.6 (C-9), 129.5 (C-12), 127.2 (C-14), 125.5 (C-11), 119.6 (C-7), 115.5 (C-13), 113.3 (C-5), 112.1 (C-8), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.5, 71.5 (C-2,17), 70.9 (C-3), 69.5 (C-16), 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.1, 26.4, 20.4 (CH<sub>2</sub>), 16.5 (C-19).

EA: ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 47.90 %, H 4.97 %.

### 3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 260 mg (0.26 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl **47.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 170 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>45</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 936.73 g/mol  
Cr 77 Lam<sub>N</sub> 85 Lam<sub>ISO</sub> 145 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.33-7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 7.06-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 4.65-4.46 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.34-4.22 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19-2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.80 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.23 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

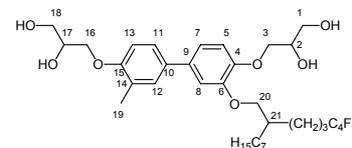
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.95 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 10.6, 3F, CF<sub>3</sub>), -113.81 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -121.87 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -122.74 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.27 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 158.9 (C-15), 149.4 (C-4), 148.7 (C-6), 136.9 (C-12), 135.3 (C-9), 134.8 (C-10), 131.2 (C-11), 122.2 (C-7), 116.9 (C-14), 115.9 (C-5), 114.6 (C-13), 112.5 (C-8), 72.8 (C-19), 72.3 (C-3), 71.5, 71.5 (C-2,17), 70.9 (C-16), 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.1, 26.4, 20.9 (CH<sub>2</sub>), 20.4, (C-19).

EA: ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 48.46 %, H 5.31%.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-heptyl-6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluortridecyloxy)-3'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **47.4**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>47</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 750.73 g/mol  
Cr (Col 77) 87 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.30-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.05-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.76 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.14-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 1H, CH), 1.72-1.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.26 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

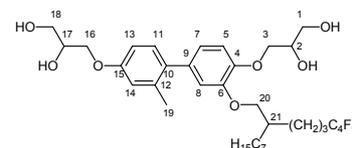
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.47 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.87-(-114.95) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.86 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.37-(-126.48) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 155.2 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.6 (C-10), 133.8 (C-9), 129.4 (C-12), 127.0 (C-14), 125.2 (C-11), 119.3 (C-7), 115.5 (C-13), 112.1 (C-14), 111.5 (C-8), 72.8 (C-20), 71.5, 70.5 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.5 (C-16), 64.9, 64.8 (C-1,18), 39.2 (C-21), 38.1, 31.8, 31.2 (2C), 29.9, 29.2, 26.9, 22.6, 17.7 (CH<sub>2</sub>), 16.3 (C-19), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 56.00 %, H 6.31 %; gef.: C 55.46 %, H 6.61 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-heptyl-6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluortridecyloxy)-2'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **47.3**  
50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether 3:5, V/V)

Ausbeute: 112 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{35}H_{47}F_9O_7$   $M = 750.73$  g/mol  
Cr 71 Iso

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.11$  (d,  $^3J(H,H) = 8.4$ , 1H, Ar-H), 6.91 (d,  $^3J(H,H) = 8.7$ , 1H, Ar-H), 6.81-6.75 (m, 4H, Ar-H), 4.21-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.73 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.13-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.85 (quint,  $^3J(H,H) = 5.9$ , 1H, CH), 1.70-1.38 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.24 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

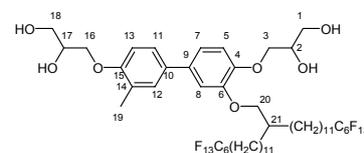
$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.48$  (t,  $^3J(F,F) = 9.2$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.88 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.87 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 125 MHz):  $\delta = 157.5$  (C-15), 148.8 (C-4), 147.0 (C-6), 136.9 (C-12), 135.8 (C-9), 134.9 (C-10), 130.7 (C-11), 121.9 (C-7), 116.4 (C-14), 114.7 (C-5), 114.6 (C-13), 111.7 (C-8), 72.7 (C-20), 71.5, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 64.0, 63.7 (C-1,18), 38.1 (C-21), 31.8, 31.2 (3C), 30.9, 29.9, 29.2, 26.8, 22.6, 20.7, (CH<sub>2</sub>), 17.7 (C-19), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 56.00 %, H 6.31 %; gef.: C 55.55 %, H 6.76 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-3'-methylbiphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.13 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)-nonadecyloxy]biphenyl **47.6**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 95 mg (56 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{55}H_{70}F_{26}O_7$   $M = 1337.10$  g/mol  
Cr 87 Lam<sub>Sm</sub> 103 Iso

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.31$ -7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (d,  $^3J(H,H) = 8.8$ , 1H, Ar-H), 6.86 (d,  $^3J(H,H) = 9.1$ , 1H, Ar-H), 4.20-4.00 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.76 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.49-1.26 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.25$  (t,  $^3J(F,F) = 9.2$ , 6F, CF<sub>3</sub>), -114.70-(-114.87) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.35 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.28 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.98 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.53 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

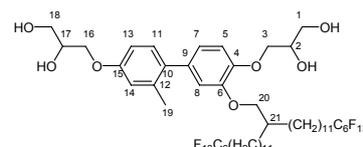
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 125 MHz):  $\delta = 155.9$  (C-15), 149.8 (C-4), 147.3 (C-6), 135.6 (C-10), 133.9 (C-9), 129.4 (C-14), 126.9 (C-12), 125.2 (C-11), 119.0 (C-7), 115.7 (C-13),

111.9 (C-14), 111.5 (C-8), 72.9 (C-20), 71.9, 70.5 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.5 (C-16), 63.9, 63.8 (C-1,18), 31.5, 30.9, 30.0, 29.6 (4C), 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 26.9, 20.1 (CH<sub>2</sub>), 16.3 (C-19).

EA: ber.: C 49.40 %, H 5.28 %; gef.: C 49.24 %, H 5.54%.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-2'-methylbiphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 190 mg (0.13 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **47.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 130 mg (75 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>55</sub>H<sub>70</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1337.10 g/mol

Cr 73 Lam<sub>Sm</sub> 81 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.12 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 6.81 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.6, 1H, Ar-H), 6.79-6.75 (m, 3H, Ar-H), 4.21-4.18 (m, 1H, OCH), 4.11-4.02 (m, 5H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.86-3.73 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82-1.79 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.25 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.70-(-114.87) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.35 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.29 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.98 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.53 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

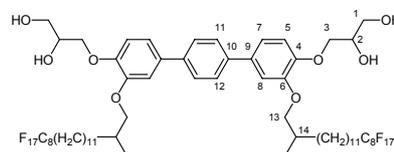
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.5 (C-15), 149.1 (C-4), 146.9 (C-6), 136.9 (C-12), 135.9 (C-9), 135.0 (C-10), 130.7 (C-11), 121.6 (C-7), 116.3 (C-14), 115.0 (C-5), 114.5 (C-13), 111.7 (C-8), 72.9 (C-20), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 64.0, 63.7 (C-1,18), 38.1 (C-21), 31.4, 30.9 (t, <sup>2</sup>J(C,F) = 22.3, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 29.6 (4C), 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 26.8, 20.7, (CH<sub>2</sub>), 20.1 (C-19).

EA: ber.: C 49.40 %, H 5.28 %; gef.: 49.02%, H 5.77 %

### 5.4.11 Bolaamphiphile Terphenylderivate Hn/m und In/m

4-[3,3''-Bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H1/11**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.09 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 140 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>F<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 1671.30 g/mol

Cr 139 Lam<sub>N</sub> 151 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 500 MHz, 80 °C): δ = 7.81 (s, 4H, Ar-H), 7.49 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 4.55-4.47 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.24-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13-4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-4.00 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.22-2.11 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.71-1.59 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.33 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

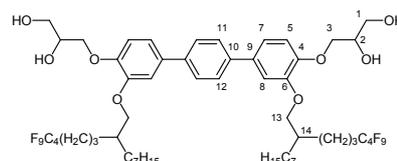
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.94 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -113.80 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -121.83 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -122.70 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.27 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.10 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 125 MHz, 80 °C): δ = 151.0 (C-4), 149.6 (C-6), 140.2 (C-10), 135.0 (C-9), 127.7 (C-9,11,12), 120.4 (C-7), 116.6 (C-5), 114.6 (C-8), 75.6 (C-13), 73.0 (C-2), 71.7 (C-3), 64.8 (C-1), 34.5 (C-14), 34.1, 31.4, 30.4, 30.4, 30.0, 29.9, 29.7, 29.5, 29.4, 27.4, 20.7, (CH<sub>2</sub>), 17.5 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 48.87 %, H 4.82 %; gef.: C 48.94 %, H 5.06 %.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H7/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.14 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 120 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>72</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1215.14 g/mol  
Cr 103 Col<sub>h</sub> 159 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.7, 2H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.84-3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.02 (m, 2H, OH), 2.41 (m, 2H, OH), 2.15-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.89 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.7, 2H, CH), 1.73-1.61 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.42 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.26 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

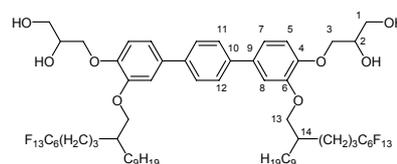
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.49 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.80-(-114.96) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.86-(-124.91) (m, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.32-(-126.53) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 149.4 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.2 (C-5), 112.0 (C-8), 72.8 (C-13), 71.5 (C-2), 69.8 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.9, 31.4, 31.3, 31.2, 30.0, 29.3, 27.0, 22.8, 17.8 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 55.35 %, H 5.97 %; gef.: C 55.64 %, H 6.28 %.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H9/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.10 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.2, V/V)

Ausbeute: 72 mg (51 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>80</sub>F<sub>26</sub>O<sub>8</sub> M = 1471.27 g/mol  
Cr 81 Col<sub>h</sub> 154 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.86-3.78 (m, 4H,

OCH<sub>2</sub>), 2.11-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 2H, CH), 1.73-1.57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.51 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.25 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

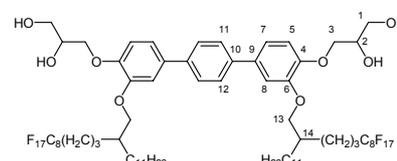
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.95 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.56-(-114.72) (m 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.28 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.96 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.46-(-126.51) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 149.9 (C-4), 148.2 (C-6), 139.2 (C-10), 135.5 (C-9), 127.5 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.6 (C-5), 112.4 (C-8), 73.0 (C-13), 71.8 (C-2), 70.2 (C-3), 64.3 (C-1), 38.4 (C-14), 32.2, 31.5, 31.1, 30.2, 29.9, 29.6, 27.2, 23.0, 18.1 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 52.25%, H 5.48%; gef.: C 52.20%, H 5.04%.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hepta-decafluor-2-undecyltridecyl-oxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H11/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.05 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hepta-decafluor-2-undecyltridecyl-oxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 78 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>88</sub>F<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 1727.41 g/mol  
Cr 76 Col<sub>h</sub> 156 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.84-3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7, 2H, OH), 2.38 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3, 2H, OH), 2.11-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.90-1.87 (m, 2H, CH), 1.73-1.59 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

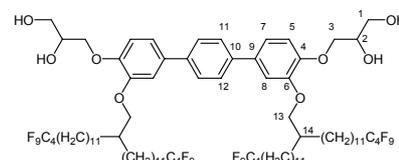
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.62 (s 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.24 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.09 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.91 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.47 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 149.5 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.2 (C-5), 112.0 (C-8), 72.8 (C-13), 71.5 (C-2), 69.8 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 32.0, 31.3, 30.0, 29.8, 29.7, 29.7, 27.0, 22.8, 17.8 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 50.06 %, H 5.13 %; gef.: C 49.97 %, H 5.59 %.

4-{3,3''-Bis[17,17,17,16,16,15,15,14,14-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 310 mg (0.15 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 130 mg (44 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>118</sub>F<sub>36</sub>O<sub>8</sub> M = 1987.82 g/mol

Cr 83 M 97 Col<sub>h</sub> 161 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.23-4.19 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12-4.02 (m, 4H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83-3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 2H, OH), 2.37 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2, 2H, OH), 2.09-1.95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.85-1.82 (m, 2H, CH), 1.61-1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.25 (m, 74H, CH<sub>2</sub>).

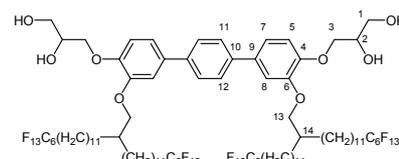
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.54 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.7, 12F, CF<sub>3</sub>), -114.85-(-115.09) (m, 8F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.89-(-124.95) (m, 8F, CF<sub>2</sub>), -126.40-(-126.53) (m, 8F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 149.8 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.3 (C-7), 115.4 (C-5), 111.9 (C-8), 72.9 (C-13), 71.9 (C-2), 69.9 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.5, 31.1, 30.9, 30.7, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 27.0, 20.2 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 53.17 %, H 5.98 %; gef.: C 53.10 %, H 6.14 %.

4-{3,3''-Bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.06 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.6**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform)

Ausbeute: 42 mg (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>96</sub>H<sub>118</sub>F<sub>52</sub>O<sub>8</sub> M = 2387.88 g/mol  
Cr 83 Col<sub>h</sub> 175 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6, 2H, Ar-H), 4.22-4.18 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12-4.03 (m, 4H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82-3.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.08-1.95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.85-1.81 (m, 2H, CH), 1.60-1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.26 (m, 74H, CH<sub>2</sub>).

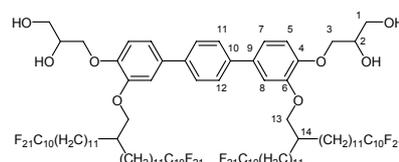
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.46 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.7, 12F, CF<sub>3</sub>), -114.73-(-114.90) (m, 8F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.35 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -123.29 (s, 8F, CF<sub>2</sub>) -123.97 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (m, 8F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 125 MHz): δ = 149.8 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.4 (C-5), 111.8 (C-8), 72.8 (C-13), 71.8 (C-2), 69.7 (C-3), 63.9 (C-1), 38.0 (C-14), 31.3, 31.0, 30.8, 30.6, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.8, 20.0 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 48.29 %, H 4.98 %; gef.: C 48.00 %, H 5.27 %.

4-{3,3''-Bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.05 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.7**

50 ml Methanol  
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>112</sub>H<sub>118</sub>F<sub>52</sub>O<sub>8</sub> M = 3188.00 g/mol  
Cr 122 Col<sub>h</sub> 191 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.23-4.19 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12-4.02 (m, 4H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83-3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6,

2H, OH), 2.37 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ , 2H, OH), 2.09-1.95 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.85-1.82 (m, 2H, CH), 1.61-1.53 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.25 (m, 74H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.54$  (t,  $^3J(\text{F,F}) = 9.7$ , 12F,  $\text{CF}_3$ ), -114.85-(-115.09) (m, 8F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -124.89-(-124.95) (m, 8F,  $\text{CF}_2$ ), -126.40-(-126.53) (m, 8F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

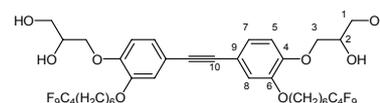
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 125 MHz):  $\delta = 149.8$  (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.3 (C-7), 115.4 (C-5), 111.9 (C-8), 72.9 (C-13), 71.9 (C-2), 69.9 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.5, 31.1, 30.9, 30.7, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 27.0, 20.2 ( $\text{CH}_2$ ).

EA: ber.: C 42.20 %, H 3.73 %; gef.: C 42.19 %, H 3.88 %.

### 5.4.12 Bolaamphiphile Tolanderivate J

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy]phenyl}-ethynyl)-2-[7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 200 mg (0.19 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)]benzol **54.1**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform

5 ml Wasser

0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 80 mg (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{F}_{18}\text{O}_8$   $M = 994.74$  g/mol

Cr 104 SmA 122 Iso

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.57$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ , 2H, Ar-H), 7.37 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ , 2H, Ar-H), 7.02 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ , 2H, Ar-H), 4.62-4.48 (m, 6H, OCH,  $\text{OCH}_2$ ), 4.29-4.21 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.11-1.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.70 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ , 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.36 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.27-1.20 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

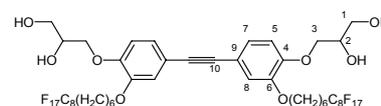
$^{19}\text{F-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.16$  (t,  $^3J(\text{F,F}) = 9.5$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ), -114.04-(-114.23) (m, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -124.20-(-124.34) (m, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -125.85-(-126.06) (m, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ ,  $J/\text{Hz}$ , 100 MHz):  $\delta = 150.3$  (C-6), 149.7 (C-4), 125.5 (C-9), 117.7 (C-7), 116.5 (C-5), 114.1 (C-8), 89.1 (C-10), 72.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.5 (C-2), 69.2 (C-3), 64.6 (C-1), 30.8, 29.5, 29.1, 26.2, 20.5 ( $\text{CH}_2$ ).

EA: ber.: C 48.30 %, H 4.46 %; gef.: C 48.01 %, H 4.63 %.

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy]phenyl}ethynyl]-2-[7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 150 mg (0.10 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)]benzol **54.2**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform

5 ml Wasser

0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 102 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>F<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 1394.80 g/mol

Cr 118 SmA 195 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.57 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 6.79 (bs, 2H, OH), 6.38 (bs, 2H, OH), 4.59-4.48 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 4.28-4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.15-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.72 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.23 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

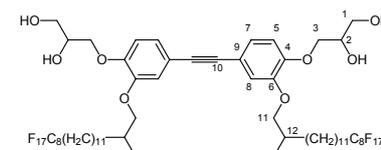
<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.48 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -115.35-(-115.45) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -123.36 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.25 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.78 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -127.62 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 150.3 (C-6), 149.7 (C-4), 125.5 (C-9), 117.7 (C-7), 116.5 (C-5), 114.1 (C-8), 89.1 (C-10), 72.4 (OCH<sub>2</sub>), 71.5 (C-2), 69.2 (C-3), 64.6 (C-1), 31.0, 29.5, 29.1, 26.2, 20.6 (CH<sub>2</sub>).

EA: ber.: C 41.33 %, H 3.18 %; gef.: C 40.98 %, H 3.17 %.

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy]phenyl}ethynyl]-2-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 180 mg (0.11 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)]benzol **54.3**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform  
5 ml Wasser  
0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 98 mg (57 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{64}H_{76}F_{34}O_8$   $M = 1619.23$  g/mol

Cr 105 SmA 159 Iso

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz, 40 °C):  $\delta = 7.11$  (dd,  $^3J(H,H) = 8.3$ ,  $^4J(H,H) = 2.0$ , 2H, Ar-H), 7.04 (d,  $^4J(H,H) = 1.9$ , 2H, Ar-H), 6.81 (d,  $^3J(H,H) = 8.5$ , 2H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.84 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 (d,  $^3J(H,H) = 4.1$ , 4H, OCH<sub>2</sub>CH), 3.76-3.72 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.07-1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.54 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.23 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (d,  $^3J(H,H) = 6.6$ , 6H, CH<sub>3</sub>).

**$^{19}F$ -NMR** ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz, 40 °C):  $\delta = -81.21$  (t,  $^3J(F,F) = 9.9$ , 6F, CF<sub>3</sub>), -114.58-(-114.67) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.16 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.00 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.84 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.39 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 100 MHz, 40 °C):  $\delta = 150.0$  (C-6), 147.9 (C-4), 126.1 (C-9), 118.3 (C-7), 115.8 (C-5), 112.9 (C-8), 87.9 (C-10), 72.7 (C-11), 69.9 (C-2), 64.0 (C-3), 60.3 (C-1), 33.6 (C-12), 33.3, 30.7, 29.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 26.9, 22.6, 20.9 (CH<sub>2</sub>), 17.1 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber.: C 47.47 %, H 4.73 %; gef.: C 47.51 %, H 4.82 %.

## Literaturverzeichnis

- [1] (a) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441; (b) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472.
- [2] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, London, **1997**.
- [3] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 45-84.
- [4] (a) J. W. Goodby, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 361-368; (b) Themenheft *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2631 – 2886; (c) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38– 68.
- [5] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211-254.
- [6] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471-480.
- [7] S. Chandrasekhar: *Discotic Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 2b, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. VIII, 749-780.
- [8] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid and Interface Science* **2002**, 7, 343-354.
- [9] (a) A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 317-332; (b) Y. Hendrikx, Am M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 233-263. (c) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485-1508; (d) W. Chen, B. Wunderlich, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 283-311; (e) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647-2671.
- [10] (a) C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 775-852; (b) D. Blunk, K. Präfcke, V. Vill: *Amphotropic Liquid*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. VI, 305-340; (c) C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid and Interface Science.* **2002**, 7, 69-80.
- [11] (a) C. E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M. C. Holmes, G. J. Tiddy: *Lyotropic Surfactant Liquid Crystals*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. VII, 341-392; (b) J. M. Seddon, R. H. Templer: *Polymorphism of Lipid-Water Systems*, in: R. Lipowsky, E. Sackmann (Hrsg.), *Handbook of Biological Physics*, Bd. 1, Elsevier, Amsterdam, **1995**, Kap. 3, 97-160; (c) G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* **1980**, 57, 1-46.
- [12] (a) V. Luzzati, H. Delacroix, A. Gulik, *J. Phys. II* **1996**, 6, 405-418; (b) P. Sakya, J. M. Seddon, R. H. Templer, R. J. Mirkin, G. J. T. Tiddy, *Langmuir* **1997**, 13, 3706-3714.

- [13] (a) J. M. Seddon, N. Zeb, R. H. Templer, R. N. McElhaney, D. A. Mannock, *Langmuir* **1996**, *12*, 5250-5253; (b) J. M. Seddon, J. Robins, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4485-4493.
- [14] (a) S. T Hyde, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1458-1463; (b) V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 540-551.
- [15] M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 910-928.
- [16] (a) V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, *Nature* **1968**, *217*, 1028-1030; (b) M. Leaver, A. Fodgen, M. Holmes, C. Fairhurst, *Langmuir* **2001**, *17*, 10525-10531.
- [17] H. Hasglätt, O. Söderman, B. Jönsson, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 157-177.
- [18] (a) R. Miethchen, M. Hein, *Carbohydrate Research* **2000**, *327*, 169-183; (b) H. A. Doren, E. Smits, J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellogg, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 183-199; (c) N. I. Nguyen, J. Dedier, H. T. Nguyen, G. Siegaud, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1451-1456; (d) J. J. West, G. Bonsergent, G. Mackenzie, D. F. Ewing, J. W. Goodby, T. Benvegu, D. Plusquellec, S. Bachir, P. Bault, O. Douillet, P. Gode, G. Goethals, P. Martin, P. Villa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 23-44.
- [19] (a) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 237-238; (b) K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711-2712; (c) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 529-543; (d) K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Langmuir* **2000**, *16*, 6701-6708; (e) P. Fuchs, C. Tschierske, K. Raith, K. Das, S. Diele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *42*, 628-631.
- [20] (a) A. Pegenau, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 2563-2564; (b) A. Pegenau, T. Hegmann, C. Tschierske, S. Diele, *Eur. J. Chem.* **1999**, *5*, 1643-1660; (c) X. H. Cheng, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 592-595.
- [21] M. Lazzari, M. A. Lopez-Quintela, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1584-1594.
- [22] A.-N. Ruzette, L. Leibler, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19-31.
- [23] S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712-739.
- [24] (a) Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898-905; (b) A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8796-8806.
- [25] (a) I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5959-5970; (b) I. W. Hamley, F. S. Bates, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6813-6817; (c) J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1204-1215; (d) V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 125-212.
- [26] S. Ludwigs, A. Böker, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Polymer* **2003**, *44*, 6815-6823.

- [27] (a) B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8608-8609; (b) B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4621-4625; (c) B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* **2005**, *307*, 96-99; (d) B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16578-16591.
- [28] M. Kölbel, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809-6818.
- [29] H. Hückstädt, A. Göpfert, V. Abetz., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 296-307.
- [30] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 646-660.
- [31] A. P. Krapcho, J. F. Weimaster, J. M. Eldridge, E. G. E. Jahngen Jr., A. J. Lovey, W. P. Stephens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 138-147.
- [32] W. Qiu, D. J. Burton, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 419-423.
- [33] J. Barbera, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. Fuente, B. Palacios, M. A. Perez-Jubindo, J. T. Vazques, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908-2918.
- [34] H. J. Buchanan, P. J. Cox, S. M. S. V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, M. Jaspars, J. L. Wardell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, *24*, 3657-3664.
- [35] Y. Krishnan-Ghosh, R. S. Gopalan, G. U. Kulkarni, S. Bhattacharya, *J. Mol. Struct.* **2001**, *560*, 345-356.
- [36] (a) C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.* **1946** 1147-1151; (b) S. Winstein, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 838-840.
- [37] (a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519; (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; Für einen kurzen historischen Überblick der SUZUKI-Reaktion siehe: A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759-4763.
- [38] A. Ek, B. Witkop *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5579-5588.
- [39] M. Kitamura, M. Isobe, Y. Ichikawa, T. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3252-3257.
- [40] G. Engler, E. Ulsperger, *J. Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 325-336.
- [41] K. J. Edgar, S. N. Falling, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5287-5291.
- [42] Z. Xin, G. Liu, C. Abad-Zapatero, Z. Pei, B. G. Szczepankiewicz, X. Li, T. Zhang, C. W. Hutchins, P. J. Hajduk, S. J. Ballaron, M. A. Stashko, T. H. Lubben, J. M. Trevillyan, M. R. Jirousek, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3947-3950.
- [43] V. VanRheenen, D. Y. Cha, W. M. Hartley, *Org. Synth.* **1979**, *58*, 43.
- [44] K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [45] D. L. Musso, M. J. Clarke, J. L. Kelley, G. E. Boswell, G. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 498-506.
- [46] K. A. Leonard, M. I. Nelen, L. T. Anderson, S. L. Gibson, R. Hilf, M. R. Detty, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3942-3952.

- [47] G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 521-525.
- [48] (a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-27; (b) K. C. Nicolaou, Suk Young Cho, Robert Hughes, Nicolas Winssinger, Christian Smethurst, Harald Labischinski, Rainer Endermann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3798-3823.
- [49] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 216-218.
- [50] K. Pelz, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2005**.
- [51] (a) C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* **1954**, *174*, 549-551; (b) J. D. Dunitz, *Chem. Bio. Chem.* **2004**, *5*, 614-612.
- [52] (a) D. F. Eaton, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2821-2823; (b) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 169-173.
- [53] (a) A. V. Grosse, G. H. Cady, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 367-374; (b) R. D. Fowler, J. M. Hamilton, Jr. J. S. Kasper, C. E. Weber, W. R. Burford, H. C. Anderson, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 375-378; (c) L. L. Burger, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4243-4246; (d) B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 3-11.
- [54] (a) J. H. Hildebrand, B. B. Fisher, H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4348-4351; (b) R. G. Bedford und R. D. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 282-285; (c) R. D. Dunlap, G. R. Bedford, J. C. Woodbrey, S. D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2927-2930; (d) T. Handa, P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3916-3920.
- [55] (a) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 164-175; (b) M. Yano, T. Taketsugu, K. Hori, H. Okamoto, S. Takenaka, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3991-3999.
- [56] (a) W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111-119; (b) J. Höpken, C. Pugh, W. Richtering, M. Möller, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 911-925; (c) C. Viney, T. P. Russel, L. E. Depero, R. J. Twieg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *168*, 63-82; (d) C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, L. E. Depero, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1783-1788; (e) M. Broniatowski, P. Dynarowicz-Łatkaa, W. Witko, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 79-86.
- [57] (a) H. Okamoto, N. Yamada, S. Takenaka, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *91*, 125-132; (b) F. Guittard, E. Taffin de Givenchy, S. Geribaldi, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 85-96; (c) G. Fornasieri, F. Guittard, S. Geribaldi, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 663-669.
- [58] X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir* **2002**, *18*, 6521-6529.
- [59] X. Cheng, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2001**.
- [60] H. R. Brand, P. R. Cladis, H. Pleiner, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7223-7226.
- [61] N. M. Pathel, I. M. Syed, C. Rosenblatt, M. Prehm, C. Tschierske, *Liquid Crystals*, **2005**, *32*, 55-61.

- [62] L. Golubović, T. C. Lubensky, C. S. O'Hern, *Physical Review E* **2000**, *62*, 1069-1094.
- [63] (a) T. Salditt, I. Koltover, J. O. Rädler, C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2582-2585; (b) F. Artzner, R. Zantl, G. Rapp, J. O. Rädler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, (c) 5015-5018; J. O. Rädler, I. Koltover, T. Salditt, C. R. Safinya, *Science* **1997**, *275*, 810-814.
- [64] J. W. Goodby, D. A. Dunmur, P. J. Collings, *Liquid Crystals* **1995**, *19*, 703-705.
- [65] S. Kutsumizu, K. Saito, S. Nojima, M. Sorai, Y. G. Galyametdinov, I. Galyametdinova, R. Eidenschink, W. Haase, *Liquid Crystals* **2006**, *33*, 75-84.
- [66] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables of Crystallography*. Bd. A: *Spacegroup Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**.
- [67] V. Luzatti, P. A. Spegt, *Nature* **1967**, *215*, 701-704.
- [68] (a) L.E. Scriven, *Nature* **1976**, *263*, 123-125; (b) J. Charvolin, J. F. Sadoc, *Journal Physique* **1987**, *48*, 1559-1569; (c) D. A. Hoffman, J. T. Hoffman, <http://www.msri.org/about/sgp/jim/geom/surface/global/skeletal/index.html>.
- [69] (a) S. T. Hyde, S. Anderson, B. Ericsson, K. Larson, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 213-219; (b) S. T. Hyde, S. Anderson, B. Ericsson, K. Larson, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 213-219.
- [70] (a) S. Diele, P. Göring: *Thermotropic Cubic Phases*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.) *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 2B, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kapitel XIII, 887-900; (b) M. I. Clerc, *Curr. Opin. Colloid and Interface Science* **2005**, *9*, 370-376
- [71] (a) S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 333-342; (b) D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Raphtel, A. Wiegeleben, *Kristallogr. Tech.* **1981**, *16*, 1445-1450.
- [72] C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2004**, *17*, 1898-1899.
- [73] (a) G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408-2412; (b) C. Keith, A. R. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3051-3066.
- [74] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977-10996.
- [75] (a) D. Coates, G. W. Gray, *Phys. Lett.* **1973**, *45A*, 115-116; (b) P. P. Crooker, in: H.-S. Kitzerow, C. Bahr (Hrsg.), *Chirality in Liquid Crystals*, Springer, New York, **2001**, 186-222.
- [76] (a) D. C. Wright, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 385-432; (b) H.-S. Kitzerow, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 63-66.

- [77] (a) J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *Nature* **1989**, 337, 449-452; (b) J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8119-8125. (c) J. W. Goodby, *Curr. Opin. Colloid and Interface Science* **2002**, 7, 326-332.
- [78] R. Weber, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2003**.
- [79] B. Testa, *Grundlagen der Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1993**.
- [80] D. Leine, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, in Vorb.
- [81] (a) L. A. Nafie, T. B. Freedman, *Enantiomers* **1998**, 3, 283-297; (b) H. Izumi, S. Futamura, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *Chem. Rec.* **2003**, 3, 112-119; (c) H. Izumi, S. Futamura, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 126, 194-198; (d) K. Monde, N. Miura, M. Hashimoto, T. Taniguchi, T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6000-6001.
- [82] (a) T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 6455-6463; (b) J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7441-7448; (c) J. Thisayukta, Y. Nakayama, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1129-1135; (d) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2717-2721; (e) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3354-3358.
- [83] M. Kölbel, T. Beyersdorff, C. Tschierske, S. Diele, J. Kain, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3821-3837.
- [84] (a) G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 195, 221-237; (b) M. Hird, K. J. Toyne, P. Hindmarrsh, J. C. Jones, V. Minter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 227-240; (c) J. Andersch, C. Tschierske, S. Diele, D. Lose, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1297-1307.
- [85] (a) W. Weissflog: *Laterally Substituted and Swallow-Tailed Liquid Crystals*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.) *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 2B, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kapitel XII, 835-864; (b) H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthete: *Phasmids and Polycatenar Mesogens*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.) *Handbook of Liquid Crystals* Bd. 2B, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kapitel XII, 865-886.
- [86] (a) J. Barbera, B. Donnio, R. Gimeñez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2808-2813; (b) M. Gharbia, A. Gharbi, H. T. Nguyen, J. Malthete, *J. Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 312-325.
- [87] (a) M. Lee, B. K Cho, H. Kim, J. Y. Yoon, W. C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9168-9179; (b) M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869-3892.
- [88] P. M. Knoll, *Displays*, Dr. Alfred Hüthing Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [89] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 20. Auflage, **1996**.

## **Anhang**

## Inhaltsverzeichnis Anhang

<b>A.1</b>	<b>Synthese der semiperfluorierten Alkohole 1.X</b> .....	<b>A-1</b>
	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecan-1-ol <b>1.1</b> .....	A-1
	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosaf fluorhexadecan-1-ol <b>1.2</b> .....	A-1
	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosaf luoroctadecan-1-ol <b>1.3</b> .....	A-2
	12,12,13,13,14,14,15,15,15-Nonafluorpentadecan-1-ol <b>1.4</b> .....	A-2
	12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-Tridecafluorheptadecan-1-ol <b>1.5</b> .....	A-3
	12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecan-1-ol <b>1.6</b> .....	A-3
<b>A.2</b>	<b>Synthese der semiperfluorierten <math>\omega</math>-Bromalkane 2.X</b> .....	<b>A-4</b>
	14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortetradecan <b>2.1</b> .....	A-4
	16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosaf luorhexadecan <b>2.2</b> .....	A-4
	18-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-pentacosaf luoroctadecan <b>2.3</b> .....	A-5
	15-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonaf luorpentadecan <b>2.4</b> .....	A-5
	17-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorheptadecan <b>2.5</b> .....	A-5
	19-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoronadecan <b>2.6</b> .....	A-6
<b>A.3</b>	<b>Synthese der Dialkylmalonsäuredimethylester 3.X</b> .....	<b>A-6</b>
	Diundecylmalonsäuredimethylester <b>3.2</b> .....	A-6
	Ditradecylmalonsäuredimethylester <b>3.3</b> .....	A-7
<b>A.4</b>	<b>Synthese der 2-Alkylalkansäuremethylester 4.X</b> .....	<b>A-7</b>
	2-Undecyltridecansäuremethylester <b>4.2</b> .....	A-7
	2-Tetradecylhexadecansäuremethylester <b>4.3</b> .....	A-8
<b>A.5</b>	<b>Synthese der 2-Alkylalkan-1-ole 5.X</b> .....	<b>A-8</b>
	2-Undecyltridecan-1-ol <b>5.2</b> .....	A-8
	2-Tetradecylhexadecan-1-ol <b>5.3</b> .....	A-8
<b>A.6</b>	<b>Synthese der (Brommethyl)alkane 6.X</b> .....	<b>A-9</b>
	10-(Brommethyl)nonadecan <b>6.1</b> .....	A-9
	12-(Brommethyl)tricosan <b>6.2</b> .....	A-9
	15-(Brommethyl)nonacosan <b>6.3</b> .....	A-9
<b>A.7</b>	<b>Synthese der Alkyl(alkenyl)malonsäuredimethylester 7.X</b> .....	<b>A-10</b>
	Allyl(heptyl)malonsäuredimethylester <b>7.1</b> .....	A-10
	Allyl(nonyl)malonsäuredimethylester <b>7.2</b> .....	A-10
	Allyl(undecyl)malonsäuredimethylester <b>7.3</b> .....	A-10
	Methyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester <b>7.4</b> .....	A-11
	Propyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester <b>7.5</b> .....	A-11
<b>A.8</b>	<b>Synthese der 2-Alkylalkensäuremethylester 8.X</b> .....	<b>A-12</b>
	2-Allylnonansäuremethylester <b>8.1</b> .....	A-12
	2-Allylundecansäuremethylester <b>8.2</b> .....	A-12
	2-Allyltridecansäuremethylester <b>8.3</b> .....	A-12
	2-Methyltridec-12-ensäuremethylester <b>8.4</b> .....	A-13
	2-Propyltridec-12-ensäuremethylester <b>8.5</b> .....	A-13
<b>A.9</b>	<b>Synthese der semiperfluorierten 2-Alkylalkohole 9.X</b> .....	<b>A-13</b>
	6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonafluor-2-heptylnonan-1-ol <b>9.1</b> .....	A-13
	6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-heptylundecan-1-ol <b>9.2</b> .....	A-14
	6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptadecafluor-2-heptyltridecan-1-ol <b>9.3</b> .....	A-14

	6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-nonylundecan-1-ol <b>9.4</b> .....	A-15
	2-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-Nonafluorheptyl)tridecan-1-ol <b>9.5</b> .....	A-15
	6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-undecylundecan-1-ol <b>9.6</b> .....	A-16
	6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluor-2-undecyltridecan-1-ol <b>9.7</b> .....	A-16
	14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-methylhenicosan-1-ol <b>9.8</b> .....	A-17
	14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-propylhenicosan-1-ol <b>9.9</b> .....	A-17
<b>A.10</b>	<b>Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten <math>\omega</math>-Bromalkane 10.X</b> .....	<b>A-18</b>
	8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan <b>10.1</b> .....	A-18
	10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorundecan <b>10.2</b> .....	A-18
	13-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortridecan <b>10.3</b> .....	A-19
	10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluornonadecan <b>10.4</b> .....	A-19
	8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluornonadecan <b>10.5</b> .....	A-20
	10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorhenicosan <b>10.6</b> .....	A-20
	12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan <b>10.7</b> .....	A-20
	21-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluor-20-methylhenicosan <b>10.8</b> .....	A-21
	20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan <b>10.9</b> .....	A-21
<b>A.11</b>	<b>Synthese von Bis(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester 11</b> .....	<b>A-22</b>
<b>A.12</b>	<b>Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester 12</b> .....	<b>A-22</b>
<b>A.13</b>	<b>Synthese der verzweigten semiperfluorierten Alkohole 13.X</b> .....	<b>A-23</b>
	14,14,15,15,16,16,17,17,17-Nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecan-1-ol <b>13.1</b> .....	A-23
	14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorpentadecyl)nonadecan-1-ol <b>13.2</b> .....	A-23
	14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluornonadecyl)henicosan-1-ol <b>13.3</b> .....	A-24
	14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-Henicosacafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafafluorhenicosyl)tricosan-1-ol <b>13.4</b> .....	A-24
<b>A.14</b>	<b>Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane 14.X</b> .....	<b>A-25</b>
	16-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,28,28,29,29,30,30,31,31,31-octadecafluorhentriacontan <b>14.1</b> .....	A-25
	18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,31,31,32,32,33,33,34,34,35,35,35-hexacosafafluorpentatriacontan <b>14.2</b> .....	A-25
	20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,32,32,33,33,34,34,35,35,36,36,37,37,38,38,39,39,39-tetratriacontafafluornatriacontan <b>14.3</b> .....	A-26
	22-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,34,34,35,35,36,36,37,37,38,38,39,39,40,40,41,41,42,42,43,43,43-dotetracontafafluortritetracontan <b>14.4</b> .....	A-26
<b>A.15</b>	<b>Synthese von Allylmalonsäuredimethylester 15</b> .....	<b>A-27</b>
<b>A.16</b>	<b>Synthese von (4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-malonäuredimethylester 16</b> .....	<b>A-27</b>
<b>A.17</b>	<b>Synthese von Allyl(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)malonäuredimethylester 17</b> .....	<b>A-28</b>
<b>A.18</b>	<b>Synthese von 2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluor-tridecansäuremethylester 18</b> .....	<b>A-28</b>
<b>A.19</b>	<b>Synthese von 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluortridecan-1-ol 19</b> .....	<b>A-29</b>

<b>A.20</b>	<b>Synthese von 12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,16,16,17,17,-18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-tetratriacontfluortricosan 20</b> .....	<b>A-29</b>
<b>A.21</b>	<b>Synthese von (2R)-2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäureester 21 und rac-21</b> .....	<b>A-30</b>
	(2R)-2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäureethylester 21 .....	A-30
	2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäuremethylester <i>rac</i> -21 .....	A-30
<b>A.22</b>	<b>Synthese von (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluorononadecyloxy)propan-1-ol 22 und rac-22</b> .....	<b>A-30</b>
	(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluorononadecyloxy)propan-1-ol 22 .....	A-30
	2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19)-Heptadecafluorononadecyloxy)propan-1-ol <i>rac</i> -22 .....	A-31
<b>A.23</b>	<b>Synthese von (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluorononadecyloxy)propyl-1-tosylat 23 und rac-23</b> .....	<b>A-32</b>
	(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluorononadecyloxy)propyl-1-tosylat 23 .....	A-32
	2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluorononadecyloxy)-propyl-1-tosylat <i>rac</i> -23 .....	A-32
<b>A.24</b>	<b>Synthese von Cholest-5-en-3<math>\beta</math>-tosylat 24</b> .....	<b>A-33</b>
<b>A.25</b>	<b>Synthese der <math>\omega</math>-Brom-1-(cholest-5-en-3<math>\beta</math>-oxy)alkane 25.X</b> .....	<b>A-33</b>
	6-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)hexan 25.1 .....	A-33
	11-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)undecan 25.2 .....	A-33
<b>A.26</b>	<b>Synthese von (1R,2S,4S)-2-(12-Bromdodecyloxy)-1-isopropyl-4-methylcyclohexan 26</b> .....	<b>A-34</b>
<b>A-27</b>	<b>Synthese von 3-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol 27</b> .....	<b>A-34</b>
<b>A-28</b>	<b>Synthese von 4-[(4-Bromphenoxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 28</b> .....	<b>A-35</b>
<b>A-29</b>	<b>Synthese von 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzolboronsäure 29.1</b> .....	<b>A-35</b>
<b>A-30</b>	<b>Synthese der (Benzyloxy)phenole 30.X</b> .....	<b>A-36</b>
	2-(Benzyloxy)phenol 30.1 .....	A-36
	3-(Benzyloxy)phenol 30.2 .....	A-36
<b>A.31</b>	<b>Synthese der (Benzyloxy)-4-halogenphenole 31.X</b> .....	<b>A-36</b>
	2-(Benzyloxy)-4-iodphenol 31.1a .....	A-36
	2-(Benzyloxy)-4-bromphenol 31.1b .....	A-37
	3-(Benzyloxy)-4-iodphenol 31.2 .....	A-37
<b>A.32</b>	<b>Synthese der (Allyloxy)(benzyloxy)halogenbenzole 32.X</b> .....	<b>A-38</b>
	1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-iodbenzol 32.1a .....	A-38
	1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-brombenzol 32.1b .....	A-38
	4-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-1-iodbenzol 32.2 .....	A-38
<b>A.33</b>	<b>Synthese der 3-[(Benzyloxy)-4-halogenphenoxy]propan-1,2-diole 33.X</b> .....	<b>A-39</b>
	3-[2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol 33.1a .....	A-39
	3-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]propan-1,2-diol 33.1b .....	A-39
	3-[3-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol 33.2 .....	A-40
<b>A.34</b>	<b>Synthese der 4-[(Benzyloxy)-4-halogenphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane 34.X</b> .....	<b>A-40</b>
	4-[2-(Benzyloxy)-4-iodphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 34.1a .....	A-40
	4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 34.1b .....	A-41
	4-[3-(Benzyloxy)-4-iodphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 34.2 .....	A-41
<b>A.35</b>	<b>Synthese der Biphenylderivate 35.X</b> .....	<b>A-41</b>

	3-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl <b>35.1</b> .....	A-41
	2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl <b>35.2</b> .....	A-42
	2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl <b>35.3</b> .....	A-42
	2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl <b>35.4</b> .....	A-43
<b>A.36</b>	<b>Synthese der Biphenylderivate 36.X</b> .....	<b>A-43</b>
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl-3-ol <b>36.1</b> .....	A-43
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl-2-ol <b>36.2</b> .....	A-44
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl-3-ol <b>36.3</b> .....	A-44
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl-3-ol <b>36.4</b> .....	A-45
<b>A.37</b>	<b>Synthese von 3,3''-Benzyloxy-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl 37</b> .....	<b>A-45</b>
<b>A.38</b>	<b>Synthese von 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol 38</b> .....	<b>A-46</b>
<b>A.39</b>	<b>Synthese von 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol 39</b> .....	<b>A-46</b>
<b>A.40</b>	<b>Synthese von 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoat 40</b> .....	<b>A-46</b>
<b>A.41</b>	<b>Synthese von 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-(trimethylsilylethynyl)-phenylbenzoat 41</b> .....	<b>A-47</b>
<b>A.42</b>	<b>Synthese von 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-ethynylphenylbenzoat 42</b> .....	<b>A-47</b>
<b>A.43</b>	<b>Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-phenylbenzoat] 43</b> .....	<b>A-48</b>
<b>A.44</b>	<b>Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] 44</b> .....	<b>A-48</b>
<b>A.45</b>	<b>Synthese der lateral substituierten Biphenylderivate 45.X</b> .....	<b>A-49</b>
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl <b>45.1</b> .....	A-49
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl <b>45.2</b> .....	A-49
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl <b>45.3</b> .....	A-50
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl <b>45.4</b> .....	A-50
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl <b>45.5</b> .....	A-51
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)biphenyl <b>45.6</b> .....	A-51
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl <b>45.7</b> .....	A-52
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)biphenyl <b>45.8</b> .....	A-52
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)biphenyl <b>45.9</b> .....	A-53
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl <b>45.10</b> .....	A-54
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,19,19,19-heptadecafluormonadecyloxy)biphenyl <b>45.11</b> .....	A-54
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl <b>45.12</b> .....	A-55
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl <b>45.13</b> .....	A-55
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl <b>45.14</b> .....	A-56
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl <b>45.15</b> .....	A-57
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl <b>45.16</b> .....	A-57

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl <b>45.17</b> .....	A-58
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl <b>45.18</b> .....	A-58
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,13-heptadecafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl <b>45.19</b> .....	A-59
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl <b>45.20</b> .....	A-60
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylonyloxy)biphenyl <b>45.21</b> .....	A-60
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl <b>45.22</b> .....	A-61
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,13-heptadecafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl <b>45.23</b> .....	A-61
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]-biphenyl <b>45.24</b> .....	A-62
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl <b>45.25</b> .....	A-63
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)-nonadecyloxy]biphenyl <b>45.26</b> .....	A-63
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyl)henicosyloxy]biphenyl <b>45.27</b> .....	A-64
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl <b>45.28</b> .....	A-65
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl <b>45.29</b> .....	A-65
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl <b>45.30</b> .....	A-66
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[6-(cholesteryloxy)hexyloxy]biphenyl <b>45.31</b> .....	A-67
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[11-(cholesteryloxy)undecyloxy]-biphenyl <b>45.32</b> .....	A-67
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl <b>45.33</b> .....	A-68
<b>A.46</b> <b>Synthese der in 2-Position substituierten Biphenylderivate 46.X</b> .....	<b>A-68</b>
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl <b>46.1</b> .....	A-68
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl <b>46.2</b> .....	A-69
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl <b>46.3</b> .....	A-70
<b>A.47</b> <b>Synthese der Biphenylderivate 47.X</b> .....	<b>A-70</b>
4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl <b>47.1</b> .....	A-70

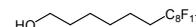
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,- 18,18,19,19,19-heptadecafluorononadecyloxy)-3'-methylbiphenyl <b>47.2</b> .....	A-71
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor- 2-heptyltridecyloxy)biphenyl <b>47.3</b> .....	A-72
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor- 2-heptyltridecyloxy)biphenyl <b>47.4</b> .....	A-72
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,- 18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17- tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl <b>47.5</b> .....	A-73
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,- 18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17- tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl <b>47.6</b> .....	A-73
<b>A.48</b>	<b>Synthese von 3-(Allkenyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl</b> <b>48.X</b> .....	<b>A-74</b>
	3-(Allyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl <b>48.1</b> .....	A-74
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(undec-10-en-1-yloxy)biphenyl <b>48.2</b> .....	A-75
<b>A.49</b>	<b>Synthese der Biphenylderivate mit Carbosilansubstituenten 49.X</b> .....	<b>A-75</b>
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8- disilanonyloxy)biphenyl <b>49.1</b> .....	A-75
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12- trisilatridecyloxy)biphenyl <b>49.2</b> .....	A-76
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl- 4,8,12,16-tetrasilahaheptadecyloxy)biphenyl <b>49.3</b> .....	A-76
	4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl- 12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)biphenyl <b>49.4</b> .....	A-77
<b>A.50</b>	<b>Synthese von 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)- pent-4-en-1-ol 50</b> .....	<b>A-78</b>
<b>A.51</b>	<b>Synthese von 3-(2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluor- tridecyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl 51</b> .....	<b>A-78</b>
<b>A.52</b>	<b>Synthese von 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,- 9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl- 12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl 52</b> .....	<b>A-79</b>
<b>A.53</b>	<b>Synthese der lateral substituierten Terphenylderivate 53.X</b> .....	<b>A-79</b>
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,- 19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.1</b> .....	A-79
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2- heptylnonyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.2</b> .....	A-80
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11- tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.3</b> .....	A-81
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,- 12,12,13,13,13-heptadecafluor-2-undecyltridecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.4</b> .....	A-81
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,17- nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-1,1':4',1''- terphenyl <b>53.5</b> .....	A-82
	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,- 18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17- tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.6</b> .....	A-83

	4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,- 19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,- 18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl <b>53.7</b> .....	A-83
<b>A.54</b>	<b>Synthese der lateral substituierten Tolanderivate 54.X</b> .....	<b>A-84</b>
	1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,10- nonafluordecyloxy)]benzol <b>54.1</b> .....	A-84
	1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3- (7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)]benzol <b>54.2</b> .....	A-85
	1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,- 17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)]benzol <b>54.3</b> .....	A-85
<b>B</b>	<b>Liste der verwendeten Volumeninkremente nach IMMIRZI</b> .....	<b>A-87</b>
<b>C</b>	<b>Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den ermittelten Beugungswinkeln</b> .....	<b>A-87</b>

### A.1 Synthese der semiperfluorierten Alkohole 1.X

#### 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecan-1-ol **1.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 5.00 g (9.16 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-Heptadecafluor-8-iodoctan  
 0.92 g (9.16 mmol) 5-Hexen-1-ol (Hex-5-en-1-ol)  
 0.42 g (0.37 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 100 ml Hexan  
 0.35 g (9.16 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 2.83 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>F<sub>17</sub>O M = 520.23 g/mol

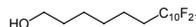
Fp.: 48-52 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 3.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.09-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.16 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.81 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.15 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.34 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosaf fluorhexadecan-1-ol **1.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 5.00 g (7.74 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosaf fluor-10-ioddecan  
 0.85 g (7.74 mmol) Hex-5-en-1-ol  
 0.36 g (0.31 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 0.29 g (7.74 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester (5:1, V/V)

Ausbeute: 3.70 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>F<sub>21</sub>O M = 620.24 g/mol

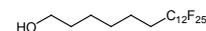
Fp.: 88-90 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.65-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.35 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.76 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.12 (s, 10F, CF<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.44 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecan-1-ol **1.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 5.00 g (6.70 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Pentacosafuor-12-iodododecan  
 0.67 g (6.70 mmol) Hex-5-en-1-ol  
 0.31 g (0.27 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 0.25 g (6.70 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 3.33 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>F<sub>25</sub>O M = 720.26 g/mol

Fp.: 115-117 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.63-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.33 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.06 (s, 14F, CF<sub>2</sub>), -123.00 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.44 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

12,12,13,13,14,14,15,15,15-Nonafuorpentadecan-1-ol **1.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 5.00 g (14.5 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafuor-4-iodobutan  
 2.46 g (14.5 mmol) Undec-10-en-1-ol  
 0.68 g (0.58 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 100 ml Hexan  
 0.55 g (14.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 3.20 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>F<sub>9</sub>O M = 390.33 g/mol

Fp.: 33-35 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.62 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.09-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.38-1.25 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.66 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.84-(-115.18) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.79-(-124.94) (m, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.30-(-126.52) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-Tridecafluorheptadecan-1-ol **1.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 15.0 g (33.6 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan  
5.73 g (33.6 mmol) Undec-10-en-1-ol  
1.55 g (1.34 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
100 ml Hexan  
1.27 g (33.6 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
150 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 9.15 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>F<sub>13</sub>O M = 490.34 g/mol

Fp.: 52-53 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.63-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.33 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.06 (s, 14F, CF<sub>2</sub>), -123.00 (s, 2F, CF<sub>2</sub>) -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.44 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-Heptadecafluormonadecan-1-ol **1.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 5.00 g (9.16 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan  
1.56 g (9.16 mmol) Undec-10-en-1-ol  
0.42 g (0.37 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
100 ml Hexan  
0.35 g (9.16 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
100 ml Diethylether

Reinigung: zweimalige Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 4.80 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>F<sub>17</sub>O M = 590.36 g/mol

Fp.: 76-78 °C

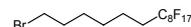
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.62 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.40-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.34 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.73 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.22 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>) -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.42 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

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

### 14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortetradecan 2.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.80 g (5.38 mmol) 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecan-1-ol **1.1**

50 ml HBr (48%-ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 1.92 g (61% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrF<sub>17</sub> M = 583.12 g/mol

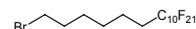
Fp.: 30-32 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.12-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.61 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz):  $\delta$  = -81.16 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.71 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.10 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.08 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.48 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafuorhexadecan 2.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.60 g (4.19 mmol)

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosafuorhexadecan-1-ol **1.2**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 2.30 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>BrF<sub>21</sub> M = 683.14 g/mol

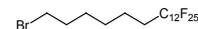
Fp.: 64-65 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.12-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.61 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.35 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.76 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.12 (s, 10F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -123.87 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.44 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 18-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-pentacosafuoroctadecan 2.3

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 0.70 g (0.97 mmol)  
7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuoroctadecan-1-ol **1.3**  
50 ml HBr (48%-ig)  
2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 2.30 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>BrF<sub>25</sub> M = 783.15 g/mol

Fp.: 102-103 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.12-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.53-1.38 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.15 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.3, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.72 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.06 (s, 10F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), -122.23 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -122.06 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.47 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 15-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan **2.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.20 g (8.20 mmol) 12,12,13,13,14,14,15,15,15-Nonafluorpentadecan-1-ol **1.4**  
50 ml HBr (48%ig)  
2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 3.00 g (81 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>BrF<sub>9</sub> M = 453.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.43-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.66 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.5, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.84-(-115.17) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.86 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.31-(-126.53) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 17-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorheptadecan **2.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.00 g (6.12 mmol)  
 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-Tridecafluorheptadecan-1-ol **1.5**  
 50 ml HBr (48%-ig)  
 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 2.39 g (71 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>BrF<sub>13</sub> M = 553.24 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.44-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): ) δ = -81.37 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.76 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.31 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>) -123.92 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.47 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 19-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoronadecan **2.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
 Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 4.80 g (8.13 mmol) 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecan-1-ol **1.6**  
 50 ml HBr (48%-ig)  
 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 3.40 g (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>BrF<sub>17</sub> M = 553.24 g/mol

Fp.: 36-37 °C

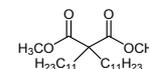
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.43-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.35 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.73 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.22 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.06 (s, 2F, CF<sub>2</sub>) -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.43 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

## A.3 Synthese der Dialkylmalonsäuredimethylester **3.X**

### Diundecylmalonsäuredimethylester **3.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 15.0 g (52.3 mmol) Undecylmalonsäuredimethylester  
 13.9 g (54.9 mmol) 1-Bromundecan

1.20 g (52.3 mmol) Na

100 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation und Säulenchromatographie des Sumpfes  
(Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

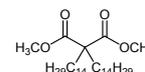
Ausbeute: 15.0 g (65 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> M = 440.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.68 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.88-1.82 (m, 4H, CCH<sub>2</sub>), 1.30-1.08 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

### Ditetradecylmalonsäuredimethylester 3.3

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 20.0 g (38.1 mmol) Tetradeacylmalonsäuredimethylester

12.7 g (45.7 mmol) 1-Bromtetradeacan

0.88 g (38.1 mmol) Na

100 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 13.0 g (67% d. Th.), farblose Flüssigkeit

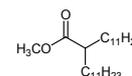
Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub> M = 524.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.71 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.89-1.84 (m, 4H, CCH<sub>2</sub>), 1.27-1.18 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 6H, CH<sub>3</sub>).

## A.4 Synthese der 2-Alkylalkansäuremethylester 4.X

### 2-Undecyltridecansäuremethylester 4.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 15.0 g (34.0 mmol) Diundecylmalonsäuredimethylester 3.2

2.88 g (68.0 mmol) LiCl

0.61 g (34.0 mmol) Wasser

100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

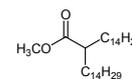
Ausbeute: 4.60 g (35 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> M = 382.66 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.34-2.25 (m, 1H, CH), 1.61-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.18 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

2-Tetradecylhexadecansäuremethylester **4.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 13.0 g (25.0 mmol) Ditetradecylmalonsäuredimethylester **3.3**  
 2.10 g (50.0 mmol) LiCl  
 0.45 g (25.0 mmol) Wasser  
 100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

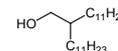
Ausbeute: 4.78 g (41 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> M = 382.66 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.33-2.27 (m, 1H, CH), 1.59-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (bs, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 6H, CH<sub>3</sub>).

**A.5 Synthese der 2-Alkylalkan-1-ole 5.X**2-Undecyltridecan-1-ol **5.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.12.



Ansatz: 3.60 g (9.41 mmol) 2-Undecyltridecansäuremethylester **4.2**  
 1.07 g (28.2 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 2.80 g (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

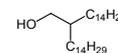
Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O M = 354.65 g/mol

Fp.: 25-27 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.45-1.42 (m, 1H, CH), 1.33-1.19 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

2-Tetradecylhexadecan-1-ol **5.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.12.



Ansatz: 4.78 g (12.5 mmol) 2-Tetradecylhexadecansäuremethylester **4.3**  
 1.42 g (37.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 4.33 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>O M = 438.81 g/mol

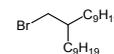
Fp.: 43-45 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.46-1.42 (m, 1H, CH), 1.33-1.19 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 6H, CH<sub>3</sub>).

## A.6 Synthese der (Brommethyl)alkane 6.X

### 10-(Brommethyl)nonadecan 6.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 5.00 g (16.7 mmol) 2-Nonylundecan-1-ol  
50 ml HBr (48%-ig)  
2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

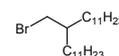
Ausbeute: 4.80 g (80 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>Br M = 361.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.60-1.55 (m, 1H, CH), 1.45-1.20 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 12-(Brommethyl)tricosan 6.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.60 g (7.33 mmol) 2-Undecyltridecan-1-ol **5.2**  
50 ml HBr (48%ig)  
2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

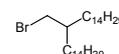
Ausbeute: 2.30 g (75 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>Br M = 417.55 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.60-1.55 (m, 1H, CH), 1.37-1.20 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 15-(Brommethyl)nonacosan 6.3

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 4.30 g (9.80 mmol) 2-Tetradecylhexadecan-1-ol **5.3**  
50 ml HBr (48%-ig)  
2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 3.78 g (77 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

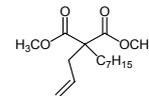
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>Br M = 501.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.60-1.55 (m, 1H, CH), 1.40-1.20 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

## A.7 Synthese der Alkyl(alkenyl)malonsäuredimethylester 7.X

### Allyl(heptyl)malonsäuredimethylester 7.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 25.0 g (109 mmol) Heptylmalonsäuredimethylester  
 15.8 g (130 mmol) Allylbromid  
 3.00 g (130 mmol) Na  
 200 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 16.1 g (55 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

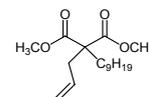
Analytik:  $C_{15}H_{26}O_4$   $M = 270.36$  g/mol

Kp.: 79-80 °C ( $1.3 \cdot 10^{-2}$  mbar)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 500 MHz):  $\delta = 5.65-5.57$  (m, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.08-5.04 (m, 2H,  $CH_2=CH$ ), 3.68 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 2.62 (d,  $^3J(H,H) = 7.4$ , 2H,  $CH_2CH=CH_2$ ), 1.85-1.81 (m, 2H,  $CCH_2$ ), 1.28-1.22 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.16-1.11 (m, 2H,  $CH_2$ ), 0.85 (t,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 3H,  $CH_3$ ).

### Allyl(nonyl)malonsäuredimethylester 7.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 30.0 g (116 mmol) Nonylmalonäuredimethylester  
 14.7 g (122 mmol) Allylbromid  
 2.70 g (116 mmol) Na  
 200 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 12.2 g (35 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

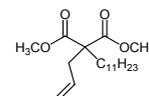
Analytik:  $C_{17}H_{30}O_4$   $M = 298.42$  g/mol

Kp.: 115-116 °C ( $5.1 \cdot 10^{-2}$  mbar)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 5.66-5.56$  (m, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.09-5.04 (m, 2H,  $CH_2=CH$ ), 3.69 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 2.62 (d,  $^3J(H,H) = 7.4$ , 2H,  $CH_2CH=$ ), 1.86-1.81 (m, 2H,  $CCH_2$ ), 1.30-1.21 (m, 14H,  $CH_2$ ), 0.85 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$ , 3H,  $CH_3$ ).

### Allyl(undecyl)malonsäuredimethylester 7.3

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 30.0 g (116 mmol) Undecylmalonäuredimethylester  
 12.7 g (105 mmol) Allylbromid  
 2.40 g (105 mmol) Na

200 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 15.0 g (53 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

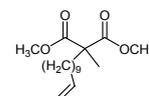
Analytik:  $C_{19}H_{34}O_4$   $M = 326.47$  g/mol

Kp.: 103-106 °C ( $0.5 \cdot 10^{-2}$  mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.67\text{-}5.56$  (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $5.09\text{-}5.04$  (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ),  $3.69$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ),  $2.62$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $1.90\text{-}1.81$  (m, 2H,  $\text{CCH}_2$ ),  $1.28\text{-}1.21$  (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.19\text{-}1.10$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.86$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### Methyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester 7.4

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 30.0 g (205 mmol) Methylmalonsäuredimethylester

57.3 g (246 mmol) 11-Bromundec-1-en

5.66 g (246 mmol) Na

200 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation und Säulenchromatographie des Sumpfes  
(Eluent:  $\text{CHCl}_3$ )

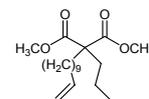
Ausbeute: 45.1 g (74 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $C_{17}H_{30}O_4$   $M = 298.42$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.83\text{-}5.73$  (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $4.99\text{-}4.88$  (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ),  $3.68$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ),  $2.01$  (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ),  $1.84\text{-}1.80$  (m, 2H,  $\text{CCH}_2$ ),  $1.38$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.37\text{-}1.20$  (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ).

#### Propyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester 7.5

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 10.0 g (49.4 mmol) Propylmalonsäuredimethylester

11.5 g (49.4 mmol) 11-Bromundec-1-en

1.14 g (49.4 mmol) Na

200 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent:  $\text{PE}/\text{CHCl}_3$ , 1:1, V/V)

Ausbeute: 7.40 g (46 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

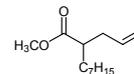
Analytik:  $C_{19}H_{34}O_4$   $M = 326.47$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.83\text{-}5.73$  (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $4.99\text{-}4.88$  (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ),  $3.71$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ),  $2.01$  (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ),  $1.87\text{-}1.80$  (m, 4H,  $\text{CCH}_2$ ),  $1.37\text{-}1.20$  (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.91$  (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

## A.8 Synthese der 2-Alkylalkensäuremethylester 8.X

### 2-Allylnonansäuremethylester 8.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 16.1 g (59.6 mmol) Allyl(heptyl)malonsäuredimethylester **7.1**  
 5.05 g (119 mmol) LiCl  
 1.0 ml (59.6 mmol) Wasser  
 100 ml DMSO

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 6.20 g (49 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

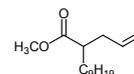
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> M = 212.33 g/mol

Kp.: 50-53 °C (1.2·10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 5.76-5.66 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05-4.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.45-2.38 (m, 1H, CH), 2.36-2.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.63-1.41 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.29-1.21 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 2-Allylundecansäuremethylester 8.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 12.0 g (40.2 mmol) Allyl(nonyl)malonsäuredimethylester **7.2**  
 3.40 g (80.4 mmol) LiCl  
 7.2 ml (40.2 mmol) Wasser  
 100 ml DMSO

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 3.40 g (34 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

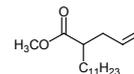
Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> M = 240.38 g/mol

Kp.: 80-83 °C (3.1·10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 5.76-5.66 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05-4.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.45-2.38 (m, 1H, CH), 2.36-2.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.63-1.41 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.29-1.21 (m, 14H, CHCH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 2-Allyltridecansäuremethylester 8.3

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 15.0 g (45.9 mmol) Allyl(undecyl)malonsäuredimethylester **7.3**  
 3.89 g (91.8 mmol) LiCl  
 0.8 ml (45.9 mmol) Wasser  
 100 ml DMSO

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 3.00 g (24 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

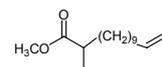
Analytik:  $C_{17}H_{32}O_2$   $M = 268.43$  g/mol

Kp.: 85-89 °C ( $0.6 \cdot 10^{-2}$  mbar)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 5.77$ -5.66 (m, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.05-4.97 (m, 2H,  $CH_2=CH$ ), 3.64 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.45-2.38 (m, 1H, CH), 2.36-2.17 (m, 2H,  $CH_2CH=CH_2$ ), 1.63-1.42 (m, 2H,  $CHCH_2$ ), 1.30-1.18 (m, 18H,  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$ , 3H,  $CH_3$ ).

## 2-Methyltridec-12-ensäuremethylester 8.4

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 45.0 g (151 mmol) Methyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester **7.4**

2.88 g (302 mmol) LiCl

2.71 g (151 mmol) Wasser

100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  10:0.2, V/V)

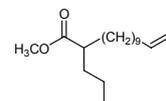
Ausbeute: 15.5 g (43 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $C_{15}H_{28}O_2$   $M = 240.38$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 200 MHz):  $\delta = 5.88$ -5.68 (m, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.01-4.86 (m, 2H,  $CH_2=CH$ ), 3.63 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.38 (q,  $^3J(H,H) = 6.8$ , 1H, CH), 2.01 (q,  $^3J(H,H) = 6.8$ , 2H,  $CH_2CH=$ ), 1.68-1.54 (m, 2H,  $CHCH_2$ ), 1.41-1.19 (m, 14H,  $CH_2$ ), 1.11 (d,  $^3J(H,H) = 7.0$ , 3H,  $CH_3$ ).

## 2-Propyltridec-12-ensäuremethylester 8.5

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 7.40 g (22.7 mmol) Propyl(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester **7.5**

1.92 g (45.3 mmol) LiCl

0.41 g (22.7 mmol) Wasser

100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  10:0.2, V/V)

Ausbeute: 3.17 g (52 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

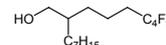
Analytik:  $C_{17}H_{32}O_2$   $M = 268.43$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz)  $\delta = 5.83$ -5.73 (m, 1H,  $CH=CH_2$ ), 4.99-4.88 (m, 2H,  $CH_2=CH$ ), 3.68 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.38 (m, 1H, CH), 2.01 (q,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 2H,  $CH_2CH=$ ), 1.87-1.80 (m, 4H,  $CCH_2$ ), 1.36-1.22 (m, 16H,  $CH_2$ ), 0.91 (q,  $^3J(H,H) = 7.2$ , 3H,  $CH_3$ ).

## A.9 Synthese der semiperfluorierten 2-Alkylalkohole 9.X

### 6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonafluor-2-heptylnonan-1-ol 9.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 6.00 g (28.3 mmol) 2-Allylnonansäuremethylester **8.1**

9.79 g (28.3 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan  
 1.31 g (1.13 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 100 ml Hexan  
 3.21 g (84.9 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 3.80 g (33 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>F<sub>9</sub>O M = 404.35 g/mol

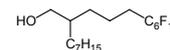
Kp.: 100-102 °C (1.0·10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.12-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.20 (m, 15H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.46 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.96 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.93 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -126.48 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-heptylundecan-1-ol **9.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.27 g (10.7 mmol) 2-Allylnonansäuremethylester **8.1**  
 4.77 g (10.7 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan  
 0.49 g (1.13 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 1.22 g 32.1 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 3.20 g (59 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

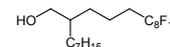
Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>F<sub>13</sub>O M = 504.37 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.52-1.41 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.22 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.40 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.50-(-114.88) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.26 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.94 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.39-(-126.56) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptadecafluor-2-heptyltridecan-1-ol **9.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.20 g (10.4 mmol) 2-Allylnonansäuremethylester **8.1**  
 5.68 g (10.4 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan  
 0.48 g (0.42 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 150 ml Hexan

1.18 g (31.2 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 2.50 g (40 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>17</sub>O M = 604.38 g/mol

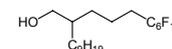
Fp.: 40-41 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.20 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.35 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.63 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.20 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 123.89 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.42 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-nonylundecan-1-ol **9.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 1.60 g (6.66 mmol) 2-Allylundecansäuremethylester **8.2**

2.97 g (6.66 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan

0.38 g (3.33 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

0.76 g (19.9 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 2.00 g (56 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>F<sub>13</sub>O M = 532.42 g/mol

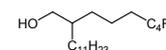
Kp.: 99-102 °C (0.5·10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.12-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.66-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.45 (m, 1H, CH), 1.31-1.24 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.30 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.47-(-114.64) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-Nonafluorheptyl)tridecan-1-ol **9.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 3.50 g (13.0 mmol) 2-Allyltridecansäuremethylester **8.3**

4.51 g (13.0 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan

0.60 g (0.52 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

1.48 g (39.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 4.40 g (74 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

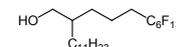
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>F<sub>9</sub>O M = 460.46 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.33 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.20 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.65 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75-(-115.08) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.86 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.30-(-126.51) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-undecylundecan-1-ol **9.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 1.50 g (5.59 mmol) 2-Allyltridecansäuremethylester **8.3**

4.51 g (5.59 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan

0.26 g (0.22 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

0.64 g (16.8 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 2.10 g (67 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

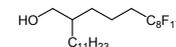
Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>F<sub>13</sub>O M = 560.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.60-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.19 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.41 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.52-(-114.86) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.30 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.26 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 123.95 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.39-(-126.62) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluor-2-undecyltridecan-1-ol **9.7**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 3.00 g (11.2 mmol) 2-Allyltridecansäuremethylester **8.3**

9.79 g (11.2 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan

0.52 g (0.45 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

1.27 g (33.6 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester (5:1, V/V)

Ausbeute: 2.11 g (28 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>F<sub>17</sub>O M = 660.49 g/mol

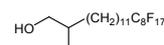
Fp.: 52-53 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500 MHz):  $\delta$  = 3.59-3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.09-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.57-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.44 (m, 1H, CH), 1.36-1.21 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 470 MHz)  $\delta$  = -81.15 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.33 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.50 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-methylhenicosan-1-ol **9.8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.00 g (8.32 mmol) 2-Methyltridec-12-ensäuremethylester **8.4**  
 5.68 g (8.32 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodooctan  
 0.38 g (0.33 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 0.95 g (25.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 4.40 g (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>F<sub>17</sub>O M = 632.44 g/mol

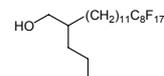
Fp.: 73-74 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.51-3.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.39-1.22 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.7, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.36 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.74 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.20 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.06 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.88 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.43 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-propylhenicosan-1-ol **9.9**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 3.10 g (11.5 mmol) 2-Propyltridec-12-ensäuremethylester **8.5**  
 5.68 g (11.5 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodooctan  
 0.53 g (0.46 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 1.31 g (34.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 5.62 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{24}H_{33}F_{17}O$   $M = 660.49$  g/mol

Fp.: 42-44 °C

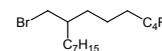
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 200 MHz):  $\delta = 3.52$  (d,  $^3J(H,H) = 5.2$ , 2H,  $CH_2OH$ ), 2.16-1.90 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.61-1.51 (m, 2H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.33-1.26 (m, 23H, CH,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J(H,H) = 6.5$ , 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 470 MHz):  $\delta = -81.16$  (t,  $^4J(F,F) = 9.8$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.70-(-114.83) (m, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -122.16 (s, 2F,  $CF_2$ ), -122.35 (s, 4F,  $CF_2$ ), -123.14 (s, 2F,  $CF_2$ ), -123.95 (s, 2F,  $CF_2$ ), -126.53 (s, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

## A.10 Synthese der alkylsubstituierten semiperfluorierten $\omega$ -Bromalkane 10.X

### 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan 10.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.80 g (9.40 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonafluor-2-heptylnonan-1-ol **9.1**  
 50 ml HBr (48%-ig)  
 2 ml  $H_2SO_4$   
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_3$

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 2.50 g (57 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

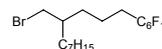
Analytik:  $C_{16}H_{24}BrF_9$   $M = 467.25$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 500 MHz):  $\delta = 3.47$ -3.40 (m, 2H,  $CH_2Br$ ), 2.10-2.00 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.66-1.54 (m, 3H,  $CH_2$ , CH), 1.50-1.23 (m, 14H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 470 MHz)  $\delta = -81.46$  (t,  $^4J(F,F) = 9.8$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.99 (s, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -124.91 (s, 2F,  $CH_2CF_2CF_2$ ), -126.47 (s, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

### 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorundecan 10.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.20 g (6.34 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-heptylundecan-1-ol **9.2**  
 50 ml HBr (48%ig)  
 2 ml  $H_2SO_4$   
 0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_3$

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 2.20 g (61 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

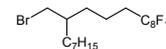
Analytik:  $C_{18}H_{24}BrF_{13}$   $M = 567.27$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 500 MHz)  $\delta = 3.47$ -3.40 (m, 2H,  $CH_2Br$ ), 2.11-2.00 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.66-1.53 (m, 3H,  $CH_2CH_2CF_2$ , CH), 1.51-1.34 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.31-1.27 (m, 10H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J(H,H) = 7.0$ , 3H,  $CH_3$ ).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta = -81.30$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.66-(-114.82) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.26 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.16 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.97 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.54-(-126.62) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 13-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortridecan **10.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.50 g (4.14 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptadecafluor-2-heptyltridecan-1-ol **9.3**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.20 g (43 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

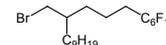
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>BrF<sub>17</sub> M = 667.28 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500 MHz):  $\delta = 3.46$ -3.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.10-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.65-1.55 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH), 1.49-1.32 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta = -81.35$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.63 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.20 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.05 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 123.89 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.42 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluornonadecan **10.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.00 g (3.76 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-nonylundecan-1-ol **9.4**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.20 g (43 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

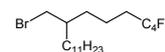
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BrF<sub>13</sub> M = 595.32 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz)  $\delta = 3.47$ -3.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.12-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.66-1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.51-1.23 (m, 19H, CH), 0.87 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta = -81.30$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.47-(-114.64) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoronadecan **10.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 4.40 g (9.56 mmol) 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-Nonafluorheptyl)tridecan-1-ol **9.5**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 3.80 g (76 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

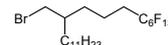
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>BrF<sub>9</sub> M = 523.36 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 3.74-3.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.11-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.65-1.56 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH), 1.51-1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.25 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.54 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.80-(-115.13) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.39-(-126.58) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorhenicosan **10.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.10 g (3.75 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluor-2-undecylundecan-1-ol **9.6**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.70 g (73 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

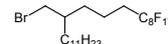
Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>BrF<sub>13</sub> M = 623.37 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 3.47-3.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.11-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.65-1.56 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH), 1.51-1.34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.25 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.41 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.55-(-114.88) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.31 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.28 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 123.97 (s, 2F, CH<sub>2</sub>), -126.44-(-126.63) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan **10.7**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.10 g (3.18 mmol) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluor-2-undecyltridecan-1-ol **9.7**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.30 g (57 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

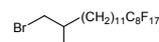
Analytik:  $C_{24}H_{32}BrF_{17}$   $M = 723.39$  g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 3.47$ - $3.39$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.12-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84 (quint,  $^3J(H,H) = 7.1$ , 1H, CH), 1.66-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.20 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(H,H) = 6.8$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}F$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 470 MHz):  $\delta = -81.15$  (t,  $^4J(F,F) = 9.8$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.66 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.07 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.28 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.07 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.87 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.46 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 21-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluor-20-methylhenicosan **10.8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 4.30 g (6.80 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-methylhenicosan-1-ol **9.8**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.20 g (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{22}H_{28}BrF_{17}$   $M = 695.33$  g/mol

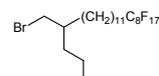
Fp.: 37-38 °C

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 3.40$ - $3.28$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.10-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.78-1.68 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 1.58 (quint,  $^3J(H,H) = 7.7$ , 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45-1.21 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (d,  $^3J(H,H) = 6.6$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}F$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $J$ /Hz, 188 MHz):  $\delta = -81.35$  (t,  $^4J(F,F) = 9.9$ , 3F, CF<sub>3</sub>), -114.72 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.19 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.03 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.42 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### 20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan **10.9**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 5.60 g (8.48 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-propylhenicosan-1-ol **9.9**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 3.19 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{24}H_{32}BrF_{17}$   $M = 723.39$  g/mol

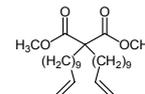
Fp.: 27-29 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 3.42$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.8$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.09-1.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.60-1.54 (m, 3H, CH,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.37-1.26 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 470 MHz):  $\delta = -81.23$  (t,  $^4J(\text{F,F}) = 9.8$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ), -114.78-(-114.85) (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -122.20 (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -122.38 (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -123.18 (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -123.99 (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -126.58 (s, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

### A.11 Synthese von Bis(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester 11

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 25.0 g (189 mmol) Malonsäuredimethylester  
95.6 g (397 mmol) 11-Bromundec-1-en  
11.7 g (510 mmol) Na  
200 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation und Säulenchromatographie des Sumpfes  
(Eluent:  $\text{CHCl}_3$ )

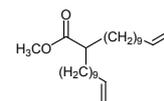
Ausbeute: 57.1 g (69 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_4$   $M = 436.67$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.84$ -5.74 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.00-4.89 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 3.68 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.02 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.86-1.82 (m, 4H,  $\text{CCH}_2$ ), 1.38-1.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28-1.22 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.14-1.06 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

### A.12 Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester 12

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 28.6 g (65.5 mmol) Bis(undec-10-en-1-yl)malonsäuredimethylester **11**  
5.55 g (131 mmol) LiCl  
2.36 g (65.5 mmol) Wasser  
100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 8.10 g (33 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

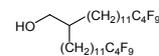
Analytik:  $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_2$   $M = 378.63$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.84$ -5.74 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.00-4.89 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 3.65 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.34-2.27 (m, 1H, CH), 2.02 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.61-1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.19 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ).

**A.13 Synthese der verzweigten semiperfluorierten Alkohole 13.X**

14,14,15,15,16,16,17,17,17-Nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecan-1-ol **13.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.00 g (5.23 mmol) Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester **12**

3.65 g (10.6 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan

0.48 g (0.42 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

0.59 g (15.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 2.70 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>F<sub>18</sub>O M = 790.69 g/mol

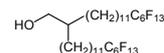
Fp.: <30 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.09-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45-1.40 (m, 1H, CH), 1.37-1.23 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.66 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -115.00 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.90 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.34-(-126.53) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorpentadecyl)nonadecan-1-ol **13.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.00 g (5.23 mmol) Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester **12**

4.73 g (10.6 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan

0.48 g (0.42 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

50 ml Hexan

0.59 g (15.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 3.10 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>F<sub>26</sub>O M = 990.72 g/mol

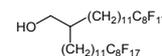
Fp.: 44-45 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.10-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46-1.42 (m, 1H, CH), 1.37-1.21 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.41$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.7$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.62$ - $(-114.97)$  (m, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.33$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.26$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.95$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.40$ - $(-126.60)$  (m, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluorononadecyl)henicosan-1-ol **13.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.00 g (5.23 mmol) Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tridec-12-ensäuremethylester **12**

5.79 g (10.6 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan

0.48 g (0.42 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

50 ml Hexan

0.59 g (15.7 mmol)  $\text{LiAlH}_4$

100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 3.30 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{F}_{34}\text{O}$   $M = 1190.75$  g/mol

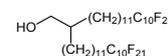
Fp.: 65-67 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 3.52$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.4$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.10-1.96 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.58 (quint,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.7$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.37-1.21 (m, 37H, CH,  $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.35$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.1$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.75$  (s, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.26$  (s, 12F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.12$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.90$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.49$  (m, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-Henicosacafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafafluorhenicosyl)tricosan-1-ol **13.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 1.25 g (3.30 mmol) Synthese von 2-(Undec-10-en-1-yl)tricos-22-ensäuremethylester **12**

4.27 g (6.60 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosafafluor-10-ioddecan

0.23 g (0.24 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

50 ml Hexan

0.38 g (9.90 mmol)  $\text{LiAlH}_4$

100 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 3.30 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{44}H_{48}F_{42}O$   $M = 1390.78$  g/mol

Fp.: 95-97 °C

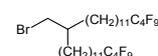
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 3.52$  (d,  $^3J(H,H) = 5.5$ , 2H,  $CH_2OH$ ), 2.09-1.96 (m, 4H,  $CH_2CF_2$ ), 1.57 (quint,  $^3J(H,H) = 7.7$ , 4H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.45-1.21 (m, 37H, CH,  $CH_2$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.38$  (t,  $^4J(F,F) = 9.7$ , 6F,  $CF_3$ ), -114.79 (s, 4F,  $CH_2CF_2$ ), -122.15 (s, 12F,  $CF_2$ ), -123.07 (s, 4F,  $CF_2$ ), -123.90 (s, 4F,  $CF_2$ ), -126.47 (m, 4F,  $CF_2CF_3$ ).

#### A.14 Synthese der verzweigten semiperfluorierten Bromalkane 14.X

##### 16-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,28,28,29,29,30,30,31,31,31-octadecafluorhentriacontan 14.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 2.70 g (3.41 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,17-Nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecan-1-ol **13.1**  
50 ml HBr (48%ig)  
2 ml  $H_2SO_4$   
0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_3$

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 1.40 g (48 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

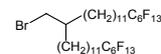
Analytik:  $C_{32}H_{47}BrF_{18}$   $M = 853.59$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 3.43$  (d,  $^3J(H,H) = 4.8$ , 2H,  $CH_2Br$ ), 2.09-1.96 (m, 5H,  $CH_2CF_2$ , CH), 1.58 (quint,  $^3J(H,H) = 7.7$ , 4H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.40-1.21 (m, 36H,  $CH_2$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.66$  (t,  $^4J(F,F) = 9.7$ , 6F,  $CF_3$ ), -114.84-(-115.17) (m, 4F,  $CH_2CF_2$ ), -124.87 (s, 4F,  $CF_2$ ), -126.31-(-126.53) (m, 4F,  $CF_2CF_3$ ).

##### 18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,31,31,32,32,33,33,34,34,35,35,35-hexacosafuorpentatriacontan 14.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.00 g (3.03 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorpentadecyl)nonadecan-1-ol **13.2**  
50 ml HBr (48%ig)  
2 ml  $H_2SO_4$   
0.05 g (0.15 mmol)  $Bu_4NHSO_3$

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 2.20 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{36}H_{47}BrF_{26}$   $M = 1053.62$  g/mol

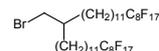
Fp.: 39-40 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.09-1.96 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH), 1.61-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.37-1.22 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.40 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.60-(-114.95) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.31 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.27 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.40-(-126.60) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,32,32,33,33,34,34,35,35,36,36,37,37,-38,38,39,39-tetratriacontafluormonatriacontan **14.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 1.30 g (1.09 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-Heptadecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluormonadecyl)henicosan-1-ol **13.3**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 0.58 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>BrF<sub>34</sub> M = 1253.65 g/mol

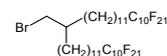
Fp.: 70-72 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.10-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (m, 37H, CH, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.36 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.75 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.22 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.07 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.87 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.47 (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

22-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,34,34,35,35,36,36,37,37,-38,38,39,39,40,40,41,41,42,42,43,43,43-dotetracontafluortritetracontan **14.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 3.20 g (2.30 mmol) 14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,-21,21,22,22,23,23,23-Henicosacafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)tricosan-1-ol **13.4**

50 ml HBr (48%ig)

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus PE

Ausbeute: 2.04 g (61 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>47</sub>BrF<sub>42</sub> M = 1453.68 g/mol

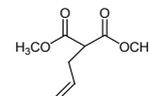
Fp.: 91-94 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 3.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.10-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.58 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.38-1.22 (m, 37H, CH, CH<sub>2</sub>).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.36$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.76$  (s, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.13$  (s, 12F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.04$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.89$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.44$  (m, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

### A.15 Synthese von Allylmalonsäuredimethylester 15

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 20.0 g (151 mmol) Malonsäuredimethylester  
18.3 g (151 mmol) Allylbromid  
3.47 g (151 mmol) Na  
200 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE/ $\text{CHCl}_3$  1:2, V/V)

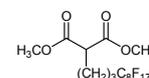
Ausbeute: 10.7 g (41 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  M = 172.18 g/mol

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 5.78$ - $5.69$  (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $5.11$ - $5.01$  (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ),  $3.70$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.43$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$ , 1H, CH),  $2.62$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ).

### A.16 Synthese von (4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-malonäuredimethylester 16

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13; anstelle der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  wurde die Iodgruppe durch Hydrogenolyse an Palladium/Aktivkohle mit  $\text{NaHCO}_3$  in Methanol entfernt.



Ansatz: 10.0 g (18.3 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan  
3.15 g (18.3 mmol) Allylmalonsäuredimethylester 15  
0.85 g (0.73 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$   
50 ml Hexan  
0.02 g Pd/C  
1.54 g (18.3 mmol)  $\text{NaHCO}_3$   
100 ml MeOH

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ )

Ausbeute: 5.10 g (47 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

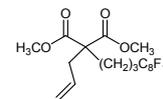
Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_{17}\text{O}_4$  M = 592.24 g/mol

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 3.73$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.37$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ , 1H, CH),  $2.15$ - $2.02$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $1.98$  (q,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.9$ , 2H,  $\text{CHCH}_2$ ),  $1.67$ - $1.59$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 470 MHz):  $\delta = -81.21$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.8$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.89$ - $(-114.96)$  (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.16$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-122.37$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ )  $-123.16$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.87$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $126.56$  (s, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

### A.17 Synthese von Allyl(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)malonäuredimethylester **17**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.10.



Ansatz: 5.10 g (8.61 mmol) Allyl(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)malonäuredimethylester **16**  
 1.25 g (10.3 mmol) Allylbromid  
 0.24 g (10.3 mmol) Na  
 100 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 3.60 g (66 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

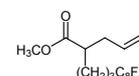
Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>F<sub>17</sub>O<sub>4</sub> M = 632.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 5.65-5.55 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.12-5.08 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, 2H, CH<sub>2</sub>CH=), 2.17-1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CCH<sub>2</sub>), 1.67-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.27 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.25-(-114.82) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.15 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.74 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.96 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.56 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.18 Synthese von 2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluor-tridecansäuremethylester **18**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.11.



Ansatz: 4.80 g (7.59 mmol) (4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-Heptadecafluor-undecyl)malonäuredimethylester **17**  
 2.10 g (15.2 mmol) LiCl  
 0.14 g (7.59 mmol) Wasser  
 100 ml DMSO

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 2.50 g (57 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

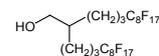
Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>F<sub>17</sub>O<sub>2</sub> M = 574.27 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 5.76-5.65 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.08-5.00 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.50-2.43 (m, 1H, CH), 2.41-2.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=), 2.14-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.74-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.24 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.76-(-114.83) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.13 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.19 Synthese von 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluortridecan-1-ol **19**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 0.95 g (1.74 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan  
 1.00 g (1.74 mmol) 2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluortridecansäuremethylester **18**  
 0.08 g (0.07 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 50 ml Hexan  
 0.20 g (5.22 mmol) LiAlH<sub>4</sub>  
 50 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:1, V/V)

Ausbeute: 0.70 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>F<sub>34</sub>O M = 966.33 g/mol

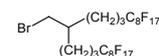
Fp.: 53-54 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.58 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.12-1.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.67-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.34 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.23 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.61-(-114.69) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.13 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.52 (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.20 Synthese von 12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,16,16,17,17,-18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-tetratriacontafluortricosan **20**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.14.



Ansatz: 700 mg (0.72 mmol) 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluortridecan-1-ol **19**  
 50 ml HBr (48%ig)  
 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0.05 g (0.15 mmol) Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>3</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: PE)

Ausbeute: 650 mg (88 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>BrF<sub>34</sub> M = 1029.23 g/mol

Fp.: 49-51 °C

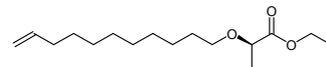
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 2.13-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.92-1.85 (m, 1H, CH), 1.70-1.40 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.26 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.65-(-114.75) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.15 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.94 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.54 (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.21 Synthese von (2R)-2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäureester **21** und *rac*-**21**

#### (2R)-2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäureethylester **21**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.16.



Ansatz: 15.0 g (0.13 mol) (*S*)-2-Hydroxypropansäureethylester  
81.8 g (0.29 mol) 11-Iodundec-1-en  
51.2 g (0.22 mol) Ag<sub>2</sub>O

Reinigung: Hochvakuumdestillation und Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 5.70 g (16 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

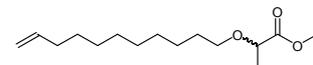
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> M = 270.41 g/mol

Kp.: 103-105 °C (3.3·10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 5.84-5.73 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.99-4.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 4.24-4.12 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (q, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 1H, OCH), 3.55-3.30 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.01 (q, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 1.57 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.3, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.35-1.24 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäuremethylester *rac*-**21**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.16.



Ansatz: 9.00 g (86.4 mmol) 2-Hydroxypropansäuremethylester  
55.7 g (199 mmol) 11-Iodundec-1-en  
34.1 g (147 mmol) Ag<sub>2</sub>O

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 5.70 g (26 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

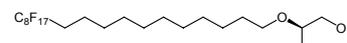
Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> M = 256.38 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 5.84-5.74 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.99-4.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.94 (q, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.55-3.30 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.01 (q, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 1.58 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.35-1.24 (m, 12H, CH<sub>2</sub>).

### A.22 Synthese von (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptafluornonadecyloxy)propan-1-ol **22** und *rac*-**22**

#### (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptafluornonadecyloxy)propan-1-ol **22**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 3.00 g (11.1 mmol) (2R)-2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäureethylester **21**  
6.06 g (11.1 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptafluor-8-

iodoctan

0.51 g (0.04 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

100 ml Hexan

1.26 g (33.3 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

200 ml Diethylether

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan

Ausbeute: 3.50 g (49 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>F<sub>17</sub>O<sub>2</sub> M = 648.44 g/mol

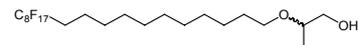
Fp.: 54-56 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.58-3.37 (m, 3H, CH<sub>2</sub>OH, OCH), 3.43-3.33 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.23 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.5, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.25 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.50 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19)-Heptadecafluor-nonadecyloxy)propan-1-ol **rac-22**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.13.



Ansatz: 2.50 g (9.75 mmol) 2-(Undec-10-en-1-yloxy)propansäuremethylester **rac-21**

5.32 g (9.75 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan

0.51 g (0.04 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

100 ml Hexan

0.37 g (9.75 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 4.50 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>F<sub>17</sub>O<sub>2</sub> M = 648.44 g/mol

Fp.: 50-51 °C

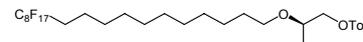
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.58-3.47 (m, 3H, CH<sub>2</sub>OH, OCH), 3.44-3.33 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62-1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.74 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.24 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.09 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.48 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.23 Synthese von (2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)propyl-1-tosylat **23** und *rac*-**23**

(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)propyl-1-tosylat **23**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.15.



Ansatz: 3.50 g (5.40 mmol) (2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)propan-1-ol **22**  
2.06 g (10.8 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid  
25 ml Pyridin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.1)

Ausbeute: 3.78 g (70 % d. Th.), farbloses Öl

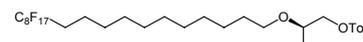
Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>F<sub>17</sub>O<sub>4</sub>S M = 802.62 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.79 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0, 2H, Ar-H), 4.15-4.03 (m, 3H, CH<sub>2</sub>OTos, OCH), 3.45-3.33 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz): δ = -81.23 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.5, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.25 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.50 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)-propyl-1-tosylat *rac*-**23**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.15.



Ansatz: 4.50 g (6.94 mmol) 2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)propan-1-ol *rac*-**22**  
2.66 g (13.9 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid  
25 ml Pyridin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.1)

Ausbeute: 3.51 g (63 % d. Th.), farbloses Öl

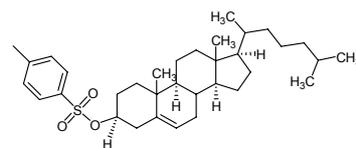
Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>F<sub>17</sub>O<sub>4</sub>S M = 802.62 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.77 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0, 2H, Ar-H), 4.15-4.03 (m, 3H, CH<sub>2</sub>OTos, OCH), 3.43-3.33 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.5, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.23 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.96 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.50 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.24 Synthese von Cholest-5-en-3 $\beta$ -tosylat **24**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.15.



Ansatz: 5.00 g (12.9 mmol) Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol  
4.93 g (25.8 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid  
30 ml Pyridin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.1, V/V) und Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 4.50 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>S M = 540.84 g/mol

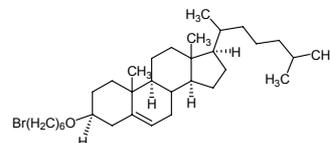
Fp.: 130-132 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200 MHz)  $\delta$  = 7.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 2H, Ar-H), 5.29-5.26 (m, 1H, CH=C), 4.30 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, 1H, OCH), 2.42 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.29-2.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.02-1.69 (m., 6H, CH<sub>2</sub>), 1.53-0.82 (m, 33H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A.25 Synthese der $\omega$ -Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)alkane **25.X**

#### 6-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)hexan **25.1**

Zu einer Lösung von 2.50 g (4.62 mmol) Cholest-5-en-3 $\beta$ -tosylat **24** in 30 ml trockenem Dioxan gibt man 2.32 g (23.1 mmol) 6-Bromhexan-1-ol und rührt 4 h unter Rückfluss. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer



entfernt, der Rückstand in 100 ml Diethylether aufgenommen und mit je 50 ml Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus EE

Ausbeute: 0.43 g (17 % d. Th.), farbloser Feststoff

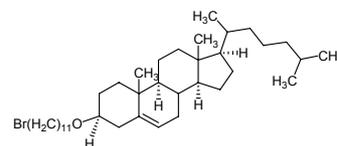
Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>57</sub>BrO M = 549.71 g/mol

Fp.: 96-98 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 5.33-5.32 (m, 1H, CH=C), 3.43 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 3.14-3.06 (m, 1H, OCH), 2.35-2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.03-1.76 (m., 7H, CH<sub>2</sub>), 1.59-1.20 (m, 18H, CH,CH<sub>2</sub>), 1.17-0.83 (m, 22H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 11-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)undecan **25.2**

Zu einer Lösung von 1.00 g (1.85 mmol) Cholest-5-en-3 $\beta$ -tosylat **24** in 30 ml trockenem Dioxan gibt man 2.32 g (9.25 mmol) 11-Bromundecan-1-ol und rührt 4 h unter



Rückfluss. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml Diethylether aufgenommen und mit je 50 ml Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 0.55 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

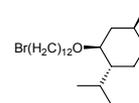
Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>67</sub>BrO M = 619.84 g/mol

Fp.: 73-75 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200 MHz): δ = 5.33-5.32 (m, 1H, CH=C), 3.43 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.39 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 3.13-3.07 (m, 1H, OCH), 2.36-2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.02-1.79 (m., 8H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.24 (m, 20H, CH,CH<sub>2</sub>), 1.17-0.84 (m, 22H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### A.26 Synthese von (1*R*,2*S*,4*S*)-2-(12-Bromdodecyloxy)-1-isopropyl-4-methylcyclohexan 26

Eine Suspension von 1.00 g (6.40 mmol) (1*S*,2*R*,5*S*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol, 4.20 g (12.8 mmol) 1,12-Dibromdodecan und 0.18 g (7.68 mmol) NaH in 50 ml Dioxan wird 4 Tage unter Rückfluss gerührt.



Anschließend lässt man auf RT abkühlen und fügt tropfenweise 20 ml Wasser zu. Nach der zweimaligen Extraktion mit 50 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen mit je 50 ml Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

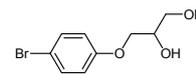
Ausbeute: 1.30 g (74% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>43</sub>BrO M = 403.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 3.61-3.55 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.38 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.25-3.20 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 2.97 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.1, OCH), 2.24-2.16 (m, 1H, CH), 2.09-2.04 (m, 1H, CH), 1.83 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.65-1.46 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.22 (m, 18H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### A.27 Synthese von 3-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol 27

Zu einer Lösung von 0.23 g (0.01 mol) Natrium in 250 ml abs. Methanol gibt man 50.0 g (0.28 mol) 4-Bromphenol, rührt 15 Minuten bei Raumtemperatur, fügt anschließend 22.2 g (0.30 mol) 2,3-Epoxypropan-1-ol hinzu und erhitzt 6 h unter Rückfluss. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand in 200 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit je 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.



Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 43.1 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

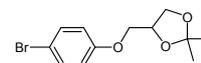
Analytik: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub> M = 247.09 g/mol

Fp.: 80-81 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.36 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.2, 2H, Ar-H), 4.11-4.06 (m, 1H, CHOH), 4.00 (s, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 3.99 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 3.82 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 11.3, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.72 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 11.5, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 1H, OCH<sub>2</sub>).

### A.28 Synthese von 4-[(4-Bromphenoxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 28

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.8.



Anstz: 43.1 g (0.17 mol) 3-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol **27**

0.05 g Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat

100 ml 2,2-Dimethoxypropan

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 49.0 g (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

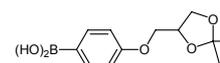
Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>3</sub> M = 287.15 g/mol

Fp.: 37-39 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.35 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.2, 2H, Ar-H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 4.44 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 1H, OCH), 4.14 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 8.6, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 1H, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 9.4, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.91-3.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A.29 Synthese von 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzoboronsäure 29.1

Zu einer auf -100 °C gekühlten Lösung von 48.5 g (0.17 mol) 4-[(4-Bromphenoxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **28** in 500 ml wasserfreiem THF wird unter einer Argonatmosphäre langsam 163 ml (0.26 mol) *n*-Butyllithium (1.6M Lösung in Hexan) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur tropft man 53.2 g (0.51 mol) Borsäuretrimethylester zu, rührt weitere 2 h bei -100 °C und lässt die Reaktionsmischung anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Hydrolyse mit 300 ml Phosphatpuffer-Lösung (ph=5) wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.



Reinigung: Umkristallisation aus Toluol

Ausbeute: 18.0 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>5</sub> M = 252.07 g/mol

Fp.: 147-149 °C

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 4.45 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, 1H, OCH), 4.14 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 8.2,

$^3J(\text{H,H}) = 6.4$ , 1H, OCH<sub>2</sub>), 4.09-4.01 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (dd,  $^2J(\text{H,H}) = 8.4$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ , 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A.30 Synthese der (Benzyloxy)phenole 30.X

#### 2-(Benzyloxy)phenol 30.1

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.2.



Ansatz: 50.0 g (0.45 mol) 1,2-Dihydroxybenzol  
 25.2 g (0.45 mol) Kaliumhydroxid  
 52 ml (0.45 mol) Benzylchlorid  
 500 ml Methanol

Reinigung: Hochvakuumdestillation

Ausbeute: 40.2 g (44 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

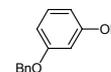
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> M = 200.23 g/mol

Kp.: 115-117 °C (1.5·10<sup>-2</sup> mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz)  $\delta = 7.43-7.34$  (m, 5H, Ar-H), 6.97-6.81 (m, 4H, Ar-H), 5.68 (bs, 1H, OH), 5.10 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph).

#### 3-(Benzyloxy)phenol 30.2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.2.



Ansatz: 30.0 g (0.27 mol) 1,3-Hydroxybenzol  
 15.2 g (0.27 mol) Kaliumhydroxid  
 34.2 g (0.27 mol) Benzylchlorid  
 200 ml MeOH

Reinigung: Umkristallisation aus PE

Ausbeute: 21.60 g (40 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> M = 200.23 g/mol

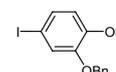
Fp.: 51-53 °C

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.42-7.29$  (m, 5H, Ar-H), 7.12 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ , 1H, Ar-H), 6.56 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ , 1H, Ar-H), 6.47 (t,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ , 1H, Ar-H), 6.42 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ , 1H, Ar-H), 5.02 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.85 (bs, 1H, OH).

### A.31 Synthese der (Benzyloxy)-4-halogenphenole 31.X

#### 2-(Benzyloxy)-4-iodphenol 31.1a

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.5.



Ansatz: 16.5 g (82.4 mmol) 2-(Benzyloxy)phenol 30.1

12.4 g (82.4 mmol) NaI  
 3.30 g (82.4 mmol) NaOH  
 6.13 g (82.4 mmol) NaOCl (4%ige Lösung in Wasser)  
 200 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 9.94 g (37 % d. Th.), farbloser Feststoff

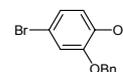
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>IO<sub>2</sub> M = 326.13 g/mol

Fp.: 61-63 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43-7.33 (m, 5H, Ar-H), 7.20-7.17 (m, 2H, Ar-H), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 5.59 (s, 1H, OH), 5.05 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph).

### 2-(Benzyloxy)-4-bromphenol **31.1b**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.4.



Ansatz: 27.8 g (0.14 mol) 2-(Benzyloxy)phenol **30.1**

22.4 g (0.14 mol) Brom

140 ml Methylenchlorid

140 ml Eisessig

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) und  
 Umkristallisation aus Diethylether/PE (1:1, V/V)

Ausbeute: 30.0 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

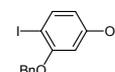
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub> M = 279.13 g/mol

Fp.: 66-68 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.41-7.34 (m, 5H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 1H, Ar-H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 1H, Ar-H), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 1H, Ar-H), 5.58 (s, 1H, OH), 5.06 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph).

### 3-(Benzyloxy)-4-iodphenol **31.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.5.



Ansatz: 7.00 g (35.0 mmol) 3-(Benzyloxy)phenol **30.2**

5.23 g (35.0 mmol) NaI

1.40 g (35.0 mmol) NaOH

2.59 g (35.0 mmol) NaOCl als 4%-ige Lösung in Wasser

200 ml Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

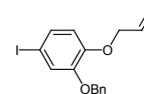
Ausbeute: 5.50 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>IO<sub>2</sub> M = 326.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.56 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 7.48-7.35 (m, 5H, Ar-H), 6.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.6, 1H, Ar-H), 6.25 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.6, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.98 (bs, 1H, OH).

**A.32 Synthese der (Allyloxy)(benzyloxy)halogenbenzole 32.X****1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-iodbenzol 32.1a**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 7.70 g (23.6 mmol) 2-(Benzyloxy)-4-iodphenol **31.1a**  
 3.14 g (25.9 mmol) Allylbromid  
 16.3 g (118 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 250 ml CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 6.20 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

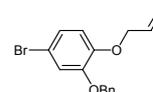
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>IO<sub>2</sub> M = 366.19 g/mol

Fp.: 63-65 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43-7.28 (m, 5H, Ar-H), 7.21-7.18 (m, 2H, Ar-H), 6.64 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 1H, Ar-H), 6.07-5.98 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.38 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 17.2, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.4, 1H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.25 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 10.6, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.5, 1H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.08 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.56 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.2, 2H, OCH<sub>2</sub>).

**1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-brombenzol 32.1b**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 38.9 g (0.14 mol) 2-(Benzyloxy)-4-bromphenol **31.1b**  
 18.5 g (0.15 mol) Allylbromid  
 96.3 g (0.70 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 500 ml CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 40.1 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

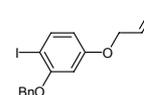
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub> M = 319.19 g/mol

Fp.: 50-52 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, Ar-H), 7.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3, 2H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 1H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.08-5.99 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.38 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 17.3, <sup>2</sup>J(H,H) = 1.6, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.26 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.5, <sup>2</sup>J(H,H) = 1.4, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.57 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.6, 2H, OCH<sub>2</sub>).

**4-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-1-iodbenzol 32.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 5.41 g (16.6 mmol) 3-(Benzyloxy)-4-iodphenol **31.2**

2.21 g (18.3 mmol) Allylbromid  
 11.5 g (83.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 250 ml CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 5.60 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>IO<sub>2</sub> M = 366.19 g/mol

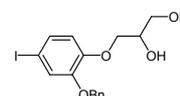
Fp.: 44-46 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.62 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 7.49-7.29 (m, 5H, Ar-H), 6.59-6.49 (m, 2H, Ar-H), 6.08-5.95 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.41-5.25 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.51-4.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

### A.33 Synthese der 3-[(Benzyloxy)-4-halogenphenoxy]propan-1,2-diole 33.X

#### 3-[2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol 33.1a

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.6.



Ansatz: 3.70 g (10.1 mmol) 1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-iodbenzol **32.1a**  
 1.42 g (12.1 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (50%ige Lösung in Wasser)  
 2 ml einer 4mM Lösung von Osmiumtetroxid in *tert*-Butanol  
 50 ml Aceton  
 20 ml ges. Natriumsulfit-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester (3:1, V/V)

Ausbeute: 3.50 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff

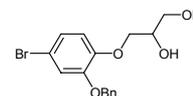
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>IO<sub>4</sub> M = 400.21 g/mol

Fp.: 115-117 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.41-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 5.03 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.12-4.07 (m, 1H, CHOH), 4.03-3.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.77-3.68 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>).

#### 3-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]propan-1,2-diol 33.1b

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.6.



Ansatz: 20.0 g (62.7 mmol) 1-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-4-brombenzol **32.1b**  
 8.07 g (68.9 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (50%ige Lösung in Wasser)  
 5 ml einer 4mM Lösung von Osmiumtetroxid in *tert*-Butanol  
 150 ml Aceton  
 50 ml ges. Natriumsulfit-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester (3:1, V/V)

Ausbeute: 20.7 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff

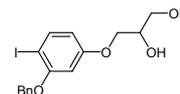
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>4</sub> M = 353.21 g/mol

Fp.: 112-114 °C

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.50 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 2H, Ar-H), 7.38 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.3, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.3, 1H, Ar-H), 7.17 (d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.06 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 5.16 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.12-4.08 (m, 1H, CHOH), 4.04-3.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.74-3.59 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>).

### 3-[3-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol **33.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.6.



Ansatz: 5.60 g (15.3 mmol) 4-(Allyloxy)-2-(benzyloxy)-1-iodbenzol **32.2**  
 1.42 g (18.4 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (50%ige Lösung in Wasser)  
 2 ml einer 4mM Lösung von Osmiumtetroxid in *tert*-Butanol  
 50 ml Aceton  
 20 ml ges. Natriumsulfit-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester (3:1, V/V)

Ausbeute: 4.30 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>IO<sub>4</sub> M = 400.21 g/mol

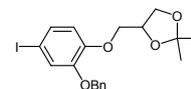
Fp.: 62-64 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.62 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 7.41-7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.60-6.57 (m, 1H, Ar-H), 6.31 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.12-4.07 (m, 1H, CHOH), 4.00-3.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.82-3.77 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>).

## A.34 Synthese der 4-[(Benzyloxy)-4-halogenphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane **34.X**

### 4-[2-(Benzyloxy)-4-iodphoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1a**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.8.



Ansatz: 5.50 g (13.7 mmol) 3-[2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol **33.1a**  
 0.01 g (0.04 mmol) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat  
 50 ml 2,2-Dimethoxypropan

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 5.80 g (96 % d. Th.), farbloser Feststoff

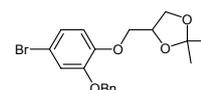
Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>IO<sub>4</sub> M = 440.27 g/mol

Fp.: 85-87 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500 MHz): δ = 7.41-7.29 (m, 5H, Ar-H), 7.22-7.19 (m, 2H, Ar-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, 1H, Ar-H), 5.04 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Bn), 4.43 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.1, 1H, OCH), 4.10-4.04 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.96-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.8.



Ansatz: 20.7 g (58.6 mmol) 3-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]propan-1,2-diol **33.1b**  
 0.05 g (0.20 mmol) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat  
 400 ml 2,2-Dimethoxypropan

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 10:0.2, V/V)

Ausbeute: 22.3 g (97 % d. Th.), farbloser Feststoff

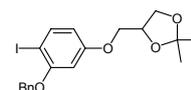
Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>4</sub> M = 393.27 g/mol

Fp.: 66-68 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, Ar-H), 7.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 1H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.46-4.40 (m, 1H, OCH), 4.11-4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97-3.90 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.40 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-[3-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.8.



Ansatz: 4.30 g (13.7 mmol) 3-[3-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy]propan-1,2-diol **33.2**  
 0.01 g (0.04 mmol) Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat  
 50 ml 2,2-Dimethoxypropan

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 10:0.2, V/V)

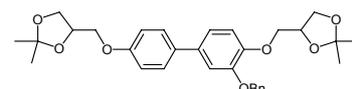
Ausbeute: 3.60 g (60% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>IO<sub>4</sub> M = 440.27 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.62 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 7.41-7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.60-6.57 (m, 1H, Ar-H), 6.31 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.46-4.40 (m, 1H, OCH), 4.11-4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97-3.90 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.40 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**A.35 Synthese der Biphenylderivate 35.X**3-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **35.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.



Ansatz: 11.0 g (28.0 mmol) 4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b**  
 8.46 g (33.6 mmol) 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzoboronsäure **29**  
 1.62 g (1.40 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

100 ml 1,2-Dimethoxyethan

75 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1, V/V)

Ausbeute: 8.40 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff

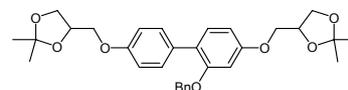
Analytik: C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> M = 520.61 g/mol

Fp.: 93-95 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45-7.28 (m, 5H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 1H, Ar-H), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **35.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.1.



Ansatz: 3.60 g (8.18 mmol) 4-[3-(Benzyloxy)-4-iodphenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.2**

1.62 g (9.81 mmol) 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzolboronsäure **29**

0.47 g (0.41 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

100 ml 1,2-Dimethoxyethan

75 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1, V/V)

Ausbeute: 1.05 g (25 % d. Th.), farbloser Feststoff

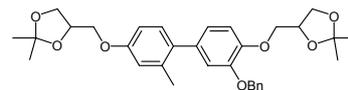
Analytik: C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> M = 520.61 g/mol

Fp.: 45-47 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.34-7.26 (m, 5H, Ar-H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 6.61 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 6.56 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 5.03 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.10-4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97-3.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl **35.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.1.



Ansatz: 2.00 g (6.13 mmol) 4-[2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1a**

3.78 g (7.36 mmol) 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-methylbenzolboronsäure

0.35 g (0.31 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

40 ml 1,2-Dimethoxyethan

30 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

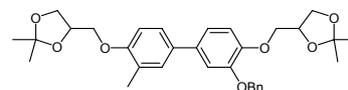
Ausbeute: 1.20 g (37 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> M = 534.64 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, Ar-H), 7.34 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2, 2H, Ar-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 1H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 6.82 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 6.79-6.73 (m, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.12 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl **35.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.



Ansatz: 2.00 g (6.13 mmol) 4-[2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1a**

3.78 g (7.36 mmol) 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-methylbenzylboronsäure

0.35 g (0.31 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

40 ml 1,2-Dimethoxyethan

30 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 1.60 g (49 % d. Th.), farbloses Öl

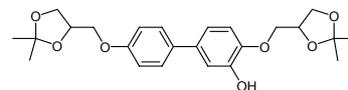
Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> M = 534.64 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 2H, Ar-H), 7.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 1H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 2H, Ar-H, überlagert von CDCl<sub>3</sub>), 7.10 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.2, 1H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.08 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.93 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## A.36 Synthese der Biphenylolderivate **36.X**

### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl-3-ol **36.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 1.50 g (2.88 mmol) 3-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **35.1**

0.03 g Pd 10 % auf Aktivkohle

50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (1:1, V/V)

Ausbeute: 1.10 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff

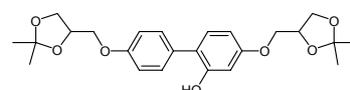
Analytik:  $C_{24}H_{30}O_7$   $M = 430.49$  g/mol

Fp.: 135-137 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.44$  (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^4J(H,H) = 2.2$ , 1H, Ar-H), 6.98 (dd,  $^3J(H,H) = 8.3$ ,  $^4J(H,H) = 2.2$ , 1H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J(H,H) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 6.92 (d,  $^3J(H,H) = 8.4$ , 2H, Ar-H), 6.24 (bs, 1H, OH), 4.48 (quint,  $^3J(H,H) = 5.8$ , 2H, OCH), 4.18-4.03 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.97-3.88 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 1.49 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.41 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $CH_3$ ).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl-2-ol **36.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 1.05 g (2.02 mmol) 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **35.2**

0.02 g Pd 10% auf Aktivkohle

50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (1:1, V/V)

Ausbeute: 0.70 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

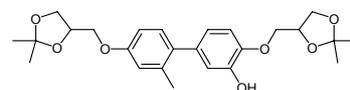
Analytik:  $C_{24}H_{30}O_7$   $M = 430.49$  g/mol

Fp.: 118-120 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.31$  (d,  $^3J(H,H) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 7.08 (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 1H, Ar-H), 6.99 (d,  $^3J(H,H) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 6.55-6.53 (m, 3H, Ar-H), 5.22 (s, 1H, OH), 4.48 (quint,  $^3J(H,H) = 6.0$ , 2H, OCH), 4.33-4.13 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.10-4.03 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 3.98-3.87 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 1.46 (d,  $^4J(H,H) = 1.7$ , 6H,  $CH_3$ ), 1.39 (d,  $^4J(H,H) = 2.3$ , 6H,  $CH_3$ ).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl-3-ol **36.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 1.20 g (2.24 mmol) 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl **35.3**

0.02 g Pd 10% auf Aktivkohle

50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Fliedkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent:  $CHCl_3$ )

Ausbeute: 0.60 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{25}H_{32}O_7$   $M = 444.52$  g/mol

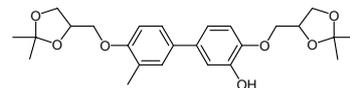
Fp.: 83-85 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 500 MHz):  $\delta = 7.10$  (d,  $^3J(H,H) = 8.4$ , 1H, Ar-H), 6.89 (d,  $^3J(H,H) = 8.2$ , 1H, Ar-H), 6.87 (d,  $^4J(H,H) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 6.79 (d,  $^4J(H,H) = 2.6$ , 1H, Ar-H),

6.75 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ , 1H, Ar-H), 6.71 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.17-4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.12-4.04 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>), 3.95-3.88 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl-3-ol **36.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 1.20 g (2.24 mmol) 2-(Benzyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl **35.4**  
0.02 g Pd 10% auf Aktivkohle  
50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 0.68 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

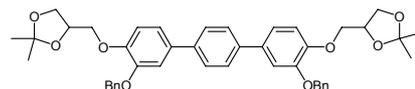
Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub> M = 444.52 g/mol

Fp.: 94-96 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.31-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 6.98 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ , 1H, Ar-H), 6.91 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ , 1H, Ar-H), 6.84 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ , 1H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18-4.03 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.87 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### A.37 Synthese von 3,3''-Benzyloxy-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl **37**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.



Ansatz: 9.18 g (23.3 mmol) 4-[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b**  
2.32 g (14.0 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure  
0.73 g (0.64 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
100 ml 1,2-Dimethoxyethan  
75 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1:1, V/V)

Ausbeute: 5.30 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff

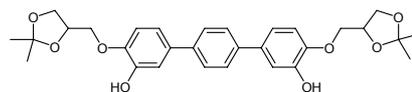
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> M = 702.83 g/mol

Fp.: 140-142 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.52 (s, 4H, Ar-H), 7.46 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ , 4H, Ar-H), 7.37 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ , 4H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ , 2H, Ar-H), 7.19-7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.01 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ , 2H, Ar-H), 5.16 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.52-4.46 (m, 2H, OCH), 4.18-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.95 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### A.38 Synthese von 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 3.80 g (5.41 mmol) 3,3''-Benzyloxy-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl **37**  
0.05 g Pd 10% auf Aktivkohle  
50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäure/Petrolether (1:2, V/V)

Ausbeute: 2.30 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

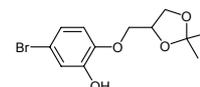
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 522.59 g/mol

Fp.: 190-192 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.57 (s, 4H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 2H, Ar-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 6.28 (bs, 2H, OH), 4.52-4.47 (m, 2H, OCH), 4.18-4.05 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### A.39 Synthese von 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol **39**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.3.



Ansatz: 5.00 g (12.7 mmol) 4-{[2-(Benzyloxy)-4-bromphenoxy]methyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **34.1b**  
0.13 g Pd 10% auf Aktivkohle  
50 ml Essigsäureethylester

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäure/Petrolether (1:2, V/V)

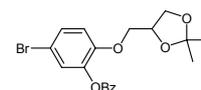
Ausbeute: 3.08 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>4</sub> M = 303.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 1H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.22 (bs, 1H, OH), 4.52-4.47 (m, 1H, OCH), 4.13-4.05 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### A.40 Synthese von 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoat **40**

Eine Lösung von 3.00 g (9.90 mmol) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol **39**, 1.40 g (9.90 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid und 1.50 g (14.8 mmol) Triethylamin in 50 ml trockenem Methylenchlorid wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 50 ml ges. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.



Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:1, V/V)

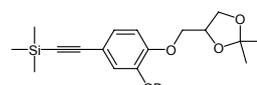
Ausbeute: 4.03 g (85 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>5</sub> M = 407.26 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 8.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.62 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, 1H, Ar-H), 7.49 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 7.16-7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 1H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 4.30-4.24 (m, 1H, OCH), 4.10-4.06 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.95-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.78 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.9, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### A.41 Synthese von 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-(trimethylsilylethynyl)phenylbenzoat 41

Eine Suspension von 1.00 g (2.46 mmol) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoate **40**, 253 mg (2.58 mmol) Trimethylsilylethin, 142 mg (0.12 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 23.0 mg (0.12 mmol) CuI in 50 ml trockenem Triethylamin wird unter einer Argonatmosphäre 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden zur abgekühlten Reaktionsmischung 100 ml Wasser zugeben und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit je 50 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.



Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE 1:1, V/V)

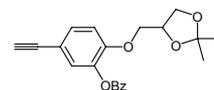
Ausbeute: 0.80 g (77% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Si M = 424.56 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 8.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.61 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, 1H, Ar-H), 7.48 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, Ar-H), 7.13-7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 4.30-4.24 (m, 1H, OCH), 4.12-4.09 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.95-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80-3.76 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>).

#### A.42 Synthese von 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-ethynylphenylbenzoat 42

Zu einer Lösung von 800 mg (1.88 mmol) 2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-(trimethylsilylethynyl)phenylbenzoat **41** in 50 ml THF und 5 ml Wasser werden 2 ml einer 1M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in THF gegeben und 1h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 20 ml Hexan wäscht man die vereinigten organischen Phasen mit je 20 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck.



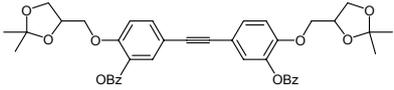
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

Ausbeute: 600 mg (91 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> M = 352.38 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 8.16 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.61 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.4, 1H, Ar-H), 7.48 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 7.16-7.13 (m, 2H, Ar-H), 7.09 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 4.30-4.24 (m, 1H, OCH), 4.09 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 9.5, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.3, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.95-3.88 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.78 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 8.6, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.9, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### A.43 Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoat] 43

Eine Suspension von 770 mg (1.89 mmol) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoate **40**,  700 mg (1.99 mmol) 2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5-ethynylphenylbenzoat **42**, 109 mg (0.09 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 18.0 mg (0.09 mmol) CuI in 50 ml trockenem Triethylamin wird unter einer Argonatmosphäre 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden zur abgekühlten Reaktionsmischung 100 ml Wasser zugeben und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit je 50 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

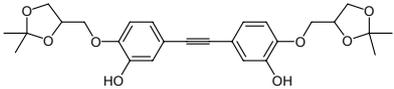
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE 1:1, V/V)

Ausbeute: 0.80 g (62% d. Th.), gelbes Öl

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub> M = 678.72 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz)  $\delta$  = 8.18 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.4, 4H, Ar-H), 7.63 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.4, 2H, Ar-H), 7.50 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.7, 4H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 4H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.9, 2H, Ar-H), 4.33-4.27 (m, 2H, OCH), 4.15 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 9.4, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.3, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 9.4, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.93 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 8.6, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.3, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.5, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 5.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### A.44 Synthese von 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] 44

Eine Mischung von 600 mg (0.88 mmol) 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylbenzoat] **43**,  5 ml einer 1M Lösung von KOH in Wasser und 50 ml Methanol wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 50 ml Wasser zugegeben und dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>)

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

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> M = 470.51 g/mol

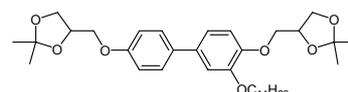
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz)  $\delta$  = 7.08 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.2, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1.8, 2H, Ar-H), 7.03 (d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1.8, 2H, Ar-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 6.33 (bs, 2H, OH),

4.47 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ , 2H, OCH), 4.14 (dd,  $^2J(\text{H,H}) = 8.6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ , 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.10-4.01 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (dd,  $^2J(\text{H,H}) = 8.6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ , 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### A.45 Synthese der lateral substituierten Biphenylderivate 45.X

##### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl **45.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 155 mg (0.57 mmol) 1-Bromtetradecan  
 321 mg (2.32 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 50 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

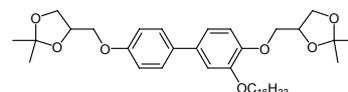
Ausbeute: 280 mg (97 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>7</sub> M = 626.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500 MHz):  $\delta = 7.44$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ , 3H, Ar-H), 4.48 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ , 2H, OCH), 4.18-4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.25 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

##### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl **45.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 320 mg (0.37 mmol) 1-Bromhexadecan  
 242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 183 mg (82 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

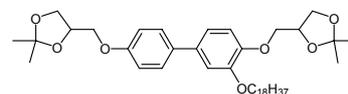
Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>7</sub> M = 654.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz)  $\delta = 7.43$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ , 3H, Ar-H), 4.48 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ , 2H, OCH), 4.18-3.88 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.62 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ , 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint,  $^3J(\text{H,H}) =$

7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.21 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl **45.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

134 mg (0.37 mmol) 1-Bromooctadecan

242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 160 mg (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

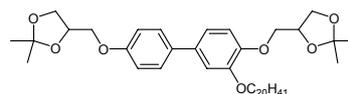
Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub> M = 682.97 g/mol

Fp.: 37-39 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.04-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.20-3.86 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.22 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl **45.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

134 mg (0.37 mmol) 1-Bromicosan

242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 160 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 711.02 g/mol

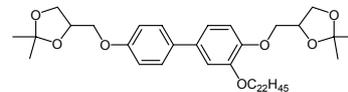
Fp.: 43-45 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.20-

3.86 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46-1.44 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.22 (m, 35H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl **45.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

144 mg (0.37 mmol) 1-Bromdocosan

242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 150 mg (58 % d. Th.), farbloser Feststoff

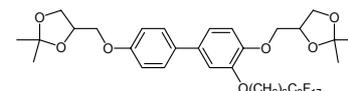
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>74</sub>O<sub>7</sub> M = 739.08 g/mol

Fp.: 47-49 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46-1.44 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)biphenyl **45.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

284 mg (0.49 mmol) 14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptafluortetradecan **2.1**

318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 302 mg (70 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 932.70 g/mol

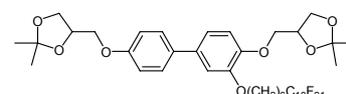
Fp.: 72-73 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.2, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, 3H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-3.88 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.83 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.9, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.9, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.57-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.33 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.21 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.84 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl **45.7**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 275 mg (0.64 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

481 mg (0.70 mmol) 16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafuorhexadecan **2.2**

442 mg (3.20 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 610 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>F<sub>21</sub>O<sub>7</sub> M = 1032.72 g/mol

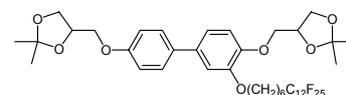
Fp.: 85-87 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-3.88 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.32 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.69 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.08 (s, 10F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), -122.99 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -123.78 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.39 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)biphenyl **45.8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 122 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

244 mg (0.31 mmol) 18-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,-  
11,12,12-pentacosafuorooctadecan **2.3**

193 mg (1.40 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 270 mg (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>41</sub>F<sub>25</sub>O<sub>7</sub> M = 1132.73 g/mol

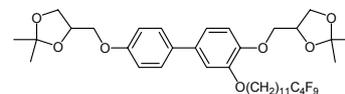
Fp.: 57-61 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8, 3H, Ar-H), 4.50-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18-3.89 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.11-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.83 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.63 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.56-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.14 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.69 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.04 (s, 10F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), -122.21 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -123.84 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.45 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)biphenyl **45.9**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
biphenyl-3-ol **36.1**

168 mg (0.37 mmol) 15-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan **2.4**

242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 150 mg (53% d. Th.), farbloses Öl

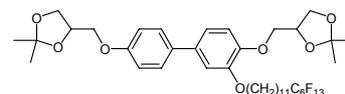
Analytik: C<sub>39</sub>H<sub>51</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 802.80 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62-1.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.27 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.64 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.81(-115.15) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.84 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.29(-126.51) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-  
17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl **45.10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
biphenyl-3-ol **36.1**

271 mg (0.49 mmol) 17-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluor-  
heptadecan **2.5**

318 mg (2.30 mmol)  $K_2CO_3$

50 ml DMF

5 mg  $Bu_4NI$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/ $CHCl_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 390 mg (94 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{41}H_{51}F_{13}O_7$  M = 902.82 g/mol

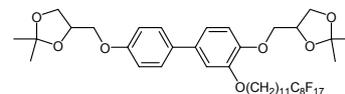
Fp.: 59-61 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , J/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (dd,  $^3J(H,H) = 8.9$ ,  $^4J(H,H) = 2.1$ , 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 3H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.16 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 4.03-3.88 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 2.10-1.96 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.81 (quint,  $^3J(H,H) = 7.0$ , 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.58 (quint,  $^3J(H,H) = 7.5$ , 2H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.45 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.39 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.37-1.27 (m, 14H,  $CH_2$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ , J/Hz, 188 MHz)  $\delta$  = -81.37 (t,  $^4J(F,F) = 9.9$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.64-(-114.86) (m, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -122.30 (s, 8F,  $CF_2$ ), -123.24 (s, 2F,  $CF_2$ ), -123.91 (s, 2F,  $CF_2$ ), -126.47 (s, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-  
18,18,19,19,19-heptadecafluornonadecyloxy)biphenyl **45.11**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
biphenyl-3-ol **36.1**

320 mg (0.49 mmol) 19-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadeca-  
fluornonadecan **2.6**

318 mg (2.30 mmol)  $K_2CO_3$

50 ml DMF

5 mg  $Bu_4NI$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/ $CHCl_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 450 mg (98 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{43}H_{51}F_{17}O_7$  M = 1002.83 g/mol

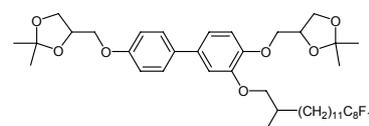
Fp.: 47-49 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.36-1.27 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.32 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.73 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.21 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>) -123.86 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,21-hepta-decafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl **45.12**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 254 mg (0.37 mmol) 21-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-hepta-decafluor-20-methylhenicosan **10.8**  
 242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 200 mg (55 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>57</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 1044.91 g/mol

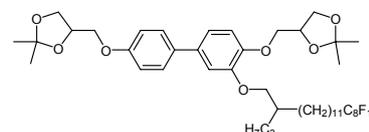
Fp.: 57-61 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.98-3.76 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.62-1.48 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.25 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.7, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.38 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75-(-114.82) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.23 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.08 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.44 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,21-hepta-decafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl **45.13**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 268 mg (0.37 mmol) 20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan **10.9**  
 242 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 250 mg (67 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>61</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 1072.97 g/mol

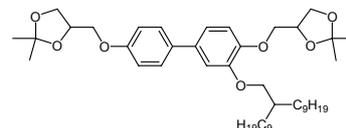
Fp.: 43-45 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3, 3H, Ar-H), 4.47 (sext, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86-1.81 (m, 3H, CH), 1.61-1.54 (m, 2H, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.18 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (-114.76) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.09 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.14**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 176 mg (0.49 mmol) 10-(Brommethyl)nonadecan **6.1**  
 318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

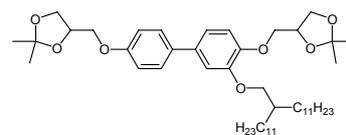
Ausbeute: 307 mg (92 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub> M = 711.02 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.78 (m, 1H, CH), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34-1.22 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.15**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 100 mg (0.24 mmol) 12-(Brommethyl)tricosan **6.2**  
 160 mg (1.16 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

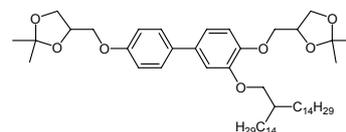
Ausbeute: 160 mg (91 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> M = 767.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.77 (m, 1H, CH), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.21 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl **45.16**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 186 mg (0.37 mmol) 15-(Brommethyl)nonacosan **6.3**  
 241 mg (1.75 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

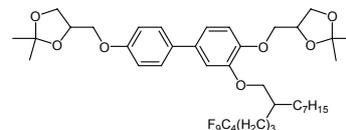
Ausbeute: 280 mg (94 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>78</sub>O<sub>7</sub> M = 767.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.96-6.94 (m, 3H, Ar-H), 4.48 (sext, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 2H, OCH), 4.19-4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.79 (m, 1H, CH), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.21 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 6H, CH<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl **45.17**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 226 mg (0.49 mmol) 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan **10.1**  
 318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 240 mg (64 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

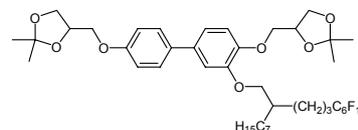
Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 816.83 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.85 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.14-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88-1.82 (m, 1H, CH), 1.73-1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31-1.24 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.98 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -115.72-(-115.87) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.81 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -127.50-(-127.61) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl **45.18**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 136 mg (0.24 mmol) 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorundecan **10.2**  
 159 mg (1.15 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 190 mg (90 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

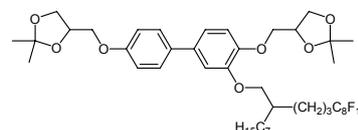
Analytik:  $C_{42}H_{53}F_{13}O_7$   $M = 916.85$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.44$  (dd,  $^3J(H,H) = 8.7$ ,  $^4J(H,H) = 2.0$ , 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd,  $^3J(H,H) = 8.8$ ,  $^4J(H,H) = 2.0$ , 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.98-3.85 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 2.14-2.00 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.88-1.82 (m, 1H, CH), 1.73-1.65 (m, 4H,  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.37 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.31-1.24 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 7.3$ , 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.36$  (t,  $^4J(F,F) = 9.7$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.46-(-114.81) (m, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -122.25 (s, 2F,  $CF_2$ ), -123.22 (s, 2F,  $CF_2$ ), -123.89 (s, 2F,  $CF_2$ ), -126.45 (m, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,13-heptafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **45.19**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

160 mg (0.24 mmol) 13-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptafluortridecan **10.3**

159 mg (1.15 mmol)  $K_2CO_3$

50 ml DMF

5 mg  $Bu_4NI$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: PE/ $CHCl_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 190 mg (98 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

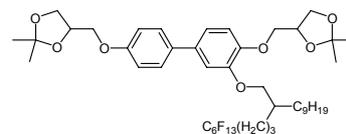
Analytik:  $C_{44}H_{53}F_{17}O_7$   $M = 1016.86$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.44$  (dd,  $^3J(H,H) = 8.9$ ,  $^4J(H,H) = 2.1$ , 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd,  $^3J(H,H) = 8.8$ ,  $^4J(H,H) = 2.1$ , 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.98-3.85 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 2.12-2.00 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.88-1.82 (m, 1H, CH), 1.73-1.58 (m, 4H,  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.37 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.30-1.24 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 7.0$ , 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.31$  (t,  $^4J(F,F) = 9.9$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.59 (s, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -122.20 (s, 6F,  $CF_2$ ), -123.03 (s, 2F,  $CF_2$ ), -123.85 (s, 2F,  $CF_2$ ), -126.40 (m, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.20**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 160 mg (0.37 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 242 mg (0.41 mmol) 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluor-nonadecan **10.4**  
 257 mg (1.86 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 283 mg (80 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

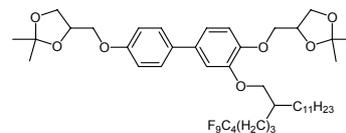
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>57</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 944.90 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.85 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.14-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88-1.82 (m, 1H, CH), 1.73-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.30 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.47-(-114.64) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 122.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylnonyloxy)biphenyl **45.21**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 300 mg (0.70 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 383 mg (0.73 mmol) 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoronadecan **10.5**  
 483 mg (3.50 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 210 mg (35 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

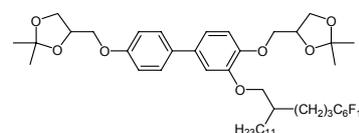
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>61</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 872.94 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.85 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88-1.83 (m, 1H, CH), 1.72-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.50-1.22 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.62 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70-(-115.04) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.83 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.26-(-126.48) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl **45.22**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 152 mg (0.24 mmol) 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorhenicosan **10.6**  
 159 mg (1.15 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 150 mg (67 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

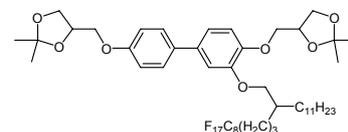
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>F<sub>13</sub>O<sub>7</sub> M = 972.95 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.2, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.85 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.11-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.87-1.84 (m, 1H, CH), 1.72-1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.22 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.36 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.63 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.25 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.22 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.43 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,13-heptadecafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.23**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 354 mg (0.49 mmol) 12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan **10.7**  
 318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 270 mg (55 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

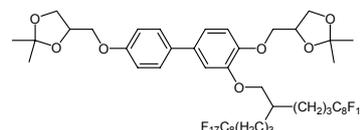
Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>61</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 1072.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.86 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.14-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.88-1.83 (m, 1H, CH), 1.72-1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.51-1.19 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.32 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.70 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.26 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.10 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.48 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]-biphenyl **45.24**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
 Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 247 mg (0.24 mmol) 12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-tetratriacontafluortricosan **20**  
 160 mg (1.16 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 100 mg (32 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 1378.80 g/mol

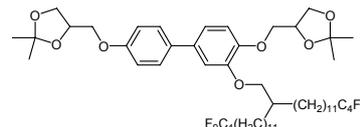
Fp.: 69-71 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.09-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2, 3H, Ar-H), 4.47 (sext, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.7, 2H, OCH), 4.20-

4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.86 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.19-1.88 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.77-1.54 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.23 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.56-(-114.65) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.28 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.13 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.91 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl **45.25**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 316 mg 16-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,28,28,29,29,30,30,31,31,31-octadecafluorhentriacontan **14.1**  
 241 mg (1.74 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 270 mg (64% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>F<sub>18</sub>O<sub>7</sub> M = 1203.17 g/mol

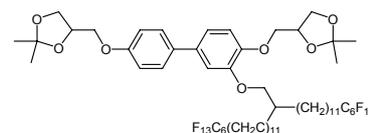
Fp.: 36-37 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.44 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.83-1.78 (m, 1H, CH), 1.57 (quint., <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.65 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.93-(-115.09) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.86 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), 126.30-(-126.51) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)-nonadecyloxy]biphenyl **45.26**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 390 mg (0.37 mmol) 18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,31,31,-

32,32,33,33,34,34,35,35,35-hexacosafuorpentatriacontan **14.2**241 mg (1.74 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 310 mg (63 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>76</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1403.20 g/mol

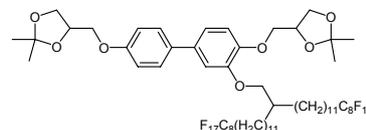
Fp.: 48-50 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.49-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.83-1.79 (m, 1H, CH), 1.59-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34-1.23 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.38 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.77 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.30 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.22 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.47 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluorononadecyl)henicosyloxy]biphenyl **45.27**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

306 mg (0.24 mmol) 20-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-32,32,33,33,34,34,35,35,36,36,37,37,38,38,39,39,39-tetraatriacontafuor-nonatriacontan **14.3**

160 mg (1.16 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 290 mg (79 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>76</sub>F<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 1603.23 g/mol

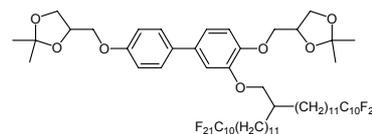
Fp.: 60-62 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82-1.79 (m, 1H, CH), 1.61-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34-1.24 (m, 36H, CH<sub>2</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.35$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.74$  (s, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.23$  (s, 12F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.08$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.88$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.43$  (s, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,-20,20,21,21,22,22,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl **45.28**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 349 mg (0.24 mmol) 22-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-9,9,10,10,34,34,35,35,36,36,37,37,38,38,39,39,40,40,41,41,42,42,43,43,43-dotetracontafluortritetracontan **14.4**  
 160 mg (1.16 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 50 ml DMF  
 5 mg  $\text{Bu}_4\text{NI}$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/ $\text{CHCl}_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 230 mg (55 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{F}_{42}\text{O}_7$  M = 1803.26 g/mol

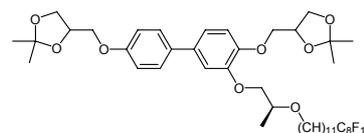
Fp.: 88-90 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.44$  (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ , 3H, Ar-H), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.00-3.89 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.09-1.96 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.85-1.79 (m, 1H, CH), 1.57 (quint,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.7$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35-1.24 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.43$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.7$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.82$  (s, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.18$  (s, 20F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.10$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.94$  (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.51$  (s, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,19,19,19-hepta-decafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl **45.29**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 393 mg (0.49 mmol) (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-

19,19,19-Heptadecafluoronadecyloxy)propyl-1-tosylat **23**318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 350 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>57</sub>F<sub>17</sub>O<sub>8</sub> M = 1060.91 g/mol

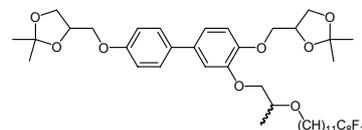
Fp.: 67-69 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.2, 2H, Ar-H), 7.06-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.04 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.87 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.55 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.60-1.52 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.36-1.24 (m, 17H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.32 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.72 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.20 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.04 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.85 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.41 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl **45.30**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
biphenyl-3-ol **36.1**

197 mg (0.24 mmol) (2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-  
19,19,19-Heptadecafluor-nonadecyloxy)propyl-1-tosylat **rac-23**

159 mg (1.15 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 230 mg (94 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>57</sub>F<sub>17</sub>O<sub>8</sub> M = 1060.91 g/mol

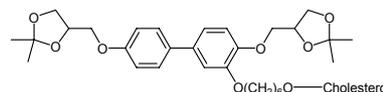
Fp.: 53-55 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.07-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 3H, Ar-H), 4.51-4.43 (m, 2H, OCH), 4.18-4.04 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.79 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>), 3.58-3.51 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.07-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.59-1.54 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.36-1.23 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.32$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.71$  (s, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.18$  (s, 6F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.04$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ )  $-123.85$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.40$  (s, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[6-(cholesteryloxy)hexyloxy]biphenyl **45.31**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 170 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 228 mg (0.41 mmol) 6-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)hexan **25.1**  
 272 mg (1.97 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 50 ml DMF  
 5 mg  $\text{Bu}_4\text{NI}$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/ $\text{CHCl}_3$  1:2, V/V)

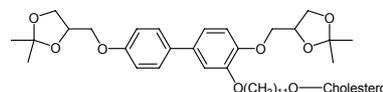
Ausbeute: 320 mg (91% d. Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{57}\text{H}_{86}\text{O}_8$  M = 899.29 g/mol

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.43$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ , 3H, Ar-H), 5.32-5.31 (m, 1H, CH=C), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03-3.88 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.44 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.14-3.06 (m, 1H, OCH), 2.36-2.31 (m, 1H, CH), 2.20-2.13 (m, 1H, CH), 2.01-1.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.76 (m, 5H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.61-0.98 (m, 41H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$ , 4H, CH,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4,4'-Bis-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[11-(cholesteryloxy)undecyloxy]-biphenyl **45.32**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 186 mg (0.43 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 281 mg (0.45 mmol) 11-Brom-1-(cholest-5-en-3 $\beta$ -oxy)undecan **25.2**  
 300 mg (2.15 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 50 ml DMF  
 5 mg  $\text{Bu}_4\text{NI}$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/ $\text{CHCl}_3$  1:2, V/V)

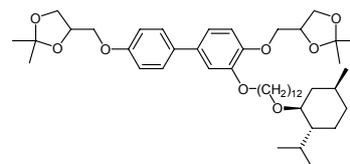
Ausbeute: 260 mg (62 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{O}_8$  M = 969.42 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.9, 3H, Ar-H), 5.33-5.31 (m, 1H, CH=C), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-3.88 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 3.42 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.14-3.06 (m, 1H, OCH), 2.36-2.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.01-1.77 (m., 8H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.22 (m, 42H, CH,CH<sub>2</sub>), 1.14-0.98 (m, 14H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.5, 4H, CH), 0.85 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.5, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1.7, 6H, CH), 0.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl **45.33**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 197 mg (0.49 mmol) (1*R*,2*S*,4*S*)-2-(4-Bromdodecyloxy)-1-isopropyl-4-methylcyclohexan **26**  
 318 mg (2.30 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 260 mg (75 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

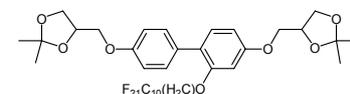
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>72</sub>O<sub>8</sub> M = 753.06 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6, 3H, Ar-H), 4.47 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.18-4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.61-3.20 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 2.96 (dt, 1H, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 10.5, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 4.1, OCH), 2.24-2.16 (m, 1H, CH), 2.09-2.04 (m, 1H, CH), 1.80 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.69-1.50 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.25 (m, 15H, CH, CH<sub>2</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.6, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.1, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.0, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### A.46 Synthese der in 2-Position substituierten Biphenylderivate **46.X**

##### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl **46.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 200 mg (0.46 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-2-ol **36.2**

335 mg (0.49 mmol) 16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafuorhexadecan **2.2**

320 mg (2.32 mmol)  $K_2CO_3$

50 ml DMF

5 mg  $Bu_4NI$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/ $CHCl_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 400 mg (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

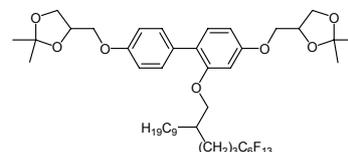
Analytik:  $C_{40}H_{41}F_{21}O_7$   $M = 1032.72$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.39$  (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J(H,H) = 8.2$ , 1H, Ar-H), 6.90 (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 6.54-6.51 (m, 3H, Ar-H), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.14 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.09-4.05 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 3.97-3.87 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 2.07-1.94 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.71 (quint,  $^3J(H,H) = 6.8$ , 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.60-1.52 (m, 2H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.56-1.48 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.45 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.39 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 188 MHz):  $\delta = -81.32$  (t,  $^4J(F,F) = 9.7$ , 3F,  $CF_3$ ), -114.69 (s, 2F,  $CH_2CF_2$ ), -122.08 (s, 10F,  $CH_2CF_2(CF_2)_5$ ), -122.99 (s, 2F,  $CF_2CF_2CF_2CF_3$ ), -123.78 (s, 2F,  $CF_2CF_2CF_3$ ), -126.39 (s, 2F,  $CF_2CF_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **46.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-2-ol **36.2**

218 mg (0.37 mmol) 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluor-nonadecan **10.4**

242 mg (1.75 mmol)  $K_2CO_3$

50 ml DMF

5 mg  $Bu_4NI$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/ $CHCl_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 260 mg (79 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

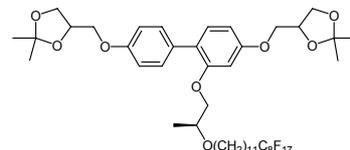
Analytik:  $C_{44}H_{57}F_{13}O_7$   $M = 944.90$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.36$  (d,  $^3J(H,H) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J(H,H) = 8.2$ , 1H, Ar-H), 6.89 (d,  $^3J(H,H) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 6.55-6.51 (m, 2H, Ar-H), 4.51-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.14 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.09-4.05 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 3.97-3.88 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.85-3.75 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 2.00-1.86 (m, 2H,  $CH_2CF_2$ ), 1.74-1.68 (m., 1H, OCH), 1.52 (quint,  $^3J(H,H) = 7.9$ , 2H,  $CH_2CH_2CF_2$ ), 1.47 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.40 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.34-1.21 (m, 18H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$ , 3H,  $CH_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz)  $\delta = -81.39$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.5$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.57$ - $(-114.83)$  (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.27$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.23$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ )  $-123.88$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.40$ - $(-126.52)$  (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-[(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-hepta-decafluoronadecyloxy)propyloxy]biphenyl **46.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.35 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-2-ol **36.2**  
 297 mg (0.37 mmol) (2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-Hepta-decafluoronadecyloxy)propyl-1-tosylat **23**  
 242 mg (1.75 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 50 ml DMF  
 5 mg  $\text{Bu}_4\text{NI}$

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent:  $\text{PE}/\text{CHCl}_3$  1:2, V/V)

Ausbeute: 230 mg (62 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik:  $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{F}_{17}\text{O}_8$   $M = 1060.91$  g/mol

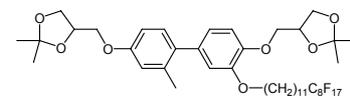
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.42$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ , 2H, Ar-H), 7.18 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$ , 1H, Ar-H), 6.89 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ , 2H, Ar-H), 6.54-6.51 (m, 2H, Ar-H), 4.48 (quint,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ , 2H, OCH), 4.17 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$ , 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.15 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$ , 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.09-4.04 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.96-3.87 (m, 5H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.78-3.66 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.47-3.37 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.09-1.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.61-1.48 (m., 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37-1.24 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.16 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 188 MHz):  $\delta = -81.36$  (t,  $^4J(\text{F},\text{F}) = 9.9$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.72$  (s, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ),  $-122.22$  (s, 6F,  $\text{CF}_2$ ),  $-123.05$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ )  $-123.87$  (s, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.43$  (s, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

#### A.47 Synthese der Biphenylderivate 47.X

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-hepta-decafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl **47.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.34 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl-3-ol **36.3**

233 mg (0.36 mmol) 19-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoronadecan **2.6**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 280 mg (81 % d. Th.), farbloses Öl

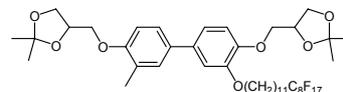
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>53</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 1016.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.11 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 6.80-6.74 (m, 4H, Ar-H), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.10-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.78 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.26 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.14 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.72-(114.79) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.15 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.33 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.12 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptadecafluoronadecyloxy)-3'-methylbiphenyl **47.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.34 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl-3-ol **36.4**

233 mg (0.36 mmol) 19-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoronadecan **2.6**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 320 mg (93 % d. Th.), farbloser Feststoff

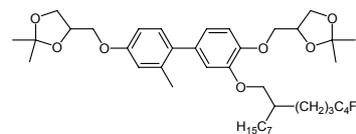
Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>53</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 1016.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.30-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 1H, Ar-H), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.95 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.10-1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.29 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.39 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.75 (s, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.23 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.08 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.89 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.45 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltri-decyloxy)biphenyl **47.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.34 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl-3-ol **36.3**  
167 mg (0.36 mmol) 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-pentadecan **10.1**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 160 mg (57 % d. Th.), farbloses Öl

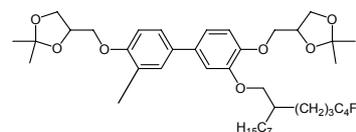
Analytik: C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 830.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.11 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.81-6.74 (m, 4H, Ar-H), 4.50-4.44 (m, 2H, OCH), 4.18-4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.78 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.12-1.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86-1.80 (m, 1H, CH), 1.71-1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.44 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.4, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.87-(-114.93) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.45-(-126.49) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltri-decyloxy)biphenyl **47.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.34 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl-3-ol **36.4**  
167 mg (0.36 mmol) 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-pentadecan **10.1**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 230 mg (81 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

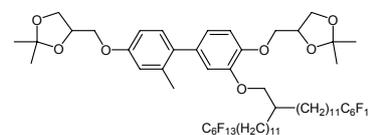
Analytik: C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> M = 830.86 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.31-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 9.1, 1H, Ar-H), 4.52-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.87 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.14-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.8, 2H, CH), 1.73-1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.26 (m, 14H, CH<sub>2</sub>). 0.87 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.46 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.4, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.86-(-114.92) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.91 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.91-(-126.50) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **47.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methylbiphenyl-3-ol **36.3**

249 mg 18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,31,31,32,32,33,33,-34,34,35,35,35-hexacosafuorpentatriacontan **14.2**

155 mg (1.12 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 190 mg (61 % d. Th.), farbloses Öl

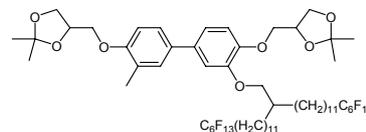
Analytik: C<sub>61</sub>H<sub>78</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1417.23 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz):  $\delta$  = 7.12 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.91 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 6.81-6.75 (m, 4H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.18-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.82 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.10-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82-1.78 (m, 2H, CH), 1.58 (quint, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.7, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.26 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 188 MHz):  $\delta$  = -81.27 (t, <sup>4</sup>*J*(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.72-(-114.87) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.37 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.33 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.00 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.57 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **47.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methylbiphenyl-3-ol **36.4**  
 249 mg 18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,31,31,32,32,33,33,-34,34,35,35,35-hexacosafuorpentatriacontan **14.2**  
 155 mg (1.12 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 180 mg (58 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>61</sub>H<sub>78</sub>F<sub>26</sub>O<sub>7</sub> M = 1417.23 g/mol

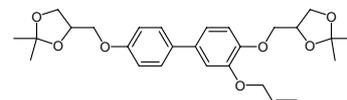
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.31-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.03-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.1, 1H, Ar-H), 4.51-4.54 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.94 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.15-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81-1.80 (m, 2H, CH), 1.57 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.26 (m, 14H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.27 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.63-(-114.96) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.37 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.29-(-123.32) (m, 4F, CF<sub>2</sub>), -124.00 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.47-(-126.62) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### A.48 Synthese von 3-(Allkenyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl **48.X**

3-(Allyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **48.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 300 mg (0.70 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**  
 88.3 mg (0.73 mmol) Allylbromid  
 482 mg (3.48 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

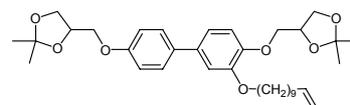
Ausbeute: 220 mg (67 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M = 470.55 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.06-7.04 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.12-6.02 (m, 1H CH=CH<sub>2</sub>) 5.44-5.39 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.29-5.25 (m, 1H, CH<sub>2</sub>=CH), 4.48 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(undec-10-en-1-yloxy)biphenyl **48.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 300 mg (0.70 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**

172 mg (0.73 mmol) 11-Bromundec-1-en

482 mg (3.48 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 220 mg (54 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

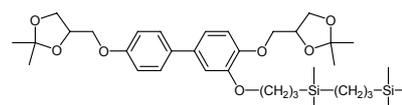
Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub> M = 582.77 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz) δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5, 3H, Ar-H), 5.85-5.74 (m, 1H CH=CH<sub>2</sub>) 5.00-4.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.03 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.44 (m, 8H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.27 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

#### A.49 Synthese der Biphenylderivate mit Carbosilansubstituenten **49.X**

##### 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disilanonyloxy)biphenyl **49.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.17.



Ansatz: 350 mg (0.74 mmol) 3-(Allyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **48.1**

259 mg (1.49 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan

20 ml Toluol

1 Tropfen Karstedt's-Katalysator in Xylol

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 400 mg (84 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

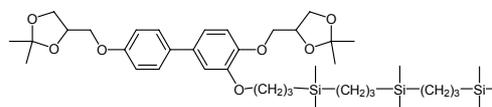
Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> M = 644.99 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz) δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 3H, Ar-H), 4.51-4.55 (m, 2H, OCH), 4.17-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.78 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.62-0.54 (m, 6H, SiCH<sub>2</sub>), 0.00 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), -0.03 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.57.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12-trisilatrityloxy)biphenyl **49.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.17.



Ansatz: 350 mg (0.74 mmol) 3-(Allyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **48.1**

409 mg (1.49 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan

20 ml Toluol

1 Tropfen Karstedt's-Katalysator in Xylol

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 420 mg (76 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

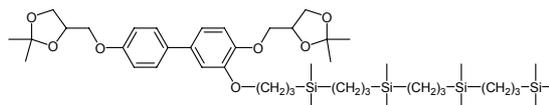
Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> M = 745.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 4.52-4.55 (m, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.77 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36-1.28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.62-0.52 (m, 10H, SiCH<sub>2</sub>), -0.01 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), -0.04 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.99, 0.57.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl-4,8,12,16-tetrasilheptadecyloxy)biphenyl **49.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.17.



Ansatz: 220 mg (0.47 mmol) 3-(Allyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **48.1**

351 mg (0.94 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan

20 ml Toluol

1 Tropfen Karstedt's-Katalysator in Xylol

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 240 mg (60 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

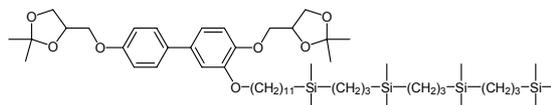
Analytik: C<sub>45</sub>H<sub>80</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>4</sub> M = 845.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.18-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.77 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.27 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.62-0.51 (m, 14H, SiCH<sub>2</sub>), 0.00-(-0.01) (m, 6H, SiCH<sub>3</sub>), -0.04 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), -0.06-(-0.07) (m, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.98, 0.57.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)biphenyl **49.4**

Die Darstellung erfolgte nach der  
allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.17.



Ansatz: 230 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(undec-10-en-1-yloxy)biphenyl **48.2**

296 mg (0.79 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan

20 ml Toluol

1 Tropfen Karstedt's-Katalysator in Xylol

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 230 mg (62 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

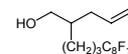
Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>96</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>4</sub> M = 957.67 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 3H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 2H, OCH), 4.18-4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.89 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.26 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.55-0.52 (m, 12H, SiCH<sub>2</sub>), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), -0.04 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.98, 0.57.

### A.50 Synthese von 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)-pent-4-en-1-ol **50**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.12.



Ansatz: 1.50 g (2.61 mmol) 2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluorotridecansäuremethylester **18**

0.30 g (7.84 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

100 ml Diethylether

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 0.55 g (39 % d. Th.), farbloses Öl

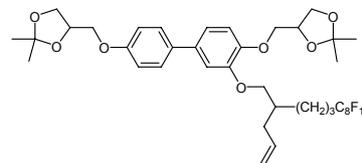
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>17</sub>O M = 546.26 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 5.83-5.72 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.08-5.01 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.56 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.2, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.14-1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.67-1.58 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.24 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.76 (-114.83) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.29 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.13 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.95 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), 126.51 (s, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

### A.51 Synthese von 3-(2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluorotridecyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **51**

Eine Lösung von 328 mg (0.76 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-biphenyl-3-ol **36.1**, 499 mg (0.91 mmol) 2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heptadecafluorundecyl)pent-4-en-1-ol **50**, 517 mg (2.29 mmol)



Triphenylphosphan und 319 mg (2.29 mmol) DEAD in 50 ml THF wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie

(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V) und Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 110 mg (15 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>43</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub> M = 985.74 g/mol

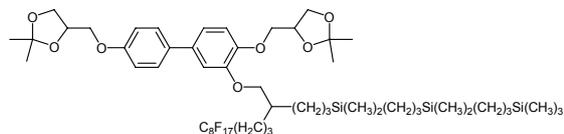
Fp.: 88-90 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.06-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 5.85-5.75 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.08-5.03 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.47 (sext, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.1, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.28 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=), 2.09-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.72-1.60 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.20 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.68 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.27 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.10 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.93 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**A.52 Synthese von 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,-7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptafluorundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl 52**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.17.



Ansatz: 110 mg (0.11 mmol) 3-(2-Allyl-6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hepta-deca-fluortridecyloxy)-4,4'-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)biphenyl **51**

63 mg (0.23 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan

20 ml Toluol

1 Tropfen Karstedt's-Katalysator in Xylol

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 60 mg (44 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>78</sub>F<sub>17</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> M = 1234.41 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 3H, Ar-H), 4.47 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3, 2H, OCH), 4.19-4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.97-3.84 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.89-1.86 (m, 1H, CH), 1.71-1.60 (m, 2H, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.25 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.56-0.49 (m, 10H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05(-0.09) (m, 21H, SiCH<sub>3</sub>).

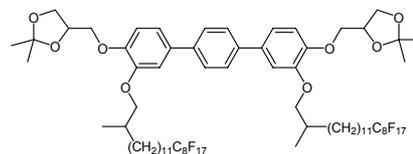
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.19 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.2, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.61(-114.69) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.26 (s, 6F, CF<sub>2</sub>), -123.09 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -123.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.47 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500 MHz): δ = 1.61, 0.98, 0.57.

**A.53 Synthese der lateral substituierten Terphenylderivate 53.x**

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 120 mg (0.23 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**

335 mg (0.48 mmol) 21-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-hepta-deca-fluor-20-methylhenicosan **10.8**

159 mg (1.15 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 160 mg (40 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>88</sub>F<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 1751.43 g/mol

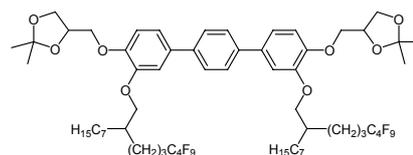
Fp.: 130-135 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.57 (s, 4H, Ar-H), 7.13-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.18-4.13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.98 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.88 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.82-3.78 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.96 (m, 6H, CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.25 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 6H, CHCH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.94 (t, <sup>3</sup>J(F,F) = 9.2, 6F, CF<sub>3</sub>), -113.80 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -121.83 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -122.70 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.27 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.10 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**

187 mg (0.60 mmol) 8-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorpentadecan **10.1**

367 mg (2.87 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 240 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>80</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1295.27 g/mol

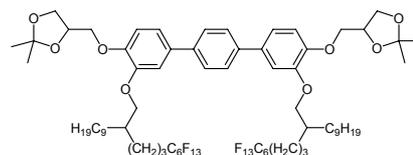
Fp.: 56-59 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.59 (s, 4H, Ar-H), 7.16-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 2H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.17-4.12 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.97 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.93-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.14-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.91-1.85 (m, 2H, CH), 1.75-1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.55-1.25 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz) δ = -81.44 (s, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.90 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.92 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.46 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**  
 357 mg (0.60 mmol) 10-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluor-nonadecan **10.4**  
 367 mg (2.87 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (33 % d. Th.), farbloses Öl

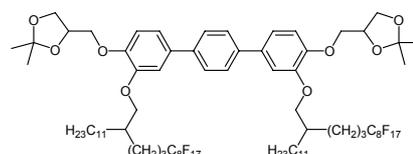
Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>88</sub>F<sub>26</sub>O<sub>8</sub> M = 1551.40 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.16-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1, 2H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.17-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.96 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.88 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-2.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.91-1.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.74-1.59 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.53 (m, 50H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.40 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.56 (-114.73) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.28 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.25 (s, 4F, CF<sub>2</sub>) -123.92 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.38 (-126.54) (m, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,13-heptadecafluor-2-undecyltridecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.19 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**  
 289 mg (0.40 mmol) 12-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortricosan **10.7**  
 262 mg (1.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml DMF  
 5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
 (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 190 mg (55 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{78}H_{96}F_{34}O_8$   $M = 1807.54$  g/mol

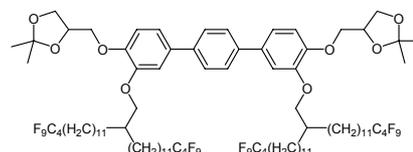
Fp.: 59-62 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.58$  (s, 4H, Ar-H), 7.15-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ , 2H, Ar-H), 4.47 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ , 2H, OCH), 4.17-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.96 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.92-3.88 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.15-2.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.90-1.84 (m, 2H, CH), 1.74-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.50-1.21 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ , 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 470 MHz):  $\delta = -81.15$  (t,  $^4J(\text{F,F}) = 9.9$ , 6F, CF<sub>3</sub>), -114.70-(114.81) (m, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.25 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -122.33 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -123.02 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.91 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.41 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.5**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.19 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**

343 mg (0.40 mmol) 16-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,28,28,29,29,30,30,-31,31,31-octadecafluorhentriacontan **14.1**

262 mg (1.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 320 mg (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{94}H_{126}F_{36}O_8$   $M = 2067.94$  g/mol

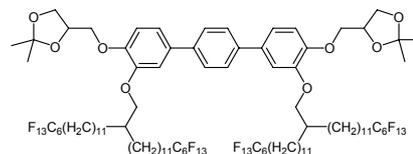
Fp.: 55-60 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.57$  (s, 4H, Ar-H), 7.13-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 4.47 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ , 2H, OCH), 4.17-4.14 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.97 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.4$ , 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.10-1.96 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86-1.80 (m, 2H, CH), 1.58 (quint, 8H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.26 (m, 72H, CH<sub>2</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 470 MHz):  $\delta = -81.48$  (t,  $^4J(\text{F,F}) = 9.8$ , 12F, CF<sub>3</sub>), -115.00-(-115.06) (m, 8F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.95 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), 126.49-(-126.53) (m, 8F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,-  
18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-  
tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**  
632 mg (0.60 mmol) 18-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,30,30,-  
31,31,32,32,33,33,34,34,35,35,35-hexacosafuorpentatriacontan **14.2**  
401 mg (2.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
50 ml DMF  
5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 170 mg (24 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>101</sub>H<sub>124</sub>F<sub>52</sub>O<sub>8</sub> M = 2453.98 g/mol

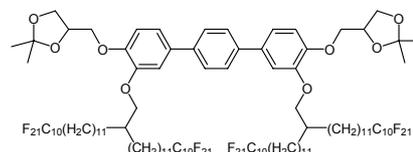
Fp.: 70-73 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 4.48 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 2H, OCH), 4.18-4.13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.97 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.09-1.96 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86-1.80 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.57 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.48-1.22 (m, 84H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.46 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.7, 12F, CF<sub>3</sub>), -114.73-(-114.90) (m, 8F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.35 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -123.29 (s, 8F, CF<sub>2</sub>) -123.97 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -126.51 (m, 8F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-  
19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-  
18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.7**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.19 mmol) 4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-  
1,1':4',1''-terphenyl-3,3''-diol **38**  
580 mg (0.40 mmol) 22-(Brommethyl)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-  
10,10,34,34,35,35,36,36,37,37,-38,38,39,39,40,40,41,41,42,42,43,43,43-  
dotetracontafluortritetracontan **14.4**  
262 mg (1.90 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 180 mg (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>118</sub>H<sub>126</sub>F<sub>84</sub>O<sub>8</sub> M = 3268.12 g/mol

Fp.: 114-115 °C

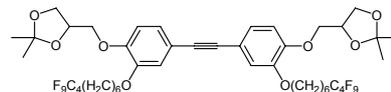
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.57 (s, 4H, Ar-H), 7.12-7.10 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.47 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0, 2H, OCH), 4.17-4.12 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.96 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.08-1.95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.84-1.81 (m, 2H, CH), 1.60-1.54 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.24 (m, 72H, CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.18 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.8, 12F, CF<sub>3</sub>), -114.80 (s, 8F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.16 (s, 24F, CF<sub>2</sub>), -122.31 (s, 16F, CF<sub>2</sub>), -123.13 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -123.96 (s, 8F, CF<sub>2</sub>), -126.55 (s, 8F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### A.54 Synthese der lateral substituierten Tolanderivate 54.X

1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)]benzol **54.1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen  
Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 100 mg (0.21 mmol) 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] **44**

171 mg (0.45 mmol) 10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluordecan

294 mg (2.13 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 200 mg (89 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>F<sub>18</sub>O<sub>8</sub> M = 1074.87 g/mol

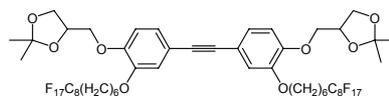
Fp.: 82-84 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.3, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.47 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.16-4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.94 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-1.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67-1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.55-1.47 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.51 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.4, 3F, CF<sub>3</sub>), -114.90-(-115.05) (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.90 (s, 2F, CF<sub>2</sub>), -126.45-(-126.52) (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)]benzol **54.2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 80 mg (0.17 mmol) 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] **44**  
194 mg (0.36 mmol) 14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptafluortetradecan **2.1**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 150 mg (60 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>F<sub>34</sub>O<sub>8</sub> M = 1474.93 g/mol

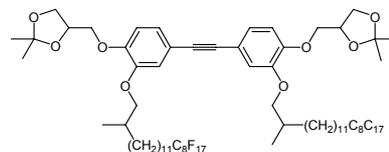
Fp.: 97-99 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.46 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.8, 2H, OCH), 4.15-4.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-3.94 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.13-1.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.81 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67-1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.57-1.46 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.21 (t, <sup>4</sup>J(F,F) = 9.9, 6F, CF<sub>3</sub>), -114.72 (s, 4F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -122.27 (s, 12F, CF<sub>2</sub>), -123.11 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -123.90 (s, 4F, CF<sub>2</sub>), -126.49 (s, 4F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)]benzol **54.3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.7.



Ansatz: 80 mg (0.17 mmol) 3,3'-Ethin-1,2-diylbis[6-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol] **44**

248 mg (0.36 mmol) 21-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptafluor-20-methylhenicosan **10.8**

235 mg (1.70 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 ml DMF

5 mg Bu<sub>4</sub>NI

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie  
(Eluent: PE/CHCl<sub>3</sub> 1:2, V/V)

Ausbeute: 180 mg (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik:  $C_{70}H_{84}F_{34}O_8$   $M = 1699.36 \text{ g/mol}$

Fp.: 88-92 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.08$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ , 2H, Ar-H), 7.04 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ , 2H, Ar-H), 6.79 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ , 2H, Ar-H), 4.46 (quint,  $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ , 2H, OCH), 4.16-4.09 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.00-3.94 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85-3.81 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.75-3.70 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.08-1.92 (m, 6H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.62-1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36-1.23 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ , 6H,  $\text{CHCH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 470 MHz):  $\delta = -81.21$  (t,  $^4J(\text{F,F}) = 9.9$ , 6F,  $\text{CF}_3$ ), -114.75-(114.83) (m, 4F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -122.27 (s, 12F,  $\text{CF}_2$ ), -123.11 (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -123.93 (s, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -126.49 (s, 4F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

**B Liste der verwendeten Volumeninkremente nach IMMIRZI<sup>[49]</sup>**

Atomgruppe	Volumeninkrement [ $\text{\AA}^3$ ]
-H	6.9
-C $\equiv$	15.3
>C<	11.0
>CH-	17.9
>CH <sub>2</sub>	24.8
-CH <sub>3</sub>	31.7
-O-	9.2
-OH	16.1
-F	12.8
>CF <sub>2</sub>	36.6
-CF <sub>3</sub>	49.4
Benzolring (nur C-Atome)	75.2
O-H $\cdots$ O (H-Brücke)	-2.6

**C Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den ermittelten Beugungswinkeln**

lamellare Phasen:  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$

rechtwinklig kolumnare Phasen:  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \right]$

schiefwinklig kolumnare Phasen:  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot \sin^2\gamma} \cdot \left[ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 - \frac{2hk \cdot \cos\gamma}{ab} \right]$

hexagonal kolumnare Phasen:  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + hk + k^2) \right]$

kubische Phasen:  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$

## **Danksagung**

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

Mein besonderer Dank gilt HERRN PROF. DR. C. TSCHERSKE für die Überlassung dieses faszinierenden Forschungsthemas, für die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung und für viele wertvolle Anregungen im Rahmen zahlreicher Diskussionen.

FRAU DR. U. BAUMEISTER und HERR DR. S. DIELE vom Institut für Physikalische Chemie bin ich dankbar für die Unterweisung in die röntgenographischen Untersuchungsmethoden, für die Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse und die vielen interessanten Diskussionen die sich daraus ergaben. Für die Durchführung der zahlreichen Pulveraufnahmen bin ich Frau D. GOTTSCHLICH sehr dankbar.

Bei HERRN PROF. DR. G. UNGAR und DR. X.-B. ZENG, University of Sheffield, bedanke ich mich für die röntgenographischen Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung.

Für die Durchführung und Interpretationen der IR- und VCD-Messungen sowie für die zahllosen Diskussionen zu den Strukturen der lamellaren Phasen bedanke ich mich bei HERRN D. LEINE und PROF. DR. A. BLUME vom Institut für Physikalische Chemie.

Bei HERRN PROF. DR. C. ROSENBLATT und seinen Mitarbeitern an der Case Western Reserve University Cleveland bedanke ich mich für die Untersuchungen spezieller Eigenschaften der lamellaren Phasen.

HERRN PROF. DR. H. LANG und HERRN DR. H. HAHN, Technische Universität Chemnitz, danke ich für die zur Verfügung gestellten Carbosilanderivate.

Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie bin ich dankbar für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren und Elementaranalysen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe um PROF. DR. C. TSCHERSKE danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die gegenseitige Unterstützung und die schöne Zeit. Mein besonderer Dank gilt HERRN R. KIEFFER für die kritische Durchsicht des Manuskripts und FRAU E. NEUBAUER für die zahlreichen differentialkalorimetrischen Untersuchungen.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Prehm  
Vorname: Marko  
Geburtsdatum: 13.08.1976  
Geburtsort: Halle/S.  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1983 – 1987 „Huttenschule“, Halle/S.  
1987 – 1991 „2.Oberschule Heide-Nord“, Halle/S.  
1991 – 1995 „Thomas-Müntzer-Gymnasium“, Halle/S.  
06/1995 Abitur, „gut“

## Zivildienst

1995-1996 Schule für Geistigbehinderte „Helen Keller“

## Studium

10/1996 – 09/1998 Grundstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
10/1998 Vordiplom, „sehr gut“  
10/1998 – 09/2001 Hauptstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
11/2000 – 07/2001 Diplomarbeit: “Synthese neuer flüssigkristalliner Dendrimere”  
Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske  
07/2001 Diplom, „sehr gut“  
seit 09/2001 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Institut für Organische Chemie,  
Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske

Halle, den 01.11.2006

Marko Prehm

## Publikationsliste

### Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften:

“New Liquid Crystalline Phases with Layerlike Organization”, M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072-12073.

“Correlated Layer Structures: A Novel Type of Liquid Crystalline Phase with 2D-Lattice”, M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614-615.

“Calamitic Bolaamphiphiles with (Semi)Perfluorinated Lateral Chains: Polyphilic Block Molecules with New Liquid Crystalline Phase Structures”, X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977-10996.

“Twist Elasticity and Anchoring in a Lamellar Nematic Phase”, N. M. Patel, M. R. Dodge, M. H. Zhu, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, M. Prehm, C. Tschierske, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*, 155011-155014.

“Possible structures for the lamellar-isotropic (Lam-I) and lamellar-nematic (Lam-N) liquid crystalline phases”, N. M. Patel, I. M. Syed, C. Rosenblatt, M. Prehm, C. Tschierske, *Liqu. Cryst.* **2005**, *32*, 55-61.

“End functionalised liquid crystalline bent-core molecules and first DAB derived dendrimers with banana shaped mesogenic units”, D. Kardas, M. Prehm, U. Baumeister, D. Pocięcha, R. A. Reddy, G. H. Mehl, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1722-1733.

### Vorträge und Posterpräsentationen:

“Synthesis and Characteristics of Novel Bolaamphiphilic Molecules with Lateral Semi-fluorinated chains”, M. Prehm, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske; *Vortrag 4, Super Molecular Liquid Crystal Dendrimers, Network Meeting*, Strasbourg (France), **2003**, 22.-26. Januar.

“Synthesis and Characterisation of Novel Bolaamphiphilic Molecules with Lateral Semiperfluorinated Chains”, M. Prehm, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske; *Poster P93, 7<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals*, Jaca (Spain), **2003**, 06.-11. April.

“Novel Bolaamphiphilic Blockmolecules – The Influence of Branched Lateral Chains”, M. Prehm, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske; *Poster Syn-P022, 20<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana (Slovenia), **2004**, 04.-09. Juli.

“Bolaamphiphilic tri- and tetrablockmolecules”, M. Prehm, U. Baumeister, S. Diele, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; *Vortrag im Rahmen des Graduiertenkollegs Nr. 894/1 (Self-Organisation by Coordinative and Non-Covalent Interactions)*, Freiburg (Unstrut), **2006**, 21.-24. Februar.

“Complex Mesophase Structures of Lateral Substituted Bolaamphiphilic Blockmolecules”, M. Prehm, U. Baumeister, S. Diele, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; *Poster P-9, 34. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **2006**, 29.-31. März.

## **Erklärung**

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 (Saale),

Marko Prehm