

Der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Mesophasenverhalten von bent-core Mesogenen

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 Frau Dipl.-Chem. Sonja Findeisen-Tandel

geboren am 05.01.1980 in Görlitz

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Weissflog
2. Prof. Dr. H. Dehne

Halle (Saale), 12.07.2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012280

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012280>]

Für Meinen Bruder Peter

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2003 bis Mai 2007 am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Dr. Wolfgang Weissflog, unter dessen Anregung und mit dessen vielseitiger Unterstützung diese Arbeit entstand, für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten, die er mir gelassen hat.

Herrn Professor Dr. Gerhard Pelzl danke ich für die zahlreichen Diskussionen und Hinweise bei den elektrooptischen Untersuchungen.

Für die Durchführung von Röntgenuntersuchungen sowie für die Diskussion der Ergebnisse geht mein besonderer Dank an Frau Dr. Ute Baumeister. Frau Dorit Gottschlich möchte ich für die Durchführung von zahlreichen Guinier-Filmaufnahmen danken. Herrn Dr. Karsten Pelz danke ich ebenso für die Durchführung von röntgenographischen Untersuchungen. Herrn Dr. Martin Schröder danke ich für die Hilfe auf dem Gebiet der elektrooptischen Messungen.

Für die Aufnahme der unzähligen DSC-Kurven geht mein Dank an Frau Bettina Fölting. Allen Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie, die durch die Durchführung von Analysen einen großen Anteil an dieser Arbeit haben, sei hiermit gedankt.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Professor Dr. Wolfgang Weissflog möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Ein besonderer Dank geht hierbei an Frau Gisela Naumann für die stets gewährte Unterstützung und Hilfe bei nicht nur fachlichen Problemen.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt Frau Dr. Christina Keith für die zahlreichen aufschlussreichen Gespräche, praktischen Tipps und die allzeit gewährte Unterstützung auf fachlicher wie auch privater Basis.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die Unterstützung auf meinem bisherigen Weg sowie für ihren Zuspruch und Aufmunterungen herzlich danken.

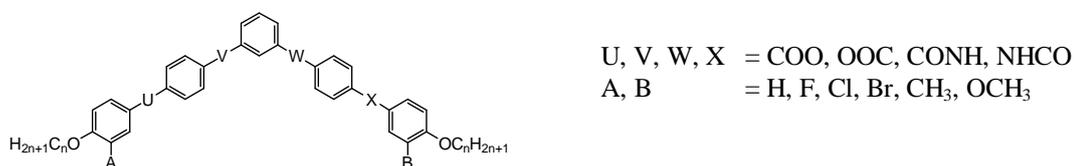
All jenen, die - in welcher Form auch immer - einen Anteil an dieser Arbeit haben und nicht erwähnt wurden, sei ebenso herzlich gedankt.

Abstract

In recent years *bent-core* liquid crystals became a major topic of liquid crystal research. *Bent-core* molecules are able to form polar layer structures, therefore some mesophases exhibit unusual properties, e.g. ferro- resp. antiferroelectric behaviour or a phase chirality, although the molecules are achiral. Most *Bent-core* mesogens consist of at least five aromatic rings which are connected to each other by linking groups. The bending angle between the both calamitic legs amounts about 120° , in most cases caused by an 1,3-phenylene substitution at the central phenyl ring. The attachment of substituents at the central core can change the bending angle, which is of influence on the type of mesophases. Furthermore, the packing of the molecules and their interaction can be changed by lateral substituents depending on their volume and polarity.

Hydrogen bond interactions are widespread and well studied molecular forces. It is known that such molecular interactions play an important role not only on the appearance but also on the stabilization of mesophases. The hydrogen bond interactions can be introduced by two general principles: on the one hand by appropriate functional groups, e.g. amide groups or a hydroxy group in ortho position to an azomethine group, and on the other hand through the modular formation of associates, e.g. between carboxylic acids and pyridine derivatives.

Amide groups promote the formation of intermolecular hydrogen bonds. Thus the formation of layer structures or columnar structures can be supported. To find a context between chemical structure and physical properties about 50 non-symmetric banana-shaped mesogens containing one or two amide groups in different directions and positions U, V, W or X were synthesized.



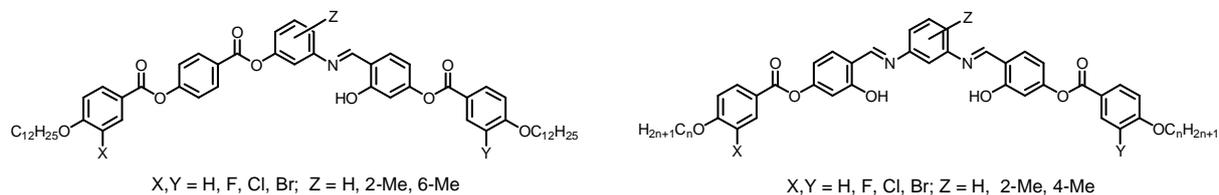
The most of the new compounds with one amide group are able to form banana phases. They exhibit higher clearing points and in some cases higher melting temperatures, too, compared with the analogous compounds having ester groups instead. Compounds with two amide groups can also exhibit banana phases, but they have very high melting temperatures, so that physical investigations were difficult. Therefore the use of lateral substitution (A,B = H, F, Cl, Br, CH₃, OCH₃) was used to reduce the transition temperatures.

Using hydroxy groups as lateral substituents, the ability to form hydrogen bonds should additionally be taken into account. Especially in ortho-position to a Schiff's base unit, the hydroxy group forms an intramolecular hydrogen bonding, which increases the mesophase stability, and additionally, stabilises the azomethine compounds against heat and moisture.

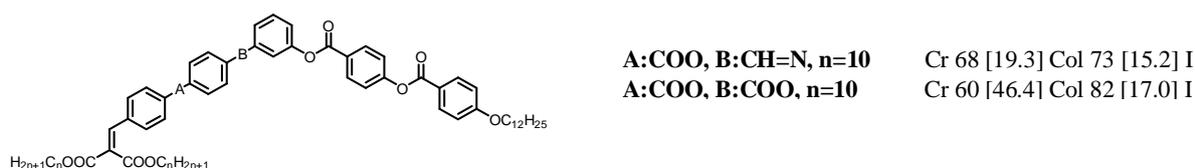
In order to study the general relationships between the molecular structure of banana-shaped mesogens and their mesomorphic properties we have synthesized several series of *bent-core* compounds incorporating one or two salicylideneimine groups in different positions. In these series different parts of the molecules have been varied: the position and direction and also type of linking groups as well as the position, size and polarity of lateral substituents attached to one or two of the aromatic rings. Some examples are shown below. A variety of

Abstract

mesophases were found, e.g. antiferroelectric SmCP phases, as well as columnar phases and B₇ phases. Noteworthy for the N,N'-bis[4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)-2-hydroxybenzylidene]-2-methyl-phenylene-1,3-diamines an unusual electrooptical switching behaviour with more than four current response peaks per half period was observed.



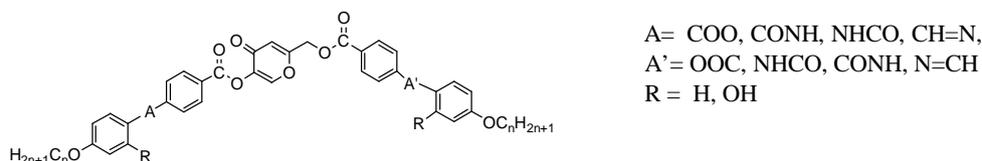
The concept of hydrogen bonding in amide group or salicylideneimino group containing *bent-core* mesogens was also used in *bent-core* mesogens having swallow- and double swallow-tailed terminal groups. It is well known, that branched terminal groups in bent-shaped molecules are disadvantageous for the appearance of mesophases. We were interested to introduce bulky branches such as swallow tails, consisting of two long chains to advance the field of polycatenar compounds. It was really surprising to find mesophases in such compounds, see two examples given below.



If the aromatic core is elongated by an additional benzoyloxy fragment, a SmCP phase results, appearing with chiral domains under the polarizing microscope.

Furthermore we synthesized compounds, having such bulky branches at both sides exhibiting columnar mesophases in seven-ring molecules.

By searching for mesogens with new bent fragments we synthesized derivatives of kojic acid. Mostly these compounds exhibit columnar mesophases. So they behave like “bananas”, however we have a new central fragment to introduce the bend into the molecular long axis. To use hydrogen bonds in such mesogens we insert amide groups and salicylideneimino fragments in several positions



The synthesis as well as the investigation by means of polarizing microscopy, DSC, electrooptical experiments and X-ray scattering of these mesogens are discussed. Special attention is focused on the switching processes of polar phases under an electric field.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
a, b	Gitterparameter
abs.	absolut
a.u.	willkürliche Einheiten
AC	„ <i>alternative current</i> “ Wechselspannung
AFE	antiferroelektrischer Zustand
Äqu.	Äquivalent
Ar	Aryl-
ber.	berechnet
bs	breites Singulett
CDCl ₃	Deutiertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
Col	kolumnare Mesophase
Col _r	rechtwinklig kolumnare Mesophase
Cr	kristalliner Zustand
d	Dublett
<i>d</i>	<i>d</i> -Wert (Schichtdicke)
δ	chemische Verschiebung
d. Th.	der Theorie
DC	„ <i>direct current</i> “ Gleichspannung
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-N,N'-Dimethylamino-pyridin
DSC	„ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> “
E	elektrische Feldstärke
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
<i>f</i>	Frequenz
FE	ferroelektrischer Zustand
Hal	Halogenatom
I	isotroper Zustand
ITO	Indiumzinnoxid
J	Kopplungskonstante
Kp.	Siedepunkt
<i>L</i>	Moleküllänge
m	Multiplett
M	Molmasse
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
M _x	Nicht klar zugeordnete Mesophase, die aber nicht identisch ist mit anderen als M _x bezeichneten Mesophasen ist.
M _x P	Nicht klar zugeordnete Mesophase mit polarem Schaltverhalten.

Abkürzungsverzeichnis

N	nematische Mesophase
ob	oblique (schiefwinklig)
P_S	spontane Polarisation
Pyron	Pyronsystem der Kojisäurederivate
q	Quartett
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SmA	smektische A-Phase
SmC	smektische C-Phase
SmC*	chirale smektische C-Phase
SmCP _A	polare smektische C-Phase mit antiferroelektrischer Korrelation zwischen den Schichten
SmCP _F	polare smektische C-Phase mit ferroelektrischer Korrelation zwischen den Schichten
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
Tr.	Tropfen
USmCP	Polare undulierte smektische C-Phase
Umkr.	umkristallisiert aus
V_{pp}	Spannung von Peakspitze zu Peakspitze
V_{0-p}	Spannung von Null zu Peakspitze

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielstellung	1
1.1	Die Wasserstoffbrückenbindung	1
1.2	Flüssigkristalle – eine Einführung	1
1.2.1	Kalamitische Flüssigkristalle	2
1.2.2	Diskotische Flüssigkristalle	3
1.2.3	„Bananenförmige“ Flüssigkristalle	3
1.2.3.1	Ferroelektrizität in Flüssigkristallen	3
1.2.3.2	Mesophasen von <i>bent-core</i> Mesogenen	4
1.3	<i>Bent-core</i> Mesogene – allgemeine Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	7
1.4	Wasserstoffbrücken in Flüssigkristallen	9
1.4.1	Amphiphile Diole und Multiole	9
1.4.2	Assoziatbildung unter Beteiligung von Carbonsäuren und / oder Pyridinen	10
1.4.3	Supramolekulare Polymere und Netzwerke	12
1.4.4	Bildung von dimeren, kolumnaren, kubischen und Schichtstrukturen sowie Netzwerken durch Amid-Amid-Wechselwirkungen	13
1.4.5	Stabilisierung von Molekülkonformationen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen	15
1.5	Zielstellung	18
2.	Experimentelle Methoden zur Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften	20
2.1	Polarisationsmikroskopie	20
2.2	Differentialkalorimetrie	20
2.3	Röntgenographische Untersuchungen	20
2.4	Untersuchung des Schaltverhaltens der Mesogene im elektrischen Feld	21
2.4.1	Probenpräparation	21
2.4.2	Messmethode	22
2.4.3	Bestimmung der spontanen Polarisation P_S	23
2.4.4	Elektrooptische Untersuchungen	24
3.	Amidverbrückte <i>bent-core</i> Mesogene	25
3.1	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe	26
3.1.1	Lateral unsubstituierte Monoamide der Struktur <i>I-a</i> und <i>I-b</i> – allgemeine Bemerkungen zum Reaktionsweg und zur Synthese der Zwischenprodukte	26
3.1.1.1	Isomere dodecyloxy-substituierte Monoamide der Struktur <i>I-a</i> (Verb. A-1 – A-8)	30
3.1.1.2	Isomere dodecyloxy-substituierte Monoamide der Struktur <i>I-b</i> (Verb. A-9 – A-16)	31
3.1.2	Lateral substituierte Monoamide der Struktur <i>I-a</i> (Verb. A-2.2 – A-2.7)	31
3.1.3	Lateral substituierte Monoamide der Struktur <i>I-b</i>	32
3.1.3.1	Lateral substituierte Monoamide A-10.1 bis A-10.10	33
3.1.3.2	Lateral substituierte Monoamide A-14.1 _{12/12} bis A-14.4 _{12/12}	34
3.1.4	Monoamide der Struktur <i>II-a</i> (Verb. A-17.1 bis A-17.6 und A-18.1 bis A-18.2)	35
3.1.5	Monoamide der Struktur <i>II-b</i> (Verb. A-19.1 bis A-19.4 und A-20.1)	36
3.1.6	Sechskern-Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe (Verb. A-21.1 und A-22.1)	37
3.2	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit zwei Amid-Verknüpfungsgruppen	38
3.2.1	Symmetrisch aufgebautes Diamid der Struktur <i>III-b</i> (Verb. A-23)	38
3.2.2	Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>IV-b</i> (Verb. A-24 bis A-25)	38
3.2.3	Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>IV-c</i> (Verb. A-26 bis A-29)	39
3.2.4	Unsymmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>V-c</i> und <i>V-d</i> (Verb. A-30 und A-31)	40

Inhaltsverzeichnis

3.3	Mesophasenverhalten der isomeren <i>bent-core</i> Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe am zentralen Ring	41
3.3.1	Isomere Monoamide der Struktur <i>I-a</i> (Verb. A-1.1 _{12/12} bis A-8.1 _{12/12})	41
3.3.2	Isomere Monoamide der Struktur <i>I-b</i> (Verb. A-9.1 _{12/12} bis A-16.1 _{12/12})	47
3.3.3	Vergleichende Betrachtungen zum Einfluss der Richtung der Verknüpfungsgruppen	52
3.4	Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von <i>bent-core</i> Mesogenen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe am zentralen Ring	53
3.4.1	Lateral substituierte Monoamide A-2 der allgemeinen Struktur <i>I-a</i>	53
3.4.2	Mesophasenverhalten der Verbindungen der allgemeinen Struktur <i>I-b</i>	54
3.4.2.1	Der Einfluss der Kettenlänge in den 3-[4-(4- <i>n</i> -Alkyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4- <i>n</i> -alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten A-10.1 _{<i>n</i>}	55
3.4.2.2	In Position X / Y halogen-substituierte Monoamide A-10.2 _{12/12} bis A-10.10 _{12/12}	58
3.4.2.3	Lateral substituierte Monoamide A-14.1 bis A-14.4	60
3.5	Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von <i>bent-core</i> Mesogenen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe zwischen einem mittleren und einem äußeren Ring	62
3.5.1	Lateral substituierte Verbindungen A-17 der allgemeinen Struktur <i>II-a</i>	62
3.5.2	Mesophasenverhalten der Verbindungen A-18 mit einer terminalen Alkyloxykette in meta-Position	65
3.5.3	Lateral substituierte Verbindungen A-19 der allgemeinen Struktur <i>II-b</i>	66
3.5.4	Mesophasenverhalten der Sechskern-Verbindungen A-21 und A-22	67
3.6	<i>Bent-core</i> Mesogene mit zwei Amid-Verknüpfungsgruppen	68
3.6.1	Diamid A-23 _{12/12} der allgemeinen Struktur <i>III-b</i>	68
3.6.2	Verbindungen in denen die äußeren Ringe über Amidgruppen angeknüpft sind	68
3.6.2.1	Verbindungen der allgemeinen Struktur <i>IV-b</i>	69
3.6.2.2	Verbindungen der allgemeinen Struktur <i>IV-c</i>	70
3.6.2.3	Verbindungen analog der allgemeinen Struktur <i>IV-c</i> mit zwei terminalen Ketten in meta-Position	72
3.6.3	Verbindungen der Struktur <i>V-c</i> und <i>V-d</i>	72
4.	Lateral substituierte Salicylidenamino-Verbindungen	73
4.1	Synthese der Verbindungen o-OH	73
4.1.1	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment	73
4.1.1.1	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene o-OH 1	73
4.1.1.2	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene o-OH 2	74
4.1.2	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit zwei Salicylidenamino-Fragmenten	76
4.1.2.1	Resorcin- und Isophthalsäurederivate o-OH 3 und o-OH 4	76
4.1.2.2	Phenylen-1,3-diamin-Derivate o-OH 5 und o-OH 6	77
4.2	Mesophasenverhalten der <i>bent-core</i> Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment o-OH 1 und o-OH 2	78
4.2.1	Mesophasenverhalten und elektrooptische Eigenschaften der Verbindungen o-OH 1	78
4.2.2	Mesophasenverhalten und elektrooptische Eigenschaften der Verbindungen o-OH 2	81
4.3	Mesophasenverhalten der Resorcinderivate o-OH 3	83
4.4	Mesophasenverhalten der Isophthalsäurederivate o-OH 4	87
4.5	Mesophasenverhalten der 1,3-Phenyldiaminderivate o-OH 5 und o-OH 6	90
5.	Gebogene “Schwalbenschwanz”-Verbindungen	99
5.1.	Synthese der “Schwalbenschwanz”-Verbindungen” S-1 bis S-16	99

Inhaltsverzeichnis

5.2	Mesophasenverhalten der "Schwalbenschwanz"-Verbindungen	102
5.2.1	Gebogene 5-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-1 bis S-4	102
5.2.2	Gebogene 6-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-5 bis S-8	103
5.2.2.1	Verbindungen mit einer Azomethin-Verknüpfungsgruppe in Position B (S-5a/b)	104
5.2.2.2	Verbindungen mit einer Ester-Verknüpfungsgruppe in Position B (S-6a/b)	106
5.2.2.3	Verbindungen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe in Position B (S-7a/b)	107
5.2.3	Gebogene "Doppel-Schwalbenschwanz"-Verbindungen mit 5 Phenylringen S-9 - S-12	107
5.2.4	Gebogene "Doppel-Schwalbenschwanz"-Verbindungen mit 7 Phenylringen S-13 - S-16	108
5.2.4.1	Verbindungen mit Azomethin-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' (S-13a/b)	109
5.2.4.2	Verbindungen mit Ester-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' (S-14a/b)	110
5.2.4.3	Verbindungen mit Amid-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' (S-15a/b)	111
6.	Bisbenzoate der Kojisäure	112
6.1	Synthese der Verbindungen K-1_{n/n} bis K-7_{n/n}	112
6.2	Mesophasenverhalten der Kojisäure-Derivate	113
6.2.1	Mesophasenverhalten der Verbindungen K-1 und K-2	113
6.2.2	Röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen K-1 und K-2	116
6.2.2	Mesophasenverhalten der Verbindungen K-3 und K-4	117
6.2.3	Untersuchung des Einflusses zusätzlicher molekularer Wechselwirkungen	119
6.2.3.1	Amidverbrückte Bisbenzoate der Kojisäure K-5_{12/12} und K-6_{12/12}	119
6.2.3.2	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat K-7_{12/12}	120
7.	Zusammenfassung	121
8.	Experimenteller Teil	128
8.1	Allgemeine Angaben	128
8.1.1	Chemikalien	128
8.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	130
8.1.2.1	AAV 1: Williamson-Ethersynthese	130
8.1.2.2	AAV 2 : Veresterung nach der Carbodiimidmethode	130
8.1.2.3	AAV 3: Veresterung über die Stufe von Benzoessäurechloriden	130
8.1.2.4	AAV 4 : Oxidation der Aldehyde mit H ₂ O ₂	131
8.1.2.5	AAV 5 : Oxidation der Aldehyde mit NaClO ₂	131
8.1.2.6	AAV 6: Basische Hydrolyse der Benzoessäureester	131
8.1.2.7	AAV 7: Abspaltung der Benzylschutzgruppe mittels Ammoniumformiat	131
8.1.2.8	AAV 8: Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe	132
8.1.2.9	AAV 9: Reduktion der Nitrobenzole	132
8.1.2.10	AAV 10: Acylierung der Anilin-Derivate	132
8.1.2.11	AAV 11: Bildung von Azomethinen (SCHIFFSchen Basen)	132
8.2	Synthese der isomeren Amidverbindungen A-1 bis A-8	133
8.2.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-1.1_{12/12}	133
8.2.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.1_{12/12}	133
8.2.3	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]benzoat A-3.1_{12/12}	133
8.2.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-4.1_{12/12}	134

Inhaltsverzeichnis

8.2.5	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-phenylaminocarbonyl]benzoat A-5.1 _{12/12}	134
8.2.6	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-6.1 _{12/12}	135
8.2.7	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)-phenylaminocarbonyl]benzoat A-7.1 _{12/12}	135
8.2.8	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-phenylaminocarbonyl]benzoat A-8.1 _{12/12}	135
8.3	Synthese der isomeren Amidverbindungen A-9 bis A-16	136
8.3.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-9.1 _{12/12}	136
8.3.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.1 _{12/12}	136
8.3.3	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)-benzamido]benzoat A-11.1 _{12/12}	136
8.3.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-12.1 _{12/12}	137
8.3.5	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-benzamido]benzoat A-13.1 _{12/12}	137
8.3.6	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1 _{12/12}	137
8.3.7	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]benzoat A-15.1 _{12/12}	138
8.3.8	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]benzoat A-16.1 _{12/12}	138
8.4	Synthese der halogen-substituierten Monoamide A-2	139
8.4.1	In Position X halogen-substituierte Monoamide A-2.2 bis A-2.4	139
8.4.1.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.2 _{12/12}	139
8.4.1.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.3 _{12/12}	139
8.4.1.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.4 _{12/12}	139
8.4.2	In Position Y halogen-substituierten Monoamide A-2.5 bis A-2.7	140
8.4.2.1	3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.5 _{12/12}	140
8.4.2.2	3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.6 _{12/12}	140
8.4.2.3	3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.7 _{12/12}	141
8.5	Synthese der Monoamide A-10	141
8.5.1	Synthese der homologen Monoamide A-10.1 _{n/n} - 3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate	141
8.5.2	In Position X halogen-substituierte Monoamide A-10.2 bis A-10.4	142
8.5.2.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.2 _{12/12}	142
8.5.2.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.3 _{12/12}	143

Inhaltsverzeichnis

8.5.2.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.4 _{12/12}	143
8.5.3	In Position Y halogen-substituierte Monoamide A-10.5 bis A-10.7	144
8.5.3.1	3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.5 _{12/12}	144
8.5.3.2	3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.6 _{12/12}	144
8.5.3.3	3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.7 _{12/12}	144
8.5.4	In Position X und Y halogen-substituierte Monoamide A-10.8 bis A-10.10	145
8.5.4.1	3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.8 _{12/12}	145
8.5.4.2	3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.9 _{12/12}	145
8.5.4.3	3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.10 _{12/12}	145
8.6	Synthese der Monoamide A-14	146
8.6.1	3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1 _{12/8}	146
8.6.2	3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1 _{12/16}	146
8.6.3	3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.2 _{12/12}	146
8.6.4	3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.3 _{12/12}	147
8.6.5	3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.4 _{12/12}	147
8.7	Monoamide der Struktur <i>II-a</i> (Verb. A-17.1 bis A-17.6 und A-18.1 bis A-18.2)	148
8.7.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1 _{12/12}	148
8.7.2	3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1 _{12/16}	148
8.7.3	3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1 _{16/16}	148
8.7.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2 _{12/12}	149
8.7.5	3-[4-(3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2 _{12/16}	149
8.7.6	3-[4-(3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2 _{16/16}	149
8.7.7	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-chlor-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3 _{12/12}	150
8.7.8	3-[4-(3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3 _{12/16}	150
8.7.9	3-[4-(3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3 _{16/16}	151
8.7.10	3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.4 _{12/12}	151

Inhaltsverzeichnis

8.7.11	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-methyl-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.5 _{12/12}	151
8.7.12	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-methoxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.6 _{12/12}	152
8.7.13	3-[4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-18.1 _{12/12}	152
8.7.14	3-[4-(3-n-Dodecyloxy-2-methyl-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-18.2 _{12/12}	153
8.8	Monoamide der Struktur <i>II-b</i> (Verb. A-19.1 bis A-19.4 und A-20.1)	153
8.8.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.1 _{12/12}	153
8.8.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluoro-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.2 _{12/12}	153
8.8.3	3-[4-(3-Chloro-4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.3 _{12/12}	154
8.8.4	3-[4-(3-Bromo-4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.4 _{12/12}	154
8.8.5	3-[4-(3-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-20.1 _{12/12}	154
8.9	Sechskern-Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe (Verb. A-21.1 , A-22.1)	155
8.9.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat A-21.1 _{12/12}	155
8.9.2	3-[4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat A-22.1 _{12/12}	155
8.10	4,4-[(1,3-Phenylen)-bis(aminocarbonylphenyl)]-bis(4-n-dodecyloxy-benzoat) A-23 _{12/12}	156
8.11	Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>IV-b</i> (Verb. A-24 bis A-25)	156
8.11.1	1,3-Phenylen-bis-[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat] A-24.1 _{12/12}	156
8.11.2	1,3-Phenylen-bis-[4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat] A-24.2 _{12/12}	156
8.11.3	Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)phenyl]isophthalat A-25.1 _{12/12}	157
8.11.4	Bis[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzamido)phenyl]isophthalat A-25.2 _{12/12}	157
8.12	Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>IV-c</i> (Verb. A-26 bis A-29)	157
8.12.1	1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] A-26.1 _{12/12}	157
8.12.2	Bis[(4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-27.1 _{12/12}	158
8.12.3	Bis[4-(4-(3-Chloro-4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-27.2 _{12/12}	158
8.12.4	Bis[4-(4-(4-n-Dodecyloxy-3-methyl-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-27.3 _{12/12}	158
8.12.5	1,3-Phenylen-bis[4-(3-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] A-28.1 _{12/12}	159
8.12.6	Bis[4-(4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-29.1 _{12/12}	159
8.12.7	Bis[4-(4-(3-n-Dodecyloxy-2-methyl-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-29.2 _{12/12}	159
8.13	Unsymmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur <i>V-c</i> und <i>V-d</i> (Verb. A-30 , A-31)	160
8.13.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-30 _{12/12}	160
8.13.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-31 _{12/12}	160

Inhaltsverzeichnis

8.14	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment	160
8.14.1	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene o-OH 1	160
8.14.1.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.1	160
8.14.1.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.2	161
8.14.1.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(3-bromo-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.3	161
8.14.2	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene o-OH 2	161
8.14.2.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.1	161
8.14.2.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-6-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.2	162
8.14.2.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-2-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.3	162
8.14.2.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-2-methyl-phenyl-4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.4	162
8.14.2.5	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-3-fluoro-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.5	163
8.14.2.6	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.6	163
8.14.2.7	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(3-bromo-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.7	163
8.14.2.8	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluoro-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.8	164
8.14.2.9	3-[4-(3-Chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.9	164
8.14.2.10	3-[4-(3-Bromo-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.10	165
8.15	Synthese der <i>bent-core</i> Mesogene mit zwei Salicylidenamino-Fragmenten	165
8.15.1	Synthese der Resorcinderivate o-OH 3	165
8.15.1.1	1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.1	165
8.15.1.2	4-Chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.2	165
8.15.1.3	4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.3	166
8.15.1.4	4,6-Di-chlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.4	166
8.15.1.5	2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.5	166
8.15.1.6	5-Methoxy-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.6	167
8.15.2	Synthese der Isophthalsäurederivate o-OH 4	167
8.15.2.1	Isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzyliden-amino)phenylester] o-OH 4.1	167
8.15.2.2	4-Bromo-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzyliden-amino)]phenylester] o-OH 4.2	167
8.15.2.3	5-Nitro-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzyliden-amino)phenylester] o-OH 4.3	168

Inhaltsverzeichnis

8.15.3	Synthese der Phenylen-1,3-diamin-Derivate o-OH 5 und o-OH 6	168
8.15.3.1	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 5.1	168
8.15.3.2	N,N'-Bis[4-(4-n-decyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{10/10}	168
8.15.3.3	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{12/12}	169
8.15.3.4	N,N'-Bis[4-(4-n-tetradecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{14/14}	169
8.15.3.5	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluoro-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.3	169
8.15.3.6	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.4	170
8.15.3.7	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluoro-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 5.5	170
8.15.3.8	N,N'-Bis[4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 5.6	170
8.15.3.9	N,N'-Bis[4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 5.7	171
8.15.3.10	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 6.1	171
8.15.3.11	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 6.2	171
8.15.3.12	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 6.3	171
8.16	Synthese der gebogenen Benzylidenamino-Derivate H 1 bis H 6	172
8.16.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat H 1.1	172
8.16.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat H 2.1	172
8.16.3	1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]benzoat H 3.1	172
8.16.4	4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.3	173
8.16.5	2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.5	173
8.16.6	5-Methoxy-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.6	173
8.16.7	Isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)phenylester] H 4.1	173
8.16.8	4-Bromo-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)phenylester] H 4.2	174
8.16.9	5-Nitro-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)phenylester] H 4.3	174
8.16.10	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin H 5.2	174
8.16.11	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin H 5.4	175
8.16.12	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluoro-benzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamin H 5.5	175
8.16.13	N,N'-Bis[4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamin H 5.6	175
8.16.14	N,N'-Bis[4-(3-chloro-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamin H 5.7	176
8.16.15	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamin H 6.1	176
8.16.16	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin H 6.2	176
8.16.17	N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin H 6.3	177
8.17	Gebogene 5-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-1 bis S-4	177
8.17.1	Synthese der Verbindungen S-1	177
8.17.1.1	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzylidenamino)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1a₁₀	177

Inhaltsverzeichnis

8.17.1.2	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1a₁₄	177
8.17.1.3	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1b₁₀	178
8.17.1.4	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1b₁₄	178
8.17.2	Synthese der Verbindungen S-2	178
8.17.2.1	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-2a₁₀	178
8.17.2.2	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-2b₁₀	179
8.17.3	Synthese der Verbindungen S-3	179
8.17.3.1	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-3a₁₀	179
8.17.3.2	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-3b₁₀	180
8.17.4	3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-4a₁₄	180
8.18	Synthese der gebogenen 6-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-5 bis S-8	180
8.18.1	Synthese der Verbindungen S-5	180
8.18.1.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden-amino)benzoat S-5a₁₀	180
8.18.1.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden-amino)benzoat S-5a₁₄	181
8.18.1.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)benzoat S-5b₁₀	181
8.18.1.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)benzoat S-5b₁₄	182
8.18.2	Synthese der Verbindungen S-6	182
8.18.2.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)benzoat S-6a₁₀	182
8.18.2.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)benzoat S-6a₁₄	182
8.18.2.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)benzoat S-6b₁₀	183
8.18.2.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)benzoat S-6b₁₄	183
8.18.3	Synthese der Verbindungen S-7	184
8.18.3.1	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)benzoat S-7a₁₀	184
8.18.3.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)benzoat S-7a₁₄	184
8.18.3.3	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)benzoat S-7b₁₀	185
8.18.3.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)benzoat S-7b₁₄	185
8.18.4	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzyliden-amino)benzoat S-8a₁₄	185

Inhaltsverzeichnis

8.19	Gebogene Doppel-Schwalbenschwanz-Verbindungen mit 5 Phenylringen S-9 bis S-12	186
8.19.1	Synthese der Verbindungen S-9	186
8.19.1.1	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden)-phenylen-1,3-diamine S-9a₁₄	186
8.19.1.2	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden)-phenylen-1,3-diamine S-9b₁₄	186
8.19.2	Synthese der Verbindungen S-10	186
8.19.2.1	1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoat) S-10a₁₀	186
8.19.2.2	1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoat) S-10a₁₄	187
8.19.2.3	1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoat) S-10b₁₀	187
8.19.2.4	1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzoat) S-10b₁₄	187
8.19.3	Synthese der Verbindungen S-11	188
8.19.3.1	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11a₁₀	188
8.19.3.2	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11a₁₄	188
8.19.3.3	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11b₁₀	188
8.19.3.4	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11b₁₄	188
8.19.4	N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzyliden)-phenylen-1,3-diamin S-12a₁₄	189
8.20	Gebogene Doppel-Schwalbenschwanz-Verbindungen mit 7 Phenylringen S-13 - S-16	189
8.20.1	Synthese der Verbindungen S-13	189
8.20.1.1	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-benzylidenamino)benzoat] S-13a₁₀	189
8.20.1.2	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat] S-13b₁₀	189
8.20.1.3	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat] S-13b₁₄	190
8.20.2	Synthese der Verbindungen S-14	190
8.20.2.1	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-benzylidenamino)benzoat] S-14a₁₀	190
8.20.2.2	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzylidenamino)benzoat] S-14a₁₄	191
8.20.2.3	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat] S-14b₁₀	191
8.20.2.4	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat] S-14b₁₄	191
8.20.3	Synthese der Verbindungen S-15	192
8.20.3.1	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzamido)benzoat] S-15a₁₄	192
8.20.3.2	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzamido)benzoat] S-15b₁₄	192
8.20.4	1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}-3-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] S-16a₁₄	192

Inhaltsverzeichnis

8.21	Synthese der Kojisäurederivate K-1 und K-2	193
8.21.1	6-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{8/8}	193
8.21.2	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{12/12}	193
8.21.3	6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{16/16}	193
8.21.4	6-[4-(4-n-Octyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{8/8}	194
8.21.5	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{12/12}	194
8.21.6	6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{16/16}	194
8.22	Synthese der Kojisäurederivate K-3 und K-4	195
8.22.1	6-[4-(4-n-Octyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{8/8}	195
8.22.2	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{12/12}	195
8.22.3	6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{16/16}	195
8.22.4	6-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{8/8}	196
8.22.5	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{12/12}	196
8.22.6	6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{16/16}	196
8.23	Synthese der Kojisäurederivate K-5 und K-6	197
8.23.1	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat] K-5_{12/12}	197
8.23.2	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] K-6_{12/12}	197
8.24	6-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-7_{12/12}	197
9.	Literaturverzeichnis	198

Anhang - Synthese der Zwischenprodukte

1. Einleitung und Zielstellung

1.1 Die Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrücken spielen eine wichtige Rolle in allen Lebensbereichen. Der bereits 1892 von NERNST [1] erwähnte Begriff der Wasserstoffbrückenbindung beschreibt im Allgemeinen eine nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen einem Protonendonator X-H und einem über freie Elektronenpaare bzw. π -Elektronen verfügenden Protonenakzeptor Y. Die Stärke der Wasserstoffbrücke wächst dabei mit zunehmendem Dipolmoment der X-H-Bindung und der Elektronendichte am Y-Atom.

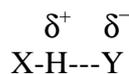


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer Wasserstoffbrückenbindung.

Die Wasserstoffbrückenbindung ist die wichtigste der gerichteten molekularen Wechselwirkungen, die sowohl intra- als auch intermolekular auftreten kann. Als stärkste Form unter den zwischenmolekularen, nichtkovalenten Wechselwirkungen steht sie bei Betrachtung der Bindungskräfte mit ca. 10-40 kJ/mol zwischen der kovalenten bzw. ionischen Bindung mit 200-400 kJ/mol und der Van-der-Waals-Wechselwirkung mit 0.5 - 5 kJ/mol.

Eine Besonderheit der Wasserstoffbrücken ist die Fähigkeit zur Bildung von Assoziaten. Durch ihre strukturierenden und dynamischen Eigenschaften sind sie eine unerlässliche Voraussetzung für das Leben auf unserem Planeten [2].

Schon in den 1930ern unterstrich LINUS PAULING, dass die Bedeutung von Wasserstoffbrücken in der Physiologie jede andere Struktureigenschaft übersteigt [3].

Wasserstoffbrückendonatoren und -akzeptoren finden sich zahlreich in den meisten natürlichen organischen Bausteinen, wie Kohlenhydraten, Aminosäuren und Nucleinsäuren. Sie vermitteln beispielsweise sowohl den Aufbau einzelner Protein- und DNA-Helices als auch den Zusammenhalt der DNA-Doppelhelix über die durch Wasserstoffbrücken vermittelten Basenpaarungen. Bei zahlreichen supramolekularen Systemen und auf dem Gebiet der Materialwissenschaften spielen Wasserstoffbrücken ebenfalls eine dominierende Rolle [4-7].

MARGARET C. ETTER fasste 1990 den Begriff der Wasserstoffbrückenbindung ähnlich der Vorstellung Paulings folgendermaßen zusammen [8]: *Eine Wasserstoffbrücke ist diejenige Wechselwirkung, die die Verbundenheit eines kovalent gebundenen Wasserstoffatom mit einem oder mehreren anderen Atomen, Atomgruppen oder Molekülen zu einer aggregierten Struktur hin ausrichtet, die stabil genug ist, um vom Chemiker als eigenständige chemische Komponente/Spezies betrachtet zu werden.*

Bevor auf die Rolle von Wasserstoffbrücken in Flüssigkristallen eingegangen wird, sollen an dieser Stelle einführende Bemerkungen zum flüssigkristallinen Zustand, vor allem den Mesophasen bananenförmiger Mesogene gemacht werden.

1.2 Flüssigkristalle – eine Einführung

Verschiedene, hauptsächlich organische Substanzen weisen einen oder mehrere Zwischenzustände, sogenannte *flüssigkristalline Phasen* auf. Ihre Entdeckung geht zurück auf das Jahr 1888, als der österreichische Botaniker FRIEDRICH REINITZER im Schmelzverhalten

von Cholesterolderivaten [9] „zwei Schmelzpunkte“ beobachtete. Diese Tatsache konnte nur durch die Annahme einer Zustandsform der Materie erklärt werden, die typische Eigenschaften des kristallin-festen Zustandes, d.h. einer Anisotropie der physikalischen Eigenschaften, mit denen des flüssigen Zustandes, z.B. eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluidität, in sich vereinigt [10]. Diese Phasen werden auch *Mesophasen* genannt und die die flüssigkristalline Phase bildenden Moleküle auch *Mesogene* (griech. *mésos* = zwischen).

Die Fähigkeit zur Ausbildung von Mesophasen beruht auf einer Anisotropie der Gestalt der Moleküle und/oder einer chemischen Inkompatibilität verschiedener Molekülteile. Allgemein unterscheidet man lyotrope und thermotrope Flüssigkristalle. Lyotrope Flüssigkristalle werden von amphiphilen Molekülen in einem Lösungsmittel gebildet, wobei die Konzentration und Temperatur von Einfluss sind. Thermotrope Flüssigkristalle bilden als reine Stoffe Mesophasen aus. Das Phasenverhalten ist unter konstantem Druck ausschließlich temperaturabhängig. In der vorliegenden Arbeit werden thermotrope Flüssigkristalle behandelt.

Das erste überhaupt beschriebene Mesogen war stäbchenförmig und die meisten technischen Anwendungen basieren auf calamitischen Mesogenen. Die Fähigkeit diskotischer (scheibenförmiger) Moleküle zur Ausbildung von Mesophasen wurde schon 1923 von VORLÄNDER diskutiert [11] aber erst 1977 von CHANDRASEKHAR nachgewiesen [12]. Durch Variation der Molekülstruktur wurde eine Reihe weiterer flüssigkristalliner Verbindungen mit interessanten Eigenschaften erhalten. Beispiele sind sanidische, pyramidale oder polycatenare (*biforked*, *phasmidic*) sowie gebogene (*bow-shaped*, *bent-core*, *banana-shaped*) Mesogene.

1.2.1 Kalamitische Flüssigkristalle

Die klassische Molekülgestalt zur Ausbildung von Mesophasen ist das Stäbchen (griech. *kálamos* = Schilf, Rohr). Diese calamitischen Mesogene stellen den mit Abstand größten Anteil der ca. 100000 bekannten Flüssigkristalle. Von ihnen werden nematische, cholesterinische und smektische Phasen gebildet. In **nematischen Phasen** besitzen die Moleküle keine Positionsfernordnung, lediglich eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachse (Direktorachse) ist vorhanden (Abb. 2). Die nematische Phase ist uniaxial. In den **smektischen Phasen** sind die Moleküle parallel in Schichten angeordnet, wodurch zusätzlich zur Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen eine gewisse Positionsfernordnung in einer oder zwei Dimensionen resultiert. Abbildung 2 zeigt die Anordnung der Moleküle in den verschiedenen smektischen Phasen [13,14].

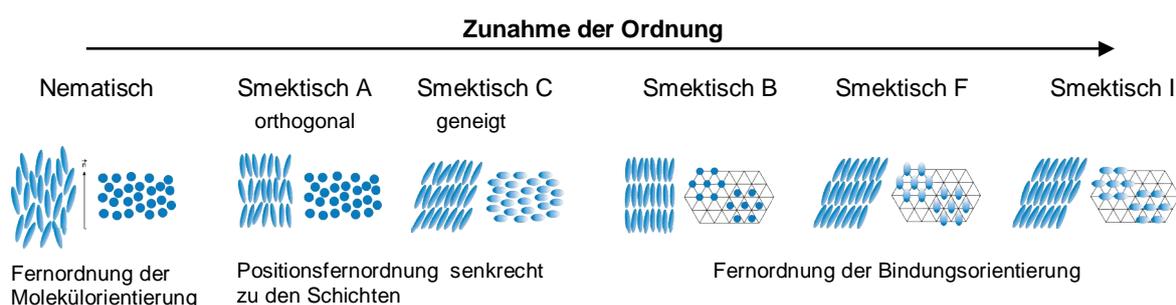


Abbildung 2: Schematische Darstellung einiger Mesophasen calamitischer Moleküle [13].

1.2.2 Diskotische Flüssigkristalle

Die einfachste Phase, die scheibenförmige Moleküle ausbilden können, ist die diskotisch nematische Phase, die der nematischen Phase calamitischer Mesogene ähnlich ist. In den kolumnaren Phasen ordnen sich die Moleküle durch Stapelung säulenförmig an. Eine Differenzierung der verschiedenen kolumnaren Phasen erfolgt nach der Anordnung der Säulen zueinander unter Angabe der zweidimensionalen Gittersymmetrie (h: hexagonal, r: rechteckig und ob: oblique) und der Ordnung der Moleküle innerhalb der Säulen (o: ordered, d: disordered) (Abb. 3) [15,16].

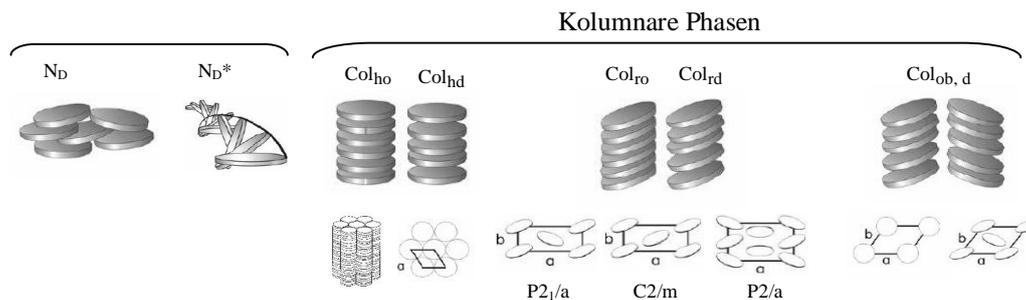


Abbildung 3: Nomenklatur und Struktur der wichtigsten Mesophasen diskotischer Moleküle.

Inzwischen weiß man, dass auch Mesogene anderer Molekülgestalt in der Lage sind, kolumnare Phasen auszubilden. Dazu gehören die phasmidischen [17], aber auch andere polycatenare Flüssigkristalle. Einige Homologe weisen sowohl nematische, smektische, kubische und kolumnare Phasen auf. Sie stellen somit ein Bindeglied zwischen den calamitischen und kolumnaren Strukturen dar.

1.2.3 „Bananenförmige“ Flüssigkristalle

Da man lange Zeit davon ausging, dass Moleküle, deren Struktur von der stäbchenförmigen Gestalt abweicht, ungeeignet für die Ausbildung von Mesophasen sind, gab es vor 1990 nur wenige Versuche in der Synthese gebogener Mesogene. Es sei erwähnt, dass VORLÄNDER bereits im Jahre 1929 bei nichtlinearen Resorcin- und Isophthalsäurederivaten flüssigkristalline Eigenschaften beschrieb [18]. KUBOSHITA et al. konnten 1991 in einer Reihe von 1,3-Phenyl-bis[4-(4-n-alkoxy-phenyliminomethyl)benzoaten] smektische und nematische Phasen beobachten [19]. Grosse Aufmerksamkeit erregte 1996 der erstmalige Nachweis von NIORI et al. [20], dass eine dieser sogenannten „Bananenphasen“ eine spontane makroskopische Polarisation zeigt und durch Anlegen eines elektrischen Feldes schaltbar ist. Dieser experimentelle Befund initiierte weltweite Aktivitäten auf dem Gebiet der nichtchiralen Flüssigkristalle, die eine polare Ordnung aufbauen können [21], denn bis zu diesem Zeitpunkt waren ferro- bzw. antiferroelektrische Eigenschaften nur von Phasen chiraler Moleküle bekannt.

1.2.3.1 Ferroelektrizität in Flüssigkristallen

Das Konzept der Ferroelektrizität stammt ursprünglich aus der Festkörperphysik und wurde früher als Seignette-Elektrizität bezeichnet, da sie am Seignettesalz entdeckt wurde (Kaliumnatriumtartrat - auch Rocheller Salz genannt, da in La Rochelle gefunden).

Ferroelektrika sind nicht-lineare Dielektrika, in denen unterhalb der Curie-Temperatur auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes eine dielektrische Polarisation existiert, weshalb diese Polarisation auch "spontane Polarisation" genannt wird. Innerhalb abgegrenzter Domänen sind permanente Dipole spontan parallel ausgerichtet. Unter einem angelegten elektrischen Feld werden die Richtungen der spontanen Polarisation verschiedener Domänen gleich orientiert [22]. Die bekanntesten Ferroelektrika sind Ionenkristalle mit Perowskit-Struktur, wie z.B. Bariumtitanat (BaTiO_3).

In flüssigkristallinen Systemen wurde die Möglichkeit der Ferroelektrizität von MEYER aufgrund von Symmetriebetrachtungen für chirale SmC^* -Phasen vorausgesagt und erstmals 1975 an dem chiralen Mesogen DOBAMBC beobachtet [23]. Eine achirale SmC -Phase besitzt noch keine spontane Polarisation, da sie zu der Punktgruppe C_{2h} gehört und unter anderem eine C_2 -Achse und ein Inversionszentrum i besitzt. Bei chiralen Molekülen fällt das Inversionszentrum weg, die Punktgruppe dieser chiralen SmC -Phase (SmC^*) ist C_2 . Diese Symmetriereduktion erlaubt das Auftreten einer spontanen Polarisation und damit Ferroelektrizität entlang der C_2 -Achse smektischer Phasen chiraler Mesogene.

Aufgrund der ersten Ergebnisse dachte man, dass für das Auftreten von ferroelektrischen Eigenschaften in Flüssigkristallen die Chiralität unabdingbar ist [24]. Wesentliche Voraussetzung für ein Material, ferroelektrisch zu sein ist jedoch, dass das System nicht zentrosymmetrisch ist. Die polare Anordnung der Moleküle ist somit die eigentliche Voraussetzung von Ferroelektrizität in Flüssigkristallen, nicht die Chiralität.

Besitzen stäbchenförmige Moleküle ausreichend inkompatible Molekülfragmente und eine genügend starke laterale Anziehung zwischen identischen Segmenten benachbarter Moleküle, können diese Moleküle ebenfalls eine nicht-zentrosymmetrische Struktur bilden, obwohl diese polyphilen Moleküle achiral sind [25]. Ebenso kann eine Symmetriebrechung neben der eben beschriebenen Kombination von Chiralität und Neigungswinkel auch durch eine Kombination von Neigungswinkel und einer polarer Komponente senkrecht zum Moleküldirektor erfolgen. Dieser Durchbruch gelang NIORI et al. 1996 mit dem Nachweis einer spontanen Polarisation in einer von gebogenen Mesogenen gebildeten Mesophase [20].

1.2.3.2 Mesophasen von *bent-core* Mesogenen

Die meisten der bis heute untersuchten „Bananenphasen“ weichen in ihrer Struktur wesentlich von den konventionellen Mesophasen kalamitischer und diskotischer Moleküle ab. Durch die Biegung im Molekül wird deren Rotation um die Längsachse eingeschränkt und folglich die Symmetrie der Schichten in der Mesophase herabgesetzt, so dass es zur Ausbildung polarer Phasen kommt. Die Eigenschaften der von den *bent-core* Mesogenen ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen sind somit vor allem in ihrer Molekülgeometrie begründet.

Für die ausschließlich von gebogenen Molekülen gebildeten Mesophasen war anfänglich die Nomenklatur B_1 - B_7 gebräuchlich [21]. Das „B“ steht dabei für *bent*, *banana*, *boomerang* oder *bow* und die Ziffern 1-7 stellen die zeitliche Reihenfolge ihrer Entdeckung dar. Inzwischen kommen eine Reihe weiterer Bananenphasen hinzu. Man diskutiert z.B. Doppelschichtstrukturen und verschiedene Subphasen bei den B_2 - und B_5 -Phasen - wobei man hier noch nicht die Unterschiede kennt - sowie sogenannte „dark conglomerate“-Phasen. Ein Erneuerungsversuch

der Nomenklatur wurde auf dem Workshop „*Banana Liquid Crystals – Chirality and Polarity*“ 2002 in Boulder initiiert. Demnach sollte bei Kenntnis der Struktur der Mesophasen die Klassifizierung in smektische (Sm) und kolumnare (Col) Phasen bevorzugt werden. Übersichtsartikel zu *bent-core* Mesogenen sind in den Ref. [21,26-31] zusammengefasst. Abbildung 4a zeigt die Symbolik der *bent-core* Moleküle, resultierend aus deren Rotation.

Bent-core Mesogene ordnen sich bevorzugt in Schichten an, in denen die Biegrichtung der Moleküle in eine einheitliche Richtung zeigt. Dies zieht eine polare Achse in der Schichtebene nach sich. Resultiert eine Phase mit C_{2v} -Symmetrie, die **SmAP**-Phase, sind die gebogenen Moleküle orthogonal in den Schichten angeordnet [32].

Eine Anordnung mit zur Schichtebene geneigten Molekülen in polaren Schichten wird **B₂**- oder auch **SmCP-Phase** genannt und besitzt C_2 -Symmetrie. Bei der von *Niori* beschriebenen schaltbaren Phase, die, wie sich später herausstellte, antiferroelektrische Eigenschaften besitzt [33], handelt es sich um eine derartige SmCP-Phase. Sie wurde inzwischen in vielen homologen Serien gewinkelter Moleküle gefunden und aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften intensiv untersucht [34-37]. Neben der fluiden Unordnung innerhalb der Schichten zeigt sie eine Brechung der achiralen Symmetrie. Obwohl die Moleküle selbst nicht konfigurativ chiral sind, tritt eine makroskopische Chiralität auf, die eine Folge der Mesophasenstruktur ist: a) Existenz einer polaren Achse (C_2), da die Biegrichtung aller *bent-core* Mesogene in einer Schicht gleich ist, b) Neigung der Moleküllängsachsen bezüglich der Schichtnormalen [35]. In dieser Konfiguration beschreiben Schichtnormale, Neigungsrichtung und die Polarisationsrichtung ein entweder rechts- oder linkshändiges System (Abb. 4b - dreidimensionale Darstellung). Ändert sich die Polarisationsrichtung in den Schichten oder die Neigungsrichtung der Moleküle, ändert sich auch der Chiralitätssinn, während dieser bei gleichzeitiger Änderung beider Parameter erhalten bleibt. Die Orientierungen der Polarisationsvektoren benachbarter Schichten können dabei antiferroelektrisch (P_A) mit antiparalleler Anordnung der in den Schichten resultierenden Dipolmomente oder ferroelektrisch (P_F) mit paralleler Anordnung sein. Desweiteren kann die Neigungsrichtung der Moleküle in benachbarten Schichten entweder gleich (synklin, C_s) oder entgegengesetzt (antiklin, C_a) sein.

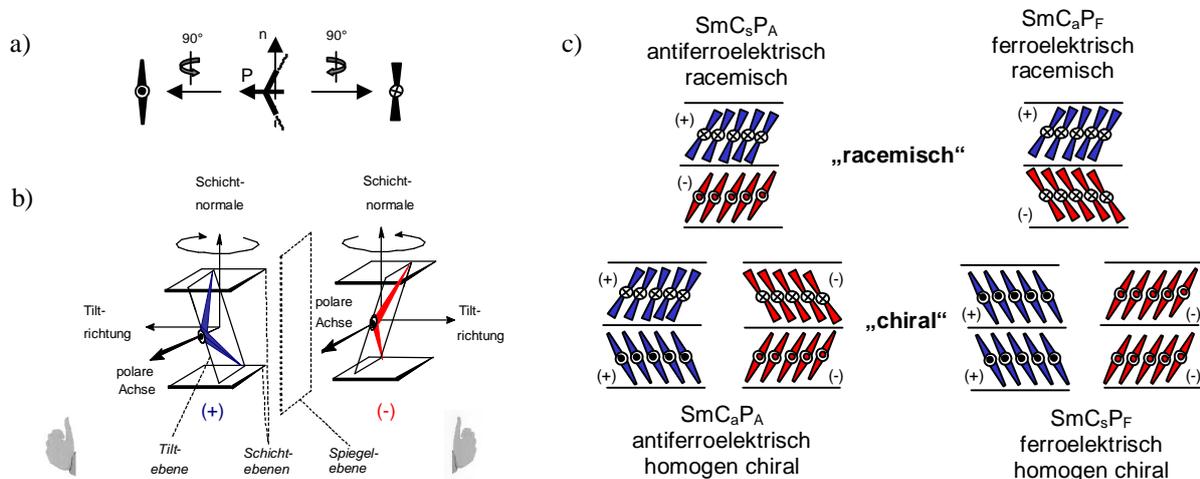


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung von *bent-core* Mesogenen; b) Erklärung des Ursprungs der Chiralität in den smektischen Phasen gebogener Mesogene; c) Mögliche Schichtanordnungen in den SmCP-Phasen [35].

Aus der Kombination dieser Molekülanordnungen ergeben sich vier verschiedene Möglichkeiten (Abb. 4c – zweidimensionale Darstellung). Zwar ist jede Schicht chiral, aber dennoch sind nur zwei dieser vier möglichen Strukturen makroskopisch chiral und stellen enantiomere Strukturen dar [35]. Die zwei anderen sind makroskopisch achiral und werden auch als racemisch bezeichnet.

Eine antiferroelektrische Schichtanordnung erlaubt entropisch begünstigte Wechselwirkungen der terminalen Ketten zwischen den Schichten (Abb. 5). Häufig ist die Energiebarriere zwischen der antiferroelektrischen und ferroelektrischen Anordnung sehr gering und letztere wird durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes schon bei relativ niedrigen Spannungen stabilisiert [26,35-37]. Außerdem ist es möglich, den ferroelektrischen Zustand durch strukturelle Veränderungen an den Mesogenen zu etablieren. [27,38,39].

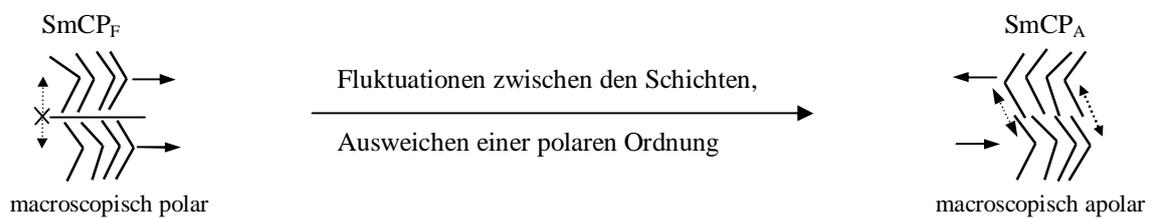


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Molekülen benachbarter Schichten.

Beim Abkühlen aus der SmCP-Phase kann in seltenen Fällen eine **B₅-Phase** beobachtet werden, die viele Ähnlichkeiten mit der Textur, dem Schaltverhalten und der Symmetrie der Hochtemperaturphase [21,40] zeigt.

Sind die Schichten nicht sehr stabil, liefert deren Fragmentierung eine Schichtmodulation in eine rechtwinklige kolumnare Mesophase, die als **B₁-Phase** bezeichnet wird. WATANABE et al. [41] schlug ein zweidimensionales Gitter mit rechtwinklig-kolumnarer Anordnung der Moleküle vor (Abb. 6a). Liegt die Polarisationsrichtung der Segmente senkrecht zu dem zweidimensionalen Gitter, wird die Phase als B_{1rev}-Phase bezeichnet (Abb. 6b) [42,43]. Bei den B_{1rev}-Phasen sind neben dem rechtwinkligen Gitter (Col_r) auch schiefwinklige Gitter (Col_{ob}) (Abb. 6c) möglich. *Bent-core* Mesogene können demnach eine Vielzahl kolumnarer Phasen aufbauen, deren Strukturaufklärung noch nicht abgeschlossen ist. Einige dieser kolumnaren Phasen sind nicht schaltbar, es gibt aber auch antiferroelektrisch (Col_{ob}P_A, Col_rP_A) und ferroelektrisch (Col_{ob}P_F) schaltbare Varianten. [44,45].

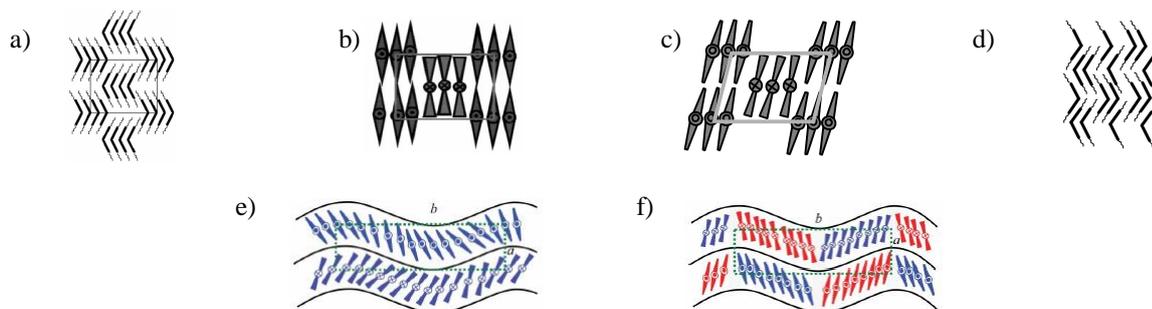


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Struktur modulierter Phasen; a) B₁-Phase (Col_r); b) B_{1rev}-Phase (Col_r); c) geneigte Form (Col_{ob}-Phase); d) B₆-Phase; e,f) Modelle von wellenförmig deformierten Schichtstrukturen USmCP [26], e) USmC_aP_A, f) USmC_sP_A.

Sind die Schichtfragmente sehr klein und nicht zu einem Gitter angeordnet, entsteht eine strukturell mit der B_1 -Phase verwandte Mesophase - die **B_6 -Phase** [27,46,47a]. Sie beschreibt eine interkalierte Schichtstruktur mit Schichtabständen kleiner als die halbe Moleküllänge (Abb. 6d), vergleichbar mit der SmC_C -Phase kalamitischer Mesogene. Da sowohl die B_1 - wie auch die B_6 -Phase aus einem Kollaps der polaren smektischen Schichten der $SmCP$ -Phase resultieren, kann in homologen Reihen mit der Verlängerung der terminalen Ketten eine Tendenz B_6 - B_1 - $SmCP$ beobachtet werden [47].

Zweifelsohne ist die Familie der **B_7 -Phase** die mit den faszinierendsten Texturen [48-50], weswegen ihr in den letzten Jahren sehr viel Aufmerksamkeit zuteil wurde. Am typischsten sind spiralförmige Filamente, die Ausdruck einer makroskopischen Chiralität in diesen Mesophasen sind. Da keine gut orientierten Röntgenaufnahmen existieren, konnte die exakte Struktur der B_7 -Phase bis heute nicht aufgeklärt werden. Aufgrund theoretischer Betrachtungen wird u.a. eine polare kolumnare Struktur angenommen [51]. In elektrooptischen Untersuchungen zeigt diese ursprüngliche B_7 -Phase selbst bei hohen Feldern kein polares Schalten.

Fast zeitgleich mit der Entdeckung der B_7 -Phase 1999 wurde eine andere Phase entdeckt, die anfangs aufgrund der sehr ähnlichen Texturen mit der B_7 -Phase verwechselt und erst später als **B_7' -Phase** gekennzeichnet wurde [26]. Im Gegensatz zur ursprünglichen B_7 -Phase besitzt sie entweder eine einfache oder eine undulierte Schichtstruktur. Erstmals beschrieben COLEMAN et al. diese zweidimensionale geordnete modulierte Schichtstruktur **$USmCP$** [52]. Sie stellt den Grenzfall zwischen smektischen und kolumnaren Phasen dar - die Schichten sind wellenförmig deformiert und eventuell in Bänder aufgespalten (Abb. 6e,f). In den meisten Fällen sind die B_7' -Phasen antiferroelektrisch oder ferroelektrisch schaltbar.

Eine helikale Anordnung der Moleküle findet man in der **B_4 -Phase** [53], die aus der konformativen Chiralität der Moleküle resultieren soll [53d,26]. Das charakteristische Merkmal dieser Phase ist eine Textur mit transparenten, dunkelblauen chiralen Domänen. Unter einem angelegten elektrischen Feld ist die B_4 -Phase nicht schaltbar [53c].

Die **B_3 -Phase** ist eine kristallähnliche bzw. hochgeordnete smektische Phase [28,54]. Diese geneigte, lamellare Phase zeigt mitunter ein elektrooptisches Schalten an, liefert jedoch keine Stromantwort. Auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes besitzt die Phase SHG-Aktivität [55], was ein charakteristisches Anzeichen von spontaner polarer Ordnung darstellt.

1.3 *Bent-core* Mesogene – allgemeine Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Bananenförmige Mesogene, auch *bent-core* Mesogene genannt, bestehen aus zwei rigiden kalamitischen Einheiten, die über Verknüpfungsgruppen (B, C) derart mit der Zentraleinheit verbunden sind, dass der Winkel zwischen den Molekülschenkeln ungefähr 120° beträgt. Jede mesogene Einheit enthält zumeist zwei aromatische Ringe, häufig verknüpft über Gruppen (A, D), wie sie von stäbchenförmigen Flüssigkristallen bekannt sind, und einer flexiblen Kette in para-Position. In Abbildung 7 ist die allgemeine Struktur eines solchen *bent-core* Mesogens schematisch dargestellt. Auch unsymmetrisch aufgebaute und mehr als fünf aromatische Ringe enthaltende Moleküle sind beschrieben worden. Das Mesophasenverhalten von *bent-core* Mesogenen wird von verschiedenen Parametern, wie der Molekülgröße, dem

Biegungswinkel, der Art der Zentraleinheit und lateralen Substituenten, die sich an den verschiedenen aromatischen Ringen befinden können, sowie der Länge und Art der terminalen Alkylketten bestimmt [21,26-31].

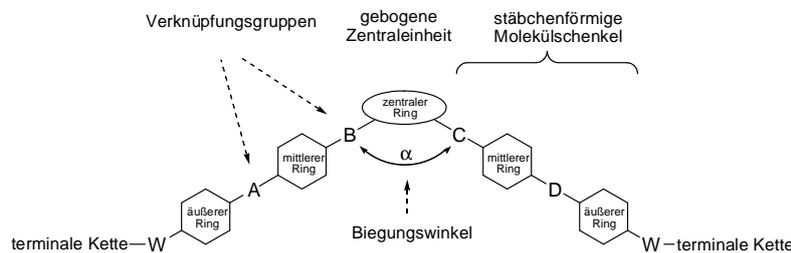


Abbildung 7: Generelle Struktur bananenförmiger Mesogene.

Als **gebogene Zentraleinheit** können nichtlinear substituierte Aromaten bzw. Heteroaromaten, wie z.B. ein 1,3-disubstituierter Benzolring, 2,6-disubstituierte Pyridine, 2,7-disubstituierte Naphthalene, 3',4-disubstituierte Biphenyle oder 2,5-disubstituierte 1,3,4-Oxadiazole eingesetzt werden [26,30,56]. Generell kommt es mit zunehmender Größe der zentralen Einheit zu einem Ansteigen der Klärtemperaturen [26]. Ebenso können flexible ungeradzahlige Spacer die stäbchenförmigen Molekülsegmente verbinden [57]. Moleküle mit einem sehr kurzen gebogenen Spacer (z.B. CH_2 , CO , O , S [58], CH_2OOC [59]), können als Grenzfall zwischen Dimeren und *bent-core* Mesogenen betrachtet werden. Die Molekülgröße betreffend gelten als Minimum für die Ausbildung von „Bananen-Phasen“ vier aromatische Ringe für Dimere zweier kalamitischer Mesogene oder fünf bei *bent-core* Mesogenen. Auch nichtaromatische Einheiten, wie Acylpiperidine und Acylpiperazine [60] oder Tetrahydropyran [61] können als zentrale Einheit verwendet werden.

NMR-Untersuchungen im flüssigkristallinen Zustand beweisen, dass laterale Substituenten am Mittelring aufgrund von Konformationsänderung der Verknüpfungsgruppen B, C den **Biegungswinkel** deutlich aufweiten können [62]. Um „Bananen-Phasen“ zu erhalten, sollte der Biegungswinkel zwischen 105° und 140° liegen. Oberhalb von ca. 145° treten die für kalamitische Mesogene typischen nematischen und smektischen Phasen auf, was auf eine eher stäbchenförmige Gestalt zurückzuführen ist. „Bananen-Phasen“ in Kombination mit nematischen und smektischen Phasen an ein und derselben Substanz können bei einem Biegungswinkel von ca. 140° auftreten. **Laterale Substituenten** an den äußeren Ringen verändern den intermolekularen Abstand zwischen den Molekülen und reduzieren mitunter die Tendenz zur Ausbildung von „Bananen-Phasen“ zugunsten von SmA- und SmC-Phasen [63]. Größere und mehr polarisierbare Substituenten wie z.B. Iod-, Nitro- oder Cyan-Gruppen haben einen merklichen Einfluss auf die Phasenstruktur, da neben sterischen Effekten die veränderten Dipolmomente von Bedeutung sind [26,48,63-68].

Als **Verknüpfungsgruppen** (A, B, C, D) können Ester-, Azomethin-, Azogruppen, C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen, CH_2O -Gruppen u.a. mehr verwendet werden. Deren Richtung im Molekül hat dabei eine große Auswirkung auf die Art und Stabilität der Mesophasen [50, 69]. Wie in Abschnitt 1.4 erläutert wird, können anstelle von kovalenten Bindungen auch Wasserstoffbrücken zum Verknüpfen der Molekülfragmente dienen.

Die **terminalen Ketten** können direkt oder über Ethergruppen (W: O) an die mesogenen Einheiten angeknüpft werden. Ebenso können Thioethergruppen (W: S) [70] und Estergruppen verwendet werden [30]. Der Einfluss der Länge der terminalen Ketten R kann in homologen Serien beobachtet werden, wo eine Variation der Kettenlänge häufig eine Veränderung der ausgebildeten Mesophase [47] nach sich zieht. Oft wird mit der Verlängerung der terminalen Ketten eine Modifizierung des Phasentyps von SmC_C über Col_r zu $SmCP$ gefunden (siehe auch Abschnitt 1.2.3.2). Verzweigungen in der Kette haben oftmals erniedrigte Schmelz- und Klärtemperaturen zur Folge und können glasartiges Verhalten hervorrufen [71]. Wichtiger noch ist, dass Verzweigungen einen Übergang von antiferroelektrischen zu ferroelektrischen Phasen bewirken können [36]. Rigide **perfluorierte** Ketten haben einen erhöhten Platzbedarf im Vergleich zu Alkylketten. Dies hat oftmals eine erhöhte Mesophasenstabilität, jedoch auch höhere Schmelztemperaturen zur Folge [72]. **Oligo-siloxan- und Oligo-carbosilaneinheiten** reduzieren die Schmelztemperaturen und haben interessante Eigenschaften zur Folge, die auf einer Separation der Siloxaneinheiten in Unterschichten beruhen [38,73].

1.4 Wasserstoffbrücken in Flüssigkristallen

Die Rolle von Wasserstoffbrücken in Flüssigkristallen kann unter verschiedenen Aspekten behandelt werden, weshalb die Systematik vom Anliegen des Betrachters abhängt. Nachfolgend soll die Art der wechselwirkenden funktionellen Gruppen, kombiniert mit der Art der gebildeten Assoziate, ein Leitfaden sein, da beide Aspekte für die geplanten Synthesearbeiten von Bedeutung sind. Ausgezeichnete Übersichtsartikel zur Rolle von HB in Flüssigkristallen findet man von Paleos und Tsiouras [74] sowie von KATO et al. [75].

1.4.1 Amphiphile Diole und Multiole

Amphiphile Mesogene bestehen aus zumindest zwei unterschiedlichen Segmenten, einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil [76]. Beide Fragmente haben das starke Bestreben, sich in Unterschichten zu organisieren. Dies wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen unterstützt. In Abhängigkeit von der räumlichen Struktur und Größenverteilung der hydrophoben und hydrophilen Molekülteile können lamellare, kolumnare oder auch kubische Phasenstrukturen beobachtet werden, wie schematisch in Abbildung 8 demonstriert. Aufgrund der genannten Wechselwirkungen sind sogar sehr einfache amphiphile Moleküle, z.B. aliphatische 1,3-Diole und 5-Alkyl-cyclohexyl-1,3-diole [77], zur Ausbildung von Mesophasen befähigt.

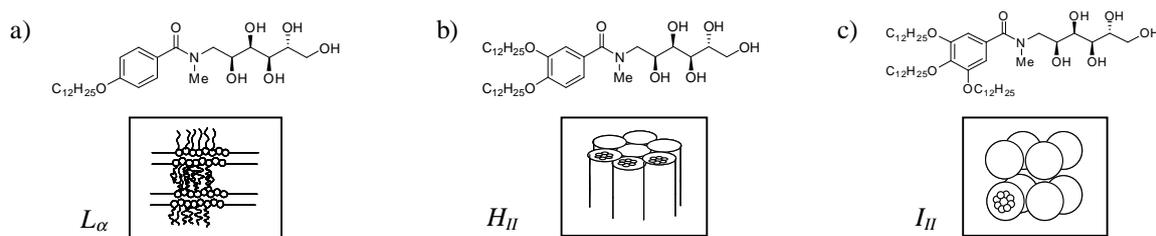


Abbildung 8: Darstellung amphiphiler Moleküle und deren Mesophasen: a) lamellare α -Phase L_{α} ; b) inverse hexagonale kolumnare Phase H_{II} ; c) inverse micellare kubische Phase I_{II} [77].

Silandiole sollten hier ebenfalls Erwähnung finden, sie sind unter zwei Gesichtspunkten von Interesse [78]. Erst vergleichsweise spät erkannte man, dass Di-isobutylsilandiol zu den einfachsten Molekülen gehört, das aufgrund von Wasserstoffbrücken eine kolumnare Phase aufbauen kann. Erwähnt werden soll auch der strukturierende Einfluss einer Silandiol-Einheit im Zentrum entsprechenden Porphyrine. Über Wasserstoffbrücken bilden die Silandiole eine „Achse“ in der kolumnaren Organisation der diskotischen Moleküle [78a].

Amphiphile Diole und Polyole sind zugleich Paradebeispiele für amphotrope Flüssigkristalle. Polare Lösungsmittelmoleküle, wie Wasser, aber z.B. auch DMF, werden in die Bereiche der assoziierenden Hydroxygruppen von o.g. thermotropen Flüssigkristallen eingebaut, weiten die Schichten auf und führen letztlich zu lyotropen Flüssigkristallen.

Im Zusammenhang mit bananenförmigen Flüssigkristallen gibt es ein relevantes Beispiel. TSCHERSKE et al. [79] berichteten über das erste *bent-core* Mesogen mit einer zu Wasserstoffbrücken befähigten 1-Acylaminopropane-2,3-diol-Gruppe an einem terminalen Phenylring.

1.4.2 Assoziatbildung unter Beteiligung von Carbonsäuren und / oder Pyridinen

Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung von Carbonsäuren, Pyridinen und 2-Aminopyridinen führen häufig zu Assoziaten definierter Struktur, die dann aufgrund ihrer Formanisotropie zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind. Die wichtigsten Varianten sollen nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Carbonsäuren – Carbonsäuren:

Die Bildung flüssigkristalliner Assoziate aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen wurde erstmals bei aromatischen Carbonsäuren nachgewiesen [80]. Diese dimerisieren und das veränderte Länge-Breite-Verhältnis ist für das Auftreten von Mesophasen verantwortlich. In Mischungen unterschiedlich substituierter Benzoesäuren bzw. Mischungen verschiedener aromatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren kommt es häufig zu einer Mesophasenstabilisierung [81]. Die Bildung der gemischten Dimeren ist dabei gegenüber der von Homodimeren bevorzugt [82]. Es sollte noch erwähnt werden, dass bei der Wechselwirkung von Carbonsäuren nicht ausschließlich Dimere sondern in geringem Umfang auch oligomere Assoziate gebildet werden. Dies könnte eine Ursache für das Auftreten chiraler Überstrukturen in den Mesophasen solcher Carbonsäuren sein, die selbst keine molekulare Chiralität aufweisen [83].

Carbonsäuren – Pyridine

Eine intensiv untersuchte Klasse supramolekularer wasserstoffverbrückter Flüssigkristalle sind Komplexe aus Pyridinen und Carbonsäuren (Abb.9a). Sie wurden erstmals 1989 von KATO und FRÉCHET beschrieben. Die Komplexe weisen häufig Mesophasen auf, die die einzelnen Komponenten nicht zeigen [84]. Der in Abbildung 9b gezeigte Komplex z. B. wird durch intermolekulare Wechselwirkung von 4-n-Butyloxy-benzoesäure mit trans-4-(4-Methoxy-benzoyloxy)-4'-stilbazol gebildet. Das Assoziat verhält sich wie eine flüssigkristalline Einkomponentenverbindung. Den Ergebnissen von BERNHARD, WEISSFLOG und KRESSE zufolge ist es möglich, durch systematische Variation der Acidität der eingesetzten Carbonsäure den optimalen Mischungspartner für jedes Pyridinderivat zu finden [85].

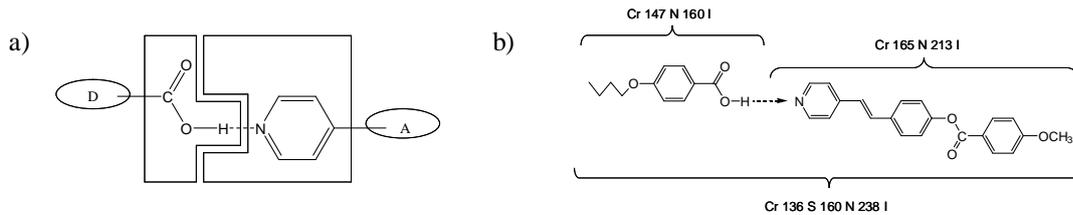


Abbildung 9: a) Darstellung der Wechselwirkung zwischen Pyridyl- und Carboxylgruppen; b) Beispiel-Komplex und dessen mesomorphe Eigenschaften versus derer der Einzelkomponenten [84c].

Im Fall von Dicarbonsäuren sind die resultierenden Assoziat Zwillingsmesogene [86]. Bei diesen Komplexen wird ein von der geraden bzw. ungeraden Anzahl der C-Zentren abhängiger Effekt (*odd-even effect*) beobachtet, den auch Zwillingsmesogene zeigen, die durch kovalente Bindungen zwischen zwei Mesogenen und einer flexiblen Gruppe, dem Spacer, entstehen [57,87]. Die Verwendung eines bifunktionellen Akzeptors bietet ebenfalls die Möglichkeit der Bildung von symmetrischen 1:2 Komplexen [84b, 88].

Mit der Anwendung dieses Assoziationsmusters können Flüssigkristalle unterschiedlichster Molekülgestalt aus Bausteinen, d.h. modular, aufgebaut werden. Auch phasmidische Flüssigkristalle sind über derartige Pyridyl-Carbonsäure-Komplexe zugänglich [89,90].

Die Kombination von Carbonsäuren mit Pyridinfragmenten dürfte die z.Zt. am häufigsten genutzte Wasserstoffbrückenbindung zur Herstellung flüssigkristalliner Assoziat sein.

Carbonsäuren – 2-Amino-pyridine

Die Verwendung von 2-Amino-pyridin- bzw. 2-Acylamino-Pyridin-Derivaten als Akzeptorkomponente bietet die Möglichkeit einer doppelten Wasserstoffverbrückung mit Carbonsäuren, woraus sich je nach Natur der Pyridin- bzw. Carbonsäurekomponente verschiedene supramolekulare Strukturen ergeben können [91-94]. Unter Verwendung von 2,4,6-Triarylamino-1,3,5-triazinen kann diese Wechselwirkung zur Darstellung kolumnarer Strukturen herangezogen werden. Abbildung 10 veranschaulicht diese Wechselwirkung anhand verschiedener Beispiele.

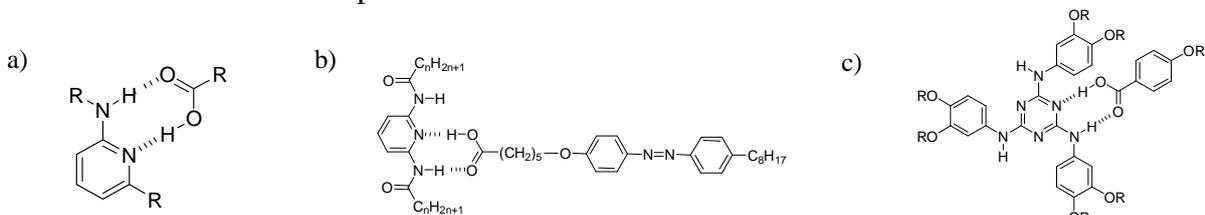


Abbildung 10: a) Darstellung der Wechselwirkung zwischen 2-Aminopyridin und einer Carbonsäure; b,c) Beispiele für 2-Aminopyridine: b) 2,6-Diacylamino-pyridin [92]; c) 2,4,6-Triarylamino-1,3,5-triazin [94a].

Carbonsäuren – Phenole

Interessant an der Bildung der Wasserstoffbrücken-Komplexe aus p-n-Alkoxy-benzoensäuren mit nicht-mesogenen Hydroxybenzoaten [95] ist die duale Funktion von Carbonsäure und Phenol, da sie beide sowohl als Protonendonator wie auch -akzeptor dienen (Abb. 11). Befinden sich die Carboxyl- und die phenolische Hydroxygruppe in einem Molekül, so kann dies interessante Auswirkungen auf die Phasenstrukturen haben. KWANG-UN JEONG et al. [96]

berichtet kürzlich über helikale Suprastrukturen in Mesophasen, die von nichtchiralen 4-(3-Hydroxy-phenoxyalkyloxy)biphenylcarbonsäuren gebildet werden.

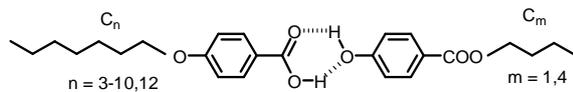


Abbildung 11: Phenol-Carbonsäure-Komplexe [95].

Bent-core Assoziat

Von den in diesem Unterkapitel genannten Möglichkeiten der Bildung definierter Komplexe mittels Wasserstoffbrückenbindung wurde die Wechselwirkung zwischen Carbonsäuren und Pyridinen zur Herstellung bananenförmiger Flüssigkristalle genutzt.

Die Wechselwirkung von Phthal- oder Isophthalsäure mit trans-4-n-Alkoxy-4'-stilbazolen führt zu Komplexen mit gebogener Struktur [84c]. KATO et al. berichteten einige Jahre später diese Aussage dahingehend, dass Phthalsäure aufgrund der geringen Acidität der zweiten Carboxylgruppe nur einen 1:1 Komplex mit substituierten Stilbazolen bildet [97]. GIMENO et al. [98] berichteten kürzlich über bananenförmige Flüssigkristalle, die über eine auf Wasserstoffbrücken beruhende Assoziatbildung aufgebaut sind und polare SmC-Phasen ausbilden. In Abbildung 12 sind einige dargestellt.

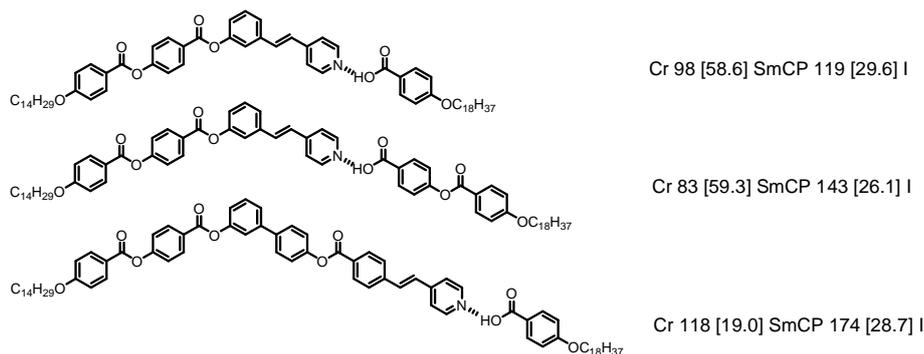


Abbildung 12: Bananenförmige Mesogene, über Pyridin-Carbonsäure-Assoziation gebildet [98].

1.4.3 Supramolekulare Polymere und Netzwerke

Die im vorigen Abschnitt (1.4.2) vorgestellten Wasserstoffbrücken-Komplexe wurden häufig auch zur Herstellung oligomerer und polymerer Strukturen genutzt. Werden sowohl der Protonenakzeptor als auch der -donator bifunktionell gestaltet, so resultieren lineare Assoziat [99,100]. Häufig wird eine Polymerkette mit zahlreichen Carbonsäuregruppen versehen. Die Reaktion mit monomeren Stilbazolen führt dann zu supramolekularen Polymeren [101]. Die Wechselwirkung eines polymeren 2-Amino-pyridins mit geeigneten Carbonsäuren funktioniert natürlich in gleicher Weise [102]. Polysiloxane mit Benzoessäureeinheiten in ihrer Seitenkette werden ebenfalls nach diesem Prinzip zum Aufbau flüssigkristalliner Polymere genutzt [103,104]. Eine Wechselwirkung polyfunktionalisierter Akzeptoren bzw. Donatoren resultiert in der Bildung von Netzwerken [105].

Die Wechselwirkung einer Polycarbonsäure mit geeigneten Pyridinderivaten kann auch zur Herstellung polymerer Flüssigkristalle mit „Bananenphasen“ genutzt werden. Erst kürzlich berichteten BARBERA et al. über Seitenkettenpolymere bananenförmiger Mesogene [106].

Deren Synthese erfolgte nach zwei verschiedenen Strategien. Einmal kann die Selbstorganisation nach erfolgter Polymerisation erfolgen (Abb. 13c oben), oder die durch Wasserstoffbrücken gebildeten reaktiven Monomere werden photopolymerisiert (Abb. 13c unten).

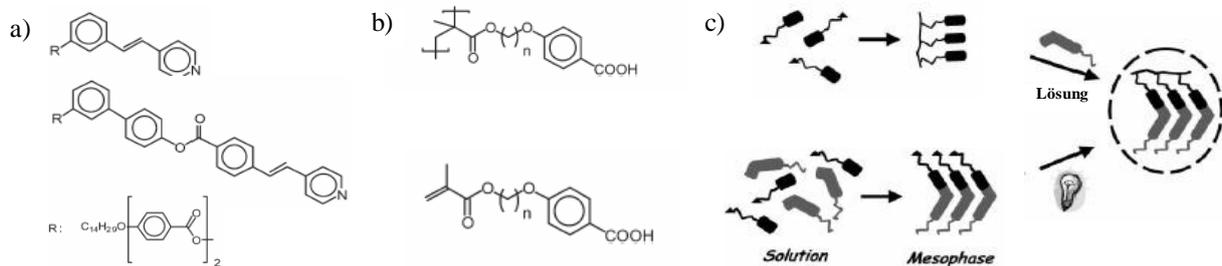


Abbildung 13: Darstellung von Polymeren mit wasserstoffverbrückten bananenförmigen Einheiten in der Seitenkette; a) verwendete Wasserstoffbrückenakzeptoren und b) -donatoren; c) Synthesewege für die Herstellung der Polymere [106].

1.4.4 Bildung von dimeren, kolumnaren, kubischen und Schichtstrukturen sowie Netzwerken durch Amid-Amid-Wechselwirkungen

Bei der Betrachtung von Amid-Amid-Wechselwirkungen in Flüssigkristallen trifft man auf verschiedene Molekülstrukturen. Auffallenderweise gibt es nur wenige Beispiele von Benzamiden einfacher Struktur mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Dies ist begründet in den hohen Schmelztemperaturen, hervorgerufen durch die intermolekularen Wechselwirkungen der Amidgruppe. In Abbildung 14 sind einige der wenigen Mesogene dargestellt [107].

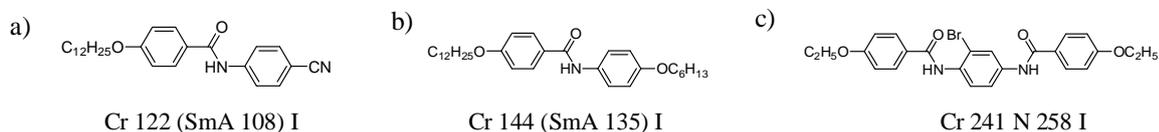


Abbildung 14: Phasenverhalten flüssigkristalliner Benzamide.

Das Vorhandensein zweier Amidgruppen resultiert erwartungsgemäß in noch höheren Schmelztemperaturen, wobei jedoch auch eine Erhöhung der Klärtemperaturen zu beobachten ist (Abb. 14c) [108]. Befinden sich an der in Abbildung 14c dargestellten Verbindung an den äußeren aromatischen Ringen 3,4,5-Trialkyloxy-Gruppen, resultieren phasmidische Mesogene, die kolumnare Phasen ausbilden [109].

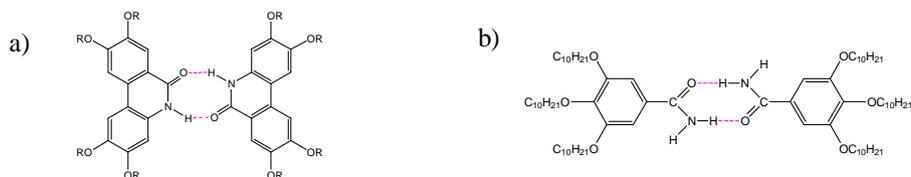


Abbildung 15: Beispiele scheibenförmiger Assoziat, prädestiniert für die Ausbildung kolumnarer Mesophasen; a) 6(5H)-Phenanthridinon [110]; b) Dimere von Säureamiden [111].

In 6(5H)-Phenanthridinonen [110] wird die Fähigkeit von α -Pyridonen zur Dimerisierung über Wasserstoffbrückenbindungen genutzt. Die resultierenden stabilen scheibenförmigen

Mesogene verhalten sich wie diskotische Mesogene (Abb. 15a). Da in Säureamid-Dimeren [111] (Abb. 15b) die Amidgruppen bezüglich der aromatischen Ringebene verdreht sind, stabilisieren auch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Scheiben eine kolumnare Struktur.

Schon ziemlich früh wurde von der Bildung wasserstoffverbückter Netzwerke bei Diamiden alkylsubstituierter 1,3-Diacylamino-benzene berichtet [112]. Methylgruppen an bestimmten Positionen sind hier hilfreich für das Auftreten der flüssigkristallinen Eigenschaften [113]. Befinden sich diese in Nachbarschaft zu einer (4-Position) oder zwischen beiden Amidgruppen (2-Position), ist zumindest eine der Amidgruppen aus der Ebene des Phenylringes herausgedreht, was wiederum eine Selbstassoziation und somit die Bildung einer supramolekularen Struktur begünstigt (Abb. 16a), welche die mesomorphen Eigenschaften bedingt. Verbindungen analog Abbildung 16a,b bilden nematische Phasen aus, während für die in Abb. 16c,d dargestellten Verbindungen Wasserstoffbrücken entlang der Kolumnenachse für die Bildung kolumnarer Phasen verantwortlich sind [114].

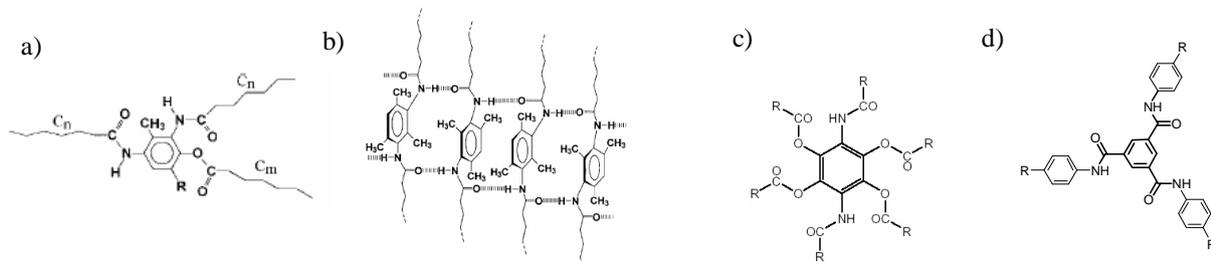


Abbildung 16: a,b) Beispiele alkylsubstituierter 1,3-Diacylamino-benzenderivate [113]; b) schematische Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen; c,d) Darstellung scheibenförmiger Amidoderivate, prädestiniert für die Ausbildung kolumnarer Mesophasen: c) [114a]; d) [114b].

Die Tautomeriemöglichkeit von N,N' -Diacylhydrazinen [115] bieten eine Fülle inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken. Mit der in Abbildung 17a dargestellten Verbindung lag die erste flüssigkristalline Verbindung, bestehend aus nur einem aromatischen Ring und zwei „Flügelgruppen“ vor. Die in der Abbildung 17b dargestellte Verbindung ist eine der ersten Verbindungen, an der die Ausbildung einer kubischen Mesophase beobachtet wurde.

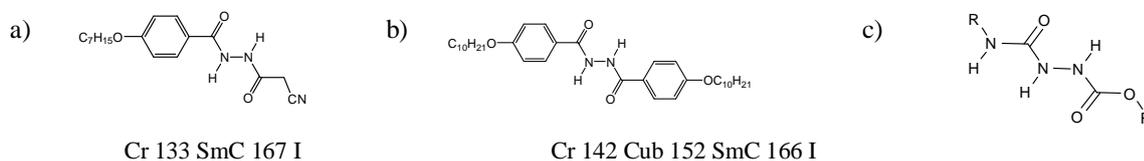


Abbildung 17: Schematische Darstellung von Diacylhydrazinen (a,b) [115a,b] und Semicarbaziden (c).

Strukturell ähnlich aufgebaut und zu mehrfachen Wasserstoffbrücken befähigt sind Semicarbazide (Abb. 17c). Sie werden u.a. als Gelbildner eingesetzt [116]. Da Gelbildung hauptsächlich aus stark formanisotropen Kräften, wie Wasserstoffbrücken, oder „ π -stacking“ als treibende Kraft der Aggregation zu dreidimensionalen Netzwerken resultiert, trifft man im Zusammenhang mit Gelbildnern häufig auf Amidstrukturen. Flüssigkristalline Gele stellen eine Mischung aus niedermolekularen Flüssigkristallen und einem supramolekularen Netzwerk dar [117]. Gelartige Flüssigkristallphasen sind interessant, da sie zwei Typen der Selbstorgani-

sation in sich vereinigen: die Orientierungsordnung eines flüssigkristallinen Materials auf molekularer Ebene und die Superstruktur des Gel-Aggregates über größere Distanzen hin.

In den 1990er Jahren wurden kristallin-flüssige Systeme vorgestellt, bei denen die eingesetzten Verbindungen über Erkennungsdomänen verfügen, die an die in der Biochemie wichtigen Basenpaarungen [8] erinnern (Abb. 18). Mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen werden lineare, helikale oder cyclische supramolekulare Strukturen gebildet.

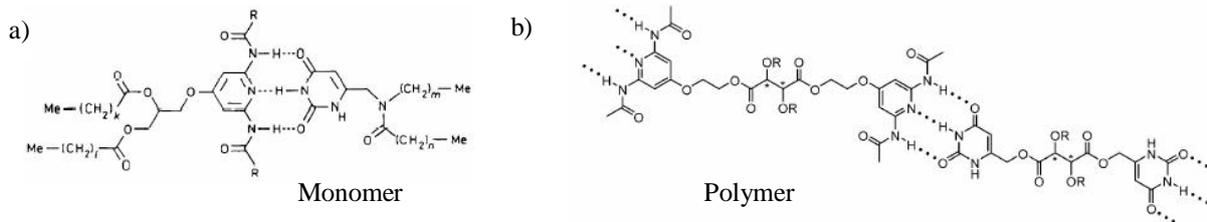


Abbildung 18: Wechselwirkung komplementärer Basenpaare in dem System Uracil / 2,6-Diacyl-amino-pyridin.

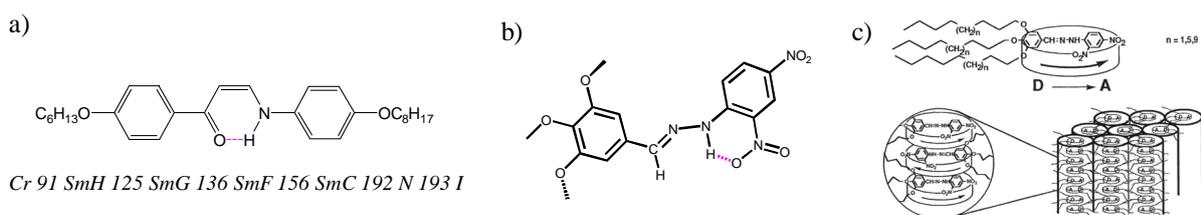
Über die Ausbildung supramolekularer Mesophasen wurde des öfteren an dem System Uracil / 2,6-Diacylamino-pyridin beobachtet, in dem die komplementären Paare dreifach wasserstoffverbrückt sind [118]. Das ebenfalls von Lehn entwickelte System aus einem (DAD⁺DAD⁻)-Dimer und dem dazu komplementären (ADA⁻ADA⁺)-Dimer stellt ein lineares supramolekulares flüssigkristallines Polymer dar (Abb. 18b) [119]. Hierbei sind Donorgruppen mit D und Akzeptorgruppen mit A gekennzeichnet.

1.4.5 Stabilisierung von Molekülkonformationen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

Intramolekulare Wasserstoffbrücken beeinflussen generell die Konformation und Flexibilität der Moleküle. Nachfolgend sollen einige Beispiele genannt werden, in denen diese Wechselwirkungen einen deutlichen Einfluss auf das Mesophasenverhalten ausüben.

In substituierten β -Enaminoketonen ersetzt ein durch intramolekulare Wasserstoffbrücken gebildeter sechsgliedriger Ring ein konventionelles zyklisches Segment (Abb. 19a) [120].

In 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von 3,4,5-Trialkyloxy-benzaldehyden konnten kolumnare Phasen via Wasserstoffbrücken und Charge-Transfer-Prozesse induziert werden (Abb. 19c) [121]. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der ortho-Nitrogruppe und der NH-Gruppe bewirken eine flache, starre Molekülstruktur (Abb. 19b), die offenbar von Vorteil ist. Die entsprechenden 4-Nitrophenyl-hydrzone sind nicht flüssigkristallin.



Cr 91 SmH 125 SmG 136 SmF 156 SmC 192 N 193 I

Abbildung 19: a) Beispiel eines β -Enaminoketons [120b]; b,c) 2,4-Dinitro-phenylhydrazone: b) Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen der ortho-Nitrogruppe und der NH-Gruppe; c) Antiparallele Packung der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone und Induzierung einer hexagonalen kolumnaren Mesophase [121].

Wasserstoffbrücken werden oft als hilfreicher Pool benutzt, um die Konformation großer Zentralkomplexe zu kontrollieren [122]. Ein überzeugendes Beispiel sind die von PALMANS et al. beschriebenen N-acylierten 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridine [122a] (Abb. 20a). Durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridinstickstoffen und den Amidgruppen wird das Molekül planarisiert und erhält seine scheibenförmige Gestalt.

Auch in 5,5'-Dialkoxy-2,2'-pyridinen [123] stabilisieren intramolekulare Wasserstoffbrücken eine günstige Konformation um flüssigkristalline Mesophasen ausbilden zu können (Abb. 20b). Die entsprechenden 4,4'-Dialkoxy-benzidine sind nicht flüssigkristallin.

In der Literatur sind sehr viele flüssigkristalline Verbindungen beschrieben, in denen sich eine phenolische Hydroxygruppe in ortho-Position zu einer zwischen zwei Phenylringen befindlichen Verknüpfungsgruppe befindet. Da dies eine zur Moleküllängsachse laterale Position ist, muss ein sterischer Störeffekt berücksichtigt werden. Dieser wird auch beobachtet, wenn die Verknüpfungsgruppe z.B. eine Estergruppe ist: Die Klärtemperaturen sinken im Vergleich zu den Derivaten ohne Hydroxygruppe [124]. Ist die Verknüpfungsgruppe hingegen eine Azo- [125] oder Azomethingruppe, so kommt es zu einer deutlichen Mesophasenstabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken. Salicylidaniline enthalten eine durch die ortho-Hydroxygruppe stabilisierte Azomethinbindung. Da sie im Hinblick auf die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, sollen noch einige Aspekte beleuchtet werden.

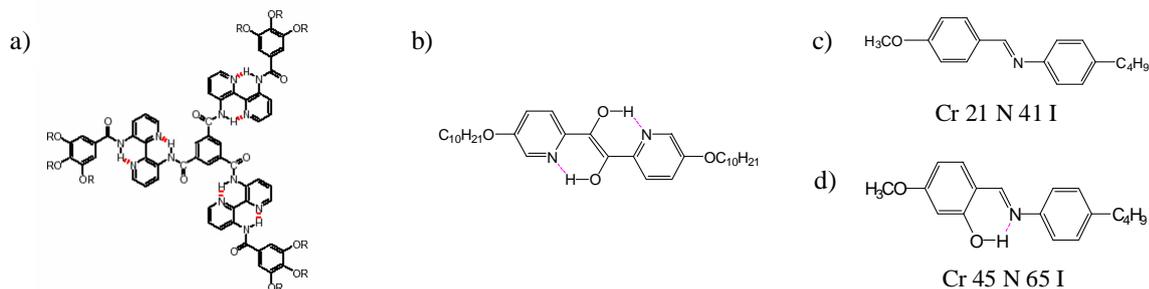


Abbildung 20: a) 3,3'-Diamino-2,2'-pyridine, deren Struktur durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert ist [122a]; b) intramolekulare Wasserstoffbrücken in 5,5'-Dialkoxy-2,2'-pyridinen [123], c) schematische Darstellung von MBBA und der entsprechenden ortho-Hydroxy-substituierten Verbindung.

Das sogenannte MBBA - 4-Methoxy-benzyliden-4-butyl-anilin, siehe Abbildung 20c, war die erste Substanz, die nahe Raumtemperatur eine nematische Phase zeigt. Es wurden zahlreiche physikalische Untersuchungen mit dieser kommerziell erhältlichen Verbindung durchgeführt, bis festgestellt wurde, dass viele Ergebnisse nur unzureichend reproduzierbar waren. Der Grund ist die vergleichsweise geringe Stabilität gegen hydrolytische Prozesse, vor allem in Gegenwart von Protonen. Einen Ausweg sah man in der Herstellung einer ortho-hydroxy-substituierten Verbindung (Abb. 20d) [126], die deutlich stabiler war. Das aufgezeigte Prinzip, Azomethingruppen durch eine Hydroxygruppe zu stabilisieren, wird häufig bei der Synthese neuer Flüssigkristalle genutzt.

Auf kristalliner Ebene interessant sind die photochromen Eigenschaften derartiger Salicylidanilino-Derivate [127] und auch bei der Suche nach neuen ferroelektrischen Flüssigkristallen wurde das Konzept derartiger stabilisierter Mesogene angewandt [128].

An dieser Stelle unbedingt zu erwähnen ist die Schlüsselrolle des Salicylidenamino-Grundgerüsts bei der Entdeckung der ersten antiferroelektrischen Mischungen, bestehend aus achiralen Komponenten. SOTO BUSTAMANTE et al. [129] berichteten über das Auftreten von Antiferroelektrizität in Polymer-Monomer-Mischungen, bei denen keine der einzelnen Komponenten dieses Verhalten zeigt (Abb. 21). Ein Fehlen der Hydroxygruppe in wenigstens einer der Komponenten führt zum Verlust der antiferroelektrischen Eigenschaften.



Abbildung 21: Polymer PM6R8 und Monomer M6R8. Deren Mischung zeigt Antiferroelektrizität [129].

TAKEZOE et al. berichteten über eine W-förmige Verbindung, deren Struktur durch Salicylidenamino-Gruppen stabilisiert ist (Abb. 22) [130]. Die Verbindung bildet eine neue smektische Phase aus, die vermutlich chiralen Charakter hat.

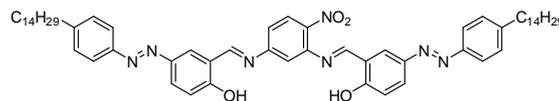


Abbildung 22: Molekülstruktur einer W-förmigen Verbindung [130].

Gebogene Mesogene liegen auch bei Dimeren mit ungeradzahligem Spacern vor. In Abbildung 23 sind einige Beispiele dargestellt, die Salicylidenamino-Fragmente enthalten [131-133].

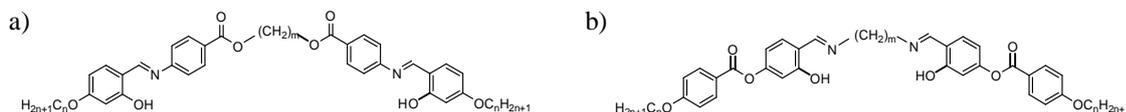


Abbildung 23: Dimere „bananenförmiger“ Struktur mit Salicylidenamino-Fragmenten.

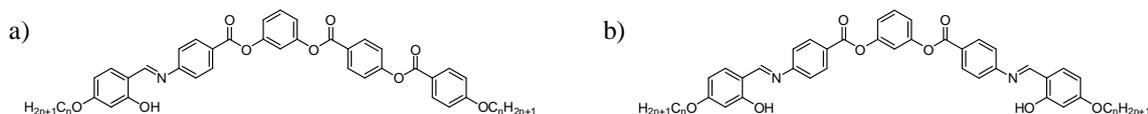


Abbildung 24: Bananenförmige Mesogene mit Salicylidenamino-Fragmenten.

Mit der Verkürzung des Spacers gelangt man schließlich zu bananenförmigen Mesogenen. Die Verbindungen mit einem [134] bzw. zwei [135-139] Salicylidenamino-Fragmenten (Abb. 24) sind aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrücken stabil gegen Hitze und Feuchtigkeit und zeigen eine erhöhte Mesophasenstabilität gegenüber den analogen Verbindungen ohne ortho-Hydroxygruppe.

Die wesentliche Erforschung derartiger *bent-core* Mesogene in der Arbeitsgruppe von C. V. Yelamaggad erfolgte während der Laufzeit dieser Arbeit. Die Verbindungen werden in den entsprechenden Kapiteln 4.2.1 und 4.3 zu Vergleichszwecken diskutiert.

1.5 Zielstellung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrücken beim Aufbau und der Selbstorganisation von Molekülen mit gebogener Molekülgestalt sein.

Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen können durch zwei generelle Prinzipien eingebracht werden: zum einen durch geeignete funktionelle Gruppen, z.B. Amidgruppen oder Hydroxygruppen in ortho-Position zu einer Azomethin-Verknüpfungsgruppe, zum anderen durch Assoziatbildung, z.B. zwischen Carbonsäuren und Pyridinen. In der vorliegenden Arbeit soll ausschließlich die erstere Variante betrachtet werden.

Die Arbeit wird wie folgt untergliedert: Zunächst sollen Strukturvariationen an *bent-core* Mesogenen vorgenommen werden, die neben Ester- auch Amidgruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe besitzen. Zu Beginn soll der Einfluss *einer* Amidgruppe untersucht werden, wobei deren Position (C oder D) und die Richtung systematisch zu variieren ist (Abb. 25). Isomere Strukturen mit unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Estergruppen sollen Aussagen zur Bedeutung der Richtung der Verknüpfungsgruppen erlauben. Der Einfluss von Substituenten auf das Mesophasenverhalten soll an Hand von Halogensubstituenten an den äußeren aromatischen Ringen sowie Methylgruppen am zentralen Ring untersucht werden. Desweiteren soll die Länge der terminalen Alkylketten (n, m) verändert werden. Mit der gleichen Zielstellung sollen zwei Amidgruppen in verschiedene Positionen (A,D; B,C; B,D; C,D) von Fünfkern-Mesogenen kombiniert werden.

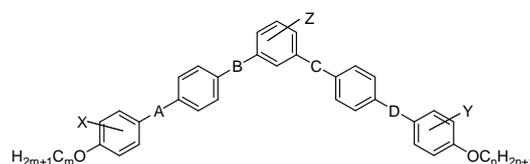


Abbildung 25: Allgemeine Zielstrukturen der amidverbrückten *bent-core* Mesogene A.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit soll die Untersuchung von Verbindungen mit Salicylidenamino-Fragmenten sein, in denen eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Azomethin-Verknüpfungsgruppe und der dazu in ortho-Position befindlichen Hydroxygruppe vorliegt. Dazu sollen verschiedene *bent-core* Mesogene mit einem oder zwei Salicylidenamino-Fragmenten in verschiedenen Positionen hergestellt werden und diese mit den entsprechenden analogen Verbindungen ohne ortho-Hydroxygruppe verglichen werden. Auch hier soll der Einfluss der Position der Verknüpfungsgruppen und von lateralen Substituenten untersucht werden. Abbildung 26 zeigt eine Auswahl der möglichen Verbindungen mit Salicylidenamino-Fragmenten.

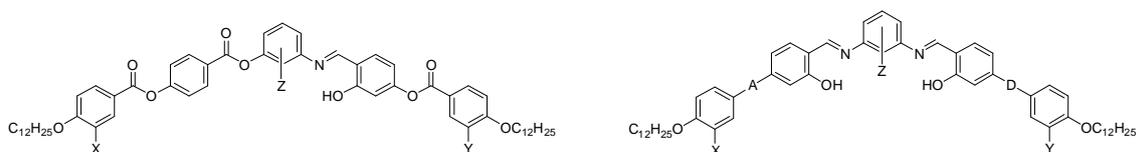


Abbildung 26: Mögliche Zielstrukturen der *bent-core* Mesogene mit Salicylidenamino-Fragmenten **o-OH**; A: COO bzw. OOC; D: OOC bzw. COO.

Um das Feld der polycatenaren *bent-core* Mesogene weiterzuentwickeln, bestand unser Interesse in der Einführung großer Verzweigungen, wie der für „schwalbenschwanzförmige“ Verbindungen typischen [2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]-Gruppe an den terminalen Enden des gebogenen Moleküls. Wie sich eine Kombination gebogener Mesogene mit einer solchen Verzweigung auf die flüssigkristallinen Eigenschaften auswirkt, soll an verschiedenen Fünfkern- und Sechskern-Mesogenen untersucht werden. Fünfkern- und Siebenkern-Mesogenen sollen an beiden Molekülschenkeln mit terminalen [2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]-Gruppen versehen werden (Abb. 27).

Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken in diesen Systemen zu untersuchen, sollen Verbindungen mit Amid-Verknüpfungsgruppen bzw. mit Salicylidenamino-Fragmenten synthetisiert und deren Mesophasenverhalten mit dem der analogen ester-verbrückten Verbindungen bzw. Benzylidenamino-Derivaten verglichen werden.

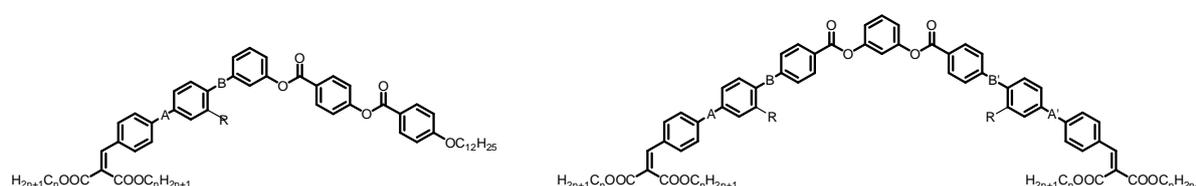


Abbildung 27: Mögliche Zielstrukturen der *bent-core* Mesogene mit voluminösen terminalen Verzweigungen **S** [A: COO bzw. OOC und B: CH=N, COO bzw. CONH; R: H bzw. OH (im Falle von A: CH=N); R: H (im Falle von A: COO bzw. CONH)].

Um den Einfluss eines neuen, den Biegungswinkel in das Molekül einbringenden Zentralteils zu untersuchen, sollen Derivate der Kojisäure untersucht werden (Abb. 28). Neben Ester- und Azomethingruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe sollen Amidgruppen verwendet werden. Ebenso wurden Hydroxygruppen in ortho-Position eingeführt, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit der Azomethingruppe eingehen können.

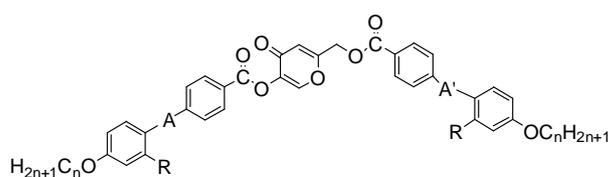


Abbildung 28: Allgemeine Zielstrukturen der *Kojisäure-Derivate* **K**; A: CH=N, COO bzw. CONH; R: H bzw. OH (im Falle von A: CH=N); R: H (im Falle von A: COO bzw. CONH).

Ziel all dieser Untersuchungen soll sein, zu einem besseren Verständnis der Beeinflussung der Mesophasenstruktur von *bent-core* Mesogenen durch Wasserstoffbrücken zu gelangen. Durch die veränderte intra- und intermolekulare Wechselwirkung ist ein erheblicher Einfluss auf das Mesophasenverhalten zu erwarten.

Die detaillierte Untersuchung des Mesophasenverhaltens wird durch die Anwendung von Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie, Röntgenbeugung sowie mittels elektrooptischer Untersuchungen ermöglicht.

2. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften

Die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen erfolgte mittels polarisationsmikroskopischer, differentialkalorimetrischer, röntgenographischer und elektrooptische Untersuchungen. Nachfolgend sollen diese Methoden kurz erläutert werden.

2.1 Polarisationsmikroskopie

Die meisten flüssigkristallinen Phasen sind aufgrund der Anisotropie ihrer optischen Eigenschaften doppelbrechend. Bedingt durch diese speziellen optischen Eigenschaften und dem Auftreten von Defekten in der Molekülanordnung kann man bei der Untersuchung flüssigkristalliner Dünnschichtpräparate im Polarisationsmikroskop optische Erscheinungsbilder, die Texturen, beobachten. Da für bestimmte Mesophasen häufig typische Texturen beobachtet werden, stellt die Texturcharakterisierung einen wesentlichen Punkt für eine vorläufige Phasenzuordnung dar. Die Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen ist aufgrund der häufig anzutreffenden Texturänderung bei einem Phasenübergang möglich.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Polarisationsmikroskop (Nikon Labophot-2A), ausgestattet mit einem programmierbaren Heitzisch (THMS 610, Linkam TP 92). Die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einer Nikon Coolpix 5400-Digitalkamera dokumentiert.

2.2 Differentialkalorimetrie

Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien erfolgte mittels *differential scanning calorimetry* (DSC). Bei diesem kalorimetrischen Verfahren wird die Differenz des Wärmeflusses einer Probenkapsel im Vergleich zu dem einer leeren Referenzkapsel während des Aufheizens und Abkühlens gemessen. Durch die Wärmetönung von Phasenumwandlungen 1. Ordnung entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Referenzkapsel. Zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts wird der Referenzkapsel eine definierte Wärmemenge zu- bzw. abgeführt, angezeigt durch einen Peak im Thermogramm (Heizleistung als Funktion der Temperatur). Die Phasenumwandlungstemperatur wird dabei durch die Lage des Peaks, die Umwandlungsenthalpie aus der Fläche des Peaks bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 5 oder 10 K/min und wurden an einem DSC Pyris 1 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Ermittlung des strukturellen Aufbaus einer flüssigkristallinen Phase wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

Damit an verschiedenen Netzebenen (Atomlagen) eines Kristalls reflektierte (gebeugte) Röntgenstrahlen in Phase schwingen und sich verstärken können, müssen geometrische Bedingungen erfüllt sein, die sich mit den Bragg'schen Reflexionsbedingungen beschreiben lassen:

$$\text{Bragg'sches Gesetz:} \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Gl.1})$$

λ = Wellenlänge der Strahlung; θ = Winkel zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl (Bragg-Winkel);
 n = Beugungsordnung; d_{hkl} = Abstand der Netzebene

Zu einer konstruktiven Interferenz kann es demnach nur dann kommen, wenn der Gangunterschied zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

Guinier-Untersuchungen an pulveranalogen Proben erfolgen in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.7 oder 1.0 mm und einer Wanddicke von 0.01 mm („Markröhrchen“ der Fa. *Hilgenberg*). Die zu untersuchende Probe wird dafür im isotrop-flüssigen Zustand in die Kapillare gesaugt und abgekühlt. Anschließend werden die Enden verschmolzen. Die Probe kann dann in einem Temperaturbereich bis etwa 200 °C bis auf 0.1 K genau temperiert werden. Als Strahlenquelle dient eine Röntgenröhre mit Cu-Anode. Die Röntgenstrahlung der CuK_α -Linie ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) wird für die Messung mit einem Quarz-Einkristall-Monochromator fokussiert. Die Detektion der Streustrahlung erfolgt mit Filmmaterial. Aus den Reflexen im Kleinwinkelbereich und im Weitwinkelbereich kann auf die Anordnung der Moleküle innerhalb der Mesophase geschlossen werden. Aus den Reflexen im Kleinwinkelbereich können dann die Schichtabstände und Gitterparameter berechnet werden. Ein genauerer Einblick in die Phasenstruktur ist durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an orientierten Proben möglich. Diese werden durch langsames Abkühlen eines isotrop-flüssigen Tropfens auf einem Glasplättchen erhalten. Der Röntgenstrahl wird mit Nickel gefiltert und mit Hilfe eines Kollimators in seiner Divergenz auf einen Durchmesser von 0.3 mm begrenzt. Er durchdringt die Substanzprobe bei dieser Anordnung nahezu parallel zum Probenträger, welcher konstruktionsbedingt den unteren Teil des Streubildes abschattet. Die Streustrahlung wurde mit einem 2D-Flächendetektor HI-Star der Fa. Siemens aufgenommen.

2.4 Untersuchungen des Schaltverhaltens der Mesogene im elektrischen Feld

Eine herausragende Eigenschaft für die praktische Anwendung flüssigkristalliner Substanzen ist deren elektrooptische Schaltbarkeit. Für Untersuchungen des Schaltverhaltens polarer flüssigkristalliner Substanzen sind dabei sowohl das optische Verhalten als auch die Stromantwort der Probe unter einer angelegten Dreiecksspannung von Bedeutung.

2.4.1 Probenpräparation

Die flüssigkristalline Substanz wird durch Kapillarkräfte im isotrop-flüssigen Zustand in kommerziell erhältliche Messzellen (Firma *E.H.C. Co. Ltd.*, Japan) gefüllt. Diese Zellen bestehen aus zwei mit Indiumzinnoxid (ITO) leitend beschichteten Glasplatten mit einer Messfläche von 1 cm^2 und einem durch einen Spacer definierten Abstand von üblicherweise 5, 6 oder 10 μm . Die Messanordnung entspricht demnach einem Plattenkondensator mit der flüssigkristallinen Probe als Dielektrikum. Die verwendeten Messzellen können unbeschichtet oder mit einer Polyimidbeschichtung zur besseren Probenorientierung erworben werden. Im Normalfall wurden Zellen mit Zelldicken von 6 μm verwendet, deren polyimidbeschichtete Oberflächen einheitlich parallel gerieben waren.

2.4.2 Messmethode

Mittels der in Abbildung 29 dargestellten Messanordnung sind eine simultane Untersuchung der Stromantwort sowie die optische Beobachtung des Schaltvorganges möglich.

Zum Setup gehörende Geräte:

Vierkanaloszilloskop (Hewlett Packard, HP 54601A, USA); Funktionsgenerator (Keithley, 3910, USA); Funktionsgenerator/Verstärker (Hewlett Packard, HP 6827, USA); Leistungsverstärker (Krohn-Hite, KH 7500, USA); Dekadischer Widerstand (Time Electronics, 800, England); Polarisationsmikroskop (Leica DMRXP); Digitalkamera (Nikon Coolpix 4500); Heiztisch und Steuergerät (Mettler-Toledo, FP900, Schweiz)

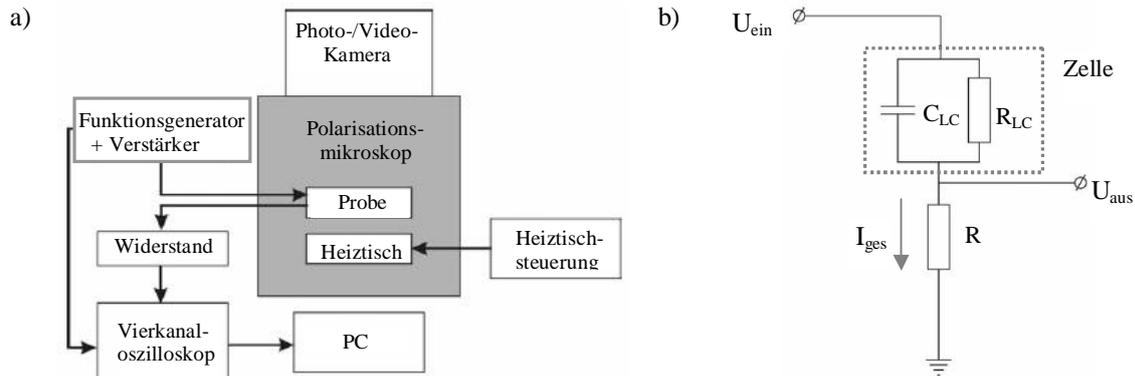


Abbildung 29: a) Schematische Darstellung der Messanordnung elektrooptischer Untersuchungen; b) Schema der elektrischen Anordnung: C_{LC} , R_{LC} = innere Kapazität, innerer Widerstand der LC-Zelle; R = Meßwiderstand; U_{ein} = Eingangsspannung; U_{aus} = am Meßwiderstand R abfallende Spannung.

Das Aufheizen und Abkühlen der Probe wird auf dem Heiztisch des Mikroskops mit einem Steuerelement reguliert. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators können verschiedene Wechselspannungs-Wellenformen sowie Gleichspannung generiert werden; die Spannung wird dann von einem nachgeschalteten Verstärker vervielfacht, bevor sie an der Messzelle anliegt. Durch einen in Reihe geschalteten dekadischen Widerstand R fließt der Strom I_{ges} , der über die OHMSche Gleichung (Gl. 2) aus der am Meßwiderstand R abfallenden Spannung berechnet und als Stromantwortkurve auf dem Oszilloskop detektiert werden kann. Die Kopplung zu einem PC ermöglicht die Speicherung und Auswertung der gewonnenen Messdaten.

OHMSche Gleichung $I_{\text{ges}} = U_{\text{aus}} / R$ (Gl.2)

I = Stromstärke; U = Spannung; R = Meßwiderstand

Bei der Untersuchung einer schaltbaren polaren Mesophase in einem Wechselspannungsfeld (Dreieckspannung) kann eine Stromantwortkurve aufgezeichnet werden, aus der sowohl die Bestimmung der spontanen Polarisation P_S möglich ist als auch ein Rückschluss auf das Schaltverhalten getroffen werden kann. Ein Repolarisationspeak pro Halbperiode der angelegten Dreieckspannung weist dabei auf ein ferroelektrisches Schaltverhalten hin (Abb. 30d); für antiferroelektrisches Schalten findet man zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode (Abb. 30c). Ist eine Probe viskos, kann es sein, dass nur ein Repolarisationspeak pro Halbperiode beobachtet wird, obwohl die Verbindung antiferroelektrisch schaltet. Die durch die angelegte Messfrequenz vorgegebene Zeit reicht in diesem Fall nicht für eine Relaxation in den Grundzustand aus. Um einen derartigen Effekt auszuschließen, wird die Stromantwortkurve bei den entsprechenden Fällen stets auch bei niedrigen Frequenzen (ca.

1...0.1 Hz) aufgenommen. Eine weitere Möglichkeit, dem System mehr Zeit für die Relaxation zu geben, ist die Verwendung einer modifizierten Dreieckspannung mit einer zeitlichen Verzögerung bei 0 V. In Abbildung 30a,b sind die Wellenformen der einfachen und der modifizierten Dreieckspannung graphisch dargestellt.

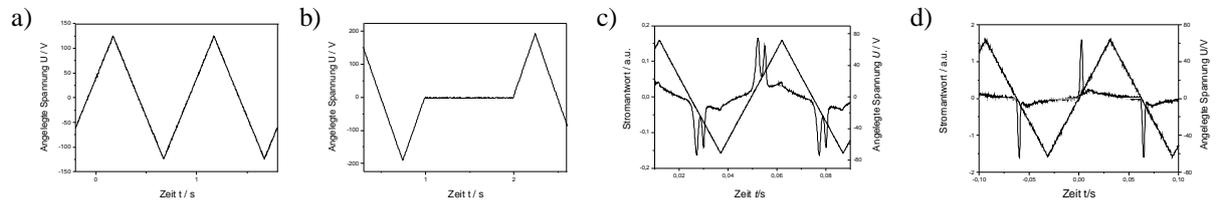


Abbildung 30: a) Wellenform der Dreieckspannung; b) Wellenform der modifizierten Dreieckspannung; c,d) Stromantwortkurven für c) antiferroelektrisches und d) ferroelektrisches Schaltverhalten.

2.4.3 Bestimmung der spontanen Polarisation P_S

Wie in Gleichung 3 gezeigt, setzt sich die Stromantwortkurve aus mehreren Komponenten zusammen. Abbildung 31 zeigt eine schematische Darstellung im Falle einer ferroelektrisch schaltenden polaren Phase. Eine flüssigkristalline Substanz in der Meßzelle besitzt die Eigenschaften eines Kondensators mit der Kapazität C und verursacht beim Anlegen einer Spannung einen kapazitiven Anteil der Stromantwort I_C . Dieser ist proportional der Ableitung des Dreieckfeldes nach der Zeit und somit eine Rechteckfunktion, die an den Feldumkehrpunkten sprunghaft ihr Vorzeichen ändert. Ferner enthalten Flüssigkristalle trotz aufwendiger Reinigung stets ionische Verunreinigungen, die beim Anlegen einer Spannung einen Strom I_i verursachen, der vom Ohmschen Widerstand der Zelle abhängt. Dieser Ohmsche Anteil folgt ohne Verzögerung dem angelegten Feld. Der eigentliche Polarisationsanteil I_P ergibt sich aus der Umorientierung der Polarisation. Da sich der Beitrag des kapazitiven und ionischen Anteils $I_C + I_i$ während einer Anstiegs- und Abfallflanke des Dreieckfeldes linear ändert, ist es möglich, diesen durch lineare Extrapolation der Basislinie abzutrennen. Nach Gleichung 4 kann die spontane Polarisation durch Integration des Polarisationsumkehrstromes bestimmt werden. Dazu wird nach den Gleichungen 5 und 6 die Fläche der Repolarisationspeaks, der Messwiderstand und die Fläche der Messzelle ($A = 1 \text{ cm}^2$) hinzugezogen.

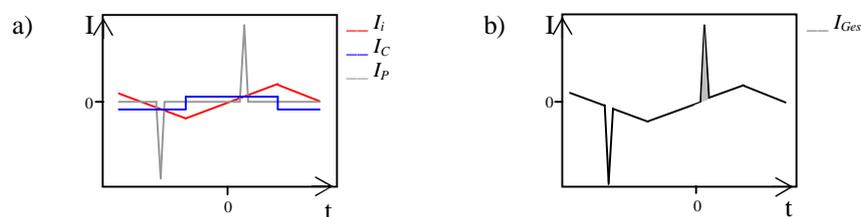


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Stromantwortkurve einer ferroelektrisch schaltenden polaren Phase: a) Polarisationsumkehrstromkurve I_P , kapazitive Stromkurve I_C und Stromkurve aus ionischem Anteil I_i ; b) resultierende Stromantwort: die grau unterlegte Fläche entspricht der doppelten spontanen Polarisation ($2 P_S$).

$$I = I_C + I_i + I_P = C(dV/dt) + V/R + A * dP/dt \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\frac{1}{A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \int_{-P_s}^{+P_s} I_P dt = 2 P_S \rightarrow \frac{1}{2A} \int_{t_1}^{t_2} I_P dt = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} i_p dt \quad (\text{Gl. 4})$$

AFE: $P_S = \frac{1}{2} \Sigma(\text{Peakflächen } 1+2) / (\text{Fläche der Messzelle} \times \text{Messwiderstand})$ (Gl. 5)

FE: $P_S = \frac{1}{2} \text{Peakfläche} / (\text{Fläche der Messzelle} \times \text{Messwiderstand})$ (Gl. 6)

2.4.4 Elektrooptische Untersuchungen

Um das optische Schaltverhalten genauer studieren zu können, wird häufig versucht, zirkuläre Domänen durch Abkühlen der Probe aus der isotropen Schmelze in einem Gleichspannungsfeld zu erzeugen. In diesen sind die Moleküle vorzugsweise parallel zu den Oberflächen der Messzelle ausgerichtet, während die Schichten senkrecht zu der Substratfläche zylinderförmig angeordnet sind (Abbildung 32). Die Auslöschungskreuze treten parallel und senkrecht zur optischen Achse auf und schließen einen Winkel von 90° ein. Für SmC-Phasen mit einer synklinen Anordnung der Mesogene sind die Auslöschungskreuze *zwischen* Polarisator und Analysator sichtbar. Bei antikliner Anordnung der Mesogene in den Schichten (Abb. 32b) befindet sich die optische Achse senkrecht zu den Schichten und daher sind die Auslöschungskreuze parallel zu Polarisator bzw. Analysator sichtbar.

An Hand der Rotation der Auslöschungskreuze der Domänen bei Veränderung der angelegten Gleichspannung können Aussagen über die Reorganisation von gebogenen Molekülen während des Schaltprozesses (optisches Schaltverhalten) gemacht werden. Für antiferroelektrisches Schalten beobachtet man drei verschiedene Schaltzustände; beim Anlegen von Gleichspannung unterschiedlicher Feldrichtung rotieren die Auslöschungskreuze um einen bestimmten Winkel, beim Abschalten des Feldes beobachtet man die Relaxation der Auslöschungskreuze (Abb.32a).

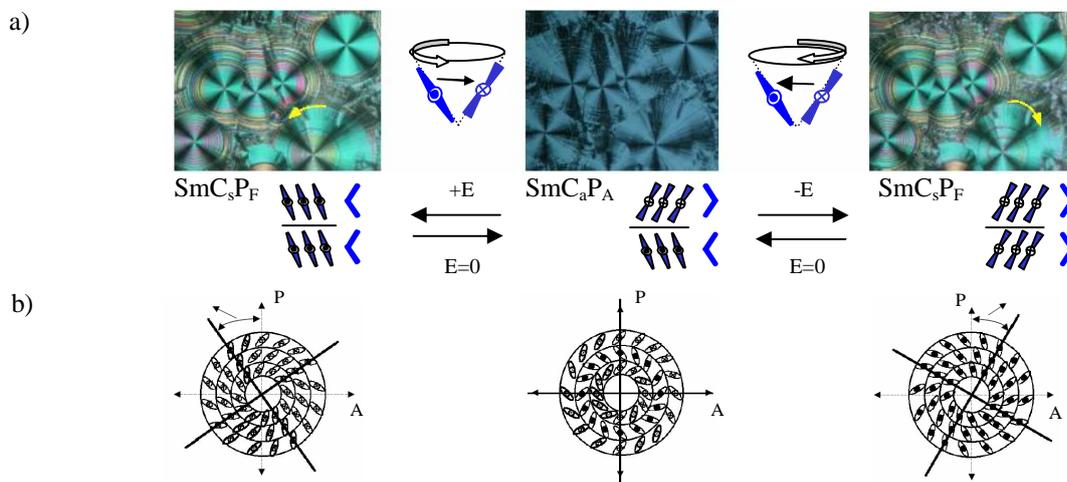


Abbildung 32: a) Optisches Verhalten des tristabilen, d.h. antiferroelektrischen Schaltprozesses einer SmCaPA-Phase; b) Anordnung der bent-core Mesogene in einer zirkulären Domäne; Entstehung der Auslöschungskreuze.

Ferroelektrisches Schaltverhalten hingegen ist bistabil, d.h. die Auslöschungskreuze verbleiben beim Ausschalten des angelegten Feldes in ihrer Position und rotieren erst nach Anlegen des entgegengesetzten Feldes. Die Hälfte des Drehwinkels zwischen den beiden Schaltzuständen entspricht dabei dem Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten.

Erfolgt jedoch der Umorientierungsprozess der Moleküle während des Schaltvorganges nicht als kollektive Rotation auf einem Kegel, sondern als Rotation um die Moleküllängsachse, so ist optisch kein Schaltprozess an Hand der Änderung der Auslöschungskreuze zu beobachten.

3. Amidverbrückte *bent-core* Mesogene

Das Mesophasenverhalten von *bent-core* Mesogenen wird durch die Anzahl der aromatischen Ringe sowie der Struktur, Position und Richtung der Verknüpfungsgruppen, dem Vorhandensein lateraler Substituenten und der Länge der terminalen Ketten beeinflusst. In einem Molekülsystem, bestehend aus fünf aromatischen Ringen bilden die äußeren und mittleren Ringe die Schenkel des Moleküls, welche über eine zentrale 1,3-Phenyleneinheit verknüpft sind (siehe Abb. 7). Werden Wasserstoffbrücken-bildende Amidgruppen neben Estergruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe eingebracht, gibt es mehrere Möglichkeiten. Beschränken wir uns auf *bent-core* Mesogene mit einer bzw. zwei Amidgruppen neben Esterverknüpfungsgruppen, kann man zwischen den in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellten Strukturen unterscheiden.

Verbindungen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe werden nachfolgend als Monoamide bezeichnet, wobei die römische Ziffer die Stellung der Amidgruppe in der allgemeinen Formel angibt. Die Verbindungen lassen sich danach unterteilen, ob sich die Amidgruppe in einem Schenkel des Moleküls zwischen dem zentralen und mittleren Ring befindet (Abb. 33-I) oder ob sie den äußeren Ring mit dem mittleren Ring verknüpft (Abb. 33-II). In beiden Positionen kann der Einbau in zwei verschiedenen Richtungen erfolgen. Alle vier Möglichkeiten wurden synthetisiert und untersucht.

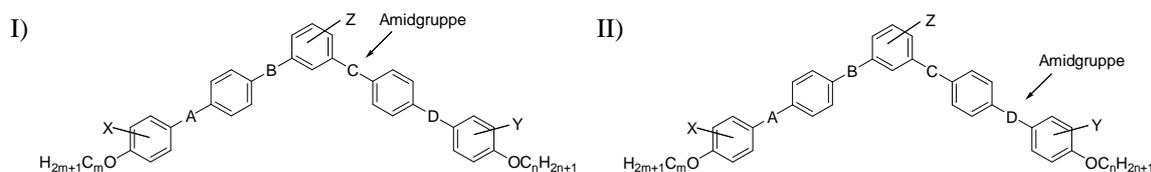


Abbildung 33: Allgemeine Strukturen der *bent-core* Mesogene mit einer Amidgruppe (Monoamide)^{1,2}.

I) C = Amidgruppe mit den Möglichkeiten a) C = CONH und b) C = NHCO

II) D = Amidgruppe mit den Möglichkeiten a) D = CONH und b) D = NHCO

Für den Austausch zweier Esterverknüpfungsgruppen durch Amidgruppen resultiert eine weitaus größere Anzahl von Diamiden verschiedener Strukturen, dargestellt in Abbildung 34. Da die Verbindungen mit zwei Amidgruppen Schmelztemperaturen um ~ 200 °C aufweisen, wodurch die Durchführung physikalischer Messungen erschwert ist, wurde auf eine systematische Synthese aller Möglichkeiten verzichtet. Nur ausgewählte Vertreter dieser Substanzklasse (rot gekennzeichnet in der Legende von Abb. 34) wurden hergestellt.

Im Folgenden wird die Synthese der Verbindungen in der Reihenfolge der genannten allgemeinen Strukturen I-VI vorgestellt. Die einzelnen Amid-Verbindungen werden durch laufende Nummern gekennzeichnet, z.B. mit A-1.1_{m/n}³.

¹ Im Folgenden kennzeichnet X in den *bent-core* Mesogenen jeweils den lateralen Substituenten des „linken“ äußeren Ringes, während Y den lateralen Substituenten des „rechten“ äußeren Ringes darstellt. So kann aus einem Substituenten, der in einem Ausgangsstoff mit X gekennzeichnet ist im Endprodukt ein mit Y gekennzeichneter Substituent werden.

² Nachfolgend werden die Strukturformeln entsprechend denen in Abbildung 2 und 3 dargestellten verwendet. Die spiegelsymmetrische Darstellung wird nicht verwendet.

³ In den jeweils dargestellten Strukturformeln gibt die Indexzahl m die Anzahl der C-Atome der „linken“ Alkyloxykette und n die Anzahl der C-Atome der „rechten“ Alkyloxykette an.

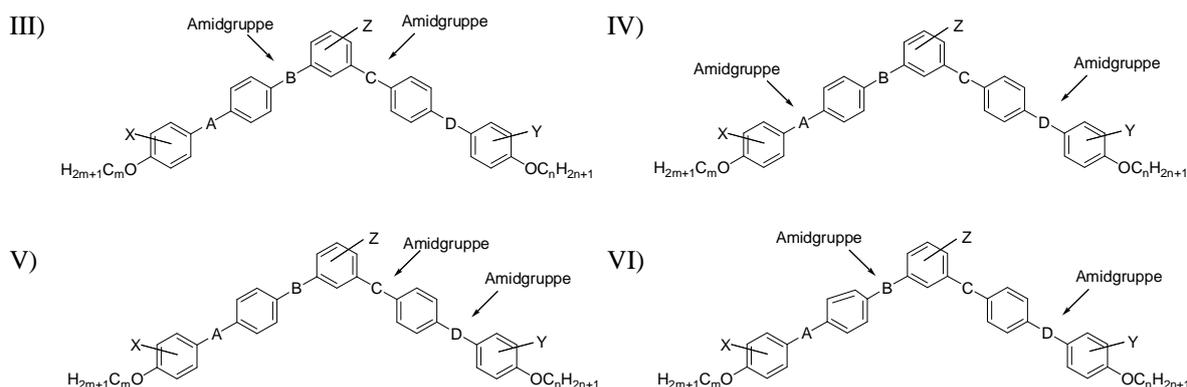


Abbildung 34: Mögliche Strukturen von *bent-core* Mesogenen mit zwei Amidgruppen (Diamide).

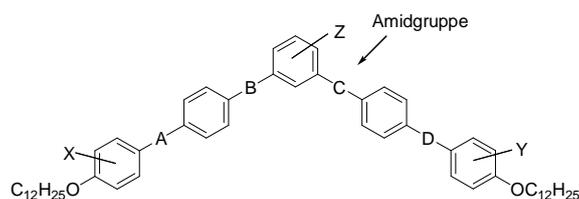
III) B,C = Amidgruppe mit a) B = CONH, C = CONH; **b) B = CONH, C = NHCO**; c) B = NHCO, C = CONH; d) B = NHCO, C = NHCO
 IV) A,D = Amidgruppe mit a) A = CONH, D = CONH; **b) A = CONH, D = NHCO**; c) A = NHCO, D = CONH; d) A = NHCO, D = NHCO
 V) C,D = Amidgruppe mit a) C = CONH, D = CONH; b) C = CONH, D = NHCO; **c) C = NHCO, D = CONH**; **d) C = NHCO, D = NHCO**
 VI) B,D = Amidgruppe mit a) B = CONH, D = CONH; b) B = CONH, D = NHCO; c) B = NHCO, D = CONH; d) B = NHCO, C = NHCO

3.1 Synthese der *bent-core* Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe

3.1.1 Lateral unsubstituierte Monoamide der Struktur *I-a* und *I-b* – allgemeine

Bemerkungen zum Reaktionsweg und zur Synthese der Zwischenprodukte

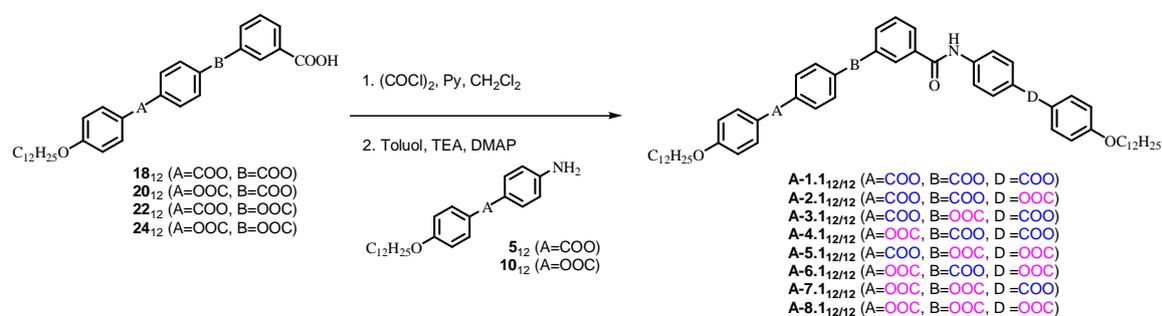
Um die Rolle der Verknüpfungsgruppen in amidverbrückten *bent-core* Mesogenen zu untersuchen, wurden von den Monoamiden der Struktur *I-a* und *I-b* jeweils eine Serie von acht möglichen isomeren Verbindungen synthetisiert, in denen neben einer feststehenden Amid-Verknüpfungsgruppe in Position C Estergruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe dienen. Die terminalen Ketten der Verbindungen besitzen alle die gleiche Länge (Dodecyloxy-), wobei sich die Struktur der Isomere durch die Richtung wenigstens einer Estergruppe unterscheidet (Abb. 35). Das Mesophasenverhalten der Verbindungen wird in Kapitel 3.3 diskutiert.



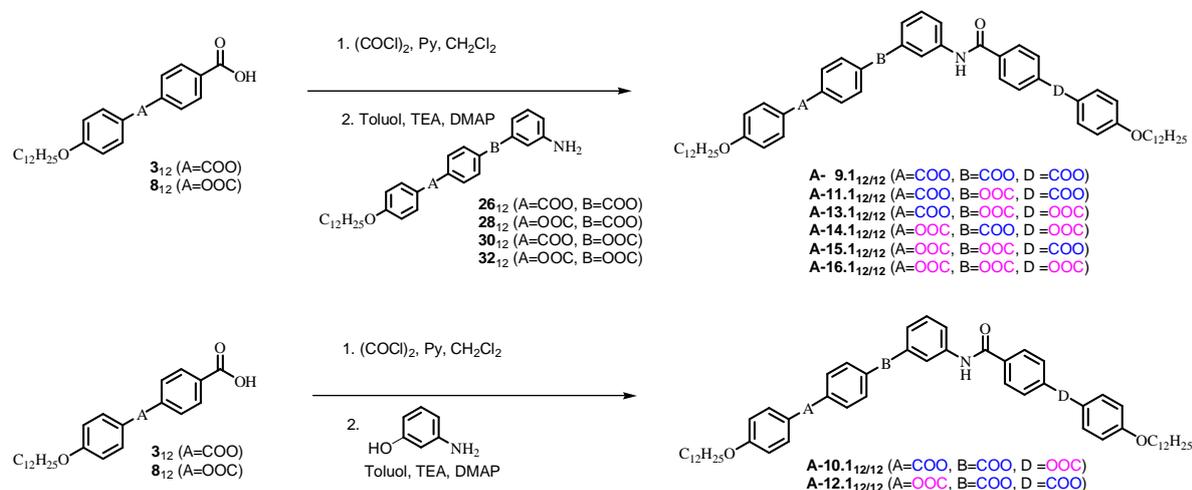
A	B	C	D
COO	COO	Amid	COO
COO	COO	Amid	OOC
COO	OOC	Amid	COO
OOC	COO	Amid	COO
COO	OOC	Amid	OOC
OOC	COO	Amid	OOC
OOC	OOC	Amid	COO
OOC	OOC	Amid	OOC

Abbildung 35: Mögliche Konstellation der Estergruppen bei feststehender Amidgruppe. Je nach Richtung der Amidgruppe wird in Monoamide *I-a* (CONH) und *I-b* (NHCO) unterteilt.

Für die Synthese der isomeren Verbindungen gibt es prinzipiell mehrere Synthesewege über standardmäßige Acylierungsreaktionen. Wir entschieden uns in den meisten Fällen dafür, den letzten Schritt der Bildung der Amidgruppe zu widmen, da Veresterungen amidgruppenbeinhaltender Fragmente aufgrund schlechter Löslichkeiten häufig unvollständig und mit Nebenreaktionen abliefen. Wir verwendeten für die Acylierung der substituierten Aniline vorzugsweise Carbonsäurechloride, die mittels Oxalylchlorid aus den entsprechenden Benzoesäuren hergestellt wurden. Die Umsetzung erfolgte in Toluol mit Triethylamin und einer katalytischen Menge 4-Dimethylamino-pyridin. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde nach 2-3 h bei 0 °C auf Raumtemperatur gebracht und nach weiteren 15 h für 6 h bei 65 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und der Aufarbeitung erfolgte die Reinigung der Verbindungen durch mehrmaliges Umkristallisieren aus DMF-Ethanol-Mischungen. Eine säulenchromatische Reinigung der Verbindungen war aufgrund der schlechten Löslichkeit erschwert.



Schema 1: Synthese der isomeren Amidverbindungen **A-1** bis **A-8**.

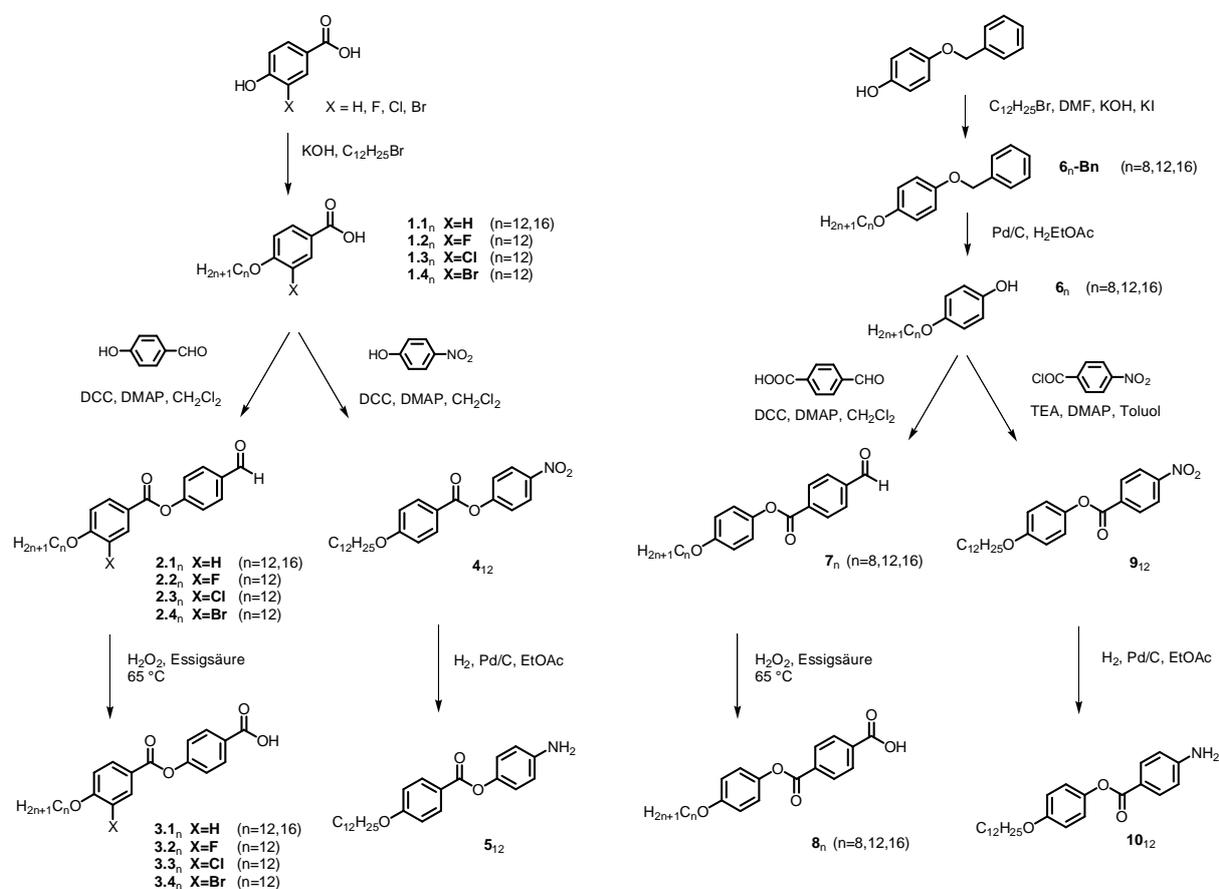


Schema 2: Synthese der isomeren Amidverbindungen **A-9** bis **A-16**.

Diese Methode der Bildung der Amidgruppe erwies sich nach eingehenden Versuchen als die beste in Bezug auf Ausbeuten und Reinheit im Vergleich zu anderen Verfahren, die in der Literatur angegeben werden, wie z.B. DCC-Acylierungen von Anilinen mit den entsprechenden Carbonsäuren [140,141], bzw. deren aktivierter Ester, hergestellt durch Umsetzung mit N-Hydroxy-succinimid [140,142] 1-Hydroxy-1-H-benzotriazol (HOBT) [140,143] oder Pentafluorophenol [140,144]. Die Verwendung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff zur Bildung von Amidbindungen [145] wurde wegen der Giftigkeit des Lösungsmittels nicht gewählt. Für die Herstellung der Zwischenverbindungen erfolgte die

Verknüpfung phenolischer Fragmente mit den entsprechenden Carbonsäuren nach der Methode von Steglich mit DCC in Dichlormethan und einer katalytischen Menge DMAP zur Aktivierung der Carbonsäurefunktion [146].

Für die konvergente Synthese der Monoamide *I-a* (Verbindungen **A-1** bis **A-8**) bestand der letzte Syntheseschritt in der Kombination einer Dreikern-Benzoesäure⁴ (Verb. **18**₁₂, **20**₁₂, **22**₁₂, **24**₁₂)⁵ mit einem Zweikern-Anilin (Verb. **5**₁₂ und **10**₁₂). Die isomeren Monoamide *I-b* (Verb. **A-9** bis **A-16**) resultierten hingegen aus der Acylierung eines Dreikern-Anilins (Verb. **26**₁₂, **28**₁₂, **30**₁₂, **32**₁₂) mit einer Zweikern-Benzoesäure (Verb. **3**₁₂ und **8**₁₂), bzw. für die Verbindungen **A-10** und **A-12** aus der Acylierung von 3-Amino-phenol mit Zweikern-Benzoesäuren. Diese Reaktionswege sind in den Schemata 1 und 2 zusammenfassend dargestellt. Die Herstellung der benötigten Zwischenprodukte wird nachfolgend beschrieben.



Schema 3: Synthese der Zweikern-Benzoesäuren **3**₁₂ und **8**₁₂ sowie der Zweikern-Aniline **5**₁₂ und **10**₁₂.

Die Synthese der **Zweikern-Benzoesäuren** **3**₁₂ und **8**₁₂ erfolgte, wie im Schema 3 gezeigt, über die Oxidation der entsprechenden Benzaldehyde **2**₁₂ und **7**₁₂. Dieser Weg erwies sich im Vergleich zur hydrogenolytischen Abspaltung der Benzylschutzgruppe entsprechender Zweikern-Benzoesäurebenzylester als günstiger. Eine DMAP-katalysierte DCC-Veresterung der substituierten 4-n-Dodecyloxy-benzoesäuren **1**₁₂ mit 4-Hydroxy-benzaldehyd bzw. von Terephthalaldehydsäure mit 4-n-Dodecyloxy-phenol **6**₁₂ führte zu den 3-Subst.-4-n-

⁴ Unter derart benannten Verbindungen sollen im Folgenden Verbindungen verstanden werden, die 3,4...etc. aromatische Ringe enthalten

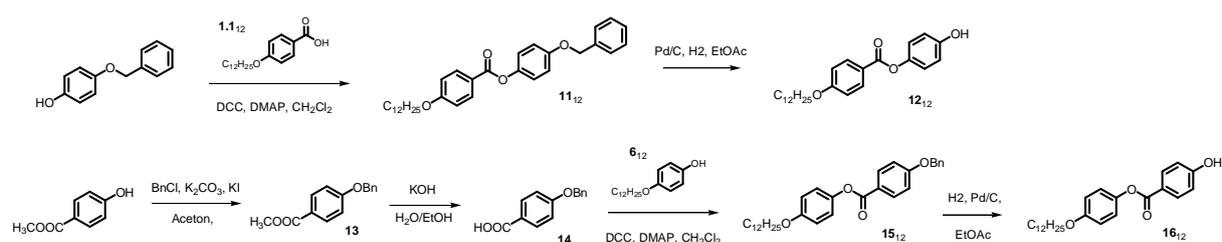
⁵ Die Indexzahl bei den Zwischenprodukten kennzeichnet die Länge der terminalen Alkyloxykette $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylestern **2**₁₂ bzw. zu dem 4-Formyl-benzoesäure-4-n-dodecyloxy-phenylester **7**₁₂. Deren Oxidation mit Peressigsäure, in situ hergestellt aus H₂O₂ und Essigsäure bei 65 °C [147], lieferte die 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3**₁₂ und die 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8**₁₂.

Anhand der Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe ist bekannt, dass die Oxidation von Benzaldehyden analog Verb. **2**₁₂ mit längeren terminalen Ketten als C₁₆ bzw. analog Verb. **7**₁₂ mit längeren terminalen Ketten als C₁₂ vorzugsweise mit Chrom(VI)-oxid in Essigsäure [148] bzw. mit dem Jones-Reagenz (Chrom-VI-oxid + Schwefelsäure) in wässrigem Milieu [149] erfolgen sollte, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Ebenso eignet sich Natriumchlorit als Oxidationsmittel. Bei dieser auch von ACHTEN et al. beschriebenen Methode [150] werden im Molekül befindliche olefinische Doppelbindungen nicht angegriffen.

Eine Williamson-Veretherung [151] der kommerziell erhältlichen 3-substituierten 4-Hydroxybenzoesäuren mit Dodecylbromid führt zu den 3-substituierten 4-n-Dodecyloxy-benzoesäuren **1.1**₁₂-**1.4**₁₂, während das 4-n-Dodecyloxy-phenol **6**₁₂ ausgehend von 4-Benzyloxy-phenol durch Veretherung mit Dodecylbromid in DMF und KOH als Base mit anschließender palladium-katalysierter Abspaltung der Benzyletherschutzgruppe mittels Wasserstoff zugänglich war (Schema 3). Für die Herstellung der **Zweikern-Aniline** **5**₁₂ und **10**₁₂ wurde 4-Nitro-phenol mit 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1**₁₂ bzw. 4-n-Dodecyloxy-phenol **6**₁₂ mit dem 4-Nitro-benzoesäurechlorid zu den Nitro-Verbindungen **4**₁₂ und **9**₁₂ verestert, die anschließend in Ethylacetat mit Wasserstoff palladium-katalysiert zu den Amino-Verbindungen **5**₁₂ und **10**₁₂ reduziert wurden (Schema 3).

Die Herstellung der benötigten Dreikern-Zwischenprodukte (Schema 5 und 6) erfolgte in einer linearen Synthese, indem an entsprechende Zweikern-Verbindungen mittels Carboxylgruppe ein weiterer Ring angefügt wurde. Je nach Richtung dieser Carboxylgruppe verwendet man für die weitere Umsetzung die bereits beschriebenen Zweikern-Benzoesäuren **3**₁₂ und **8**₁₂ bzw. die Zweikern-Phenole **12**₁₂ und **16**₁₂, deren Herstellung in Schema 4 skizziert ist.

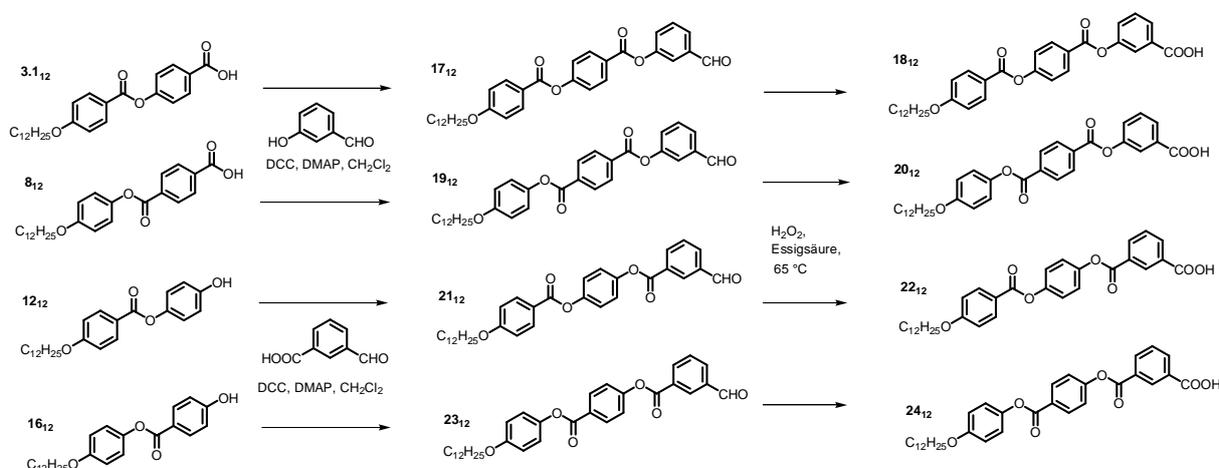


Schema 4: Synthese der Zweikern-Phenole **12**₁₂ und **16**₁₂.

Die Darstellung der **3-substituierten Dreikern-Benzoesäuren** **18**₁₂, **20**₁₂, **22**₁₂ und **24**₁₂ erfolgte in zwei Schritten ausgehend von den Zweikern-Carbonsäuren **3.1**₁₂ und **8**₁₂ bzw. den Zweikern-Phenolen **12**₁₂ und **16**₁₂. Diese wurden mit 3-Hydroxy-benzaldehyd bzw. 3-Formylbenzoesäure zu den 3-substituierten Dreikern-Aldehyden **17**₁₂, **19**₁₂, **21**₁₂ und **23**₁₂ umgesetzt und anschließend mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure bei 65 °C oxidiert (Schema 5).

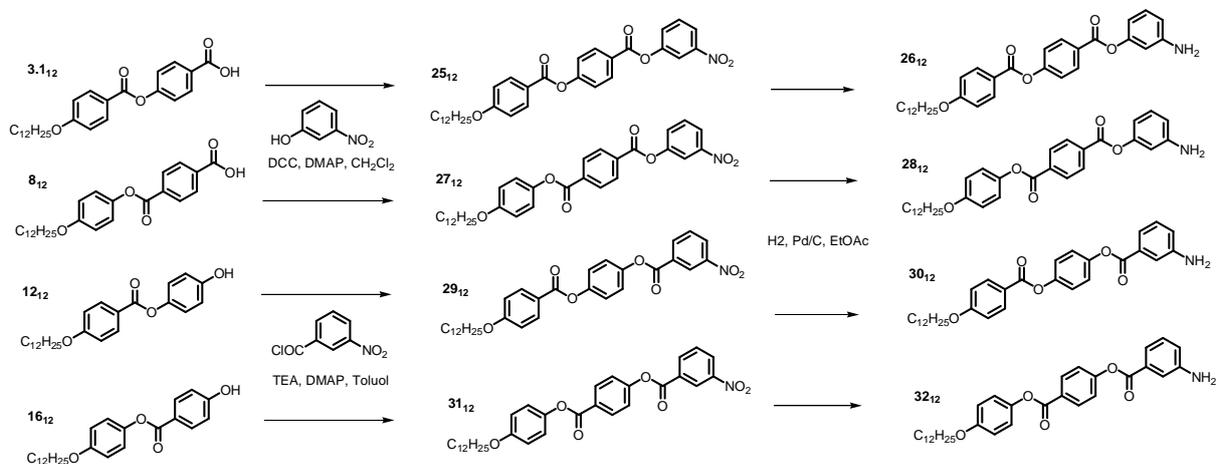
PRASAD et al. [152] berichtete u.a. über die Synthese von 3-[4-(4-n-Alkyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäuren, Verb. **18**₁₂, durch Oxidation von 3-[4-(4-n-Alkyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]benzaldehyd mittels Jones-Reagenz. WEISSFLOG et al. [69]

beschrieben die Synthese dieser Säure über eine Reaktion von Benzyl-3-hydroxy-benzoat mit 4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure und anschließender hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe [153].



Scheme 5: Synthese der 3-substituierten Dreikern-Benzoesäuren **18**₁₂, **20**₁₂, **22**₁₂ und **24**₁₂.

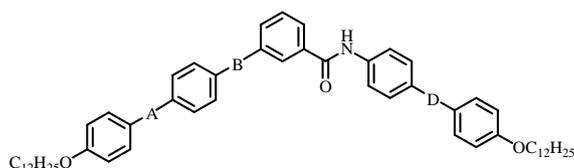
Die Synthese der **3-substituierten Dreikern-Aniline** **26**₁₂, **28**₁₂, **30**₁₂ und **32**₁₂ erfolgte über eine Veresterung der Zweikern-Carbonsäuren **3.1**₁₂ und **8**₁₂ mit 3-Nitro-phenol bzw. des 3-Nitro-benzoesäurechlorids mit den Zweikern-Phenolen **5**₁₂ und **12**₁₂ und anschließender palladiumkatalysierter Hydrierung der nitro-substituierten Dreikern-Verbindungen **25**₁₂, **27**₁₂, **29**₁₂ und **31**₁₂ (Schema 6).



Scheme 6: Darstellung der 3-substituierten Dreikern-Aniline **26**₁₂, **28**₁₂, **30**₁₂ und **32**₁₂.

3.1.1.1 Isomere dodecyloxy-substituierte Monoamide der Struktur *I-a* (Verb. **A-1** – **A-8**)

Für die konvergente Synthese der Strukturen *I-a* (Verbindungen **A-1**_{12/12} bis **A-8**_{12/12}) wurden das Säurechlorid der entsprechenden Dreikern-Benzoesäuren (Verb. **18**₁₂, **20**₁₂, **22**₁₂, **24**₁₂) in einer Acylierungsreaktion mit einem Zweikern-Anilin **5**₁₂ bzw. **10**₁₂ umgesetzt. In Abbildung 36 ist zusammengefasst, welche Zwischenprodukte miteinander umgesetzt wurden, um zu den Endprodukten **A-1** bis **A-8** zu gelangen.

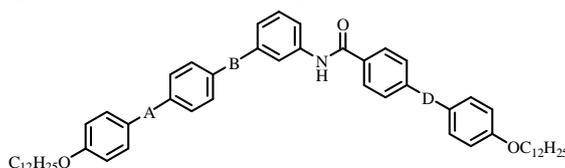


A-1.1_{12/12} (A=COO, B=COO, D'=COO) aus der Carbonsäure **18₁₂** und dem Anilin **10₁₂**
A-2.1_{12/12} (A=COO, B=COO, D'=OOC) aus der Carbonsäure **18₁₂** und dem Anilin **5₁₂**
A-3.1_{12/12} (A=COO, B=OOC, D'=COO) aus der Carbonsäure **22₁₂** und dem Anilin **10₁₂**
A-4.1_{12/12} (A=OOC, B=COO, D'=COO) aus der Carbonsäure **20₁₂** und dem Anilin **10₁₂**
A-5.1_{12/12} (A=COO, B=OOC, D'=OOC) aus der Carbonsäure **22₁₂** und dem Anilin **5₁₂**
A-6.1_{12/12} (A=OOC, B=COO, D'=OOC) aus der Carbonsäure **20₁₂** und dem Anilin **5₁₂**
A-7.1_{12/12} (A=OOC, B=OOC, D'=COO) aus der Carbonsäure **24₁₂** und dem Anilin **10₁₂**
A-8.1_{12/12} (A=OOC, B=OOC, D'=OOC) aus der Carbonsäure **24₁₂** und dem Anilin **5₁₂**

Abbildung 36: Kombination der Dreikern-Carbonsäuren **18₁₂**, **20₁₂**, **22₁₂** und **24₁₂** mit den Zweikern-Anilinen **5₁₂** und **10₁₂** zu den Monoamiden **A-1.1_{12/12}** bis **A-8.1_{12/12}**.

3.1.1.2 Isomere dodecyloxy-substituierte Monoamide der Struktur *I-b* (Verb. A-9 – A-16)

Die isomeren Monoamide *I-b* (Verbindungen **A-9.1_{12/12}** bis **A-16.1_{12/12}**) resultierten hingegen aus der Acylierung eines Dreikern-Anilins (Verb. **26₁₂**, **28₁₂**, **30₁₂**, **32₁₂**) bzw. 3-Aminophenol mit dem Säurechlorid einer Zweikern-Benzoessäure **3₁₂** bzw. **8₁₂**. Abbildung 37 verdeutlicht die Kombination der entsprechenden Zwischenprodukte zu den Endprodukten **A-9** bis **A-16**.



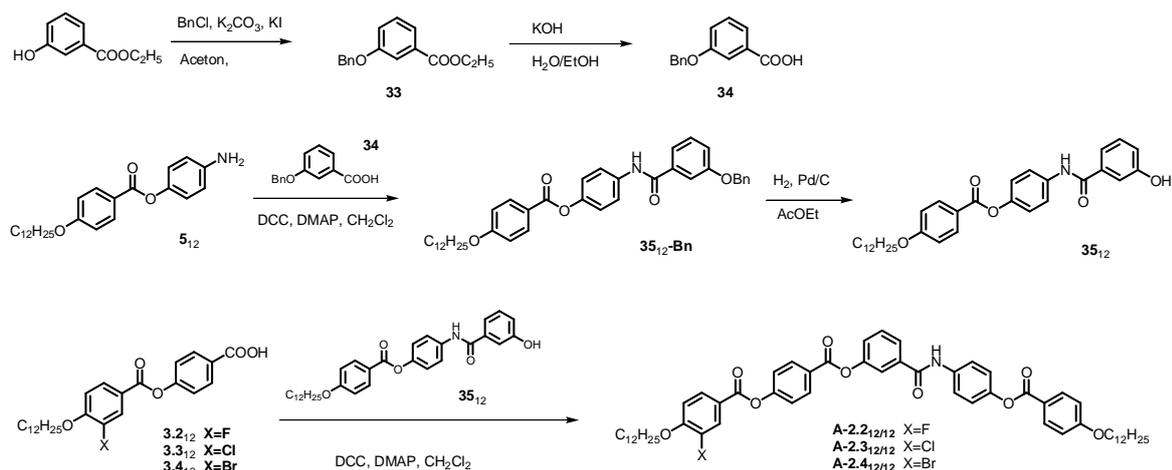
A- 9.1_{12/12} (A=COO, B=COO, D'=COO) aus der Carbonsäure **8₁₂** und dem Anilin **26₁₂**
A-10.1_{12/12} (A=COO, B=COO, D'=OOC) aus der Carbonsäure **3₁₂** und 3-Aminophenol
A-11.1_{12/12} (A=COO, B=OOC, D'=COO) aus der Carbonsäure **8₁₂** und dem Anilin **30₁₂**
A-12.1_{12/12} (A=OOC, B=COO, D'=COO) aus der Carbonsäure **8₁₂** und 3-Aminophenol
A-13.1_{12/12} (A=COO, B=OOC, D'=OOC) aus der Carbonsäure **3₁₂** und dem Anilin **30₁₂**
A-14.1_{12/12} (A=OOC, B=COO, D'=OOC) aus der Carbonsäure **3₁₂** und dem Anilin **28₁₂**
A-15.1_{12/12} (A=OOC, B=OOC, D'=COO) aus der Carbonsäure **8₁₂** und dem Anilin **32₁₂**
A-16.1_{12/12} (A=OOC, B=OOC, D'=OOC) aus der Carbonsäure **3₁₂** und dem Anilin **32₁₂**

Abbildung 37: Kombination der Zweikern-Carbonsäuren **3₁₂** und **8₁₂** mit den Dreikern-Anilinen **26₁₂**, **28₁₂**, **30₁₂** und **32₁₂** zu den Monoamiden **A-9.1_{12/12}** bis **A-16.1_{12/12}**.

3.1.2 Lateral substituierte Monoamide der Struktur *I-a* (Verb. A-2.2 – A-2.7)

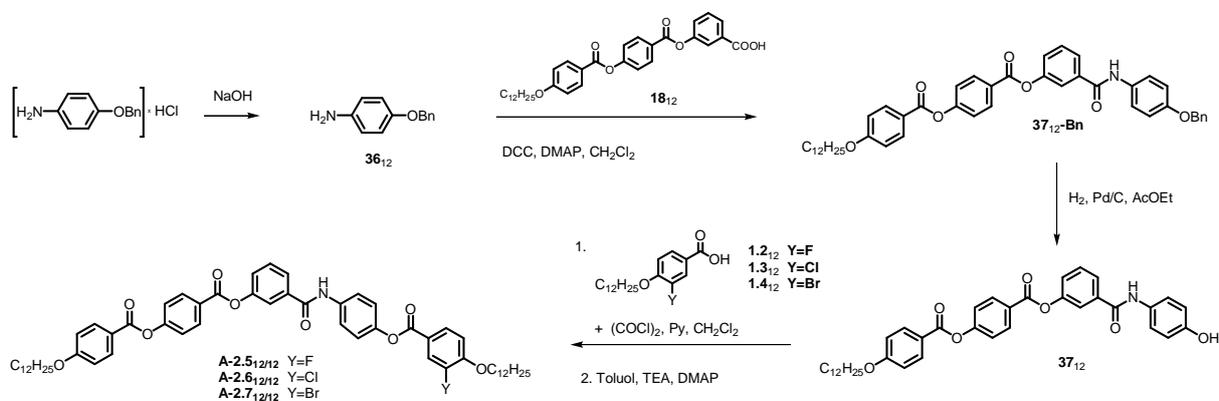
Die Verbindung **A-2.1_{12/12}** aus der Serie der isomeren Monoamide *I-a* dient als Basismolekül zur Einführung lateraler Halogen-Substituenten in die Positionen X und Y (siehe Abb. 33). Um die Zahl der Zwischenverbindungen so gering wie möglich zu halten, aber auch aus Kostengründen, wurde der halogen-substituierte Molekülteil in der letzten Stufe in das Molekül eingeführt. Daraus ergaben sich veränderte Synthesewege sowohl für die in X-Position als auch für die in Y-Position halogen-substituierten Verbindungen.

Die Synthese der Verbindungen **A-2.2₁₂** bis **A-2.4₁₂** mit einem lateralen Halogenatom in Position X erfolgte über eine Veresterung der 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoessäuren **3.2₁₂** bis **3.4₁₂** mit 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **35₁₂** und ist in Schema 7 dargestellt. Das Phenol **35₁₂** wurde dabei durch eine Veresterung des 4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats **5₁₂** mit 3-Benzoyloxy-benzoessäure **34₁₂** und anschließender hydrolytischer Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe hergestellt.



Schema 7: Synthese der in Position X halogen-substituierten Monoamide **A-2.2**_{12/12} bis **A-2.4**_{12/12}.

Für die Synthese der lateral in Position Y halogen-substituierten Verbindungen **A-2.5**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12} (Schema 8) wurde die 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **18**₁₂ durch Umsetzung mit 4-Benzyloxy-anilin **36**₁₂ und anschließender hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe zu dem 3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)-phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat **37**₁₂ umgesetzt. Die Veresterung des Phenols **37**₁₂ mit den Säurechloriden der 3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoesäuren **1.2**₁₂ bis **1.4**₁₂ in Toluol mit Triethylamin als Base und 4-Dimethylamino-pyridin als Katalysator lieferte die Verbindungen **A-2.5**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12}.



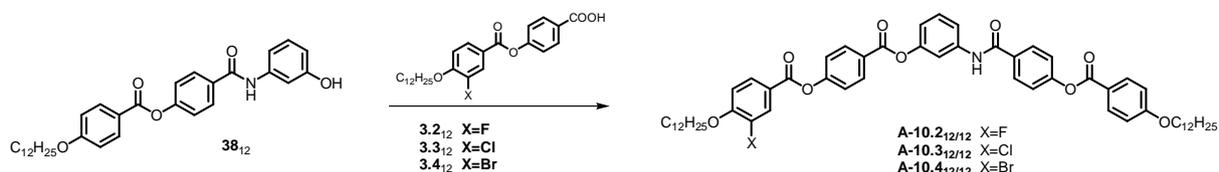
Schema 8: Synthese der in Position Y halogen-substituierten Monoamide **A-2.5**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12}.

3.1.3 Lateral substituierte Monoamide der Struktur *I-b*

Aus der in Abbildung 37 zusammengestellten Serie von isomeren Monoamiden der allgemeinen Struktur *I-b* wurden drei Vertreter ausgewählt, um den Einfluss von lateralen Halogenatomen, die sich in den Positionen X oder/und Y befinden, zu untersuchen. Die Monoamide **A-10**, **A-12** und **A-14** leiten sich alle von 3-Amino-phenol als zentralem Fragment ab und unterscheiden sich nur in der Richtung einzelner Carboxyl-Verknüpfungsgruppen. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Länge der terminalen Alkyloxy-Ketten variiert. In einigen Fällen wurde der zentrale Ring zusätzlich mit einer lateralen Methylgruppe versehen, um deren Einfluss auf das Mesophasenverhalten untersuchen zu können.

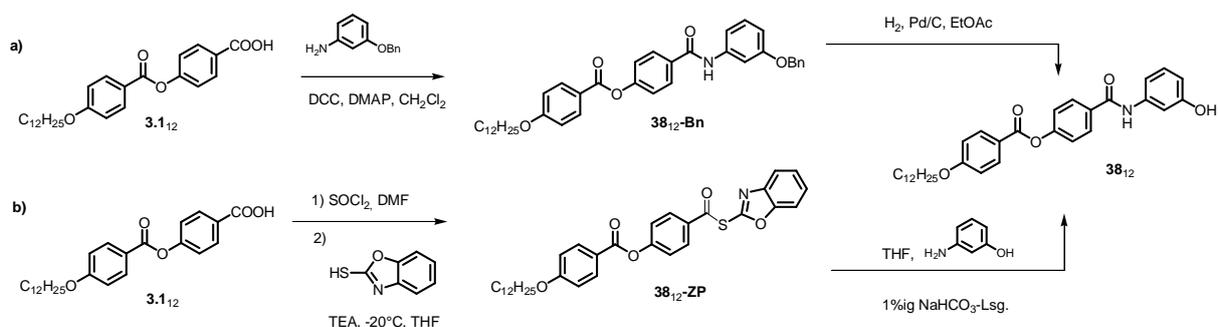
3.1.3.1 Lateral substituierte Monoamide A-10.1 bis A-10.10

Die Synthese der in Position X substituierten Verbindungen **A-10.2**_{12/12} bis **A-10.4**_{12/12} erfolgte durch die Veresterung des 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats **38**₁₂ mit den 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.2**₁₂ – **3.4**₁₂ (X: F,Cl,Br) in einer DCC-Veresterung nach Steglich (Schema 9).



Schema 9: Synthese der in Position X halogen-substituierten Monoamide **A-10.2**_{12/12} bis **A-10.4**_{12/12}.

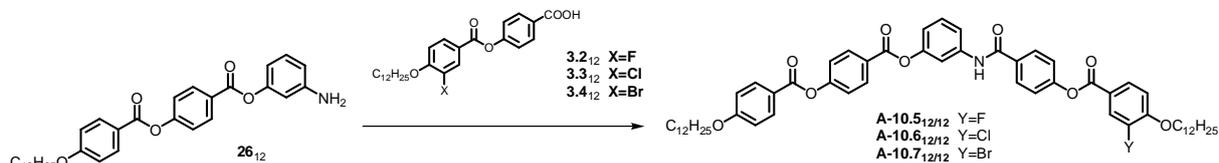
Die Herstellung des Phenols **38**₁₂ erfolgt formal über eine N-Acylierung von 3-Aminophenol mit der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**₁₂. Dies konnte zum einen über eine DMAP-katalysierte DCC-Veresterung der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**₁₂ mit 3-Benzyloxy-anilin und palladiumkatalysierter Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe mit Wasserstoff nach erfolgter N-Acylierung (Schema 10a) erreicht werden. Andererseits gelingt die Synthese auch durch die Anwendung einer Methode, bei der nur am Stickstoff acyliert wird [154] (Schema 10b). Hierbei wird die Benzoesäure **3.1**₁₂ in ihr Säurechlorid überführt und bei -20 °C mit 2-Mercapto-benzoxazol und Triethylamin umgesetzt. Die nachfolgende Umsetzung des entstandenen Thioesters **38**₁₂-ZP mit der Aminogruppe des 3-Aminophenols lieferte das 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38**₁₂. Bei Zugabe von Triethylamin würde gleichzeitig auch die Hydroxygruppe verestert werden.



Schema 10: Synthese des 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats **38**₁₂.

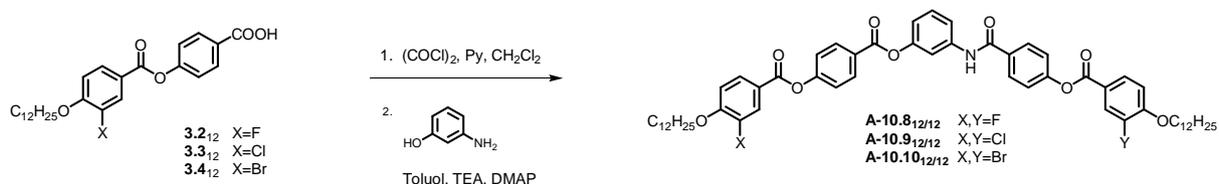
Der Vorteil letzterer Methode für eine N-Acylierung einer Verbindung mit sowohl einer Hydroxy- wie auch Aminogruppe ist die Vermeidung eines zusätzlichen Syntheseschrittes. In unserem Beispiel allerdings ist das benzylgeschützte 3-Aminophenol kommerziell erhältlich. Beide Methoden bestehen im vorliegenden Beispiel aus mehreren Zwischenstufen. Die Reinheit wie auch die Ausbeute des gewonnenen Phenols **38**₁₂ ist in Fall a) besser. Obwohl die Kosten des 3-Benzyloxy-anilins die des 2-Mercaptobenzoxazols übersteigen, ist in dieser Synthesesequenz somit die Schutzgruppenvariante a) vorteilhafter als der Weg über den Thioester b), da die Separation des öligen Thioesters erschwert ist.

Für die Herstellung der in Position Y substituierten Verbindungen **A-10.5**_{12/12} bis **A-10.7**_{12/12} wurde das 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ mit den substituierten 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.2**₁₂ – **3.4**₁₂ (X: F,Cl,Br) analog Schema 11 in einer Veresterungsreaktion mit DCC umgesetzt.



Schema 11: Synthese der in Position Y halogen-substituierten Monoamide **A-10.5**_{12/12} bis **A-10.7**_{12/12}.

Die Acylierung von 3-Amino-phenol mit 2 Äqu. der Säurechloride der 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.2**₁₂ (X: F), **3.3**₁₂ (X: Cl) und **3.4**₁₂ (X: Br) lieferte die sowohl in X- als auch Y-Position halogen-substituierten Verbindungen **A-10.8**_{12/12} (X,Y: F), **A-10.9**_{12/12} (X,Y: Cl) und **A-10.10**_{12/12} (X,Y: Br) (Schema 12).

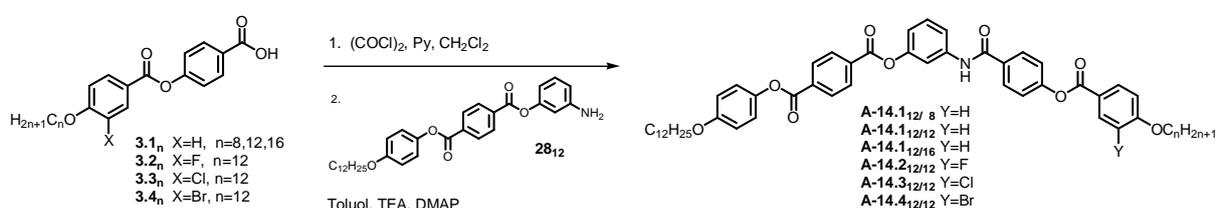


Schema 12: Synthese der beidseitig halogen-substituierten Monoamide **A-10.8**_{n/m} bis **A-10.10**_{n/m}.

Zu Vergleichszwecken wurden auf dem gleichen Syntheseweg lateral unsubstituierte Verbindungen (Z: H) hergestellt, jedoch mit veränderten Kettenlängen, um deren Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften zu untersuchen. Dies sind Homologe (**A-10.1**_{n/m}) der bereits in Abbildung 37 aufgeführten Dodecyloxy-Verbindung **A-10.1**_{12/12}.

3.1.3.2 Lateral substituierte Monoamide **A-14.1**_{12/12} bis **A-14.4**_{12/12}

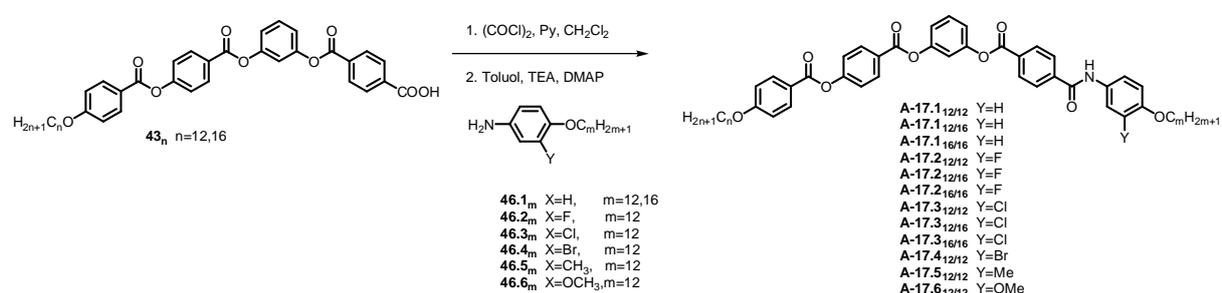
An der Verbindung **A-14.1**_{12/12} sollte die Kettenlänge nur einer terminalen Alkyloxykette verlängert werden. Dazu wurden die 4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.1**_n (n: 8,12,16) mit 3-Aminophenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28**₁₂ zu den Verbindungen **A-14.1**_{12/m} (m: 8,12,16) umgesetzt (Schema 13). Eine analoge Veresterung des 3-substituierten Anilins **28**₁₂ mit den Säurechloriden der 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.2**_{12/12} - **3.4**_{12/12} lieferte die in Position Y halogen-substituierten Verbindungen **A-14.2**_{12/12} bis **A-14.4**_{12/12} mit Y = F, Cl, Br.



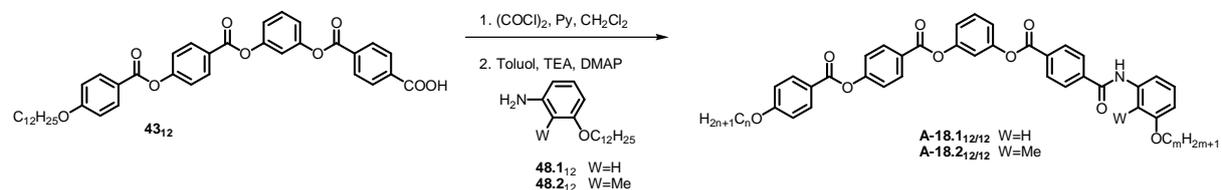
Schema 13: Synthese der Verbindungen **A-14.1**_{12/n} (Y: H, n: 8,12,16) und **A-14.2**_{12/12} - **A-14.4**_{12/12} (Y: F,Cl,Br).

3.1.4 Monoamide der Struktur II-a (Verb. A-17.1 bis A-17.6 und A-18.1 bis A-18.2)

In den Monoamiden der Strukturen II-a und II-b befindet sich eine Amidgruppe unterschiedlicher Richtung zwischen einem äußeren und einem mittleren Ring. Dies erfordert eine Änderung des Syntheseweges in der Weise, dass bei einem konvergenten Aufbau nunmehr ein Vierkern-Fragment mit einem funktionalisierten Benzolderivat, d.h. einer entsprechenden Benzoesäure bzw. einem Anilin umgesetzt werden muss. Nachfolgend werden die Herstellung der benötigten amino- bzw. carboxyl-substituierten Vierkern-Verbindungen und deren Umsetzung beschrieben, u.a. auch mit 3-alkyloxy-substituierten Benzoesäuren und Anilinen. Die Monoamide der Struktur II-a wurden aus den Vierkernsäuren **43**₁₂ und den substituierten 4-n-Alkyloxy-anilinen **46** bzw. den 3-n-Alkyloxyanilinen **48** hergestellt (Schema 14,15).



Schema 14: Synthese der Verbindungen A-17.1_{n/m} (Y: H) und A-17.2_{n/m} bis A-17.6_{12/12} (Y: F, Cl, Br, Me, OMe).

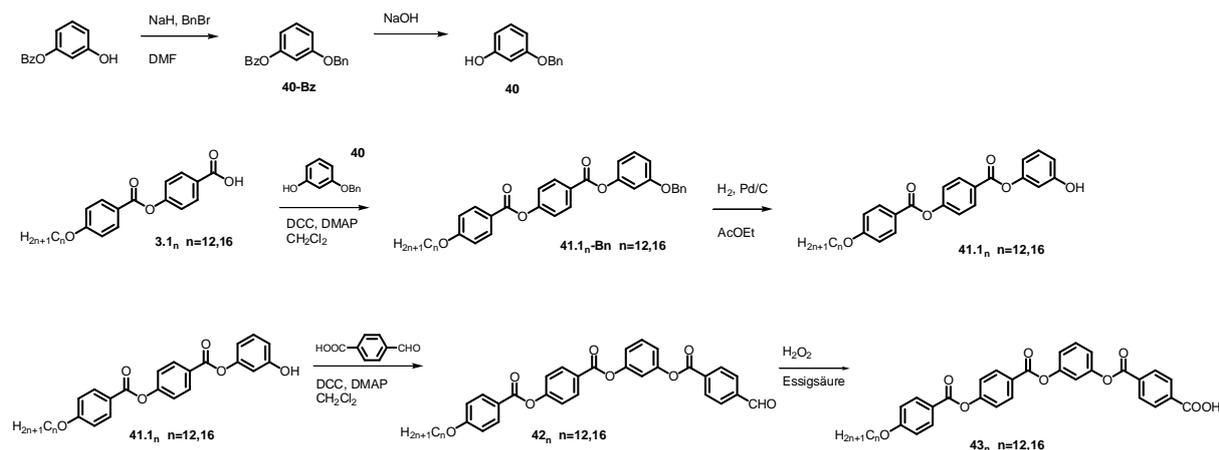


Schema 15: Synthese der Verbindungen A-18.1_{12/12} (Y: H) und A-18.2_{12/12} (Y: Me).

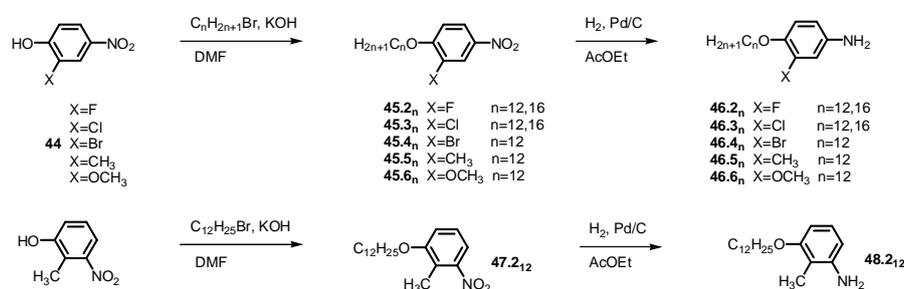
Die Synthese der benötigten Vierkern-Benzoesäuren **43**₁₂ und **43**₁₆ erfolgte ausgehend von mono-geschütztem Resorcin über die Dreikern-Phenole **41.1_n**, wie in Schema 16 gezeigt. Hierbei soll noch angemerkt werden, dass das Dreikern-Phenol **41.1₁₂** eine nematische sowie smektische A-Phase ausbildet {**41.1₁₂**: Cr 125 [34.1] (SmA 99 [1.2] N 122 [0.8])I}, worüber in der Literatur nicht berichtet wurde [155,156]. Das Dreikern-Phenol **41.1₁₆** bildet eine nematische Mesophase aus {**41.1₁₆**: Cr 127 [47.3] (N 116 [2.1]) I}.

ACHTEN et al. [156] beschrieben kürzlich die direkte Veresterung von Resorcin mit 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** und eine anschließende chromatographische Trennung des Monoesters **41.1₁₂** von dem ebenfalls entstandenen Diester.

Die in 3-Position substituierten 4-n-Alkyloxy-aniline **46.2** bis **46.6** sowie das 3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilin **48.1₁₂** wurden entsprechend Schema 17 synthetisiert. Das für die Synthese des 3-Brom-anilins **46.4₁₂** benötigte 2-Brom-4-nitro-phenol **44** wurde durch Zutropfen einer Brom-Essigsäure-Lösung zu 4-Nitro-phenol in Essigsäure bei -10 °C erhalten. Dabei ebenfalls entstandenes 2,3-Dibrom-4-nitro-phenol konnte quantitativ abgetrennt werden [157].



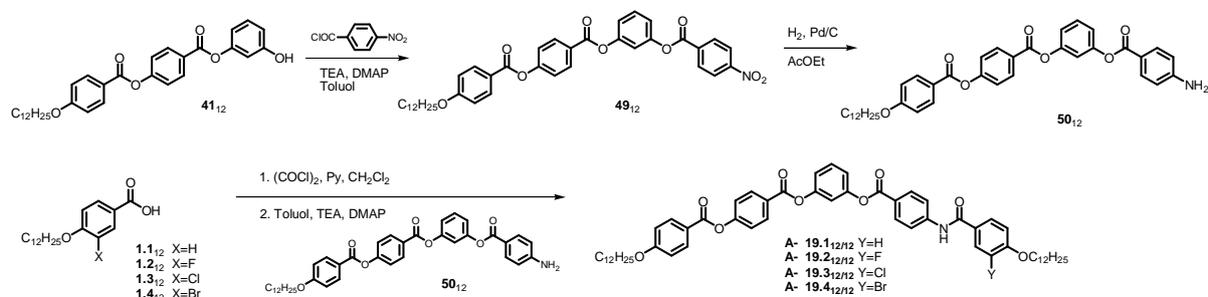
Schema 16: Synthese des Resorcin-monobenzylethers **40**, des Dreikern-Phenols **41.1_n** und der Vierkern-Carbonsäuren **43_n**.



Schema 17: Synthese der Aniline **46** und **48**.

3.1.5 Monoamide der Struktur *II-b* (Verb. A-19.1 bis A-19.4 und A-20.1)

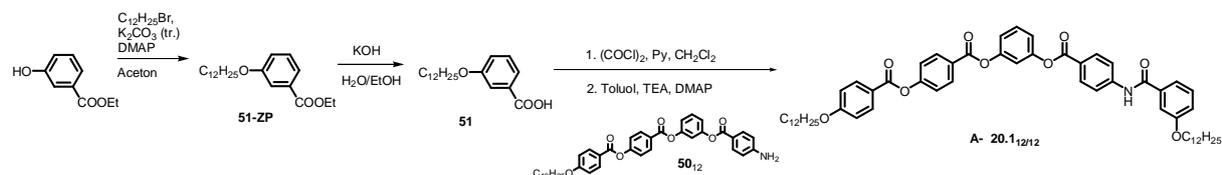
Formal gelangt man zu Verbindungen der Struktur *II-b* mit einer NHCO -Gruppe zwischen dem äußeren und mittleren Ring eines Molekülschenkels durch Umkehren der Amidgruppe in den isomeren Verbindungen der Struktur *II-a*. Die Synthese erfolgte ausgehend von dem 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-*n*-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1₁₂** (Schema 18). Die Verbindungen **A-19.1_{12/12}** bis **A-19.4_{12/12}** (Y : H, F, Cl, Br) sind isomer zu den Verbindungen **A-17.1_{12/12}** bis **A-17.4_{12/12}** (Y : H, F, Cl, Br), nur ist die Richtung der Amidgruppe verändert.



Schema 18: Synthese der Verbindungen **A-19.1_{12/12}** bis **A-19.4_{12/12}** (Y : H, F, Cl, Br).

Durch Acylierung des Vierkern-Anilins **50₁₂** mit dem Säurechlorid der 3-*n*-Dodecyloxy-benzoesäure **51₁₂** konnte die Verbindung **A-20.1_{12/12}**, die isomer zu der Verbindung **A-18.1_{12/12}** ist, erhalten werden (Schema 19). 3-*n*-Dodecyloxy-benzoesäure **51₁₂** war über eine

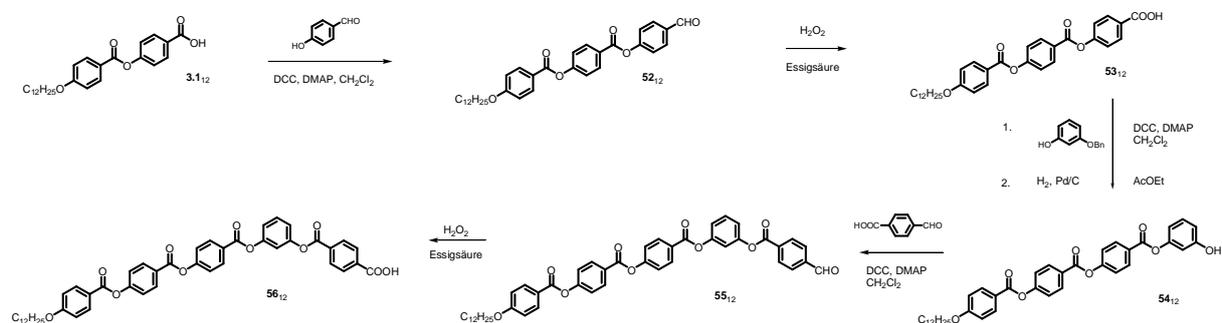
Williamson-Veretherung von Ethyl-3-hydroxy-benzoat mit Dodecylbromid und Kaliumcarbonat als Base in Aceton und anschließender alkalischer Verseifung zugänglich.



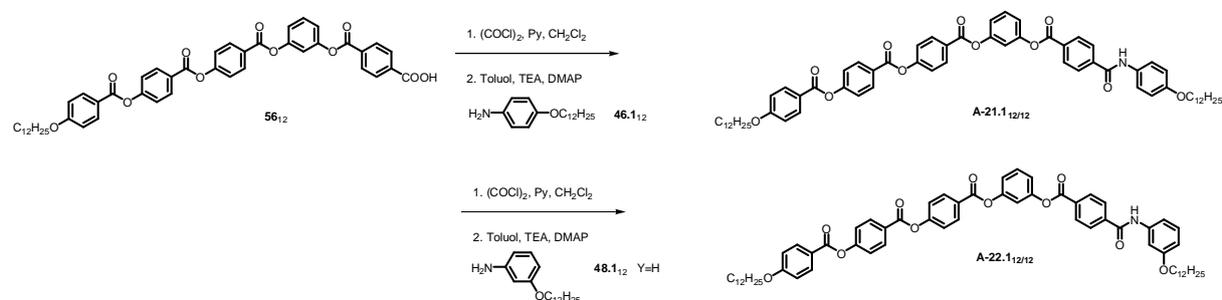
Schema 19: Synthese der 3-alkoxy-substituierten Verbindung **A-20.1_{12/12}**.

3.1.6 Sechskern-Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe (Verb. **A-21.1** und **A-22.1**)

Da die Fünfkern-Mesogene **A-18** und **A-20** mit einer Alkyloxy-Gruppe in 3-Position eines terminalen Phenylringes keine kristallin-flüssigen Eigenschaften aufwiesen, sollte das aromatische Molekülgerüst durch den Einbau einer weiteren Benzoyloxy-Einheit vergrößert werden. Die resultierenden *bent-core* Sechskern-Mesogene **A-21.1_{12/12}** und **A-22.1_{12/12}** besitzen nun drei Phenylringe in einem Molekülschenkel. Das Mesophasenverhalten kann mit dem der entsprechenden Fünfkern-Monoamide **A-17.1_{12/12}**, **A-18.1_{12/12}** verglichen werden. Ausgehend von der Zweikern-Carbonsäure **3.1₁₂** wurden in einem linearen Aufbau die weiteren Benzoyloxy-Fragmente entsprechend dem in Schema 20 gezeigten Weg angefügt.



Schema 20: Synthese der Fünfkern-Carbonsäure **56**.



Schema 21: Synthese der Verbindungen **A-21.1_{12/12}** und **A-22.1_{12/12}**.

Hier soll noch angemerkt werden, dass das Vierkern-Phenol **54₁₂** eine SmA-Phase sowie eine nematische Phase ausbildet {Cr 135 [21.1] SmA 195 [0.4] N 224 [0.8] I}. Die benzylgeschützte Verbindung **54₁₂-Bn** zeigt dazu zusätzlich eine antikline und eine synklone SmC-

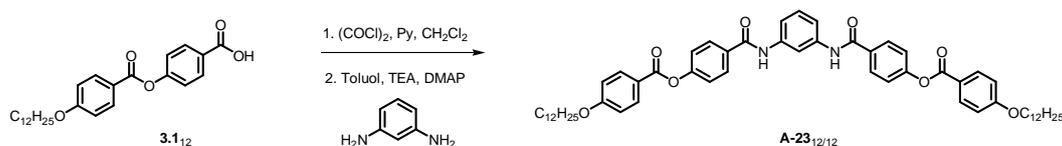
Phase {Cr 131 [93.63] (SmC_a 112 [0.06]) SmC_s 141 [0.26] SmA 161 [1.59] N 165 [1.31] I}. Nach der Überführung der Fünfkern-Carbonsäure **56**₁₂ in ihr Säurechlorid mittels Oxalylchlorid und anschließender Reaktion mit 4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1**₁₂, 3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1**₁₂ sowie 3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilin **48.2**₁₂ in Toluol/TEA/DMAP wurden die Sechskern-Verbindungen **A-21.1**_{12/12} und **A-22.1**_{12/12} hergestellt (Schema 21).

3.2 Synthese der *bent-core* Mesogene mit zwei Amid-Verknüpfungsgruppen

Befinden sich in *den* Fünfkern-Mesogenen zwei Amid- und zwei Carboxyl-Verknüpfungsgruppen, so gibt es die in Abb. 34 aufgeführten Kombinationsmöglichkeiten. Während unserer Arbeiten zeigte sich sehr schnell, dass in den meisten Fällen die Schmelzpunkte dieser Diamide sehr hoch liegen und die Untersuchungen an den neuen Verbindungen sehr erschweren oder gar unmöglich machen. Es wurden deshalb nur einige ausgewählte Strukturtypen bearbeitet: die symmetrisch aufgebauten Strukturen *III-b* mit Amidgruppen in den Positionen B und C, die Strukturen *IV-b* und *IV-c* mit den Amidgruppen zwischen den äußeren Phenylringen in den Positionen A und D sowie unsymmetrische Moleküle mit beiden Amidgruppen in einem Molekülschenkel (Strukturen *V-c* und *V-d*). Wahlweise wurden einzelne Phenylringe mit lateralen Substituenten versehen.

3.2.1 Symmetrisch aufgebautes Diamid der Struktur *III-b* (Verb. A-23)

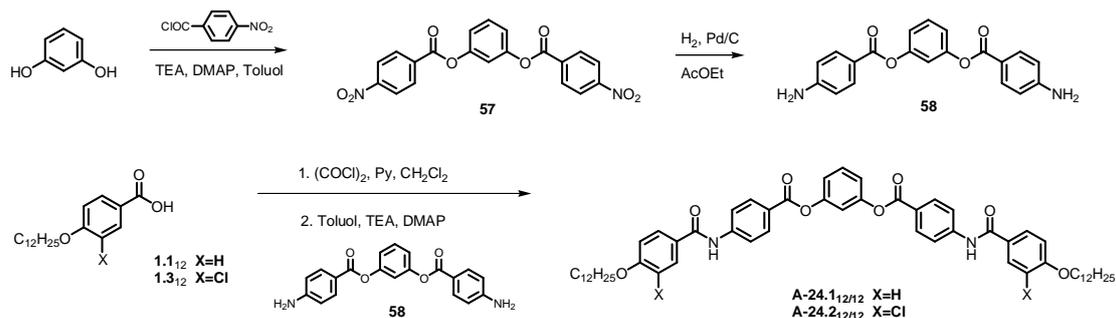
Die Verbindung **A-23**_{12/12} mit zwei Amidgruppen am zentralen Ring wurde durch Umsetzung des mittels Oxalylchlorid erhaltenen Säurechlorids der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoesäure **3.1**₁₂ mit 1,3-Phenylendiamin im Molverhältnis 2:1 in trockenem Toluol mit Triethylamin als Base und 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator synthetisiert (Schema 22).



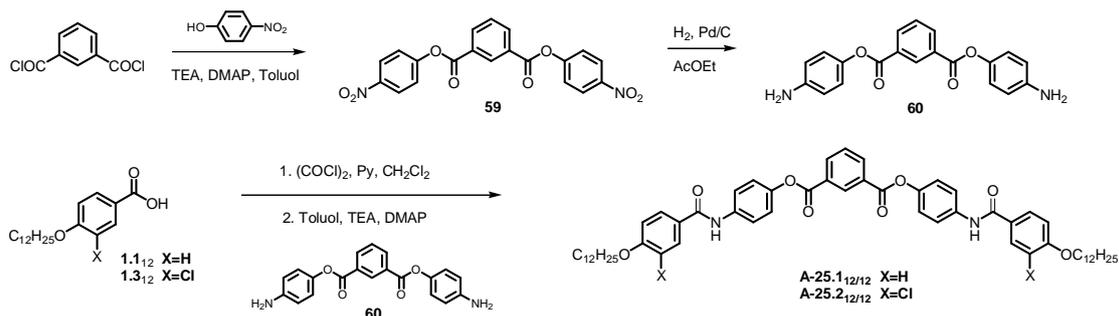
Schema 22: Synthese der Verbindung **A-23.1**_{12/12}.

3.2.2 Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur *IV-b* (Verb. A-24 bis A-25)

Als Beispiel für Verbindungen mit zwei Amidgruppen zur Verknüpfung der äußeren mit den mittleren Ringen der beiden Molekülschenkel wurden sowohl Derivate des Resorcins als auch der Isophthalsäure synthetisiert. Es wurde jeweils eine lateral unsubstituierte Verbindung sowie eine an den beiden äußeren Phenylringen mit einem Chloratom substituierte Verbindung hergestellt. Die Syntheseschritte sind den Schemata 23 und 24 zu entnehmen.



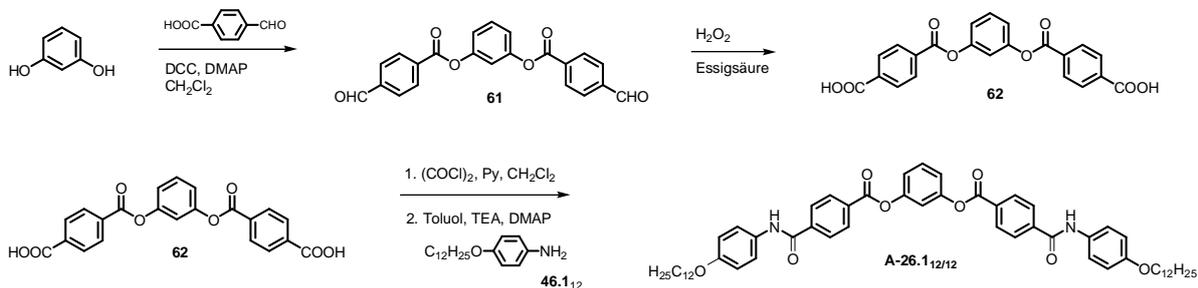
Schema 23: Synthese der Diamide **A-24**_{12/12} mit der Struktur *IV-b*.



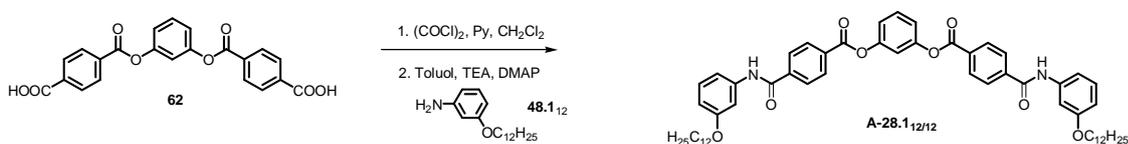
Schema 24: Synthese der Diamide **A-25**_{12/12} mit der Struktur *IV-b*.

3.2.3 Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur *IV-c* (Verb. **A-26** bis **A-29**)

In den Diamiden der Struktur *IV-c* sind die beiden Amidgruppen invers zu denen der zuvor diskutierten Diamide der Struktur *IV-b*. Für die Synthese der Verbindungen wurde Recorcin zweifach mit Terephthalaldehydsäure verestert und der entstandene Bis-aldehyd **61** zu der 4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(oxycarbonylbenzoesäure) **62** oxidiert. Die anschließende Reaktion mit 2 Äqu. 4-n-Dodecyloxy-anilin ergab die Verbindung **A-26.1**_{12/12} (Schema 25). Analog wurde die Verbindung **A-28.1**_{12/12} hergestellt (Schema 26), deren terminale Ketten sich in 3-Position der äußeren aromatischen Ringe befinden.

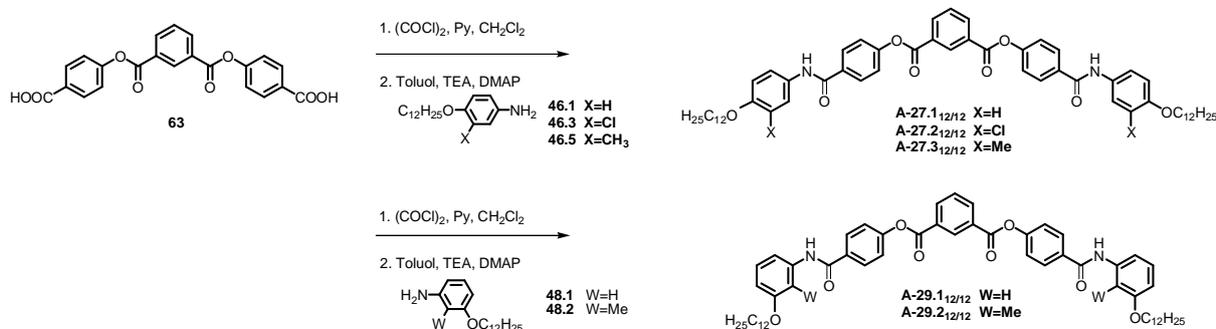


Schema 25: Synthese des Diamids **A-26.1**_{12/12}.



Schema 26: Synthese der Verbindung **A-28.1**_{12/12}.

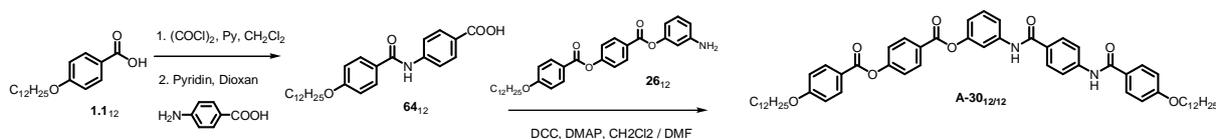
Isomer zu den eben beschriebenen Verbindungen sind die Verbindungen **A-27.1_{12/12}** und **A-29.1_{12/12}**. Jedoch sind beide Estergruppen invers zu denen der Verbindung **A-26.1_{12/12}** und **A-28.1_{12/12}** angeordnet. Entsprechend Schema 27 wurde die 4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carbonyloxybenzoesäure) **63** in ihr Säurechlorid überführt und anschließend mit verschiedenen substituierten Anilinen umgesetzt.



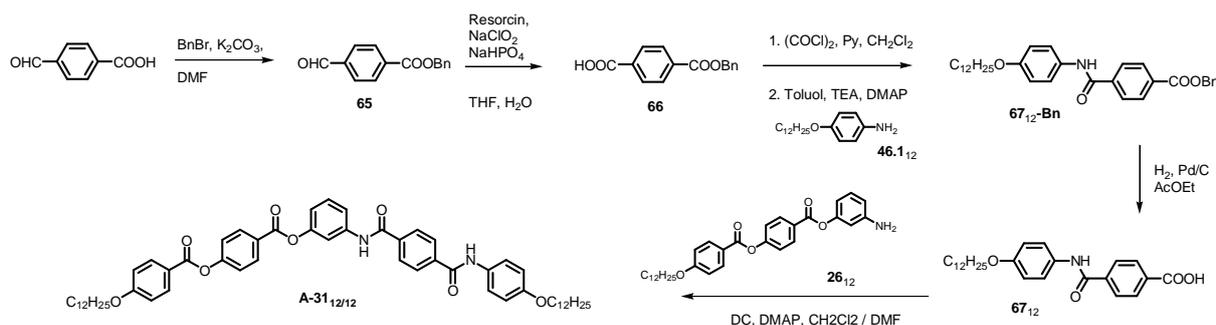
Schema 27: Synthese der Diamide **A-27.1_{12/12}** bis **A-27.3_{12/12}** (X: H,Cl,Me) sowie **A-29.1_{12/12}** und **A-29.2_{12/12}** (X: H,Me).

3.2.4 Unsymmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur *V-c* und *V-d* (Verb. **A-30**, **A-31**)

Die Synthese von Diamiden der Struktur *V*, d.h. mit zwei Amidgruppen in einem Molekülschenkel, war dadurch erschwert, dass eine amid-verknüpfte Zweikern-Benzoesäure synthetisiert [158] und umgesetzt werden musste. Aufgrund der schlechten Löslichkeiten dieser Zwischenprodukte (es wurden mehrere hergestellt) wurden nur sehr geringe Ausbeuten und unvollständig ablaufende Reaktionen bei der weiteren Umsetzung erhalten. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle nur zwei Vertreter dieser Substanzklasse beschrieben werden. Die Verbindungen **A-30_{12/12}** und **A-31_{12/12}** unterscheiden sich in der Richtung der zwischen dem äußeren und mittleren Ringes eines Schenkels befindlichen Amidgruppe (Schema 28,29).



Schema 28: Synthese der Verbindung **A-30_{12/12}** der Struktur *V-d*.



Schema 29: Synthese der Verbindung **A-31_{12/12}** der Struktur *V-c*.

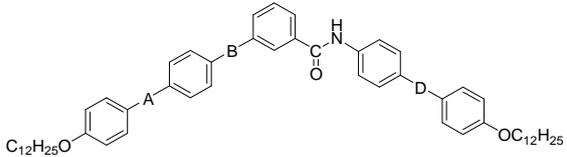
3.3 Mesophasenverhalten der isomeren *bent-core* Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe am zentralen Ring

Um den Einfluss der Verknüpfungsgruppe in amidverbrückten *bent-core* Mesogenen auf das Mesophasenverhalten hin zu untersuchen, wurde von den Strukturen *I-a* und *I-b*, die sich in der Richtung der Amidgruppe unterscheiden, jeweils eine Serie der acht möglichen isomeren *bent-core* Mesogene synthetisiert. Neben der feststehenden Amidgruppe in Position C dienen Estergruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe. Die isomeren Verbindungen unterscheiden sich dabei in der Richtung wenigstens einer Estergruppe. Das Mesophasenverhalten der Verbindungen wurde mittels polarisationsmikroskopischer, kalorimetrischer, röntgenographischer sowie elektrooptischer Messungen untersucht.

3.3.1 Isomere Monoamide der Struktur *I-a* (Verb. A-1.1_{12/12} bis A-8.1_{12/12})

Tabelle 1 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der isomeren Verbindungen A-1.1_{12/12} bis A-8.1_{12/12} mit einer Amidgruppe -CONH- in Position C und Estergruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe in den Positionen A, B und D. Zum Vergleich sind auf der linken Seite der Tabelle die analogen Verbindungen aufgeführt, in denen *alle* Phenylringe über Estergruppen verknüpft sind [69].

Tabelle 1: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der isomeren Monoamide A-1 bis A-8



$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	C = COO [69]	A	B	D	C = CONH	$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta T^1/\text{K}$
Cr 105 Col _{ob} 140 I [28.5] [20.2]	L1	COO	COO	COO	A-1.1 _{12/12}	Cr 161 USmCP 175 I [54.0] [23.7]	35
Cr 120 (SmCP _A 112) I [73.2] [15.8]	L2	COO	COO	OOC	A-2.1 _{12/12}	Cr 173 (B ₃ 169) I [53.5] [21.3]	57
Cr 142 SmCP _A 158* Col _{ob} 168 I [75.2] [20.6]	L3	COO	OOC	COO	A-3.1 _{12/12}	Cr 192 SmC _a 193 SmC _s 196 I [77.6] [4.0] [15.4]	28
Cr 138 Col _{ob} 168 I [57.7] [23.0]	L4	OOC	COO	COO	A-4.1 _{12/12}	Cr 192 (SmC 191) SmA 202 I [75.7] [1.7] [18.5]	34
Cr 157 I [56.7]	L5	COO	OOC	OOC	A-5.1 _{12/12}	Cr 202 I [100.3]	-
Cr 146 (Col 144*) I	L6	OOC	COO	OOC	A-6.1 _{12/12}	Cr 189 M _x 193 I [75.4] [19.9]	49
Cr 191 (Col 189*) I [92.2]	L7	OOC	OOC	COO	A-7.1 _{12/12}	Cr 224 (SmA 220) I [133.3] [13.0]	31
Cr 142 SmCP _A 158* Col _{ob} 168 I [75.2] [20.6]	L3	OOC	OOC	OOC	A-8.1 _{12/12}	Cr 187 M _x 197 SmC 198 SmA 202 I [58.8] [1.3] [2.6] [11.3]	34

¹ Differenz der Klärtemperaturen der entsprechenden Amid- und Ester-Verbindung

* Mittels Polarisationsmikroskopie bestimmter Wert, da Umwandlung im DSC nicht zu sehen

Der Austausch der in Position C befindlichen Estergruppe gegen eine Amidgruppe bewirkt eine Mesophasenstabilisierung im Bereich von 28...57 K (Spalte $\Delta T/K$ in Tabelle 1) sowie in einigen Fällen eine Änderung der Phasenstruktur. Auffallend ist die große Vielfalt an gebildeten Mesophasen trotz der geringen strukturellen Unterschiede. Diese Phasenvielfalt reicht von smektischen A- und C-Phasen bis hin zu modulierten smektischen und hochgeordneten Phasen. Der starke Einfluss der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen auf die Mesophasenstabilität kommt auch in den großen Unterschieden der Klärtemperaturen zwischen 169 und 220 °C zum Ausdruck.

Die Verbindung **A-1.1_{12/12}** bildet eine Mesophase aus, deren Mosaiktextur auf eine kolumnare Struktur schließen lässt (Abb. 39a). Bereits in röntgenographischen Untersuchungen an pulveranalogen Proben werden neben Schichtreflexen deutlich erkennbar Satelliten beobachtet, die auf eine undulierte Schichtstruktur hindeuten. In Abbildung 38a ist das Beugungsbild einer teilorientierten Aufnahme bei 161 °C und in Abbildung 38b eine mögliche Indizierung der Reflexe dargestellt. Eine Berechnung der Gitterparameter aus der Guinier-Filmaufnahme bei 161 °C liefert einen Schichtabstand $d = 4.5$ nm, die Undulationsperiode $\lambda \approx 26$ nm und den Winkel zwischen den Gitterachsen zu $\gamma = 90^\circ$. Da der Schichtabstand geringer ist als die Moleküllänge, müssen die Moleküle in den Schichten geneigt angeordnet sein. Die Mesophase besitzt somit eine undulierte Schichtstruktur.

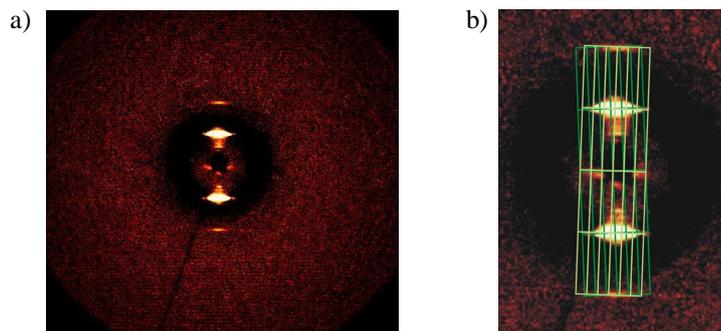


Abbildung 38: a) Kleinwinkelbereich des Röntgenbeugungsbildes der Mesophase der Verbindung **A-1.1_{12/12}** bei 161 °C; b) mögliche Indizierung.

Eine Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle zur Schichtnormalen aus dem Röntgenbeugungsbild ist wegen der schlecht ausgeprägten Orientierung und der schwachen äußeren Streuung nicht möglich. Die Abschätzung aus der Moleküllänge von 5.5 nm (CPK-Model) und dem Schichtabstand von 4.5 nm ergibt $\arccos(4.5/5.5) \approx 35^\circ$. Daraus ergibt sich, dass die zweidimensionale Zelle mit großer Wahrscheinlichkeit nicht, wie oben angenommen, rechteckig ist. Die Unsicherheit in der Bestimmung der effektiven Moleküllänge erlaubt aber keine Abschätzung des Winkels in einem hypothetischen schiefwinkligen Gitter. Sicher ist, dass es sich um eine Schichtstruktur mit zur Schichtnormalen geneigten Molekülen mit einem Schichtabstand von 4.5 nm und einer Undulation mit großer Periode handelt. Für die analoge esterverknüpfte Verbindung **L1** wird die Ausbildung einer Col_{ob}-Phase beschrieben [69].

Die Mesophase der Verbindung **A-1.1_{12/12}** wurde auf ihr Verhalten im elektrischen Feld mit der Dreieckspannungsmethode sowie mit Gleichspannungsexperimenten untersucht. Beim

Anlegen eines elektrischen Feldes von $100 V_{pp}$ kann nach längerer Feldeinwirkung eine Veränderung der Doppelbrechungsfarbe beobachtet werden (Abb. 39b). Ab einem angelegten Feld von $200 V_{pp}$ ist ein optisches Schalten erkennbar, wobei eine mosaikartige Textur ausgebildet wird (Abb. 39c). Da bis zu einer maximalen Feldeinwirkung von $320 V_{pp}$ keine Stromantwortkurve erhalten werden konnte, aus der man direkt auf den Schaltprozess schließen könnte, wurden weitergehende elektrooptische Untersuchungen durchgeführt.



Abbildung 39: Polarisationmikroskopische Aufnahme der Textur von **A-1.112/12** bei 163 °C ; a) $0 V_{pp}$; b,c) nach Anlegen einer Dreiecksspannung von b) $U = 100 V_{pp}$, nach $t = 2\text{ min}$, $d_{Zelle} = 6\mu\text{m}$; c) $U = 200 V_{pp}$, $d_{Zelle} = 6\mu\text{m}$.

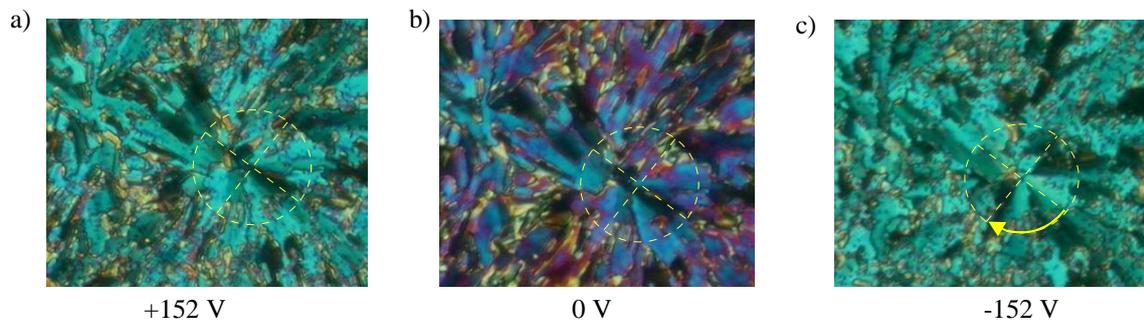


Abbildung 40: Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **A-1.112/12** bei 166 °C : bistabiles Schalten.

Durch Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **A-1.112/12** unter einem Gleichspannungsfeld wurden Domänen erhalten, an denen das elektrooptische Schaltverhalten untersucht wurde. In diesen zirkularen Domänen sind die Auslöschungskreuze in einem Winkel von ca. 45° zu Analysator und Polarisator angeordnet (Abb. 40). Dies weist auf eine synklone ferroelektrische Anordnung der Moleküle in der Mesophase hin. Die Auslöschungskreuze dieser homogenen chiralen Domänen behalten ihre Position beim Abschalten des angelegten Gleichspannungsfeldes bei, das heißt es findet keine Relaxation statt. Erst beim Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes rotieren die Auslöschungskreuze (Abb. 40). Der Schaltprozess in den entgegengesetzten Zustand findet somit nach dem Nulldurchgang der angelegten Spannung statt. Das bistabile Schalten ist ein starkes Indiz für ein ferroelektrisches Schaltverhalten. Wie in Abbildung 40 zu sehen, kommt es beim Ausschalten des Feldes zu einer Verringerung der Doppelbrechung.

Während für deren analoge esterverknüpfte Verbindung **L2** die Ausbildung einer polaren SmC-Phase beschrieben ist [69a], bildet die Verbindung **A-2.112/12** beim Abkühlen ihrer isotropen Schmelze eine Textur aus, die auf eine kristalline Phase schließen lässt (Abb. 41a). Beim Scheren der Probe zwischen zwei Glasplättchen kann allerdings beobachtet werden, dass die Probe fluid ist, wenn auch mit hoher Viskosität. Bei der röntgenographischen Untersuchung an pulveranalogen Proben der Mesophase von **A-2.112/12** konnte ein stark

verbreiteter Reflex im Kleinwinkelbereich sowie eine diffuse Weitwinkelstreuung mit mehreren Maxima beobachtet werden. Bei der Mesophase könnte es sich somit um eine kristallin-ähnliche Tieftemperaturphase B_3 handeln. Bei elektrooptischen Untersuchungen der Mesophase konnte keine Stromantwort und auch kein optisches Schalten beobachtet werden. Bei einer B_4 -Phase sollten chirale Domänen zu erwarten sein, so dass diese auszuschließen ist. Weitere röntgenographische Untersuchungen an orientierten Proben wären notwendig, um festzustellen, ob es sich wirklich um die kristallin-ähnliche Phase B_3 handelt. Verglichen mit der analogen esterverknüpften Verbindung **L2** kann eine erstaunlich große Mesophasenstabilisierung von 57 K durch den Einfluss der Amid-Verknüpfung beobachtet werden.

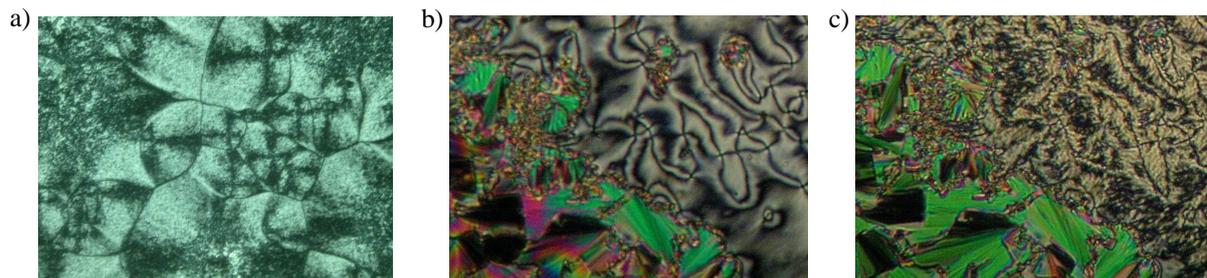


Abbildung 41: Texturaufnahmen der Verbindungen a) **A-2.1_{12/12}** bei 159 °C und b,c) **A-3.1_{12/12}** bei b) 195 °C - Schlierentextur und gebrochene Fächertextur der SmC_s -Phase, c) 192 °C - Schlierentextur und Fächertextur mit irregulären Streifen der SmC_a -Phase.

Für die Verbindung **A-3.1_{12/12}** wird die Ausbildung von zwei polymorphen SmC -Phasen beobachtet. Eine Interpretationsmöglichkeit ist eine synklone und antikline Schichtstruktur. Deren Auftreten bei *hockey-stick* Mesogenen ist bereits aus der Literatur bekannt [159-163], wurde aber bisher noch nicht an *bent-core* Mesogenen mit fünf aromatischen Ringen beobachtet. Entsprechend Ref. [159] sollte für die bei höheren Temperaturen gebildete Phase die Zuordnung SmC_s für eine synklin angeordnete SmC -Phase getroffen werden. Die bei tieferen Temperaturen gebildete SmC_a -Phase besitzt eine antikline Anordnung der Moleküle in benachbarten Schichten.

Beim Abkühlen der isotropen Phase erscheinen Schlieren und Fächer, typisch für eine SmC -Phase. Der Übergang zur Tieftemperatur- SmC_a -Phase ist begleitet von einer deutlichen Änderung der Textur. Die Schlieren sind in der SmC_s -Phase klar ausgebildet, während sie in der SmC_a -Phase matter sind. Bereits in der Nähe des Überganges SmC_s - SmC_a findet eine starke Fluktuation in den Schlieren statt. Mit dem Phasenübergang ändert sich in der Fächertextur die Interferenzfarbe aufgrund der veränderten Doppelbrechung. Zudem wird beim Übergang in die SmC_a -Phase die gebrochene Fächertextur der SmC_s -Phase in eine strukturierte Fächertextur umgewandelt, welche deutlichere Streifen (Disklinationen) in den Fächern enthält. Entsprechende Texturbilder sind in den Abbildungen 41 b,c dargestellt. Die z. T. bei den *hockey-stick* Mesogenen beobachtete große Hysterese [162] des Überganges $SmC_s \leftrightarrow SmC_a$ wurde für die Verbindung **A-3.1_{12/12}** nicht beobachtet.

Röntgenographische Untersuchungen der smektischen Mesophasen waren aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen leider nicht möglich. Desweiteren kann, wie in Ref. [159] beschrieben, der Übergang $SmC_s \leftrightarrow SmC_a$ mittels röntgenographischer Untersuchungen nicht erfasst werden. Aus dem Diffraktogramm ist lediglich der Neigungswinkel, nicht aber die Neigungsrichtung ersichtlich.

An den polymorphen SmC-Phasen der Verbindung **A-3.1_{12/12}** wurden elektrooptische Untersuchungen durchgeführt. Es fällt auf, dass bei einem Feld von 30 V_{pp} in beiden polymorphen Phasen ein Wachstum der Fächer auf Kosten der Schlieren stattfindet, bis die komplette Textur aus Fächern besteht. Die Phasenumwandlung SmC_s ↔ SmC_a ist sowohl im feldfreien, wie auch im geschalteten Zustand zu beobachten. Im letztgenannten resultieren Bilder, die typisch sind für eine Fredericks-Umlagerung [164] calamitischer Mesogene (Abb. 42).

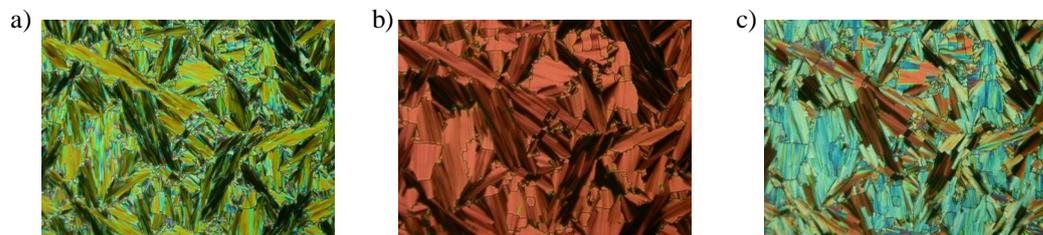


Abbildung 42: Elektrooptische Untersuchungen der SmC_a-Phase der Verbindung **A-3.1_{12/12}** bei 189 °C (ITO Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$); a) $E = 30 \text{ V}_{\text{pp}}$; b) $E = 123 \text{ V}_{\text{pp}}$; c) $E = 123 \text{ V}_{\text{pp}}$ nach 30 sec.

Wird an die bei 30 V_{pp} gelb-grünlich erscheinende Fächertextur ein höheres elektrisches Feld angelegt, so erfolgt ein Farbwechsel nach rot, einen Anstieg der Doppelbrechung anzeigend. Das Muster der SmC-Phase bleibt erhalten, wie am Beispiel der SmC_a-Phase (Abb. 42) gezeigt. Nach einer Weile wechselt die rote Farbe ohne weitere Veränderung des angelegten Feldes in eine blaue Doppelbrechungsfarbe. Dabei ist der geschaltete Zustand unabhängig von der Polarität des angelegten Feldes. Eine Stromantwort beim Anlegen einer Dreiecksspannung konnte nicht gemessen werden. Die Ergebnisse schließen ein ferro- oder antiferroelektrisches Schalten aus und weisen auf eine dielektrische Umorientierung hin. Die Umorientierung beruht auf einer Kopplung des elektrischen Feldes mit der dielektrischen Anisotropie, die man als Fredericks-Umlagerung bezeichnet.

Für die zu der Verbindung **A-3.1_{12/12}** analoge Esterverbindung **L3** wird indessen die Ausbildung der „Bananenphasen“ SmCP_A und Col_{ob} beschrieben [69a]. Die Esterverbindung **L3** ist ebenfalls analog zu der Amidverbindung **A-8.1_{12/12}**. Für diese wird die Ausbildung der für calamitische Mesogene typischen SmA- und SmC-Phasen beobachtet. Desweiteren wird beim weiteren Abkühlen der SmC-Phase eine viskose Tieftemperaturphase M_x ausgebildet. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit entsteht die SmA-Phase mit einer Fächertextur und homöotropen Bereichen (Abb. 43a). Unter weiterem Abkühlen findet die Umwandlung in die SmC-Phase bei gleichzeitiger Ausbildung einer gebrochener Fächertextur veränderter Doppelbrechung und Schlieren in den zuvor homöotropen Bereichen statt (Abb. 43b). Mit dem Übergang von der SmC-Phase in die Tieftemperaturphase verändert sich nochmals die Doppelbrechung in der Fächertextur und die homöotropen Bereiche entstehen erneut (Abb. 43c). Bei elektrooptischen Untersuchungen wird für keine der ausgebildeten Phasen eine Stromantwortkurve erhalten. Lediglich für die SmC-Phase kann bei einem Feld von 100 V_{pp} eine Veränderung der Doppelbrechungsfarbe beobachtet werden, die auf eine Fredericks-Umlagerung zurückzuführen ist.

Röntgenographische Untersuchungen an pulveranalogen Proben bestätigen eine hochgeordnete Struktur für die Tieftemperaturphase M_x. Es werden Schichtreflexe bis zur 8. Ordnung gefunden.

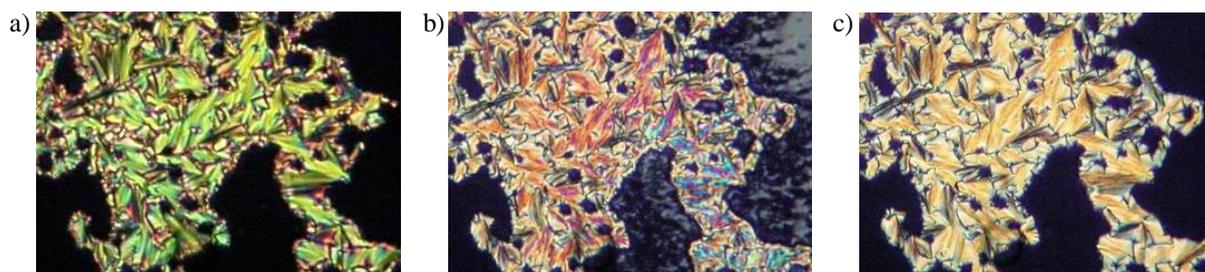


Abbildung 43: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Texturen der Verbindung **A-8.1_{12/12}**; a) SmA-Phase bei 199 °C; b) SmC-Phase bei 197.7 °C, c) M_x-Phase bei 196 °C.

Das Auftreten sowohl einer orthogonalen wie auch einer geneigten smektischen Phase konnte ebenfalls für die Verbindung **A-4.1_{12/12}** beobachtet werden. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird eine Fächertextur mit homöotropen Bereichen ausgebildet. Danach wandelt sich die glatte Fächertextur der SmA-Phase in eine gebrochene Fächertextur um. Zudem entsteht in den homöotropen Bereichen eine Schlierentextur, ein klarer Hinweis für eine SmC-Phase. Der Übergang ist mit einer leichten Abnahme der Doppelbrechung in der Fächertextur verbunden. Die analoge Esterverbindung **L4** bildet indessen eine Col_{ob}-Phase mit einer um 34 K niedrigeren Mesophasenstabilität aus [69a].

Die Verbindung **A-5.1_{12/12}** zeigt wie deren esterverknüpftes Analogon **L5** keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Die Verbindung **A-6.1_{12/12}** bildet eine Textur ähnlich der von Verbindung **A-1.1_{12/12}** (Abb. 44a). Röntgenographische Untersuchungen wurden aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen der Probe durchgeführt. Im Kleinwinkelbereich sind Schichtreflexe mit einem d-Wert von 5.5 nm zu erkennen. Dies würde bedeuten, dass die Moleküle, deren Länge in etwa der Schichtdicke entspricht, senkrecht in diesen angeordnet sind. Im Weitwinkelbereich sind mehrere diffuse Maxima zu erkennen. Somit handelt es sich hierbei um keine kolumnare Phase, sondern höchstwahrscheinlich um eine kristallin-ähnliche Tieftemperaturphase. Da jedoch keine Orientierung der Probe erreicht werden konnte, ist eine genaue Aussage über die Struktur der Phase nicht möglich. In elektrooptischen Untersuchungen wurde kein Hinweis auf ein polares Schaltverhalten gefunden. Verglichen mit der analogen Esterverbindung **L6**, die im monotropen Bereich eine kolumnare Phase ausbildet, ist mit der Einführung der Amidgruppe in der Verbindung **A-6.1_{12/12}** eine Mesophasenstabilisierung von 49 K zu verzeichnen.



Abbildung 44: Texturaufnahmen der Verbindungen a) **A-6.1_{12/12}** bei 188 °C; b) **A-7.1_{12/12}** bei 218 °C.

Die Verbindung **A-7.1_{12/12}** bildet eine monotrope SmA-Phase aus. Aufgrund der raschen Kristallisation war sie weiteren physikalischen Untersuchungen nicht zugänglich. Abbildung 44b zeigt die bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zu beobachtende

Fächertextur. Beim Scheren der Substanz zwischen zwei Glasplättchen geht die Fächertextur in eine optisch isotrope Textur über. Die analoge Esterverbindung **L7** bildet eine monotrope kolumnare Phase mit einer um 34 K niedrigeren Mesophasenstabilität aus.

3.3.2 Isomere Monoamide der Struktur *I-b* (Verb. **A-9.1_{12/12}** bis **A-16.1_{12/12}**)

Tabelle 2 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der isomeren Verbindungen **A-9.1_{12/12}** bis **A-16.1_{12/12}** mit einer Amidgruppe -NHCO- in Position C und Estergruppen in den Positionen A, B und D. Die Verbindungen **A-9.1_{12/12}** - **A-16.1_{12/12}** sind auch isomer zu den Verbindungen **A-1.1_{12/12}** - **A-8.1_{12/12}**, jedoch ist die Richtung der Amidgruppe umgekehrt. Zum Vergleich sind auf der linken Seite der Tabelle die analogen esterverknüpften Verbindungen (C: OOC) [69] aufgeführt. Auch in dieser Serie isomerer Verbindungen werden trotz der geringen strukturellen Unterschiede sehr unterschiedliche Mesophasen ausgebildet. Die Polymorphien reichen von SmA- und SmC-Phasen, einer polaren SmCP-Phase bis hin zu undulierten und kolumnaren Phasen. Die Klärtemperaturen variieren von 149 °C bis 196 °C. Der Austausch der in Position C befindlichen Estergruppe gegen die Amidgruppe bewirkt eine Mesophasenstabilisierung im Bereich von 26...42 K (Spalte $\Delta T^1/K$ in Tabelle 2) und in einigen Fällen eine Änderung der Phasenstruktur.

Tabelle 2: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der isomeren Monoamide **A-9.1_{12/12}** bis **A-16.1_{12/12}**

$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	C = OOC [69]	A	B	D	C = NHCO	$T/^\circ\text{C}$ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta T^1/K$
Cr 110 SmCP _A 133 I [25.0] [23.0]	L8	COO	COO	COO	A-9.1_{12/12}	Cr 169 (USmCP 166) I [25.7] [10.8]	33
Cr 109 SmCP _A 119 I [41.9] [22.5]	L9	COO	COO	OOC	A-10.1_{12/12}	Cr 120 SmC _A P _A 161 I [13.3] [20.9]	42
Cr 146 (Col 144*) I	L6	COO	OOC	COO	A-11.1_{12/12}	Cr 180 (Col 178) I [75.4] [11.0]	34
Cr 152 Col 162 I [79.7] [23.7]	L10	OOC	COO	COO	A-12.1_{12/12}	Cr 177 Col _{ob} P 196 I [48.1] [18.7]	34
Cr 120 (SmCP _A 112) I [73.2] [15.8]	L2	COO	OOC	OOC	A-13.1_{12/12}	Cr 155 (Col 149*) I [58.5]	37
Cr 110 SmCP _A 133 I [25.0] [23.0]	L8	OOC	COO	OOC	A-14.1_{12/12}	Cr 154 Col _{ob} P 166 I [19.7] [13.7]	33
Cr 138 Col _{ob} 168 I [57.7] [23.0]	L4	OOC	OOC	COO	A-15.1_{12/12}	Cr 197 (SmA 194) I [65.5] [6.4]	26
Cr 105 Col _{ob} 140 I [28.5] [20.2]	L1	OOC	OOC	OOC	A-16.1_{12/12}	Cr 169 (SmC 165) SmA 174 I [45.7] [0.8] [10.5]	34

¹ Differenz der Klärtemperaturen der entsprechenden Amid- und Ester-Verbindung

* Mittels Polarisationsmikroskopie bestimmter Wert, da Umwandlung im DSC nicht zu sehen

Die Verbindung **A-9.1_{12/12}**, deren Estergruppen alle in die gleiche Richtung zeigen, bildet beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop gut ausgebildete Spiralen (Abb. 45). Bei elektrooptischen Untersuchungen ist bei tieferen Frequenzen ein optisches Schalten sichtbar. Dabei wird in der Stromantwort jedoch nur eine Schulter ausgebildet (Abb. 46a). Durch Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **A-9.1_{12/12}** unter einem Gleichspannungsfeld wurden Domänen erhalten, an denen das elektrooptische Schaltverhalten genauer untersucht wurde (Abb. 46b-d). Die Auslöschungskreuze dieser Domänen behalten ihre Position beim Abschalten des angelegten Gleichspannungsfeldes bei (Abb. 46c), das heißt es findet keine Relaxation statt. Erst beim Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes rotieren die Auslöschungskreuze (Abb. 46d). Der Schaltprozess in den entgegengesetzten Zustand findet somit nach dem Nulldurchgang der angelegten Spannung statt. Der Schaltvorgang ist bistabil. Dies ist ein starkes Indiz für ein ferroelektrisches Schaltverhalten. Wie in Abbildung 46 zu sehen, kommt es beim Ausschalten des Feldes zu einer leichten Verringerung der Doppelbrechung. Die analoge Verbindung **L8**, in der alle Phenylringe über Ester-Gruppen verknüpft sind, bildet eine SmCP_A-Phase aus.

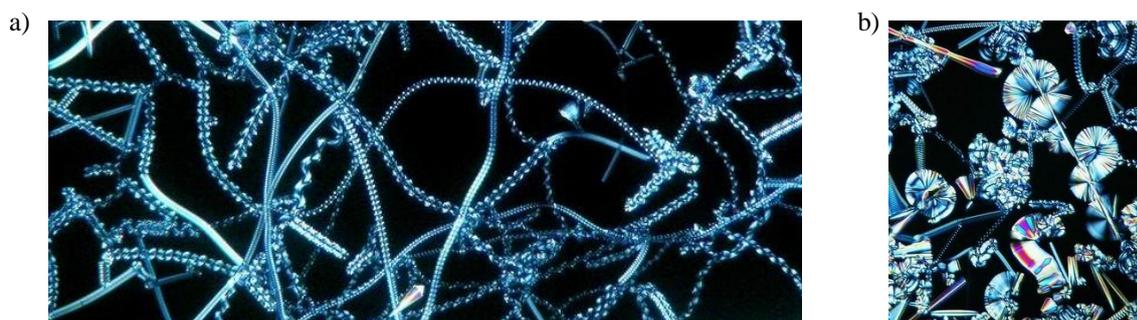


Abbildung 45: a,b) Polarisationsmikroskopische Texturaufnahmen des Wachstums spiralförmiger Filamente von Verbindung **A-9.1_{12/12}** bei 164 °C.

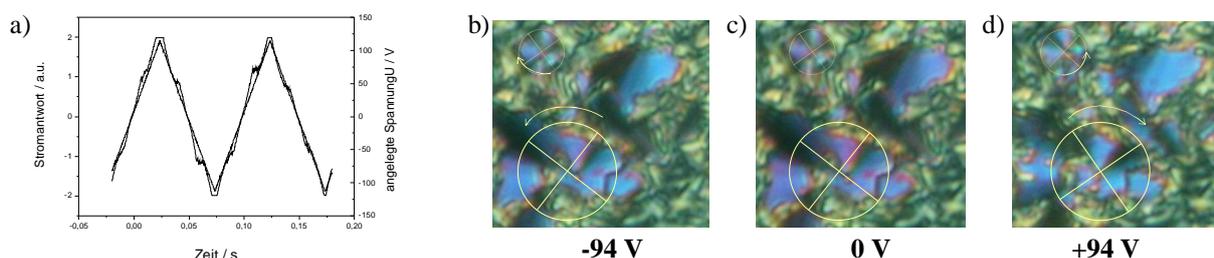


Abbildung 46: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **A-9.1_{12/12}** bei 143 °C (ITO Zelle, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$); a) Stromantwortkurve ($U = 310 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 500 \Omega$); b-d) Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten Domänen: b) $E = -94 \text{ V}$; c) keine Veränderung der Achsenkreuze, geringe Änderung der Doppelbrechung blau \rightarrow violett bei $E = 0 \text{ V}$; d) Rotation der Achsenkreuze Änderung der Doppelbrechung (violett \rightarrow blau) bei $E = +94 \text{ V}$.

Verbindung **A-10.1_{12/12}**, die sich in der Richtung der in Position D befindlichen äußeren Ester-Verknüpfungsgruppe von der Verbindung **A-9.1_{12/12}** unterscheidet, bildet eine völlig andere Textur unter dem Polarisationsmikroskop. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird zunächst eine optisch isotrope Textur beobachtet. Beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position werden chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit sichtbar

(Abb. 47). Das Auftreten derartiger chiralen Domänen wurde erstmals von THISAYUKTA et al. [165] beschrieben. Hinweisen zufolge können sie infolge von Oberflächenwechselwirkungen bei elektrooptischen Untersuchungen in behandelten ITO-Zellen beobachtet werden [70,166]. Röntgenographische Untersuchungen an pulveranalogen Proben belegen eine einfache Schichtstruktur. Der Schichtabstand ($d = 3.72$ nm) ist dabei kleiner als die Moleküllänge ($L \sim 5.46$ nm), wodurch eine um ca. 47° zur Schichtnormale geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden kann.

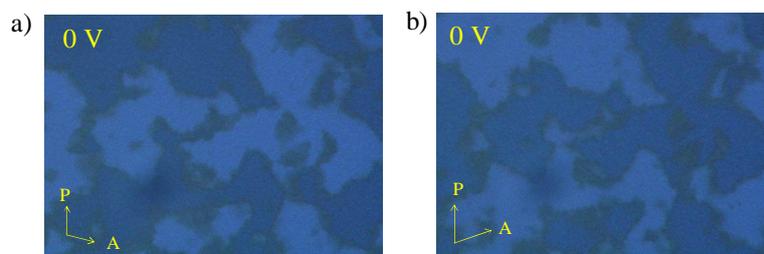


Abbildung 47: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von Verbindung **A-10.1_{12/12}** bei 151 °C; Polarisator und Analysator sind um a) $+8^\circ$ und b) -8° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

Der polare Charakter konnte durch elektrooptische Messungen bestimmt werden. Bei Messungen in einem elektrischen Wechselfeld wird ein antiferroelektrisches Schaltverhalten, in Form von zwei Repolarisationspeaks in der Stromantwort beobachtet (Abb. 48d). Dabei wird oberhalb von 170 V_{pp} eine doppelbrechende Textur gebildet (Abb. 48a), die beim Abschalten des Feldes erneut in eine ausgelöschte Textur mit chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit übergeht (Abb. 48b,c). Die Schaltpolarisation P_S beträgt 770 nC/cm². Weiterhin konnte das tristabile Schaltverhalten auch in Gleichspannungsexperimenten belegt werden. Beim Abschalten des Feldes findet sofort eine reversible Zerstörung der synklinen Domänen statt, wobei überwiegend eine optisch isotrope Textur erhalten wird.

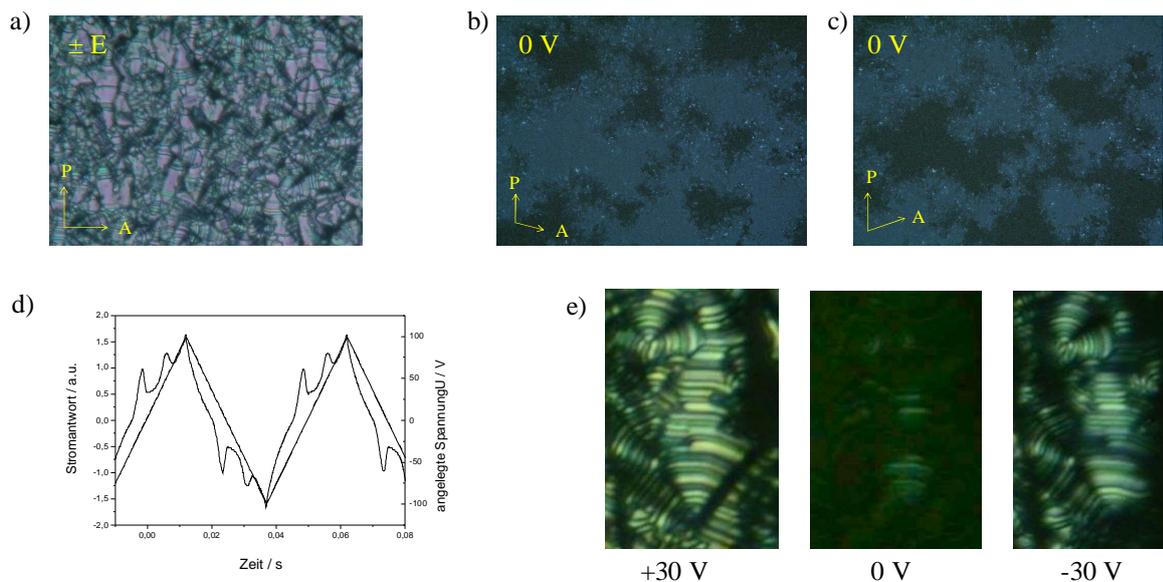


Abbildung 48: Elektrooptische Untersuchungen an der Verbindung **A-10.1_{12/12}** bei 148 °C; a) Doppelbrechende Textur unter angelegter Spannung ($U = 170$ V_{pp}, $f = 10$ Hz, $R = 5$ k Ω , $d_{Zelle} = 6$ μ m); b,c) Textur mit chiralen Domänen nach Abschalten des elektrischen Feldes, Polarisator und Analysator nicht gekreuzt [b) $+5^\circ$, c) -5° , $U = 0$ V, $d_{Zelle} = 6$ μ m]; d) Stromantwortkurve ($U = 196$ V_{pp}, $f = 20$ Hz, $R = 5$ k Ω , $d_{Zelle} = 6$ μ m, $P_S = 770$ nC/cm²); e) Schaltprozess an unter Gleichspannung erzeugten Domänen.

Wiederholtes Anlegen des Feldes bzw. eine Feldumkehr liefert die doppelbrechenden Domänen erneut (Abb. 48e). Mit dem Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes kann eine Rotation der Auslöschungskreuze beobachtet werden. Aus dieser ist ein Neigungswinkel von ca. 45° abschätzbar, der gut mit dem röntgenographisch bestimmten Wert übereinstimmt. Auf der Basis dieser Befunde kann diese smektische Phase als SmC_aP_A -Phase bezeichnet werden, die unter Feldeinwirkung in die SmC_sP_F -Zustände geschaltet wird.

Für die analoge Esterverbindung **L9** wird ebenfalls die Ausbildung einer SmCP_A -Phase beschrieben, allerdings bewirkt die Einführung der Amidgruppe in Position C der Verbindung **A-10.1_{12/12}** eine Mesophasenstabilisierung von 42 K.

Die Verbindung **A-12.1_{12/12}** bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop sphärolitische, lanzettartige Strukturen aus, die zu einer mosaikartigen Textur zusammenwachsen (Abb. 49b,c). Derartige Texturen sind für Mesophasen mit einem zweidimensionalen Gitter typisch und können somit auf eine kolumnare Phase hinweisen. Dies wurde durch röntgenographische Untersuchungen an pulveranalogen Proben bestätigt, die mehrere Reflexe im Kleinwinkelbereich, die kein Vielfaches voneinander sind, sowie eine diffuse äußere Streuung zeigen. Leider reichen die bisher ermittelten Daten nicht zur Bestimmung der Phasenstruktur und deren Gitterparameter aus.

Bei elektrooptischen Untersuchungen mittels Dreieckspannungsmethode wurde für die Mesophase der Verbindung **A-12.1_{12/12}** ein polares Schalten in Form eines breiten, nicht gut separierten Repolarisationspeaks gefunden (Abb. 49a). Optisch verändert sich dabei die Textur in eine gebrochene Mosaiktextur (Abb. 49d). Es kann somit eine polare kolumnare Phase diskutiert werden. Auch für die analoge Esterverbindung **L10** wird eine kolumnare Phase beschrieben.

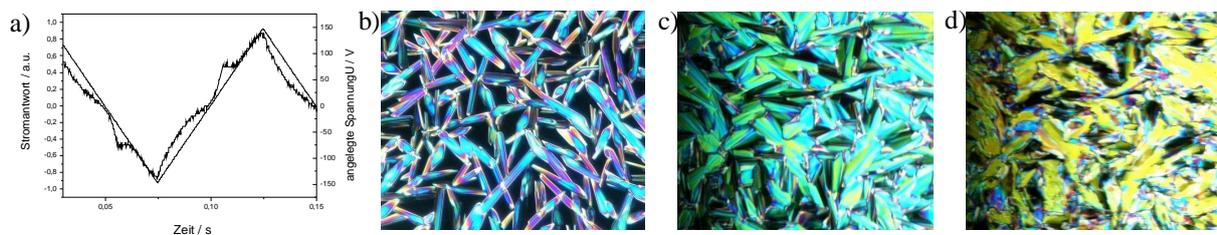


Abbildung 49: Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **A-12.1_{12/12}**; a) Stromantwortkurve ($U = 293 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 184 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_S = 400 \text{ nC/cm}^2$); b) Textur bei $191 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = 0 \text{ V}$; c) Textur bei $184 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = 0 \text{ V}$; d) Textur bei $184 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = \pm 90 \text{ V}_{\text{DC}}$.

Die Mesophase der Verbindung **A-14.1_{12/12}** erscheint beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit mit einer etwas anderen Textur. Aus kleinen Spießen und Blättchen wächst eine doppelbrechende Textur undefinierter Struktur, wie in Abbildung 50a gezeigt. In Röntgenbeugungsexperimenten konnte eine Teilorientierung einer Probe in der Mesophase erhalten werden. Entsprechend einer Interpretation des Beugungsbildes nach einem schiefwinkligen Gitter (Abb. 50b) können die Gitterparameter zu $a = 8.5 \text{ nm}$, $b = 4.7 \text{ nm}$, $\gamma = 103^\circ$ berechnet werden. Die Struktur der Phase kann als zweidimensional modulierte Schichtstruktur oder als kolumnare Bänderstruktur eingestuft werden. Die Bänder enthalten im Querschnitt 14 Moleküle.

Aus dem χ -Scan für die äußere diffuse Streuung (Abb. 50c) resultiert ein mittlerer Neigungswinkel der Moleküle gegen die Schichtnormale (in Abb. 50b: Senkrechte zu **a**) von etwa 25° . Die effektive Moleküllänge betrüge dann 5.0 nm. Die Abschätzung des Neigungswinkels der Moleküle zur Schichtnormalen aus der Moleküllänge von 5.5 nm (CPK-Model) und dem Schichtabstand von 4.6 nm ergibt $\arccos(4.6/5.5) \approx 33^\circ$. Wenn die Moleküle parallel zur b-Achse liegen, müssten sie $\gamma - 90^\circ = 13^\circ$ als Neigungswinkel zur „Normalen der modulierten Schicht“, d.h. zur Senkrechten zu **a** aufweisen und ihre effektive Länge würde **b** = 4.7 nm betragen. Alle drei Möglichkeiten der Abschätzung des Neigungswinkels der Moleküle bzw. ihrer Länge sind im vorliegenden Fall unsicher. Die beiden aus den Röntgen-daten ermittelten, da nur eine Teilorientierung der Probe erreicht wurde und die aus der CPK-Moleküllänge geschätzte wegen der Unsicherheit der Konformation. Am zuverlässigsten erscheint dabei die experimentelle Bestimmung aus den Maxima der diffusen Streuung.

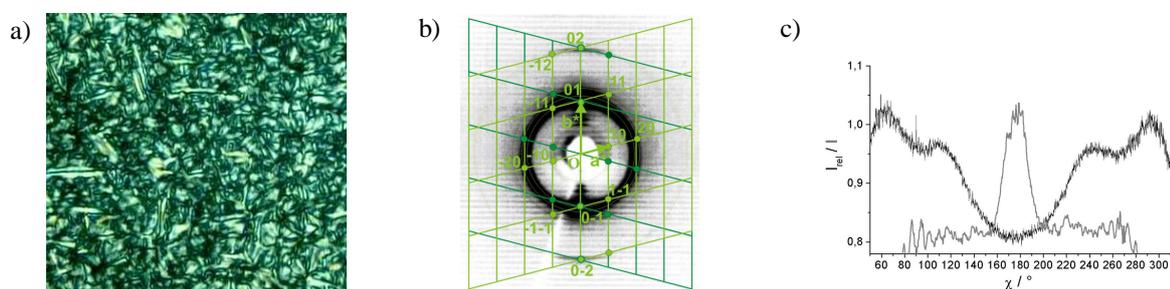


Abbildung 50: Verbindung **A-14.1_{12/12}**: a) Textur bei 160 °C; b) Interpretation des Kleinwinkel-Beugungsbildes der teilorientierten Probe bei 160 °C nach einem schiefwinkligen Gitter (Achsensystem und Indizes für beobachtete Reflexe der Domänen mit der Orientierung entsprechend dem hellgrünen reziproken Gitter); c) χ -Scan für die äußere diffuse Streuung (schwarze Linie, $I_{\text{rel}} = I_{(160^\circ\text{C})} / I_{(\text{iso})}$) mit Maxima bei ca. 62, 112, 243 und 294°; zum Vergleich die Lage der Schichtreflexe (graue Linie) mit Maximum auf dem Meridian der Aufnahme.

Bei Untersuchungen der Mesophase in einem elektrischen Wechselfeld wird zunächst ein breiter, nicht gut separierter Repolarisationspeaks pro Halbperiode gebildet (Abb. 51a). Optisch verändert sich die Textur unter einem angelegten Feld von 180 V_{pp} zu einer Mosaiktextur. Untersuchungen im Gleichspannungsfeld bestätigen den polaren Charakter der Mesophase. Die unter einem angelegten Feld gebildete Textur verliert beim Abschalten des Gleichspannungsfeldes deutlich an Doppelbrechung. Nach Feldumkehr nimmt die Doppelbrechung wieder zu (Abb. 51b). Die Texturen sind dabei von der Polarität des elektrischen Feldes unabhängig. Die Mesophase der Verbindung **A-14.1_{12/12}** kann somit als polare kolumnare Phase diskutiert werden. Die analoge Esterverbindung **L8** bildet eine polare SmC-Phase mit einer um 33 K niedrigeren Mesophasenstabilität aus.

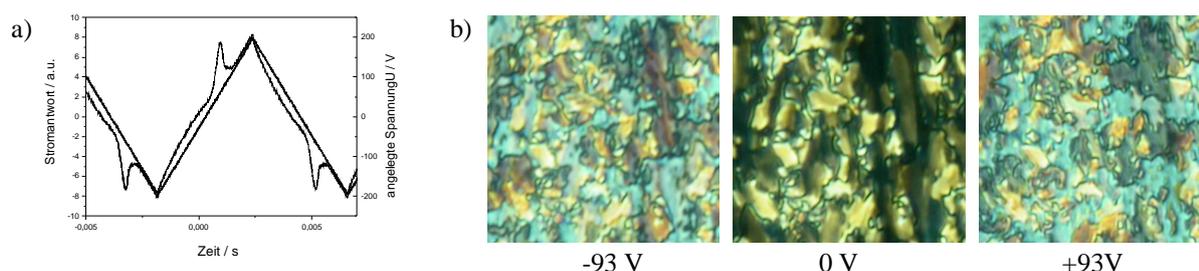


Abbildung 51: Elektrooptische Untersuchungen der Verbindung **A-14.1_{12/12}** bei 184 °C; a) Stromantwortkurve ($U = 380 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 119 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$, $P_S = 390 \text{ nC/cm}^2$); b) Schaltverhalten unter Gleichspannung.

Auch die Verbindungen **A-11.1_{12/12}** und **A-13.1_{12/12}** bilden Mosaiktexturen aus, die auf kolumnare Phasen hinweisen. Da diese jedoch metastabil sind und unmittelbar nach ihrer Bildung die Kristallisation der Verbindungen beginnt, waren keine röntgenographischen Untersuchungen zur weiteren Strukturaufklärung der Mesophasen möglich. Verglichen mit ihren analogen Esterverbindungen **L6** und **L2** bewirkt die Einführung der Amidgruppe in den Verbindungen **A-11.1_{12/12}** und **A-13.1_{12/12}** eine Mesophasenstabilisierung von 34 bzw. 37 K.

Die Verbindung **A-15.1_{12/12}** bildet eine monotrope SmA-Phase mit fokal-konischer Textur und homöotropen Bereichen aus. Da die Verbindung schnell kristallisierte, waren weitere physikalische Untersuchungen nicht möglich.

Die Bildung einer SmA-Phase wird ebenfalls für die Verbindung **A-16.1_{12/12}** beobachtet. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop entsteht eine Fächertextur mit homöotropen Bereichen (Abb. 52a). Bei weiterem Abkühlen erfolgt ein Phasenübergang in eine SmC-Phase, begleitet mit dem Auftreten einer Schlierentextur in den homöotropen Bereichen sowie der Ausbildung zusätzlicher Disklinationen in den Fächern (Abb. 52b). In elektrooptischen Untersuchungen wurde für beide smektische Mesophasen kein Hinweis auf polares Schalten beobachtet.

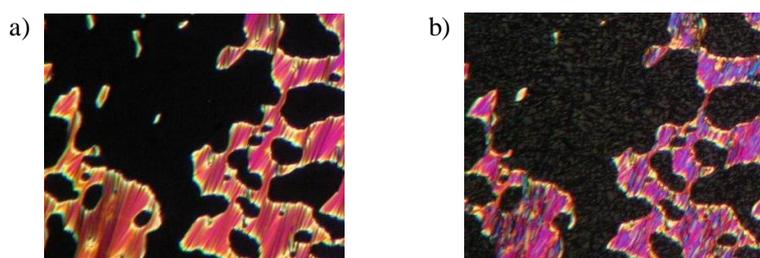


Abbildung 52: Texturen der Verbindung **A-16.1_{12/12}**; a) SmA-Phase bei 171 °C; b) SmC-Phase bei 164 °C.

Bemerkenswert ist die Ausbildung der an sich für calamitische Mesogene typischen Schichtstrukturen SmC und SmA bei letztgenannten Verbindungen **A-15.1_{12/12}** und **A-16.1_{12/12}**, da deren analoge esterverknüpfte Verbindungen **L4** und **L1** kolumnare Phasen ausbilden.

3.3.3 Vergleichende Betrachtung zum Einfluss der Richtung der Verknüpfungsgruppen

Die Untersuchungen zeigen, dass geringfügige strukturelle Unterschiede, d.h. in unseren Verbindungen die Richtung der Verknüpfungsgruppen, erhebliche Änderungen des Mesophasenverhaltens verursachen können. So variieren die Klärtemperaturen der Isomere *I-a* um 53 K (Tab. 1) und die der Isomere *I-b* um 42 K (Tab. 2) in Abhängigkeit von der Richtung der Estergruppen. Dabei treten die höchsten Klärtemperaturen auf, je mehr der Ester-Verknüpfungsgruppen mit dem Kohlenstoffatom in Richtung des zentralen Phenylrings angeordnet sind. Die Isomere der Struktur *I-a* bilden allgemein höhere Klärtemperaturen als die Isomere der Struktur *I-b* aus. Dies bestätigt die Aussage, dass mit Zunahme der Carboxyl-C-Atome, die zum zentralen Ring hin gerichtet sind, größere Klärpunkte zu erwarten sind. Somit kann das für Estergruppen zutreffende Verhalten auch auf die Amidgruppen übertragen werden. Bemerkenswerter Weise bilden die Isomeren **A-3.1_{12/12}**, **A-7.1_{12/12}**, **A-15.1_{12/12}** und **A-16.1_{12/12}** die für calamitische Mesogene typischen SmA- und SmC-Phasen aus, obwohl der Biegungswinkel formal 120° beträgt.

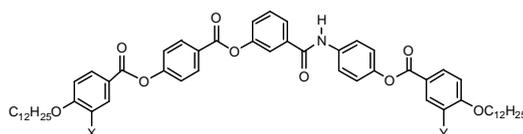
3.4 Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von *bent-core* Mesogenen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe am zentralen Ring

3.4.1 Lateral substituierte Monoamide A-2 der allgemeinen Struktur I-a

Von der Verbindung **A-2.1**_{12/12} ausgehend wurden strukturell analoge Verbindungen synthetisiert, jedoch mit einem Halogenatom an einem der äußeren Ringe in Position X bzw. Y (Tab. 4). Anhand der Verbindungen **A-2.2**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12} konnte nun der Einfluss dieser lateralen Substitution auf das Mesophasenverhalten untersucht werden.

Wie bereits ausführlich in Kapitel 3.3.1 beschrieben, bildet die lateral unsubstituierte Verbindung **A-2.1**_{12/12} eine kristallin-ähnliche Tieftemperaturphase aus. Aus der Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass die Einführung eines lateralen Fluor-Substituenten eine leichte Erhöhung der Umwandlungstemperaturen bewirkt. In der Reihenfolge der Substitution F-Cl-Br ist eine stetige Abnahme sowohl der Klärtemperatur wie auch der Schmelztemperatur zu verzeichnen.

Tabelle 3: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen **A-2**



Verb.	X	Y	Umwandlungstemperaturen [°C]
A-2.1 _{12/12}	H	H	Cr 173 [53.5] (B ₃ 169 [21.3]) I
A-2.2 _{12/12}	F	H	Cr 180 [66.2] (B ₇ 171 [21.0]) I
A-2.3 _{12/12}	Cl	H	Cr 168 [42.9] (B ₇ 159 [7.5]) I
A-2.4 _{12/12}	Br	H	Cr 158 [42.8] (B ₇ 155*) I
A-2.5 _{12/12}	H	F	Cr 186 [65.5] (B ₇ 177*) I
A-2.6 _{12/12}	H	Cl	Cr 171 [46.2] (B ₇ 165 [14.7]) I
A-2.7 _{12/12}	H	Br	Cr 159 [22.1] B ₇ 163 [12.1] I

* Mittels Polarisationsmikroskopie bestimmter Wert, da Umwandlung aufgrund Kristallisation im DSC nicht zu sehen

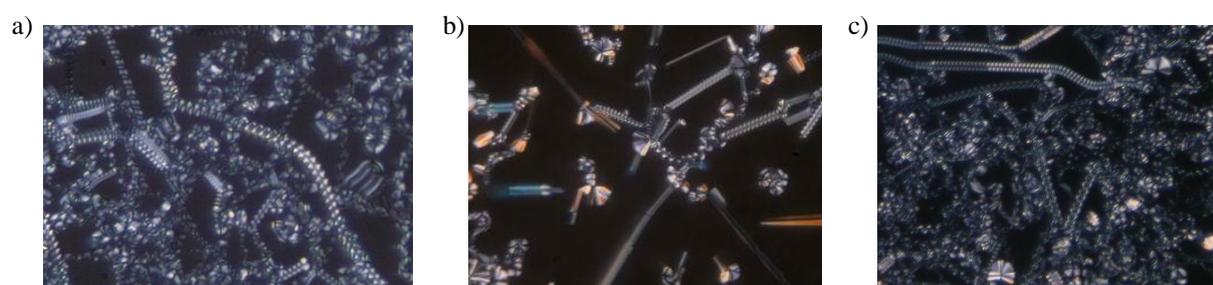


Abbildung 53: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Bildung spiralförmiger Filamente der Verbindungen **A-2.2**_{12/12} bei 168 °C, **A-2.3**_{12/12} bei 152 °C und **A-2.7**_{12/12} bei 155 °C.

Die von allen halogen-substituierten Verbindungen **A-2.2**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12} ausgebildete Mesophase unterscheidet sich deutlich von der Tieftemperaturphase der lateral unsubstituierten Verbindung **A-2.1**_{12/12}. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten werden unter dem Polarisationsmikroskop spiralförmige Filamente ausgebildet (Abb.53), die auf eine undulierte Struktur bzw. eine Phasenstruktur vom B₇-Typ hinweisen.

Elektrooptische Untersuchungen der Mesophasen der halogensubstituierten Verbindungen **A-2.2**_{12/12} bis **A-2.7**_{12/12} ergaben keinen Hinweis auf ein polares Schalten.

Röntgenbeugungsaufnahmen einer teilorientierten Probe der Verbindung **A-2.7**_{12/12} zeigen die Maxima der diffusen äußeren Streuung in der Nähe des Meridians und die stärksten Kleinwinkelreflexe um den Äquator konzentriert, d. h. die Moleküllängsachsen liegen etwa parallel zur Probe – Luft – Grenzfläche, eine für diesen Verbindungstyp eher ungewöhnliche Orientierung (Abb. 54). Die Kleinwinkelreflexe können nach einem zweidimensionalen Gitter indiziert werden. Da nur eine Teilorientierung der Probe erreicht wurde, ist die Indizierung nicht eindeutig. Eine plausible schiefwinklige Variante ist in Abbildung 54c dargestellt. Neben Schichtreflexen (Miller-Indizes $0k$) werden eine ganze Reihe von Satellitenreflexen $h1$ - sowie $h0$ -Reflexe auf dem Meridian der Aufnahme beobachtet. Die Gitterparameter für diesen Fall betragen $a = 16.0$ nm, $b = 4.1$ nm und $\gamma = 96^\circ$. Im Querschnitt dieser Elementarzelle sind dann etwa 23 Moleküle angeordnet, berechnet aus Molekülvolumen und Volumen einer dreidimensionalen Wiederholungseinheit mit der Höhe von 0.5 nm. Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Bänderstruktur (undulierte oder modulierte Schichtstruktur) mit einem Schichtabstand von 4.1 nm und einer Modulationsperiode von ca 16.0 nm.

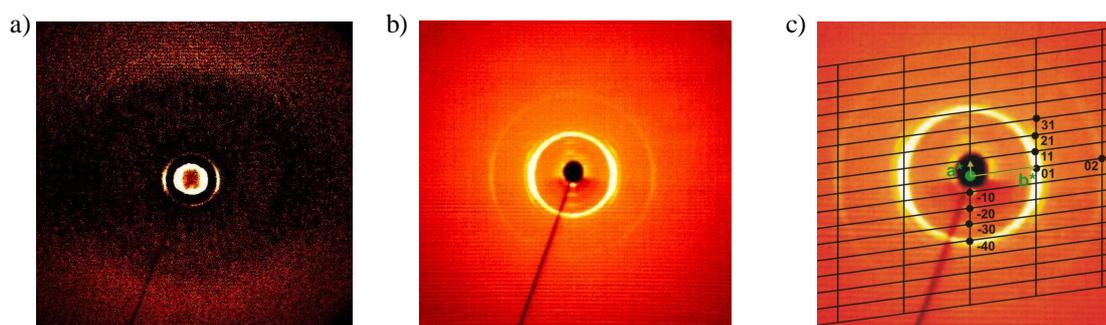


Abbildung 54: a,b) Röntgenbeugungsbild im Weitwinkel- (a) und Kleinwinkelbereich (b) einer teilorientierten Probe der Verbindung **A-2.7**_{12/12} bei 155 °C; c) Mögliche Indizierung der Reflexe des Kleinwinkelbereiches der Verbindung **A-2.7**_{12/12} bei 155 °C nach einem schiefwinkligem Gitter.

Aus der Verteilung der diffusen äußeren Streuung lässt sich ein Neigungswinkel der Moleküle gegen die Schichtnormale von ca. 20° abschätzen, was eine effektive Moleküllänge von 4.4 nm ergibt, die gegenüber der aus CPK-Modellen bestimmten Länge von 5.5 nm für ein gebogenes Molekül sehr kurz erscheint. Möglicherweise ist die Bestimmung aus der Aufnahme der schlecht orientierten Probe zu stark fehlerbehaftet. Schätzt man den Neigungswinkel der Moleküle aus der Moleküllänge von 5.5 nm und dem Schichtabstand von 4.1 nm ab, ergibt sich ein Wert von etwa 40°.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse können die ausgebildeten Phasen als B₇-Phasen mit kolumnarer Struktur bzw. als kolumnare Phasen mit helikaler Überstruktur diskutiert werden.

3.4.2 Mesophasenverhalten der Verbindungen der allgemeinen Struktur *I-b*

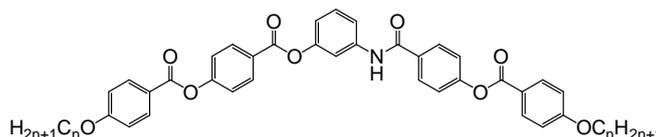
Aus der Serie der isomeren Monoamide der allgemeinen Struktur *I-b* (Tab. 2) wurden die Vertreter **A-10** und **A-14** ausgewählt, um den Einfluss der Länge der terminalen Alkyloxyketten sowie von lateralen Halogenatomen in den Positionen X oder/und Y auf das

Mesophasenverhalten zu untersuchen. Bei den Verbindungen **A-10** und **A-12** erfolgte weiterhin die Einführung einer lateralen Methylgruppe am zentralen Ring. Da jedoch für das Mesophasenverhalten kaum Änderungen im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung resultieren bzw. nur kristalline Phasen auftreten, sollen diese Verbindungen hier nicht beschrieben werden.

3.4.2.1 Der Einfluss der Kettenlänge in den 3-[4-(4-*n*-Alkyloxy-benzoyloxy)benzamido]-phenyl-4-(4-*n*-alkyloxy-benzoyloxy)benzoaten **A-10.1_{n/n}**

In Ergänzung zu Verbindung **A-10.1_{12/12}** (Tab. 2) wurden zehn Verbindungen der Struktur **A-10.1** mit den Kettenlängen C₄ bis C₁₂ und C₁₆ synthetisiert, um den Einfluss der Länge der terminalen Alkyloxyketten beurteilen zu können. Die Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der homologen Monoamide **A-10.1_{n/n}**



Verb.	n	Cr	Col _r	SmCP _A	I	$P_S / \text{nC/cm}^2$	d / nm	L / nm
A-10.1_{4/4}	4	• 155 [20.4]	• 167 [11.3]		•			3.74
A-10.1_{5/5}	5	• 152 [26.1]	• 165 [14.9]		•			3.90
A-10.1_{6/6}	6	• 138 [9.0]	• 163 [15.1]		•			4.13
A-10.1_{7/7}	7	• 153 [7.6]	• 158 [4.7]		•			4.33
A-10.1_{8/8}	8	• 130 [9.8]	• 157 [41.3]		•			4.53
A-10.1_{9/9}	9	• 129 [44.0]		• 150 [19.6]	•	312	3.2	4.76
A-10.1_{10/10}	10	• 131 [39.1]		• 154 [20.9]	•	460	3.3	4.96
A-10.1_{11/11}	11	• 121 [15.6]		• 159 [20.9]	•	570	3.4	5.10
A-10.1_{12/12}	12	• 120 [13.3]		• 161 [20.9]	•	260	3.7	5.43
A-10.1_{16/16}	16	• 114 [31.8]		• 160 [23.8]	•	330	4.0	6.01

Die kurzkettigen Homologen (Verb. **A-10.1_{4/4}** - **A-10.1_{8/8}**) bilden beim Abkühlen ihrer isotropen Flüssigkeiten unter dem Polarisationsmikroskop farbenprächtige spherolitische und mosaikartige Texturen aus, die typisch für kolumnare Mesophasen sind (Abb. 55a,b). Röntgenographische Untersuchungen bestätigen für die Butyl- bis Octyloxy-Verbindung eine kolumnar rechtwinklige Mesophase. In elektrooptischen Untersuchungen konnte bei angelegtem Feld kein Hinweis auf ein polares Schaltverhalten gefunden werden.

Bei den längerkettigen Homologen (Verb. **A-10.1_{9/9}** - **A-10.1_{12/12}**, **A-10.1_{16/16}**) werden zunächst nur optisch isotrope Texturen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet. Beim Auslenken der Polarisatoren um 6-8° aus der gekreuzten Position lassen sich chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit erkennen (Abb. 55c). Interessanterweise konnte mit Verlängerung der terminalen Ketten eine wachsende Größe der chiralen Domänen beobachtet

werden. In Röntgenbeugungsversuchen an pulveranalogen Proben des Nonyloxy-Homologen **A-10.1_{9/9}** werden zwei Reflexe adäquaten Abstandes der ersten und zweiten Ordnung im Kleinwinkelbereich gefunden, die eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten belegen. Verglichen mit den für kalamitische Mesogene typischen smektischen Phasen ist jedoch das Intensitätsprofil dieser beiden Reflexe verbreitert, was vermutlich auf einem Domänengrößeneffekt beruht. Die Domänen gleicher Orientierung sind zu klein, als dass genügend Verstärkungsinterferenzen einen scharfen Röntgenbeugungsreflex liefern können. Unterstützt wird diese Annahme durch die nur sehr kleinen chiralen Domänen in der Textur der Nonyloxy-Verbindung **A-10.1_{9/9}**. Bei den länger-kettigen Homologen sind größere chirale Domänen bei leicht aus der gekreuzten Position herausgedrehten Polarisatoren zu beobachten und in Röntgenbeugungsexperimenten tritt der Reflex erster Ordnung mit einem scharfen Intensitätsprofil auf, wie er von smektischen Phasen gewöhnlich erhalten wird. Somit wirkt sich die Länge der terminalen Kette hier nicht nur auf die Klärtemperatur, sondern auch auf strukturelle Merkmale der Mesophase aus. Der Schichtabstand nimmt mit wachsender Kettenlänge von 3.2 nm im Falle der Nonyloxy-Verbindung bis hin zu 4.0 nm für die Hexadecyloxy-Verbindung zu. Aus der Beziehung $\cos\theta = d/L$ ergibt sich bei allen Verbindungen ein Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormale von ca. 47- 48°.

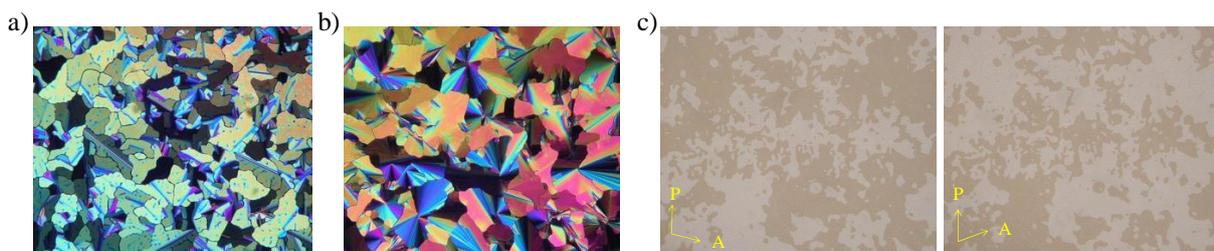


Abbildung 55: a,b) Mosaiktexturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen a) **A-10.1_{4/4}** bei 161 °C und b) **A-10.1_{8/8}** bei 149 °C; c) Chirale Domänen der SmCP-Phase der Verbindung **A-10.1_{16/16}** bei 156 °C und leicht aus der gekreuzten Position herausgedrehten Polarisatoren um $\pm 8^\circ$.

Die Verbindungen **A-10.1_{9/9}** bis **A-10.1_{16/16}** wurden auf ihr Verhalten im elektrischen Feld untersucht. Beim Anlegen einer Dreiecksspannung wird oberhalb einer Schwellspannung von 150...200 V_{pp} aus der optisch isotropen Textur eine doppelbrechende Textur beobachtet. Dabei werden pro Halbperiode der angelegten Spannung zwei Repolarisationspeaks ausgebildet, die auf ein antiferroelektrisches Schaltverhalten hindeuten. Beim Abschalten des Feldes entsteht erneut die optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen im Untergrund. Um das Schaltverhalten genauer zu untersuchen wurden Gleichspannungsexperimente durchgeführt. Die Texturen im Feld, die die ferroelektrischen Zustände anzeigen, unterscheiden sich dabei vom Grundzustand durch eine größere Doppelbrechung und sind unabhängig von der Polarität des Feldes. In Abbildung 56 ist stellvertretend für die Verbindungen **A-10.1_{n/n}** (n = 9-16) das Schaltverhalten der Verbindung **A-10.1_{10/10}** dargestellt. Es sei noch angemerkt, dass es bei der Verbindung **A-10.1_{10/10}** möglich ist, die SmCP_A-Phase oberhalb der Klärtemperatur durch ein ausreichend starkes elektrisches Feld zu induzieren. Innerhalb der isotropen Phase werden durch das angelegte Feld doppelbrechende Keime erzeugt, die zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen. Beim Abschalten des Feldes bildet sich augenblicklich die isotrope Phase zurück. Die maximal gemessene

Klärpunktserhöhung beträgt $\Delta T = 2.5$ K bei einem elektrischen Feld von $E = 40$ V/ μm . Dieses Verhalten wurde auch schon in Ref. [69,73,167] beschrieben und ist insofern überraschend, da das Anlegen starker elektrischer Felder gewöhnlich zu einer elektrischen Aufheizung der Probe und daher zu einer scheinbaren Erniedrigung des Klärpunktes führt. In dem vorgestellten Fall beobachten wir aber eine Stabilisierung der Mesophase, d.h. eine Erhöhung der Klärtemperatur. Die Schwellfeldstärke, bei welcher die ersten Keime entstehen, steigt mit der Temperatur an. Offenbar beruht dieser Effekt auf der Existenz von polaren ferroelektrischen Clustern im Nahordnungsbereich bereits in der isotropen Flüssigkeit, die durch das angelegte Feld ausgerichtet werden [65].

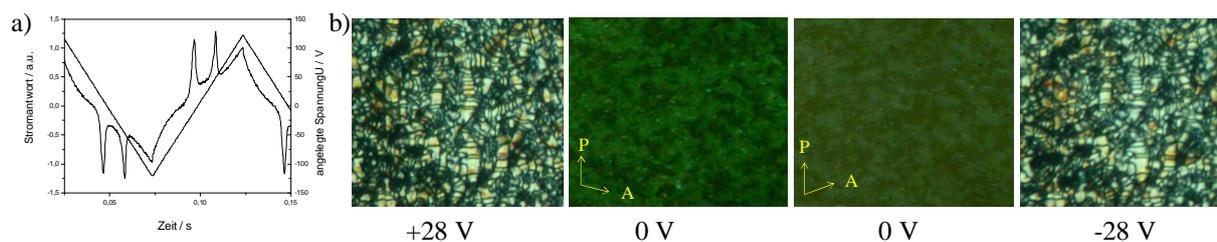


Abbildung 56: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **A-10.1_{10/10}**: a) Stromantwortkurve ($U = 244$ V_{pp}, $f = 10$ Hz, $R = 5$ k Ω , $T = 139$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6$ μm , $P_S = 460$ nC/cm²); b) Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten doppelbrechenden Domänen

Abbildung 57 zeigt eine graphische Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen der Amidverbindungen **A-10.1_{n/n}** (C: NHCO) mit denen der analogen esterverbrückten Verbindungen (C: OOC) [167].

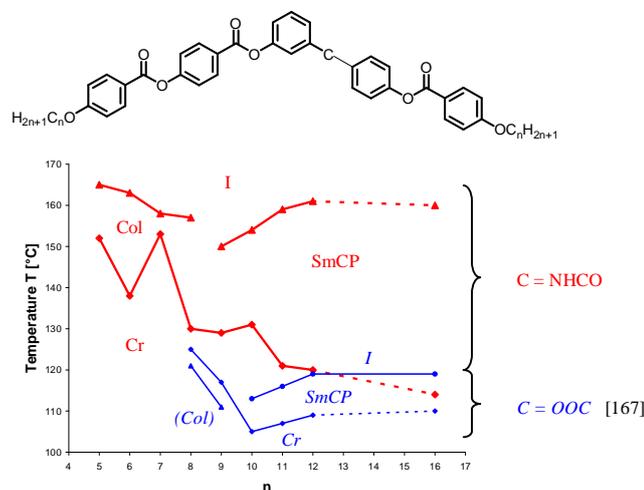


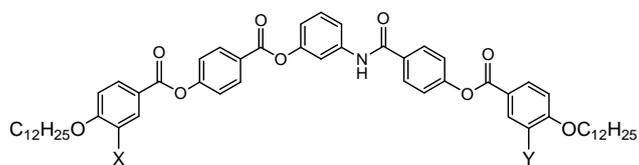
Abbildung 57: Darstellung der Umwandlungstemperaturen der Amid-Verbindungen **A-10.1_{n/n}** (rot) und deren esterverbrückte Analoga (blau) in Abhängigkeit von der Kettenlänge n .

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Klärtemperaturen der Amidverbindungen **A-10.1_{n/n}** sehr viel höher liegen als die der analogen Esterverbindungen. Auch ist der flüssigkristalline Existenzbereich bei den Amidverbindungen viel größer. Das Mesophasenverhalten beider Serien ähnelt einander stark mit kolumnaren Phasen für die kurzketigen Homologen und polaren smektischen Phasen für die Homologe mit längeren Alkyloxyketten, wobei der Übergang Col-SmCP um eine CH₂-Gruppe verschoben ist.

3.4.2.2 In Position X / Y halogen-substituierte Monoamide A-10.2_{12/12} bis A-10.10_{12/12}

Ausgehend von der Verbindung A-10.1_{12/12} (Tab. 2) wurden die mit einem bzw. zwei Fluor-, Chlor- oder Bromatomen substituierten Verbindungen A-10.2_{12/12} bis A-10.10_{12/12} untersucht. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die synthetisierten Verbindungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass jeweils in der Reihenfolge F-Cl-Br die Klärpunkte stetig abnehmen. Während die Schmelztemperaturen der fluorsubstituierten Verbindungen der unsubstituierten Verbindung ähneln, zeigen die chlor- und bromsubstituierten Verbindungen jeweils Schmelztemperaturen weit unter 100 °C. Daraus resultieren breite Mesophasenbereiche, für die Verbindung A-10.6_{12/12} z.B. über 113 K.

Tabelle 5: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen A-10



Verb.	X	Y	Umwandlungstemperaturen [°C]	<i>d</i> / nm	<i>L</i> / nm
A-10.2 _{12/12}	F	H	Cr 136 [21.2] SmCP _A 164 [22.7] I	3.8	5.59
A-10.3 _{12/12}	Cl	H	Cr 50 [12.9] SmCP _A 160 [19.9] I	3.8	5.59
A-10.4 _{12/12}	Br	H	Cr 85 [13.9] SmCP _A 154 [18.6] I	-	5.59
A-10.5 _{12/12}	H	F	Cr 122 [12.3] SmCP 165 [20.1] I	3.9	5.59
A-10.6 _{12/12}	H	Cl	Cr 50 [18.0] SmCP _A 163 [21.3] I	3.9	5.59
A-10.7 _{12/12}	H	Br	Cr 59 [12.2] SmCP 136 [21.6]	3.9	5.59
A-10.8 _{12/12}	F	F	Cr 148 [55.8] SmCP 171 [21.9] I	4.1	5.71
A-10.9 _{12/12}	Cl	Cl	Cr 89 [15.5] SmCP 152 [16.9] I	4.1	5.71
A-10.10 _{12/12}	Br	Br	Cr 62 [17.5] SmCP 121 [11.5] I	-	5.71

Röntgenographische Untersuchungen belegen für die Verbindungen A-10.2_{12/12} bis A-10.10_{12/12} eine einfache Schichtstruktur (für *d*-Werte siehe Tabelle 5). Der Schichtabstand ist dabei jeweils kleiner als die Moleküllänge woraus mit $\cos\theta = d/L$ eine um ca. 44-45° zur Schichtnormalen geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden kann. Die in Tabelle 5 aufgelisteten Moleküllängen wurden über CPK-Modelle ermittelt. Dabei ergibt sich, dass mit der Einführung von einem bzw. zwei Halogenatomen in Position X bzw. Y die Konformation der terminalen Alkyloxykette verändert werden kann und eine Verlängerung des Moleküls von 5.46 nm → 5.59 nm → 5.71 nm stattfindet (Abb. 58).



Abbildung 58: CKP-Modelle der Amidverbindungen A-10 zur Ermittlung der Moleküllänge in Abhängigkeit von dem Vorhandensein lateraler Substituenten an den äußeren aromatischen Ringen.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Schichtabständen, die in der Reihenfolge $d = 3.7 \text{ nm}$ (A-10.1_{12/12}, X,Y: H) \rightarrow $3.8 / 3.9 \text{ nm}$ (A-10.2_{12/12} - A-10.7_{12/12}, X bzw. Y: Hal) \rightarrow 4.1 nm (A-10.8_{12/12} - A-10.10_{12/12}, X,Y: Hal) zunehmen.

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der in Position X **bzw.** Y halogensubstituierten Verbindungen A-10.2_{12/12} bis A-10.4_{12/12} bzw. A-10.5_{12/12} bis A-10.9_{12/12} wird eine wenig strukturierte optisch isotrope Textur gebildet, in der beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position sehr schwach kleine chirale Domänen sichtbar werden (Abb. 59a).

Bei elektrooptischen Untersuchungen der fluorsubstituierten Verbindungen A-10.2_{12/12} und A-10.5_{12/12} werden ab einer Dreiecksspannung von $100 V_{pp}$ größere, gut erkennbare chirale Domänen ausgebildet (Abb. 59b). Bei $160 V_{pp}$ wird die Bildung doppelbrechender Keime beobachtet, die zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen, wie in den Abbildungen 59b,c zu sehen ist. Oberhalb $160 V_{pp}$ entstehen in der Stromantwort zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung (Abb. 60a). In den Abbildungen 59 und 60 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt.

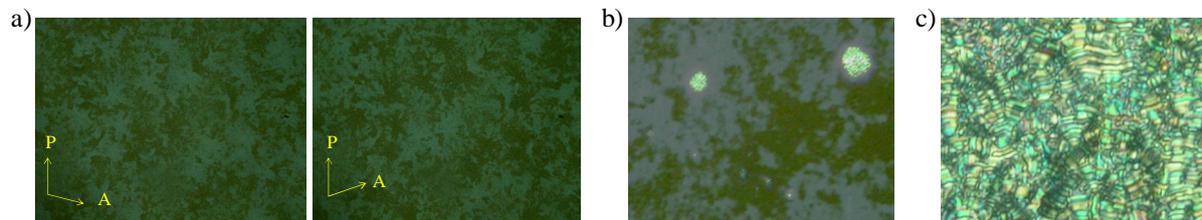


Abbildung 59: a) Chirale Domänen in der Textur der Verbindung A-10.2_{12/12} bei um $\pm 8^\circ$ ausgelenkten Polarisatoren; b) Entstehung doppelbrechender Keime bei $E = 160 V_{pp}$; c) doppelbrechende Textur bei $E = 206 V_{pp}$.

Das Abkühlen der isotropen Phase unter einem Gleichspannungsfeld von $E = 50 \text{ V} / 6 \mu\text{m}$ lieferte doppelbrechende Domänen, an denen das elektrooptische Schaltverhalten genauer untersucht werden konnte. Unter einem anliegenden Feld bilden die Auslöschungsrichtungen einen Winkel von ca. 45° zu Analysator und Polarisator, woraus eine synklinale ferroelektrische Anordnung der Moleküle in der Mesophase unter Einwirkung eines elektrischen Feldes geschlossen werden kann. Beim Abschalten des angelegten Gleichspannungsfeldes nimmt die Doppelbrechung ab und gleichzeitig ändern die Auslöschungsrichtungen ihre Position so, dass sie in einem Winkel von ca. 0° zu Analysator und Polarisator angeordnet sind, was eine Alternation der Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten im Grundzustand anzeigt. D.h., es findet eine Relaxation in den antiklinen SmCP_A-Grundzustand statt. Beim Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes wird eine Rotation der Auslöschungsrichtung um 45° in die Gegenrichtung beobachtet (Abb. 60).

Der Schaltvorgang ist demnach tristabil. Von der feldinduzierten Rotation der Achsenkreuze lässt sich ein Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten von etwa 45° abschätzen, der gut mit dem Winkel übereinstimmt, der sich aus den in der Tabelle 5 angegebenen Schichtabständen und Moleküllängen ergibt. Eine antikline Anordnung mit einem Neigungswinkel von ca. 45° kann die geringe Doppelbrechung bei ausgeschaltetem Feld erklären. Dieses Verhalten wurde zuerst von FODOR-CSORBA et al. beschrieben [168].

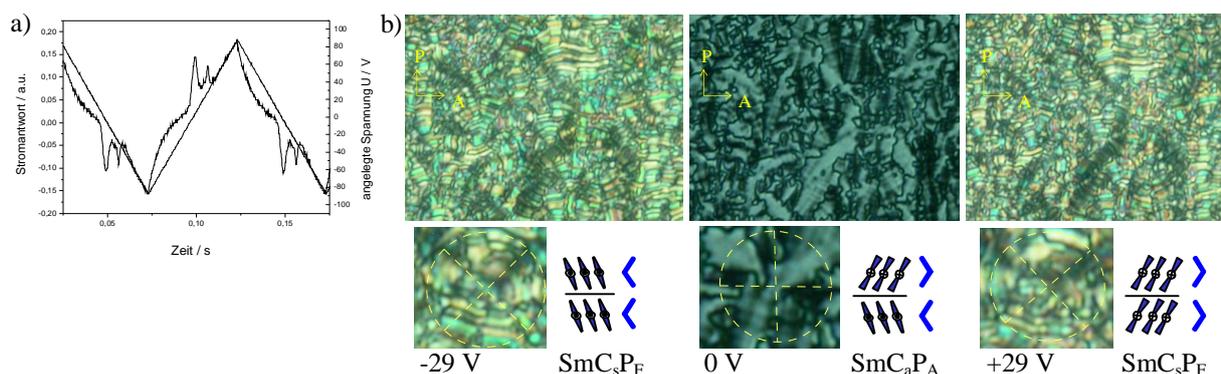


Abbildung 60: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **A-10.2_{12/12}**: a) Stromantwortkurve ($U = 176$ V_{pp}, $f = 10$ Hz, $R = 5$ k Ω , $T = 154$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6$ μm , $P_S = 450$ nC/cm²); b) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten Domänen ($U = \pm 29$ V_{DC}, $T = 154$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6$ μm).

Die chlor- und bromsubstituierten Verbindungen **A-10.3_{12/12}** und **A-10.4_{12/12}** bzw. **A-10.6_{12/12}** und **A-10.7_{12/12}** verhalten sich im elektrischen Feld analog den fluorsubstituierten Verbindungen **A-10.3_{12/12}** und **A-10.5_{12/12}**. Allerdings sind die Verbindungen im angelegten Feld nicht so stabil und es kommt bei den elektrooptischen Untersuchungen sehr schnell zu Zelldurchschlägen.

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der in Position X **und** Y halogen-substituierten Verbindungen **A-10.8_{12/12}** bis **A-10.10_{12/12}** erhält man die in Abbildung 61 dargestellten Texturen mit lanzett- und spiralförmigen Filamenten sowie zirkularen Domänen, die zu unspezifischen Texturen zusammenwachsen.

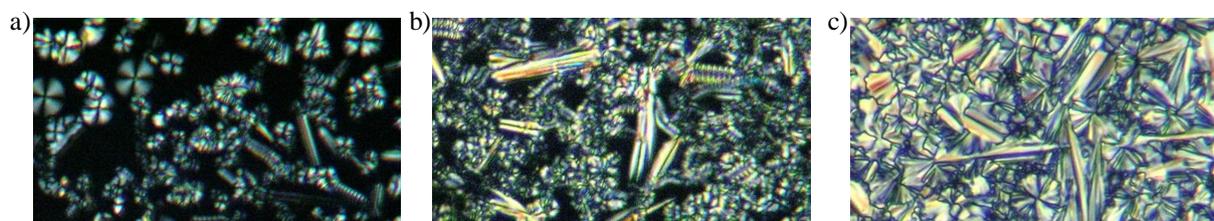


Abbildung 61: a,b) Texturaufnahmen der Verbindung **A-10.8_{12/12}** bei a) 168 °C und b) 160 °C; c) Textur der Verbindung **A-10.9_{12/12}** bei 140 °C.

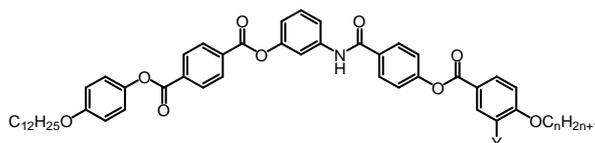
Bei elektrooptischen Untersuchungen bilden die Verbindungen **A-10.8_{12/12}** bis **A-10.10_{12/12}** oberhalb einer angelegten Dreiecksspannung von 175 V_{pp} eine doppelbrechende Textur aus. Beim Abschalten des Feldes verringert sich die Doppelbrechungsfarbe. Die Texturen im Feld sind dabei unabhängig von der Polarität des angelegten Feld. Eine Stromantwortkurve konnte aufgrund von Zelldurchschlägen bei diesen hohen Feldern nicht erhalten werden.

3.4.2.3 Lateral substituierte Monoamide A-14.1 bis A-14.4

Die Verbindungen **A-14** unterscheiden sich von den Verbindungen **A-10** in der Richtung der zwischen dem äußeren und mittleren aromatischen Ring nur eines Molekülschenkels befindlichen Estergruppe (Position A). Die lateral unsubstituierte Verbindung **A-14.1_{12/12}** wurde bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben und bildet eine kolumnare Mesophase aus. An ihr wurde ebenfalls der Einfluss lateraler Halogensubstituenten Y an einem der äußeren

aromatischen Ringe untersucht. Die Struktur bietet weiterhin die Möglichkeit, unsymmetrische Verbindungen **A-14.1**_{12/n} (n: 8,12,16) mit unterschiedlichen Kettenlängen an den beiden Molekülschenkeln aufzubauen. Tabelle 6 gibt einen Überblick der synthetisierten Verbindungen zusammen mit deren Phasenverhalten wieder. Es wird deutlich, dass in der Reihenfolge der Substitution F-Cl-Br die Klärpunkte stetig abnehmen. Ebenso ist ersichtlich, dass mit zunehmender Kettenlänge eine Mesophasenstabilisierung zu verzeichnen ist und gleichzeitig die Schmelztemperaturen abnehmen.

Tabelle 6: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol), 2D-Gitterparameter und Anzahl der Moleküle *r* im Querschnitt der Elementarzelle der Amidverbindungen **A-14**



Verb.	n	Y	Umwandlungstemperaturen [°C]	<i>a</i> [nm]	<i>b</i> [nm]	γ [°]	<i>r</i>
A-14.1 _{12/8}	8	H	Cr 166 [32.0] (Col 162 [14.3]) I				
A-14.1 _{12/12}	12	H	Cr 154 [19.7] Col _{ob} P 166 [13.7] I	8.5	4.7	103	14
A-14.1 _{12/16}	16	H	Cr 145 [22.0] Col 174 [4.9] I				
A-14.2 _{12/12}	12	F	Cr 160 [41.2] Col 173 [12.6] I	9.5	5.2	105	17
A-14.3 _{12/12}	12	Cl	Cr 130 [23.8] Col 168 [16.5] I	9.3	5.0	106	16
A-14.4 _{12/12}	12	Br	Cr 127 [20.6] Col 162 [16.3] I	9.3	4.9	104	15

Unter dem Polarisationsmikroskop werden von den Verbindungen **A-14** Texturen analog der Abbildung 62a ausgebildet, die auf kolumnare Phasen hindeuten. Röntgenographische Untersuchungen an den Verbindungen **A-14.1**_{12/16}, **A-14.2**_{12/12} und **A-14.4**_{12/12} bestätigen eine zweidimensional modulierte Schichtstruktur oder kolumnare Struktur, d.h. eine Bänderstruktur der ausgebildeten Mesophasen. Die Auswertung erfolgte analog der in Kapitel 3.3.2 für die lateral unsubstituierte Verbindung **A-14.1**_{12/12} beschriebenen Vorgehensweise anhand von Guinier Pulveraufnahmen. Die Parameter für die schiefwinkligen 2D-Gitter sind in Tabelle 6 angegeben. Für die Verbindung **A-14.1**_{12/8}, die die kolumnare Mesophase im monotropen Bereich ausbildet, waren aufgrund der raschen Kristallisation keine röntgenographischen Untersuchungen möglich.

Elektrooptische Untersuchungen an den Verbindungen **A-14** liefern Hinweise auf einen polaren Charakter der gebildeten kolumnaren Phasen. Beim Anlegen eines Feldes kann ab 75 V_{pp} / 6 μm eine Erhöhung der Doppelbrechung und oberhalb von 250 V_{pp} / 6 μm ein Schalten in eine Mosaiktextur beobachtet werden. In Abbildung 62 ist dieses Verhalten anhand der Verbindung **A-14.3**_{12/12} dargestellt. Da es bei diesen hohen Feldern schnell zu Zelldurchschlägen kam, konnte lediglich für die lateral unsubstituierte Verbindung **A-14.1**_{12/12} in einem elektrischen Wechselfeld ein breiter, nicht gut separierter Repolarisationspeak pro Halbperiode beobachtet werden.



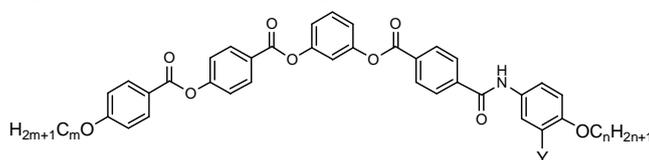
Abbildung 62: a) Textur der kolumnaren Phase der Verbindungen **A-14.3**_{12/12} bei 164 °C; b,c) Untersuchung des Schaltverhaltens bei 164 °C: b) Textur bei einem Feld von $E = 100 \text{ V}_{pp} / 6 \mu\text{m}$; c) Mosaiktextur bei $E = 290 \text{ V}_{pp} / 6 \mu\text{m}$.

3.5 Der Einfluss lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von *bent-core* Mesogenen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe zwischen einem mittleren und einem äußeren Ring

Eine weitere Möglichkeit, die chemische Struktur zu variieren, war der Einbau einer Amid-Verknüpfungsgruppe zwischen dem mittleren und äußeren aromatischen Ring eines Molekülschenkels. Entsprechend der Richtung der Amidgruppe kann in die allgemeinen Strukturen *II-a* (CONH) und *II-b* (NHCO) unterschieden werden.

3.5.1 Lateral substituierte Verbindungen A-17 der allgemeinen Struktur *II-a*

Tabelle 7: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen **A-17**



Verb.	m	n	Y	Umwandlungstemperaturen [°C]
A-17.1 _{12/12}	12	12	H	Cr 170 [54.5] (USmCP 167 [19.7]) I
A-17.1 _{12/16}	12	16	H	Cr 164 [34.8] USmCP 170 [20.1] I
A-17.1 _{16/16}	16	16	H	Cr 158 [41.6] USmCP 168 [23.4] I
A-17.2 _{12/12}	12	12	F	Cr 164 [69.6] (USmCP 162 [3.5]) I
A-17.2 _{12/16}	12	16	F	Cr 155 [27.8] USmCP 170 [21.7] I
A-17.2 _{16/16}	16	16	F	Cr 154 [41.8] USmCP 169 [22.1] I
A-17.3 _{12/12}	12	12	Cl	Cr 144 [25.1] USmCP 164 [20.2] I
A-17.3 _{12/16}	12	16	Cl	Cr 133 [38.0] USmCP 162 [20.5] I
A-17.3 _{16/16}	16	16	Cl	Cr 129 [32.7] USmCP 162 [20.0] I
A-17.4 _{12/12}	12	12	Br	Cr 121 [10.1] USmCP 153 [13.5] I
A-17.5 _{12/12}	12	12	CH ₃	Cr 127 [19.9] Col 141 [19.4] I
A-17.6 _{12/12}	12	12	OCH ₃	Cr 136 [51.9] (M _x 132*) I

* Mittels Polarisationsmikroskopie bestimmter Wert, da Umwandlung im DSC nicht zu sehen

Es wurden zwölf Verbindungen **A-17** synthetisiert, die sich in der Länge der terminalen Ketten und der Art des lateralen Substituenten in Position Y an dem über die Amidgruppe verknüpften äußeren aromatischen Ring unterscheiden. Tabelle 7 gibt einen Überblick der Umwandlungstemperaturen der Verbindungen. Als Substituent Y wurden Fluor-, Chlor- oder Bromatome bzw. eine Methyl- oder Methoxygruppe verwendet.

Die Verbindung **A-17.1_{12/12}** ohne lateralen Substituenten bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop lanzettartige und spiralförmige Filamente sowie chirale Domänen im Untergrund aus, die zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen (Abb. 63a). Röntgenbeugungsexperimente belegen eine Schichtstruktur der monotropen flüssigkristallinen Phase für die pulveranalogen Proben in der Kapillare bei 165 °C (Guinier-Filmaufnahme), die äußere diffuse Streuung zeigt den flüssiganalogen Charakter der Phase an. Die Abschätzung des Neigungswinkels der Moleküle zur Schichtnormalen aus der Moleküllänge von $L = 5.5$ nm (CPK-Modelle) und dem Schichtabstand von $d = 4.4$ nm ergibt $\arccos(4.4/5.5) \approx 36^\circ$. Aufgrund der schnellen Kristallisation konnten keine orientierten Proben erhalten werden.

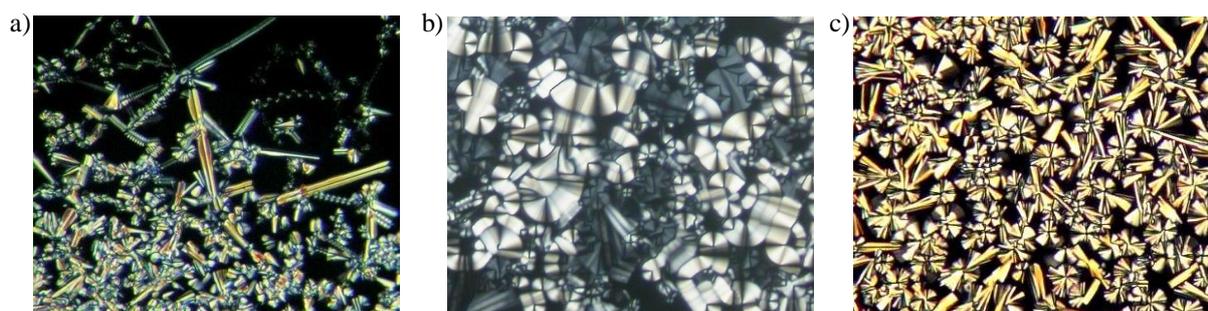


Abbildung 63: a) Spiralförmige und lanzettartige Filamente der Verbindung **A-17.1_{12/12}**: bei 165 °C; b) Textur der kolumnaren Mesophasen der Verbindungen b) **A-17.1_{16/16}** bei 164 °C und c) **A-17.3_{12/12}** bei 158 °C.

Die analoge esterverbrückte Verbindung (D: COO) ist in Ref. [69] beschrieben und bildet eine polare SmC-Phase aus. Verglichen mit der amidverbrückten Verbindung **A-17.1_{12/12}**, bei der zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen der Amidgruppe resultieren, besitzt sie einen um 34 K niedrigeren Klärpunkt und eine um 60 K niedrigere Schmelztemperatur. Die Verlängerung der terminalen Ketten hat zwar keine großen Auswirkungen auf die Phasenstabilität, bewirkt aber verringerte Schmelztemperaturen in den Verbindungen **A-17.1_{12/16}** und **A-17.1_{16/16}**, resultierend in flüssigkristallinen Phasen im enantiotropen Bereich. Unter dem Polarisationsmikroskop bilden die Verbindungen **A-17.1_{12/16}** und **A-17.1_{16/16}** doppelbrechende Mosaiktexturen aus, die zunächst auf kolumnare Mesophasen hinweisen (Abb. 63b,c).

In Röntgenbeugungsexperimenten der Verbindung **A-17.1_{16/16}** werden Schichtreflexe mit Satelliten erhalten (Abb. 64), die typisch für eine undulierte Schichtstruktur sind. Auf dem Äquator der Aufnahme werden keine Reflexe beobachtet. Die Indizierung nach einem primitiven, pseudo-rechtwinkligen 2D-Gitter (schiefwinkliges Gitter mit einem Winkel von 90° zwischen den Achsen) (Abb. 64c) liefert den Schichtabstand zu 5.0 nm (= b) und die Undulationsperiode λ zu 24.5 nm (= a). Da die Moleküllänge größer als der gefundene

Schichtabstand ist, muss eine Phasenstruktur mit gegen die Schichtnormale geneigten Molekülen angenommen werden und somit kann es sich im röntgenographischen Sinne nicht um ein Gitter mit rechtwinkliger Ebenengruppe handeln. Aus Elementarzellvolumen und Molekülvolumen können etwa 38 Moleküle pro Zelle (d.h. pro Undulationsperiode) ermittelt werden. Aus der Lage der Maxima der äußeren diffusen Streuung lässt sich ein Winkel von ca. $21,5^\circ$ abschätzen, die effektive Moleküllänge betrüge dann 5.4 nm.

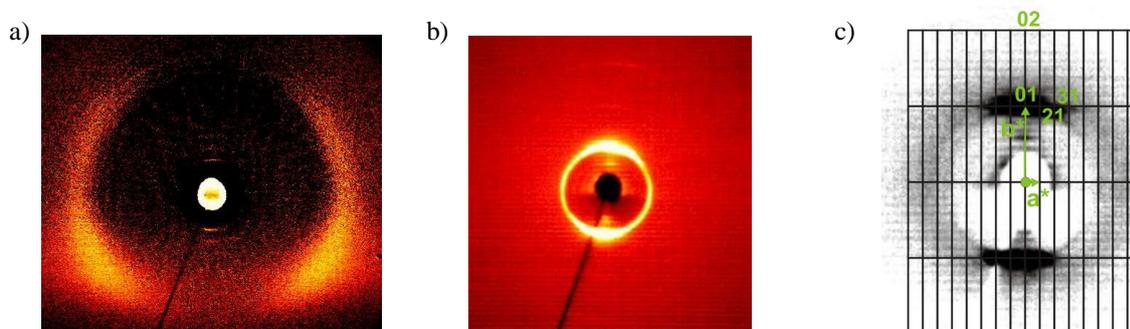


Abbildung 64: Weitwinkel- (a) und Kleinwinkelbereich (b,c) des Röntgenbeugungsbildes einer teilorientierten Probe der Verbindungen **A-17.1_{16/16}** bei 158°C . In c) ist eine mögliche Indizierung der Reflexe des Kleinwinkelbereiches nach einem reziproken, pseudo-rechtwinkligen Gitter eingezeichnet.

Elektrooptische Untersuchungen der Verbindung **A-17.1_{16/16}** ergaben Hinweise auf ein polares Schalten. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann ab 80 V_{pp} deutlich ein optisches Schalten beobachtet werden. Dabei werden in der Stromantwortkurve zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung ausgebildet, die ein antiferroelektrisches Schalten belegen (Abb. 65a). Die spontane Polarisation beträgt 250 nC/cm^2 .

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit im Gleichspannungsfeld werden zwei verschiedene zirkuläre Domänen ausgebildet (Abb. 65b), unter dem Polarisationsmikroskop rot und grau erscheinend. Die Achsenkreuze der zirkulären Domänen befinden sich im Grundzustand parallel zu Polarisator und Analysator. In den roten Domänen (mit gelbem Pfeil markiert) kann beim Einschalten eines Feldes eine Rotation der Achsenkreuze beobachtet werden - je nach Polarität des Feldes mit verschiedenem Drehsinn. Dieses Verhalten würde einer antiferroelektrischen Phase mit tristabilem Schaltverhalten des antiklin antiferroelektrischen Grundzustandes in die synklin ferroelektrischen Zustände entsprechen. In den grau erscheinenden Domänen erfolgt keine Rotation der Achsenkreuze beim Anlegen eines Feldes (blau gekennzeichnet). In diesen racemischen Domänen findet somit ein Schalten von einem synklin antiferroelektrischen Grundzustand in die antiklin ferroelektrischen Zustände statt.

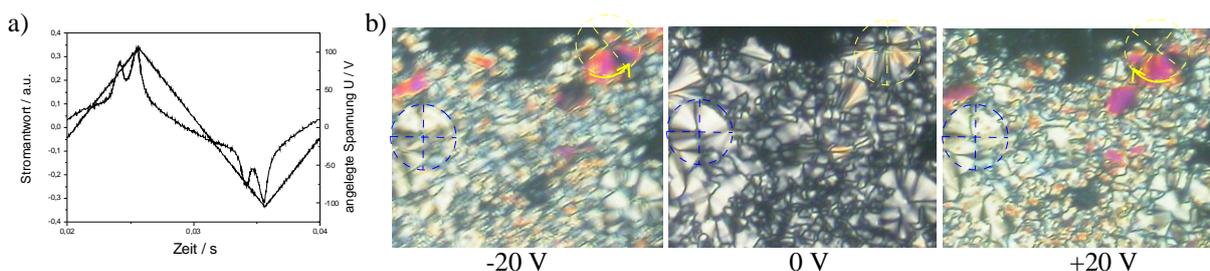


Abbildung 65: Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **A-17.1_{16/16}** bei 156°C : a) Stromantwortkurve ($U = 212\text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 50\text{ Hz}$, $R = 500\ \Omega$, $T = 156^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6\ \mu\text{m}$, $P_S = 250\text{ nC/cm}^2$); b) Schaltverhalten der Mosaiktextur bei $E = \pm 20\text{ V} / 6\ \mu\text{m}$.

Die Einführung lateraler Halogen-Substituenten in der Position Y liefert die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **A-17.2** (Y: F), **A-17.3** (Y: Cl), und **A-17.4** (Y: Br). Diese bilden unter dem Polarisationsmikroskop Texturen analog den in Abbildung 63c dargestellten aus, die auf zweidimensionale Mesophasen hinweisen. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen eine undulierten Schichtstruktur mit relativ großer Undulationsperiode für die Verbindungen **A-17.2**_{12/12} (Y: F), **A-17.3**_{12/12} (Y: Cl), und **A-17.3**_{16/16} (Y: Cl) analog der Verbindung **A-17.1**_{16/16}. Die veränderte sterische Situation hat somit keinen Einfluss auf den gebildeten Mesophasentyp. Allerdings kann in nahezu allen Fällen in der Reihenfolge H-F-Cl-Br eine Verringerung der Schmelz- und Klärtemperaturen beobachtet werden (Tab. 7). In elektrooptischen Untersuchungen der Verbindungen **17.2**_{16/16} (Y: F), **17.3**_{12/12} (Y: Cl), und **A-17.3**_{16/16} (Y: Cl) konnte ein antiferroelektrisches Schaltverhalten gefunden werden.

Die Verbindung **A-17.5**_{12/12} mit einer lateralen Methylgruppe in Position Y bildet unter dem Polarisationsmikroskop die in Abbildung 66a gezeigte Textur aus, die auf eine kolumnare Mesophase hindeutet. Röntgenographische Untersuchungen an pulveranalogen Proben bestätigen eine zweidimensional geordnete Struktur der Mesophase.

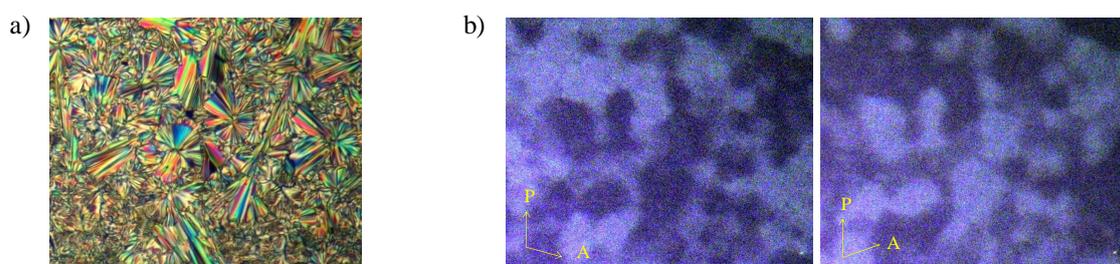


Abbildung 66: a) Textur der Verbindung **A-17.5**_{12/12} bei 135 °C; b) chirale Domänen der Verbindung **A-17.6**_{12/12} bei 131 °C: Polarisatoren um $\pm 5^\circ$ aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte kein Hinweis auf polares Schalten gefunden werden. Die durch die Einführung der lateralen Methylgruppe veränderte sterische Situation der Moleküle hat eine Verringerung der Klärtemperatur um 26 K und der Schmelztemperatur von nahezu 45 K im Vergleich zu der lateral unsubstituierten Verbindung **A-17.1**_{12/12} zur Folge.

Die Einführung einer lateralen Methoxygruppe in Position Y hat einen stärkeren Einfluss auf die Klärtemperatur als auf die Schmelztemperatur. In Verbindung **A-17.6**_{12/12} (Y: OCH₃) beträgt die Mesophasendestabilisierung gegenüber der lateral unsubstituierten Verbindung **A-17.1**_{12/12} 45 K. Lediglich im monotropen Bereich kann die Ausbildung einer optisch isotropen Textur mit chiralen Domänen bei aus der gekreuzten Position herausgedrehten Polarisatoren beobachtet werden (Abb. 66b). Aufgrund der raschen Kristallisation konnten leider keine röntgenographischen und elektrooptischen Untersuchungen der Mesophase durchgeführt werden.

3.5.2 Mesophasenverhalten der Verbindungen A-18 mit einer terminalen Alkyloxykette in meta-Position

Das Anbringen einer terminalen Verknüpfungsgruppe in meta-Position (Verbindungen **A-18**, Abb. 67) führt zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften. Auch die analoge esterverknüpfte Verbindung (D: COO) sowie die lateral methyl-substituierte Verbindung **A-18.2** zeigen keinerlei flüssigkristalline Eigenschaften.

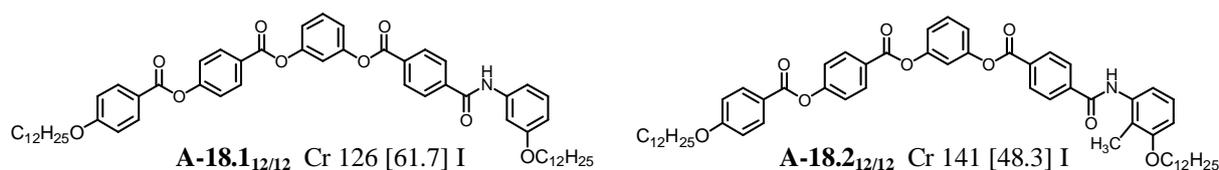


Abbildung 67: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen **A-18** mit einer terminalen Alkyloxykette in meta-Position.

3.5.3 Lateral substituierte Verbindungen **A-19** der allgemeinen Struktur *II-b*

Es wurden vier Verbindungen **A-19** der Struktur *II-b* synthetisiert (Tab. 8). Sie unterscheiden sich von den Verbindungen **A-17** (Tab. 7) durch die Richtung der Amid-Verknüpfungsgruppe in Position D. Beim Vergleich der Umwandlungstemperaturen kann kaum ein Einfluss der Richtung der Amidgruppe auf die Mesophasenstabilität festgestellt werden. Allerdings liegen die Schmelztemperaturen in den Verbindungen **A-19** wesentlich niedriger als bei den isomeren Verbindungen **A-17**. In der Reihenfolge F-Cl-Br der lateralen Substituenten kann erneut eine Verringerung der Schmelz- und Klärtemperaturen beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den doppelbrechenden Texturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen **A-17** werden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten der Verbindungen **A-19** unter dem Polarisationsmikroskop zunächst optisch isotrope Texturen gebildet. Beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position sind sehr schwach kleine chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit zu erkennen.

Tabelle 8: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen **A-19**

Verb.	X	Umwandlungstemperaturen [°C]	<i>d</i> [nm]
A-19.1 _{12/12}	H	Cr 126 [15.1] SmCP _F 165 [22.8] I	3.9
A-19.2 _{12/12}	F	Cr 131 [19.0] SmCP 164 [23.3]	4.0
A-19.3 _{12/12}	Cl	Cr 127 [12.2] SmCP 154 [21.1] I	4.2
A-19.4 _{12/12}	Br	Cr 81 [28.3] SmCP 152 [20.5] I	4.0

Röntgenographische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur. Schichtabstände kleiner als die Moleküllänge (ca. 5.6 nm; Tabelle 8) belegen eine geeignete Anordnung der Moleküle bezüglich der Schichtnormalen. In elektrooptischen Untersuchungen verhalten sich die Verbindungen **A-19.1**_{12/12} bis **A-19.4**_{12/12} analog der Verbindung **A-10** (Kap. 3.4.2.2). Ab einem Feld von 75 V_{pp} werden die chiralen Domänen größer und somit deutlicher erkennbar (Abb. 68). Ab einem Feld von 200 V_{pp} werden doppelbrechende Keime gebildet, die zu einer unspezifischen Textur zusammenwachsen. Die Textur bei angelegtem Feld ist dabei unabhängig von der Polarität des Feldes. Beim Abschalten des elektrischen Feldes entsteht die optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen erneut. Es kommt bei diesen Feldern sehr leicht zu Durchschlägen. Dennoch konnte für die Verbindung **A-19.1**_{12/12} eine Stromantwort mit einem breiten Repolarisationspeak ($P_S = 180 \text{ nC/cm}^2$) erhalten werden.

Die Anknüpfung einer terminalen Kette in meta-Position resultiert in einem Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften in der Verbindung **A-20**_{12/12} (Abb. 68b), analog zu der isomeren Verbindung **A-18**_{12/12}.

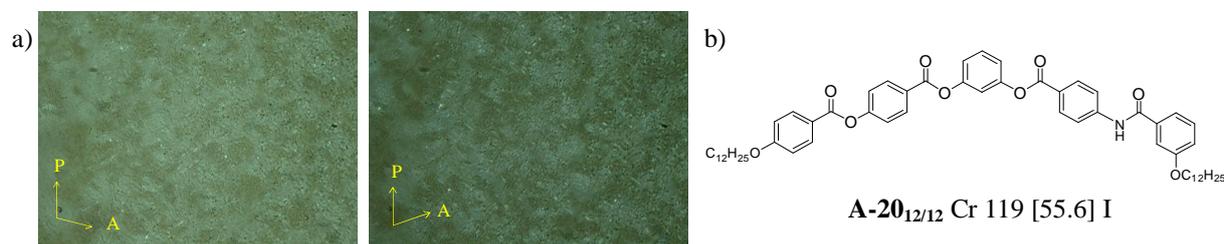


Abbildung 68: a) Chirale Domänen in der Textur der Verbindung **A-19**_{212/12} bei 156 °C und 100 V_{pp} / 6µm; Polarisatoren sind um ± 5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt; b) Verbindung **A-20**_{12/12} mit einer terminalen Kette in meta-Position.

3.5.4 Mesophasenverhalten der Sechskern-Verbindungen **A-21** und **A-22**

Es wurden exemplarisch zwei Verbindungen mit sechs aromatischen Ringen synthetisiert, um den Einfluss einer in meta-Position stehenden Alkyloxykette untersuchen zu können (Abb. 69). Die Verlängerung des Moleküls führte zu einem Ansteigen der Klärtemperatur in Verbindung **A-21**_{12/12} um 38 K gegenüber **A-17**_{12/12}, der entsprechenden Fünfkern-Verbindung.

Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **A-21**_{12/12} können ab 203 °C spiralförmige Filamente und Spieße sowie zirkuläre Domänen beobachtet werden (Abb. 70a). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes entsteht eine optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen, zu sehen bei aus der gekreuzten Position herausgedrehten Polarisatoren (Abb. 70b). Ein Hinweis auf polares Schalten konnte jedoch nicht erhalten werden. Röntgenbeugungsexperimente belegen lediglich eine einfache Schichtstruktur. Die Abschätzung des Neigungswinkels der Moleküle zur Schichtnormalen kann aus der Moleküllänge von 5.5 nm (CPK-Modelle) und dem Schichtabstand von 4.6 nm zu etwa 33° abgeschätzt werden.

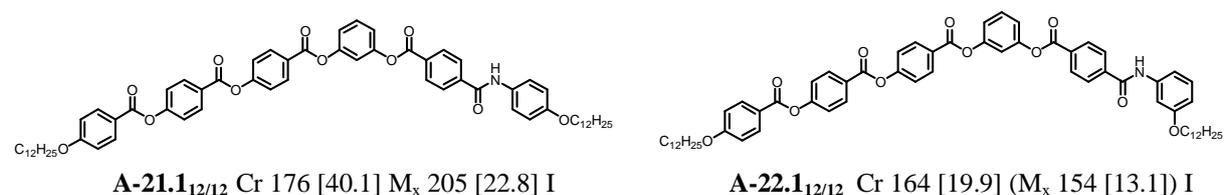


Abbildung 69: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der isomeren Amidverbindungen **A-21** und **A-22** mit sechs aromatischen Ringen.

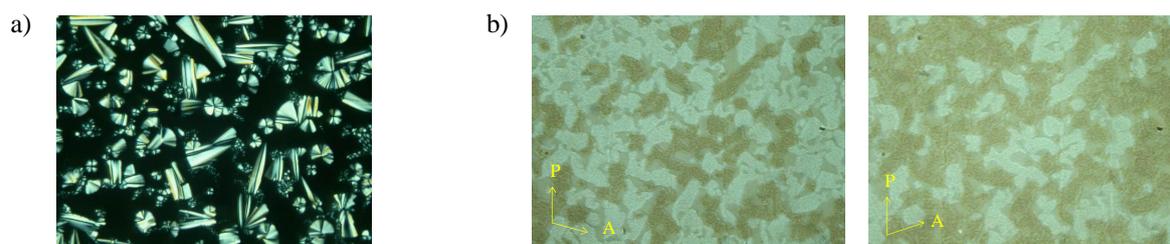


Abbildung 70: Spiralförmige und lanzettartige Filamente sowie zirkuläre Domänen der Verbindung **A-21**_{12/12} bei 203 °C; b) chirale Domänen der Verbindung **A-21**_{12/12} bei 195 °C und E = 115 V_{pp} / 6µm.

Die Anknüpfung einer terminalen Kette in meta-Position in der Verbindung **A-22.1_{12/12}** resultiert in einem um 51 K herabgesetzten Klärpunkt, der die Ausbildung der Mesophase im monotropen Bereich nach sich zieht. Unter dem Polarisationsmikroskop wird eine optisch isotrope Textur mit chiralen Domänen im Untergrund gebildet. Die eindeutige Zuordnung der Mesophase war aus den vorliegenden Messungen nicht möglich.

3.6 *Bent-core* Mesogene mit zwei Amid-Verknüpfungsgruppen

Abbildung 71 gibt noch einmal einen Überblick der schon in Abbildung 34 veranschaulichten Strukturvariationen, die aus dem Austausch zweier Esterverknüpfungsgruppen durch Amidgruppen resultieren. Im Folgenden sollen einige Vertreter der in rot gekennzeichneten Strukturen vorgestellt werden.

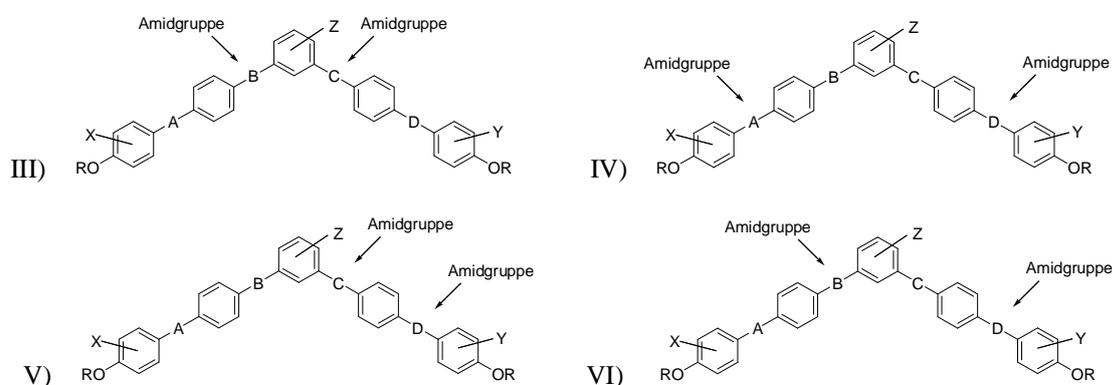


Abbildung 71: Mögliche Strukturen von *bent-core* Mesogenen mit zwei Amidgruppen (Diamide)

III) B,C = Amidgruppe mit a) B = CONH, C = CONH; **b) B = CONH, C = NHCO**; c) B = NHCO, C = CONH; d) B = NHCO, C = NHCO
 IV) A,D = Amidgruppe mit a) A = CONH, D = CONH; **b) A = CONH, D = NHCO**; c) A = NHCO, D = CONH; d) A = NHCO, D = NHCO
 V) C,D = Amidgruppe mit a) C = CONH, D = CONH; b) C = CONH, D = NHCO; **c) C = NHCO, D = CONH**; d) C = NHCO, D = NHCO
 VI) B,D = Amidgruppe mit a) B = CONH, D = CONH; b) B = CONH, D = NHCO; c) B = NHCO, D = CONH; d) B = NHCO, C = NHCO

3.6.1 Diamid **A-23_{12/12}** der allgemeinen Struktur *III-b*

Die von 1,3-Phenylendiamin abgeleitete Verbindung **A-23_{12/12}** der Struktur *III-b* (Abb. 72) schmilzt bei einer Temperatur von 225 °C. Die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung konnte aufgrund der raschen Kristallisation nicht beobachtet werden.

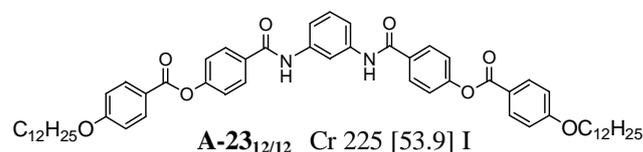


Abbildung 72: Strukturformel sowie Umwandlungstemperatur (°C) und -enthalpie (kJ/mol) des Diamids **A-23_{12/12}**.

3.6.2 Verbindungen, in denen die äußeren Ringe über Amidgruppen angeknüpft sind

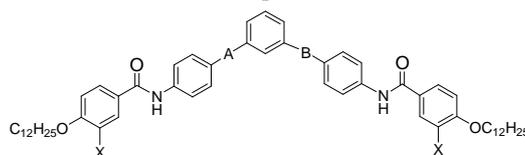
Innerhalb der Verbindungen der allgemeinen Struktur *IV*, in denen die äußeren aromatischen Ringe über Amidgruppen verknüpft sind, wurden Verbindungen der Strukturen *IV-b* und *IV-c* hergestellt. An der letzteren Struktur erfolgte desweiteren eine Veränderung der Anknüpfung

der terminalen Ketten in die meta-Position, bei der infolge der sterischen Veränderung eine niedrigere Schmelztemperatur und somit die Ausbildung einer Mesophase erhofft wurde.

3.6.2.1 Verbindungen der allgemeinen Struktur IV-b

Die Verbindung **A-24.1** ist vom Resorcin abgeleitet und besitzt eine Schmelztemperatur oberhalb von 200 °C. Die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase konnte nicht beobachtet werden. Die analoge chlor-substituierte Verbindung **A-24.2** zeigt zwar eine um 6 K erniedrigte Schmelztemperatur, ist jedoch ebenfalls nicht flüssigkristallin (siehe Tab. 9).

Tabelle 9: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Diamide **A-24** und **A-25**



	A	B	X	Umwandlungstemperaturen [°C]
A-24.1 _{12/12}	COO	OOC	H	Cr 208 [55.6] I
A-24.2 _{12/12}	COO	OOC	Cl	Cr 202 [73.2] I
A-25.1 _{12/12}	OOC	COO	H	Cr 226 [15.8] B ₄ 237 [56.7] I
A-25.2 _{12/12}	OOC	COO	Cl	Cr 194 [41.8] M _x 218 [16.7] I

Für die Verbindung **A-25.1**, die sich formal von der Isophthalsäure ableitet, resultiert aufgrund der veränderten Dipolsituation verglichen mit der Verbindung **A-24.1** eine um 18 K höhere Schmelztemperatur und eine Mesophasenstabilisierung über den Schmelzpunkt hinaus. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird eine Textur ausgebildet, die bei gekreuzten Polarisatoren zunächst leicht bläulich erscheint und auf eine B₄-Phase hinweist. Beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position werden große chirale Domänen sichtbar (Abb. 73b). Röntgenographische Untersuchungen der Mesophase konnten mit den uns zur Verfügung stehenden apparativen Möglichkeiten aufgrund der hohen Schmelztemperatur oberhalb von 200 °C leider nicht durchgeführt werden. In elektrooptischen Untersuchungen wurde kein polares Schaltverhalten beobachtet.

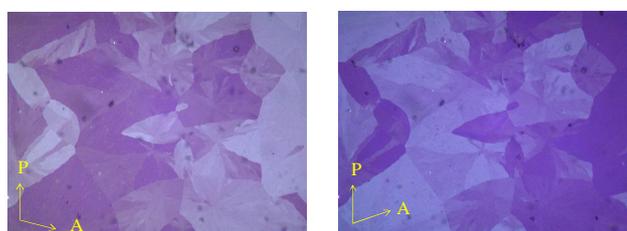


Abbildung 73: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **A-25.1**_{12/12}: a) Stromantwortkurve ($U = 262$ V_{pp}, $f = 10$ Hz, $R = 5$ k Ω , $T = 226$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6$ μ m, $P_S = 360$ nC/cm²); b) chirale Domänen bei 229 °C.

Die Einführung eines lateralen Chlorsubstituenten an den äußeren aromatischen Ringen resultiert in einer erniedrigten Mesophasenstabilität sowie einem verändertem Phasentyp (Verb. **A-25.2**_{12/12}). Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird die Ausbildung einer

gebrochenen Fächertextur beobachtet. Beim Scheren der Substanz zwischen den Glasplättchen entsteht eine optisch isotrope Textur. Röntgenographische Messungen der Mesophase waren aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen nicht möglich und eine genaue Aussage zur Struktur der gebildeten Mesophasen kann somit nicht getroffen werden. In elektrooptischen Untersuchungen wird ein optisches Schalten der Textur und eine Stromantwortkurve mit einem breiten, nicht gut separierten Repolarisationspeaks beobachtet.

3.6.2.2 Verbindungen der allgemeinen Struktur IV-c

Die Verbindungen der Struktur IV-c (siehe Tab. 10) unterscheiden sich von den Verbindungen der Struktur IV-b in der Richtung ihrer Amid-Verknüpfungsgruppen (Tab.9). Die Verbindung **A-26.1** ist vom Resorcin abgeleitet. Beim Abkühlen ihrer isotropen Flüssigkeit wird unter dem Polarisationsmikroskop eine Textur ausgebildet, die bei gekreuzten Polarisatoren zunächst leicht bläulich erscheint, typisch für eine B₄-Phase. Beim Herausdrehen der Polarisatoren werden große chirale Domänen verschiedener Händigkeit sichtbar, die auf eine helikale Überstruktur hinweisen (Abb. 74a,b). Röntgenographische Untersuchungen der Mesophase konnten aufgrund der hohen Temperatur nicht durchgeführt werden. In elektrooptischen Untersuchungen wurde kein Hinweis auf polares Schalten gefunden.

Tabelle 10: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Diamide **A-26** und **A-27**

	A	B	X	Umwandlungstemperaturen [°C]
A-26.1 _{12/12}	COO	OOO	H	B ₄ 250 [55.6] I
A-27.1 _{12/12}	OOO	COO	H	Cr 256 [30.8] (M _x 249) I
A-27.2 _{12/12}	OOO	COO	Cl	Cr 224 [53.0] (SmC 217 [1.9]) SmA 245 [13.7] I
A-27.3 _{12/12}	OOO	COO	CH ₃	Cr 210 [36.5] SmA 228 [10.4] I

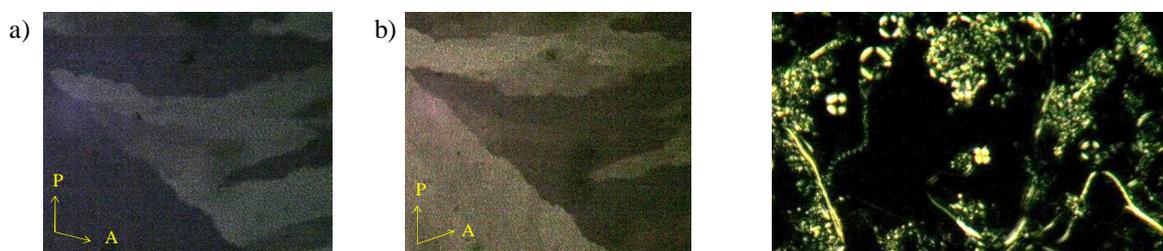


Abbildung 74: a,b) Chirale Domänen der Verbindung **A-26.1**_{12/12} bei 241 °C bei um a) +8° und b) -8° aus der gekreuzten Position herausgedrehten Polarisatoren; c) Textur der Verbindung **A-27.1**_{12/12} mit spiralförmigen Filamenten und zirkularen Domänen.

Die Verbindung **A-27.1** ist von der Isophthalsäure abgeleitet und unterscheidet sich somit in der Richtung der Estergruppen von der Verbindung **A-26.1**. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit kann ab 248 K eine Textur mit langen Fäden, spiralförmigen Filamenten sowie

zirkularen Domänen beobachtet werden (Abb. 74c). Verglichen mit ihrer isomeren Verbindung **A-25.1**_{12/12} resultiert die veränderte Dipolsituation infolge der inversen Richtung der Amidgruppen in einer um 30 K höheren Schmelztemperatur.

Aufgrund der schnellen Kristallisation war die Verbindung weiteren physikalischen Untersuchungen nicht zugänglich.

Die Einführung eines lateralen Chlorsubstituenten in die Positionen X an den äußeren aromatischen Ringen resultiert in einer um 32 K niedrigeren Schmelztemperatur und der Ausbildung einer enantiotropen Mesophase der Verbindung **A-27.2**_{12/12}. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit entsteht eine doppelbrechende Fächertextur (Abb. 75a) mit homöotropen Bereichen. Beim Scheren der Substanz zwischen zwei Glasplättchen entsteht eine optisch isotrope Textur. Diese Ergebnisse sprechen für eine smektische Phase vom Typ SmA. Beim weiteren Abkühlen kann im metastabilen Bereich eine Umwandlung in eine gebrochene Fächertextur und in den homöotropen Bereichen die Ausbildung einer Schlierentextur beobachtet werden (Abb. 75b).

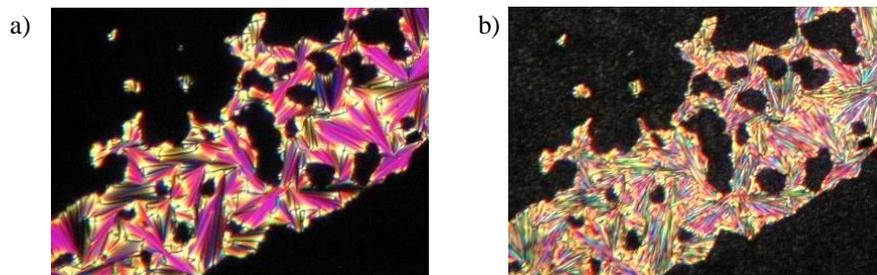


Abbildung 75: a) Diamid **A-27.2**_{12/12}; Fächertextur der SmA-Phase bei 243 °C und b) gebrochene Fächertextur der SmC-Phase bei 216 °C.

Röntgenographische Untersuchungen der Mesophasen konnten aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen nicht durchgeführt werden. In elektrooptischen Untersuchungen konnte für die SmC-Phase eine Veränderung der Doppelbrechungsfarbe beobachtet werden. Hinweise auf ein polares Schalten wurden jedoch nicht erhalten. Die Ergebnisse schließen ein ferro- oder antiferroelektrisches Schalten aus und weisen auf eine Fredericks-Umlagerung hin. Die SmA-Phase zeigt ebenfalls kein polares Verhalten im elektrischen Feld.

Auch bei der Verbindung **A-27.3**_{12/12} mit lateralen Methylgruppen an den äußeren Ringen tritt eine SmA-Phase auf. Der Methylsubstituent bewirkt, verglichen mit der chlorsubstituierten Verbindung **A-27.2**_{12/12}, eine niedrigere Klär- und Schmelztemperatur. In elektrooptischen Untersuchungen kann bei höheren Feldern ($\sim 100 V_{pp}$) die Umwandlung der Fächertextur (Abb. 76a) in eine mosaikartige Textur beobachtet werden (Abb. 76b). Dies und die Tatsache, dass beim Scheren der Substanz keine homöotrope Textur erhalten wird, lässt die Vermutung einer polaren smektischen Phase zu. Da es aber bei diesen Feldern schnell zu Zelldurchschlägen kommt, konnte keine Stromantwortkurve zur Bestätigung erhalten werden. Röntgenographische Untersuchungen konnten wegen der hohen Umwandlungstemperaturen nicht durchgeführt werden.

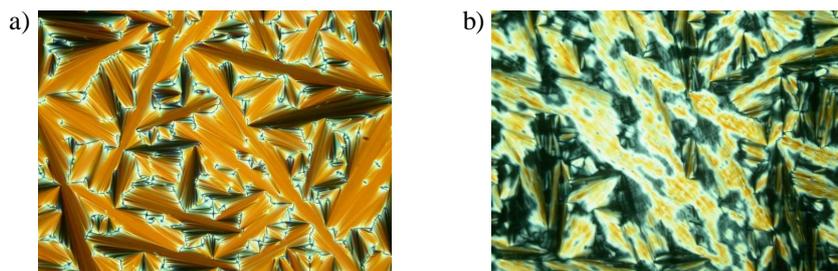
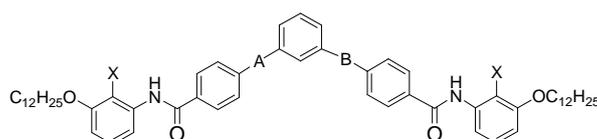


Abbildung 76: Verbindung A-27.3_{12/12}: a) SmA-Fächertextur bei E = 0V; b) SmA-Fächertextur bei E = 103 V_{pp}.

3.6.2.3 Verbindungen analog der allgemeinen Struktur IV-c mit zwei terminalen Ketten in meta-Position

Die Anknüpfung der terminalen Ketten in meta-Position führt in den Verbindungen A-28.1_{12/12}, A-29.1_{12/12} und A-29.2_{12/12} (Tab. 11), unabhängig von dem Vorhandensein lateraler Substituenten und der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen in den Positionen A und B, zu einem Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.

Tabelle 11: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Diamide A-28 und A-29



	A	B	X	Umwandlungstemperaturen [°C]
A-28.1 _{12/12}	COO	OOC	H	Cr 215 [23.6] I
A-29.1 _{12/12}	OOC	COO	H	Cr 200 [48.5] I
A-29.2 _{12/12}	OOC	COO	CH ₃	Cr 200 [57.7] I

3.6.3 Verbindungen der Struktur V-c und V-d

In den Verbindungen A-30_{12/12} und A-31_{12/12} (Abb. 77) befinden sich die beiden Amid-Verknüpfungsgruppen innerhalb eines Molekülschenkels, unterscheiden sich jedoch in der Richtung dieser. Die Verbindungen sind beide äußerst schwer löslich, was die Reinigung erschwerte und besitzen sehr hohe Schmelztemperaturen von nahezu 300 °C, so dass die Durchführung physikalischer Untersuchungen nicht möglich war.

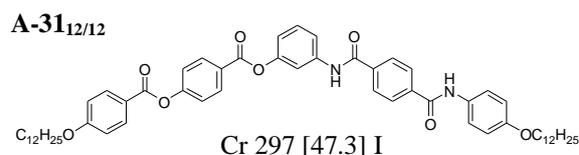
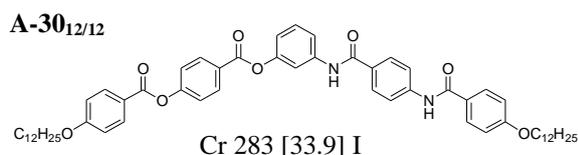


Abbildung 77: Strukturformel sowie Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Amidverbindungen A-30 und A-31 der Struktur Vc und Vd.

4. Lateral substituierte Salicylidenamino-Verbindungen

Der Einfluss intramolekularer Wasserstoffbrücken in *bent-core* Mesogenen wurde an den Salicylidenamino-Verbindungen **o-OH** untersucht. Diese besitzen eine Hydroxygruppe in ortho-Position zu den Azomethin-Verknüpfungsgruppen, was eine Versteifung des Moleküls nach sich zieht. Zu Vergleichszwecken wurden ebenfalls Verbindungen **H** untersucht, die keine Hydroxygruppe in ortho-Position zu Azomethin-Verknüpfungsgruppen tragen.

4.1. Synthese der Verbindungen **o-OH**

In diesem Abschnitt wird die Synthese der Verbindungen **o-OH** beschrieben, unterteilt danach, ob sie ein oder zwei 2-Hydroxy-benzylidenamino-Fragmente (im Folgenden als Salicylidenamino-Fragmente bezeichnet) besitzen. Zusätzliche laterale Substituenten werden am zentralen Ring und/oder an den äußeren Phenylringen eingeführt. Um eine Vergleichbarkeit bei Substituenteneffekten zu erreichen, besitzen alle Verbindungen terminale Dodecyloxy-Ketten.

4.1.1 Synthese der *bent-core* Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment

Es wurden zwei Serien hergestellt, die sich in der Position des Salicylidenamino-Fragments unterscheiden (Abb. 78). Einerseits befindet sich die durch eine Hydroxygruppe stabilisierte Azomethin-Verknüpfungsgruppe zwischen dem mittleren und dem äußeren Ring eines Schenkels (**o-OH 1**), zum anderen in Nachbarschaft zum zentralen Ring (**o-OH 2**).

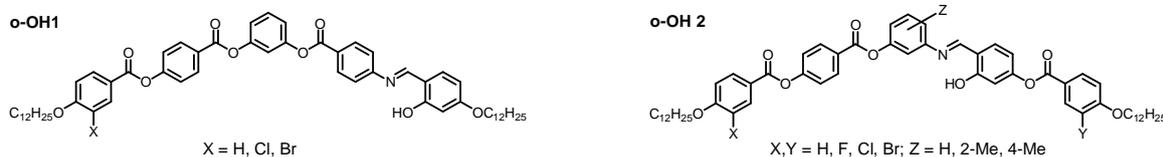


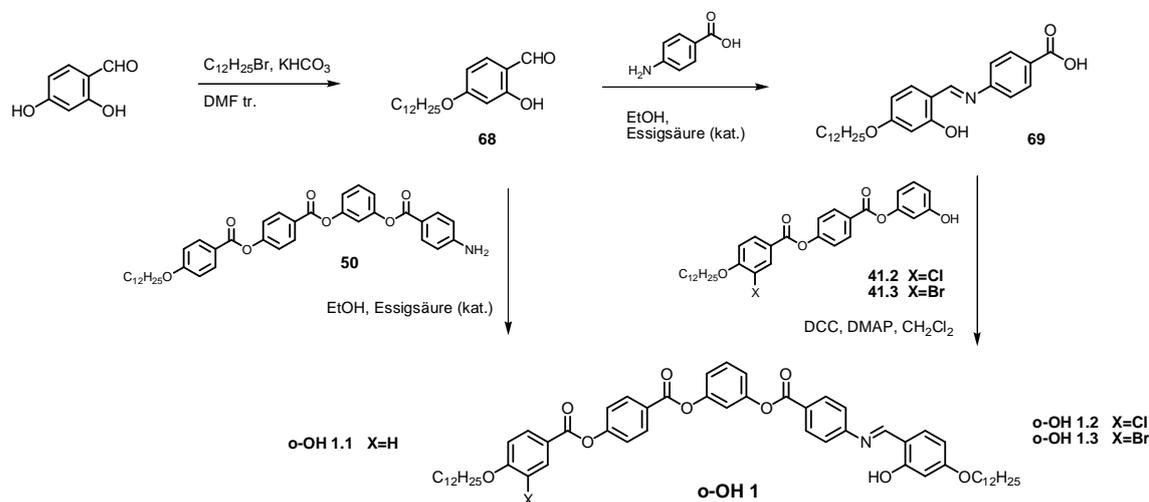
Abbildung 78: Allgemeine Strukturformeln⁶ der Verbindungen **o-OH 1** und **o-OH 2**.

4.1.1.1 Synthese der *bent-core* Mesogene **o-OH 1**

Der Zugang zu den unsymmetrischen *bent-core* Mesogenen **o-OH 1** ist in Schema 30 dargestellt. Ausgangsprodukt ist 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd, der mit n-Dodecylbromid zum 4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyd **68** verethert wird. Aceton, das bei vielen Veretherungen als Reaktionsmedium Anwendung findet, ist für die Veretherung von phenolischen Aldehyden ungeeignet, da es mit diesen kondensieren kann. Deshalb wurde von uns eine Darstellungsvariante gewählt, die Kaliumhydrogencarbonat als Base und Dimethylformamid als Lösungsmittel nutzt und zudem den Vorteil kürzerer Reaktionszeiten bietet. Die Kondensation des 4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyds **68** mit dem Anilin **50** in Ethanol unter Zusatz einer katalytischen Menge Essigsäure ergab die Verbindung **o-OH 1.1** (X: H). Die halogensubstituierten Verbindungen **o-OH 1.2** (X: Cl) und **o-OH 1.3** (X: Br) wurden über DMAP-katalysierte DCC-Veresterungsreaktionen der 3-Hydroxy-phenyl-4-(3-subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoate **41.2** und **41.3** mit 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-

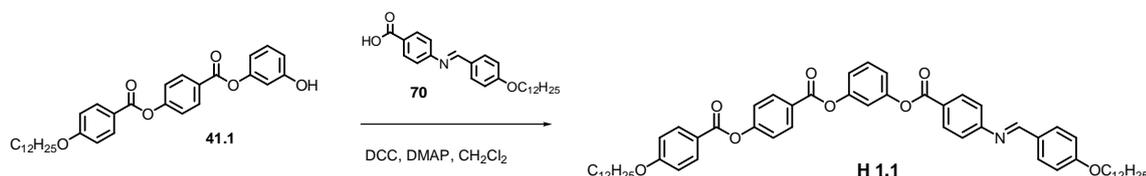
⁶ Nachfolgend wird in den Strukturformeln das H-Atom der Azomethinbindung übersichtshalber nicht dargestellt

benzylidenamino)benzoesäure **69** hergestellt. Letztere resultiert aus einer Kondensationsreaktion des 4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyds **68** mit 4-Amino-benzoesäure. Die substituierten Phenole **41.2** und **41.3** wurden analog Schema 16 über eine Veresterung der 4-(3-Subst.-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3.3₁₂** (X: Cl) und **3.4₁₂** (X: Br) mit 3-Benzyloxy-phenol **40** und anschließender hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylschutzgruppe erhalten.



Schema 30: Synthese der Verbindungen **o-OH 1**.

Eine zu der Verbindung **o-OH 1.1** analoge Verbindung **H 1.1**, jedoch ohne Hydroxygruppe, wurde über eine Veresterung des 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoats **41.1** mit der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** erhalten (Schema 31).



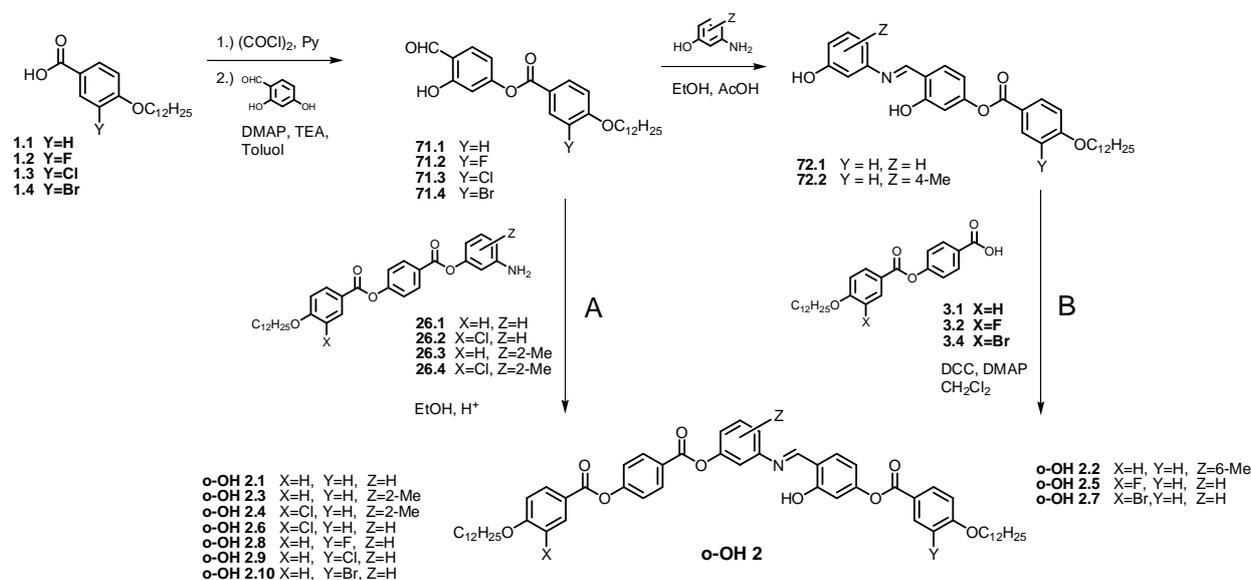
Schema 31: Synthese der Verbindungen **H 1.1**.

4.1.1.2 Synthese der *bent-core* Mesogene **o-OH 2**

Die unsymmetrischen *bent-core* Mesogene **o-OH 2** wurden in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster analog Schema 32 auf unterschiedlichen Wegen hergestellt.

Syntheseweg A: Die 3-substituierten 4-n-Dodecyloxy-benzoesäuren **1** wurden mit Oxalylchlorid und einer katalytischen Menge Pyridin in trockenem Methylenchlorid in ihre jeweiligen Säurechloride überführt. Bei der anschließenden Umsetzung mit 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd sind sowohl ein verändertes Molverhältnis als auch die Reihenfolge der Zugabe von Bedeutung, um die Acylierung nur einer Hydroxygruppe zu erreichen, nämlich der in 4-Position. Die Herstellung der Ester **71** gelingt durch Zutropfen der in trockenem Methylenchlorid gelösten 4-n-Dodecyloxy-benzoesäurechloride zu einer Lösung von zwei Äqu. 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd und einem Äqu. DMAP in trockenem Methylenchlorid. Hingegen führt die direkte Veresterung der Benzoesäuren **1** mit zwei Äqu. 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd mittels DCC zu unsaubereren Produkten, da offenbar auch die ortho-Hydroxygruppe umgesetzt wird. Die

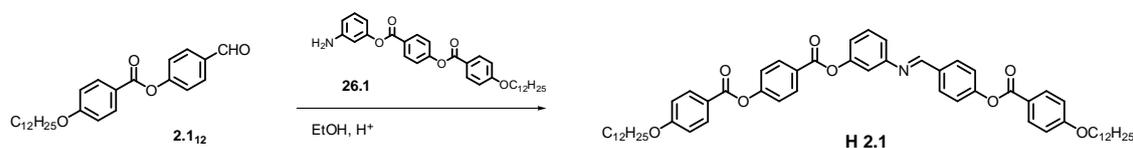
entstandene Mischung aus einfach und zweifach verestertem 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd ließ sich aufgrund ähnlicher Polaritäten chromatographisch nicht trennen. Über den Einsatz von 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** zur Herstellung von Liganden zur Komplexierung von Metallionen wird in der Literatur berichtet [169]. Die Kondensation der so erhaltenen 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoate **71** mit den 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoaten **26** lieferte die Verbindungen **o-OH 2.1, 2.3, 2.4, 2.6** und **2.8 bis 2.10**. Die Aniline **26.2 bis 26.4** wurden analog Schema 6 durch eine Veresterung der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** bzw. 4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3₁₂** mit 2-Methyl-3-nitro-phenol bzw. 3-Nitro-phenol und anschließender palladiumkatalysierter Reduktion der Nitrogruppe mittels Wasserstoff hergestellt.



Schema 32: Synthese der Verbindungen **o-OH 2**.

Syntheseweg B: Durch eine DCC-katalysierte Veresterung der substituierten 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-phenyliminomethyl)phenylester] **72** (Y: H, Z: H, 4-Me) mit den 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren **3** wurden die Verbindungen **o-OH 2.2, 2.5** und **2.7** erhalten. Die Synthese der dafür benötigten Phenole **72** erfolgte durch Kondensation des Aldehyds **71.1** (X: H) mit 3-Amino-phenol bzw. 3-Amino-6-methyl-phenol.

Zu Vergleichszwecken wurde die Verbindung **H 2.1** mittels einer Kondensation des 4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats **2.1₁₂** mit 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** hergestellt (Schema 33). Sie kann strukturell analog der Verbindung **o-OH 2.1** betrachtet werden, allerdings mit einem Benzylidenamino- anstelle eines 2-Hydroxy-benzylidenamino-Fragments.



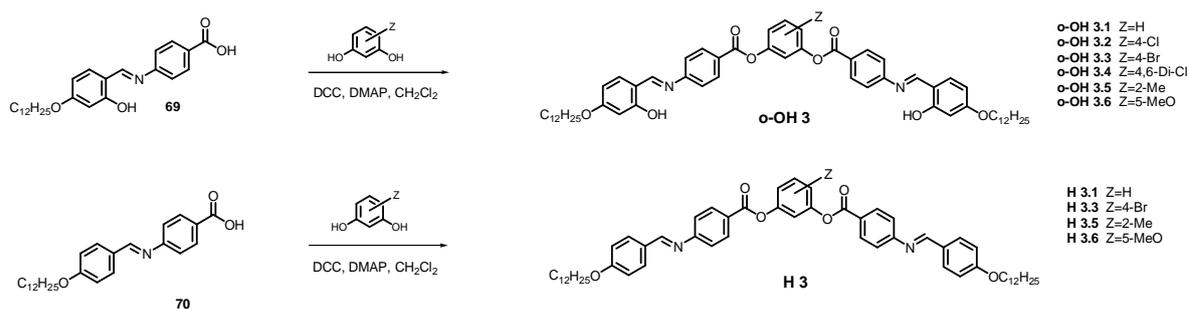
Schema 33: Synthese der Verbindung **H 2.1**.

4.1.2 Synthese der *bent-core* Mesogene mit zwei Salicylidenamino-Fragmenten

Es wurden drei verschiedene Serien hergestellt, in denen die Moleküle zwei Salicylidenamino-Fragmente enthalten. Befinden sich die beiden Azomethin-Gruppen zwischen den äußeren und mittleren aromatischen Ringen der beiden Schenkel des gebogenen Mesogens, kann eine Einteilung in Derivate des Resorcins **o-OH 3** bzw. der Isophthalsäure **o-OH 4** erfolgen. Zum anderen handelt es sich um Derivate des 1,3-Phenyldiamins **o-OH 5** und **o-OH 6**. Hier befinden sich die beiden Salicylidenamino-Fragmente symmetrisch in 1,3-Position an dem zentralen Ring der *bent-core* Mesogene. Durch die Einführung von C-C-Doppelbindungen kann deren Einfluss auf das Phasenverhalten der Zimtsäurederivate **o-OH 6** untersucht werden.

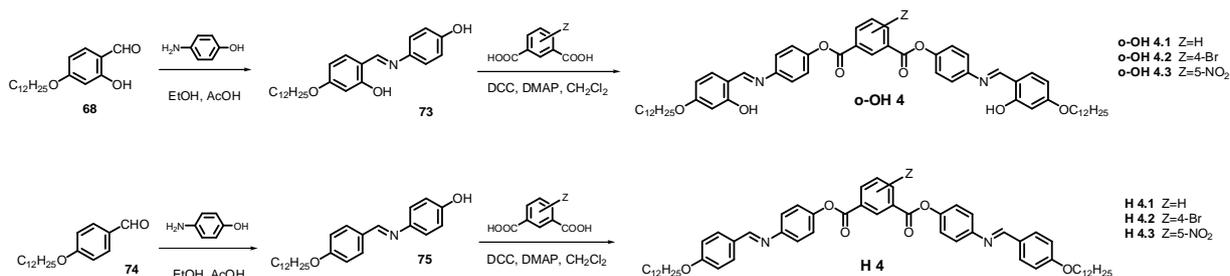
4.1.2.1 Resorcin- und Isophthalsäurederivate **o-OH 3** und **o-OH 4**

Die substituierten 1,3-Phylen-bis[4-(4-n-alkoxy-salicylidenamino)benzoate] **o-OH 3** wurden über eine DMAP-katalysierte DCC-Veresterung verschiedener Resorcine mit 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** hergestellt (Schema 34). Analoge Verbindungen **H 3** ohne Hydroxygruppen waren durch Veresterungen der entsprechenden Resorcine mit der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** zugänglich.



Schema 34: Synthese der Verbindungen **o-OH 3** und **H 3**.

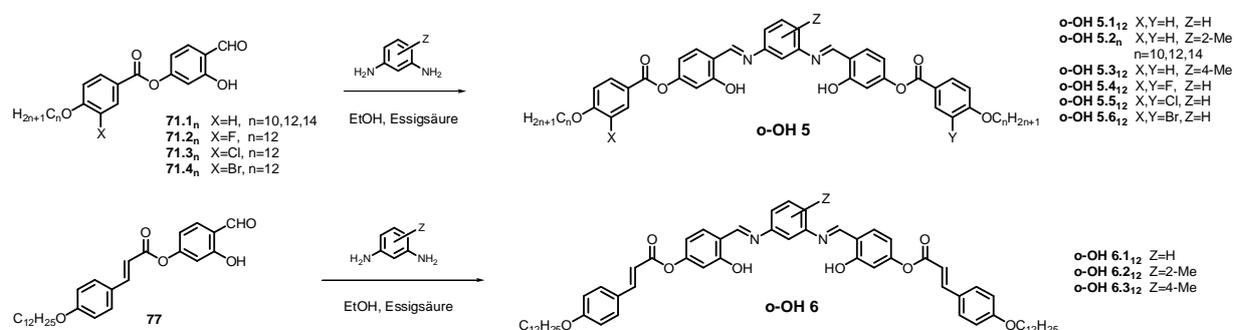
Für die Synthese der Isophthalsäure-Derivate **o-OH 4** wurde der Aldehyd **68** über eine Kondensationsreaktion mit 4-Amino-phenol zu dem 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenol **73** umgesetzt, dessen Veresterung mit substituierten Isophthalsäuren die Verbindungen **o-OH 4** lieferte (Schema 35). Die Herstellung der analogen Benzylidenamino-Derivate **H 4** erfolgte ausgehend von 4-Dodecyloxy-benzaldehyd **74** durch Kondensation mit 4-Amino-phenol zu dem 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol **75**, und anschließender Veresterung mit den entsprechend substituierten Isophthalsäuren (Schema 35).



Schema 35: Synthese der Verbindungen **o-OH 4** und **H 4**.

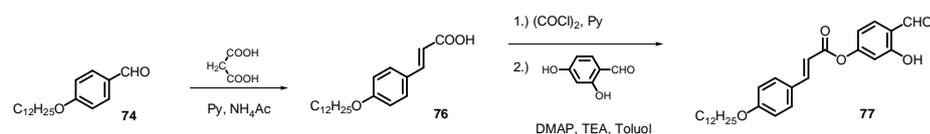
4.1.2.2 Phenylen-1,3-diamin-Derivate **o-OH 5** und **o-OH 6**

Für die Synthese der 1,3-Phenylendiamin-Derivate **o-OH 5** und **o-OH 6** wurden die 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **71** und 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **77** mit den entsprechenden 1,3-Phenylendiaminen in einer Kondensationsreaktion unter sauren Bedingungen umgesetzt (Schema 36).



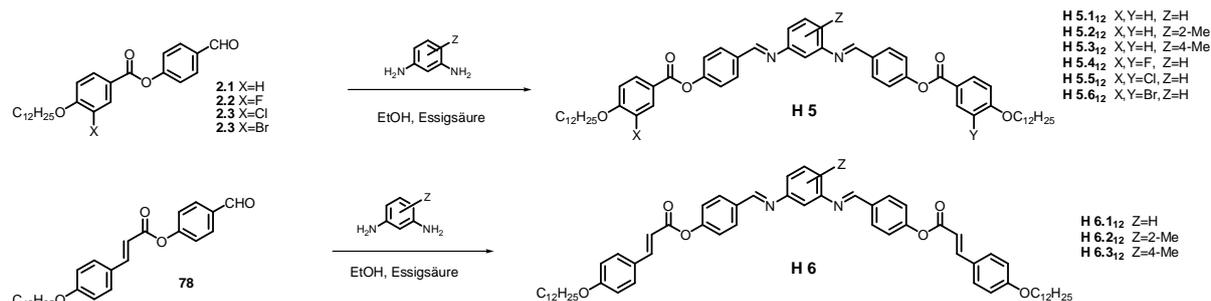
Schema 36: Synthese der Verbindungen **o-OH 5** und **o-OH 6**.

Der benötigte Zimtsäureester **77** wurde in einer dreistufigen Synthese dargestellt (siehe Schema 37). Dabei wurde 4-n-Dodecyloxy-benzaldehyd **74**, der über eine Williamson-Veretherung aus kommerziell erhältlichem 4-Hydroxy-benzaldehyd zugänglich war, in einer Aldolkondensation nach KNOEVENAGEL-DOEBNER mit Malonsäure und einer katalytischen Menge Ammoniumacetat in Pyridin als Lösungsmittel zu der α,β -ungesättigten Monocarbonsäure **76** umgesetzt [170]. Die nachfolgende Veresterung der Zimtsäure **76** mit 2,4-Dihydroxybenzaldehyd lieferte den 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **77**.



Schema 37: Synthese des 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylesters **77**.

Die analogen Verbindungen ohne Hydroxygruppe wurden über eine Kondensation der jeweiligen 1,3-Phenylendiamine mit den 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylestern **2** sowie dem 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylester **78** hergestellt (Schema 38). Letzterer resultiert aus einer DCC-Veresterung des 4-Hydroxy-benzaldehyds mit der 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure **76**.



Schema 38: Synthese der Verbindungen **H 5** und **H 6**.

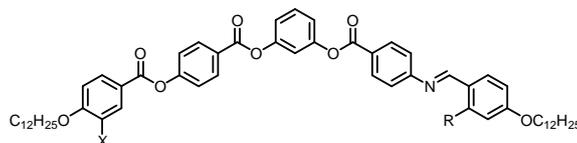
4.2 Mesophasenverhalten der *bent-core* Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment **o-OH 1** und **o-OH 2**

In diesem Kapitel werden die unsymmetrischen *bent-core* Mesogene **o-OH 1** und **o-OH 2**, die sich in der Position des Salicylidenamino-Fragmentes unterscheiden, vorgestellt. Wir entschieden uns, ausschließlich an Verbindungen mit terminalen Dodecyloxy-Ketten den Einfluss lateraler Substituenten in verschiedenen Positionen zu untersuchen.

4.2.1 Mesophasenverhalten und elektrooptische Eigenschaften der Verbindungen **o-OH 1**

Tabelle 12 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen mit einem Salicylidenamino-Fragment zwischen dem mittleren und äußeren Ring eines Schenkels der bananenförmigen Mesogene **o-OH 1** sowie einer analogen Verbindung **H 1.1** ohne Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Verknüpfungsgruppe. Wie nachfolgend gezeigt wird, bilden alle Verbindungen eine enantiotrope SmCP_A-Phase aus. Bei dem Vergleich der Umwandlungstemperaturen lässt sich feststellen, dass die Einführung von Halogensubstituenten in Position X die Mesophasenstabilität nur gering beeinflusst.

Tabelle 12: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) sowie Werte der spontanen Polarisation P_S (nC/cm²) der Verbindungen **o-OH 1**



Verb.	R	X	Cr	SmCP _A	I	P_S / nC cm ⁻²
H 1.1	H	H	• 92 [62.3]	• 111 [19.8]	•	750
o-OH 1.1	OH	H	• 80 [44.7]	• 142 [22.4]	•	900
o-OH 1.2	OH	Cl	• 82 [22.5]	• 140 [19.2]	•	390
o-OH 1.3	OH	Br	• 85 [22.1]	• 134 [16.9]	•	250

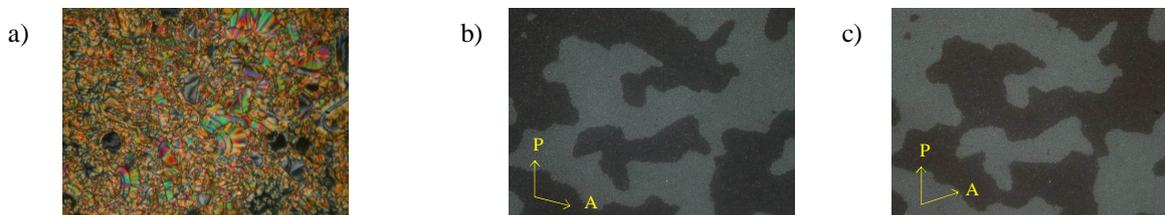


Abbildung 79: a) „Grainy texture“ von Verbindung **o-OH 1.1** bei 130 °C; b), c) chirale Domänen der Verbindung **o-OH 1.3** bei 125 °C; b), c) Polarisator ausgelenkt um b) +5°, c) -5°.

Die Anknüpfung der Hydroxygruppe bedingt erwartungsgemäß eine Stabilisierung der Mesophase, da sie mit der Azomethingruppe eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eingeht, die eine Versteifung des Moleküls zur Folge hat. Verbindung **o-OH 1.1** mit R = OH zeigt nun im Vergleich zu der analogen Verbindung **H 1.1** (R = H) ohne Hydroxygruppe eine um ca. 30 K erhöhte Mesophasenstabilität. In der Literatur [132] wurde in der Zwischenzeit auch über

kurzkettige Homologe der Verbindung **o-OH 1.1** berichtet, deren Mesophasenverhalten gut mit den von uns gefundenen Eigenschaften korreliert: Mit wachsender Kettenlänge resultiert eine geringfügige Erhöhung der Klärtemperatur. Während die C_6 -Verbindung eine kolumnare Mesophase ausbildet, zeigen sowohl die C_8 - wie auch die C_{10} -Verbindung eine polare SmC-Phase. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bilden die Verbindungen **H 1.1** (R: H; X: H) und **o-OH 1.1** (R: OH; X: H) eine körnige Textur (engl. *grainy texture*) mit unspezifischen Domänen und Schlieren aus. Im Gegensatz dazu erscheinen die Mesophasen der halogen-substituierten Verbindungen **o-OH 1.2** (R: OH; X: Cl) und **o-OH 1.3** (R: OH; X: Br) bei gekreuzten Polarisatoren optisch isotrop. Durch Drehen eines Polarisators aus der 90° -Position heraus werden chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit sichtbar (Abb. 79).

Röntgenographische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten ($d = 4.0$ nm für **o-OH 1.1**; $d = 4.2$ nm für **o-OH 1.2**). Der Schichtabstand ist dabei kleiner als die Moleküllänge ($L \sim 5.4$ nm), woraus eine um ca. 42° zur Schichtnormale geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden kann.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte für die Mesophasen aller Verbindungen **o-OH 1** ein antiferroelektrisches Schaltverhalten mit zwei gut separierten Repolarisationspeaks (Abb. 80a) beobachtet werden. Das Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten unter einem Gleichspannungsfeld lieferte zirkuläre Domänen, an denen das elektrooptische Schaltverhalten genauer untersucht werden konnte (Abb. 80b). Unter einem anliegenden Feld bilden die Auslöschungskreuze einen Winkel von ca. 45° zu Analysator und Polarisator, woraus eine synklone ferroelektrische Anordnung der Moleküle geschlossen werden kann. Beim Abschalten des Gleichspannungsfeldes ändern die Auslöschungskreuze dieser homogen chiralen Domänen ihre Position so, dass sie in einem Winkel von ca. 0° zu Analysator und Polarisator angeordnet sind, das heißt, es findet eine Relaxation in den antiklinen $SmCP_A$ -Grundzustand statt. Beim Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes rotieren die Auslöschungskreuze um 45° in die entgegengesetzte Richtung. Der Schaltvorgang ist demnach tristabil. Von der feldinduzierten Rotation der Achsenkreuze lässt sich ein Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten von etwa 40° abschätzen, der gut mit dem röntgenographisch bestimmten Wert übereinstimmt.

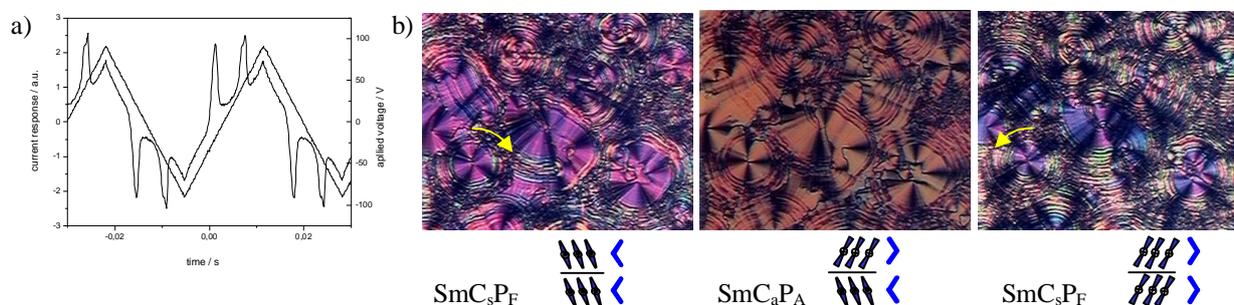


Abbildung 80: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **o-OH 1.1**: a) Stromantwortkurve ($U = 182$ V_{pp}, $f = 30$ Hz, $R = 5$ k Ω , $T = 112$ °C, $d_{Zelle} = 6$ μ m, $P_S = 900$ nC/cm²); b) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten chiralen Domänen ($U = \pm 30$ V_{DC}, $T = 112$ °C, $d_{Zelle} = 6$ μ m).

Auch für die Verbindung **H 1.1** (R = H) wurden in einem elektrischen Wechselfeld zwei gut separierte Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung erhalten (P_S

= 750 nC/cm²). Von röntgenographischen Untersuchungen resultiert eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von 3.6 nm ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten. Die experimentellen Ergebnisse (Elektrooptik, X-ray) sprechen für eine antiferroelektrische SmCP-Phase, die feldinduzierten Texturänderungen jedoch zeigen einige Besonderheiten. Ohne Feldeinwirkung erscheint die Mesophase mit einer doppelbrechenden „grainy texture“. Diese wird unter einem angelegten Feld in eine Fächertextur geschaltet. Beim Abschalten des Feldes resultiert eine nahezu ausgelöschte Textur, in der beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position chirale Domänen sichtbar werden. An zirkularen Domänen, beim Abkühlen der Substanz unter einem Gleichspannungsfeld gebildet, wurde nun das Schaltverhalten genauer untersucht. Aus dem Winkel der Auslöschungskreuze zu Polarisator/Analysator von ca. 45° kann eine synklone ferroelektrische Anordnung der Moleküle in der Mesophase unter Einwirkung eines elektrischen Feldes geschlussfolgert werden kann. Die Relaxation der zirkularen Domänen nach dem Ausschalten des Feldes hängt deutlich von den experimentellen Bedingungen ab (Abb. 81):

Bei *schnellem Abschalten* des Feldes findet eine Rotation der Achsenkreuze in eine parallele Position zu den Polarisatoren statt. Da die Textur sehr dunkel wird, ist dieses nur schwach zu erkennen. Beim Anlegen des entgegengesetzt polarisierten Feldes nimmt die Doppelbrechung erneut stark zu und eine Rotation der Auslöschungskreuze um 45° in die entgegengesetzte Richtung wird beobachtet. Dies würde einem typischen tristabilen Schaltvorgang zwischen dem SmC_aP_A-Grundzustand und den SmC_sP_F-Zustände durch Rotation um die Moleküle auf einem Kreiskegel entsprechen. Von der feldinduzierten Rotation der Achsenkreuze lässt sich ein Neigungswinkel der Moleküle in den Schichten von ca. 45° abschätzen, aus dem sich auch die nahezu ausgelöschte Textur bei abgeschaltetem Feld erklären lässt.

Beim *langsamen Abschalten* des Feldes (~ 2 Vs⁻¹) allerdings wird lediglich eine starke Abnahme der Doppelbrechung beobachtet, die Textur der zirkularen Domänen bleibt dabei unverändert. Bei erneuter langsamer Erhöhung des Feldes findet keine Rotation der Achsenkreuze statt. Z.T. werden parallel zu den Schichten in den zirkularen Domänen Streifen ausgebildet. Dieses Verhalten kann mit einer Rotation der Moleküle jeder zweiten Schicht um 180° um ihre Längsachse erklärt werden. Dies ist verbunden mit einem Übergang der chiralen SmC_sP_F-Zustände in einen racemischen SmC_sP_A-Zustand. Dieses interessante Phasenverhalten wurde schon in Ref. [167] für eine andere Verbindung beschrieben und erläutert.

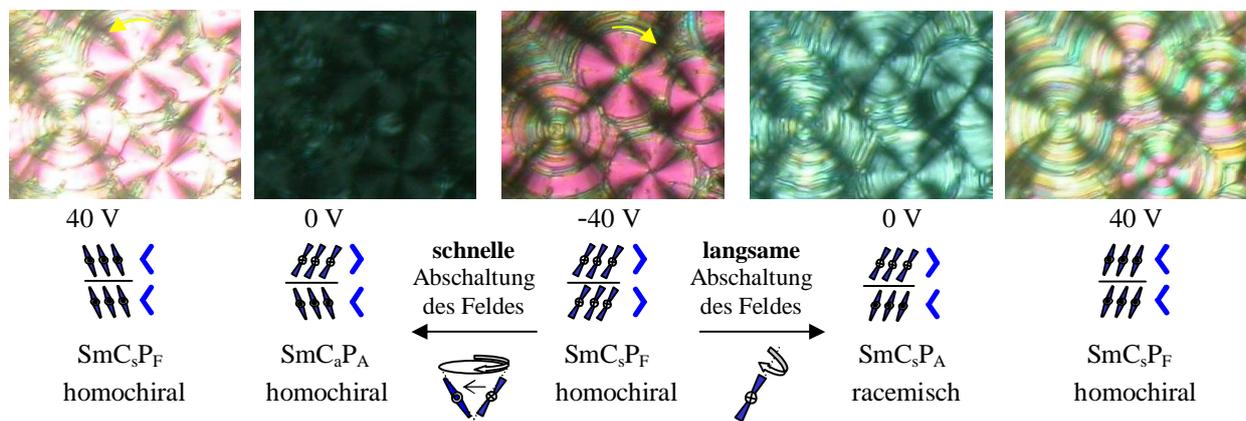


Abbildung 81: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **H 1.1** bei 102 °C.

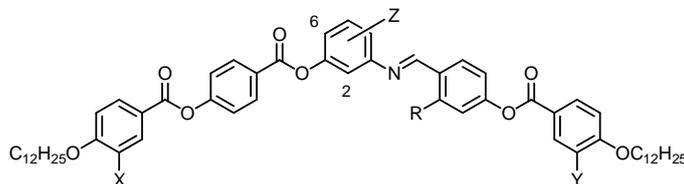
Die Werte für die spontane Polarisation P_S liegen mit 750 und 900 nC/cm² für die Verbindungen **H 1.1** und **o-OH 1.1** mit X: H in einem Bereich, der häufig für eine SmCP_A-Phase gefunden wird, wobei in der Verbindung **o-OH 1.1** (R: OH) höhere Werte resultieren. Die Einführung von Halogenatomen in den Verbindungen **o-OH 1.2** (X: Cl) und **o-OH 1.3** (X: Br) führt in der vorliegenden Substanzklasse zu einer starken Abnahme der spontanen Polarisation in der Reihenfolge H - Cl - Br (siehe Tab. 12).

4.2.2 Mesophasenverhalten und elektrooptische Eigenschaften der Verbindungen o-OH 2

Im Folgenden werden die *bent-core* Mesogene **o-OH 2** vorgestellt, bei denen die Anknüpfung eines Molekülschenkels an den zentralen Ring über eine Azomethingruppe erfolgt (Tab. 13). Alle diese Verbindungen bilden, wie auch die isomeren Verbindungen **o-OH 1**, eine SmCP_A-Phase aus. Ein Vergleich der Verbindungen **H 2.1** (R: H) und **o-OH 2.1** (R: OH) zeigt, dass die Einführung der Hydroxygruppe, ortho-ständig bezüglich der Azomethin-Verknüpfungsgruppe, ein Ansteigen der Klärtemperatur um 29 K in der Verbindung **o-OH 2.1** bewirkt.

An der Stammverbindung **o-OH 2.1** (R: OH, X: H) wurde nun der Einfluss verschiedener Substitutionsmuster untersucht, indem der zentrale Ring in zwei verschiedenen Positionen mit einer Methylgruppe versehen wurde. Die Einführung eines Halogenatoms F, Cl bzw. Br in jeweils einen der äußeren Phenylringe ermöglicht weiterhin den Vergleich des Mesophasenverhaltens der zueinander isomeren Derivate **o-OH 2.5 - 2.7** und **o-OH 2.8 - 2.10**.

Tabelle 13: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien ([kJ/mol]) der Verbindungen **o-OH 2**



Verb.	R	X	Z	Y	Cr	SmCP _A	I	P_S [nC/cm ²]
H 2.1	H	H	H	H	• 111 [65.5]	(• 107) [16.9]	•	920
o-OH 2.1	OH	H	H	H	• 105 [63.1]	• 136 [22.4]	•	665
o-OH 2.2	OH	H	6-CH ₃	H	• 83 [32.0]	• 105 [16.3]	•	627
o-OH 2.3	OH	H	2-CH ₃	H	• 125 [27.4]	• 132 [19.5]	•	
o-OH 2.4	OH	Cl	2-CH ₃	H	• 125 [11.7]	• 133 [18.9]	•	423
o-OH 2.5	OH	F	H	H	• 107 [47.4]	• 142 [21.2]	•	729
o-OH 2.6	OH	Cl	H	H	• 68 [22.1]	• 138 [20.7]	•	734
o-OH 2.7	OH	Br	H	H	• 66 [24.8]	• 132 [18.9]	•	465
o-OH 2.8	OH	H	H	F	• 107 [30.4]	• 143 [21.8]	•	657
o-OH 2.9	OH	H	H	Cl	• 79 [56.9]	• 135 [21.7]	•	640
o-OH 2.10	OH	H	H	Br	• 56 [24.3]	• 133 [20.1]	•	594

Eine laterale Methylgruppe am zentralen Ring in 6-Position führt zu einer um 21 K herabgesetzten Mesophasenstabilität der Verbindung **o-OH 2.2** (Z: 6-CH₃), verglichen mit Verbindung **o-OH 2.1** (Z: H). Durch die ebenfalls tiefere Schmelztemperatur wird der gesamte Mesophasenbereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben. In 2-Position [Verbindung **o-OH 2.3** (Z: 2-CH₃)] bewirkt der laterale Methylsubstituent nur eine geringfügige Erniedrigung der Klärtemperatur um 4 K. Da ferner eine wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes zu verzeichnen ist, wird der Mesophasenbereich von 30 K (in Verb. **o-OH 2.1**) auf nur 7 K eingengt. Ein zusätzlicher lateraler Chlorsubstituent an einem der äußeren aromatischen Ringe in Position X (Verb. **o-OH 2.4** mit X: Cl, Z: 2-CH₃), bewirkt keine weitere Veränderung des Mesophasenbereiches. Wird dieser jedoch in die Stammverbindung **o-OH 2.1** (X: H, Z: H) eingeführt, resultiert in der Verbindung **o-OH 2.6** (X: Cl, Z: H) aufgrund der niedrigeren Schmelztemperatur ein deutlich vergrößerter Mesophasenbereich von 68 - 138 °C, was für anschließende physikalische Messungen von Bedeutung ist.

Von den klassischen *bent-core* Mesogenen - gemeint sind die 1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] [20] - ist bekannt, dass laterale Halogenatome einen drastischen Einfluss auf das Mesophasenverhalten haben können [63,64]. Die verschiedenen Halogenatome unterscheiden sich in ihrem Volumen und haben somit Einfluss auf den Platzbedarf der Moleküle, ihre elektronischen Eigenschaften sind aber nahezu identisch.

Um den Einfluss lateraler Halogenatomen in unseren wasserstoffverbrückten Systemen untersuchen zu können, wurden in Position X oder Y fluor-, chlor- oder brom-substituierte Verbindungen synthetisiert [**o-OH 2.5-2.7** (X: F, Cl, Br) und **o-OH 2.8-2.10** (Y: F, Cl, Br)]. Ein Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften zeigt, dass alle isomeren Verbindungen **o-OH 2.5-2.10** nur eine Phase, nämlich die SmCP_A-Phase ausbilden und die Unterschiede in den Mesophasenstabilitäten unerwartet gering sind. Unabhängig davon, in welchem Schenkel der unsymmetrischen Moleküle sich die Halogensubstituenten befinden, fallen die Klärpunkte nur geringfügig um maximal 10 K beim Übergang H-F-Cl-Br ab. Da jedoch zugleich niedrige Schmelztemperaturen bei den chlor- und bromsubstituierten Verbindungen gefunden wurden, stehen Substanzen mit einem 60 bis 77 K breiten Existenzbereich einer SmCP_A-Phase für physikalische Untersuchungen zur Verfügung.



Abbildung 82: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von Verbindung **o-OH 2.1** bei 126 °C.

Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Texturen zeigen die für SmCP-Phasen typischen fächer- und „*ribbon*“-ähnlichen Domänen (Abb. 82). Es sei noch angemerkt, dass sich für die Verbindungen **o-OH 2.2** und **o-OH 2.4** unter einem Feld von 30 V/μm die Klärtemperatur um 1-2 K erhöhen lässt. Dieses Phänomen wurde schon in Kapitel 3.4.2.1 erläutert.

Stellvertretend für alle Verbindungen **o-OH 2** sollen anhand der Verbindung **o-OH 2.1** die Ergebnisse der röntgenographischen und elektrooptischen Untersuchungen erläutert werden.

Die im Röntgenbeugungsmuster auftretenden Reflexe equidistanter Lage belegen gemeinsam mit der äußeren diffusen Streuung eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten. Der Schichtabstand ist kleiner als die Moleküllänge ($L \sim 5.4$ nm), woraus eine geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden kann. Aus der Beziehung $\cos\theta = d/L$ ergibt sich bei 130 °C ein Neigungswinkel der Moleküle zur Schichtnormale von 45°. Einen ähnlichen Wert von 42° ergibt ein Vergleich der Lage der beiden Maxima der diffusen äußeren Streuung untereinander und mit der Lage der Schichtreflexe.

In elektrooptischen Untersuchungen werden beim Anlegen einer Dreiecksspannung zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode für ein antiferroelektrisches Schalten gefunden. Untersuchungen an zirkularen Domänen belegen einen tristabilen Schaltprozess zwischen dem SmC_aP_A -Grundzustand und den SmC_sP_F -Zuständen (Abb. 83) analog der Verbindungen **o-OH 1**.

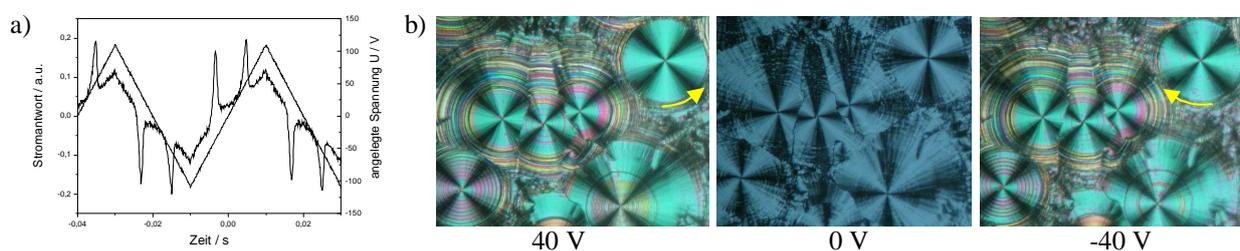


Abbildung 83: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **o-OH 2.1**: a) Stromantwortkurve ($U = 230$ V_{pp}, $f = 25$ Hz, $R = 500 \Omega$, $T = 106$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$, $P_S = 665$ nC/cm²); b) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten homogenen chiralen Domänen ($U = \pm 30$ V_{DC}, $T = 106$ °C, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$).

Die Verbindung **H 2.1** ohne Hydroxygruppe zeigt ebenfalls ein antiferroelektrisches Schaltverhalten mit zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode. Optisch verhält sie sich analog der isomeren Verbindung **H 1.1** mit einem tristabilen Schaltverhalten bei schnellem Abschalten des Feldes und einem Schalten durch Rotation der Moleküle um ihre Längsachse bei langsamem Abschalten des Feldes (siehe Abb. 81).

4.3 Mesophasenverhalten der Resorcinderivate **o-OH 3**

In diesem Kapitel werden Resorcinderivate mit je einem Salicylidenamino-Fragment an den terminalen Enden der beiden Schenkel des Moleküls vorgestellt. Es wurden Chlor-, Brom-, Methyl-, Methoxy- sowie Nitrosubstituenten an verschiedenen Positionen des zentralen Ringes eingeführt und deren Einfluss auf das Mesophasenverhalten untersucht. In einer gemeinsamen Arbeit mit C. V. YELAMAGGAD berichteten wir bereits über Substituenteneffekte in dieser Substanzklasse [171]. Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit wurde in [171] über homologe Reihen berichtet, um den Einfluss der Länge der terminalen Ketten zu untersuchen. Folgende Resultate lassen sich zusammenfassen, wobei über die Eigenschaften der jeweiligen Dodecyloxy-Homologen **o-OH 3.1 - 3.9** nachfolgend genauer berichtet werden soll:

In der homologen Reihe der *4-chlor-substituierten Verbindungen* zeigt die Heptyloxy-Verbindung eine SmCP und eine nematische Mesophase. Verbindungen mit C₈- bis C₁₂-Ketten (\triangleq **o-OH 3.2**) bilden eine SmCP-Phase aus, während die C₁₆- und C₁₈-Verbindungen neben der SmCP-Phase auch eine SmC-Phase ausbilden. Die C₂₂-Verbindung zeigt die Phasensequenz SmCP-SmC-SmA-I. In der homologen Reihe der *4,6-Dichlor-substituierten Verbindungen*

zeigen die C₇- bis C₉-Verbindung eine nematische Mesophase. Die Verbindungen mit C₁₀- bis C₁₂-Resten (\triangleq **o-OH 3.4**) bilden neben der nematischen Phase auch eine SmC-Phase aus, während die C₁₆-, C₁₈- und C₂₂-Verbindung lediglich eine SmC-Phase zeigen. In der homologen Reihe der *2-methyl-substituierten Verbindungen* bilden die C₇- bis C₁₂-Verbindungen (\triangleq **o-OH 3.5**) sowie die C₁₆- und C₁₈-Verbindungen eine SmCP-Phase aus. Die C₂₂-Verbindung zeigt eine B₇-Phase. In der homologen Reihe der *5-methyl-substituierten Verbindungen* sind die C₇- und C₈-Verbindungen nicht flüssigkristallin, während die Verbindungen mit terminalen C₁₀- bis C₁₂-Ketten (\triangleq **o-OH 3.7**) sowie C₁₆-, C₁₈- und C₂₂-Ketten eine SmCP-Phase ausbilden. Von der *2-nitro-substituierten Struktur* wurden Verbindungen mit C₈- bis C₁₂- (\triangleq **o-OH 3.8**) sowie die C₁₆- und C₁₈-Ketten synthetisiert. Alle bilden eine enantiotrope B₇-Phase aus. In der homologen Reihe der *4-nitro-substituierten Verbindungen* zeigen die C₆- bis C₈- sowie die C₁₀- bis C₁₂-Verbindungen (\triangleq **o-OH 3.9**) eine SmCP-Phase. Die Verbindungen mit C₁₆- und C₁₈-Gruppen bilden oberhalb der SmCP-Phase auch eine SmA-Phase aus.

In diese Reihen lassen sich unsere Verbindungen gut mit einbeziehen. In Tabelle 14 ist das flüssigkristalline Verhalten der C₁₂-Homologen **o-OH 3** zusammen mit dem der analogen Verbindungen ohne ortho-Hydroxygruppe **H 3**, sowie die Differenz der Klärpunkte der entsprechenden Verbindung mit und ohne Hydroxygruppe aufgelistet.

Tabelle 14: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **o-OH 3**

$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]	R = H	Z	R = OH	$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]	$P_s /$ nC/cm ²	$\Delta T / \text{K}$ (Klp.OH-Klp.H)
Cr 124 (SmCP _A ⁷ 110*) I [73.4]	H 3.1	H	o-OH 3.1	Cr 114 SmCP _A 179 I [21.1] [21.6]	500	69
Cr 96 N 101 I	H 3.2 [172]	4-Cl	o-OH 3.2	Cr 112 USmCP _A 156 I [20.5] [14.3]	580	55
Cr 88 N 95 I [37.3] [21.5]	H 3.3	4-Br	o-OH 3.3	Cr 112 USmCP _A 146 I [18.0] [12.2]	600	51
Cr 90 N 124 I	H 3.4 [172]	4,6-Cl	o-OH 3.4	Cr 133 SmC 153 N 157 I [55.2] [1.2] [2.5]	--	33
Cr 125 (B ₄ 116*) I [80.9]	H 3.5	2-Me	o-OH 3.5	Cr 146 SmCP _A 169 I [36.3] [22.1]	640	53
Cr 98 [45.7] I	H 3.6	5-MeO	o-OH 3.6	Cr 134 (SmCP _A 127) I [73.2] [20.1]	590	>29
--	--	5-Me	o-OH 3.7 [171]	Cr 136 SmCP _A 153 I [13.6] [22.9]	340	--
Cr 117 B ₇ 122 I [30.2] [24.5]	H 3.8 [173]	2-NO ₂	o-OH 3.8 [171]	Cr 117 B ₇ 170 I [20.3] [24.1]	--	48
--	--	4-NO ₂	o-OH 3.9 [171]	Cr 95 SmCP _A 183 I [6.9] [19.6]	--	--

⁷ Mittels Polarisationsmikroskopie bestimmter Wert, da Umwandlung im DSC nicht zu sehen

⁷ In elektrooptischen Untersuchungen werden zwei Repolarisationspeaks für antiferroelektrisches Schaltverhalten gefunden; $P_s = 510$ nC/cm². Untersuchungen im Gleichspannungsfeld konnten aufgrund der raschen Kristallisation nicht durchgeführt werden.

Die Stammverbindung **o-OH 3.1** (X: H) bildet eine SmCP_A-Phase mit einer „grainy“ Textur und besitzt gegenüber der analogen Verbindung ohne Hydroxygruppe **H 3.1** (X: H), die lediglich eine monotrope SmCP_A-Phase aufweist, eine um nahezu 70 K höhere Klärtemperatur. Kurzkettige Homologe der Verbindung **H 3.1** sind nicht flüssigkristallin [21,172]. Homologe der Verbindung **o-OH 3.1** sind in der Literatur beschrieben, deren Mesophasenverhalten gut mit den von uns gefundenen Eigenschaften korreliert: Mit wachsender Kettenlänge resultiert eine Erniedrigung der Klärtemperatur und während die C₇- bis C₁₂-Verbindungen eine SmCP_A-Phase ausbilden [135-139], zeigen die C₄-Verbindung eine B₆-Phase und die C₅- und C₆-Verbindungen eine kolumnare Mesophase [135,139]. Die für die C₁₆-Verbindung gefundene B₇-Phase [138] wird später jedoch als SmCP-Phase deklariert [139].

Die Dodecyloxyverbindung **o-OH 3.1** verhält sich analog der in der Literatur beschriebenen Nonyloxyverbindung [136]. Bei Untersuchungen im elektrischen Feld zeigt die Substanz unter einer angelegten Dreiecksspannung zwei Repolarisationspeaks, ein antiferroelektrisches Schalten anzeigend. Die spontane Polarisation beträgt 450 nC/cm². Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit im Gleichspannungsfeld werden zwei verschiedene Domänen ausgebildet (Abb. 84). In den grünen Domänen kann in Abhängigkeit von der Polarität des Feldes ein verschiedener Drehsinn der Achsenkreuze beobachtet werden. In diesen wird beim Anlegen eines Feldes der SmC_aP_A-Grundzustand in die SmC_sP_F-Zustände geschaltet. Für die roten Domänen werden im Grundzustand parallel zu den Schichten in den zirkularen Domänen Streifen ausgebildet, die in den geschalteten Zuständen in eine ungestörte Fächertextur übergehen. Es kann keine Rotation der Achsenkreuze beobachtet werden. In diesen racemischen Domänen findet somit ein Schalten von einem synklinen antiferroelektrischen Grundzustand in die antiklin ferroelektrischen Zustände statt.

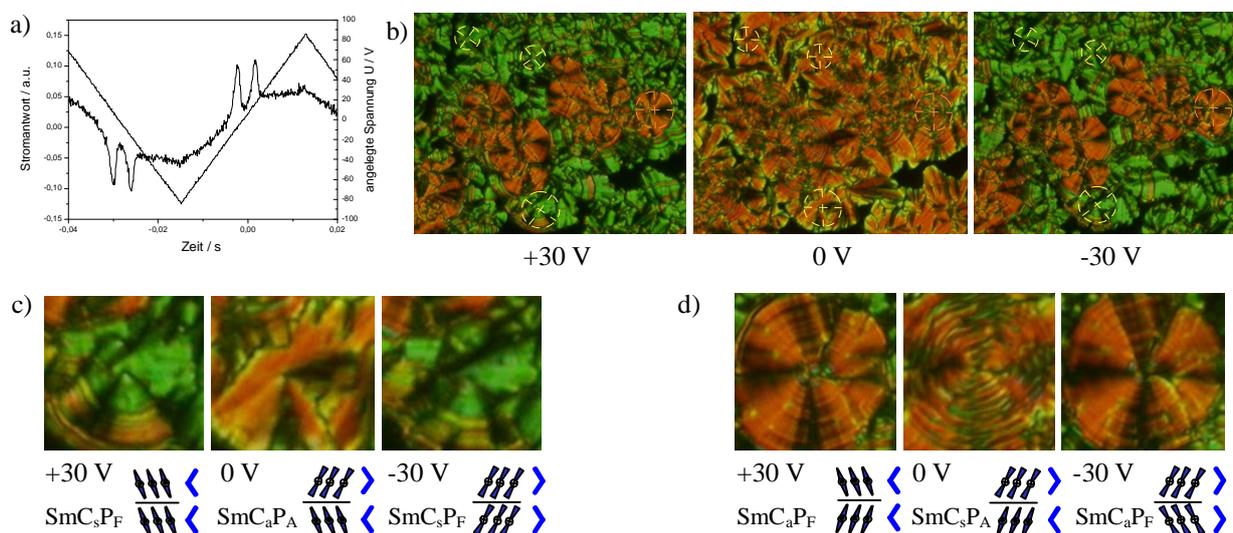


Abbildung 84: Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **o-OH 3.1** bei 170 °C: a) Stromantwortkurve ($U = 167 \text{ V}_{\text{pp}}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $R = 500 \Omega$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$, $P_S = 430 \text{ nC/cm}^2$); b-d) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten homogen chiralen (b,c - grün) und racemischen (b,d - rot) Domänen ($U = \pm 30 \text{ V}_{\text{DC}}$).

Eine Substitution mit einem Chlor- oder Bromatom in 4-Position des zentralen Ringes führt zu Verbindungen, deren Texturen eine Abweichung von den häufig für SmCP-Phasen gebildeten Texturen zeigen. Es werden sphärolitische, lanzettenartige Strukturen gebildet (Abb. 85a), die

normalerweise für Mesophasen mit einem zweidimensionalen Gitter typisch sind und somit auf eine kolumnare Phase hinweisen könnten. Bei pulveranalogen Röntgenuntersuchungen konnten allerdings nur Schichtreflexe detektiert werden. Auch das Verhalten im elektrischen Feld deutet auf eine Schichtstruktur hin. Es werden zwei Repolarisationspeaks für ein antiferroelektrisches Schalten gefunden und Untersuchungen an zirkularen Domänen in Gleichspannungsexperimenten belegen einen tristabilen Schaltprozess (Abb. 85b,c). Sowohl die chlor- als auch die bromsubstituierte Verbindung **o-OH 3.2** und **o-OH 3.3** zeigen Werte der spontanen Polarisation von 600 nC/cm^2 bzw. 580 nC/cm^2 .

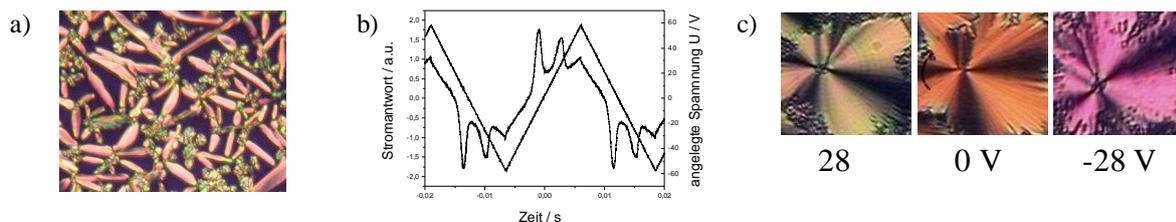


Abbildung 85: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **o-OH 3.3** bei 120 °C : a) Stromantwortkurve ($U = 116 \text{ V}_{pp}$, $f = 40 \text{ Hz}$, $R = 5\text{k}\Omega$, $T = 120 \text{ °C}$, $d_{zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_s = 600 \text{ nC/cm}^2$); b) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten homogen chiralen Domänen ($U = \pm 40 \text{ V}_{DC}$, $T = 122 \text{ bzw. } 120 \text{ °C}$, $d_{zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$).

Anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen an orientierten Proben der Verbindung **o-OH 3.3** konnten neben den Schichtreflexen zusätzliche schwache Reflexe nachgewiesen werden, die eine zweidimensionale Struktur nahe legten. Es konnte ein Modell für eine undulierte Struktur entwickelt werden. Die Abbildung 86 zeigt das Röntgenbild einer orientierten Probe mit einer nahezu symmetrisch gelegenen Weitwinkelstreuung. Aus der Lage dieser Streuung lässt sich (durch χ -Scan für den Weitwinkelbereich) ein Neigungswinkel θ der Moleküle zur Schichtnormalen von $\sim 20^\circ$ bestimmen. Aus diesem und dem d-Wert des 01 Reflexes (4.5 nm) folgt über $d/\cos\theta$ eine effektive Moleküllänge von $L_{eff} = 4.8 \text{ nm}$. Aus dem Kalottenmodell wird jedoch unter Annahme einer „üblichen“ Molekülform (Biegungswinkel 120° , Ketten in all-trans Form) eine Länge von 5.46 nm erhalten.

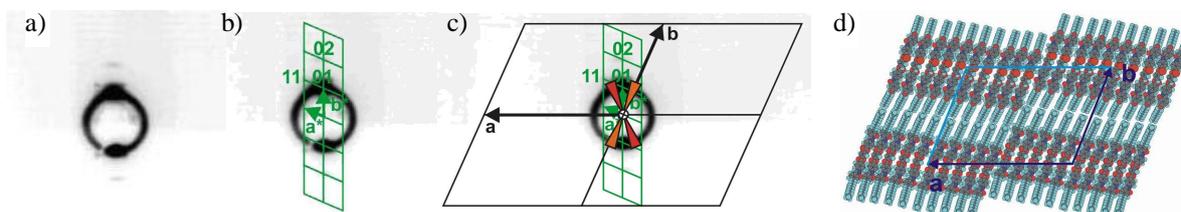


Abbildung 86: a-c) Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm einer teilorientierten Probe von **o-OH 3.3** bei 115 °C , b) Kleinwinkelaufnahme indiziert nach einem schiefwinkligen Gitter mit den Parametern $a = 6.6 \text{ nm}$, $b = 4.8 \text{ nm}$, $\gamma = 111.5^\circ$; c) Reziprokes (grün) und reales Gitter (schwarz) mit möglicher Orientierung der Moleküle in der undulierten SmCP Phase von **o-OH 3.3**; im Modell d) wurde die Orientierung längs der b-Achse (orange) gewählt.

Die Differenz zur experimentell bestimmten Moleküllänge zeigt an, dass die zugrunde liegende Molekülform in diesem Fall nicht korrekt ist. Die Substituenten im zentralen Teil des Moleküls bedingen einen erhöhten lateralen Platzbedarf, der einen erhöhten gauche-Anteil der Ketten zur Folge haben könnte. Dieses würde dann zu einer Verkürzung der gemessenen Länge führen. Auch eine Verzahnung der Ketten benachbarter Schichten als Folge des größeren Abstandes der

Moleküle kann zur Erklärung benutzt werden. Die oben erwähnten zusätzlichen schwachen Reflexe sind in Abbildung 86a deutlich als Satelliten erkennbar, die als 1,1-Reflex indiziert wurden. Mit Hilfe dieser Indizierung können die Gitterparameter einer schiefwinkligen Zelle zu $a = 6.6$ nm, $b = 4.8$ nm und $\gamma = 111.5^\circ$ bestimmt werden. Aus Molekülvolumen und Elementarzellvolumen kann eine Packung von ca. zehn Molekülen pro Zelle angenommen werden. Man kann somit eine Mesophase am Übergang von kolumnarer zu undulierter Struktur postulieren. Ein Modell, das diesen Befunden entspricht, ist in Abbildung 86d dargestellt.

Ein Vergleich des Mesophasenverhaltens der 4-halogen-substituierten Verbindungen **o-OH 3.2** und **o-OH 3.3** mit dem der analogen Verbindungen **H 3.2** [172] und **H 3.3** ohne Hydroxygruppen zeigt, dass durch den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen die Phasenstruktur deutlich verändert werden kann. Durch Einführung der OH-Gruppen wird die Tendenz zur Ausbildung von Schichtstrukturen erhöht: Während die Verbindungen **H 3.2** [172] und **H 3.3** nur eine nematische Mesophase ausbilden, zeigen die Salicylidenamino-Verbindungen **o-OH 3.2** und **o-OH 3.3** USmCP-Phasen. Die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen trifft auch auf die 4,6-dichlor-substituierte Verbindung **o-OH 3.4** zu, die zusätzlich eine SmC-Phase aufweist.

SmCP_A-Phasen werden auch bei den 2-methyl- (**o-OH 3.5**), 5-methyl- (**o-OH 3.7**) [171], 5-methoxy- (**o-OH 3.6**) und 4-nitro-substituierten (**o-OH 3.9**) [171] Salicylidenamino-Verbindungen gefunden, während eine Nitrosubstitution in 2-Position des mittleren Ringes zur Ausbildung einer B₇-Phase führt, sowohl in der Verbindung mit Hydroxygruppe **o-OH 3.8** [171], wie auch der ohne Hydroxygruppe **H 3.8** [173]. Durch die zusätzlichen intramolekularen Wechselwirkung resultiert eine Mesophasenstabilisierung von 48 K. Die 2-methyl-substituierte Verbindung **o-OH 3.5** zeigt unter Einwirkung eines elektrischen Feldes ein tristabiles Schaltverhalten zwischen dem SmCP_A-Grundzustand und den SmCP_F-Zuständen. Da die feldinduzierte Textur unabhängig von der Polarität des elektrischen Feldes ist, kann ein racemischer SmC_sP_A-Grundzustand angenommen werden, der in die ferroelektrischen SmC_aP_F-Zustände geschaltet wird. Die analoge Verbindung ohne Hydroxygruppen **H 3.5** bildet lediglich eine chirale kristalline B₄-Phase aus, die unter dem Polarisationsmikroskop in Form von blauen chiralen Domänen erscheint (ähnlich der Verbindung **o-OH 5.4**, siehe Kap. 4.5, Abb. 93).

Ein Methoxy-Substituent in 5-Position des zentralen Ringes wirkt sich häufig ungünstig auf das Mesophasenverhalten von *bent-core* Mesogenen aus, die fünf aromatische Ringe enthalten. So zeigt die Verbindung **H 3.6** ohne o-OH-Gruppe keine mesomorphen Eigenschaften. Bei der Verbindung **o-OH 3.6** ist nun ein deutlich stabilisierender Effekt der Wasserstoffbrückenbindung zu erkennen, denn bis 127 °C existiert eine monotrope SmCP_A-Phase.

Es ist noch erwähnenswert, dass sich bei drei der in Tabelle 14 aufgeführten Verbindungen (**o-OH 3.2**, **3.3**, **3.6**) der Klärpunkt um etwa 2 K bei Anwendung eines hinreichend hohen Feldes (30 V/μm) erhöhen lässt. Über dieses Phänomen wurde schon in Kapitel 3.4.2.1 berichtet.

4.4 Mesophasenverhalten der Isophthalsäurederivate **o-OH 4**

Um den Einfluss der Richtung der Verknüpfungsgruppen zu untersuchen, wurden Moleküle synthetisiert, deren Estergruppen invers zu denen der isomeren Verbindungen **o-OH 3** angeordnet sind. Wir beschränkten uns dabei auf die lateral unsubstituierte Verbindung **o-OH**

4.1 und jene, die am zentralen Ring brom- bzw. nitrosubstituiert sind (**o-OH 4.2** und **4.3**). Der Einfluss der chemischen Struktur auf das Mesophasenverhalten kann in zweierlei Richtung diskutiert werden. Betrachtet man die Gegenüberstellung der Phasenumwandlungstemperaturen in Tabelle 15, so liegen zwar die Klärtemperaturen der Salicylidenamino-Derivate **o-OH 4** höher als die der Vergleichsverbindungen **H 4** ohne Hydroxygruppen, die Unterschiede sind jedoch mit 33 K (Verb. **o-OH 4.1** / **H 4.1**) und 31 K (Verb. **o-OH 4.2** / **H 4.2**) deutlich geringer als bei den Resorcinderivaten **o-OH 3** (Tab. 14).

Tabelle 15: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **o-OH 4**

$T / ^\circ\text{C} [\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}]$	R = H	Z	R = OH	$T / ^\circ\text{C} [\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}]$
Cr 190 [98.0] I	H 4.1	H	o-OH 4.1	Cr 179 [63.5] SmCP _A 223 [22.5] I
Cr 163 [84.2] (SmCP _A 155 [28.2]) I	H 4.2	4-Br	o-OH 4.2	Cr 136 [40.8] SmCP 189 [21.6] I
Cr 193 [57.5] I	H 4.3	5-NO ₂	o-OH 4.3	Cr 224 [61.9] I

Erwartungsgemäß liegen die Klärpunkte der Isophthalsäureester **o-OH 4** deutlich höher als die der isomeren Resorcinester **o-OH 3**, in Übereinstimmung mit den kürzlich publizierten systematischen Untersuchungen in einer anderen Verbindungsklasse von *bent-core* Mesogenen [69].

Im Gegensatz zu der für eine SmCP-Phase typischen Textur (siehe Abb. 82) bildet das Isophthalsäurederivat **o-OH 4.1** beim Abkühlen der isotropen Schmelze unter dem Polarisationsmikroskop helikale Filamente und zirkuläre Domänen aus (Abb. 87a), die zu einer unspezifischen doppelbrechenden Textur zusammenwachsen. Die parallele Anordnung der Achsenkreuze bezüglich der Stellung von Polarisator und Analysator deutet auf eine antikline Packung der Moleküle in den Schichten hin.

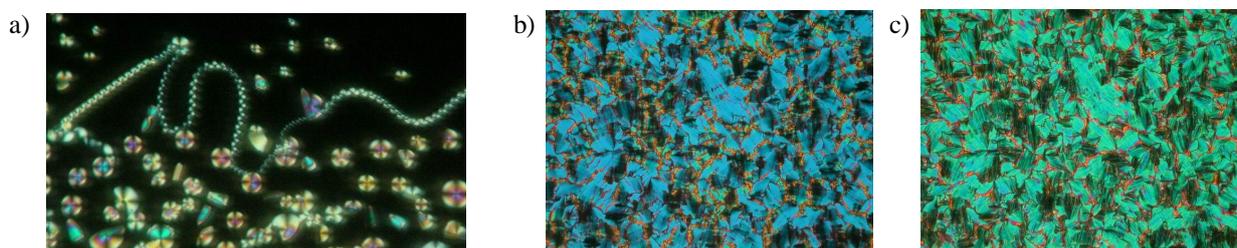


Abbildung 87: Texturaufnahmen der Verbindung **o-OH 4.1**: a) beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit; b,c) während der elektrooptischen Untersuchung bei $T = 172\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{zelle}} = 6\text{ }\mu\text{m}$, b) $U = \pm 67\text{ V}_{\text{DC}}$, c) $U = 0\text{ V}$.

Bei elektrooptischen Untersuchungen konnten bei sehr hohem Feld zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung separiert werden, die einen antiferroelektrischen Schaltprozess belegen (Abb. 88a). Die Fächertexturen unter anliegendem Feld unterschiedlicher Polarität sind identisch und unterscheiden sich durch eine etwas größere Doppelbrechung von der ohne Feld gebildeten Textur (Abb. 88b). Die Position der Auslöschungskreuze

bleibt dabei unverändert, woraus geschlossen werden kann, dass sich die Lage der optischen Achse und somit der Moleküllängsachse nicht ändert. Ein derartiges Verhalten ist mit einer kollektiven Rotation der Moleküle um ihre Längsachse als Schaltvorgang erklärbar [69a].

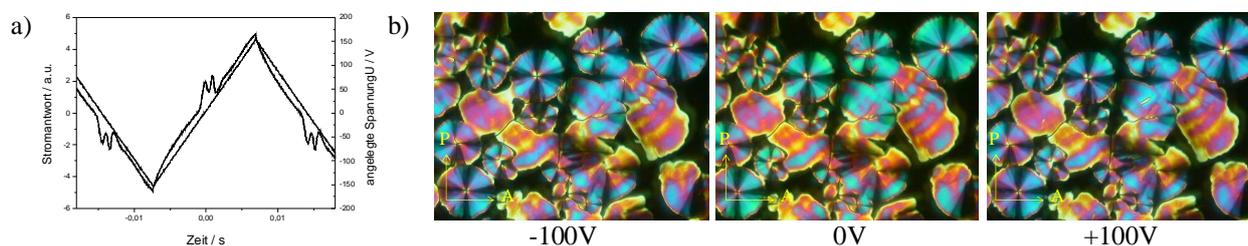


Abbildung 88: Untersuchung des Schaltverhaltens von Verbindung **o-OH 4.1**: a) Stromantwortkurve ($U = 308 \text{ V}_{pp}$, $f = 35 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 172 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_S = 367 \text{ nC/cm}^2$), b) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten zirkularen Domänen ($U = \pm 100 \text{ V}_{DC}$, $T = 191 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$).

Die Röntgenbeugungsbilder (2D bei $179 \text{ }^\circ\text{C}$, Guinier-Filmaufnahmen bei 185 , 180 und $175 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigen Schichtreflexe der 1. und 2. Ordnung ($d = 4,7 \text{ nm}$), geben jedoch mit den verwendeten Meßmethoden keinen Hinweis auf eine Modulation oder Undulation der Schichten. Da die Klärtemperatur sehr hoch ist, konnte keine Orientierung der Probe erreicht werden, d.h. eine Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle direkt aus dem Beugungsbild war nicht möglich.

Die Substitution mit einem Bromatom in 4-Position des mittleren Ringes [Verbindung **o-OH 4.2** (Z: 4-Br)] resultiert in niedrigeren und damit für physikalische Messungen günstigeren Schmelz- und Klärtemperaturen. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit werden polarisationsmikroskopisch lanzettenartige Keime beobachtet, die in eine Fächertextur mit vielen Querstreifen übergehen (Abb. 89). Die Textur ähnelt stark der des isomeren 4-Brom-resorcin-Derivates **o-OH 3.3**, so dass eine ähnliche Struktur der Phasen angenommen werden könnte. Bei weitergehenden Untersuchungen traten jedoch deutliche Unterschiede auf.

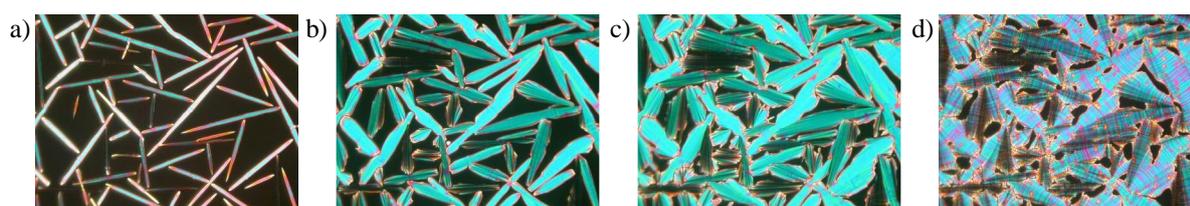


Abbildung 89: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Textur von Verbindung **o-OH 4.2** beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in einer EHC-Zelle mit $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$: a) $174 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $172 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $174 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $163 \text{ }^\circ\text{C} / 0 \text{ V}$ nach einem Schaltversuch mit 60 V_{pp} .

Die von der Verbindung **o-OH 4.2** gebildete Mesophase wurde auf ihr Verhalten im elektrischen Feld untersucht. Dabei wurden in den Stromantwortkurven unter anliegender Dreieckspannung zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode gefunden, ein antiferroelektrisches Schalten anzeigend. In Gleichspannungsexperimenten konnte ein tristabiles Schaltverhalten racemischer Domänen beobachtet werden.

Röntgenographische Untersuchungen an dem 4-Brom-isophthalsäure-Derivat **o-OH 4.2** (Z: 4-Br) zeigen deutliche Unterschiede in dem Beugungsbild und somit auch der Mesophasenstruktur im Vergleich zu der isomeren, vom 4-Brom-resorcin abgeleiteten Verbindung **o-OH**

3.3 (Z: 4-Br). Bei letzterer konnte mittels Röntgenuntersuchungen an orientierten Proben ein Modell für eine undulierte Struktur anhand vorhandener Satelliten entwickelt werden. Die Röntgenbeugungsbilder von pulveranalogen und teilorientierten Proben der Verbindung **o-OH 4.2** jedoch zeigen Schichtreflexe der ersten bis fünften Ordnung auf dem Meridian der 2D-Aufnahmen (Abb. 90a), die mit einer Mesophasenstruktur mit ausgeprägten, scharf definierten Schichten erklärt werden können. Aus der Lage der Maxima der äußeren diffusen Streuung bei ca. 115 und 245° in χ (Abb. 90b) kann ein mittlerer Neigungswinkel der Moleküle von ca. 25° gegen die Schichtnormale abgeschätzt werden. Eine Aussage über den Neigungswinkel aus der Lage der äußeren diffusen Streuung macht einen Vergleich mit der Streuung der isotropen Phase erforderlich. Letztere konnte wegen der hohen Klärtemperatur nicht gemessen werden. Im Gegensatz zu dem 4-Brom-resorcin-Derivat **o-OH 3.3** gibt es im Röntgenbild der Verbindung **o-OH 4.2** keinen Hinweis auf Satelliten, die eine Modulation oder Undulation der Schichten anzeigen würden. Die Röntgenergebnisse sprechen für eine Phase vom SmCP-Typ.

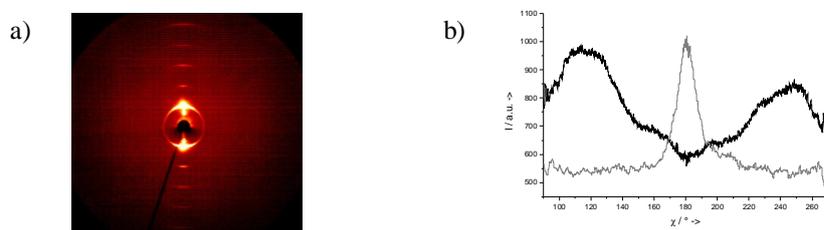


Abbildung 90: a) Röntgendiffraktogramm des Kleinwinkelbereiches einer orientierten Probe der Verbindung **o-OH 4.2** bei 160 °C: b) χ -Scan für die diffuse Streuung bei 160 °C (schwarz), zum Vergleich die Lage der Schichtreflexe auf dem Meridian (grau)

Die analoge Verbindung ohne Hydroxygruppe **H 4.2** besitzt aufgrund der fehlenden intramolekularen Wasserstoffbrücken eine um 31 K niedrigere Mesophasenstabilität und bildet eine monotrope, höchstwahrscheinlich antiferroelektrische (zwei Repolarisationspeaks in elektrooptischen Untersuchungen) SmCP_A-Phase aus, deren weitergehende Untersuchung aufgrund der schnellen Kristallisation nicht möglich war.

Die 5-nitro-substituierte Verbindung **o-OH 4.3** sowie deren analoge Verbindung ohne Hydroxygruppe **H 4.3** zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Dies könnte auf die ungünstige Position des lateralen Substituenten und auf den sehr hohen Schmelzpunkt sowie die geringe Unterkühlbarkeit der isotropen Phase zurückzuführen sein.

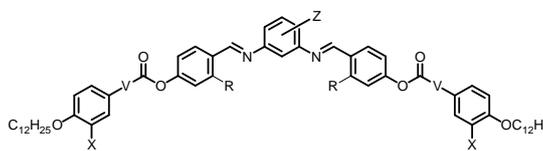
4.5 Mesophasenverhalten der 1,3-Phenylendiaminderivate **o-OH 5** und **o-OH 6**

Verbindungen mit zwei Salicylidenamino-Gruppen am mittleren Ring sind vom 1,3-Diaminobenzol abgeleitet. Die Verbindungen sind entweder am zentralen Ring methyl- bzw. nitro-substituiert oder besitzen an den äußeren aromatischen Ringen Fluor-, Chlor-, bzw. Bromsubstituenten (Tab. 16). Des Weiteren wurde durch die Einführung von C-C-Doppelbindungen der Einfluss der Länge der Molekülschenkel auf die mesomorphen Eigenschaften untersucht.

Die lateral unsubstituierte Verbindung **o-OH 5.1** (Z: H) [47a] hat einen hohen Schmelzpunkt und bildet in der unterkühlten Schmelze eine monotrope kolumnare Phase aus, die aufgrund der raschen Kristallisation weitergehenden Untersuchungen nicht zugänglich war. Gegenüber der

analogen Verbindung **H 5.1** (Z: H), die keine Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Verknüpfungsgruppe besitzt und eine monotrope SmCP_A-Phase ausbildet, sind in der Verbindung **o-OH 5.1** sowohl der Schmelzpunkt als auch der Klärpunkt um ca. 60 K erhöht.

Tabelle 16: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **o-OH 5** und **o-OH 6**



$T / ^\circ\text{C}$ $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	R = H	V	X	Z	R = OH	$T / ^\circ\text{C}$ $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
Cr 120 (SmCP 114) I [48.9] [17.1]	H 5.1 [47a]	-	H	H	o-OH 5.1	Cr 177 (Col 172*) I [45.2]
Cr 128 I [26.2]	H 5.2	-	H	2-Me	o-OH 5.2 _{12/12}	Cr 123 SmCP _A 193 I [71.2] [19.5]
			F	2-Me	o-OH 5.3	Cr 105 SmCP _A 206 I [63.2] [20.4]
Cr 98 I [58.0]	H 5.4	-	H	4-Me	o-OH 5.4	Cr 97 B ₄ 126 I [8.5] [32.1]
Cr 127 (SmCP 124) I [75.1] [8.6]	H 5.5	-	F	H	o-OH 5.5	Cr 179 USmCP 186 I [25.9] [26.7]
Cr 116 (SmCP 108) I [74.1] [13.5]	H 5.6	-	Cl	H	o-OH 5.6	Cr 165 USmCP 173 I [25.1] [22.2]
Cr 79 SmCP 92 I [14.1] [6.2]	H 5.7	-	Br	H	o-OH 5.7	Cr 143 USmCP 161 I [17.6] [13.5]
Cr 146 I [56.8]	H 6.1	HC=CH	H	H	o-OH 6.1	Cr 189 (SmCP _A 183*) I [54.4]
Cr 136 N 140 I [67.6] [0.5]	H 6.2	HC=CH	H	2-Me	o-OH 6.2	Cr 131 SmCP _A 202 I [74.1] [16.9]
Cr 107 I [40.8]	H 6.3	HC=CH	H	4-Me	o-OH 6.3	Cr 114 SmCP _A 134 I [23.4] [14.4]

*Übergang im DSC nicht lokalisierbar

Es wurden Versuche unternommen, den hohen Schmelzpunkt durch die Einführung von lateralen Substituenten zu erniedrigen. So wird in Verbindung **o-OH 5.2** (Z: 2-Me) durch eine Methylgruppe in 2-Position des zentralen Ringes der Schmelzpunkt um 54 K herabgesetzt und es wird eine erstaunlich große Klärpunktserhöhung um 21 K beobachtet. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **o-OH 5.2** ist zunächst nur eine optisch isotrope Textur zu beobachten. Werden jedoch Polarisator und Analysator um einige Grad aus der gekreuzten Position ausgelenkt, kann eine Textur mit chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit beobachtet werden (Abb. 91 a).

Die Röntgenbeugungsbilder (2D-Detektor bei 170 °C, Guinier-Filmaufnahmen bei 180 bis 120 °C) zeigen neben der äußeren diffusen Streuung lediglich eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung innerhalb der Schichten an ($d = 3,8$ nm). Es gibt keinen Hinweis auf eine Modulation oder Undulation mit Perioden, die im Röntgenbild mit den verwendeten Meßmethoden nachweisbar wären. Der Neigungswinkel der Moleküle kann mit $\cos\theta = d/L$ zu ~ 45° bestimmt werden. Da die Klärtemperatur sehr hoch ist, konnte keine ausreichende

Orientierung der Probe für die Röntgenuntersuchungen erreicht werden, d.h. es ist keine Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle direkt aus dem Beugungsbild möglich.

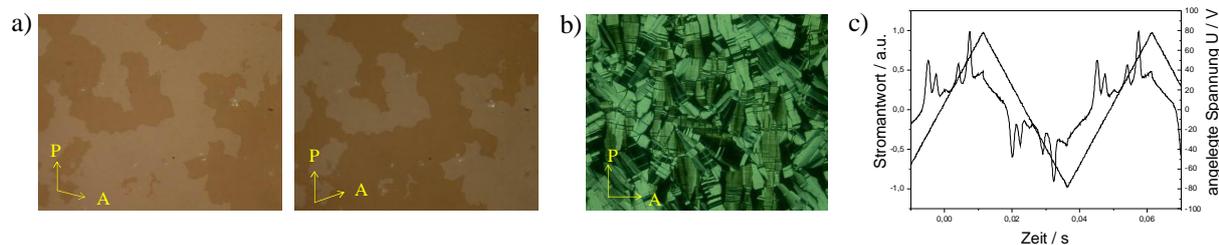


Abbildung 91: a,b) Texturaufnahmen der Verbindung **o-OH 5.2** bei 175 °C, a) bei 0 V, Polarisatoren sind um $\pm 8^\circ$ aus der gekreuzten Position ausgelenkt; b) doppelbrechende Textur unter Feldeinwirkung ($U = 100 \text{ V}_{AC}$); c) Stromantwortkurve der Verbindungen **o-OH 5.2_{12/12}** ($U = 158 \text{ V}_{pp}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $R = 5 \text{ k}\Omega$, $T = 174^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \mu\text{m}$).

Elektrooptische Untersuchungen liefern interessante Ergebnisse, die noch nie zuvor in polaren SmC-Phasen beobachtet wurden. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes werden ab 100-120 $\text{V}_{pp}/6 \mu\text{m}$ doppelbrechende Keime in der optisch isotropen Textur ausgebildet, die unter Erhöhung der Spannung zu einer unspezifischen doppelbrechenden Textur mit vielen Defekten zusammenwachsen (Abb. 91b). Die Texturen der geschalteten Zustände sind dabei unabhängig von der Polarität des Feldes. Beim Abschalten des Feldes wird eine Relaxation in eine schwächer doppelbrechende Textur beobachtet. Begleitet wird die feldinduzierte Texturänderung von einer ungewöhnlichen Stromantwortkurve. Wie in Abbildung 91c dargestellt, werden ab einem Schwellwert von 180 $\text{V}_{pp}/6 \mu\text{m}$ vier starke Repolarisationspeaks ausgebildet. Interessanterweise wird bei kleinen Feldern kurz oberhalb von 0 V ein zusätzlicher kleiner verbreiteter Repolarisationspeak ausgebildet. Der zugehörige Peak kurz unterhalb von 0 V kann unter der Verwendung einer modifizierten Dreiecksspannung mit einem Plateaus zwischen +V, 0 und -V beobachtet werden, so dass insgesamt sechs Peaks pro Halbperiode diskutiert werden müssen. Diese ungewöhnliche Stromantwortkurve wird unter gleich bleibendem Feld über den gesamten Mesophasenbereich bis hin zu beginnender Kristallisation reversibel beobachtet. Zur Absicherung dieser ungewöhnlichen Ergebnisse wurden zwei homologe Verbindungen synthetisiert (**o-OH 5.2_{10/10}** ($n = 10$) und **o-OH 5.2_{14/14}** ($n = 14$), siehe Tabelle 17). Auch diese Verbindungen bilden sechs Repolarisationspeaks pro Halbperiode einer angelegten Dreiecksspannung aus und zeigen das nachfolgend beschriebene Schaltverhalten, das anhand der Verbindung **o-OH 5.2_{14/14}** erläutert werden soll.

Tabelle 17: Umwandlungstemperaturen ($^\circ\text{C}$) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **o-OH 5.2_{n/n}**

n	R = OH	$T / ^\circ\text{C}$ $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	P_S "low field peaks" / nC/cm^2	P_S "high field peaks" / nC/cm^2
10	o-OH 5.2_{10/10}	Cr 121 [61.5] SmCP 191 [18.4] I	125	250
12	o-OH 5.2_{12/12}	Cr 123 [71.2] SmCP 193 [19.5] I	110	220
14	o-OH 5.2_{14/14}	Cr 123 [81.9] SmCP 193 [19.0] I	75	160

Die starken Repolarisationspeaks sind jeweils symmetrisch angeordnet, wobei die Fläche der Peaks bei niedrigem Feld in etwa der Hälfte der Fläche der Peaks bei hohem Feld entspricht (P_S high field peak / P_S low field peaks). Die Polarisation, die von dem kleinen Peak nahe 0 V herrührt beträgt z.B. für die Verbindung **o-OH 5.2_{12/12}** ~ 5 nC/cm². Die Schalt polarisationen wurden durch Integration der Peakflächen bestimmt.

Unter Verringerung der Spannung auf Werte $< 100\text{-}120$ V_{pp}/6 μm verschwinden die äußeren Peaks und nur die inneren Peaks bleiben erhalten (Abb. 92a). Die schwach doppelbrechenden Texturen dieser geschalteten Zustände sind dabei unabhängig von der Polarität des Feldes (Abb. 92d).

Bei einer Erhöhung des Feldes über $100\text{-}120$ V_{pp}/6 μm werden erneut alle vier Repolarisationspeaks erhalten (Abb. 92b). Die Verdopplung der Repolarisationspeaks zeigt einen Übergang in einen anderen polaren schaltbaren Zustand an.

Oberhalb 300 V_{pp}/6 μm fallen die „low field“ und „high field“ Peaks zusammen, so dass nur zwei starke Repolarisationspeaks pro Halbperiode zu beobachten sind. Die Fläche der resultierenden Peaks entspricht in etwa der Summe der ursprünglichen „low-“ und „high-field“ Peaks (Abb 92c).

Unterhalb von 45 V_{pp}/6 μm , wo nur der breite Peak nahe 0 V detektierbar ist, ändert sich der Charakter des Schaltverhaltens. Nun ist die Textur der geschalteten Zustände deutlich verschieden in Abhängigkeit von der Polarität des Feldes, ein polares Schalten anzeigend (Abb 92e).

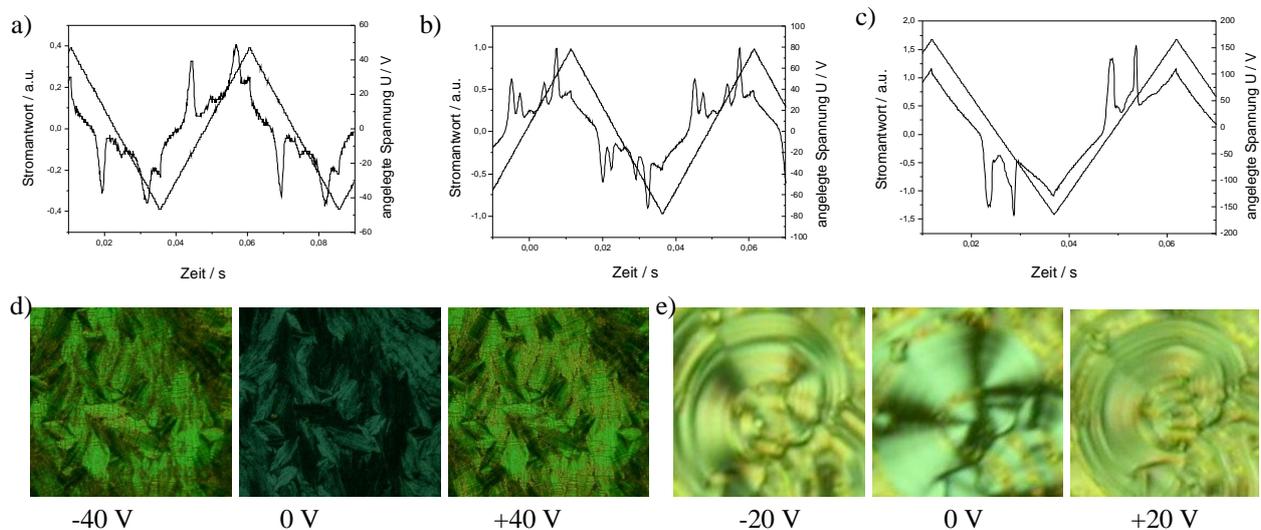


Abbildung 92: Untersuchung des Schaltverhaltens von **o-OH 5.2_{14/14}**: a-c) Stromantwortkurven bei $R = 5\text{k}\Omega$, $T = 150^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$: a) $U = 95$ V_{pp}, $f = 20$ Hz; b) $U = 156$ V_{pp}, $f = 20$ Hz; c) $U = 330$ V_{pp}, $f = 20$ Hz; d,e) Schaltverhalten in Gleichspannungsexperimenten bei $T = 150^\circ\text{C}$, $d_{\text{Zelle}} = 6 \mu\text{m}$: d) $U = \pm 40$ V_{0-p}; e) $U = \pm 20$ V_{0-p}.

Wie bereits erwähnt, konnte zum ersten Mal in polaren “Bananenphasen“ eine Stromantwort mit sechs Peaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung beobachtet werden. ORTEGA et al. [174] berichteten über eine zentrierte rechtwinklige kolumnare Phase (B_1) in *bent-core* Mesogenen mit drei Repolarisationspeaks. Zwei erscheinen bei geringen Feldern und entsprechen dem Übergang eines antiferroelektrischen Zustandes in die ferroelektrischen Zustände der kolumnaren Phase. Ein zusätzlicher Peak erscheint bei höheren Feldern, resultierend aus einem feldinduzierten Übergang der B_1 -Phase in eine SmCP_F -Phase und ist

durch eine drastische Änderung der Textur gekennzeichnet.

Für ferroelektrische chirale SmC-Phasen calamitischer Mesogene wird ebenfalls eine Stromantwortkurve mit drei Repolarisationspeaks beschrieben. Diese entsprechen einem tetrastabilen Schalten infolge des Überganges ferroelektrisch (+) - ferrielektrisch (+) - ferrielektrisch (-) - ferroelektrisch (-) [175]. In diesem Fall wird eine Dreifach-Schleife in der P_S -E-Hysteresekurve beobachtet. In diesem Kontext soll ebenfalls erwähnt werden, dass im Falle von polaren chiralen SmC-Phasen calamitischer Mesogene auch mehr als vier Zustände und demzufolge mehr als drei Repolarisationspeaks in der Stromantwort erscheinen können [176,177]. Dies trifft z.B. bei einem feldinduzierter Übergang eines antiferroelektrischen in den ferroelektrischen Zustand über einen ferrielektrischen Zwischenzustand oder bei einem feldinduzierter Übergang eines ferrielektrischen in den ferroelektrischen Zustand über einen anderen ferrielektrischen Zwischenzustand auf.

Kürzlich berichtete LAGERWALL [178] über das Auftreten zweier "Doppelpeaks" pro Halbperiode der angelegten Dreieckspannung bei einer "short-pitch" SmC*-Phase. Die "low-field" Peaks resultieren hier offensichtlich aus dem "Aufwinden" der helikalen Grundstruktur.

Die von uns beobachtete Stromantwort mit sechs Peaks deutet darauf hin, dass offenbar in Abhängigkeit vom Vorzeichen und der Stärke des elektrischen Feldes sieben verschiedene polare Zustände auftreten können.

Dabei soll noch erwähnt werden, dass die polare elektrooptische Antwort nur in der doppelbrechenden Textur beobachtet werden kann und niemals in dem "ursprünglichen" Zustand der optisch isotropen Textur (dies ist wahrscheinlich eine "dark conglomerate" Phase). Das Schaltverhalten bei niedrigen Feldern deutet klar auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hin.

Wie in Ref. [175-177] gezeigt, ist ein Schalten eines antiferroelektrischen Grundzustandes in die ferroelektrischen Zustände über einen ferrielektrischen Zwischenzustand prinzipiell möglich, gemäß einem feldinduzierten Phasenübergang ferroelektrisch(-) - ferrielektrisch (-) - antiferroelektrisch - ferrielektrisch (+) - ferroelektrisch (+). Bisher jedoch wurde in *bent-core* Mesogenen noch nie eine ferrielektrische Phase beobachtet.

Die Frage, welche Strukturänderungen mit dem Übergang der einzelnen polaren Zustände verbunden sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig beantwortet werden. Dies würde die Durchführung von Strukturuntersuchungen (z.B. Röntgenuntersuchungen) im elektrischen Feld erfordern, für die die experimentellen Voraussetzungen nicht gegeben waren. Es soll daher nur kurz die Frage diskutiert werden, welche Übergänge grundsätzlich möglich wären.

Da beim Nulldurchgang der Dreieckspannung kein Peak auftritt, kann man davon ausgehen, dass im Grundzustand die molekularen Dipole in einer antiferroelektrischen Struktur kompensiert sind. Es wäre weiterhin vorstellbar, dass der Übergang in den ferroelektrischen Zustand nach folgendem Schema verläuft:

Ferroelektrisch (-) - ferrielektrisch-2 (-) - ferrielektrisch-1 (-) - antiferroelektrisch - ferrielektrisch-1 (+) - ferrielektrisch-2 (+) - ferroelektrisch (+)

Eine solche Abfolge würde die deutliche Zunahme der Doppelbrechung beim Übergang ferrielektrisch-1 → ferrielektrisch-2 bzw. ferrielektrisch-2 → ferroelektrisch erklären.

Es ist nicht auszuschließen, dass möglicherweise auch polare Strukturen mit trikliner Symmetrie (SmCG-Strukturen [179]) bei diesen Übergängen eine Rolle spielen, wobei unterschiedliche ferroelektrische Strukturen auftreten könnten. Voraussetzung dafür wäre, dass die Aufhebung des leaning-Winkels ($\alpha \rightarrow 0$) einen eigenständigen Schaltprozess darstellt.

Die analoge Verbindung ohne Hydroxygruppen **H 5.2** weist keine mesomorphen Eigenschaften auf. Der Effekt der Mesophasenstabilisierung aufgrund der zusätzlichen intramolekularen Wechselwirkungen in **o-OH 5.2** beträgt über 65 K.

Desweiteren wurde eine Verbindung synthetisiert, die zusätzlich zu der Methylgruppe in 2-Position am zentralen Ring jeweils an den äußeren aromatischen Ringen fluor-substituiert ist (**o-OH 5.3**). Die Einführung der polaren Fluor-Substituenten führt allerdings zum Verlust des außergewöhnlichen Schaltverhaltens. Die Verbindung bildet eine „normale“ SmCP_A-Phase mit zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode aus ($P_S = 460 \text{ nC/cm}^2$). Im Vergleich zu der Verbindung **o-OH 5.2** ohne Fluor-Substituenten kann nochmals eine Mesophasenstabilisierung von 13 K beobachtet werden.

Aus Vorarbeiten in unserer Arbeitsgruppe ist bekannt, dass sich bei *bent-core* Mesogenen eine 4-Methyl-Substitution am zentralen Ring nachteilig auf das Mesophasenverhalten auswirkt [63,64]. So ist die analoge Verbindung ohne Hydroxygruppen **H 5.4** im Vergleich zu der lateral unsubstituierten Verbindung **H 5.1** nicht flüssigkristallin. Auch die Verbindung **o-OH 5.4** (Z: 4-Me) zeigt eine um ca. 50 K geringere Mesophasenstabilität gegenüber der lateral unsubstituierten Salicylidenamino-Verbindung **o-OH 5.1** (Z: H). Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **o-OH 5.4** tritt eine intensive Blaufärbung auf, wie sie typisch für eine B₄-Phase ist. Die Textur (Abb. 93 a,b) zeigt außerdem Domänen verschiedener Händigkeit, welche auf eine helikale Überstruktur hinweisen. Diese kristalline Phase ist also als chiral anzusehen.



Abbildung 93: a,b) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **o-OH 5.4** bei 122 °C; Polarisator und Analysator sind um a) -8° und b) +8° aus der gekreuzten Position ausgelenkt; c) Röntgendiffraktogramm von **o-OH 5.4** bei 110 °C nach Abzug der Streuung der isotropen Phase (129 °C).

Die Röntgenbeugungsbilder der Verbindung **o-OH 5.4** zeigen neben leicht verbreiterten Schichtreflexen ($d = 4,0 \text{ nm}$) zusätzliche schwache, scharfe Reflexe und diffuse Streuungen im gesamten Streubereich (Abb. 93c). Diese werden mit sinkender Temperatur ausgeprägter und sprechen für eine kristallin-ähnliche Struktur.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte mittels Dreiecksspannung keine Stromantwort erhalten werden, allerdings werden beim Anlegen einer Gleichspannung Veränderungen der Textur im Feld beobachtet. So wird in den chiralen Domänen bei 150 V/6 μm ein schwaches und bei 200 V/6 μm ein deutliches Schalten bis hin zu Temperaturen um 100 °C sichtbar. Dabei

werden die dunkleren Domänen noch dunkler, wobei dieser Effekt unabhängig von der Polarität des Feldes ist. Weitergehenden elektrooptischen Untersuchungen war diese Substanz aufgrund von Zersetzungserscheinungen im elektrischen Feld nicht zugänglich.

Durch eine chirale Dotierung mit (R)-3-Methyl-2,6-bis(4-n-pentyloxy-benzyliden)cyclohexanon lässt sich die Balance zwischen den chiralen Domänen verschieben und eine Domäne gleicher Händigkeit gewinnt somit das Übergewicht (Abb. 94).

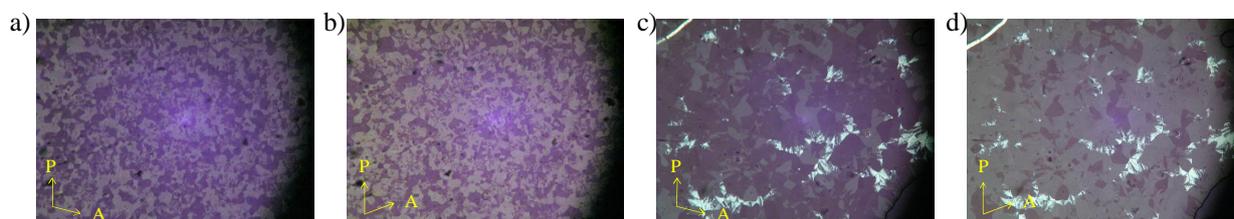


Abbildung 94: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von a), b) **o-OH 5.4** bei 122 °C und c), d) Mischung von **o-OH 5.4** und 10 % (R)-3-Methyl-2,6-bis(4-n-pentyloxy-benzyliden)cyclohexanon bei 112 °C; Polarisator und Analysator sind um a), c) -5° und b), d) +5° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

Durch die Einführung von C-C-Doppelbindungen in die Positionen C werden die aromatischen Molekülschenkel verlängert. Die Verbindung **o-OH 6.3** (V: C=C, Z: CH₃) hat nun verglichen mit der analogen Verbindung ohne C-C-Doppelbindungen **o-OH 5.4** einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt und bildet eine SmCP_A-Phase. Für die analoge Verbindung ohne Hydroxygruppen **H 6.3** (V: C=C) kann die Ausbildung einer Mesophase nicht beobachtet werden.

Bei der 2-methylsubstituierten Verbindung **o-OH 5.2** (Z: 2-Me) wie auch bei der lateral unsubstituierten Verbindung **o-OH 5.1** (Z: H) haben eingebaute C-C-Doppelbindungen weniger Einfluss und führen in den Verbindungen **o-OH 6.2** (Z: 2-Me) und **o-OH 6.1** (Z: H) zu einem vergleichsweise geringen Anstieg der Klärpunkte um jeweils ca. 10 K. Die zu **o-OH 6.2** (V: C=C, Z: 2-Me) analoge Verbindung ohne Hydroxygruppen **H 6.2** (V: C=C, Z: 2-Me) bildet erstaunlicherweise eine nematische Mesophase aus.

Allgemein hat die Einführung von C-C-Doppelbindungen bei kalamitischen und *hockey-stick* Mesogenen einen wesentlich größeren Effekt [162].

Eine von den bisherigen Verbindungen völlig verschiedene Textur wird von den Verbindungen **o-OH 5.5** - **o-OH 5.7** gebildet, die an den äußeren aromatischen Ringen mit Fluor-, Chlor- oder Bromatomen substituiert sind. Beim Abkühlen ihrer isotropen Flüssigkeiten werden Spiralen ausgebildet, die ein erster Hinweis auf eine Phase mit undulierter Struktur sind (Abb. 95a). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes resultiert eine doppelbrechende Textur, eine Stromantwort kann jedoch nicht erhalten werden.

Beim schnellen Abkühlen der Verbindungen im Feld werden spontan schwach doppelbrechende Texturen mit chiralen Domänen entgegengesetzter Händigkeit im Untergrund gebildet. Während die brom-substituierte Verbindung **o-OH 5.7** bei 150-200 V ein Schalten in eine doppelbrechende „grainy“ Textur zeigt, die auch nach dem Abschalten des Feldes bleibt, ist bei der fluor-substituierten Verbindung **o-OH 5.5** auch bei 200 V kein deutliches Schalten erkennbar. In der Nähe des Klärpunktes sind an einigen Stellen Bewegungen in der Textur sichtbar. Die chlor-substituierte Verbindung **o-OH 5.6** schaltet deutlich bei 100 V in eine stärker doppelbrechende Textur mit Bereichen entgegengesetzter Händigkeit (Abb. 95b), die von der

Polarität des Feldes unabhängig sind und auch nach dem Abschalten des Feldes erhalten bleibt. Es wird hier eine feldinduzierte Klärpunktserhöhung von $\Delta T_{200V} \sim 1-2$ K gefunden.

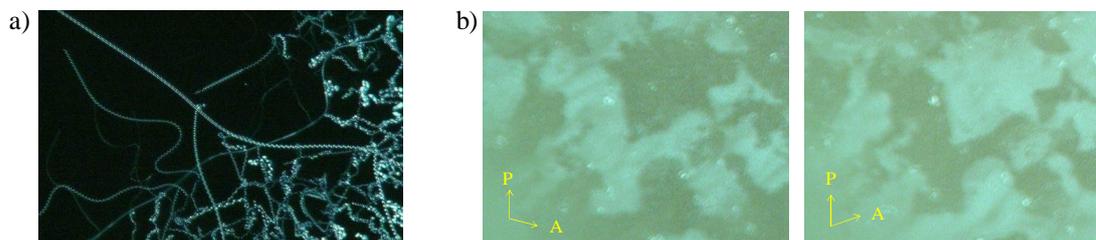


Abbildung 95: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur von **o-OH 5.6** bei a) 170 °C ohne Einwirkung eines elektrisches Feld; b) bei 165 °C unter angelegtem elektrischen Feld von 15 V / μm .

Röntgenbeugungsexperimente der brom-substituierten Verbindung **o-OH 5.7** waren nur an teilorientierten Proben möglich. Es wurden fünf Kleinwinkel-Reflexe und zusätzlich Satelliten gefunden. Da die Beugungswinkel dieser Reflexe keine Vielfachen voneinander sind, kann eine Schichtstruktur ausgeschlossen werden. Man kann die Reflexe entsprechend einem schiefwinkligen Gitter indizieren, wonach in Analogie zu der Verbindung **o-OH 5.6** (Abb. 96) eine zweidimensionale geordnete Phase angenommen werden könnte.

Bei der chlor-substituierten Verbindung **o-OH 5.6** resultiert ein ähnliches Beugungsbild, wonach eine Modellvorstellung für eine undulierte Struktur entwickelt werden konnte. Die Schichtreflexe sind in den Röntgenbildern der pulveranalogen Proben verbreitert, was auf die Existenz von Satelliten hindeutet. Auf orientierten Aufnahmen sind diese deutlich erkennbar und wurden als 11-Reflex indiziert. Mithilfe dieser Indizierung für die 2D-Aufnahme bei 115 °C können die Gitterparameter einer schiefwinkligen Zelle zu $a = 14.8$ nm, $b = 4.5$ nm, $\gamma = 112^\circ$ bestimmt werden.



Abbildung 96: Röntgendiffraktogramm von teilorientierten Proben von a) Verbindung **o-OH 5.7** bei 150 °C und b) Verbindung **OH 5.6** bei 158 °C, indiziert nach einem schiefwinkligen 2D-Gitter (Für **o-OH 5.7** ist nur eine Orientierung des reziproken Gitters (grüne Linien) dargestellt, für **OH 5.6** die beiden häufigsten (grüne bzw. schwarze Linien) für die teilorientierte Probe).

Mit diesen Parametern und dem Molekülvolumen kann eine Packung von ca. 20 Molekülen pro Zelle berechnet werden. Da der Neigungswinkel der Moleküle in dem Röntgenbild der schlecht orientierten Probe nicht bestimmt werden konnte und die Ergebnisse der Untersuchung der Verbindung **o-OH 3.3** (siehe Kap. 4.3) das Problem der Bestimmung des Neigungswinkels über die Moleküllänge bei diesen Verbindungen aufgezeigt haben, wurde ein Neigungswinkel analog zu der Verbindung **o-OH 3.3** angenommen. Damit sind die Moleküle entlang der b -Achse ausgerichtet. Wie für Verbindung **o-OH 3.3** wird die dafür notwendige Verkürzung der

effektiven Moleküllänge von 5,4 nm für das Modell mit gestreckten Kohlenwasserstoffketten auf die Länge der b-Achse von 4,5 nm durch erhöhten gauche-Anteil der Torsionswinkel oder auch durch eine gewisse Verzahnung der Ketten zum Ausgleich des erhöhten Platzbedarfs der seitlichen Chlor-Substituenten erklärt. Eine Auswahl möglicher Packungsmodelle, die die experimentellen Befunde erklären können, wird in Abbildung 97 vorgestellt. Die Packungen sind dabei stark idealisiert, nicht richtig wiedergegeben werden vor allem das flüssigkeitsähnliche Verhalten der Ketten und die Verteilung der seitlichen Molekülabstände sowie die vermutlich viel stärkere Unordnung der Moleküle an den Blockgrenzen in einer Schicht. Die Verschiebung der Moleküle gegeneinander an den Blockgrenzen der gebrochenen Schichten ist willkürlich gewählt. Nicht gezeigt werden die ebenfalls in Frage kommenden Modelle, die auf Polarisationsmodulation beruhen [52]. Die Guinier-Filmaufnahmen für die analoge Fluor-Verbindung **o-OH 5.5** zeigen ein ähnliches Reflexbild in der flüssigkristallinen Phase. Für die analogen Verbindungen ohne Hydroxygruppen **H 5.5** - **H 5.7** wurde ebenfalls die Bildung spiralförmige Famente beobachtet. Aufgrund der schnellen Kristallisation waren sie allerdings weiteren physikalischen Untersuchungen nicht zugänglich.

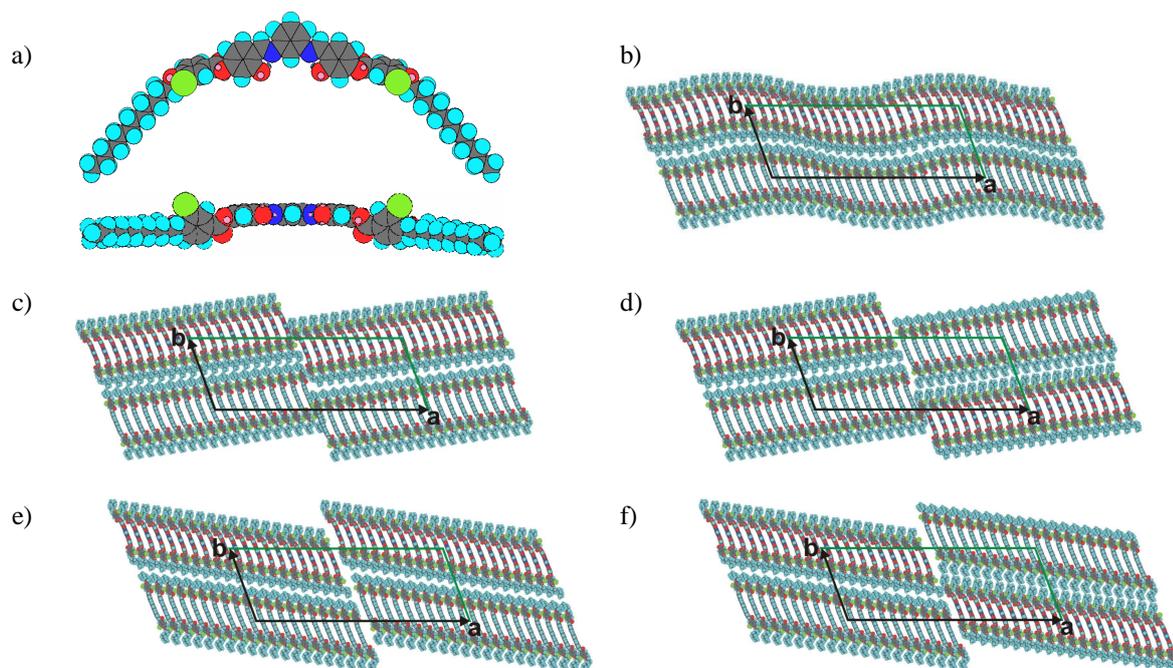


Abbildung 97: Auswahl möglicher Packungsmodelle für die Moleküle in der flüssigkristallinen Phase der Verbindung **OH 5.6**: a) zwei Ansichten der angenommenen Molekülstruktur: Die Ketten haben eine willkürliche Konformation, die die effektive Moleküllänge $L_{eff} = b$ erzeugt (siehe Text); b) wellenförmige Schichtdeformation (Undulation); c) – f) verschiedene Möglichkeiten von gebrochene Schichten (Modulation) mit unterschiedlicher Polarisierung in angrenzenden Blocks, c) und e) Polarisationswechsel nur zwischen angrenzenden Schichten, d) und f) Polarisationswechsel auch zwischen benachbarten Blocks in einer Schicht

Es sei noch erwähnt, dass die Verbindungen **o-OH 5.2**, **o-OH 5.6** und **o-OH 5.7** eine kleine, doch deutlich messbare feldinduzierte Klärpunkterhöhung zeigen ($\sim 1\text{K}$ bei einem Feld von $30\text{ V}/\mu\text{m}$).

5. Gebogene "Schwalbenschwanz"-Verbindungen

In kalamitischen Mesogenen bewirkt der Austausch terminaler Alkyloxyketten gegen Doppelketten eine Destabilisierung der Mesophasen. Von Relevanz ist auch, ob die terminalen Positionen entsprechend substituiert werden [180-185]. Weiterhin ist bekannt, dass sich bereits kleine verzweigte terminale Gruppen nachteilig auf das Mesophasenverhalten gebogener Mesogene auswirken. In der Literatur sind einige *bent-core* Mesogene aufgeführt, die chirale Verzweigungen [35] oder voluminöse Siloxangruppen [186] in terminalen Positionen tragen. Verzweigte terminale Gruppen können verringerte Schmelztemperaturen und die Ausbildung glasartiger Phasen [71], aber auch einen Übergang von antiferroelektrischen zu ferroelektrischen smektischen Phasen [36] zur Folge haben. Aufgrund der veränderten Grenzfläche benachbarter Schichten können auch B₇-Subtypen gebildet werden [35]. Kürzlich berichteten GORECKA et al. über die erste polycatenare gebogene Verbindung [187], deren Anordnung von vier Molekülen im Querschnitt einer Säule die Ausbildung einer hexagonalen kolumnaren Mesophase möglich macht. Um das Feld der polycatenaren *bent-core* Mesogene weiterzuentwickeln, bestand unser Interesse in der Einführung großer Verzweigungen, wie der für "Schwalbenschwanz"-Verbindungen typischen [2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]-Gruppe an den terminalen Enden eines gebogenen Moleküls. Wie sich eine Kombination gebogener Mesogene mit einer terminalen Verzweigung auf die flüssigkristallinen Eigenschaften auswirkt, soll in dem nun folgenden Kapitel diskutiert werden. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene gebogene Fünfkern- und Sechskern-Mesogene mit einer Dodecyloxykette an einem Ende des Moleküls und einer terminalen 2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl-Gruppe an dem anderen Molekülschenkel sowie Fünfkern- und Siebenkern-Mesogene mit terminalen 2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl-Gruppen an beiden Molekülschenkeln synthetisiert.

Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken in diesen Systemen zu untersuchen, wurden Verbindungen mit Amid-Verknüpfungsgruppen bzw. mit Salicylidenamino-Fragmenten synthetisiert und deren Mesophasenverhalten mit dem analoger esterverbrückter Verbindungen bzw. Benzylidenamino-Derivate verglichen.

5.1. Synthese der "Schwalbenschwanz"-Verbindungen S-1 bis S-16

Für die Synthese der untersuchten *bent-core* "Schwalbenschwanz"-Verbindungen wurden die in Abbildung 98 dargestellten "Schwalbenschwanz"-Zweikern-benzoesäuren (**82,83**) und -benzaldehyde (**79,80,81**) verwendet. Deren Synthese soll an dieser Stelle nicht beschrieben werden, da sie im Rahmen anderer Projekte in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen.

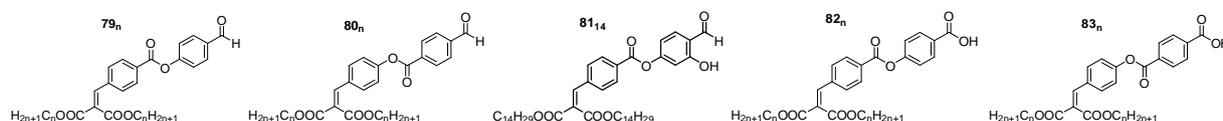
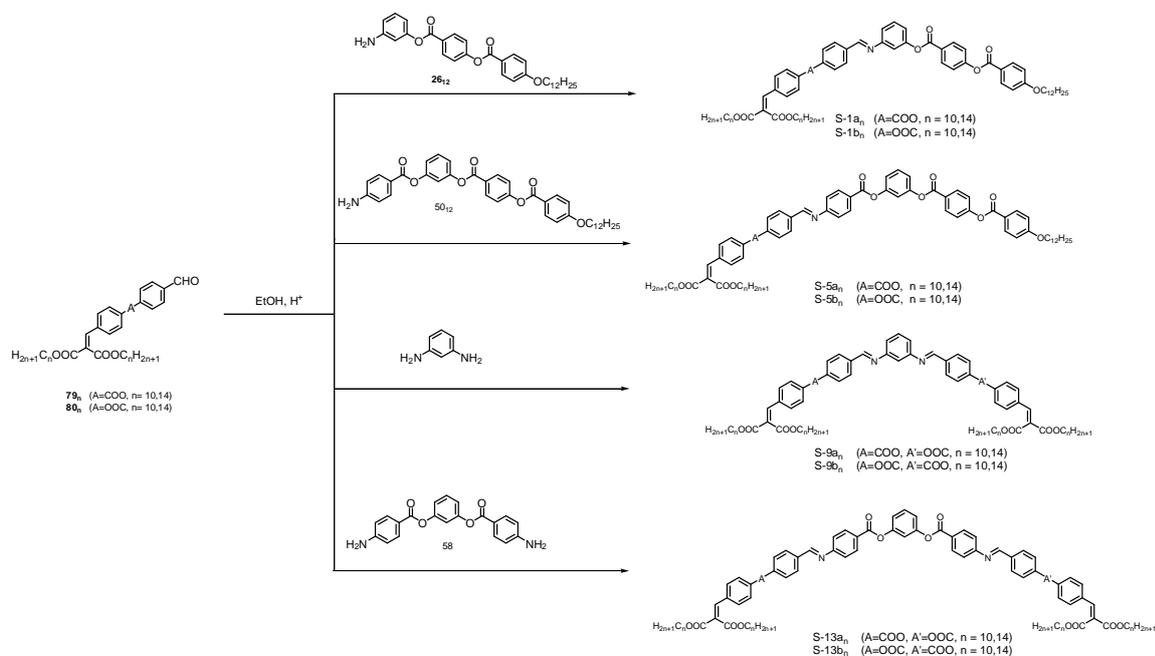


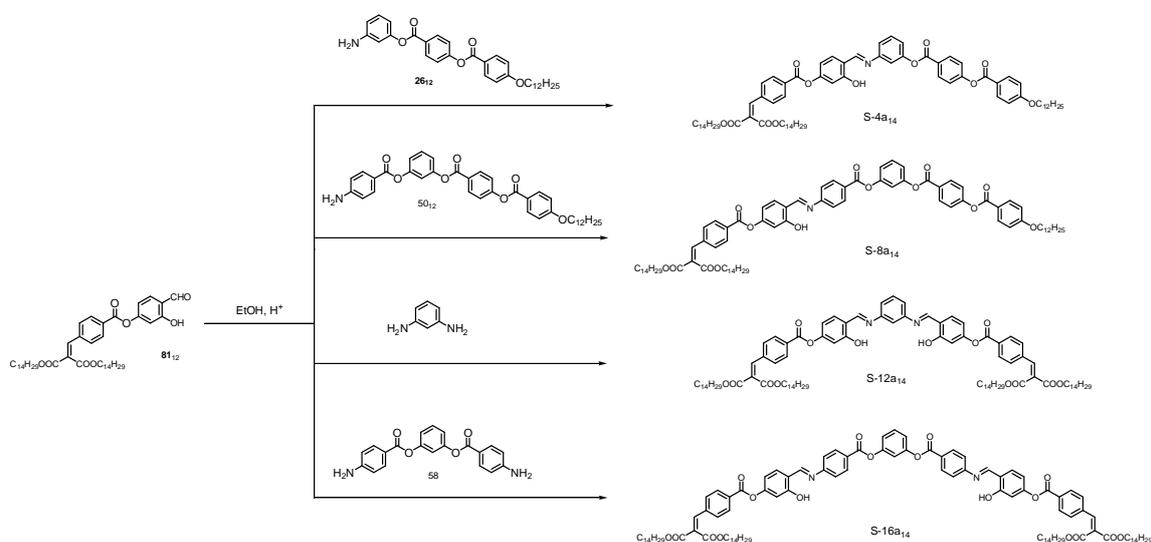
Abbildung 98: Verwendete "Schwalbenschwanz"-Zweikern-benzoesäuren und -benzaldehyde.

Die Umsetzung der 4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]benzoate **79_n** und 4-[2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoate **80_n** mit verschiedenen Aminoderivaten **26**, **50**, 1,3-Phenylendiamin und **58** (siehe Schema 39) erfolgte mittels einer Kondensationsreaktion in Ethanol und einer katalytischen Menge Essigsäure und ergab die Verbindungen **S-1**, **S-5**, **S-9** und **S-13** mit Azomethin-Verknüpfungsgruppen neben Ester-Verknüpfungsgruppen im Molekül.



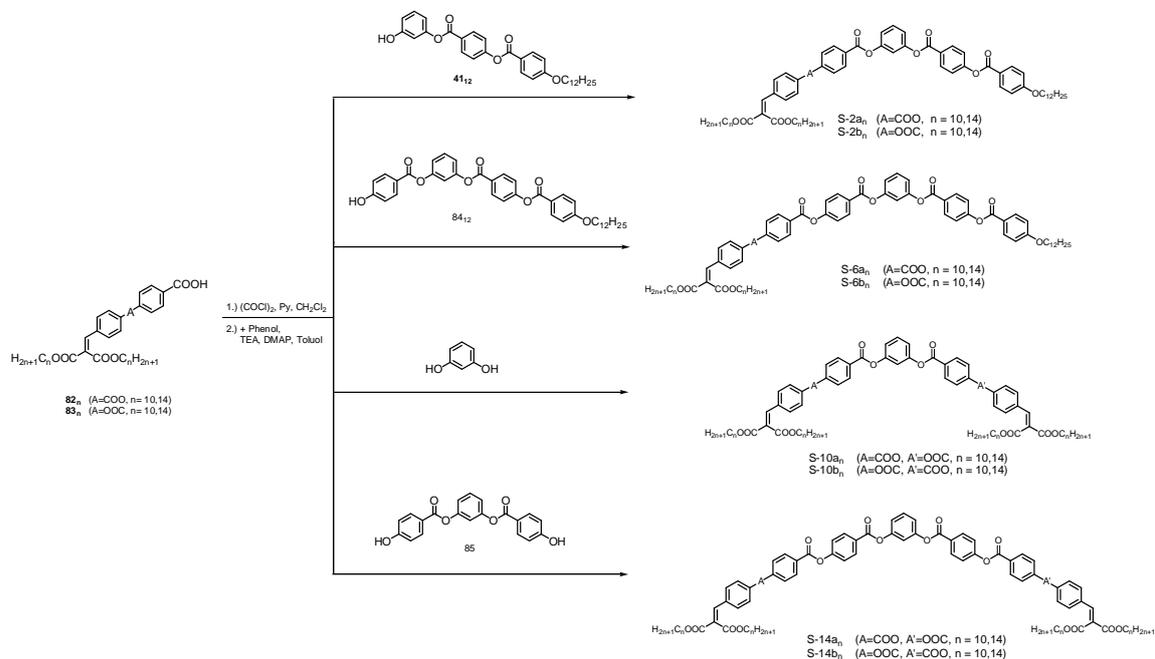
Schema 39: Synthese der Azomethingruppen-enhaltenden *bent-core* "Schwalbenschwanz"-Verbindungen **S-1**, **S-5**, **S-9** und **S-13**.

Eine analoge Umsetzung der Aminoderivate **26**, **50**, 1,3-Phenylendiamin und **58** mit dem 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoat **81₁₄** lieferte die zu intramolekularen Wasserstoffbrücken befähigten Verbindungen **S-4**, **S-8**, **S-12** und **S-16** (A: COO) (Schema 40).



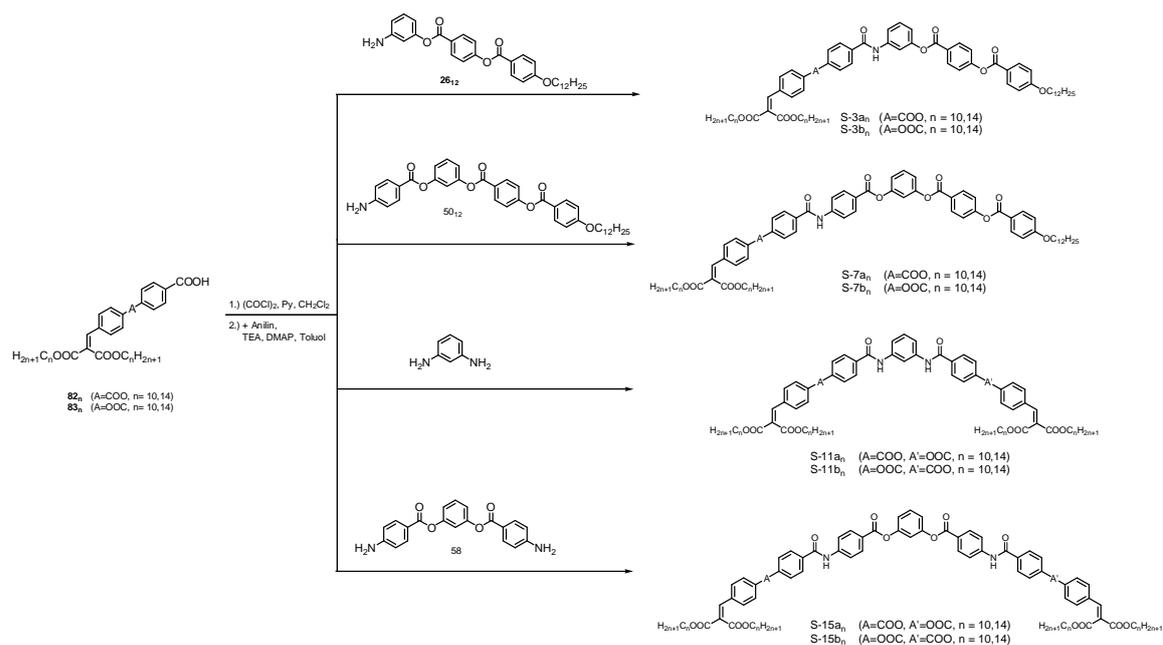
Schema 40: Synthese der Salicylidinaminoderivate **S-4**, **S-8**, **S-12** und **S-16**.

In den Verbindungen **S-2**, **S-6**, **S-10** und **S-14** sind alle Phenylringe über Estergruppen verknüpft. Zu deren Synthese wurden die "Schwalbenschwanz"-Zweikernbenzoesäuren **82_n** und **83_n** mit den Hydroxy-Derivaten **41₁₂**, **84₁₂**, Resorcin und **85** in einer DMAP-katalysierten DCC-Veresterungsreaktion umgesetzt. Schema 41 gibt einen Überblick der synthetisierten Verbindungen.



Schema 41: Synthese der esterverknüpften *bent-core* "Schwalbenschwanz"-Verbindungen **S-2**, **S-6**, **S-10** und **S-14**.

Die Reaktion der Aminoderivate **26**, **50**, 1,3-Phenylendiamin und **58** mit den Säurechloriden der "Schwalbenschwanz"-Zweikernbenzoesäuren **82_n** und **83_n** lieferte die Amidgruppen enthaltenden "Schwalbenschwanz"-Verbindungen **S-3**, **S-7**, **S-11** und **S-15** (Schema 42).



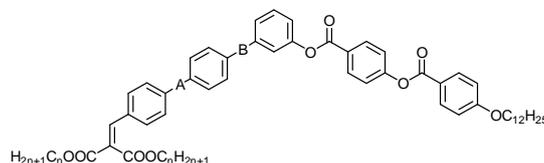
Schema 42: Synthese der Amidgruppen enthaltenden *bent-core* "Schwalbenschwanz"-Verbindungen **S-3**, **S-7**, **S-11** und **S-15**.

5.2 Mesophasenverhalten der "Schwalbenschwanz"-Verbindungen

5.2.1 Gebogene 5-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-1 bis S-4

Die Verbindungen **S-1** und **S-2** mit einer Azomethin- bzw. Estergruppe in Position B bilden kolumnare Phasen aus. Aus der Tabelle 18 ist deutlich zu entnehmen, dass die esterverknüpften Derivate höhere Klärtemperaturen aufweisen. Die Einführung einer Amidgruppe in Position B führt zu einem Ansteigen der Schmelztemperaturen, so dass keine Flüssigkristallinität bei den Verbindungen **S-3**₁₀ beobachtet werden konnte. Für die kolumnaren Phasen werden unter dem Polarisationsmikroskop doppelbrechende Texturen entsprechend der in Abbildung 99 dargestellten beobachtet. Diese wachsen ausgehend von Spießen und Balken beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten.

Tabelle 18: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **S-1**, **S-1** und **S-3**



A	B	Verb.	n	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]	Verb.	n	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]
COO	CH=N	S-1a ₁₀	10	Cr 68 [19.3]	Col _{ob} 73 [15.2] I	S-1a ₁₄	14	Cr 64 [18.7]	Col _{ob} 73 [12.5] I
COO	COO	S-2a ₁₀	10	Cr 60 [16.4]	Col _{ob} 82 [37.0] I				
COO	CONH	S-3a ₁₀	10	Cr 102 [22.0]	I				
OOC	CH=N	S-1b ₁₀	10	Cr 85 [40.1]	(Col _{ob} 77 [13.2]) I	S-1b ₁₄	14	Cr 80 [98.2]	(Col _{ob} 79 [13.1]) I
OOC	COO	S-2b ₁₀	10	Cr 76 [52.4]	Col _{ob} 82 [12.8] I				
OOC	CONH	S-3b ₁₀	10	Cr 104 [57.0]	I				

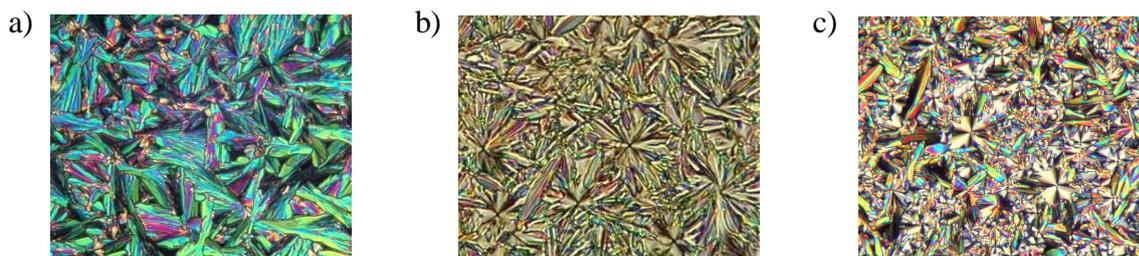


Abbildung 99: Texturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen a) **S-1b**₁₀, b) **S-1a**₁₄ und c) **S-2a**₁₀.

Röntgenographische Untersuchungen wurden für alle mesogenen Verbindungen durchgeführt und bestätigen eine zweidimensionale modulierte Struktur der ausgebildeten Phasen. Anhand der Verbindung **S-2a**₁₀ sollen im Folgenden die Ergebnisse dargestellt werden. Abbildung 100 zeigt das Streubild der kolumnaren Phase bei 77 °C sowie mögliche Indizierungen nach einem schiefwinkligen Gitter. Dabei sind die Gitter der Indizierungsvarianten in den Abbildungen 100 b,c identisch, lediglich die Wahl der Achsen unterscheidet sich. Es ergibt sich eine schiefwinklige Zelle mit den Parametern $a = 3.3$ nm, $b = 3.9$ nm, $\gamma = 97,0^\circ$ (nach Abb.100b) bzw. $a = 3.3$ nm, $b = 5.4$ nm, $\gamma = 134,1^\circ$ (nach Abb.100c). In Abbildung 100d ist neben dem reziproken Gitter (schwarz) für eine Domäne auch das entsprechende reale Gitter

(blau) eingezeichnet. Aus der Lage des Maximums der diffusen äußeren Streuung ergibt sich ein Neigungswinkel der Moleküle gegen die Normale zur a-Achse (b^* -Richtung) von ca. 42° , d.h. die effektive Moleküllänge in der Ebene der 2D-Zelle beträgt $3.86 \text{ nm} / \cos 42^\circ = 5.19 \text{ nm}$. Da die aus CKP-Modellen ermittelte Moleküllänge 5.66 nm beträgt, könnte eine Interkalation der Moleküle in Betracht gezogen werden.

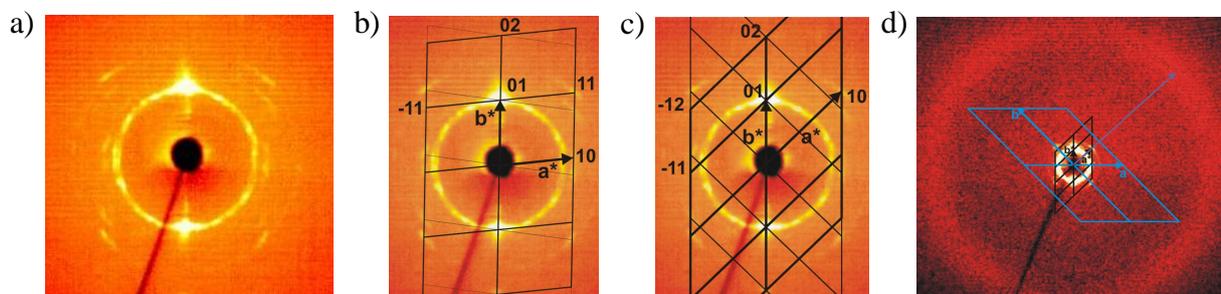


Abbildung 100: Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung **S-2a₁₀** bei 77°C ; a-c) Kleinwinkelbereich, die Linien in b,c) stellen mögliche Indizierungen nach einem schiefwinkligen Gitter dar; d) Weitwinkelbereich mit eingezeichnetem reziproken Gitter für eine Domäne (schwarz) sowie dem entsprechenden realen Gitter (blau), der blaue Pfeil kennzeichnet die Richtung eines Maximums der diffusen äußeren Streuung.

Von den Verbindungen **S-1a₁₀** und **S-1b₁₀** wurden die entsprechenden Tetradecyloxy-Homologen synthetisiert. Wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist, wirkt sich die Verlängerung der Doppelkette kaum auf die Mesophasenstabilität aus. Die Verbindungen **S-1a₁₄** und **S-1b₁₄** bilden kolumnare Mesophasen ähnlich ihrer Decyloxy-Homologen aus.

Um den Einfluss intramolekularer Wasserstoffbrücken zu untersuchen, wurde eine zu **S-1a₁₄** analoge Verbindungen mit einer Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Verknüpfungsgruppe synthetisiert (Abb. 101). Die Verbindung **S-4a₁₄** besitzt einen um 15 K höheren Klärpunkt und bildet ebenfalls eine Textur aus, die auf eine kolumnare Phase schließen lässt.

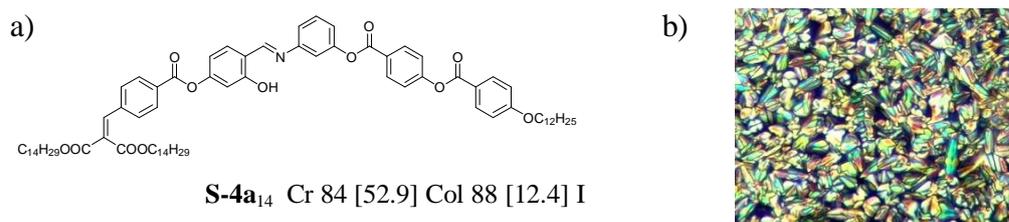
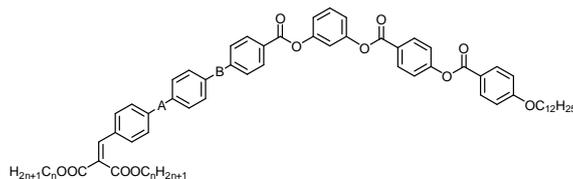


Abbildung 101: a) Mesophasenverhalten der Verbindung **S-5a₁₄** mit einer Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Gruppe; b) Textur der kolumnaren Phase unter dem Polarisationsmikroskop.

5.2.2 Gebogene 6-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-5 bis S-8

Die Einführung einer weiteren Benzoyloxygruppe in den Molekülschenkel mit terminaler 2,2-Bis(n-alkyloxy-carbonyl)ethenyl-Kette führt zu den gebogenen Sechskern-Mesogenen **S-5** und **S-7**. Tabelle 19 gibt einen Überblick der synthetisierten Verbindungen.

Tabelle 19: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **S-5** bis **S-7**

A	B	Verb.	n	$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]	Verb.	n	$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]
COO	CH=N	S-5a ₁₀	10	Cr 77 [20.5] SmCP 109 [18.2] I	S-5a ₁₄	14	Cr 74 [46.5] SmCP 106 [17.1] I
COO	COO	S-6a ₁₀	10	Cr 97 [30.2] SmCP 116 [21.4] I	S-6a ₁₄	14	Cr 83 [24.9] SmCP 115 [15.9] I
COO	CONH	S-7a ₁₀	10	Cr 99 [23.8] M _x 145 [13.1] I	S-7a ₁₄	14	Cr 93 [17.9] M _x 136 [10.8] I
OOC	CH=N	S-5b ₁₀	10	Cr 89 [35.0] M _x P 123 [15.7] I	S-5b ₁₄	14	Cr 81 [48.0] M _x P 119 [12.4] I
OOC	COO	S-6b ₁₀	10	Cr 102 [31.9] M _x 128 [18.4] I	S-6b ₁₄	14	Cr 89 [47.0] M _x 124 [16.3] I
OOC	CONH	S-7b ₁₀	10	Cr 64 [32.4] M _x 131 [4.7] I	S-7b ₁₄	14	Cr 67 [49.5] M _x 136 [0.8] I

5.2.2.1 Verbindungen mit einer Azomethin-Verknüpfungsgruppe in Position B (**S-5a/b**)

Die Verbindungen **S-5a**₁₀ und **S-5a**₁₄ mit einer Azomethin-Verknüpfungsgruppe in Position B bilden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten unter dem Polarisationsmikroskop eine homöotrope Textur aus, in denen beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position chirale Domänen sichtbar werden (Abb. 102).

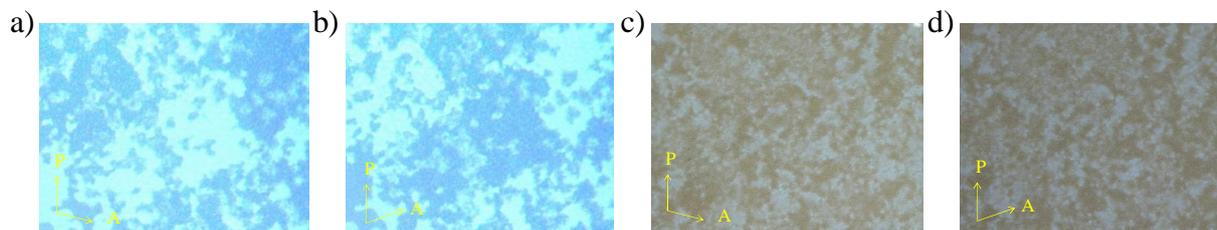


Abbildung 102: Chirale Domänen der Verbindung a,b) **S-5a**₁₀ bei 90 °C; c,d) **S-5a**₁₄ bei 96 °C. Die Polarisatoren sind um a,c) +8°, b,d) -8° aus der gekreuzten Position ausgelenkt.

Röntgenographische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten ($d = 3.3$ nm für **S-5a**₁₀). Der Schichtabstand ist dabei kleiner als die Moleküllänge ($L = 6.5$ nm). Es kann daher eine um ca. 59° zur Schichtnormale geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte für die Mesophasen der Verbindungen **S-5a**_n ($n = 10,14$) die Ausbildung eines Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung beobachtet werden (Abb. 103c,d), wobei die Schwellenspannung sehr hoch liegt. Die geschalteten Zustände erscheinen mit einer Fächertextur größerer Doppelbrechung (Abb. 103a), wobei deren Texturen unabhängig von der Polarität des Feldes sind. Beim Abschalten des Feldes relaxiert die doppelbrechende Textur in eine schwächer doppelbrechende Textur (Abb. 103b). Im Untergrund werden dabei schwach chirale Domänen sichtbar, lenkt man die Polarisatoren ein wenig aus der gekreuzten Position heraus.

Betrachtet man die Auslöschungsrichtung der Achsenkreuze, so kann für die geschalteten Zustände eine synklone Anordnung der Moleküle in den Schichten und für den Grundzustand

eine antikline Anordnung der Moleküle angenommen werden. Aus der Auslenkung der Achsenkreuze beim Anlegen einer Spannung kann ein Neigungswinkel von ca. 45° abgeschätzt werden, der gut mit dem röntgenographischen Wert übereinstimmt.

Erwähnenswert ist, dass die Stromantwort im Feld erst bei höheren Frequenzen > 20 Hz stabil ist. Bei der Anwendung kleinerer Frequenzen verschwindet der Repolarisationspeak. Somit konnte bei tieferen Frequenzen und auch in einer modifizierten Dreiecksspannung keine Aufspaltung in zwei Repolarisationspeaks erhalten werden.

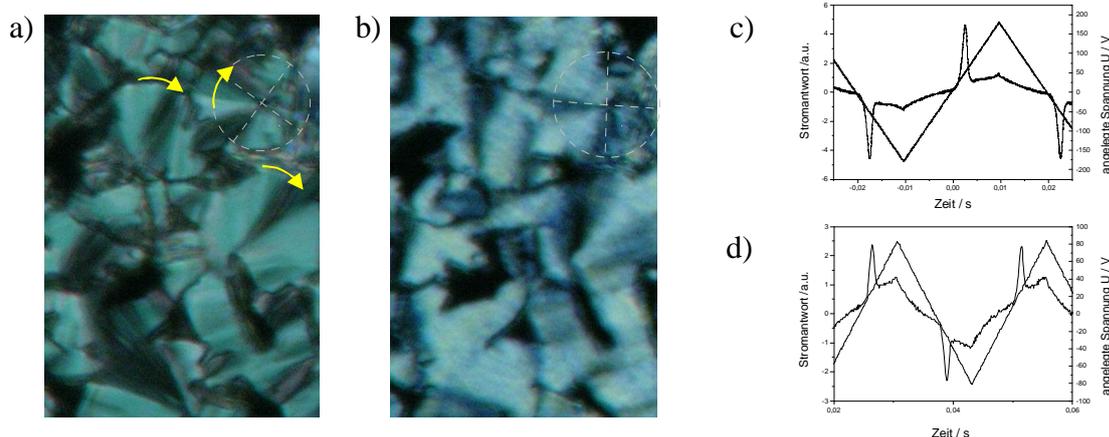


Abbildung 103: a-c) Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **S-5a₁₀** bei 90 °C: a) doppelbrechende Textur bei $E = \pm 150$ V / 10 µm; b) weniger doppelbrechende Textur nach dem Ausschalten des Feldes bei $E = 0$ V; c) Stromantwortkurve ($U = 360$ V_{pp}, $f = 25$ Hz, $R = 5$ kΩ, $T = 100$ °C, $d_{Zelle} = 10$ µm, $P_S = 500$ nC/cm²); d) Stromantwortkurve der Verbindung **S-5a₁₄** bei 96 °C ($U = 165$ V_{pp}, $f = 40$ Hz, $R = 5$ kΩ, $T = 96$ °C, $d_{Zelle} = 6$ µm, $P_S = 160$ nC/cm²).

Die durch die Einführung einer Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Verknüpfungsgruppe entstandene Verbindung **S-8a₁₄** (Abb. 104) besitzt einen um 23 K höheren Klärpunkt, verglichen mit der analogen Verbindung **S-5a₁₄** ohne Hydroxygruppe. Desweiteren wird durch den Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrücken nicht nur die Mesophasenstabilität, sondern auch der Mesophasentyp verändert. Die Verbindung **S-6a₁₄** bildet eine Textur aus, die eine kolumnare Mesophase vermuten lässt (Abb. 104b). Der in röntgenographischen Untersuchungen auftretende breite Reflex mit Satelliten lässt die Interpretation einer modulierten bzw. undulierten Struktur mit großer Undulationsperiode zu. Eine genaue Bestimmung des 2D-Gitters war aufgrund der ungenügenden Orientierung der Probe jedoch nicht möglich.

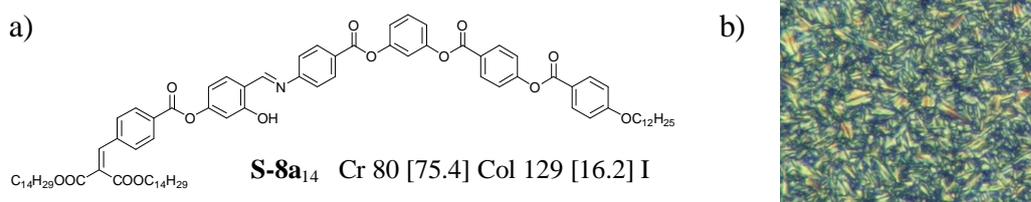


Abbildung 104: Verbindung **S-8a₁₄** mit einer Hydroxygruppe in ortho-Position zur Azomethin-Gruppe.

Die Verbindungen **S-5b_n** ($n = 10,14$) mit inversen Estergruppen in Position A bilden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit ebenfalls Texturen aus, die auf kolumnare Phasen hinweisen (Abb. 105). In röntgenographischen Untersuchungen konnte jedoch nur ein

verbreiteter Schichtreflex bei 4.8 nm gefunden werden. Ob sich hinter diesem Satelliten als Hinweis auf eine undulierte Struktur verbergen, kann nicht ausgeschlossen werden. Mit Sicherheit wird ein starker Schichtcharakter deutlich. Beim Anlegen eines Feldes an die Mesophase wird eine leichte Änderung der Doppelbrechung beobachtet, jedoch keine Stromantwort ausgebildet.

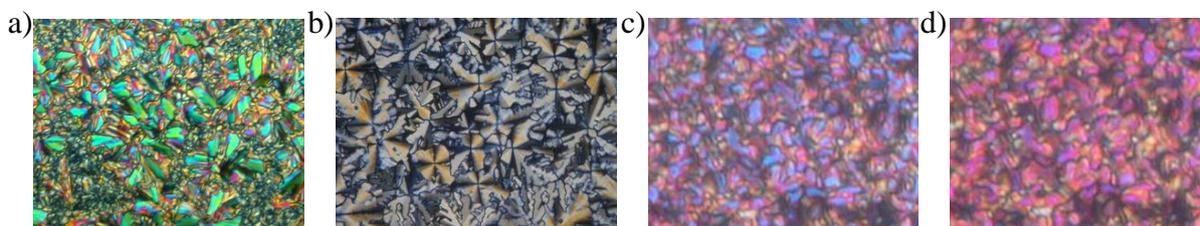


Abbildung 105: Texturen der Verbindungen a) **S-5b₁₀** bei 115 °C; b) **S-5b₁₄** bei 108 °C; c,d) Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **S-5b₁₄** bei 110 °C: c) ±130 V; d) E = 0 V.

5.2.2.2 Verbindungen mit einer Ester-Verknüpfungsgruppe in Position B (**S-6a/b**)

Der Austausch der Azomethingruppe in Position B der Verbindungen **S-5** gegen eine Estergruppe führt zu den Verbindungen **S-6** und bewirkt ein leichtes Ansteigen der Klärtemperaturen um 5-9 K. Die Verbindungen **S-6a₁₀** und **S-6a₁₄** bilden analog den Benzylidenamino-Derivaten **S-5a₁₀** und **S-5a₁₄** unter dem Polarisationsmikroskop eine homöotrope Textur mit chiralen Domänen aus (analog Abb. 102).

Röntgenographische Untersuchungen belegen eine einfache Schichtstruktur ohne zusätzliche Ordnung in den Schichten (**S-6a₁₀**: $d = 4.2$ nm, **S-6a₁₄**: $d = 4.8$ nm). Der Schichtabstand ist dabei kleiner als die Moleküllänge, woraus eine um ca. 49° zur Schichtnormale geneigte Anordnung der Moleküle in den Schichten angenommen werden kann.

In elektrooptischen Untersuchungen wurde lediglich für die Verbindung **S-6a₁₄** ein polares Schaltverhalten mit einem Repolarisationspeak pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung beobachtet. Mit Beginn der Bildung des Repolarisationspeaks kommt es analog der Verbindungen **S-5a_n** zur Ausbildung doppelbrechender Keime in der homöotropen Textur. Die Schwellspannung liegt dabei nahe der maximal anzulegenden Spannung bei 390 V_{pp}. Weitere Untersuchungen waren aufgrund nachfolgender Zersetzung im Feld nicht möglich. Für die kürzerkettige Verbindung **S-6a₁₀** begann die Zersetzung schon bei tieferen Felder, aufgrund dessen weitere Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnte.

Für die Verbindungen **S-6b_n** (**n = 10,14**) mit inversen Estergruppen in Position A kann beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit lediglich die Ausbildung eines etwas strukturierten Untergrundes beobachtet werden (Abb. 106a). Auf den ersten Blick kann dies mit der Bildung chiraler Domänen verwechselt werden, wobei sich aber die hell-dunkel-Bereiche mit Änderung der Auslenkungsrichtung der Polarisatoren nicht ändern. Beim Scheren der Substanz zwischen zwei Glasplättchen wird die Bildung eines doppelbrechenden grauen Schleiers sichtbar, der bestehen bleibt (Abb. 106b). Elektrooptische Untersuchungen der Verbindungen liefern keinen Hinweis auf ein polares Verhalten der Mesophasen. Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung **S-6b₁₄** bestätigen eine Schichtstruktur,

wobei verglichen mit der isomeren Verbindung **S-6a**₁₄ durch die veränderte Richtung der Estergruppe in Position A ein größerer Schichtabstand gefunden wird (**S-6b**₁₄: $d = 5.1$ nm).

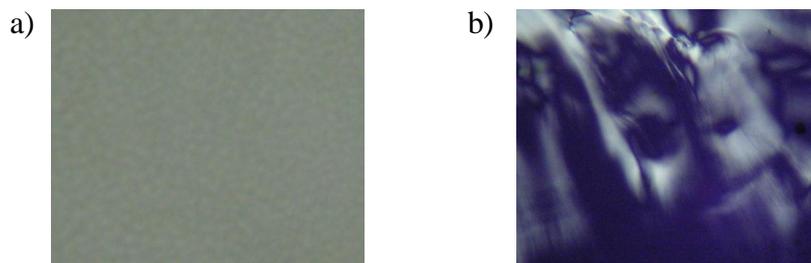


Abbildung 106: Texturaufnahmen der Verbindung **S-6b**₁₄ bei 118 °C: a) mit um $\pm 5^\circ$ ausgelenkten Polarisatoren; b) Ausbildung doppelbrechender Schleier nach Scherversuchen.

5.2.2.3 Verbindungen mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe in Position B (**S-7a/b**)

Die Sechskern-Verbindungen **S-7a/b**_n ($n = 10, 14$; A: COO bzw. OOC) mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe in Position B bilden beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit analog der zuvor beschriebenen Verbindungen **S-6b**_n eine nahezu homöotrope Textur mit einer Strukturierung aus, die nicht auf chirale Domänen zurückzuführen ist. Beim Scheren der Substanzen zwischen zwei Glasplättchen kann wie oben beschrieben die Bildung eines doppelbrechenden grauen Schleiers beobachtet werden. In elektrooptischen Untersuchungen wird kein polares Schalten gefunden. Röntgenographischen Untersuchungen bestätigen die Ausbildung von Schichtstrukturen (**S-7a**₁₀: $d = 4.7$ nm), wobei der Schichtreflex verbreitert ist und das Auftreten von Satellitenreflexen nicht ausgeschlossen werden kann.

5.2.3 Gebogene “Doppel-Schwalbenschwanz”-Verbindungen mit 5 Phenylringen **S-9-S-12**

Bei kalamitischen “Doppel-Schwalbenschwanz”-Verbindungen findet man erst ab vier aromatischen Ringen flüssigkristallines Verhalten. Da sich generell der Biegungswinkel im Molekül nachteilig auf die Ausbildung von Mesophasen auswirkt, sollte es erwartungsgemäß schwer sein, flüssigkristalline gebogene “Doppel-Schwalbenschwanz”-Verbindungen mit fünf aromatischen Ringen zu erhalten. Bei den von uns synthetisierten Verbindungen trifft dies auch auf die Verbindungen mit Azomethin- (**S-9**) und Ester-Verknüpfungsgruppen (**S-10**) zu (Tab. 20). Hier konnte die Ausbildung einer Mesophase nicht beobachtet werden. Interessanterweise war es möglich, durch die Einführung von Amidgruppen in den Verbindungen **S-11** Mesophasen zu erhalten.

Ungewöhnlich ist das Schmelzverhalten der Verbindungen **S-11a**₁₀ und **S-11b**₁₀. Aufgrund der großen Viskosität der Mesophasen kann der Schmelzpunkt mittels DSC nur unzureichend detektiert werden. Bei Untersuchungen der Verbindungen **S-11** unter dem Polarisationsmikroskop werden homöotrope Texturen mit einer schwachen Strukturierung gebildet (analog der in Kapitel 5.2.2.2 beschriebenen Verbindungen **S-6**), in denen durch Scheren der Substanz zwischen den Glasplättchen ein doppelbrechender grauer Schleier entsteht (Abb. 107). Dabei sollte erwähnt werden, dass auch bei viskosen, nicht-flüssigkristallinen Verbindungen eine Scherungs-Doppelbrechung resultieren kann.

Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung **S-11a**₁₀ und **S-11a**₁₄ bestätigen die Ausbildung von Schichtstrukturen (**S-11a**₁₀: $d = 4.0$ nm, **S-11a**₁₄: $d = 4.7$ nm). Im

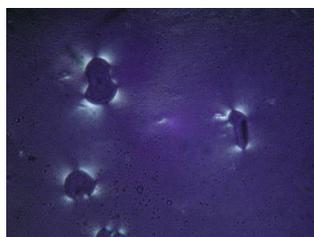
Weitwinkelbereich erscheint eine flüssiganaloge diffuse Streuung. Wie für die Verbindungen **S-6** schon beschrieben, resultiert die veränderte Richtung der Estergruppe in Position A in vergrößerten Schichtabständen. In jedem Fall sind diese aber kleiner als die mit CKP-Modellen ermittelten Moleküllängen ($L = 5.66$ nm für die Verbindungen **S-11a/b**₁₀) woraus eine geeignete Anordnung der Moleküle in den Schichten resultiert. In elektrooptischen Untersuchungen wurde für alle Verbindungen **S-11** kein polares Schaltverhalten gefunden.

Tabelle 20: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **S-3**

A	B	Verb.	n	$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]	Verb.	n	$T / ^\circ\text{C}$ [$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$]
COO	CH=N	S- 9a ₁₀	10	ölig	S- 9a ₁₄	14	Cr 86 [34.5] I
COO	COO	S-10a ₁₀	10	Cr 63 [38.8] I	S-10a ₁₄	14	Cr 68 [49.9] I
COO	CONH	S-11a ₁₀	10	Cr 80* M _x 124 [26.4] I	S-11a ₁₄	14	Cr 61 [29.8] M _x 114 [6.4] I
OOC	CH=N	S- 9b ₁₀	10	ölig	S- 9b ₁₄	14	Cr 76 [26.3] I
OOC	COO	S-10b ₁₀	10	Cr 50 [46.7] I	S-10b ₁₄	14	Cr 65 [85.5] I
OOC	CONH	S-11b ₁₀	10	Cr 57* M _x 129 [27.5] I	S-11b ₁₄	14	Cr 58 [44.4] M _x 114 [5.4] I

* Umwandlung im DSC nicht lokalisierbar, Temperatur mittels Polarisationsmikroskopie bestimmt

a)



b)

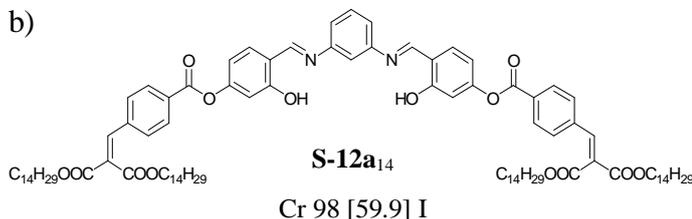
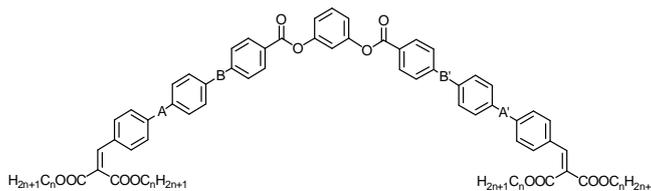


Abbildung 107: Texturaufnahme der Verbindung **S-11b**₁₀ bei 125 °C nach Scherversuchen; b) Verbindung **S-12a**₁₄ mit Hydroxygruppen in ortho-Position zu den Azomethin-Gruppen.

Auch eine zu **S-9a**₁₄ analoge Verbindung mit Salicylidenamino-Fragmenten **S-12a**₁₄ anstelle der Benzylidenamino-Fragmente ist nicht flüssigkristallin (Abb. 107b). Die Einführung der Hydroxygruppen in ortho-Position zu den Azomethin-Gruppen bewirkt hier lediglich eine Erhöhung der Schmelztemperatur, nicht aber die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen.

5.2.4 Gebogene "Doppel-Schwalbenschwanz"-Verbindungen mit 7 Phenylingen **S-13-S-16**

In Siebenkern-"Doppel-Schwalbenschwanz"-Verbindungen sollte die Ausbildung von Mesophasen wesentlich erleichtert sein. Dies war aufgrund der Berichte von GORECKA et al. über polare kolumnare Mesophasen an gebogenen Siebenkern-Verbindungen mit 3,4,5-Trialkoxy-phenyl-Gruppen an beiden terminalen Enden zu erwarten [187]. Auch für kalamitische "Doppel-Schwalbenschwanz"-Verbindungen wurde über die Ausbildung kolumnarer Phasen berichtet [188,189]. In Tabelle 21 sind die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen **S-13** bis **S-15** wiedergegeben. Hauptsächlich werden kolumnare Phasen ausgebildet.

Tabelle 21: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **S-4**

A	B	Verb.	n	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]	Verb.	n	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]
COO	CH=N	S-13a ₁₀	10	Cr 100 [68.6] Col 117 [12.4] I					
COO	COO	S-14a ₁₀	10	Cr 115* M _x 140 [41.1] I		S-14a ₁₄	14	Cr 65 [62.9] Col 133 [28.4] I	
COO	CONH					S-15a ₁₄	14	Cr 120 [18.6] Col 200 [3.6] I	
OOC	CH=N	S-13b ₁₀	10	Cr 90 [46.3] Col 130 [6.1] SmA 139 [0.7] I		S-13b ₁₄	14	Cr 93 [77.7] Col 139 [7.9] I	
OOC	COO	S-14a ₁₀	10	Cr 122* M _x 137 [18.8] I		S-14b ₁₄	14	Cr 93 [65.7] Col 133 [5.5] I	
OOC	CONH					S-15b ₁₄	14	Cr 149 [21.3] Col 206 [0.8] I	

* Umwandlung Cr - M_x im DSC nicht lokalisierbar, Temperatur mittels Polarisationsmikroskopie bestimmt.

5.2.4.1 Verbindungen mit Azomethin-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' (S-13a/b)

Die Verbindung **S-13b**₁₀ zeigt einen Col-SmA-Dimorphismus (Abb. 108a,b). Durch eine Verlängerung der terminalen Doppelketten (Verbindung **S-13b**₁₄) bzw. einer Inversion der Estergruppen in Position A und A' (Verbindung **S-13a**₁₀) kommt es zum Verlust der SmA-Phase. Die Verbindungen **S-13b**₁₄ und **S-13a**₁₀ bilden die kolumnare Phase direkt aus dem Abkühlen ihrer isotropen Flüssigkeiten (Abb 108 c,d).

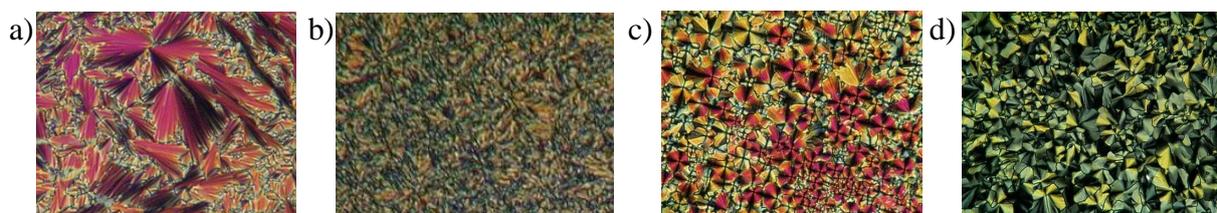


Abbildung 108: a,b) Texturen der Verbindung **S-13b**₁₀: a) SmA-Phase bei 137 °C; b) kolumnare Phase bei 128 °C; c,d) Textur der kolumnaren Phasen der Verbindungen c) **S-13a**₁₀ bei 114 °C, d) **S-13b**₁₄ bei 135 °C.

Auch die Salicylidenamino-Verbindung **S-16a**₁₄ (Abb.109) bildet eine kolumnare Mesophase aus, was durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden konnte. Verglichen mit der Verbindung **S-13a**₁₀ bewirken die zusätzlichen intramolekularen Wasserstoffbrücken eine höhere Klärtemperatur, jedoch sind die Kettenlängen beider Verbindungen nicht identisch.

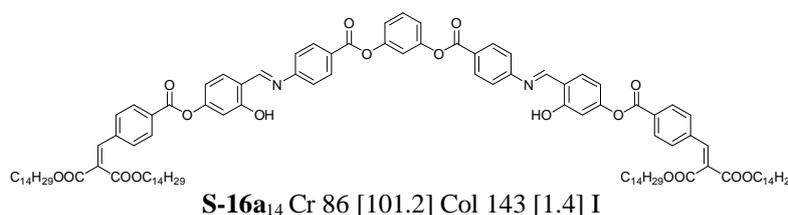


Abbildung 109: Verbindung **S-16a**₁₄ mit Hydroxygruppen in ortho-Position zu den Azomethin-Gruppen.

Beim Abkühlen der isotropen Phase der Verbindung **S-13b**₁₀ bildeten sich leicht orientierte Domänen der SmA-Phase, an denen röntgenographische Untersuchungen vorgenommen werden konnten. Die SmA-Phase zeigt Schichtreflexe der ersten und zweiten Ordnung einer Schichtdicke von $d = 54.3 \text{ \AA}$ entsprechend (Abb. 110a). Die diffuse Weitwinkelstreuung liegt senkrecht zur Schichtnormalen und belegt somit die für eine SmA-Phase geforderte mittlere orthogonale Anordnung der mesogenen Einheiten in den Schichten.

Beim Übergang in die kolumnare Phase bleibt die Orientierung weitestgehend erhalten. Abbildung 110b zeigt den Kleinwinkelbereich der Röntgenstreuung der Verbindung **S-13b**₁₀ bei 113 °C . Abbildung 110c zeigt die vorgeschlagene Indizierung. Letztere entspricht einer schiefwinkligen Zelle der kolumnaren Phase mit $a = 5.2 \text{ nm}$, $b = 6.8 \text{ nm}$ und $\gamma = 71.8^\circ$.

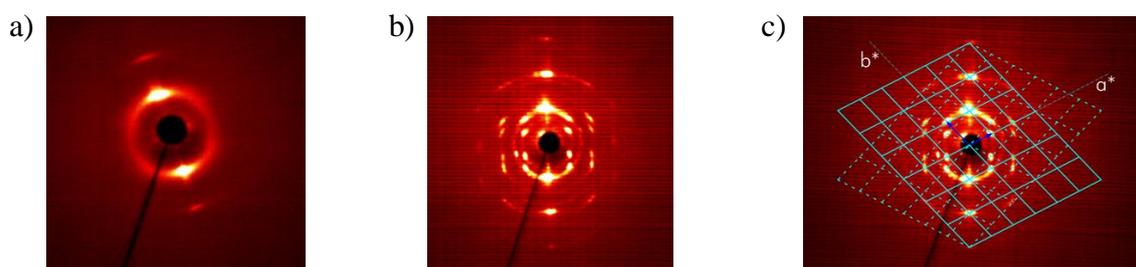


Abbildung 110: Kleinwinkelstreuungen der Mesophasen der Verbindung **S-13b**₁₀: a) SmA-Phase bei 136 °C ; b,c) kolumnare Phase bei 113 °C : die Linien in c) stellen die Indizierung nach einem schiefwinkligen Gitter dar.

Für die Verbindung **S-13a**₁₀, die zur Verbindung **S-13b**₁₀ inverse Estergruppen in Position A und A' enthält, konnte in röntgenographischen Untersuchungen nur eine teilorientierte Probe erhalten werden, die mittels der in Abbildung 110c dargestellten Indizierung eine schiefwinklige Zelle zu $a = 5.3 \text{ nm}$, $b = 7.2 \text{ nm}$ und $\gamma = 71.7^\circ$ ergibt. Für die Verbindung **S-13b**₁₄ mit um 4 C-Atome verlängerten Doppelketten, kann aus dieser Indizierung ebenfalls eine Col_{ob}-Phase zu $a = 5.3 \text{ nm}$, $b = 7.2 \text{ nm}$ und $\gamma = 71.7^\circ$ ermittelt werden.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte für keine der Mesophasen der Verbindungen **S-13** ein polares Schalten beobachtet werden.

5.2.4.2 Verbindungen mit Estergruppen in den Positionen B und B' (S-14a/b)

Für die Verbindung **S-14a**₁₀ kann beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit eine homöotrope Textur mit einer schwachen Strukturierung unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Nach Scherversuchen wird ein doppelbrechender Schleier ausgebildet, wie in Kapitel 5.2.2.2 für die Verbindungen **S-6b**_n beschrieben. In röntgenographischen Untersuchungen wird ein Schichtreflex bei $d = 4.1 \text{ nm}$ ausgebildet. Da dieser jedoch stark verbreitert ist, kann eine Undulation der Schichten nicht ausgeschlossen werden. Bei einer Moleküllänge von 7.2 nm müßten die Moleküle um ca. 56° zur Schichtnormalen geneigt sein. Ein polares Verhalten im elektrischen Feld konnte nicht beobachtet werden.

Die Verlängerung der Doppelketten führt bei der Verbindung **S-14a**₁₄ zu der Ausbildung einer kolumnaren Phase. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze wird eine Mosaiktextur wie in Abbildung 111a dargestellt, ausgebildet. Die Inversion der Estergruppen in den Positionen A und A' führt zu den Verbindungen **S-14b**₁₀ und **S-14b**₁₄. Auch für diese Verbindungen kann

die Ausbildung von kolumnaren Mesophasen beobachtet werden (Abb.111b,c). Röntgenographische Untersuchungen bestätigen die Ausbildung von Col_{ob}-Strukturen. In elektrooptischen Untersuchungen konnte für keine der kolumnaren Mesophasen ein polares Schaltverhalten beobachtet werden.

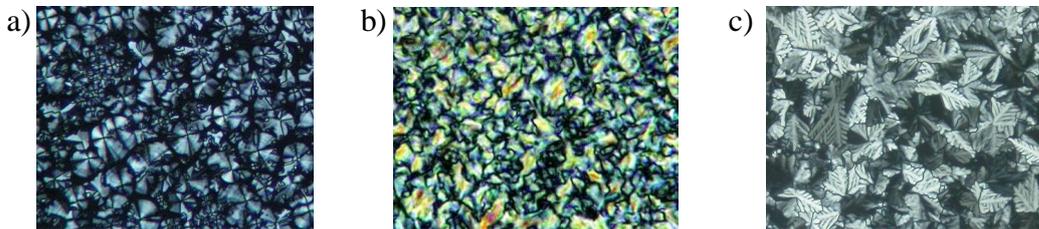


Abbildung 111: Texturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen a) **S-14a₁₄** bei 130 °C; b) **S-14b₁₀** bei 133 °C; c) **S-14b₁₄** bei 120 °C

5.2.4.3 Verbindungen mit Amid-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' (S-15a/b)

Die Verbindungen **S-15a₁₄** und **S-15b₁₄** mit Amid-Verknüpfungsgruppen in den Positionen B und B' zeigen aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen der Amidgruppen um ca. 70 K höhere Klärtemperaturen im Vergleich mit deren esterverknüpften Analoga **S-14a₁₄** und **S-14b₁₄**. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten werden die in Abbildung 112 dargestellten Mosaiktexturen erhalten. Die daraus vermuteten kolumnaren Strukturen konnten durch röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen werden.

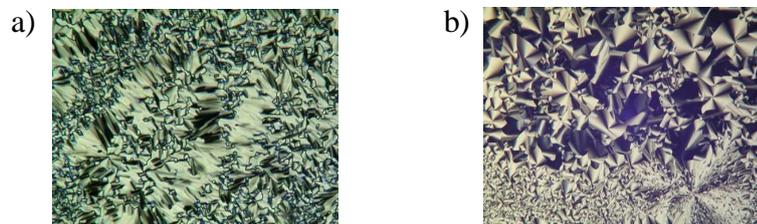


Abbildung 112: Textur der kolumnaren Phasen der Verbindungen a) **S-15a₁₄** bei 195 °C; b) **S-15b₁₄** bei 204 °C.

In elektrooptischen Untersuchungen konnte für die kolumnaren Phasen der Verbindungen **S-15a₁₄** und **S-15b₁₄** kein polares Schaltverhalten gefunden werden. Interessanterweise, werden in elektrooptischen Zellen nur homöotrope Texturen ausgebildet.

Die Charakterisierung der Phasenstrukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund der Kompliziertheit der Phasenzuordnung und Zeitknappheit nicht vollständig abgeklärt werden. Weitere ausführliche röntgenographische Untersuchungen sind nötig, um optimale und treffende Strukturmodelle erstellen zu können. Es sind z. T. Interkalationen vorstellbar, da die gefundenen Schichtabstände sehr viel kürzer sind als die aus CKP-Modellen ermittelten Moleküllängen.

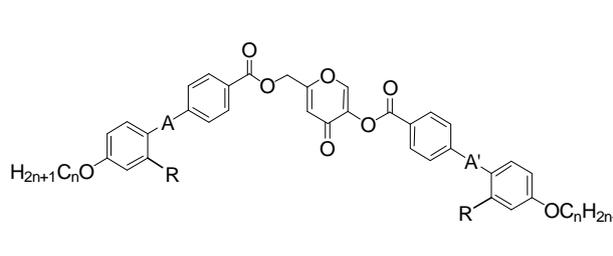
Zu erwähnen ist, dass die neuen “Doppel-Schwalbenschwanz”-Verbindungen in Mischungen zur Herstellung von sogenannten „filled phases“ [190-192] benutzt werden können.

6. Bisbenzoate der Kojisäure

Eine neue Verbindungsklasse mit flüssigkristallinen Eigenschaften stellen die Kojisäurederivate dar. Kojisäure, 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-4-pyron, kommt in der Natur als Stoffwechselprodukt verschiedener Pilze, wie zum Beispiel *Aspergillus niger* (schwarzer Schimmel), vor. Sie wirkt entzündungshemmend und antibakteriell. Verwendet wird sie allerdings vor allem wegen ihrer Wirkung als Tyrosinasehemmer. Beim Auftragen auf die Haut bewirkt diese Eigenschaft eine Hemmung der Melaninbildung und damit eine Hautbleichung. Besonders beliebt ist diese Wirkung in Asien, weshalb dort viele Kosmetika mit Kojisäure auf dem Markt sind. In der Europäischen Union ist die Verwendung von Kojisäure in kosmetischen Mitteln nicht geregelt, in der Schweiz ist sie verboten.

Kojisäure kann als 4-Hydroxy-benzylalkohol-Analogon aufgefasst werden. Im Vergleich mit Benzen ist der aromatische Charakter des heterocyclischen 4-Pyrons reduziert. Allerdings werden, bedingt durch das Pyronsystem zusätzliche lokale Dipolmomente in den zentralen Molekülteil eingebracht, welche die mesogenen Eigenschaften beeinflussen sollten. In der Literatur wird relativ wenig über die Einführung heterocyclischer Ringe in *bent-core* Mesogene berichtet [56a,193].

Abbildung 113 zeigt eine generelle Strukturformel der synthetisierten Verbindungen. Die Verbindungen **K-1_{n/n}** und **K-2_{n/n}** enthalten Estergruppen zur Verknüpfung der aromatischen Ringe. Sie sind isomer zueinander und unterscheiden sich lediglich in der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen in den Positionen A und A'. In den Verbindungen **K-3_{n/n}** und **K-4_{n/n}**, welche ebenfalls isomer zueinander sind, verknüpfen Azomethin-Gruppen die äußeren Ringe. Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken zu untersuchen, wurden zu **K-1_{12/12}** und **K-2_{12/12}** analoge Verbindungen **K-5_{n/n}** und **K-6_{n/n}** mit Amid-Verknüpfungsgruppen sowie eine zu **K-3_{12/12}** analoge Salicylidenamino-Verbindung **K-7_{n/n}** mit OH-Gruppen ortho-ständig zu den Azomethingruppen synthetisiert.



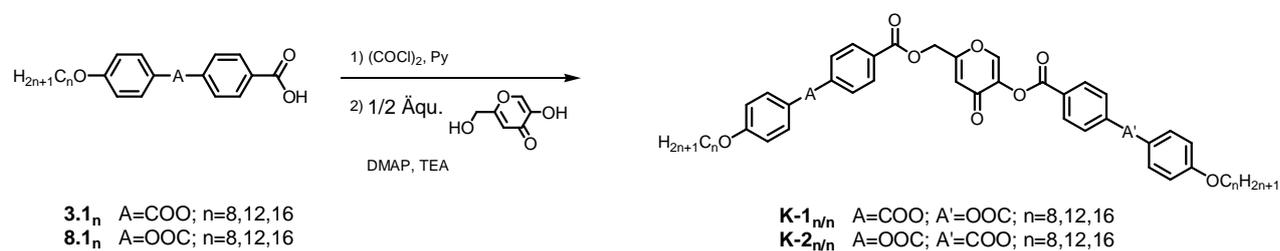
Verbindung	n	A	A'	R
K-1_{n/n}	8,12,16	COO	OOC	H
K-2_{n/n}	8,12,16	OOC	COO	H
K-3_{n/n}	8,12,16	CH=N	N=CH	H
K-4_{n/n}	8,12,16	N=CH	CH=N	H
K-5_{n/n}	12	CONH	NHOC	H
K-6_{n/n}	12	NHOC	CONH	H
K-7_{n/n}	12	CH=N	N=CH	OH

Abbildung 113: Allgemeine Strukturformel der synthetisierten Kojisäurederivate **K-1** bis **K-7**.

6.1 Synthese der Verbindungen **K-1_{n/n}** bis **K-7_{n/n}**

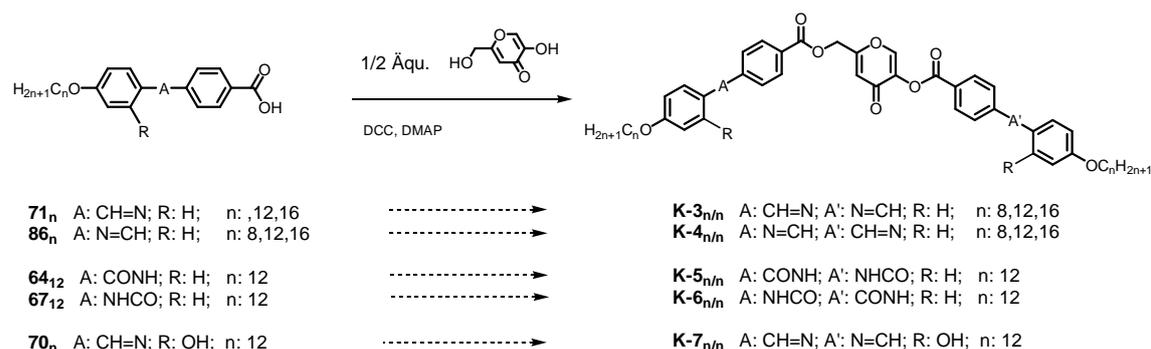
Für die Synthese der Verbindungen **K-1_{n/n}** und **K-2_{n/n}** wurden zwei Äqu. der entsprechenden Benzoesäure **3.1₁₂** und **8.1₁₂** mittels Oxalylchlorid in ihre Säurechloride überführt und mit einem Äqu. Kojisäure in Toluol mit Triethylamin und einer katalytischen Menge 4-Dimethylamino-pyridin umgesetzt (Schema 43). Die Temperatur der Reaktionslösung wurde dabei nach 2-3 Stunden bei 0 °C auf Raumtemperatur gebracht und nach 15 Stunden für 6 Stunden bei 65 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und der Aufarbeitung erfolgte die

Reinigung der Verbindungen durch mehrmaliges Umkristallisieren aus DMF-Ethanol-Mischungen und in einigen Fällen durch säulenchromatische Reinigung. Diese Methode lieferte nach mehrfachen Versuchen die beste Qualität in Bezug auf Reinheit und Ausbeute.



Schema 43: Synthese der Verbindungen **K-1** und **K-2**.

Die Herstellung der Verbindungen **K-3_{n/n}** und **K-4_{n/n}**, sowie **K-7_{12/12}** erfolgte ausgehend von den entsprechenden azomethinverbrückten Benzoesäuren **71** und **86**. Da diese nicht in ihre Säurechloride überführbar sind, musste auf eine DCC-Veresterung nach Steglich in Methylenchlorid zurückgegriffen werden (Schema 44). Allerdings lagen die Ausbeuten sehr niedrig, zumal die Verbindungen vielfach umkristallisiert werden mussten, um die gewünschte Reinheit zu erhalten.



Schema 44: Synthese der Verbindungen **K-3** bis **K-7**.

Aufgrund der Gefahr der Bildung von Imidoylchloriden konnten auch die Verbindungen **K-5_{n/n}** und **K-6_{n/n}** nicht über die Stufe der Säurechloride der amidverbrückten Zweikernsäuren **64₁₂** und **67₁₂** hergestellt werden. Da aber die 4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoesäure **64₁₂** und die 4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure **67₁₂** in Methylenchlorid sehr schlecht löslich waren, wurde ein Gemisch aus Methylenchlorid und DMF als Lösungsmittel für die DCC-Veresterung nach Steglich verwendet. Die Kojisäure wurde dabei in Methylenchlorid gelöst zugetropft, um zumindest zu Beginn der Reaktion einen Überschuss an Zweikernsäure zu garantieren. Die Ausbeuten waren dennoch sehr gering. Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren aus einer Mischung von DMF und Ethanol.

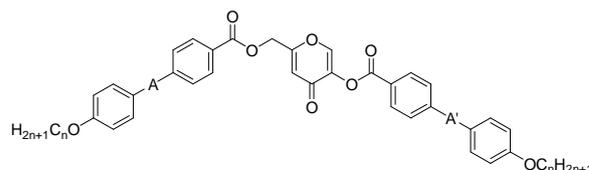
6.2 Mesophasenverhalten der Kojisäure-Derivate

6.2.1 Mesophasenverhalten der Verbindungen **K-1** und **K-2**

Tabelle 22 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der ester-verknüpften Kojisäure-derivate **K-1** und **K-2**, über die wir kürzlich berichteten [194]. Deutlich zu erkennen ist die

Mesophasenstabilisierung in den Verbindungen **K-2**. Hier liegen die Klärpunkte um ca. 50 K höher als bei den isomeren Verbindungen **K-1**. Dieser Effekt ist auf die inverse Richtung der Estergruppe zwischen den jeweils äußeren aromatischen Ringen zurückzuführen. Wie nachfolgend gezeigt wird, bilden alle Verbindungen **K-2** eine enantiotrope kolumnare Mesophase ohne deutlichen Einfluss der Länge der terminalen Ketten aus. Bei den Verbindungen **K-1** hingegen werden in Abhängigkeit von der Länge der terminalen Ketten kolumnare bzw. SmCP-Phasen ausgebildet.

Tabelle 22: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **K-1** und **K-2**



Verb.	n	A	A'	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]
K-1 _{8/8} [195]	8	COO	OOC	Cr 124 [25.4] Col _r 146 [16.9] I	
K-1 _{12/12}	12	COO	OOC	Cr 137 [29.8] SmCP _A 140 ^a Col _{ob} 142 [20.5] I	
K-1 _{16/16}	16	COO	OOC	Cr 133 [32.6] SmCP _A 147 [22.3] I	
K-2 _{8/8}	8	OOC	COO	Cr 184 [60.5] Col 197 [21.1] I	
K-2 _{12/12}	12	OOC	COO	Cr 172 [69.8] Col 196 [20.8] I	
K-2 _{16/16}	16	OOC	COO	Cr 172 [73.4] Col 196 [22.7] I	

^a aus röntgenographischen Untersuchungen entnommen

Beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **K 1**_{8/8} wird, ausgehend von rhomboedrischen Keimen, ein dendritisches Wachstum einer Mosaiktextur beobachtet. Die Textur ist charakterisiert durch große Domänen mit annähernd einheitlicher Doppelbrechung, siehe Abbildung 114a. Bei schnellerem Abkühlen erscheinen einige zirkuläre Domänen. Die Mesophase zeigt kein elektrooptisches Schalten bis $E = 34 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Hochtemperaturphase der Verbindung **K-1**_{12/12} unterscheidet sich in ihrer Textur deutlich von ihrem Homologen **K-1**_{8/8}. Die mosaikähnliche Textur wächst spießförmig ausgehend von zirkulären Keimen. Verglichen mit dem Homologen **K-1**_{8/8} sind bei der Verbindung **K-1**_{12/12} die Domänen klein und deren Doppelbrechung ist weniger einheitlich (Abb. 114b). Unter dem Polarisationsmikroskop kann keinerlei Indiz für die in Tabelle 22 angegebene Cr-SmCP-Col-Umwandlung beobachtet werden, weder eine Änderung der Doppelbrechung, noch eine strukturelle Änderung der Textur findet statt. Beim schnellen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **K-1**_{12/12} kann die Bildung der Hochtemperaturphase unterdrückt werden - die Tieftemperaturphase bildet sich direkt aus der isotropen Flüssigkeit und erscheint ohne Doppelbrechung.

Werden Analysator und Polarisator aus der gekreuzten Position herausgedreht, werden chirale Domänen sichtbar, die Gebiete entgegengesetzter Händigkeit anzeigen. Die Mesophase ist unter einem angelegten elektrischen Feld oberhalb einer Schwellspannung von $18 \text{ V}/\mu\text{m}$ schaltbar. Es werden zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung beobachtet, die ein antiferroelektrisches Schalten belegen (Abb. 115a).

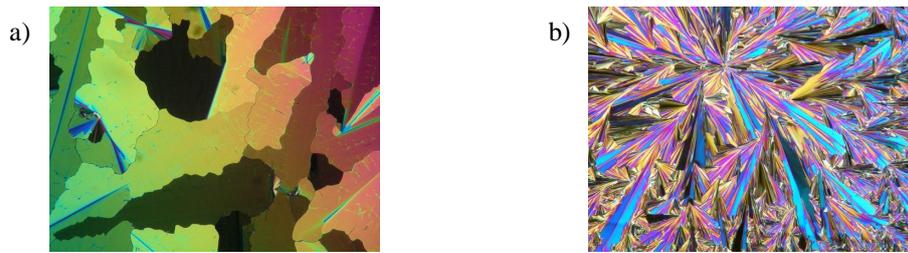


Abbildung 114: Mosaiktexturen der Mesophasen der Verbindungen a) **K-18/8** und b) **K-112/12**.

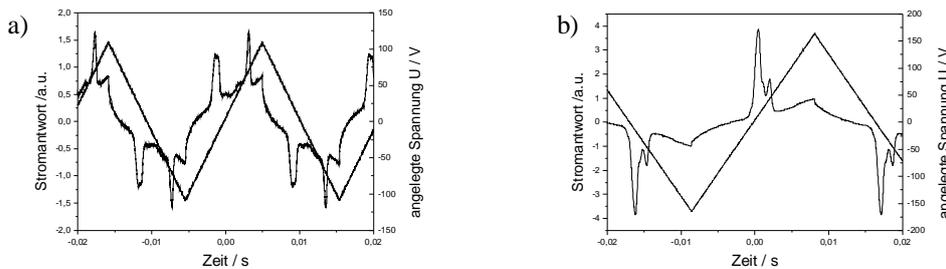


Abbildung 115: Stromantwortkurve der Verbindungen a) **K-112/12** ($U = 216 \text{ V}_{pp}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_S = 150 \text{ nC cm}^{-2}$); b) **K-116/16**: ($U = 340 \text{ V}_{pp}$, $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{Zelle} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $P_S = 470 \text{ nC cm}^{-2}$).

Optisch gleicht die Textur der Mesophase der Verbindung **K-116/16** der der Tieftemperaturphase von Verbindung **K-112/12**. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wird eine homöotrope Textur beobachtet, in der beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position chirale Domänen sichtbar werden. Der Kontrast zwischen den entgegengesetzt chiralen Domänen ist allerdings gering. Unter einem angelegten Feld ist die Mesophase schaltbar, wobei die Schwellspannung sehr hoch liegt. Die geschalteten Zustände erscheinen mit einer Fächertextur größerer Doppelbrechung und sind unabhängig von der Polarität des Feldes. Beim Abschalten des Feldes relaxiert die doppelbrechende Textur wieder in eine schwächer doppelbrechende Textur, siehe Abbildung 116a. In der Stromantwortkurve der Verbindung **K-116/16** werden zwei Repolarisationspeaks pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung ausgebildet (Abb. 115b). Diese zeigen ein Schalten des antiferroelektrischen Grundzustandes in die ferroelektrischen Zustände an (Abb. 116b).

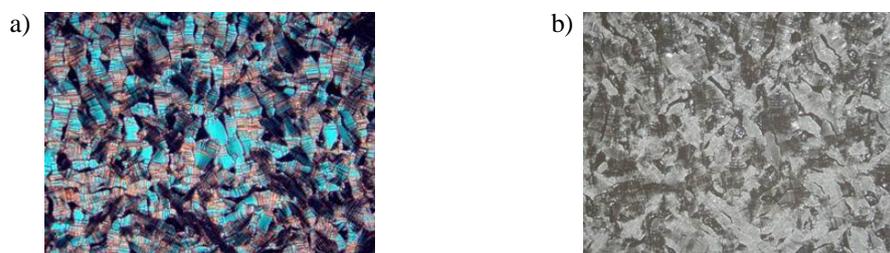


Abbildung 116: Texturaufnahme der Mesophase der Verbindung **K-116/16** bei der Untersuchung des Schaltverhaltens bei $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$: a) $E = 350 \text{ V}_{pp} / 6\mu\text{m}$; b) $E = 0\text{V} / \mu\text{m}$ nach dem Abschalten des elektrischen Feldes.

Die Mesophasen der Verbindungen **K-2** hingegen bilden Texturen aus, wie sie in der Abbildung 117 dargestellt sind und kolumnare Mesophasen vermuten lassen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wird kein Hinweis auf polares Schalten gefunden.

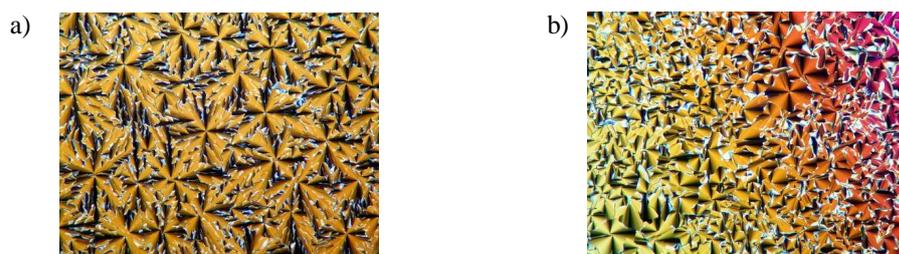


Abbildung 117: Textur der Mesophasen von Verbindung a) **K-2**_{8/8} bei 186 °C und b) **K-2**_{12/12} bei 180 °C.

6.2.2 Röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen **K-1** und **K-2**

Röntgenographische Untersuchungen wurden von Dr. K. Pelz für die Verbindungen **K-1** durchgeführt. Die Braggwinkel, Schichtabstände und Zellparameter sind in der Tabelle 23 zusammengefasst. Für die Verbindungen **K-2** waren aufgrund der hohen Klärtemperaturen und teilweiser Zersetzung bei diesen hohen Temperaturen keine Untersuchungen an orientierten Proben möglich.

Das Röntgenbeugungsmuster einer gut orientierten Probe der Verbindung **K-1**_{8/8} weist auf eine Anordnung der Moleküle in einer rechtwinkligen Zelle hin, d.h. auf eine Col_r-Phase (Abb. 118a). Da die diffuse Weitwinkelstreuung orthogonal zu dem 0k-Reflex auftritt, sind die Moleküle parallel zur b-Achse der Zelle angeordnet. Die aus semiempirischen Rechnungen (MOPAC7, AM1 Hamilton) ermittelte Moleküllänge steht in guter Übereinstimmung mit den aus den Röntgendaten experimentell ermittelten Werten ($L_{\text{exp}} = 4.23 \text{ nm}$, $L_{\text{calc}} = 4.32 \text{ nm}$).

Tabelle 23: Braggwinkel, Schichtabstände und Zellparameter der Verbindungen **K-1** (es sind nur die Braggwinkel angegeben, die für die Bestimmung der Gitterparameter genutzt wurden).

Verb.	Phase	θ	Indices	Zellparameter bzw. Schichtabstände in nm
K-1 _{8/8}	Col _r	1.50	11	a = 4.1, b = 4.2
		2.09	02	
K-1 _{12/12}	Col _{ob}	1.05	20	a = 8.4, b = 4.6, $\gamma = 95^\circ$
		1.94	02	
		1.15	11	
K-1 _{16/16}	SmCP _A	1.15	01	d = 3.8
		1.01	01	d = 4.4

Für die Hochtemperaturphase der Verbindung **K-1**_{12/12} kann eine schiefwinklige Zelle aus dem Röntgenbeugungsbild (Abb. 118b) entnommen werden. Die a^* - und b^* -Achse schließen dabei einen Winkel von 85° ein. Die Richtung der äußeren diffusen Streuung und die a^* -Achse schließen einen Winkel von 25° ein. Die Moleküle sind somit in einer schiefwinkligen Zelle um 30° gegen die b-Achse geneigt.

Während des Überganges von der Hochtemperaturphase zur Tieftemperaturphase der Verbindung **K-1**_{12/12} geht die Orientierung der Probe verloren. Aus diesem Grund war es nicht möglich, den Neigungswinkel der Moleküle aus dem Streubild zu entnehmen. Es sind lediglich Reflexe der ersten Ordnung zu erkennen. Während also die Moleküle in der

Hochtemperaturphase das Beugungsbild einer zweidimensionalen geneigten Mesophase zeigen, weist die Tieftemperaturphase nur Reflexe einer einfachen Schichtstruktur auf. Betrachtet man außerdem die polare elektrooptische Stromantwort, kann die Tieftemperaturphase als antiferroelektrische SmCP-Phase (SmCP_A) bezeichnet werden. Die kalkulierte Moleküllänge steht dabei in guter Übereinkunft mit der experimentell aus den röntgenographischen Daten ermittelten Moleküllänge ($L_{\text{exp}} = 5.3 \text{ nm}$, $L_{\text{calc}} = 5.2 \text{ nm}$). Mittels dieser experimentell ermittelten Moleküllänge kann ein Neigungswinkel von ca. 43° für die SmCP-Phase der Verbindung **K-1_{12/12}** ermittelt werden.

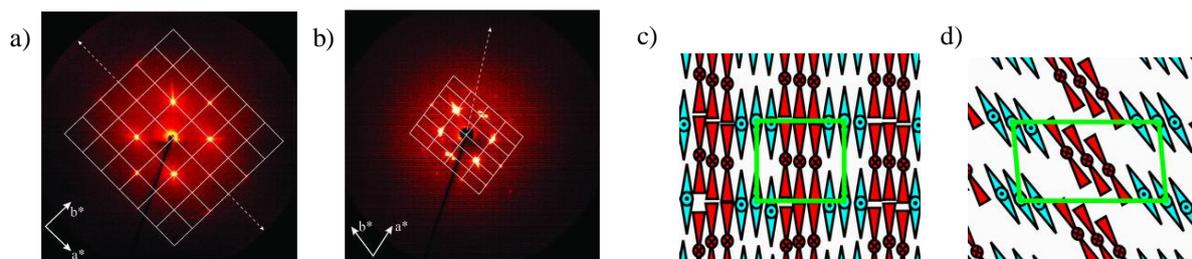


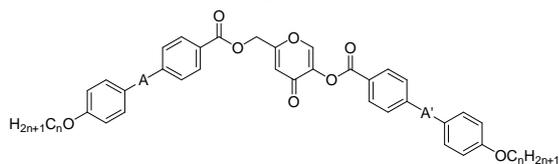
Abbildung 118: Kleinwinkelbeugungsaufnahmen orientierter Proben der kolumnaren Mesophasen der Verbindungen a) **K-1_{8/8}** bei $143 \text{ }^\circ\text{C}$ und b) **K-1_{12/12}** bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$: die Linien repräsentieren das reziproke Gitter, die gepunkteten Pfeile zeigen die Richtung der Maxima der diffusen Streuung an; c,d) Modelle der kolumnaren Phasen der Verbindungen a) **K-1_{8/8}** und b) **K-1_{12/12}**; die blauen und roten Symbole kennzeichnen die einzelnen mesogenen Einheiten von entgegengesetzter Biegsrichtung.

Für die Verbindung **K-1_{16/16}** konnten röntgenographische Untersuchungen nur an teilorientierten Proben durchgeführt werden, weshalb auch hier keine direkte Bestimmung des Neigungswinkels aus dem Beugungsbild möglich war. Aus dem Schichtreflex erster Ordnung kann eine Schichtdicke von $d = 4.4 \text{ nm}$ entnommen werden. Mittels semiempirischer Kalkulationen (MOPAC7, AM1 Hamilton) kann eine Moleküllänge von 6.1 nm bestimmt werden, woraus mittels $\cos\theta = d/L$ ein Neigungswinkel von ca. 44° ermittelt werden kann. Dieser gibt eine gute Erklärung für die schwache Doppelbrechung des Grundzustandes der geschalteten Texturen: ein Neigungswinkel von 45° zusammen mit der antiklinen Anordnung aufeinanderfolgender Schichten führt zu einer orthokonischen Struktur, welche nicht doppelbrechend ist.

6.2.2 Mesophasenverhalten der Verbindungen **K-3** und **K-4**

Tabelle 24 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der Kojisäurederivate **K-3** und **K-4** mit Azomethin-Verknüpfungsgruppen zwischen den jeweils äußeren und mittleren aromatischen Ringen der beiden Molekülschenkel. Auch in diesen beiden Serien liegen die Klärpunkte der Verbindungen **K-4** mit der inversen Richtung der Azomethingruppe deutlich über den Klärpunkten der isomeren Verbindungen **K-3** (ca. 50 K).

Die Verbindung **K-3_{8/8}** mit terminalen Octyloxy-Ketten bildet beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter dem Polarisationsmikroskop eine Textur wie in Abbildung 119a dargestellt aus. Die gebildete Mosaiktextur deutet auf eine kolumnare Mesophase hin, allerdings konnten aufgrund der raschen Kristallisation der metastabilen Mesophase röntgenographische Untersuchungen zur Strukturaufklärung der Phase nicht durchgeführt werden. In elektrooptischen Untersuchungen wurde kein Hinweis auf ein polares Schalten gefunden.

Tabelle 24: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **K-3** und **K-4**

Verb.	n	A	A'	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]
K-3 _{8/8}	8	CH=N	N=CH	Cr 159 [62.6] (Col 154 [16.3]) I	
K-3 _{12/12}	12	CH=N	N=CH	Cr 143 [43.9] SmCP 159 [21.3] I	
K-3 _{16/16}	16	CH=N	N=CH	Cr 119 [68.4] SmCP 156 [18.3] I	
K-4 _{8/8}	8	N=CH	CH=N	Cr 159 [46.8] Col 211 [22.1] I	
K-4 _{12/12}	12	N=CH	CH=N	Cr 153 [51.5] Col 203 [21.3] I	
K-4 _{16/16}	16	N=CH	CH=N	Cr 156 SmCP 190 Col 200 I*	

*Mikroskopiewerte, da aufgrund von Zersetzungserscheinungen die DSC-Werte nicht verwendet werden konnten.

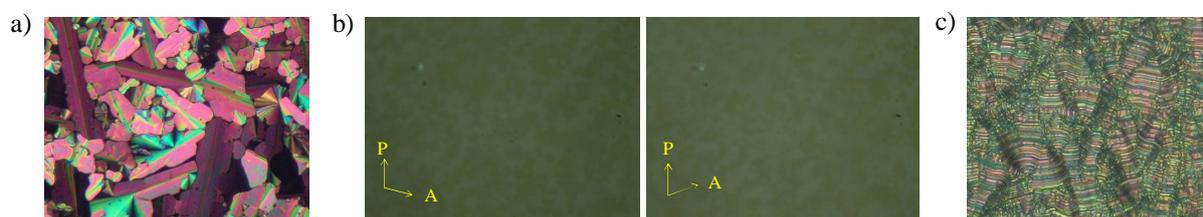


Abbildung 119: a) Mosaiktextur der Mesophase der Verbindungen **K-3**_{8/8}; b) chirale Domänen der Verbindung **K-3**_{12/12} bei 150 °C und um +8° und -8° aus der gekreuzten Position ausgelenkten Polarisatoren; c) doppelbrechende Textur der Verbindung **K-3**_{12/12} bei ± 120 V_{DC}, T = 150 °C, d_{Zelle} = 6 µm.

Die Mesophasen der Verbindungen **K-3**_{12/12} und **K-3**_{16/16} erscheinen beim Abkühlen der isotropen Schmelze ohne Doppelbrechung. Beim Herausdrehen der Polarisatoren aus der gekreuzten Position werden schwach chirale Domänen sichtbar (Abb. 119b). Deren Größe, sowie der Kontrast zwischen den entgegengesetzt chiralen Domänen ist allerdings sehr gering, weshalb eine Texturaufnahme erschwert war. Röntgenographische Untersuchungen belegen für die Verbindung **K-3**_{12/12} eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von 4.1 nm. Untersuchungen der Mesophase unter Einwirkung eines elektrischen Feldes bestätigen einen polaren Charakter der Mesophase. Oberhalb von 30 V_{pp}/µm werden doppelbrechende Keime in der optisch isotropen Textur ausgebildet, die unter Erhöhung der Spannung zu einer unspezifischen doppelbrechenden Textur mit vielen Defekten zusammenwachsen (Abb. 119c). Die Texturen der geschalteten Zustände sind dabei unabhängig von der Polarität des Feldes. Beim Abschalten des Feldes findet eine Relaxation in eine schwächer doppelbrechende Textur mit chiralen Domänen im Untergrund statt. Begleitet wird die feldinduzierte Texturänderung von einer Stromantwortkurve mit zwei Repolarisationspeaks, die auf einen antiferroelektrischen Grundzustand hinweisen (Abb. 120a). Die zwei Repolarisationspeaks sind bei Feldern von > 43 V_{pp}/µm stabil. Bei einer Verringerung der Spannung < 25 V_{pp}/µm kann die Ausbildung von vier Repolarisationspeaks beobachtet werden (Abb. 120b). Diese sind annähernd symmetrisch angeordnet, wobei die Fläche der Peaks bei niedrigem Feld in etwa der Hälfte der Fläche der Peaks bei hohem Feld entspricht ($P_{S \text{ high field peak}} / P_{S \text{ low field peaks}} = 240 / 100 \text{ nC cm}^{-2}$). In Gleichspannungsexperimenten wird ein tristabiles Schaltverhalten beobachtet. Die Texturen der geschalteten Zustände sind dabei abhängig von

der Polarität des Feldes (Abb. 120c). Das Auftreten einer solchen Stromantwort mit vier starken Repolarisationspeaks wurde bereits in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert.

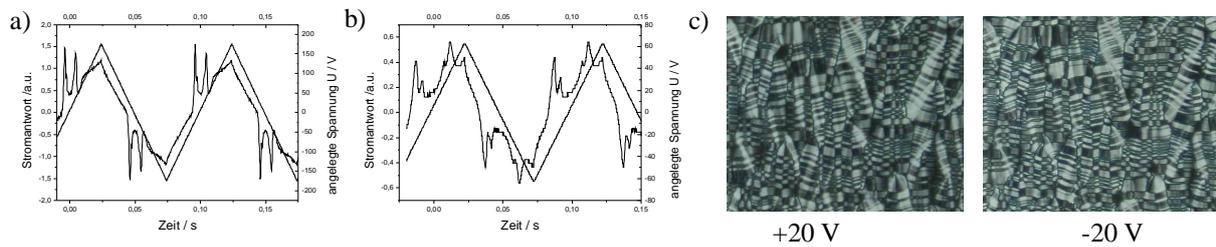


Abbildung 120: Untersuchung des Schaltverhaltens der Verbindung **K-3_{12/12}** a) Stromantwortkurve ($U = 360$ V_{pp}, $T = 136$ °C, $d_{Zelle} = 6$ μm, $P_S \sim 580$ nC cm⁻²); b) Stromantwortkurve ($U = 125$ V_{pp}, $T = 136$ °C, $d_{Zelle} = 6$ μm, $P_S \sim 340$ nC cm⁻²); c) Tristabiles Schaltverhalten an unter Gleichspannung erzeugten Domänen ($U = \pm 20$ V_{DC}, $T = 150$ °C, $d_{Zelle} = 6$ μm).

Für die Verbindung **K-3_{16/16}** konnte optisch ebenfalls ein Schalten beobachtet werden, jedoch ist die Verbindung nicht sehr stabil unter der Einwirkung des elektrischen Feldes. Aufgrund von Zelldurchschlägen waren weitergehende Untersuchungen nicht möglich.

Die Mesophasen der Verbindungen **K-4** erscheinen beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit mit den in Abbildung 121 dargestellten Texturen, die auf kolumnare Mesophasen hinweisen. Aufgrund der hohen Klärtemperaturen und teilweiser Zersetzungen bei diesen hohen Temperaturen konnten keine röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt werden. Desweiteren wurde in elektrooptischen Messungen kein polares Verhalten festgestellt.

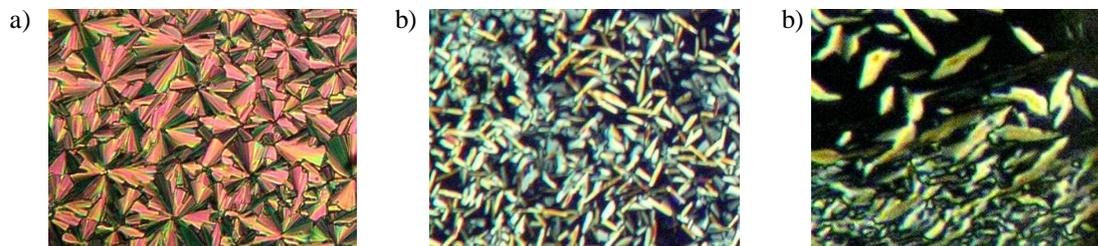


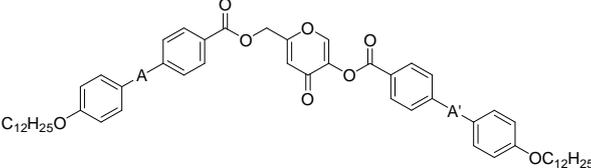
Abbildung 121: Mosaiktexturen der Mesophasen der Verbindungen a) **K-4_{8/8}** bei 203 °C; b) **K-4_{12/12}** bei 208 °C und c) **K-4_{16/16}** bei 198 °C.

6.2.3 Untersuchung des Einflusses zusätzlicher molekularer Wechselwirkungen

Um den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen in Derivaten der Kojisäure zu untersuchen, wurden wiederum Amidgruppen und Salicylidenamino-Fragmente gewählt (Verbindungen **K-5_{12/12}** und **K-6_{12/12}**).

6.2.3.1 Amidverbrückte Bisbenzoate der Kojisäure **K-5_{12/12}** und **K-6_{12/12}**

Tabelle 25 zeigt die Phasenumwandlungstemperaturen der amidverbrückten Kojisäurederivate **K-5_{12/12}** und **K-6_{12/12}**. Aufgrund der durch die zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen der Amidgruppen hervorgerufenen extrem hohen Schmelztemperaturen konnte für die Verbindungen **K-5_{12/12}** und **K-6_{12/12}** kein flüssigkristallines Verhalten gefunden werden. Zu Vergleichszwecken sind in Tabelle 25 auch die Umwandlungstemperaturen der analogen esterverbrückten Verbindungen **K-1_{12/12}** und **K-2_{12/12}** mit angegeben.

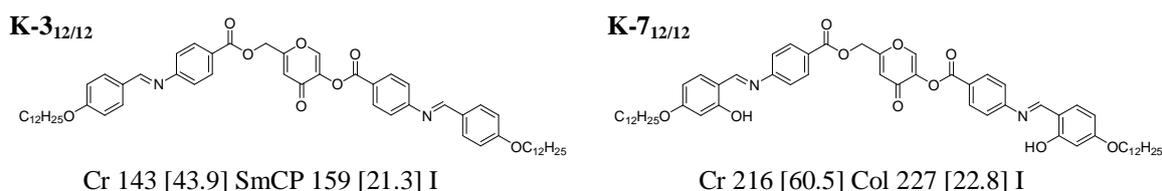
Tabelle 25: Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindungen **K-5** und **K-6**


Verb.	A	A'	T / °C	[ΔH / kJ mol ⁻¹]
K-1 _{12/12}	COO	OOC	Cr 137 [29.8] SmCP _A 140 ^a Col _{ob} 142 [20.5] I	
K-5 _{12/12}	CONH	NHCO	Cr 286 [24.8] I	
K-2 _{12/12}	OOC	COO	Cr 172 [69.8] Col 196 [20.8] I	
K-6 _{12/12}	NHCO	CONH	Cr ~300 Zersetzung	

^a aus röntgenographischen Untersuchungen entnommen

6.2.3.2 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat **K-7**_{12/12}

Wie in Abbildung 124 angegeben führt die Einführung von Hydroxygruppen in die ortho-Position zu den Azomethingruppen zu einer Mesophasenstabilisierung um 68 K in der Verbindung **K-7**_{12/12}, verglichen mit der Verbindung **K-3**_{12/12}. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit kann eine Mosaiktextur beobachtet werden, die auf eine kolumnare Mesophase schließen lässt. Aufgrund der hohen Schmelz- und Klärtemperaturen waren röntgenographische Untersuchungen jedoch nicht möglich. Da die Verbindung bei diesen hohen Temperaturen Zersetzungserscheinungen zeigt, konnte auch das Verhalten der Mesophase im elektrischen Feld nicht untersucht werden.

**Abbildung 124:** Umwandlungstemperaturen (°C) und -enthalpien (kJ/mol) der Verbindung **K-7** im Vergleich mit **K-3**.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Kojisäure als neues Synthone für die Synthese von *bent-core* Mesogenen genutzt werden kann. Das flüssigkristalline Verhalten ähnelt stark dem der strukturverwandten 4-Hydroxy-benzylalkohol-Derivative [43]. Der Austausch eines zentralen 4-Hydroxy-benzylalkohol-Fragmentes durch Kojisäure führt zu einem schwachen Ansteigen der Klärtemperaturen.

Im Hinblick auf den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Mesophasenverhalten der Kojisäurederivate kann ähnlich den 1,3-Benzenderivate (Kap. 3) ein stabilisierender Einfluss beobachtet werden.

7. Zusammenfassung

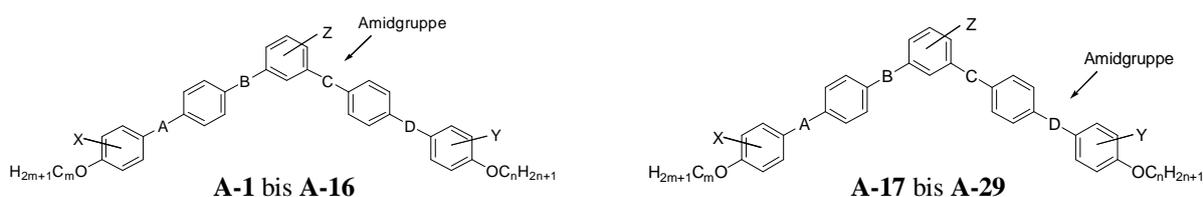
Bent-core Mesogene sind in den letzten Jahren in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Die gebogene Molekülgestalt hat unmittelbaren Einfluss auf die Phasenstrukturen, was sich in ungewöhnlichen Eigenschaften widerspiegelt, z. B. ferro- bzw. antiferroelektrischem Verhalten oder in einer Phasenchiralität, obwohl die Moleküle achiral sind.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Wasserstoffbrücken auf das Phasenverhalten von *bent-core* Mesogenen untersucht. Es wurden dabei verschiedene Ansätze verfolgt:

1. Einführung von Amidgruppen in *bent-core* Mesogene und systematische Untersuchung des Einflusses von Anzahl, Position und Richtung der Verknüpfungsgruppen auf das Mesophasenverhalten.
2. Einbau von Salicylidenamino-Fragmenten in *bent-core* Mesogene und quantitative Beurteilung des Effektes, der durch die zur Azomethin-Gruppe ortho-ständigen Hydroxygruppe bewirkt wird.
3. Übertragung der zuvor genannten Strukturprinzipien auf gebogene Mesogene mit polycatenaren terminalen Verzweigungen.
4. Die Verwendung von Kojisäure als neue heterocyclische Zentraleinheit für die Synthese gebogener Mesogene unter Anwendung des o.g. Konzepts der Wasserstoffbrücken bildenden Amidgruppen und Salicylidenamino-Fragmente.
5. In allen Verbindungsklassen wurden einzelne Phenylringe in ausgewählten Positionen mit lateralen Substituenten versehen, um deren Einfluss auf die Mesophasenstabilität und Phasenstruktur zu untersuchen.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit *bent-core* Mesogenen, welche fünf aromatische Ringe enthalten, die über Amid- und Estergruppen verknüpft sind. Eingebaut wurden ein oder zwei Amidgruppen, die sich in ihrer Richtung und Position im Molekül unterscheiden. Der Einbau nur einer Amidgruppe erwies sich als recht erfolgreiches Konzept, während Diamide meist sehr hohe Schmelztemperaturen aufweisen, so dass die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen nur in wenigen Fällen beobachtet werden konnte. Die durch die Amidgruppen bewirkten zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen erhöhen erwartungsgemäß die Phasenumwandlungstemperaturen, und dies betrifft sowohl die Schmelz- als auch die Klärtemperaturen.

Um diesen Effekt in *bent-core* Mesogenen quantitativ beurteilen zu können, wurden mehrere Serien isomerer Verbindungen synthetisiert, die sich von den folgenden Strukturen ableiten:



In den Verbindungen A-1 bis A-16 befindet sich die Amidgruppe neben dem zentralen Ring in Position C. Fixiert man die Richtung der Amidgruppe (C = CONH bzw. C = NHCO) und

verwendet für die verbleibenden Verknüpfungsgruppen A, B und D ausschließlich Carboxylgruppen, so resultieren jeweils acht isomere Fünfringverbindungen, wenn die Länge der terminalen Alkyloxyketten konstant gehalten wird. Es wurden alle möglichen Isomere hergestellt, als terminaler Rest wurden Dodecyloxyketten gewählt. Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit von der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen eine große Vielfalt an Mesophasen resultiert. Diese reicht von polaren SmC-Phasen, modulierten sowie hochgeordneten Phasen bis hin zu smektischen A- und C-Phasen. Das Auftreten der letztgenannten, von kalamitischen Mesogenen her bekannten „konventionellen“ Schichtstrukturen ist überraschend, da der Biegungswinkel der Moleküle bei ca. 120° liegt und polare bzw. kolumnare Phasen zu erwarten waren. Der Einfluss der Richtung der Ester-Verknüpfungsgruppen kommt ebenfalls in den großen Unterschieden der Klärtemperaturen zum Ausdruck. Innerhalb einer isomeren Serie reichen diese von 169 bis 220 °C (**A-1** – **A-8**) bzw. von 149 bis 196 °C (**A-9** – **A-16**). Das Phasenverhalten konnte mit dem entsprechender Verbindungen verglichen werden, in denen alle Verknüpfungsgruppen A, B, C, D Carboxylgruppen sind. Damit war der Einfluss einer Amidgruppe in *bent-core* Mesogenen quantitativ zuordenbar. Die Mesophasenstabilisierung durch die Einführung der Amidgruppe liegt zwischen 26 – 57 K.

Um auch den Einfluss der Länge der terminalen Ketten untersuchen zu können, wurde die homologe Reihe der 3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate **A-10.1_{n/n}** (A: COO, B: COO, C: NHCO, D: OOC) untersucht. Es konnten kolumnare Phasen für die kürzerkettigen Homologen (n: 4-8) und polare smektische C-Phasen für die längerkettigen Homologen (n: 9-16) nachgewiesen werden. Die SmCP-Phase erscheint im polarisierten Licht optisch isotrop. Erst bei Auslenkung des Analysators/Polarisators aus der 90° Stellung sind kleine chirale Domänen sichtbar. Erstmals wurde gefunden, dass in einer homologen Reihe die Größe dieser chiralen Domänen mit anwachsender Länge der terminalen Alkyloxyketten zunimmt.

Weiterhin wurden laterale Substituenten in ausgewählte Positionen einzelner Phenylringe eingeführt, um die Umwandlungstemperaturen zu erniedrigen und gegebenenfalls das Phasenverhalten zu verändern. Der Einfluss eines Halogenatoms (F, Cl, Br) in Position X oder Y ist deutlich geringer als erwartet: Die Klärtemperaturen werden lediglich um bis zu 10 K erniedrigt. Werden beide Positionen entsprechend substituiert, so ist der Effekt deutlicher und beträgt bis zu 40 K. Der Einfluss lateraler Substituenten sei nachfolgend an einigen Beispielen konkretisiert:

- Die Einführung von Halogenatomen in die Positionen X und Y des 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyl-oxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoats **A-2.1_{12/12}** (A: COO, B: COO, C: CONH, D: OOC) resultiert in einem veränderten Mesophasenverhalten. Während die lateral unsubstituierte Verbindung **A-2.1_{12/12}** eine kristallin-ähnliche Tieftemperaturphase B₃ ausbildet, wird für die halogen-substituierten Verbindungen **A-2.2_{12/12}** bis **A-2.1_{12/12}** die Ausbildung von B₇-Phasen mit helikaler Überstruktur beobachtet.
- Die Einführung von Halogenatomen in die lateralen Positionen X/Y der 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoate **A-10.1_{n/n}** (A: COO, B: COO, C: NHCO, D: OOC) hat einen erheblichen Einfluss auf die Mesophasenbereiche. Die

chlor- und brom-substituierten Verbindungen weisen Schmelztemperaturen weit unter 100 °C auf, so dass breite, für physikalische Messungen günstige Messbereiche einer SmCP-Phase existieren. Diese erscheint als optisch isotrope Textur, was die Untersuchungen am Polarisationsmikroskop erheblich erschwerte, und wird erst bei Auslenkung des Analysators/Polarisators aus der gekreuzten Stellung in Form sehr kleiner chiraler Domänen erkennbar.

- Die 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoate **A-12** (A: OOC, B: COO, C: NHCO, D: COO) und die 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoate **A-14** (A: OOC, B: COO, C: NHCO, D: OOC) bilden unabhängig von dem Vorhandensein einer 6-Methylgruppe am zentralen Ring bzw. lateraler Halogensubstituenten an den äußeren aromatischen Ringen kolumnare Phasen aus.
- Vergleichbare Strukturvariationen wurden auch an den Verbindungen **A-17** bis **A-29** durchgeführt, in denen sich eine Amidgruppe zwischen dem äußeren und dem mittleren Phenylring in Position D befindet. Für die 3-[4-(4-n-Alkyloxy-phenylaminocarbonyl)-benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate **A-17** (A: COO, B: COO, C: OOC, D: CONH) kann z.B. die Ausbildung von undulierten SmCP-Phasen beobachtet werden. Die Verlängerung der terminalen Ketten hat eine Verringerung der Schmelztemperaturen und demzufolge vergrößerte Mesophasenbereiche zur Folge. Die Einführung von lateralen Halogensubstituenten bewirkt erwartungsgemäß eine Mesophasendestabilisierung in der Reihenfolge der Substitution F-Cl-Br.

Der Einbau von zwei Amidgruppen in *bent-core* Fünfkern-Verbindungen resultierte durchweg in Substanzen mit sehr hohen Schmelztemperaturen (**A-23** – **A-31**). Kombiniert wurden die beiden Amidgruppen in den Positionen B-C, A-D und C-D. Die Verbindung **A-27.1_{12/12}** (mit A: NHCO, B: OOC, C: COO, D: CONH) hat z.B. folgende Phasenumwandlungstemperaturen: Cr 256 [30.8] (M_x 249) I. Aufgrund der hohen Temperaturen sind die Verbindungen den notwendigen physikalischen Messungen nicht mehr zugänglich. Die systematische Abarbeitung aller Möglichkeiten erschien uns deshalb wenig sinnvoll.

Die Verschiebung einer terminalen Alkyloxy-Kette oder beider terminalen Reste von der para- in die meta-Position in gebogenen Mesogenen mit fünf aber auch sieben aromatischen Ringen im Molekül war von grundsätzlichem Interesse, führte jedoch bei den Verbindungen **A-18**, **A-20**, **A-28** und **A-29** durchweg zum Verlust der kristallin-flüssigen Eigenschaften.

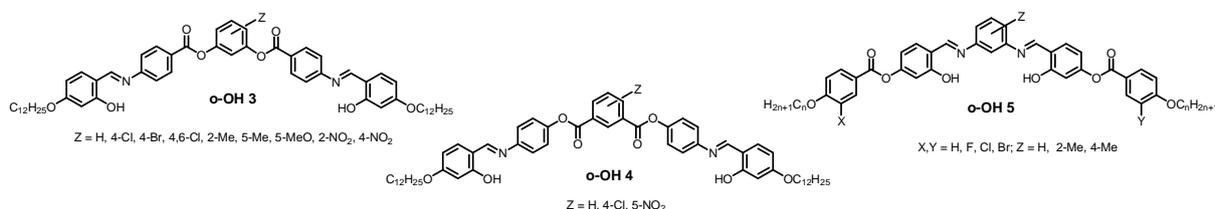
In dem zweiten Teil der Arbeit wurden *bent-core* Mesogene mit Salicylidenamino-Fragmenten untersucht. Diese enthalten in ortho-Position zur Azomethin-Verknüpfungsgruppe eine Hydroxygruppe, die mittels intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung zur konformativen Stabilisierung des Moleküls beiträgt. Um den Effekt auf das Mesophasenverhalten beurteilen zu können, wurde dieses mit dem analogen Benzylidenamino-Verbindungen, d.h. ohne Hydroxygruppe, verglichen. Zu Beginn dieser Arbeit waren in der Literatur nur einige wenige derartige Verbindungen beschrieben [135, 137-139]. In der Zwischenzeit ergaben sich vor allem in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von C. V. Yelamaggad viele neue Verbindungen [171].

Die Verbindungen **o-OH 1** und **o-OH 2** mit nur *einem* Salicylidenamino-Fragment in verschiedenen Positionen des Moleküls bilden antiferroelektrische SmCP-Phasen aus. Durch die Einführung der ortho-Hydroxygruppe wird im Vergleich zu den Benzylidenamino-Derivaten eine erhebliche Mesophasenstabilisierung von ca. 30 K erreicht, im Falle einiger Verbindungen **o-OH 2** resultieren erst dadurch enantiotrope Mesophasen. Die Einführung von Halogenatomen in den Positionen X bzw. Y resultiert in herabgesetzten Schmelz- und Klärtemperaturen in der Reihenfolge der Substitution F-Cl-Br. Weiterhin wurde der Einfluss lateraler Methylgruppen in Position Z auf das Mesophasenverhalten untersucht.



Bemerkenswert ist, dass mit der Existenz einer Hydroxygruppe die elektrooptischen Eigenschaften in ansonsten vergleichbaren Verbindungen markant verändert werden können. Während für die Benzylidenamino-Derivate **H 1.1** und **H 2.1** zwei verschiedene Schaltmechanismen bei Anlegen eines Feldes in Abhängigkeit von der Frequenz gefunden wurden, nämlich die Bewegung der Moleküle auf einem Kegel bzw. um die Moleküllängsachse, geht der letztgenannte Prozess bei den Salicylidenamino-Verbindungen verloren. Offenbar wird die Rotation um die Moleküllängsachse durch die laterale Hydroxygruppe behindert.

Bei den Verbindungen mit zwei Salicylidenamino-Fragmenten wurden Derivate des Resorcins, der Isophthalsäure und des meta-Phenylendiamins synthetisiert.



Grundsätzlich ist der durch die Hydroxygruppen bewirkte Einfluss deutlich verstärkt. So bildet die vom Resorcin abgeleitete Verbindung **o-OH 3.1** eine antiferroelektrische SmCP-Phase aus, ebenso wie deren analoge Verbindung **H 3.1** ohne Hydroxygruppe. Aufgrund der zusätzlichen Wechselwirkung wird jedoch bei der Verbindung **o-OH 3.1** eine Mesophasenstabilisierung von 69 K beobachtet. Innerhalb der Derivate des Resorcins wurde der Einfluss verschiedener Substituenten in verschiedenen Positionen des zentralen Ringes untersucht. Einige Ergebnisse seien nachfolgend genannt:

- Während die 4-chlor- und die 4-brom-substituierten Verbindungen **H 3.2** und **H 3.3** (d.h. ohne Hydroxygruppe) nematische Phasen ausbilden, resultiert aus der Einführung von Hydroxygruppen in ortho-Position zu den Azomethingruppen die Ausbildung polarer undulierter smektischer Phasen sowie eine Mesophasenstabilisierung von 55 bzw. 51 K in den Verbindungen **o-OH 3.2** und **o-OH 3.3**.
- Während die 2-methyl-substituierte Verbindung **H 3.5** (ohne Hydroxygruppen) lediglich im monotropen Bereich eine kristallin-ähnliche B₃-Phase ausbildet, zeigt die analoge

Salicylidenamino-Verbindung **o-OH 3.5** eine polare smektische Phase mit einer um 53 K höheren Klärtemperatur.

- Für die 5-methoxy-substituierte Verbindung **o-OH 3.6** kann die Ausbildung einer SmCP-Phase beobachtet werden, währenddessen deren analoge Verbindung **H 3.6** (ohne Hydroxygruppe) nicht flüssigkristallin ist.
- Polare smektische Phasen werden auch von der 5-methyl- und 4-nitro-substituierten Verbindungen **o-OH 3.7** und **o-OH 3.9** ausgebildet.

Für die von der Isophthalsäure abgeleitete Verbindung **o-OH 4.1** kann die Ausbildung einer SmCP_A-Phase beobachtet werden. Die analoge Verbindung **H 4.1** ohne Hydroxygruppen hingegen ist nicht flüssigkristallin.

Die aus meta-Phenylendiamin hergestellte Verbindung **o-OH 5.1** bildet eine kolumnare Mesophase aus, mit einem um 58 K höheren Klärpunkt als die analoge Verbindung **H 5.1** (ohne Hydroxygruppen). In der Verbindungsklasse **o-OH 5** führten Substituenteneffekte zu besonders interessanten Ergebnissen

- Durch die Einführung einer Methylgruppe in 2-Position des zentralen Ringes konnte die Schmelztemperatur erniedrigt sowie die Klärtemperatur erhöht werden, so dass in einem Mesophasenbereich von 70 K eine enantiotrope Phase mit einer um 21 K erhöhten Mesophasenstabilität resultiert. Die Verbindung zeigt bei elektrooptischen Untersuchungen ein polares Schaltverhalten, welches bisher unbekannt war. Unter einer angelegten Dreiecksspannung werden 6 Repolarisationspeaks pro Halbperiode ausgebildet, die auf ein kompliziertes Schaltverhalten hindeuten (siehe Abb. 125).

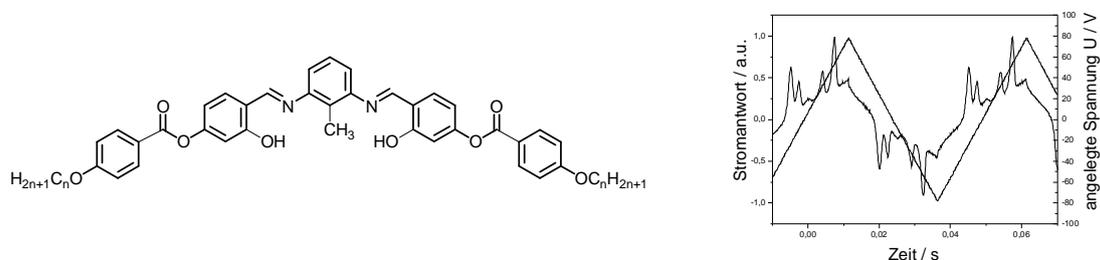
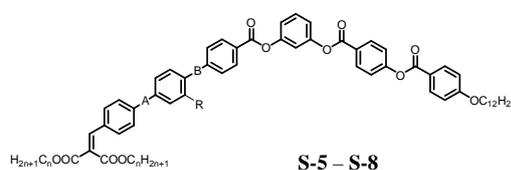
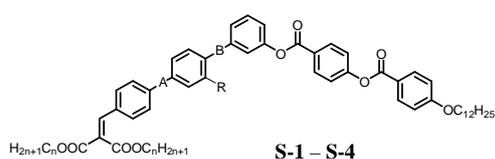


Abbildung 125: Stromantwortkurve der Verbindungen **o-OH 5.2** mit 6 Peaks pro Halbperiode der Dreiecksspannung.

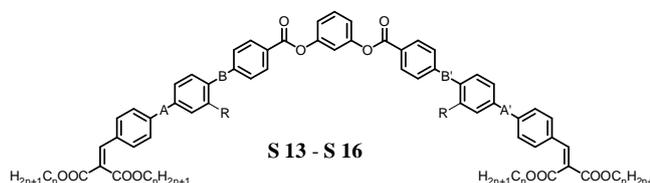
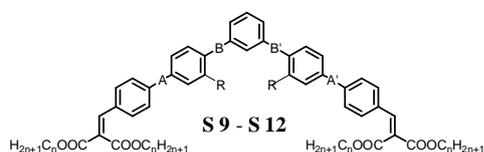
- Bei der Einführung zusätzlicher Fluoratome in die Positionen X/Y der äußeren aromatischen Ringe geht das interessante Schaltverhalten verloren. Bemerkenswerterweise wird die Mesophasenstabilität um weitere 13 K erhöht. Dies bedeutet, dass im Vergleich zu der lateral unsubstituierten Verbindung **o-OH 5.3** durch die Einführung eines 2-Methylsubstituenten am zentralen Ring und den beiden Fluorsubstituenten eine Mesophasenstabilisierung von insgesamt 34 K zu beobachten ist! Eine derartige Erhöhung der Klärtemperatur unter Beibehaltung der gleichen Mesophase durch laterale Substitution wurde bisher noch nicht beschrieben.
- Die Verbindungen **o-OH 5.5** bis **o-OH 5.7** mit Halogenatomen in den Positionen X/Y bilden undulierte polare smektische Phasen aus. Ihre vergleichbaren Analoga ohne Hydroxygruppen **H 5.5** bis **H 5.7** hingegen zeigen SmCP Phasen. Es werden Mesophasenstabilisierungen von 62 bis 69 K durch die Einführung der Hydroxygruppen verzeichnet.

Bent-core Mesogene reagieren empfindlich auf kleine Verzweigungen in den terminalen Ketten. Einige der in der Literatur beschriebenen chiralen *bent-core* Verbindungen sind nicht kristallin-flüssig. Im Rahmen der Arbeit wurden polycatenare *bent-core* Mesogene synthetisiert, die an einem oder an beiden terminalen Enden die für Schwalbenschwanz-Verbindungen charakteristische [2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]-Gruppe tragen. Auch in diesen Verbindungen wurde der Einfluss von Amidgruppen und von Salicylidenamino-Fragmenten auf das Mesophasenverhalten analysiert.

- Recht unerwartet kann bei den Verbindungen **S-1** (A: COO bzw. OOC, B: CH=N) und **S-2** (A: COO bzw. OOC, B: COO) die Ausbildung kolumnarer Phasen beobachtet werden. Für die analogen Verbindungen **S-3** (A: COO bzw. OOC, B: CONH) mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe in Position B konnten aufgrund der höheren Schmelztemperaturen keine flüssigkristallinen Phasen gefunden werden.

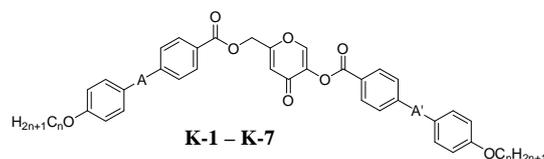


- Eine Verlängerung der Moleküle um eine Benzoyloxy-Einheit führt zu einem veränderten Phasentyp. Bei den Verbindungen **S-5** bis **S-7** treten nun polare smektische Phasen auf. Lediglich für die Verbindungen **S-5b** (A: OOC, B: CH=N, R: H) und **S-6a** (A: OOC, B: CH=N, R: OH) werden noch kolumnare Phasen beobachtet.
- Die Einführung der voluminösen terminalen Verzweigung an beiden Enden des Fünfkern-Moleküls (**S-9** – **S-12**) führt bei den Verbindungen mit **S-9** (A: CH=N) und **S-10** (A: COO) zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften. Lediglich die amidverbrückten Verbindungen **S-11** (A: CONH) bilden Mesophasen aus.
- *Bent-core* Mesogene mit sieben Phenylringen (**S 13** – **S 16**) hingegen sind auch flüssigkristallin mit *zwei* terminalen [2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]-Gruppen. Vorrangig werden kolumnare Mesophasen ausgebildet.



Die Einführung von Amidgruppen bzw. Salicylidenamino-Fragmenten in polycatenare gebogene Mesogene wirkte sich günstig auf das Phasenverhalten der untersuchten Verbindungen aus, da der stabilisierende Effekt eine Erhöhung der Klärtemperaturen zur Folge hat. Aufgrund der nicht ebenmäßig angestiegenen Schmelztemperaturen resultieren breitere Mesophasenbereiche, wodurch die Verbindungen physikalischen Untersuchungen besser zugänglich sind.

Die Umsetzung von Kojisäure (5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-4-pyron) mit verschiedenen Zweikern-Säuren liefert die Kojisäure-Derivate **K-1** bis **K-7**, in denen der zentrale Phenylring herkömmlicher *bent-core* Mesogene durch das genannte heterocyclische Ringsystem ersetzt ist.



- Die Verbindung **K-1_{8/8}** mit A: COO, A': OOC und n: 8 bildet eine kolumnare Mesophase aus. Mit der Verlängerung der terminalen Ketten kann ein Übergang von der kolumnaren zu einer polaren smektischen Mesophase beobachtet werden. Während für die Verbindung **K-1_{12/12}** die interessante Dimorphie SmCP-Col_{ob} zu verzeichnen ist, bildet die längerkettige Verbindung **K-1_{16/16}** lediglich eine SmCP-Phase aus.
- Die Verbindungen **K-2** (A: OOC, A': COO) mit inversen Estergruppen besitzen um 49 bis 56 K höhere Klärtemperaturen und bilden durchweg kolumnare Mesophasen aus.
- Ein vergleichbares Phasenverhalten kann auch für die azomethin-verknüpften Derivate **K-3** (A: CH=N, A': N=CH) und **K-4** (A: N=CH, A': CH=N) beobachtet werden. Während bei ersteren mit zunehmender Kettenlänge ein Übergang von einer kolumnaren zu SmCP-Phasen beobachtet werden kann, bewirkt die Umkehr der Azomethin-Verknüpfungsgruppen in den Verbindungen **K-4** wiederum ausschließlich kolumnare Mesophasen mit einer erhöhten Mesophasenstabilität.
- Der Austausch der in den Positionen A und A' befindlichen Estergruppen der Verbindungen **K-1** und **K-2** gegen Amidgruppen führt in den Verbindungen **K-5** (A: CONH, A': NHCO) und **K-6** (A: NHCO, A': CONH) zu stark erhöhten Schmelztemperaturen und einem Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.
- Durch die Einführung von Hydroxygruppen in ortho-Position zu den Azomethin-Verknüpfungsgruppen der Verbindung **K-3_{12/12}** kann eine Mesophasenstabilisierung von 71 K in der Verbindung **K-7** beobachtet werden.

Alle synthetisierten Verbindungen und deren Phasenverhalten wurden durch physikalische Messungen ausführlich charakterisiert. Hauptsächlich genutzt wurden die DSC und Polarisationsmikroskopie, sowie Röntgenstruktur- und elektrooptische Untersuchungen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch den Einbau von Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind, das Mesophasenverhalten und die physikalische Eigenschaften von *bent-core* Mesogenen deutlich verändert werden können. Durch die zusätzlichen intra- bzw. intermolekularen Wechselwirkungen werden häufig die Umwandlungstemperaturen erhöht, aber auch die Art und Struktur der Phasen wird verändert oder modifiziert. Das Auffinden von neuartigen elektrooptischen Eigenschaften in einigen der Verbindungen ist ein Beweis dafür, welches Potential sich in solchen Strukturvariationen verbirgt.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Angaben

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren getrocknet und gereinigt [196]. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgte mittels Kieselgel 60 (Korngrösse 0.040-0.063 nm bzw. 0.063-0.200 nm, Fa. Merck). Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgel-beschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₄₅, Fa. Merck) eingesetzt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 354 nm) oder Einwirken von Ioddämpfen. Die angegebenen chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die erhaltenen Produkte nach beendeter Reinigung durch Destillation, Chromatographie oder Umkristallisation und sind nicht optimiert. Die Ausbeuten vieler Substanzen wurden insbesondere durch die wiederholte Umkristallisation bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen stark verringert.

Die Identität und Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde durch ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Spektrometer Varian Gemini 200, Varian VXR 400 und Varian Unity 500) und Elementaranalyse (CHNS-932, Leco Co.) belegt. Die Signalmultiplizitäten im ¹H-NMR werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), bs (breites Singulett). Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem Pyris 1 der Firma Perkin-Elmer mit einer Heiz- und Kühlrate von 5 Kmin^{-1} durchgeführt. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Phasenumwandlungstemperaturen der flüssigkristallinen Substanzen der 1. DSC-Heizkurve entnommen und sind in Grad Celsius angegeben, wobei Details den Tabellen im theoretischen Teil zu entnehmen sind. Die Ermittlung der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen erfolgten an einem Nikon Labophot-2A-Polarisationsmikroskop, ausgestattet mit einem Heiztisch Linkam TP 92. Die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen des flüssigkristallinen Verhaltens wurden mit einer Nikon Coolpix 5400-Digitalkamera dokumentiert.

Verbindungen, deren Synthesen nicht näher beschrieben sind, wurden kommerziell erworben oder standen im Rahmen anderer Projekte in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

Für die Endprodukte werden die Umwandlungstemperaturen in °C, deren Enthalpien in [kJ/mol] sowie das für die Reinigung der Substanz zugehörige Lösungsmittel beim Umkristallisieren (Umk.) angegeben.

8.1.1 Chemikalien

Folgende Substanzen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

4-Amino-benzoesäure	Benzylchlorid
3-Amino-6-methyl-phenol	4-Benzyloxy-phenol
3-Amino-phenol	Brom
3-Benzyloxy-anilin	3-Brom-4-hydroxy-benzoesäure
4-Benzyloxy-anilin-Hydrochlorid	3-Chlor-4-hydroxy-benzoesäure
Benzylbromid	2-Chlor-4-nitro-phenol

Dicyclohexylcarbodiimid	Methyl-4-hydroxy-benzoat
2,6-Di-hydroxy-benzamid	2-Methyl-3-nitro-phenol
3,5-Di-hydroxy-benzamid	2-Methyl-4-nitro-phenol
4-Dimethyl-amino-pyridin	Natriumchlorit
n-Dodecylbromid	Natriumhydrid
Ethyl-3-hydroxy-benzoat	Natriumhydrogenphosphat
2-Fluor-4-nitro-phenol	3-Nitro-benzoesäure
3-Fluor-4-hydroxy-benzoesäure	3-Nitro-phenol
3-Formyl-benzoesäure	Oxalylchlorid
3-Hydroxy-benzaldehyd	Palladium/Kohlenstoff (5% ig)
4-Hydroxy-benzaldehyd	1,3-Phenylendiamin
Isophthalsäure	Resorcin
Kaliumhydroxid	Resorcin-monobenzoat
Kaliumiodid	Terephthalaldehydsäure
Kaliumcarbonat	Thionylchlorid
2-Mercapto-benzoxazol	Triethylamin
2-Methoxy-4-nitro-phenol	Wasserstoffperoxid (30% ig)

Folgende Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte bereits dargestellt, waren im Arbeitskreis vorhanden oder die Darstellung ist an anderer Stelle beschrieben:

4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1_n** (n = 4-11)
 4-(4-n-Alkyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (n=8,12,16)
 4-(4-n-Alkyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8_n** (n = 8,16)
 4-(4-n-Alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **86** (n=8,16)
 4-{4-[2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäuren **82_n**
 4-{4-[2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäuren **83_n**
 4-[2,2-Bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80_n**
 3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1₁₂**
 4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1₁₂**
 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1₁₂**
 4-n-Dodecyloxy-3-fluor-anilin **46.2₁₂**
 4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoesäure **1.2₁₂**
 4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoesäure **3.2₁₂**
 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]benzoat **81₁₄**
 4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-alkyloxycarbonyl)ethenyl]benzoat **79_n**
 4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat
 4-n-Hexadecyloxy-anilin **46.1₁₆**
 4-n-Hexadecyloxy-benzoesäure **1.1₁₆**
 4-n-Hexadecyloxy-phenol **6₁₆**
 4-n-Octyloxy-benzoesäure **1.1₈**
 4-n-Octyloxy-phenol **6₈**
 4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carbonyloxybenzoesäure) **63**

8.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

8.1.2.1 AAV 1: Williamson-Ethersynthese

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden das Phenol (1 Äqu.), das Bromid (1.1 Äqu.), Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid (2 Äqu.) und Kaliumiodid (1 Spatelspitze) in Aceton, Ethanol oder DMF (20 ml pro 1 mmol) unter Rühren am Rückfluss bzw. bei 80-90 °C gehalten. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch mit Eiswasser auf das fünffache Volumen verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt chromatographisch, destillativ oder durch Umkristallisieren gereinigt.

8.1.2.2 AAV 2 : Veresterung nach der Carbodiimidmethode

Die Benzoesäure (1 Äqu.), das Phenol (1 Äqu.) sowie eine Spatelspitze DMAP werden in absolutem CH₂Cl₂ (20 ml pro 1 mmol) gelöst, mit DCC (1.1 Äqu.) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt und der entstandene Dicyclohexylharnstoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert oder/und chromatographisch gereinigt.

8.1.2.3 AAV 3: Veresterung mittels Benzoessäurechloriden

a) Bildung der Benzoessäurechloride

1 Äqu. der entsprechenden Benzoesäure werden in trockenem CH₂Cl₂ (20 ml pro 1 mmol) suspendiert und eine katalytische Menge Pyridin sowie Oxalylchlorid (4 Äqu., 2M Lösung in CH₂Cl₂) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird fünf Minuten bei RT und weitere 1-2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand noch 2x in CH₂Cl₂ aufgenommen und das Lösungsmittel erneut entfernt.

b) Umsetzung der Benzoessäurechloride mit Phenolen

Das Säurechlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluss in trockenem Toluol (50 ml pro 1 mmol) suspendiert bzw. gelöst. Unter Rühren werden 1 Äqu. des zu acylierenden Phenol-Derivats sowie eine katalytische Menge DMAP zugegeben. Dann werden langsam 1.1 Äqu. Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Temperatur für 6 h auf 65 °C gebracht und danach wird für 10 h bei RT nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das entstandene Hydrochlorid des TEA abgesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

8.1.2.4 AAV 4: Oxidation der Aldehyde mit H₂O₂

Der zu oxidierende Aldehyd (1 Äqu.) wird in Essigsäure (100 %ig, 50 ml pro 10 mmol Aldehyd) gelöst (ggf. erwärmen) und unter Rühren wird eine Lösung von H₂O₂ (30%ig, 5 Äqu.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun bei 75 °C gerührt bis der Aldehyd vollständig zur Carbonsäure umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Carbonsäure abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Essigsäure gereinigt.

8.1.2.5 AAV 5: Oxidation der Aldehyde mit NaClO₂

Der zu oxidierende Aldehyd (1 Äqu.) und Resorcin (1.3 Äqu.) werden in THF (10 ml pro 10 mmol Aldehyd) gelöst, und unter Rühren wird eine Lösung von NaClO₂ (3 Äqu.) und NaHPO₄ x 2 H₂O (1.5 Äqu.) in H₂O (1 ml pro 1 mmol NaClO₂) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nun bei Raumtemperatur gerührt bis der Aldehyd vollständig zur Carbonsäure umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in H₂O aufgenommen. Nach Ansäuern mit verdünnter HCl auf pH = 2 wird das Rohprodukt abfiltriert, mit H₂O und n-Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Essigsäure umkristallisiert.

8.1.2.6 AAV 6: Basische Hydrolyse von Benzoessäureestern

In eine Mischung von 3 Äqu. KOH in Ethanol / H₂O (1:1) wird der zu hydrolysierende Benzoessäureester (1 Äqu.) gegeben und unter Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz zu beobachten ist. Das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch wird in die fünffache Menge Eis gegossen, mit verdünnter HCl (5 %ig) auf pH = 2 angesäuert und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus dem angegebenen Lösungsmittel gereinigt.

8.1.2.7 AAV 7: Abspaltung der Benzylschutzgruppe mittels Ammoniumformiat

1 Äqu. benzylgeschütztes Produkt wird in Aceton (20 ml pro 1 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Es werden 5 Äqu. Ammoniumformiat und eine katalytische Menge Hydrierkatalysator (Pd/C, 10% Pd, 10 mg pro 1 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1-2 Stunden zum Sieden gebracht und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird der Hydrierkatalysator warm abfiltriert.

Im Falle eines Phenols wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisieren gereinigt.

Im Falle einer Säure wird das Lösungsmittel auf die Hälfte reduziert, die Reaktionsmischung auf Wasser / HCl gegossen und die ausgefallene Säure abgesaugt und umkristallisiert.

8.1.2.8 AAV 8: Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

Der zu spaltende Benzylether wird in Ethylacetat (10 ml pro 1 mmol) gelöst. In einer Stickstoffatmosphäre wird der Hydrierkatalysator (Pd/C, 10% Pd, 10 mg pro 1 g) zugegeben und dann das Hydriergefäß mit Wasserstoff gespült. Die Reaktionsmischung wird nun bis zur vollständigen Umsetzung in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird der Hydrierkatalysator abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus dem angegebenen Lösungsmittel gereinigt.

8.1.2.9 AAV 9: Reduktion der Nitrobenzole

In einem Hydriergefäß wird das entsprechende Nitrobenzol in Ethylacetat (10 ml pro 1 mmol) gelöst, unter Argon wird eine katalytische Menge Pd/C zugegeben. Das Gefäß wird 2 min mit Wasserstoff gespült und anschließend 2-5 h bei RT in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert bzw. in einigen Fällen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

8.1.2.10 AAV 10: Acylierung der Anilin-Derivate*a) Bildung der Benzoessäurechloride*

1 Äqu. der entsprechenden Benzoessäure werden in trockenem CH_2Cl_2 (20 ml pro 1 mmol) suspendiert und eine katalytische Menge Pyridin sowie Oxalylchlorid (4 Äqu., 2M Lösung in CH_2Cl_2) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min bei RT und weitere 1-2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand 2x in CH_2Cl_2 aufgenommen und das Lösungsmittel erneut entfernt.

b) Umsetzung des Benzoessäurechlorids mit dem zu acylierenden Anilinderivat

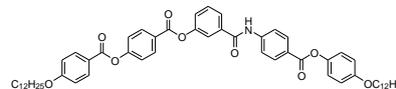
Das Säurechlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluss in trockenem Toluol (50 ml pro 1 mmol) suspendiert und mittels Eisbad auf 5 °C gekühlt. Unter Rühren wird 1 Äqu. des zu acylierenden Anilin-Derivats sowie eine katalytische Menge DMAP zugegeben und danach langsam 1.1 Äqu. Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für weitere 30 min bei 5 °C gehalten und dann 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Temperatur für 6 h auf 65 °C gebracht und nach dem Abkühlen auf RT wird für 10 h bei RT nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das entstandene Hydrochlorid des TEA abgesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

8.1.2.11 AAV 11: Bildung von Azomethinen (SCHIFFSchen Basen)

1 Äqu. des Aldehyds und 1 Äqu. des entsprechenden Anilins werden zusammen mit einer katalytischen Menge Eisessig in Ethanol (30 ml pro 1 mmol) zum Sieden gebracht und anschließend 24 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel gereinigt.

8.2 Synthese der isomeren Amidverbindungen A-1 bis A-8

8.2.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-1.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **18**₁₂ (0.9 mmol / 0.49 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-amino-benzoat **10**₁₂ (0.9 mmol / 0.36 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.55 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 161 [54.0] USmCP 175 [23.7] I
C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

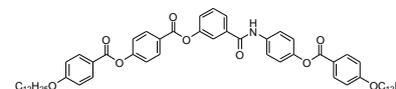
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.77, H 7.82, N 1.36

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.1 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.90 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 4H, Ar-H), 8.03 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.20, 22.78, 26.08, 26.15, 29.20, 29.40, 29.43, 29.45, 29.50, 29.64, 29.67, 29.69, 29.72, 29.74, 32.00, 68.48, 68.54, 114.43, 115.10, 119.24, 119.33, 120.60, 120.83, 122.16, 122.30, 125.52, 126.26, 130.03, 131.37, 131.77, 132.34, 136.10, 142.43, 144.22, 151.11, 155.73, 156.80, 163.79, 164.16, 164.20, 164.56, 164.87.

8.2.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **18**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **5**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.61 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 173 [53.5] (B₃ 169 [21.3]) I
C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

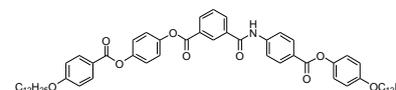
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.87, H 7.80, N 1.36

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.3 Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 7.20 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (m, 2H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, CONH), 8.12 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.12, 22.71, 26.02, 29.14, 29.37, 29.39, 29.58, 29.62, 29.66, 29.68, 31.94, 68.38, 68.45, 114.32, 114.45, 120.60, 120.94, 121.30, 121.48, 122.15, 122.26, 124.61, 125.21, 126.39, 129.93, 131.82, 132.24, 132.39, 135.35, 136.55, 147.59, 151.13, 155.60, 163.55, 163.84, 164.22, 164.28, 164.54, 164.99.

8.2.3 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]benzoat A-3.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenoxy-carbonyl]benzoesäure **22**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-amino-benzoat **10**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.62 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 192 [77.6] SmC_a 193 [4.0] SmC_s 196 [15.4] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

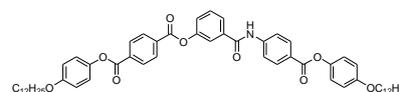
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.93, H 7.75, N 1.46

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.69 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.82 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (m, 1H, Ar-H), 8.41 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.65 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.03, 22.67, 26.02, 26.09, 29.16, 29.34, 29.36, 29.41, 29.56, 29.59, 29.61, 29.64, 29.66, 29.72, 31.93, 68.50, 68.66, 114.51, 115.30, 119.57, 122.37, 122.40, 122.86, 125.88, 128.15, 129.57, 131.55, 132.34, 133.63, 135.29, 142.37, 144.50, 148.11, 157.05, 163.81, 164.14.

8.2.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-4.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure **20**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-amino-benzoat **10**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.35 g (38 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 192 [75.7] (SmC 191 [1.7]) SmA 202 [18.5] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

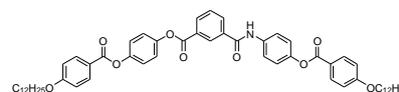
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.86, H 7.83, N 1.37

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.46 (m, 36H, CH₂), 1.78 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.91 (m, 4H, Ar-H), 7.11 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CONH), 8.19 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.05, 22.71, 26.14, 29.37, 29.40, 29.42, 29.45, 29.63, 29.65, 29.68, 29.70, 31.97, 68.73, 115.33, 115.41, 119.48, 120.67, 122.17, 122.34, 124.77, 125.41, 125.80, 130.14, 130.28, 130.30, 131.47, 133.38, 134.61, 136.43, 142.47, 144.23, 144.53, 151.26, 157.02, 157.29, 164.06, 164.49, 164.81.

8.2.5 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-phenylaminocarbonyl]benzoat A-5.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenoxy-carbonyl]benzoesäure **22**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **5**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.72 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 202 [100.3] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

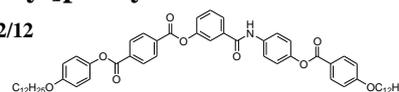
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.87, H 7.84, N 1.42

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.37 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.04, 22.70, 26.07, 29.22, 29.36, 29.40, 29.59, 29.62, 29.67, 29.69, 31.96, 68.52, 114.48, 114.51, 121.45, 121.61, 121.73, 122.37, 122.77, 128.14, 129.37, 130.32, 132.27, 132.30, 132.58, 133.23, 135.24, 135.68, 148.15, 148.94, 163.69, 163.75, 164.16, 164.34.

8.2.6 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-6.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure **20**₁₂ (1 mmol / 0.55 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **5**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.68 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 189 [75.4] M_x193 [19.9] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

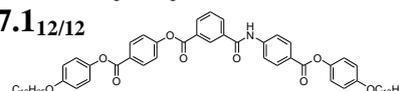
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.85, H 7.80, N 1.38

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.2 Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.2 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.2 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.94 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, CONH), 8.11 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.06, 22.71, 26.06, 29.13, 29.21, 29.37, 29.40, 29.45, 29.59, 29.62, 29.66, 29.67, 29.70, 31.96, 68.49, 68.72, 114.45, 115.38, 120.61, 121.37, 121.69, 122.18, 122.32, 124.69, 125.04, 130.00, 130.23, 132.26, 133.46, 134.52, 135.34, 136.82, 144.23, 147.86, 151.18, 157.25, 163.67, 164.07, 164.41, 164.47, 164.92.

8.2.7 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenylaminocarbonyl]benzoat A-7.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenoxy-carbonyl]benzoesäure **24**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.),

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-amino-benzoat **10**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.53 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 224 [133.3] (S_A 220 [13.0]) I

C₅₈H₇₁O₉N

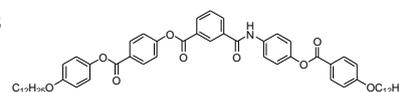
M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.81, H 7.81, N 1.42

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆, 50°C): δ 0.46 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.84-1.05 (m, 36H, CH₂), 1.36 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.55 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.51 (m, 4H, Ar-H), 6.69 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.45 (s, 1H, CONH), 7.61 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (m, 2H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, Ar-H).

8.2.8 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]benzoat A-8.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenoxy-carbonyl]benzoesäure **24**₁₂ (1 mmol / 0.55 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **5**₁₂ (1 mmol / 0.40 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.61 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 187 [58.8] M_x 197 [1.3] SmC 198 [2.6] SmA 202 [11.3] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

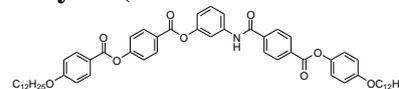
gefunden: C 74.94, H 7.78, N 1.43

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.88 (t, ³J = 6.3 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H),

7.70 (m, 5H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.39 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.66 (s, 1H, Ar-H).

8.3 Synthese der isomeren Amidverbindungen A-9 bis A-16

8.3.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-9.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8**₁₂ (1 mmol / 0.43 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (1 mmol / 0.52 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.63 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 169 [25.7] (USmCP 166 [10.8]) I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

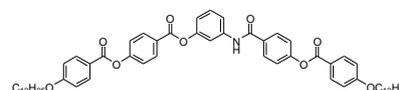
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.57, H 7.91, N 1.39

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.14 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 13.89, 22.54, 25.89, 25.96, 29.04, 29.21, 29.24, 29.29, 29.43, 29.46, 29.48, 29.51, 29.53, 31.81, 68.41, 68.56, 113.91, 114.46, 115.25, 117.52, 117.99, 121.10, 121.98, 122.12, 126.74, 127.17, 129.78, 130.47, 131.72, 132.32, 132.81, 138.74, 139.07, 144.18, 151.46, 155.54, 163.86, 164.17, 164.24, 164.45, 164.52.

8.3.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**₁₂ (1 mmol / 0.43 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenol (0.5 mmol / 0.051 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

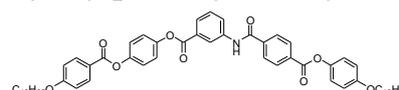
Ausbeute: 0.30 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 120 [13.3] SmC_AP_A 161 [20.9] I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.58, H 7.74, N 1.37

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 5H, Ar-H), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (s, 1H, CONH), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

8.3.3 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]benzoat A-11.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy-phenyl-3-amino-benzoat **30**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

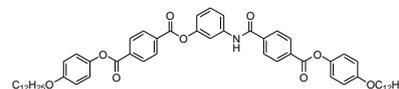
Ausbeute: 0.37 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 180 [75.4] (Col 178 [11.0]) I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.92, H 7.76, N 1.26

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 1.00 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.39-1.61 (m, 36H, CH₂), 1.92 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.09 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.19 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 7.05 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (m, 2H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, CONH), 8.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.71 (s, 1H, Ar-H).

8.3.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-12.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8**₁₂ (0.6 mmol / 0.26 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2.4 mmol / 1.2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenol (0.28 mmol / 0.03 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.6 mmol / 0.08 ml), Toluol
Ausbeute: 0.19 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 177 [48.1] Col_{ob}P 196 [18.7] I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

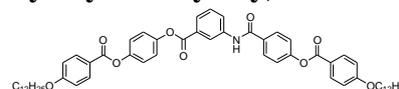
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.62, H 7.90, N 1.21

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.46 (m, 36H, CH₂), 1.78 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (m, 4H, Ar-H), 7.07 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 7.97 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.05, 22.67, 26.06, 29.31, 29.33, 29.40, 29.58, 29.60, 29.63, 29.66, 31.92, 68.59, 110.09, 113.89, 115.29, 117.93, 122.22, 127.26, 129.95, 130.27, 130.59, 132.88, 133.68, 134.31, 138.90, 144.15, 151.32, 157.20, 164.20, 164.61.

8.3.5 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzamido]benzoat A-13.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy-phenyl-3-amino-benzoat **30**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DMAP (Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.38 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 155 [58.5] (Col 149^{*}) I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

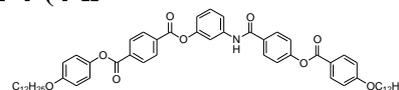
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.79, H 7.80, N 1.24

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.82 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (m, 2H, Ar-H), 8.04 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, DMSO-d₆): δ 13.90, 22.55, 25.90, 29.05, 29.21, 29.25, 29.44, 29.47, 29.51, 29.53, 31.81, 68.36, 68.41, 114.37, 114.46, 121.09, 121.52, 121.58, 122.17, 122.38, 122.57, 125.44, 126.08, 128.51, 129.39, 130.37, 131.88, 132.21, 138.46, 148.22, 148.67, 154.13, 163.63, 163.86, 164.38, 164.52, 164.67, 164.96.

8.3.6 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3**₁₂ (0.46 mmol / 0.20 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28**₁₂ (0.46 mmol / 0.24 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.46 mmol / 0.06 ml), Toluol

Ausbeute: 0.30 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 154 [19.7] Col_{ob}P 166 [13.7] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

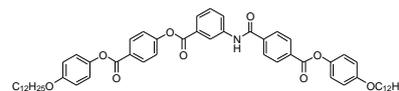
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.81, H 7.72, N 1.30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.45 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (m, 4H, Ar-H), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, Ar-H), 7.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.29 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.21, 22.77, 26.06, 26.13, 29.16, 29.42, 29.71, 31.99, 68.41, 68.49, 113.62, 114.30, 114.42, 115.13, 117.48, 120.84, 122.08, 122.20, 128.48, 129.72, 130.17, 131.96, 132.26, 133.55, 134.00, 139.13, 143.91, 151.00, 153.80, 156.96, 163.68, 164.08, 164.50, 164.85.

8.3.7 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzamido]benzoat A-15.1_{12/12}

**Ansatzgröße: nach AAV 10**

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl-phenyl-3-amino-benzoat **32**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.36 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 197 [65.5] (SmA 194 [6.4]) I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

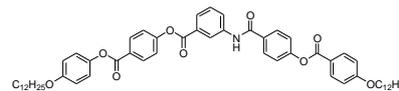
berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.83, H 7.92, N 1.06

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + DMSO-d₆): δ 0.52 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 0.91-1.10 (m, 36H, CH₂), 1.42 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.61 (t, ³J = 6.3 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.56 (m, 4H, Ar-H), 6.76 (m, 4H, Ar-H), 7.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (m, 5H, Ar-H, CONH), 8.27 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 13.90, 22.55, 25.89, 25.97, 29.03, 29.21, 29.24, 29.29, 29.43, 29.46, 29.49, 29.51, 29.54, 29.59, 31.81, 68.42, 68.56, 114.47, 115.22, 121.05, 121.63, 121.81, 122.22, 125.58, 126.17, 127.46, 128.48, 129.48, 130.05, 131.68, 131.81, 132.31, 138.51, 144.33, 154.20, 155.12, 157.00, 163.88, 164.04, 164.36, 164.62, 164.96.

8.3.8 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]benzoat A-16.1_{12/12}

**Ansatzgröße: nach AAV 10**

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl-phenyl-3-amino-benzoat **32**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.31 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 169 [45.7] (SmC 165 [0.8]) SmA 174 [10.5] I

C₅₈H₇₁O₉N

M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.94, H 7.79, N 1.22

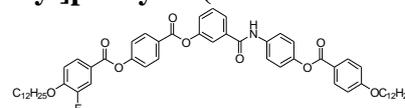
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.91 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (m, 1H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 13.90, 22.55, 25.89, 25.97, 29.03, 29.21, 29.24, 29.29, 29.43, 29.46, 29.49, 29.51, 29.54, 29.59, 31.81, 68.42, 68.56, 114.47, 115.22, 121.05, 121.63, 121.81, 122.22, 125.58, 126.17, 127.46, 128.48, 129.48, 130.05, 131.68, 131.81, 132.31, 138.51, 144.33, 154.20, 155.12, 157.00, 163.88, 164.04, 164.36, 164.62, 164.96.

8.4 Synthese der halogen-substituierten Monoamide A-2

8.4.1 In Position X halogen-substituierte Monoamide A-2.2 bis A-2.4

8.4.1.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2**₁₂ (0.77 mmol / 0.34 g), 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **35**₁₂ (0.77 mmol / 0.40 g), DCC (0.77 mmol / 0.16 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.42 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 180 [66.2] (B₇ 171 [21.0]) I

C₅₈H₇₀O₉NF

M = 944.1484 g/mol

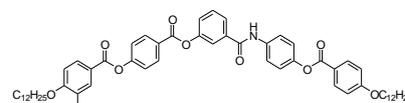
berechnet: C 73.78, H 7.47, N 1.48

gefunden: C 73.57, H 7.93, N 1.05

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.50 (m, 36H, CH₂), 1.84 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, CONH), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.27, 20.22, 22.84, 26.02, 26.14, 29.15, 29.26, 29.48, 29.67, 29.73, 29.77, 32.06, 68.44, 68.64, 110.00, 113.57, 114.33, 117.98, 120.61, 121.27, 121.47, 122.08, 122.34, 124.58, 126.62, 127.50, 129.99, 131.88, 132.24, 135.26, 136.56, 147.61, 151.11, 155.28, 163.51, 164.16, 164.47, 164.92.

8.4.1.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2**₁₂ (1 mmol / 0.46 g), 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **35**₁₂ (1 mmol / 0.52 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.69 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 168 [42.9] (B₇ 159 [7.5]) I

C₅₈H₇₀O₉NCl

M = 960.60 g/mol

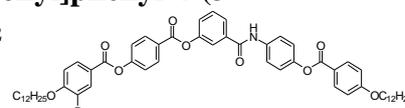
berechnet: C 72.52, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.28, H 7.34, N 1.35, Cl 4.01

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.37 (m, 36H, CH₂), 1.84 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.94 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.98 (s, 1H, CONH), 8.04 (m, 1H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (m, 1H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 14.21, 22.78, 25.98, 26.07, 28.99, 29.19, 29.37, 29.42, 29.61, 29.63, 29.71, 29.73, 31.99, 68.37, 69.54, 112.21, 114.26, 120.55, 121.22, 121.37, 121.51, 122.01, 122.24, 123.16, 124.58, 125.17, 126.53, 129.90, 130.53, 131.81, 132.18, 135.24, 136.46, 147.49, 151.00, 155.19, 159.06, 163.21, 163.44, 164.13, 164.41, 164.91.

8.4.1.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2**₁₂ (1 mmol / 0.51 g), 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **35**₁₂ (1 mmol / 0.52 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.78 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 158 [42.8] (B₇ 155*) I

$C_{58}H_{70}O_9NBr$

M = 1005.054 g/mol

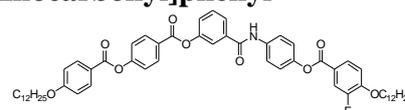
berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 69.15, H 7.25, N 1.35, Br 7.99

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.85 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.10 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.95 (m, 3H, Ar-H), 7.19 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.94 (s, 1H, CONH), 8.10 (m, 3H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H).

8.4.2 In Position Y halogen-substituierten Monoamide A-2.5 bis A-2.7

8.4.2.1 3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.5_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 3

3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.2**₁₂ (0.8 mmol / 0.26 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3 mmol / 1.5 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat **37**₁₂, (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.39 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 186 [65.5] (B₇ 177*) I

 $C_{58}H_{70}O_9NF$

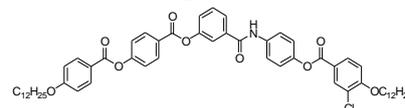
M = 944.1484 g/mol

berechnet: C 73.78, H 7.47, N 1.48

gefunden: C 73.31, H 7.92, N 0.95

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.49 (m, 36H, CH_2), 1.83 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.10 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.87 (m, 1H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, CONH), 7.94 (s, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H).

8.4.2.2 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.6_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 3

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3**₁₂ (0.8 mmol / 0.27 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3 mmol / 1.5 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat **37**₁₂

(0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.40 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 171 [46.2] (B₇ 165 [14.7]) I

 $C_{58}H_{70}O_9NCl$

M = 960.60 g/mol

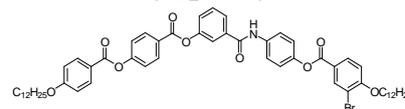
berechnet: C 72.52, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.21, H 7.54, N 1.22, Cl 3.93

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.84 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.10 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.96 (s, 1H, CONH), 8.04 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (s, 1H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 50°C): δ 14.20, 22.78, 25.99, 26.08, 29.02, 29.19, 29.38, 29.42, 29.61, 29.65, 29.67, 29.72, 29.74, 32.00, 68.46, 69.50, 112.18, 114.42, 120.55, 120.89, 121.25, 122.12, 123.06, 124.54, 126.33, 127.60, 129.91, 130.37, 131.76, 132.10, 132.33, 135.43, 136.44, 140.72, 151.08, 155.53, 158.79, 163.75, 163.92, 164.13, 164.18, 164.45.

8.4.2.3 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)phenylaminocarbonyl]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-2.7_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 3

3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3**₁₂ (0.8 mmol / 0.31 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3 mmol / 1.5 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat **37**₁₂

(0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.50 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 159 [22.1] B₇ 163 [12.1] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

M = 1005.054 g/mol

berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 68.85, H 7.14, N 1.24, Br 8.41

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.84 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.10 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.77 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (s, 1H, CONH), 8.08 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (s, 1H, Ar-H).

8.5 Synthese der Monoamide A-10

8.5.1 Synthese der homologen Monoamide A-10.1_{n/n} - 3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)-benzamido]phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate

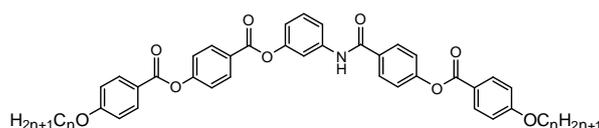
Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**_n (1 mmol), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenol (0.469 mmol / 0.051 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Reinigung der Rohprodukte durch Umkristallisation aus DMF/Ethanol.

Tabelle: Übergangstemperaturen (°C) sowie Enthalpiewerte [kJ/mol] und Ausbeuten der homologen Monoamide A-10.1_{n/n} der Struktur **I-I-b**



Verb.	n	Summenformel	M [g/mol]	Übergangstemperaturen in °C Übergangsenthalpien [kJ/mol]	Ausbeute
A-10.1 _{4/4}	4	C ₄₂ H ₃₉ O ₉ N	701.742	Cr 155 [20.4] Col 167 [11.3] I	0.13 g (39 % d. Th.)
A-10.1 _{5/5}	5	C ₄₄ H ₄₃ O ₉ N	729.794	Cr 152 [26.1] Col 165 [14.9] I	0.19 g (55 % d. Th.)
A-10.1 _{6/6}	6	C ₄₆ H ₄₇ O ₉ N	757.846	Cr 138 [9.0] Col 163 [15.1] I	0.20 g (56 % d. Th.)
A-10.1 _{7/7}	7	C ₄₈ H ₅₁ O ₉ N	785.898	Cr 153 [7.6] Col 158 [4.7] I	0.20 g (54 % d. Th.)
A-10.1 _{8/8}	8	C ₅₀ H ₅₅ O ₉ N	813.950	Cr 130 [9.8] Col 157 [41.3] I	0.17 g (44 % d. Th.)
A-10.1 _{9/9}	9	C ₅₂ H ₅₉ O ₉ N	842.002	Cr 129 [44.0] SmC _A P _A 150 [19.6] I	0.18 g (45 % d. Th.)
A-10.1 _{10/10}	10	C ₅₄ H ₆₃ O ₉ N	870.054	Cr 131 [39.1] SmC _A P _A 154 [20.9] I	0.20 g (49 % d. Th.)
A-10.1 _{11/11}	11	C ₅₆ H ₆₇ O ₉ N	898.106	Cr 121 [15.6] SmC _A P _A 159 [20.9] I	0.27 g (64 % d. Th.)
A-10.1 _{12/12}	12	C ₅₈ H ₇₁ O ₉ N	926.158	Cr 120 [13.3] SmC _A P _A 161 [20.9] I	0.30 g (69 % d. Th.)
A-10.1 _{16/16}	16	C ₆₆ H ₈₇ O ₉ N	1038.366	Cr 114 [31.8] SmC _A P _A 160 [23.8] I	0.24 g (49 % d. Th.)

A-10.1_{4/4} C₄₂H₃₉O₉N M = 701.742 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.98 (m, 6H, CH₃), 1.48-1.51 (m, 4H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 5H, Ar-H), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CONH), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{5/5} C₄₄H₄₃O₉N M = 729.794 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.94 (m, 6H, CH₃), 1.36-1.49 (m, 8H, CH₂), 1.82 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 5H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (s, 1H, CONH), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{6/6} C₄₆H₄₇O₉N M = 757.846 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.91 (m, 6H, CH₃), 1.34-1.47 (m, 12H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.98 (m, 5H, Ar-H), 7.39 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{7/7} C₄₈H₅₁O₉N M = 785.898 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (m, 6H, CH₃), 1.24-1.50 (m, 16H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 7.00 (m, 5H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{8/8} C₅₀H₅₅O₉N M = 813.95 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.50 (m, 20H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.96 (m, 5H, Ar-H), 7.13 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (s, 1H, CONH), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{9/9} C₅₂H₅₉O₉N M = 842.002 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.47 (m, 24H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 5H, Ar-H), 7.19 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

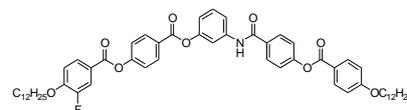
A-10.1_{10/10} C₅₄H₆₃O₉N M = 870.054 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.48 (m, 28H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 5H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{11/11} C₅₆H₆₇O₉N M = 898.106 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 32H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.98 (m, 5H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.99 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.12 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A-10.1_{16/16} C₆₆H₈₇O₉N M = 1038.366 g/mol
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.20-1.50 (m, 52H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.99 (m, 5H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

8.5.2 In Position X halogen-substituierte Monoamide A-10.2 bis A-10.4

8.5.2.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2₁₂** (0.5 mmol / 0.22 g), 4-(3-Hydroxy-phenylamino-carbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38₁₂** (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.25 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 136 [21.2] SmCP_A 164 [22.7] I

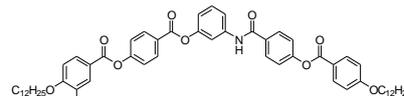
$C_{58}H_{70}O_9NF$

M = 944.1484 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.83 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 7.98 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.12, 22.71, 25.90, 26.01, 29.03, 29.13, 29.36, 29.55, 29.58, 29.60, 29.65, 30.90, 31.94, 68.42, 69.57, 113.57, 113.75, 114.41, 117.20, 117.76, 121.90, 121.94, 122.24, 123.50, 126.99, 127.51, 128.50, 129.79, 131.85, 132.11, 132.36, 139.07, 151.31, 154.80, 155.13, 163.96, 164.23, 164.45, 164.84.

8.5.2.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (0.5 mmol / 0.23 g), 4-(3-Hydroxy-phenylamino-carbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.3 g (63 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 50 [12.9] SmCP_A 160 [19.9] I

 $C_{58}H_{70}O_9NCl$

M = 960.60 g/mol

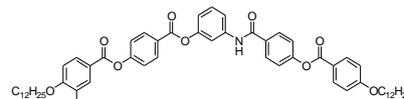
berechnet: C 72.52, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.08, H 7.50, N 1.24, Cl 3.85

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.84 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.12 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, CONH), 7.91 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.25, 22.84, 26.05, 26.13, 29.06, 29.25, 29.43, 29.48, 29.66, 29.71, 29.77, 29.79, 32.06, 68.50, 69.61, 112.29, 113.78, 114.42, 115.70, 117.20, 118.40, 121.50, 121.61, 121.96, 122.28, 123.34, 128.49, 129.82, 130.58, 131.85, 132.25, 132.36, 139.02, 151.63, 153.96, 156.60, 159.10, 163.28, 163.18, 164.39, 164.77.

8.5.2.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.4**₁₂ (0.5 mmol / 0.25 g), 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.45 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 85 [13.9] SmCP_A 154 [18.6] I

 $C_{58}H_{70}O_9NBr$

M = 1005.054 g/mol

berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

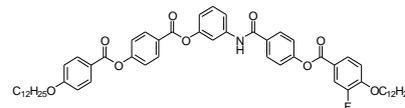
gefunden: C 68.66, H 7.17, N 1.18, Br 8.54

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.88 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.12 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.95 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.25, 22.83, 26.07, 26.13, 29.05, 29.24, 29.41, 29.48, 29.70, 29.72, 29.79, 32.05, 68.50, 69.69, 112.09, 112.26, 113.78, 114.45, 117.44, 121.02, 121.96, 122.27, 127.01, 128.49, 131.31, 131.85, 132.11, 132.36, 135.39, 139.04, 151.62, 153.96, 155.10, 159.93, 163.13, 163.76, 164.18, 164.39, 164.77.

8.5.3 In Position Y halogen-substituierte Monoamide A-10.5 bis A-10.7

8.5.3.1 3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.5_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2**₁₂ (0.5 mmol / 0.22 g), 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.21 g (45 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 122 [12.3] SmCP 165 [20.1] I

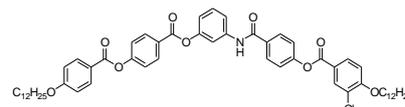
C₅₈H₇₀O₉NF

M = 944.1484 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.83 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.10 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, CONH), 7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.20, 22.77, 25.95, 26.08, 29.09, 29.19, 29.42, 29.60, 29.65, 29.71, 31.99, 68.44, 69.57, 113.51, 113.74, 114.38, 117.40, 117.70, 117.90, 120.95, 122.01, 122.07, 126.69, 127.40, 128.50, 129.75, 131.74, 132.32, 138.94, 151.25, 153.59, 155.34, 163.70, 164.15, 164.23, 164.66.

8.5.3.2 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.6_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (0.8 mmol / 0.37 g), 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), DCC (0.8 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.31 g (40 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 50 [18.0] SmCP_A 163 [21.3] I

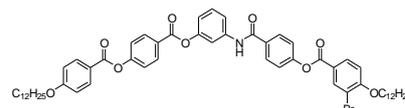
C₅₈H₇₀O₉NCl

M = 960.60 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.50 (m, 36H, CH₂), 1.83 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, CONH), 7.95 (m, 1H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.25, 22.83, 26.04, 26.13, 29.05, 29.25, 29.42, 29.48, 29.66, 29.69, 29.72, 29.77, 32.05, 36.03, 68.50, 69.60, 112.29, 113.81, 114.45, 117.45, 117.80, 121.02, 121.71, 122.07, 122.16, 123.24, 126.76, 128.56, 129.82, 130.56, 131.80, 132.23, 132.38, 138.99, 151.33, 153.67, 155.60, 159.09, 163.46, 163.76, 164.20, 164.27, 164.70.

8.5.3.3 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.7_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.4**₁₂ (0.5 mmol / 0.25 g), 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.24 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 59 [12.2] SmCP 136 [21.6] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

M = 1005.054 g/mol

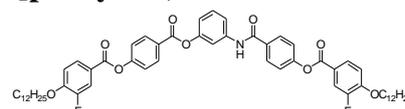
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (t, ³J =

8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.83, 26.06, 26.13, 29.04, 29.24, 29.41, 29.48, 29.69, 29.72, 29.79, 32.05, 68.49, 69.67, 112.06, 112.23, 113.80, 114.44, 122.07, 122.16, 126.75, 128.56, 129.81, 131.15, 131.30, 131.80, 132.37, 135.37, 138.98, 153.67, 159.91, 163.31, 163.75, 164.20.

8.5.4 In Position X und Y halogen-substituierte Monoamide A-10.8 bis A-10.10

8.5.4.1 3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.8_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2**₁₂ (1 mmol / 0.45 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-Amino-phenol (0.5 mmol / 0.054 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.29 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 148 [55.8] SmCP 171 [21.9] I

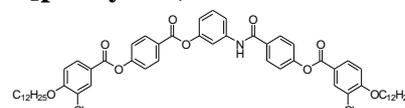
$\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{NF}_2$

$M = 962.1388$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.86 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 7.03 (m, 3H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, CONH), 7.92 (m, 6H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ 13.91, 22.55, 25.79, 28.97, 29.21, 29.42, 29.46, 29.52, 29.54, 30.65, 31.81, 69.63, 113.79, 117.50, 117.59, 117.76, 117.93, 121.43, 121.49, 121.84, 121.95, 127.04, 127.39, 128.56, 129.67, 131.77, 132.37, 139.17, 151.07, 151.35, 152.21, 152.27, 153.04, 153.70, 155.19, 163.31, 163.55, 164.21, 164.79.

8.5.4.2 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.9_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (1 mmol / 0.46 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-Amino-phenol (0.5 mmol / 0.054 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.37 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 89 [15.5] SmCP 152 [16.9] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{NCl}_2$

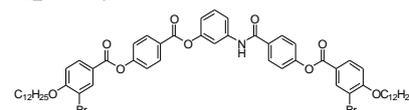
$M = 995.042$ g/mol

berechnet: C 70.01, H 6.99, N 1.41, Cl 7.13

gefunden: C 69.59, H 7.13, N 1.16, Cl 7.39

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.87 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.12 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.99 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 3H, Ar-H, CONH), 8.06 (m, 2H, Ar-H), 8.20 (m, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H).

8.5.4.3 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-10.10_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (1 mmol / 0.51 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-Amino-phenol (0.5 mmol / 0.054 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.19 g (35 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 62 [17.5] SmCP 121 [11.5] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{NBr}_2$

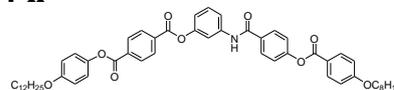
$M = 1083.95$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.37 (m, 36H, CH_2), 1.87 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.95 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.41

(t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, CONH), 7.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (m, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, Ar-H).

8.6 Synthese der Monoamide A-14

8.6.1 3-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1_{12/8}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₈** (0.8 mmol / 0.30 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28₁₂** (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.18 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 166 [32.0] (Col 162 [14.3]) I

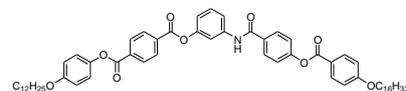
C₅₄H₆₃O₉N

M = 870.054 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.48 (m, 28H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.03, 22.65, 22.70, 26.06, 26.13, 29.20, 29.36, 29.40, 29.44, 29.63, 29.67, 31.84, 31.97, 68.56, 68.73, 113.79, 114.57, 115.38, 117.58, 121.24, 122.20, 122.25, 128.51, 129.81, 130.21, 130.26, 132.17, 132.38, 133.87, 134.33, 139.28, 144.31, 151.38, 154.17, 157.23, 163.93, 164.09, 164.51, 164.85.

8.6.2 3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.1_{12/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₆** (0.8 mmol / 0.39 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28₁₂** (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

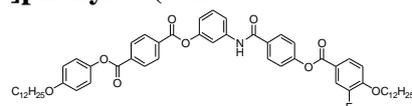
Ausbeute: 0.21 g (27 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 145 [22.0] Col 174 [4.9] I

C₆₂H₇₉O₉N

M = 982.262 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.25-1.45 (m, 44H, CH₂), 1.78 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (m, 4H, Ar-H).

8.6.3 3-[4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Fluor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.2₁₂** (0.8 mmol / 0.36 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28₁₂** (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.28 g (37 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 160 [41.2] Col 173 [12.6] I

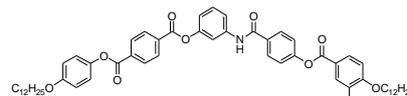
C₅₈H₇₀O₉NF

M = 944.1484 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, Ar-H), 7.87 (m, 1H, Ar-H), 7.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (s, 1H, CONH), 8.30 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.21, 22.78, 25.96, 26.15, 29.08, 29.40, 29.42, 29.49, 29.60, 29.67, 29.72, 29.75, 32.00, 68.52, 69.57, 113.65, 115.14, 117.56, 117.70, 117.89, 122.11, 122.15, 127.45, 128.50, 129.79, 130.16, 130.19, 132.20, 133.58, 134.07, 139.02, 143.95, 150.52, 151.09, 152.21, 153.63, 157.00, 164.06, 164.48, 164.69.

8.6.4 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (0.8 mmol / 0.37 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.51 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 130 [23.8] Col 168 [16.5] I

C₅₈H₇₀O₉NCl

M = 960.60 g/mol

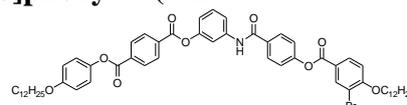
berechnet: C 72.52, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.19, H 7.43, N 1.30, Cl 3.77

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (m, 1H, Ar-H), 7.04 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (s, 1H, Ar-H), 8.05 (m, 1H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, CONH), 8.30 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.26, 22.84, 26.04, 26.20, 29.05, 29.43, 29.48, 29.55, 29.66, 29.71, 29.73, 29.75, 29.78, 29.81, 32.06, 68.60, 69.61, 112.29, 113.71, 115.22, 117.63, 121.66, 122.18, 122.21, 128.56, 129.85, 130.21, 130.25, 130.56, 132.22, 133.66, 134.14, 139.09, 144.03, 151.17, 153.70, 157.06, 159.11, 163.48, 164.10, 164.53, 164.75.

8.6.5 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat A-14.4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.4**₁₂ (0.8 mmol / 0.40 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **28**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.52 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 127 [20.6] Col 162 [16.3] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

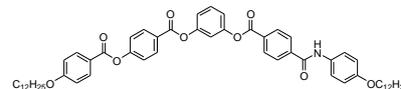
M = 1005.054 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.50 (m, 36H, CH₂), 1.82 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.30 (m, 4H, Ar-H), 8.37 (s, 1H, CONH).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.04, 22.70, 26.00, 26.14, 29.03, 29.32, 29.37, 29.41, 29.45, 29.57, 29.60, 29.63, 29.64, 29.67, 31.97, 68.75, 68.79, 112.28, 113.81, 115.40, 117.64, 121.16, 122.20, 122.42, 128.56, 129.83, 130.22, 130.26, 131.27, 132.41, 135.47, 139.22, 144.33, 151.41, 153.91, 157.24, 160.13, 164.51, 164.76, 164.79.

8.7 Monoamide der Struktur II-a (Verb. A-17.1 bis A-17.6 und A-18.1 bis A-18.2)

8.7.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

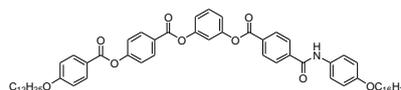
4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.15 mmol / 0.10 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 0.6 mmol / 0.3 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1**₁₂ (0.159 mmol / 0.044 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.159 mmol / 0.02 ml), Toluol

Ausbeute: 0.09 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 170 [54.5] (USmCP 167 [19.7]) I
C₅₈H₇₁O₉N M = 926.158 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.90 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (m, 3H, Ar-H), 7.75 (s, 1H, CONH), 7.98 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H).

8.7.2 3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1_{12/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Hexadecyloxy-anilin **46.1**₁₆ (0.8 mmol / 0.27 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.47 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 164 [34.8] USmCP 170 [20.1] I
C₆₂H₇₉O₉N M = 982.262 g/mol

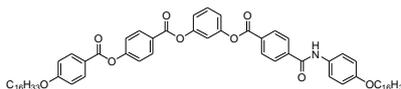
berechnet: C 75.81, H 8.11, N 1.43

gefunden: C 75.22, H 8.09, N 1.27

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.47 (m, 44H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.89 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, CONH), 7.96 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.01, 22.65, 25.99, 26.07, 29.13, 29.31, 29.33, 29.34, 29.41, 29.54, 29.57, 29.60, 29.61, 29.64, 29.65, 29.68, 31.91, 31.92, 68.50, 68.52, 114.55, 115.11, 115.68, 119.08, 119.38, 121.14, 122.11, 122.27, 126.68, 127.30, 129.88, 130.55, 130.61, 131.81, 132.11, 132.41, 139.83, 151.41, 151.62, 155.66, 156.67, 163.90, 163.95, 164.04, 164.24.

8.7.3 3-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.1_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl]benzoesäure **43**₁₆ (1 mmol / 0.72 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Hexadecyloxy-anilin **46.1**₁₆ (1 mmol / 0.33 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.62 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 158 [41.6] USmCP 168 [23.4] I
C₆₆H₈₇O₉N M = 1083.366 g/mol

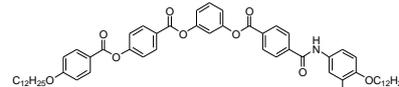
berechnet: C 76.17, H 8.45, N 1.35

gefunden: C 75.98, H 8.49, N 1.11

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 52H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.90 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (s, 1H, CONH), 7.97 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 22.67, 26.01, 26.08, 29.15, 29.34, 29.36, 29.42, 29.55, 29.59, 29.61, 29.65, 29.67, 29.69, 31.93, 68.53, 68.55, 114.58, 115.17, 115.71, 119.10, 119.42, 121.18, 122.14, 122.27, 126.72, 127.30, 129.91, 130.59, 130.62, 131.84, 132.19, 132.44, 139.85, 151.44, 151.67, 155.70, 156.73, 163.92, 163.98, 164.08, 164.27.

8.7.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

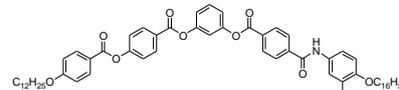
4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy)carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.15 mmol / 0.10 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 0.6 mmol / 0.3 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-3-fluor-anilin **46.2**₁₂ (0.159 mmol / 0.047 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.159 mmol / 0.02 ml), Toluol

Ausbeute: 0.09 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 164 [69.6] (USmCP 162 [3.5]) I
C₅₈H₇₀O₉NF M = 944.1484 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, CONH), 7.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H).

8.7.5 3-[4-(3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2_{12/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy)carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-anilin **46.2**₁₆ (0.8 mmol / 0.28 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.34 g (43 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 155 [27.8] USmCP 170 [21.7] I
C₆₂H₇₈O₉NF M = 1000.2524 g/mol

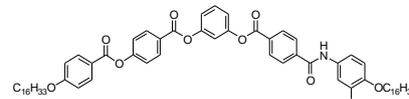
berechnet: C 74.44, H 7.86, N 1.40

gefunden: C 74.28, H 8.17, N 0.78

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 44H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.94 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, CONH), 7.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.01, 22.66, 25.94, 26.00, 29.13, 29.32, 29.33, 29.34, 29.36, 29.37, 29.54, 29.56, 29.57, 29.59, 29.62, 29.65, 29.68, 31.91, 31.93, 68.53, 70.33, 109.94, 114.57, 115.68, 115.92, 116.25, 119.08, 119.42, 121.14, 122.13, 126.68, 127.32, 129.91, 130.60, 131.17, 131.25, 131.83, 132.32, 132.43, 139.46, 144.49, 144.58, 151.39, 151.64, 153.76, 155.69, 163.87, 163.98, 164.09, 164.28, 164.50.

8.7.6 3-[4-(3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.2_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy)carbonyl]benzoesäure **43**₁₆ (1 mmol / 0.72 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-anilin **46.2₁₆** (1 mmol / 0.35 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.81 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 154 [41.8] USmCP 169 [22.1] I
 $C_{66}H_{86}O_9NF$ $M = 1056.3564$ g/mol

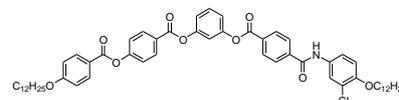
berechnet: C 75.04, H 8.21, N 1.33

gefunden: C 74.94, H 8.71, N 0.86

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 52H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.04 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.94 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, CONH), 7.96 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): δ 14.02, 22.67, 25.95, 26.01, 29.15, 29.34, 29.36, 29.55, 29.56, 29.58, 29.60, 29.66, 29.69, 31.93, 68.53, 70.36, 109.76, 109.94, 114.58, 115.70, 115.95, 116.18, 119.08, 119.45, 121.17, 122.15, 126.71, 127.29, 129.93, 130.67, 131.11, 131.19, 131.84, 132.44, 139.45, 144.64, 151.40, 151.67, 151.85, 153.81, 155.71, 163.85, 163.99, 164.08, 164.27, 164.44.

8.7.7 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-chlor-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

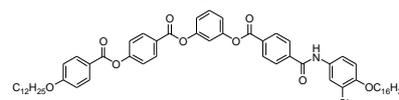
4-{[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy)phenoxy]carbonyl}benzoesäure **43₁₂** (0.15 mmol / 0.10 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 0.6 mmol / 0.3 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

4-n-Dodecyloxy-3-fluor-anilin **46.3₁₂** (0.159 mmol / 0.05 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.159 mmol / 0.02 ml), Toluol

Ausbeute: 0.08 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 144 [25.1] USmCP 164 [20.2] I
 $C_{58}H_{70}O_9NCl$ $M = 960.60$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.46 (m, 36H, CH_2), 1.83 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.02 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.85 (m, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, CONH), 7.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H).

8.7.8 3-[4-(3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3_{12/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy)phenoxy]carbonyl}benzoesäure **43₁₂** (0.8 mmol / 0.53 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-anilin **46.3₁₆** (0.8 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.38 g (47 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 133 [38.0] USmCP 162 [20.5] I
 $C_{62}H_{78}O_9NCl$ $M = 1016.704$ g/mol

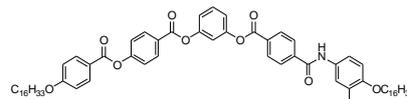
berechnet: C 73.24, H 7.73, N 1.38 Cl 3.49

gefunden: C 72.90, H 7.74, N 1.21 Cl 3.55

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.20-1.49 (m, 44H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.02 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.97 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (s, 1H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (s, 1H, CONH), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (m, 4H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.12, 22.71, 25.99, 26.00, 29.12, 29.18, 29.38, 29.57, 29.59, 29.60, 29.62, 29.65, 29.68, 29.72, 31.93, 31.94, 68.43, 69.66, 113.72, 114.44, 115.67, 119.10, 119.42, 120.09, 120.90, 122.11, 122.93, 123.26, 126.50, 127.27, 129.92, 130.53, 130.94, 131.79, 132.09, 132.38, 139.27, 151.18, 151.42, 152.01, 155.51, 158.81, 163.83, 164.05, 164.25, 164.47.

8.7.9 3-[4-(3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.3_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl)benzoesäure **43**₁₆ (1 mmol / 0.72 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-anilin **46.3**₁₆ (1 mmol / 0.37 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.61 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 129 [32.7] USmCP 162 [20.0] I

C₆₆H₈₆O₉NCl

M = 1056.3564 g/mol

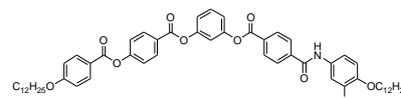
berechnet: C 73.89, H 8.08, N 1.31 Cl 3.30

gefunden: C 73.75, H 8.15, N 1.11 Cl 3.20

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 44H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (s, 1H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, CONH), 7.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 22.66, 25.99, 26.01, 29.15, 29.23, 29.34, 29.36, 29.55, 29.56, 29.58, 29.65, 29.69, 31.93, 68.53, 69.89, 114.11, 114.58, 115.70, 119.09, 119.44, 120.16, 121.16, 122.14, 123.05, 123.64, 126.70, 127.31, 129.92, 130.65, 131.12, 131.84, 132.39, 132.44, 139.42, 151.40, 151.66, 152.28, 155.70, 163.85, 163.98, 164.08, 164.27, 164.48.

8.7.10 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl)benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Brom-4-n-dodecyloxy-anilin **46.4**₁₂ (0.8 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.1 g (12 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 121 [10.1] USmCP 153 [13.5] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

M = 1005.054 g/mol

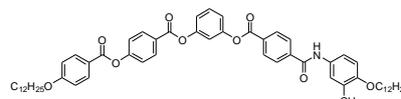
berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 70.47, H 7.28, N 1.11, Br 5.78

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.86 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (m, 3H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, CONH), 7.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 26.06, 26.13, 29.17, 29.21, 29.42, 29.49, 29.62, 29.64, 29.66, 29.70, 29.72, 29.74, 31.99, 68.44, 69.71, 112.29, 113.35, 114.39, 114.90, 115.63, 119.05, 119.36, 120.86, 122.06, 125.81, 126.45, 127.23, 129.85, 130.48, 131.19, 131.73, 132.04, 132.31, 139.18, 151.11, 151.35, 152.84, 155.42, 163.73, 163.94, 164.14.

8.7.11 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-methyl-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.5_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl)benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-3-methyl-anilin **46.5**₁₂ (0.8 mmol / 0.23 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.17 g (23 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 127 [19.9] Col 141 [19.4] I

C₅₉H₇₃O₉N

M = 940.184 g/mol

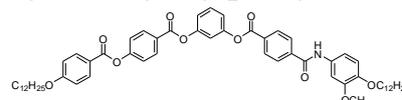
berechnet: C 75.37, H 7.83, N 1.49

gefunden: C 75.46, H 7.81, N 1.36

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.23 (s, 3H, Ar-CH_3), 3.95 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.79 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 3H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, CONH), 7.96 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.19, 16.40, 22.77, 26.07, 26.23, 29.18, 29.40, 29.42, 29.46, 29.48, 29.60, 29.63, 29.66, 29.68, 29.71, 29.73, 31.98, 68.44, 111.34, 114.40, 115.66, 119.06, 119.36, 120.90, 122.07, 123.43, 126.50, 127.18, 127.63, 129.84, 130.48, 131.74, 131.86, 132.32, 139.73, 151.16, 151.37, 154.64, 155.43, 163.73, 163.79, 163.93, 164.13.

8.7.12 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-methoxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-17.6_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g),

Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

4-n-Dodecyloxy-3-methoxy-anilin **46.6**₁₂ (0.8 mmol / 0.25 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.36 g (47 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 136 [51.9] (M_x 132^{*}) I

$\text{C}_{59}\text{H}_{73}\text{O}_{10}\text{N}$

$M = 956.184$ g/mol

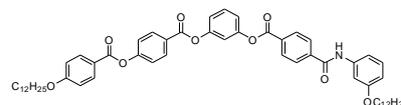
berechnet: C 74.11, H 7.70, N 1.47

gefunden: C 74.17, H 7.69, N 1.43

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.86 (s, 3H, Ar-OCH_3), 3.98 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.83 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.17, 22.74, 26.05, 29.16, 29.33, 29.37, 29.40, 29.41, 29.48, 29.61, 29.63, 29.69, 29.71, 31.96, 31.97, 56.09, 68.43, 69.57, 105.72, 112.49, 113.43, 114.39, 115.62, 119.04, 119.34, 120.85, 122.05, 126.45, 127.21, 129.83, 130.42, 131.22, 131.71, 131.86, 132.30, 139.58, 145.83, 149.61, 151.12, 151.33, 155.42, 163.72, 163.76, 163.93, 164.13.

8.7.13 3-[4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-18.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl]benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g),

Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1**₁₂ (0.8 mmol / 0.22 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.45 g (61 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 126 [61.7] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_9\text{N}$

$M = 926.158$ g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

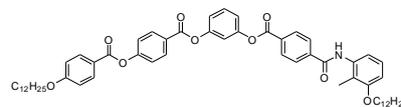
gefunden: C 74.59, H 7.86, N 1.31

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.25-1.46 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.71 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, CONH), 7.97 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.19, 22.77, 26.07, 26.14, 29.18, 29.35, 29.42, 29.48, 29.63, 29.66, 29.68, 29.71, 29.74, 31.99, 68.21, 68.44, 106.59, 111.47, 112.14, 114.40, 115.64, 119.38, 120.89, 122.07, 126.48,

127.21, 129.67, 129.85, 130.53, 131.74, 132.07, 132.32, 138.64, 139.54, 151.13, 151.37, 155.43, 159.77, 163.73, 163.93, 164.14.

8.7.14 3-[4-(3-n-Dodecyloxy-2-methyl-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-18.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-[[3-(4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl)benzoesäure **43**₁₂ (0.8 mmol / 0.53 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilin **48.2**₁₂ (0.8 mmol / 0.23 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.45 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 141 [48.3] I

C₅₉H₇₃O₉N

M = 940.184 g/mol

berechnet: C 75.37, H 7.83, N 1.49

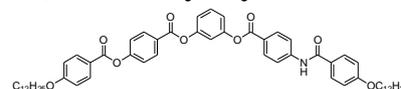
gefunden: C 74.85, H 7.87, N 1.24

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.20 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.96 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.73 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, CONH), 7.99 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 10.26, 14.18, 22.75, 26.05, 26.23, 29.16, 29.40, 29.44, 29.46, 29.61, 29.64, 29.67, 29.70, 29.73, 31.97, 68.42, 68.55, 108.99, 114.38, 115.63, 116.03, 119.04, 119.23, 119.35, 120.87, 122.04, 126.47, 126.51, 127.31, 129.82, 130.50, 131.71, 131.99, 132.30, 136.02, 139.53, 151.14, 151.36, 155.41, 157.38, 163.71, 163.74, 163.89, 164.10.

8.8 Monoamide der Struktur II-b (Verb. A-19.1 bis A-19.4 und A-20.1)

8.8.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1**₁₂ (0.5 mmol / 0.15 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.5 mmol / 0.32 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.22 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 126 [15.1] SmCP_F 165 [22.8] I

C₅₈H₇₁O₉N

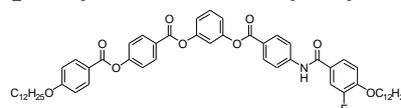
M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.73, N 1.51

gefunden: C 74.72, H 7.82, N 1.36

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.46 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, ³J = 8.9 Hz, 3H, Ar-H), 7.93 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

8.8.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoesäure **1.2**₁₂ (1 mmol / 0.32 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (1 mmol / 0.64 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.5 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 131 [19.0] SmCP 164 [23.3] I

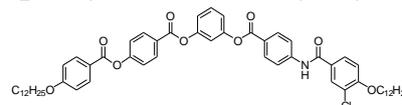
$C_{58}H_{70}O_9NF$

$M = 944.1484 \text{ g/mol}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.83 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.06 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.46 (t, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.15, 22.73, 25.93, 26.04, 29.10, 29.15, 29.39, 29.60, 29.63, 29.68, 29.70, 31.97, 68.46, 69.64, 114.01, 114.46, 115.30, 115.50, 115.82, 119.28, 120.99, 122.12, 123.65, 124.84, 126.65, 129.82, 131.62, 131.82, 132.41, 142.83, 151.41, 151.53, 155.50, 163.84, 164.15, 164.27.

8.8.3 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3**₁₂ (0.5 mmol / 0.17 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 2 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.5 mmol / 0.32 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.22 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 127 [12.2] SmCP 154 [21.1] I

$C_{58}H_{71}O_9NCl$

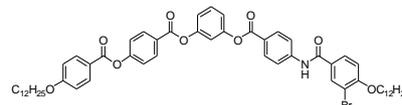
$M = 960.60 \text{ g/mol}$

berechnet: C 72.52, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.12, H 7.42, N 1.30, Cl 3.76

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.06 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.97 (m, 3H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.78 (m, 4H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.19 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

8.8.4 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-19.4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.4**₁₂ (0.314 mmol / 0.121 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 1.2 mmol / 0.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.314 mmol / 0.2 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.314 mmol / 0.044 ml), Toluol

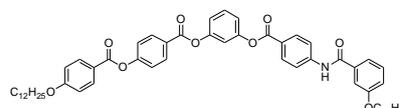
Ausbeute: 0.14 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 81 [28.3] SmCP 152 [20.5] I

$C_{58}H_{70}O_9NBr$

$M = 1005.054 \text{ g/mol}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ -0.27 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 0.11-0.36 (m, 36H, CH_2), 0.70 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 2.91 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 5.79 (s, 1H, Ar-H), 5.82 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.03 (m, 3H, Ar-H), 6.21 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.32 (m, 1H, Ar-H), 6.64 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.68 (m, 1H, Ar-H), 6.77 (s, 1H, CONH), 6.93 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

8.8.5 3-[4-(3-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-20.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-n-Dodecyloxy-benzoesäure **51**₁₂ (0.5 mmol / 0.15 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.5 mmol / 0.32 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.5 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.23 g (50 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 119 [55.6] I

C₅₈H₇₁O₉N

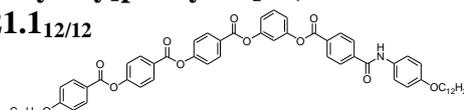
M = 926.158 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.0 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.46 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.79 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H).

8.9 Sechskern-Mesogene mit einer Amid-Verknüpfungsgruppe (Verb. A-21.1, A-22.1)

8.9.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat A-21.1_{12/12}

Ansatzgröße: nach AAV 10



4-{3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}phenoxy-carbonyl}benzoesäure **56**₁₂ (0.51 mmol / 0.4 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1**₁₂ (0.51 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.51 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.16 g (30 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 176 [40.1] M_x 205 [22.8] I

C₆₅H₇₅O₁₁N

M = 1046.26 g/mol

berechnet: C 74.61, H 7.23, N 1.34

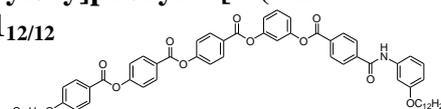
gefunden: C 74.18, H 7.28, N 1.15

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.90 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (s, 1H, Ar-H), 7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (m, 3H, Ar-H), 7.74 (s, 1H, CONH), 7.97 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 14.01, 22.66, 26.01, 26.08, 29.14, 29.33, 29.35, 29.41, 29.55, 29.58, 29.60, 29.63, 29.65, 29.66, 29.71, 31.92, 68.54, 68.55, 114.59, 115.17, 115.71, 119.13, 119.41, 121.12, 122.07, 122.22, 126.47, 127.02, 127.31, 129.93, 130.59, 130.62, 131.91, 132.18, 132.45, 139.86, 151.45, 151.64, 155.41, 155.86, 156.73, 163.84, 163.92, 164.01, 164.26.

8.9.2 3-[4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxy]phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat A-22.1_{12/12}

Ansatzgröße: nach AAV 10



4-{3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}phenoxy-carbonyl}benzoesäure **56**₁₂ (0.51 mmol / 0.4 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1**₁₂ (0.51 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.51 mmol / 0.07 ml), Toluol

Ausbeute: 0.18 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 164 [19.9] (M_x 154 [13.1]) I

C₆₅H₇₅O₁₁N

M = 1046.26 g/mol

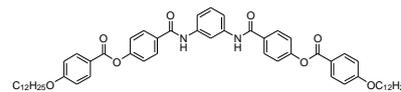
berechnet: C 74.61, H 7.23, N 1.34

gefunden: C 73.55, H 7.20, N 1.08

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.27-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.56 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.72 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (m, 5H, Ar-H), 7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, CONH), 7.98 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 22.66, 26.01, 26.08, 29.14, 29.33, 29.35, 29.41, 29.55, 29.58, 29.60, 29.63, 29.65, 29.67, 31.92, 68.34, 68.54, 106.90, 111.67, 112.33, 114.59, 115.70, 119.12, 119.43, 121.12, 122.07, 122.22, 126.46, 127.02, 127.32, 129.80, 129.93, 130.21, 130.67, 131.92, 132.35, 132.45, 138.83, 139.77, 151.43, 151.64, 155.42, 155.85, 160.06, 163.85, 163.87, 164.01, 164.26, 164.55.

8.10 4,4'-[(1,3-Phenylen)-bis(aminocarbonylphenyl)]-bis(4-n-dodecyloxy-benzoat) A-23_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1**₁₂ (1 mmol / 0.43 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylendiamin (0.4 mmol / 0.043 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.11 g (30 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 225 [53.9] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

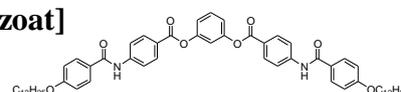
gefunden: C 75.46, H 7.81, N 3.05

¹H-NMR (500 MHz, 50°C, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.41 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 0.69-1.04 (m, 36H, CH₂), 1.35 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.61 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.82 (m, 1H, Ar-H), 6.85 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 9.49 (s, 2H, CONH).

8.11 Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur IV-b (Verb. A-24 bis A-25)

8.11.1 1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat]

A-24.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1**₁₂ (1 mmol / 0.31 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (0.469 mmol / 0.163 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.16 g (37 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 208 [55.6] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

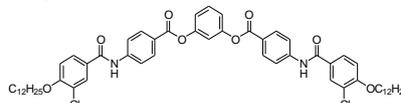
gefunden: C 74.83, H 7.85, N 2.93

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.84 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.23-1.45 (m, 36H, CH₂), 1.75 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.98 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.51 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.17 (s, 2H, CONH).

¹³C-NMR (125.68 MHz, 120°C, DMSO-d₆): δ 13.77, 21.99, 25.36, 28.49, 28.59, 28.67, 28.87, 28.90, 28.93, 31.18, 67.57, 113.63, 115.00, 118.41, 119.19, 122.57, 125.99, 129.44, 130.41, 144.38, 150.88, 161.32, 163.48, 164.96.

8.11.2 1,3-Phenylen-bis[4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat]

A-24.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3**₁₂ (1 mmol / 0.34 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 2 mmol / 1 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (0.469 mmol / 0.163 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.19 g (41 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 202 [73.2] I

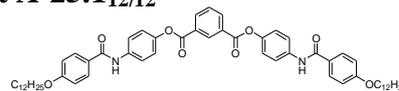
C₅₈H₇₀O₈N₂Cl₂

M = 994.06 g/mol

berechnet: C 70.07, H 7.10, N 2.82

gefunden: C 69.71, H 7.08, N 2.77

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.80 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.77 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 7.03 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (m, 3H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.94 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.06 (s, 2H, CONH).

8.11.3 Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)phenyl]isophthalat A-25.1_{12/12}**Ansatzgröße: nach AAV 10**

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1₁₂** (2 mmol / 0.61 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

Bis(4-amino-phenyl)isophthalat **60** (1 mmol / 0.35 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.61 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 226 [15.8] B₄ 237 [56.7] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

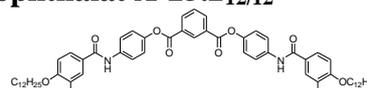
M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 75.05, H 7.98, N 2.83

¹H-NMR (500 MHz, 120°C, DMSO-d₆): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.29-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.76 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.09 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 7.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.85 (m, 1H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.44 (m, 2H, Ar-H), 8.81 (s, 1H, Ar-H), 9.78 (s, 2H, CONH).

¹³C-NMR (125.68 MHz, 120°C, DMSO-d₆): δ 12.87, 21.19, 24.76, 27.84, 27.95, 28.02, 28.16, 28.19, 28.22, 30.50, 67.64, 113.14, 113.62, 113.95, 114.45, 120.11, 120.39, 120.66, 120.95, 121.26, 121.45, 126.62, 128.17, 129.47, 129.72, 136.73, 145.82, 161.02, 163.27, 164.46.

8.11.4 Bis[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzamido)phenyl]isophthalat A-25.2_{12/12}**Ansatzgröße: nach AAV 10**

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3₁₂** (2 mmol / 0.68 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

Bis(4-amino-phenyl)isophthalat **60** (1 mmol / 0.35 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.5 g (51 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 194 [41.8] M_x 218 [16.7] I

C₅₈H₇₀O₈N₂Cl₂

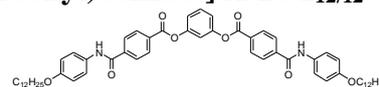
M = 994.06 g/mol

berechnet: C 70.07, H 7.10, N 2.82 Cl 7.13

gefunden: C 69.46, H 7.10, N 2.80, Cl 7.17

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.82 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.21-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.76 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.08 (t, ³J = 6.3 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (m, 1H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.9 Hz, 6H, Ar-H), 7.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (s, 2H, CONH), 8.40 (m, 2H, Ar-H), 8.81 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.68 MHz, 120°C, DMSO-d₆): δ 12.72, 21.03, 24.51, 27.68, 27.71, 27.97, 27.98, 28.03, 28.05, 30.34, 68.77, 120.02, 120.33, 120.63, 120.91, 121.18, 121.36, 121.51, 127.31, 127.90, 129.18, 129.53, 136.28, 145.83, 156.05, 163.09, 164.46.

8.12 Symmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur IV-c (Verb. A-26 bis A-29)**8.12.1 1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] A-26.1_{12/12}****Ansatzgröße: nach AAV 10**

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(oxycarbonylbenzoesäure) **62** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1₁₂** (2 mmol / 0.56 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.27 g (29 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, B₄ 250 [55.6] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 74.96, H 8.11, N 3.06

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.28-1.44 (m, 36H, CH₂), 1.72 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.40

(s, 1H, Ar-H), 7.59 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 10.03 (s, 2H, CONH).

8.12.2 Bis[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl]isophthalat] A-27.1_{12/12}

Ansatzgröße: nach AAV 10

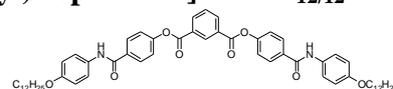
4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carboxyloxybenzoesäure) **63** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-anilin **46.1₁₂** (2 mmol / 0.56 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol
Ausbeute: 0.48 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 256 [30.8] (M_x 249) I

C₅₈H₇₂O₈N₂

M = 925.176 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.28-1.44 (m, 36H, CH₂), 1.72 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.98 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.86 (m, 1H, Ar-H), 8.07 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, CONH), 8.49 (m, 2H, Ar-H), 8.84 (s, 1H, Ar-H).



8.12.3 Bis[4-(4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-27.2_{12/12}

Ansatzgröße: nach AAV 10

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carboxyloxybenzoesäure) **63** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-anilin **46.3₁₂** (2 mmol / 0.62 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.68 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 224 [53.0] (SmC 217 [1.9]) SmA 245 [13.7] I

C₅₈H₇₀O₈N₂Cl₂

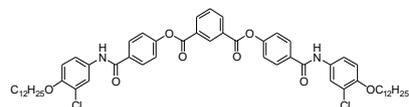
M = 994.06 g/mol

berechnet: C 70.07, H 7.10, N 2.82, Cl 7.13

gefunden: C 70.02, H 7.19, N 2.75, Cl 6.91

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.28-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.75 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.06 (t, $^3J = 5.8$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 7.11 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.88 (m, 3H, Ar-H), 8.07 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.49 (m, 1H, Ar-H), 8.84 (s, 1H, Ar-H), 10.02 (s, 2H, CONH).

¹³C-NMR (125.7 MHz, DMSO-d₆, 100 °C): δ 13.09, 21.35, 24.83, 27.98, 28.03, 28.16, 28.27, 28.29, 28.33, 28.34, 30.63, 68.02, 114.27, 119.94, 121.10, 121.80, 128.61, 129.42, 132.30, 132.52, 134.32, 150.14, 152.49, 162.96, 164.00.



8.12.4 Bis[4-(4-(4-n-Dodecyloxy-3-methyl-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-27.3_{12/12}

Ansatzgröße: nach AAV 10

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carboxyloxybenzoesäure) **63** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

4-n-Dodecyloxy-3-methyl-anilin **46.5₁₂** (2 mmol / 0.58 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.4 g (42 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 210 [36.5] SmA 228 [10.4] I

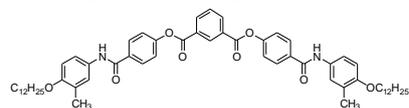
C₆₀H₇₆O₈N₂

M = 953.228 g/mol

berechnet: C 75.60, H 8.04, N 2.94

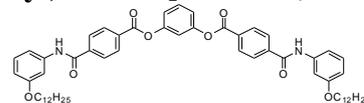
gefunden: C 74.99, H 8.09, N 2.82

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 6H, CH₃), 1.25-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.78 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.22 (6H, Ar-CH₃), 3.94 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.78 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (s, 2H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (s, 2H, CONH), 7.92 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.46 (m, 2H, Ar-H), 8.99 (s, 1H, Ar-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ 14.25, 16.45, 22.83, 26.30, 29.48, 29.55, 29.74, 29.78, 29.80, 32.06, 68.51, 111.44, 119.19, 121.93, 123.49, 127.64, 128.56, 129.26, 130.03, 130.19, 131.38, 133.17, 135.16, 153.11, 154.54, 163.67, 164.55.

8.12.5 1,3-Phenylen-bis[4-(3-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] A-28.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(oxycarbonylbenzoesäure) **62** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1₁₂** (2 mmol / 0.56 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol
Ausbeute: 0.48 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 215 [23.6] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

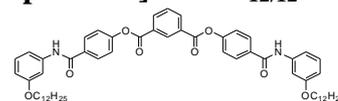
M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 74.71, H 8.42, N 3.20

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 100 °C): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.28-1.44 (m, 36H, CH_2), 1.72 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.92 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.59 (t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.14 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 10.03 (s, 2H, CONH).

8.12.6 Bis[4-(4-(3-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-29.1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carboxyloxybenzoesäure) **63** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-n-Dodecyloxy-anilin **48.1₁₂** (2 mmol / 0.56 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.36 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 200 [48.5] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

M = 925.176 g/mol

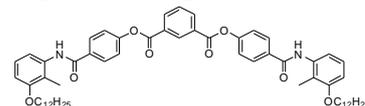
berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 74.73, H 8.02, N 3.06

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 36H, CH_2), 1.77 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.69 (d, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (s, 2H, Ar-H), 7.70 (t, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.83 (s, 2H, CONH), 7.93 (d, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.47 (m, 2H, Ar-H), 8.46 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ 13.12, 22.65, 26.07, 29.32, 29.40, 29.58, 29.59, 29.62, 29.66, 30.75, 31.91, 68.29, 106.79, 111.36, 112.25, 122.02, 128.67, 129.33, 129.71, 130.19, 131.68, 133.17, 135.21, 139.11, 153.46, 160.02, 163.72, 164.73.

8.12.7 Bis[4-(4-(3-n-Dodecyloxy-2-methyl-phenylaminocarbonyl)phenyl)isophthalat] A-29.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 10

4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(carboxyloxybenzoesäure) **63** (1 mmol / 0.41 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilin **48.2₁₂** (2 mmol / 0.58 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.15 g (16 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 200 [57.7] I

$\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{O}_8\text{N}_2$

M = 953.228 g/mol

berechnet: C 75.60, H 8.04, N 2.94

gefunden: C 75.20, H 8.04, N 2.94

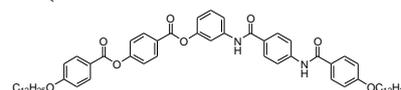
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 6H, CH_3), 1.25-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.20 (s, 6H, Ar- CH_3), 3.96 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.72 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H),

7.38 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (s, 2H, CONH), 7.72 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.48 (m, 2H, Ar-H), 9.02 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 10.27, 14.25, 22.83, 26.31, 29.48, 29.54, 29.74, 29.77, 29.80, 32.05, 68.64, 108.82, 115.85, 118.85, 122.07, 126.59, 128.71, 129.28, 130.02, 131.88, 133.08, 135.22, 136.34, 153.29, 157.42, 163.67, 164.71.

8.13 Unsymmetrisch aufgebaute Diamide der Struktur V-c und V-d (Verb. A-30, A-31)

8.13.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-30_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

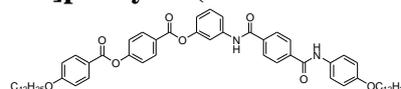
4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoesäure **64**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.11 g), DMAP (1 Spatelspitze), DMF/ CH_2Cl_2
Ausbeute: 0.09 g (20 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 283 [33.9] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

$M = 925.176$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 100 °C): δ 0.87 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.41 (m, 36H, CH_2), 1.71 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.96 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.95 (m, 5H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (m, 3H, Ar-H), 7.86 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, CONH), 8.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

8.13.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzamido]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat A-31_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure **67**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Amino-phenyl-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), DCC (0.5 mmol / 0.11 g), DMAP (1 Spatelspitze), DMF/ CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.1 g (22 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 297 [47.3] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

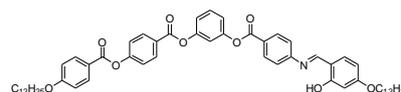
$M = 925.176$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 100 °C): δ 0.85 (m, 6H, CH_3), 1.29-1.47 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.75 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (m, 3H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (m, 3H, Ar-H), 8.00 (s, 2H, CONH), 8.05 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

8.14 Synthese der bent-core Mesogene mit einem Salicylidenamino-Fragment

8.14.1 Synthese der bent-core Mesogene o-OH 1

8.14.1.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyd **68** (0.5 mmol / 0.15 g), 3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50** (0.5 mmol / 0.32 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.3 g (65 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 80 [44.7] SmCP_A 142 [22.4] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_9\text{N}$

$M = 926.158$ g/mol

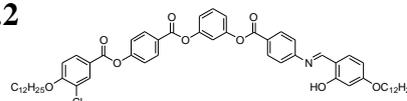
berechnet: C 75.21, H 7.23, N 1.51

gefunden: C 74.72, H 7.74, N 1.28

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.51 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H,

Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N).

8.14.1.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.2



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Hydroxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.3** (0.5 mmol / 0.28 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.31 g (65 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 82 [22.5] SmCP_A 140 [19.2] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_9\text{NCl}$

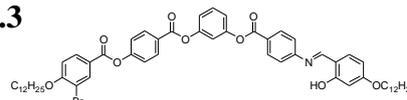
M = 960.645 g/mol

berechnet: C 72.51, H 7.34, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.22, H 7.44, N 1.27, Cl 3.57

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.77-1.89 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.99-4.13 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.49-6.54 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.29 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 8.21 (m, 1H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N).

8.14.1.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 1.3



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Hydroxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.4** (0.5 mmol / 0.28 g), DCC (0.5 mmol / 0.103 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.36 g (72 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 85 [22.1] SmCP_A 134 [16.9] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_9\text{NBr}$

M = 1005.054 g/mol

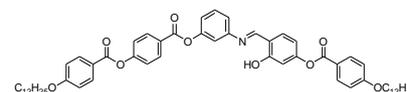
berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 69.17, H 7.11, N 1.29, Br 7.24

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.55 (m, 36H, CH_2), 1.75-1.91 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.99-4.13 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.49-6.52 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.15-7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.11 (m, 1H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N).

8.14.2 Synthese der bent-core Mesogene o-OH 2

8.14.2.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** (0.5 mmol / 0.26 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.37 g (80 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 105 [63.1] SmCP_A 136 [22.4] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_9\text{N}$

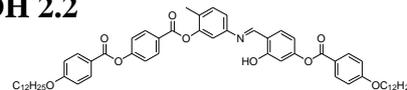
M = 926.158 g/mol

berechnet: C 75.21, H 7.23, N 1.51

gefunden: C 74.77, H 7.77, N 1.26

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, CH=N).

8.14.2.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-6-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.2



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (1 mmol / 0.43 g), 3-Hydroxy-4-(3-hydroxy-4-methyl-phenylimino-methyl)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **72.2**

(1 mmol / 0.53 g), DCC (1 mmol / 0.206 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.41 g (44 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 83 [32.0] SmCP_A 105 [16.3] I

C₅₉H₇₃O₉N

M = 940.184 g/mol

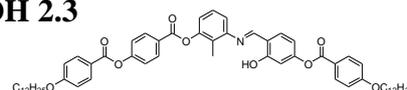
berechnet: C 75.37, H 7.83, N 1.49

gefunden: C 75.17, H 7.77, N 1.33

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.77-1.83 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃), 4.01-4.06 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 6.14 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.63 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.26, 16.20, 22.84, 26.13, 29.25, 29.50, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.06, 68.51, 110.64, 113.16, 114.38, 114.46, 114.64, 117.01, 120.96, 122.18, 129.14, 131.81, 132.33, 132.39, 133.18, 149.70, 151.60, 155.10, 156.10, 160.10, 161.72, 163.79, 163.94, 164.20.

8.14.2.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-2-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.3



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (1 mmol / 0.43 g), 3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.2** (1 mmol / 0.53 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.62 g (66 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 125 [27.4] SmCP_A 132 [19.5] I

C₅₉H₇₃O₉N

M = 940.184 g/mol

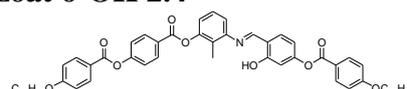
berechnet: C 75.37, H 7.83, N 1.49

gefunden: C 74.98, H 7.80, N 1.34

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.79-1.83 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.26 (s, 3H, CH₃), 4.02-4.06 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (m, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.57 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 11.51, 14.27, 22.84, 26.14, 29.26, 29.49, 29.51, 29.70, 29.73, 29.78, 29.80, 32.06, 68.47, 68.51, 110.67, 113.24, 114.39, 114.46, 116.03, 117.14, 120.50, 120.99, 121.23, 122.18, 125.02, 126.61, 127.08, 131.83, 132.36, 132.40, 133.26, 149.15, 150.03, 155.10, 155.47, 162.56, 163.65, 163.79, 164.07, 164.22.

8.14.2.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-2-methyl-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.4



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (0.8 mmol / 0.34 g), 3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.3** (0.8 mmol / 0.45 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.56 g (72 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 125 [11.7] SmCP_A 133 [18.9] I

C₅₉H₇₂O₉NCl

M = 974.626 g/mol

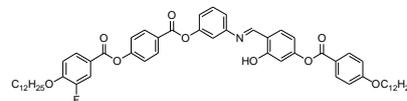
berechnet: C 71.47, H 7.45, N 1.44, Cl 3.64

gefunden: C 71.36, H 7.62, N 1.25, Cl 3.71

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, CH₂), 1.79-1.90 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.26 (s, 3H, CH₃), 4.02-4.14 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (m, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 7.9 Hz,

1H, Ar-H), 7.31 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.31 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.57 (s, 1H, CH=N).

8.14.2.5 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.5



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzoesäure **3.2₁₂** (0.8 mmol / 0.36 g), 3-Hydroxy-4-(3-hydroxy-phenylimino-methyl)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **72.1** (0.8 mmol / 0.41 g), DCC (0.8 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.35 g (47 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 107 [47.4] SmCP_A 142 [21.2] I

C₅₈H₇₀O₉NF

M = 944.1484 g/mol

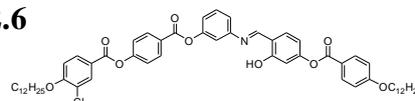
berechnet: C 73.78, H 7.47, N 1.48

gefunden: C 73.34, H 7.97, N 0.92

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.77-1.90 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02-4.13 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.82 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.25, 22.83, 26.01, 26.13, 29.15, 29.25, 29.47, 29.66, 29.72, 29.76, 32.05, 68.47, 69.66, 110.69, 113.24, 113.61, 114.39, 114.52, 116.94, 117.78, 121.24, 122.01, 126.89, 127.52, 130.20, 131.85, 132.34, 133.32, 149.66, 151.67, 152.29, 155.14, 159.12, 160.10, 162.61, 163.65, 164.16.

8.14.2.6 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.6



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (0.7 mmol / 0.30 g), 3-Amino-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.4** (0.7 mmol / 0.39 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.39 g (58 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 68 [22.1] SmCP_A 138 [20.7] I

C₅₈H₇₀O₉NCl

M = 960.60 g/mol

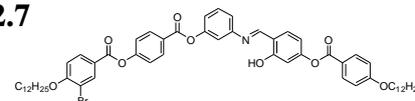
berechnet: C 72.51, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.22, H 7.37, N 1.27, Cl 3.64

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, CH₂), 1.77-1.90 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02-4.14 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.83 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.27, 22.84, 26.05, 26.14, 29.06, 29.26, 29.44, 29.49, 29.51, 29.67, 29.71, 29.72, 29.74, 29.78, 29.80, 32.06, 68.47, 69.62, 110.67, 112.31, 113.24, 114.39, 114.53, 116.95, 119.12, 120.04, 121.23, 121.66, 121.89, 122.02, 123.25, 126.88, 130.19, 130.59, 131.85, 132.23, 132.34, 133.34, 149.62, 151.67, 155.13, 155.19, 159.12, 162.54, 162.60, 163.25, 163.65, 164.16, 164.17.

8.14.2.7 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.7



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-3-brom-benzoyloxy)benzoesäure **3.4₁₂** (1 mmol / 0.51 g), 4-n-3-Hydroxy-4-(3-hydroxy-phenyliminomethyl)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **72.1**, (1 mmol / 0.52 g), DCC (1 mmol / 0.206 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.5 g (50 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 66 [24.8] SmCP_A 132 [18.9] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

M = 1005.054 g/mol

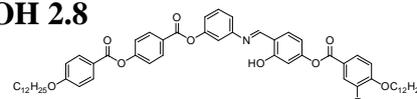
berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 69.16, H 7.08, N 1.21, Br 7.96

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.54 (m, 36H, CH_2), 1.79-1.90 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02-4.13 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.27, 22.85, 26.08, 26.14, 29.05, 29.26, 29.43, 29.50, 29.68, 29.71, 29.72, 29.74, 29.80, 32.07, 68.47, 69.69, 110.68, 112.10, 112.26, 113.24, 114.40, 114.53, 116.95, 119.13, 120.05, 121.23, 121.90, 122.03, 122.11, 126.88, 130.19, 131.32, 131.85, 132.34, 132.42, 133.34, 135.38, 149.62, 151.67, 155.13, 155.19, 159.95, 162.54, 162.60, 163.12, 163.65, 164.17.

8.14.2.8 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.8



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat **71.2** (1 mmol / 0.44 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** (1 mmol / 0.52 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.54 g (57 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 107 [30.4] SmCP_A 143 [21.8] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_9\text{NF}$

$M = 944.1484$ g/mol

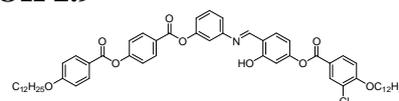
berechnet: C 73.78, H 7.47, N 1.48

gefunden: C 73.36, H 7.92, N 0.89

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.78-1.87 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03-4.13 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.82 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.87 (m, 1H, Ar-H), 7.93 (m, 1H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.65 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.19, 22.77, 25.95, 26.07, 29.10, 29.19, 29.39, 29.42, 29.43, 29.60, 29.63, 29.64, 29.66, 29.71, 31.99, 68.45, 69.57, 110.52, 112.98, 113.51, 114.40, 114.44, 117.02, 117.70, 117.90, 119.04, 120.04, 120.92, 121.47, 121.53, 122.05, 126.57, 127.34, 127.37, 130.12, 131.72, 132.31, 133.31, 149.49, 150.61, 151.64, 151.96, 152.06, 153.07, 154.76, 155.42, 162.46, 163.26, 163.72, 164.10, 164.15.

8.14.2.9 3-[4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.9



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.3** (0.87 mmol / 0.4 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** (0.87 mmol / 0.45 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.46 g (55 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 79 [56.9] SmCP_A 135 [21.7] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_9\text{NCl}$

$M = 960.60$ g/mol

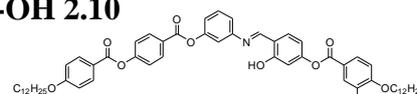
berechnet: C 72.51, H 7.35, N 1.46, Cl 3.69

gefunden: C 72.11, H 7.45, N 1.21, Cl 3.89

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.78-1.91 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03-4.13 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.81 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H), 8.05 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.65 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 26.05, 26.14, 29.06, 29.25, 29.43, 29.49, 29.67, 29.71, 29.78, 29.79, 32.06, 68.52, 69.58, 112.26, 113.10, 114.47, 119.13, 120.12, 120.99, 121.93, 122.14, 123.19, 126.65, 130.21, 130.54, 131.81, 132.23, 132.39, 133.39, 149.58, 151.71, 155.50, 158.99, 162.53, 163.25, 163.79, 164.24.

8.14.2.10 3-[4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzylidenamino]-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat o-OH 2.10



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.4** (0.8 mmol / 0.4 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** (0.8 mmol / 0.41 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.56 g (70 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 56 [24.3] SmCP_A 133 [20.1] I

C₅₈H₇₀O₉NBr

M = 1005.054 g/mol

berechnet: C 69.31, H 7.02, N 1.39, Br 7.95

gefunden: C 68.92, H 7.05, N 1.10, Br 7.94

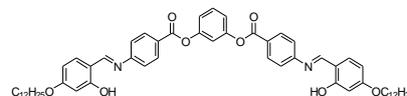
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, CH₂), 1.78-1.91 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03-4.13 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.82 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (s, 1H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 26.00, 26.07, 28.99, 29.19, 29.35, 29.42, 29.60, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.99, 68.45, 69.60, 110.55, 112.00, 112.15, 113.00, 114.41, 114.45, 117.04, 119.05, 120.05, 120.93, 122.07, 122.32, 126.58, 130.14, 131.20, 131.73, 132.32, 132.33, 135.31, 149.51, 151.65, 154.76, 155.44, 159.76, 162.48, 163.04, 163.73, 164.12, 164.17.

8.15 Synthese der bent-core Mesogene mit zwei Salicylidenamino-Fragmenten

8.15.1 Synthese der Resorcinderivate o-OH 3

8.15.1.1 1,3-Phylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.1



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (1 mmol / 0.43 g), Resorcin (0.5 mmol / 0.055 g), DCC (1 mmol / 0.206 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.29 g (63 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 114 [21.1] SmCP_A 179 [21.6] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

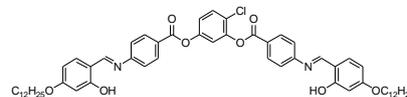
M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.85, N 3.03

gefunden: C 74.99, H 7.85, N 2.86

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.47 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.51 (m, 4H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 8.23 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

8.15.1.2 4-Chlor-1,3-phylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoat] o-OH 3.2



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (1.4 mmol / 0.60 g), 4-Chlor-resorcin (0.7 mmol / 0.10 g), DCC (1.4 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.24 g (36 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 112 [20.5] USmCP_A 156 [14.3] I

C₅₈H₇₁O₈N₂Cl

M = 959.618 g/mol

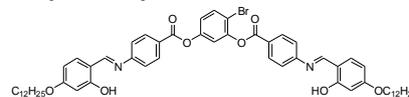
berechnet: C 72.59, H 7.46, N 2.92, Cl 3.69

gefunden: C 72.34, H 7.43, N 2.81, Cl 3.78

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.48 (m, 4H, Ar-H), 7.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 6H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.21 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 26.13, 29.21, 29.48, 29.69, 29.73, 29.77, 29.80, 32.06, 68.49, 101.81, 108.20, 117.88, 120.40, 121.31, 124.18, 126.11, 126.44, 130.40, 131.71, 131.91, 134.03, 147.49, 149.79, 153.51, 153.61, 163.05, 163.35, 164.02, 164.23.

8.15.1.3 4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-benzoat] o-OH 3.3



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (1.4 mmol / 0.60 g), 4-Brom-resorcin (0.7 mmol / 0.13 g), DCC (1.4 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.43 g (61 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 112 [18.0] USmCP_A 146 [12.2] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$

$M = 1004.072 \text{ g/mol}$

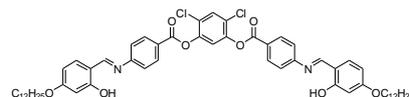
berechnet: C 69.38, H 7.13, N 2.79, Br 7.96

gefunden: C 69.03, H 7.20, N 2.58, Br 8.01

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.49 (m, 4H, Ar-H), 7.10 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.31 (m, 7H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.20 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 26.13, 29.21, 29.48, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.06, 68.49, 101.64, 108.16, 112.92, 117.93, 121.29, 121.32, 131.72, 131.94, 133.38, 134.00, 150.54, 163.08, 163.36, 164.30.

8.15.1.4 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-benzoat] o-OH 3.4



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (1.4 mmol / 0.60 g), 4,6-Dichlor-resorcin (0.7 mmol / 0.13 g), DCC (1.4 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.25 g (36 % d. Th.), gelber Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 133 [55.2] SmC 153 [1.2] N 157 [2.5] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$

$M = 994.06 \text{ g/mol}$

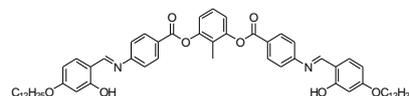
berechnet: C 70.07, H 7.10, N 2.82, Cl 7.13

gefunden: C 69.76, H 7.27, N 2.63, Cl 7.26

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.47 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.50 (m, 4H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.63 (s, 1H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 26.13, 29.21, 29.48, 29.70, 29.73, 29.77, 29.80, 32.06, 68.49, 101.66, 108.19, 112.83, 113.91, 119.48, 121.37, 125.01, 125.77, 130.72, 131.95, 132.70, 134.03, 146.10, 153.77, 163.17, 164.07, 164.32.

8.15.1.5 2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-benzoat] o-OH 3.5



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (2 mmol / 0.85 g), 2-Methyl-resorcin (1 mmol / 0.11 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.55 g (59 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 146 [36.3] SmCP_A 169 [22.1] I

$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{O}_8\text{N}_2$

$M = 939.202 \text{ g/mol}$

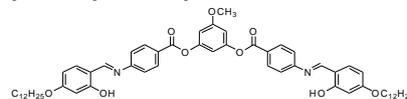
berechnet: C 75.44, H 7.94, N 2.98

gefunden: C 74.84, H 7.94, N 2.85

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.51 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.32 (s, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 10.25, 14.21, 22.78, 26.07, 29.14, 29.43, 29.64, 29.67, 29.71, 29.74, 32.00, 68.44, 101.57, 108.13, 112.70, 119.87, 121.21, 123.89, 126.54, 126.67, 131.65, 133.95, 150.23, 153.21, 162.92, 164.02, 164.27.

8.15.1.6 5-Methoxy-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-benzoat] o-OH 3.6



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69** (1 mmol / 0.43 g), 5-Methoxy-resorcin (0.5 mmol / 0.07 g), DCC (1 mmol / 0.206 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.31 g (65 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 134 [73.2] (SmCP_A 127 [20.1]) I

$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{O}_9\text{N}_2$

$M = 955.202 \text{ g/mol}$

berechnet: C 74.18, H 7.81, N 2.93

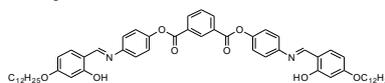
gefunden: C 73.78, H 7.87, N 2.84

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.50 (m, 4H, Ar-H), 7.23 (s, 2H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 9.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 26.13, 29.21, 29.48, 29.69, 29.73, 29.77, 29.79, 32.06, 55.86, 68.48, 101.65, 105.66, 108.13, 108.18, 112.82, 121.22, 126.79, 131.68, 133.97, 152.01, 153.33, 160.86, 163.00, 164.04, 164.16, 164.26.

8.15.2 Synthese der Isophthalsäurederivate o-OH 4

8.15.2.1 Isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-phenylester] o-OH 4.1



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenol **73** (1 mmol / 0.40 g), Isophthalsäure (0.5 mmol / 0.08 g), DCC (1 mmol / 0.206 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.32 g (69 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 179 [63.5] SmCP_A 223 [22.5] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

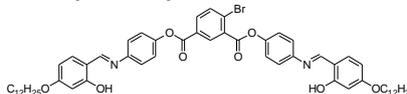
$M = 925.176 \text{ g/mol}$

berechnet: C 75.29, H 7.85, N 3.03

gefunden: C 74.98, H 7.88, N 2.87

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.29-1.46 (m, 36H, CH_2), 1.75 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.06 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.47 (s, 2H, Ar-H), 6.54 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 5H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.86 (m, 1H, Ar-H), 8.47 (m, 4H, Ar-H), 8.82 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

8.15.2.2 4-Brom-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-phenylester] o-OH 4.2



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenol **73** (0.53 mmol / 0.21 g), 4-Brom-isophthalsäure (0.26 mmol / 0.07 g), DCC (0.53 mmol / 0.11 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.19 g (71 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 136 [40.8] SmCP 189 [21.6] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$

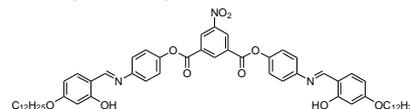
$M = 1004.072 \text{ g/mol}$

berechnet: C 69.38, H 7.13, N 2.79, Br 7.96

gefunden: C 69.00, H 7.43, N 2.47, Br 8.47

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.26-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.49 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.56 (s, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.33 (m, 6H, Ar-H), 7.91 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.19 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.51 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.79 (s, 1H, Ar-H).

8.15.2.3 5-Nitro-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)-phenylester] o-OH 4.3



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenol **73** (1 mmol / 0.40 g), 5-Nitro-isophthalsäure (0.5 mmol / 0.11 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.27 g (56 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 224 [61.9] I

C₅₈H₇₁O₁₀N₃

M = 970.178 g/mol

berechnet: C 71.80, H 7.38, N 4.33

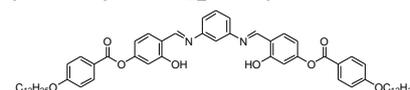
gefunden: C 71.60, H 7.36, N 4.19

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.49 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 10H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, CH=N), 9.27 (m, 3H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.02, 22.66, 26.02, 29.14, 29.33, 29.36, 29.56, 29.59, 29.63, 29.65, 31.93, 68.42, 101.81, 107.84, 113.02, 122.18, 122.24, 129.12, 132.42, 133.68, 147.29, 148.67, 148.98, 162.21, 162.27, 163.83, 164.00.

8.15.3 Synthese der Phenylen-1,3-diamin-Derivate o-OH 5 und o-OH 6

8.15.3.1 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen-1,3-diamin o-OH 5.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (1 mmol / 0.43 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.4 g (86 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 177 [45.2] (Col 172*) I

C₅₈H₇₂O₈N₂

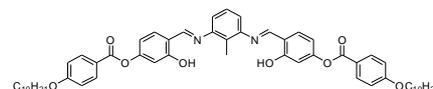
M = 925.176 g/mol

berechnet: C 75.29, H 7.85, N 3.03

gefunden: C 74.92, H 7.83, N 2.86

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (m, 4H, Ar-H), 7.44 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, CH=N).

8.15.3.2 N,N'-Bis[4-(4-n-decyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methylphenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{10/10}



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-decyloxy-benzoat **71.1₁₀** (2 mmol / 0.80 g), 2-Methyl-1,3-phenylendiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.83 g (94 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 121 [61.5] SmCP_A 191 [18.4] I

C₅₅H₆₆O₈N₂

M = 883.098 g/mol

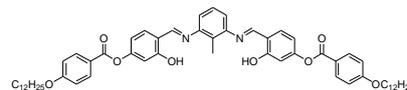
berechnet: C 74.80, H 7.53, N 3.17

gefunden: C 74.46, H 7.54, N 3.08

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.1 Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.47 (m, 28H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.01 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 12.87, 14.07, 22.71, 26.07, 29.21, 29.34, 29.41, 29.59, 31.95, 68.52, 110.71, 113.18, 114.50, 116.64, 117.24, 121.74, 127.41, 132.15, 133.15, 148.93, 155.28, 162.49, 162.75, 163.80, 164.23.

8.15.3.3 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1₁₂** (2 mmol / 0.85 g), 2-Methyl-1,3-phenyldiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

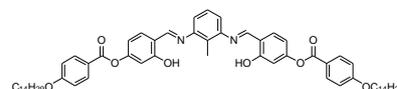
Ausbeute: 0.66 g (70 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 123 [71.2] SmCP_A 193 [19.5] I
C₅₉H₇₄O₈N₂ M = 939.202 g/mol

berechnet: C 75.45, H 7.94, N 2.98

gefunden: C 75.49, H 7.90, N 2.85

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.54 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.57 (s, 2H, CH=N).

8.15.3.4 N,N'-Bis[4-(4-n-tetradecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.2_{14/14}



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-tetradecyloxy-benzoat **71.1₁₄** (2 mmol / 0.91 g), 2-Methyl-1,3-phenyldiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.76 g (76 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 123 [81.9] SmCP_A 193 [19.0] I
C₆₃H₈₂O₈N₂ M = 995.306 g/mol

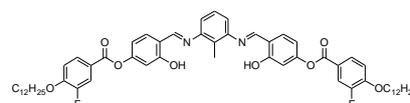
berechnet: C 76.02, H 8.31, N 2.82

gefunden: C 75.70, H 8.31, N 2.62

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 5.9 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.47 (m, 44H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.01 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 12.87, 14.07, 22.72, 26.07, 29.21, 29.39, 29.41, 29.60, 29.63, 29.70, 29.72, 31.98, 68.53, 110.71, 113.18, 114.50, 116.64, 117.23, 121.47, 127.41, 132.38, 133.16, 148.93, 155.28, 162.49, 162.75, 163.80, 164.23.

8.15.3.5 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.3



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat **71.2** (2 mmol / 0.89 g), 2-Methyl-1,3-phenyldiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.74 g (76 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 105 [63.2] SmCP_A 206 [20.4] I
C₅₉H₇₂O₈N₂F₂ M = 975.1828 g/mol

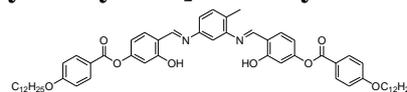
berechnet: C 72.66, H 7.44, N 2.87

gefunden: C 72.24, H 7.95, N 2.49

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.1 Hz, 6H, CH₃), 1.27-1.50 (m, 36H, CH₂), 1.85 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.12 (t, ³J = 6.3 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 7.01 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.30 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (m, 2H, Ar-H), 7.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 12.87, 14.07, 22.71, 25.95, 29.15, 29.37, 29.57, 29.62, 29.67, 29.69, 31.97, 68.79, 110.62, 112.99, 113.92, 116.67, 117.38, 117.86, 118.06, 121.88, 126.13, 127.40, 127.43, 133.21, 148.86, 150.93, 152.15, 152.25, 153.39, 15.98, 162.44, 162.76, 163.36.

8.15.3.6 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-4-methylphenylen-1,3-diamin o-OH 5.4



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (2 mmol / 0.85 g), 4-Methyl-1,3-phenylendiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.66 g (70 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 97 [8.5] B₄ 126 [32.1] I

C₅₉H₇₄O₈N₂

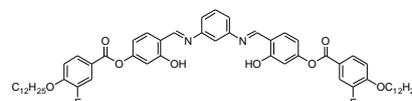
M = 939.202 g/mol

berechnet: C 75.45, H 7.94, N 2.98

gefunden: C 75.23, H 7.95, N 2.85

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.53 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, CH=N).

8.15.3.7 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.5



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat **71.2** (1.2 mmol / 0.53 g), 1,3-phenylendiamin (0.6 mmol / 0.065 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.36 g (62 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 179 [25.9] USmCP 186 [26.7] I

C₅₈H₇₀O₈N₂F₂

M = 961.1568 g/mol

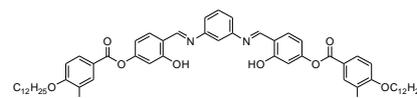
berechnet: C 72.47, H 7.34, N 2.92

gefunden: C 72.30, H 7.79, N 2.43

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.52 (m, 36H, CH₂), 1.86 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.83 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 7.02 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (m, 4H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.21, 22.78, 25.96, 29.09, 29.40, 29.42, 29.61, 29.65, 29.71, 29.73, 31.99, 69.55, 110.57, 113.03, 113.47, 117.06, 117.70, 117.91, 119.62, 127.40, 130.30, 133.29, 149.43, 150.60, 152.09, 154.76, 162.33, 162.51, 163.32.

8.15.3.8 N,N'-Bis[4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.6



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.3** (1 mmol / 0.46 g), 1,3-phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.4 g (80 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 165 [25.1] USmCP 173 [22.2] I

C₅₈H₇₀O₈N₂Cl₂

M = 994.04 g/mol

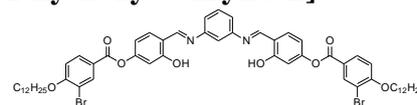
berechnet: C 70.08, H 7.10, N 2.82, Cl 7.13

gefunden: C 69.77, H 7.10, N 2.64, Cl 7.22

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.54 (m, 36H, CH₂), 1.87 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 6.82 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (s, 2H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 25.99, 29.00, 29.37, 29.42, 29.61, 29.64, 29.72, 29.73, 32.00, 69.54, 110.58, 112.22, 113.02, 113.84, 117.08, 119.62, 121.86, 123.14, 130.48, 132.17, 133.29, 149.45, 154.78, 158.95, 162.33, 162.53, 163.21.

8.15.3.9 N,N'-Bis[4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-phenylen-1,3-diamin o-OH 5.7



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.4** (1.2 mmol / 0.61 g), 1,3-Phenylendiamin (0.6 mmol / 0.065 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.41 g (63 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 143 [17.6] USmCP 161 [13.5] I

$C_{58}H_{70}O_8N_2Br_2$

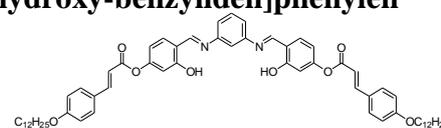
M = 1082.968 g/mol

berechnet: C 64.32, H 6.52, N 2.59, Br 14.76

gefunden: C 64.06, H 6.63, N 2.48, Br 15.32

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.54 (m, 36H, CH_2), 1.87 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.83 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (s, 2H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, $CH=N$).

8.15.3.10 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]phenylen 1,3-diamin o-OH 6.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **77** (1 mmol / 0.45 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.38 g (78 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 189 [54.4] (SmCP_A 183*) I

$C_{62}H_{76}O_8N_2$

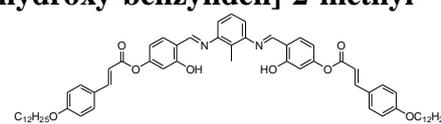
M = 977.248 g/mol

berechnet: C 76.20, H 7.84, N 2.87

gefunden: C 75.92, H 7.88, N 2.71

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.27-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.00 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.46 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 2H, Ar- $CH=CH$), 6.81 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (s, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 2H, Ar- $CH=CH$), 8.66 (s, 2H, $CH=N$).

8.15.3.11 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 6.2



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **77** (1 mmol / 0.45 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.061 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.3 g (61 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 131 [74.1] SmCP_A 202 [16.9] I

$C_{63}H_{78}O_8N_2$

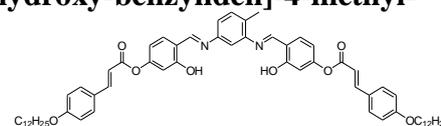
M = 991.274 g/mol

berechnet: C 76.33, H 7.93, N 2.83

gefunden: C 75.99, H 7.98, N 2.69

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.85 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.24-1.53 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 2.40 (s, 3H, CH_3), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.46 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 2H, Ar- $CH=CH$), 6.80 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (s, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 2H, Ar- $CH=CH$), 8.55 (s, 2H, $CH=N$).

8.15.3.12 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)-2-hydroxy-benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin o-OH 6.3



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester **77** (1 mmol / 0.45 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.061 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.38 g (77 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 114 [23.4] SmCP_A 134 [14.4] I

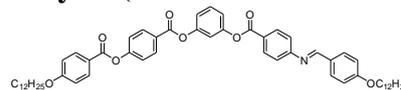
$C_{63}H_{78}O_8N_2$

M = 991.274 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.40 (s, 3H, CH_3), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.46 (d, $^3J = 15.9$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 6.80 (m, 2H, Ar-H), 6.86 (s, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 8.66 (s, 2H, CH=N).

8.16 Synthese der gebogenen Benzylidenamino-Derivate H 1 bis H 6

8.16.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxy]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat H 1.1



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (0.8 mmol / 0.33 g), 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1** (0.8 mmol / 0.42 g), DCC (0.8 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.65 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 92 [62.3] SmCP_A 111 [19.8] I
 $\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{N}$ $M = 910.158$ g/mol

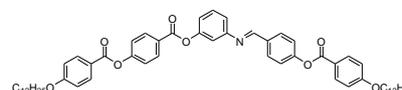
berechnet: C 76.53, H 7.86, N 1.54

gefunden: C 76.22, H 7.90, N 1.30

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.95$ Hz, 6H, CH_3), 1.23-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.20 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (s, 1H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.25, 22.83, 26.13, 26.16, 29.24, 29.31, 29.48, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.05, 68.41, 68.51, 114.45, 114.77, 114.85, 115.82, 119.08, 119.30, 120.94, 121.01, 122.09, 125.99, 126.68, 129.76, 130.93, 131.51, 131.79, 132.38, 151.39, 151.57, 155.44, 161.02, 162.39, 163.77, 163.98, 164.18, 164.46.

8.16.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzylidenamino]phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat H 2.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **2.1**₁₂ (0.5 mmol / 0.21 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1** (0.5 mmol / 0.26 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

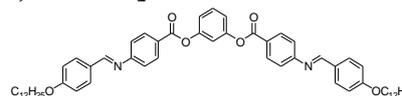
Ausbeute: 0.40 g (89 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 111 [65.5] (SmCP_A 106 [16.9]) I
 $\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{N}$ $M = 910.158$ g/mol

berechnet: C 76.53, H 7.86, N 1.54

gefunden: C 76.29, H 7.88, N 1.34

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.21-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.53 (m, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.95 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (m, 2H, Ar-H), 8.48 (s, 1H, CH=N).

8.16.3 1,3-Phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.1



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (1.61 mmol / 0.66 g), Resorcin (0.8 mmol / 0.09 g), DCC (1.6 mmol / 0.33 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.62 g (87 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 124 [73.4] (SmCP_A 110*) I
 $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{N}_2$ $M = 893.176$ g/mol

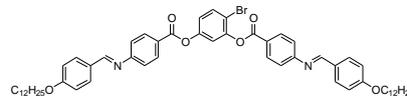
berechnet: C 77.99, H 8.13, N 3.14

gefunden: C 77.53, H 8.16, N 3.17

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.46 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.23

(d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.84 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.20 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.36 (s, 2H, CH=N).

8.16.4 4-Brom-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.3



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (2 mmol / 0.82 g), 4-Brom-resorcin (1 mmol / 0.19 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

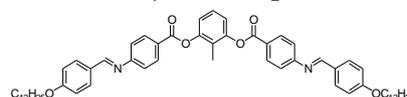
Ausbeute: 0.67 g (69 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 88 [37.3] N 95 [21.5] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$

$M = 972.072$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.10 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (s, 2H, CH=N).

8.16.5 2-Methyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.5



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (2 mmol / 0.82 g), 2-Methyl-resorcin (1 mmol / 0.12 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.60 g (66 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 125 [80.9] (B₄ 116*) I

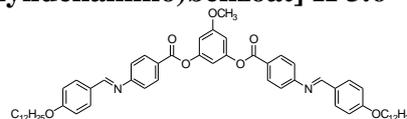
$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{O}_6\text{N}_2$

$M = 907.202$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.13 (s, 3H, Ar- CH_3), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.31 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.36 (s, 2H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 10.24, 14.18, 22.77, 26.10, 29.27, 29.42, 29.46, 29.64, 29.67, 29.71, 29.74, 32.00, 68.36, 114.81, 119.82, 120.92, 123.97, 125.90, 126.44, 128.56, 130.84, 131.45, 150.34, 157.36, 160.96, 162.33, 164.27.

8.16.6 5-Methoxy-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] H 3.6



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70** (2 mmol / 0.82 g), 5-Methoxy-resorcin (1 mmol / 0.14 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

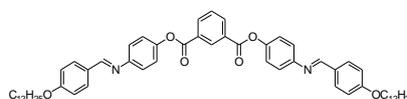
Ausbeute: 0.45 g (49 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 98 [45.7] I

$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{O}_7\text{N}_2$

$M = 923.202$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.83 (s, 3H, Ar- OCH_3), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.73 (s, 2H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.23 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.36 (s, 2H, CH=N).

8.16.7 Isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)phenylester] H 4.1



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol **75** (2 mmol / 0.76 g), Isophthalsäure (1 mmol / 0.17 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.54 g (61 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 190 [98.0] I

$C_{58}H_{72}O_6N_2$

$M = 893.176 \text{ g/mol}$

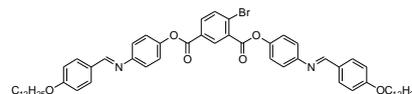
berechnet: C 77.99, H 8.13, N 3.14

gefunden: C 77.49, H 8.12, N 3.00

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.28-1.47 (m, 36H, CH_2), 1.76 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.66 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.78 (t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.36 (m, 2H, Ar-H), 8.72 (s, 1H, Ar-H), 9.87 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, DMSO- d_6): δ 12.85, 21.17, 24.68, 27.82, 27.89, 28.12, 28.17, 28.19, 29.62, 30.49, 67.81, 100.78, 113.86, 114.33, 114.72, 115.17, 120.25, 120.79, 121.07, 121.58, 129.43, 130.01, 132.73, 146.50, 163.25, 163.59.

8.16.8 4-Brom-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)]phenylester] H 4.2



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol **75** (2 mmol / 0.76 g), 4-Brom-isophthalsäure (1 mmol / 0.25 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.52 g (54 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 163 [84.2] (SmCP_A 155 [28.2]) I

$C_{58}H_{71}O_6N_2\text{Br}$

$M = 972.072 \text{ g/mol}$

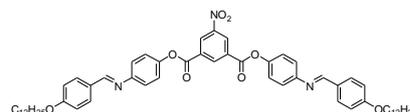
berechnet: C 71.66, H 7.36, N 2.88, Br 8.22

gefunden: C 71.20, H 7.41, N 2.73, Br 8.78

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.27-1.50 (m, 36H, CH_2), 1.80 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 8H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.89 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.18 (m, 1H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.78 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ 14.03, 22.66, 26.04, 29.24, 29.33, 29.38, 29.56, 29.59, 29.63, 29.66, 31.93, 68.37, 114.88, 121.85, 121.87, 122.04, 122.05, 128.68, 129.09, 129.34, 130.63, 132.47, 133.12, 133.88, 135.20, 148.42, 148.47, 150.58, 150.68, 160.00, 162.18, 163.72, 163.83.

8.16.9 5-Nitro-isophthalsäure-bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)]phenylester] H 4.3



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol **75** (2 mmol / 0.76 g), 5-Nitro-isophthalsäure (1 mmol / 0.21 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.46 g (49 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 193 [57.5] I

$C_{58}H_{71}O_8N_3$

$M = 938.178 \text{ g/mol}$

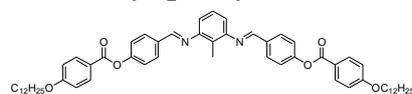
berechnet: C 74.25, H 7.63, N 4.48

gefunden: C 73.83, H 7.72, N 4.34

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.27-1.49 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 8H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.39 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.24 (m, 2H, Ar-H), 9.28 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.02, 22.66, 26.04, 29.23, 29.33, 29.38, 29.56, 29.59, 29.63, 29.65, 31.92, 68.38, 114.90, 121.89, 121.97, 125.40, 129.03, 130.65, 132.54, 136.56, 148.18, 148.95, 150.90, 160.15, 162.24, 162.37.

8.16.10 N,N' -Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin H 5.2_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **2.1**₁₂ (2 mmol / 0.82 g), 2-Methyl-1,3-phenyldiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.84 g (93 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 128 [26.2] I

$C_{59}H_{74}O_6N_2$

M = 907.202 g/mol

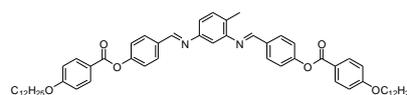
berechnet: C 78.11, H 8.22, N 3.09

gefunden: C 78.00, H 8.24, N 3.02

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 2.36 (s, 3H, $Ar-CH_3$), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.81 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, $Ar-H$), 6.96 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 4H, $Ar-H$), 7.21 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, $Ar-H$), 7.32 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, $Ar-H$), 7.99 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, $Ar-H$), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, $Ar-H$), 8.38 (s, 2H, $CH=N$).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 12.54, 14.15, 22.74, 26.04, 29.17, 29.39, 29.41, 29.60, 29.64, 29.69, 29.71, 31.97, 68.43, 114.40, 115.24, 121.32, 122.23, 125.54, 126.81, 129.95, 132.35, 134.06, 151.76, 153.47, 158.56, 163.69, 164.56.

8.16.11 N,N' -Bis[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-4-methyl-phenylen-1,3-diamin H 5.4



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **2.1** (2 mmol / 0.82 g), 4-Methyl-1,3-phenylendiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.65 g (72 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 98 [58.0] I

$C_{59}H_{74}O_6N_2$

M = 907.202 g/mol

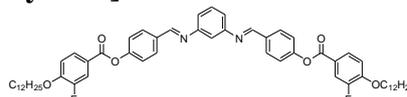
berechnet: C 78.11, H 8.22, N 3.09

gefunden: C 77.93, H 8.24, N 2.97

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 2.37 (s, 3H, $Ar-CH_3$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, $Ar-H$), 7.02 (m, 1H, $Ar-H$), 7.16 (m, 2H, $Ar-H$), 7.32 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, $Ar-H$), 7.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, $Ar-H$), 7.98 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, $Ar-H$), 8.14 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, $Ar-H$), 8.43 (s, 1H, $CH=N$), 8.51 (s, 1H, $CH=N$).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.15, 17.53, 22.74, 26.04, 29.17, 29.39, 29.41, 29.60, 29.64, 29.68, 29.70, 31.97, 68.43, 110.56, 114.40, 117.82, 121.30, 122.22, 122.25, 129.92, 129.98, 130.86, 132.33, 133.87, 133.98, 150.62, 151.59, 153.52, 158.53, 158.61, 163.69, 164.53.

8.16.12 N,N' -Bis[4-(4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoyloxy)benzyliden]-phenylen-1,3-diamin H 5.5



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat **2.2** (1.2 mmol / 0.50 g), 1,3-phenylendiamin (0.6 mmol / 0.063 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

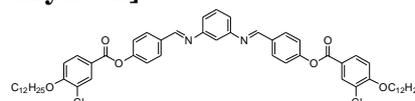
Ausbeute: 0.37 g (66 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 127 [75.1] (SmCP 124 [8.6]) I

$C_{58}H_{70}O_6N_2F_2$

M = 929.1568 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.49 (m, 36H, CH_2), 1.86 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.95 (m, 2H, $Ar-H$), 7.02 (s, 1H, $Ar-H$), 7.09 (m, 2H, $Ar-H$), 7.32 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, $Ar-H$), 7.40 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, $Ar-H$), 7.89 (m, 2H, $Ar-H$), 7.94 (s, 2H, $Ar-H$), 7.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, $Ar-H$), 8.51 (s, 2H, $CH=N$).

8.16.13 N,N' -Bis[4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-phenylen-1,3-diamin H 5.6



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoat **2.3** (1.24 mmol / 0.55 g), 1,3-phenylendiamin (0.62 mmol / 0.067 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.4 g (67 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 116 [74.1] (SmCP 108 [13.5]) I

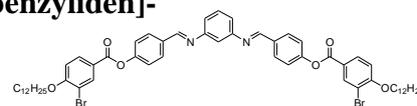
$C_{58}H_{70}O_6N_2Cl_2$

M = 962.04 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.52 (m, 36H, CH_2), 1.87 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.98 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, $Ar-H$), 7.15 (m, 3H, $Ar-H$), 7.32

(d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.06 (m, 2H, Ar-H), 8.20 (s, 2H, Ar-H), 8.51 (s, 2H, CH=N).

8.16.14 N,N'-Bis[4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzyliden]-phenylen-1,3-diamin H 5.7



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoat **2.4** (0.92 mmol / 0.45 g), 1,3-phenylendiamin (0.46 mmol / 0.05 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.32 g (66 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 79 [14.1] SmCP 92 [6.2] I

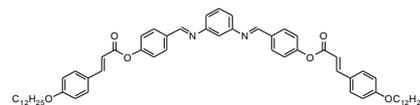
$C_{58}H_{70}O_6N_2Br_2$

M = 1050.968 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 36H, CH_2), 1.86 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.94 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.10 (m, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, Ar-H), 8.51 (s, 2H, CH=N).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.20, 22.77, 26.00, 28.98, 29.35, 29.42, 29.60, 29.64, 29.72, 31.99, 69.59, 109.59, 111.99, 118.61, 122.01, 122.09, 122.41, 129.89, 130.02, 131.19, 133.84, 135.29, 152.79, 153.23, 159.26, 159.75, 163.33.

8.16.15 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)benzyliden]phenylen-1,3-diamin H 6.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylester **78** (2 mmol / 0.87 g), 1,3-Phenylendiamin (1 mmol / 0.11 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.86 g (91 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 146 [56.8] I

$C_{62}H_{76}O_6N_2$

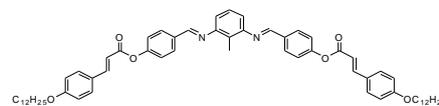
M = 945.248 g/mol

berechnet: C 78.77, H 8.11, N 2.96

gefunden: C 78.74, H 8.11, N 2.81

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.89 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26-1.45 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.48 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.08 (m, 3H, Ar-H), 7.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.40 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 7.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.50 (s, 2H, CH=N).

8.16.16 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)benzyliden]-2-methyl-phenylen-1,3-diamin H 6.2



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylester **78** (2 mmol / 0.87 g), 1,3-Phenylendiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.67 g (70 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 136 [67.6] N 140 [0.5] I

$C_{63}H_{78}O_6N_2$

M = 959.274 g/mol

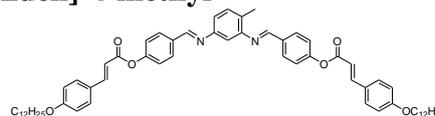
berechnet: C 78.86, H 8.20, N 2.92

gefunden: C 78.63, H 8.25, N 2.83

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 2.35 (s, 3H, CH_3), 3.99 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $ArOCH_2CH_2$), 6.48 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 6.80 (m, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 2H, Ar-CH=CH), 7.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.37 (s, 1H, CH=N).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 12.53, 14.15, 22.74, 26.06, 29.22, 29.39, 29.41, 29.61, 29.64, 29.68, 29.70, 31.97, 69.30, 114.16, 115.01, 115.22, 122.10, 122.43, 125.52, 126.64, 126.81, 129.93, 130.08, 130.17, 131.16, 134.01, 146.79, 151.76, 153.30, 158.55, 161.51, 165.35.

8.16.17 N,N'-Bis[4-(4-n-dodecyloxy-cinnamoyloxy)benzyliden]-4-methylphenylen-1,3-diamin **H 6.3**



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylester **78** (2 mmol / 0.87 g), 1,3-Phenylendiamin (1 mmol / 0.12 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.70 g (73 % d. Th.), gelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 107 [40.8] I

$C_{63}H_{78}O_6N_2$

$M = 959.274 \text{ g/mol}$

berechnet: C 78.86, H 8.20, N 2.92

gefunden: C 78.62, H 8.21, N 2.89

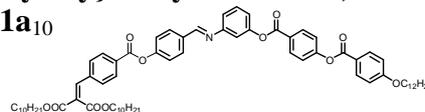
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.79 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.99 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.48 (d, $^3J = 15.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-CH=CH), 6.83 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.83 (d, $^3J = 15.8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-CH=CH), 7.94 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.42 (s, 1H, CH=N), 8.50 (s, 1H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.15, 17.52, 22.74, 26.06, 29.22, 29.39, 29.41, 29.61, 29.64, 29.68, 29.70, 31.97, 68.30, 109.88, 110.55, 114.15, 115.01, 117.80, 122.09, 122.12, 126.63, 129.90, 129.96, 130.09, 130.85, 130.82, 133.93, 146.79, 150.62, 151.60, 153.30, 158.52, 158.60, 161.51, 165.30, 165.35.

8.17 Gebogene 5-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-1 bis S-4

8.17.1 Synthese der Verbindungen S-1

8.17.1.1 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzylidenamino)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **S-1a₁₀**



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **79₁₀** (0.5 mmol / 0.31 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1₁₂** (0.5 mmol / 0.26 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

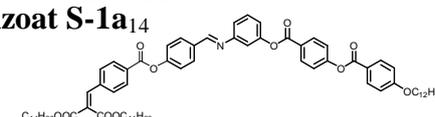
Ausbeute: 0.35 g (63 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 68 [19.3] Col_{ob} 73 [15.2] I

$C_{70}H_{89}O_{11}N$

$M = 1120.422 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (m, 9H, CH_3), 1.22-1.50 (m, 46H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.11 (m, 3H, Ar-H), 7.18 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, $\text{Ar-CH=C(COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 7.96 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N).

8.17.1.2 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **S-1a₁₄**



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **79₁₄** (0.8 mmol / 0.57 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1₁₂** (0.8 mmol / 0.41 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

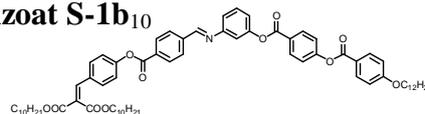
Ausbeute: 0.67 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 64 [18.7] Col_{ob} 73 [12.5] I

$C_{78}H_{105}O_{11}N$

$M = 1232.63 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 9H, CH_3), 1.22-1.49 (m, 62H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, $\text{Ar-CH=C(COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 7.98 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.19 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.49 (s, 1H, CH=N).

8.17.1.3 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80**₁₀ (0.5 mmol / 0.31 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1**₁₂ (0.5 mmol / 0.26 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

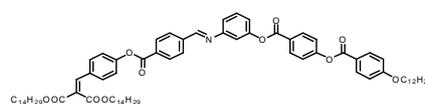
Ausbeute: 0.36 g (64 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 85 [40.1] (Col 77 [13.2]) I

C₇₀H₈₉O₁₁N

M = 1120.422 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.48 (m, 46H, CH₂), 1.68 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (m, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N).

8.17.1.4 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-1b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80**₁₄ (0.8 mmol / 0.57 g), 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.85 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 80 [98.2] (Col 79 [13.1]) I

C₇₈H₁₀₅O₁₁N

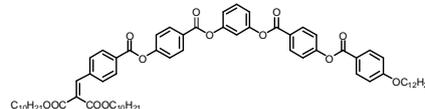
M = 1232.63 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.22-1.49 (m, 62H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.98 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 25.97, 26.07, 28.48, 28.67, 29.18, 29.33, 29.43, 29.63, 29.66, 29.70, 29.74, 29.77, 31.99, 65.85, 66.04, 68.45, 114.17, 114.40, 119.63, 120.92, 122.03, 122.06, 126.62, 126.67, 128.87, 129.94, 130.52, 130.74, 131.43, 131.72, 132.32, 140.49, 140.72, 151.51, 152.28, 152.55, 155.39, 159.37, 163.73, 163.95, 164.14, 164.20, 166.49.

8.17.2 Synthese der Verbindungen S-2

8.17.2.1 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-2a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₀ (1 mmol / 0.64 g), 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1**₁₂ (1 mmol / 0.52 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1

Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.75 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 60 [16.4] Col_{ob} 82 [37.0] I

C₇₀H₈₈O₁₃

M = 1137.404 g/mol

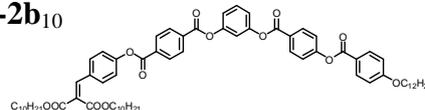
berechnet: C 73.91, H 7.81

gefunden: C 73.68, H 7.80

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.48 (m, 46H, CH₂), 1.68 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.25, 22.80, 22.84, 26.01, 26.13, 28.52, 28.70, 29.24, 29.35, 29.37, 29.43, 29.45, 29.48, 29.68, 29.72, 29.77, 29.79, 32.01, 32.03, 32.06, 66.17, 66.25, 68.50, 114.45, 115.77, 119.22, 120.98, 121.92, 122.12, 126.61, 127.07, 129.17, 129.34, 129.85, 130.22, 130.54, 131.81, 131.91, 132.38, 138.38, 140.24, 151.35, 151.41, 155.01, 155.46, 163.59, 163.65, 163.78, 163.86, 163.98, 164.19, 166.01.

8.17.2.2 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-2b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₀ (0.8 mmol / 0.51 g), 3-Hydroxyphenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1**₁₂ (0.8 mmol / 0.42 g), DCC (0.8 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.62 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 76 [52.4] Col_{ob} 82 [12.8] I

$\text{C}_{70}\text{H}_{88}\text{O}_{13}$

$M = 1137.404 \text{ g/mol}$

berechnet: C 73.91, H 7.81

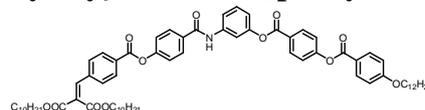
gefunden: C 73.36, H 7.84

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (m, 9H, CH_3), 1.23-1.49 (m, 46H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.24 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 3H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.50 (t, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, $\text{Ar-CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.32 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.18, 22.74, 22.76, 25.96, 25.97, 26.06, 28.48, 28.67, 29.17, 29.31, 29.32, 29.38, 29.41, 29.42, 29.59, 29.62, 29.65, 29.70, 29.72, 31.97, 31.98, 65.86, 66.04, 68.44, 114.40, 115.62, 118.99, 119.44, 120.90, 121.94, 122.07, 126.48, 126.76, 129.87, 130.25, 130.75, 130.94, 131.73, 132.31, 133.58, 133.81, 140.62, 151.09, 151.40, 152.09, 155.45, 163.56, 163.63, 163.73, 163.89, 163.90, 164.10, 166.44.

8.17.3 Synthese der Verbindungen S-3

8.17.3.1 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-3a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₀ (0.8 mmol / 0.51 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.68 g (75 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 102 [22.0] I

$\text{C}_{70}\text{H}_{89}\text{O}_{12}\text{N}$

$M = 1136.422 \text{ g/mol}$

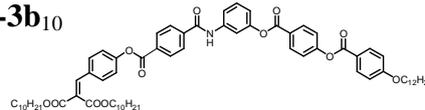
berechnet: C 73.98, H 7.89, N 1.23

gefunden: C 73.47, H 7.92, N 1.17

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 9H, CH_3), 1.23-1.47 (m, 46H, CH_2), 1.68 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.00 (m, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.39 (t, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.48 (s, 1H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.69 (m, 1H, Ar-H), 7.75 (s, 1H, $\text{Ar-CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 7.92 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.18, 22.74, 22.77, 25.94, 26.07, 28.47, 28.64, 29.19, 29.29, 29.31, 29.36, 29.38, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.94, 31.97, 31.99, 66.11, 66.18, 68.45, 113.77, 114.40, 117.43, 117.73, 120.96, 121.98, 122.01, 126.69, 128.58, 129.08, 129.28, 129.74, 130.22, 130.46, 131.73, 132.32, 138.27, 138.94, 140.18, 151.26, 155.35, 163.53, 163.71, 163.77, 164.14, 164.22, 164.59, 164.95, 166.95.

8.17.3.2 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-3b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₀ (0.8 mmol / 0.51 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1**₁₂ (0.8 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.70 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 104 [57.0] I

C₇₀H₈₉O₁₂N

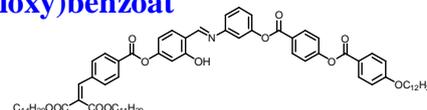
M = 1136.422 g/mol

berechnet: C 73.98, H 7.89, N 1.23

gefunden: C 73.54, H 8.00, N 1.07

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 46H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.23 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.70 (s, 1H, CONH), 7.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (m, 4H, Ar-H).

8.17.4 3-(4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzylidenamino)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat S-4a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **81**₁₄ (0.7 mmol / 0.52 g), 3-

Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26.1**₁₂ (0.7 mmol / 0.36 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.63 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 84 [52.9] Col 88 [12.4] I

C₇₈H₁₀₅O₁₂N

M = 1248.63 g/mol

berechnet: C 75.02, H 8.48, N 1.12

gefunden: C 74.52, H 8.48, N 1.22

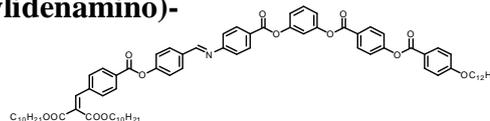
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.48 (m, 62H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.82 (m, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.56 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.17, 22.75, 25.93, 26.05, 28.44, 28.62, 29.16, 29.28, 29.29, 29.41, 29.61, 29.65, 29.69, 29.71, 29.74, 31.97, 66.05, 66.15, 68.42, 110.46, 110.71, 112.83, 114.38, 117.14, 119.02, 120.08, 120.89, 121.91, 122.05, 126.54, 128.98, 129.21, 129.26, 130.12, 130.39, 130.43, 131.61, 131.70, 132.30, 133.34, 138.12, 140.23, 149.42, 151.63, 154.57, 155.41, 162.41, 162.49, 163.53, 163.71, 164.09, 164.14, 165.93.

8.18 Gebogenen 6-Kern-Mesogene mit einer terminalen Doppelkette S-5 bis S-8

8.18.1 Synthese der Verbindungen S-5

8.18.1.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzylidenamino)-benzoat S-5a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **79**₁₀ (0.33 mmol / 0.20 g), 3-(4-Amino-

benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.33 mmol / 0.21 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.26 g (57 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 77 [20.5] SmCP109 [18.2] I

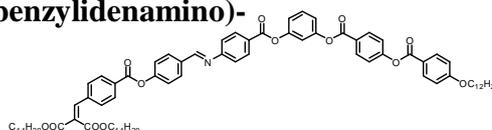
C₇₇H₉₃O₁₃N

M = 1240.524 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, CH₃), 1.23-1.47 (m, 46H, CH₂), 1.68 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.00 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (m, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.74, 22.76, 25.94, 26.07, 28.46, 28.64, 29.18, 29.29, 29.31, 29.36, 29.38, 29.42, 29.62, 29.66, 29.71, 29.73, 31.95, 31.97, 31.99, 66.11, 66.18, 68.44, 114.39, 115.83, 118.70, 119.37, 120.83, 120.96, 122.01, 122.05, 122.13, 122.33, 126.67, 129.17, 129.29, 129.58, 130.05, 130.36, 130.48, 131.17, 131.51, 131.72, 132.32, 134.17, 140.12, 140.21, 151.26, 151.40, 151.75, 155.35, 160.37, 163.52, 163.70, 163.78, 163.94, 164.12, 164.31, 164.55, 165.92.

8.18.1.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzylidenamino)-benzoat S-5a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoat **79**₁₄ (0.8 mmol / 0.57 g), 3-(4-Aminobenzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.51 g (47 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 74 [46.5] SmCP 106 [17.1] I

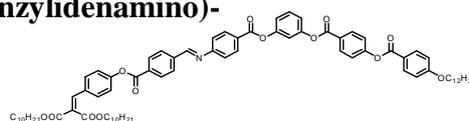
C₈₅H₁₀₉O₁₃N

M = 1352.732 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.83 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 62H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.47 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.01 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (m, 4H, Ar-H), 8.47 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 25.97, 26.07, 28.47, 28.64, 29.18, 29.31, 29.43, 29.63, 29.68, 29.74, 29.77, 32.00, 66.11, 66.18, 68.44, 113.81, 114.39, 115.76, 119.23, 120.83, 122.05, 122.12, 122.33, 126.47, 126.60, 129.08, 129.27, 129.74, 130.35, 130.45, 131.17, 131.51, 131.74, 132.32, 133.58, 140.21, 140.69, 151.34, 151.72, 155.39, 160.35, 163.54, 163.72, 163.93, 163.95, 164.12, 164.56, 165.96.

8.18.1.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)-benzoat S-5b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80**₁₀ (1 mmol / 0.62 g), 3-(4-Aminobenzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (1 mmol / 0.64 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.72 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 89 [35.0] M_xP 123 [15.7] I

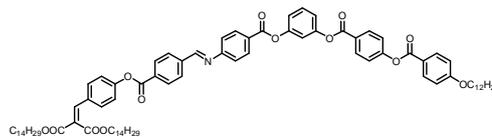
C₇₇H₉₃O₁₃N

M = 1240.524 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.48 (m, 46H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.68 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 25.96, 26.07, 28.47, 28.66, 29.17, 29.32, 29.39, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.97, 65.88, 66.05, 68.43, 113.87, 114.38, 115.84, 118.71, 119.38, 120.85, 121.92, 122.01, 122.06, 126.65, 126.76, 129.07, 129.56, 130.58, 130.71, 130.77, 130.97, 131.55, 131.72, 132.31, 134.02, 139.66, 140.59, 140.69, 151.24, 151.72, 152.03, 155.33, 160.32, 163.52, 163.69, 163.90, 163.95, 164.13, 164.56, 164.46.

8.18.1.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat S-5b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80₁₄** (0.8 mmol / 0.57 g), 3-(4-Aminobenzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50₁₂** (0.8 mmol / 0.51 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.51 g (47 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 81 [48.0] M_xP 119 [12.4] I

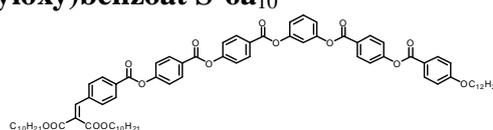
C₈₅H₁₀₉O₁₃N

M = 1352.732 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 62H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.07 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N).

8.18.2 Synthese der Verbindungen S-6

8.18.2.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)benzoat S-6a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82₁₀** (1 mmol / 0.64 g), 3-(4-Hydroxybenzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **84₁₂** (1 mmol / 0.64 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.96 g (76 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 97 [30.2] SmCP 116 [21.4] I

C₇₇H₉₂O₁₅

M = 1257.506 g/mol

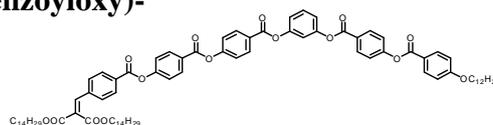
berechnet: C 73.54, H 7.37

gefunden: C 73.30, H 7.37

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 9H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 46H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.38 (m, 6H, Ar-H), 7.48 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.78, 25.94, 26.07, 28.46, 28.63, 29.18, 29.31, 29.37, 29.39, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.97, 312.99, 66.19, 68.44, 114.39, 115.72, 120.91, 121.97, 122.06, 126.55, 126.71, 126.94, 129.29, 129.79, 130.49, 131.75, 131.85, 131.92, 132.32, 138.36, 140.15, 151.30, 155.12, 155.39, 163.56, 163.70, 163.83, 163.93, 164.13, 165.95.

8.18.2.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyloxy)-benzoat S-6a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82₁₄** (0.8 mmol / 0.60 g), 3-(4-Hydroxybenzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **84₁₂** (0.8 mmol / 0.51 g), DCC (0.8 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.75 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 83 [24.9] SmCP 115 [15.9] I

C₈₅H₁₀₈O₁₅

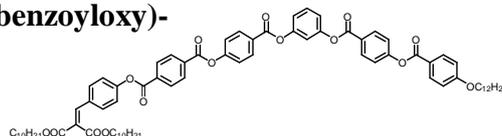
M = 1369.714 g/mol

berechnet: C 74.53, H 7.95

gefunden: C 74.16, H 8.03

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 9H, CH_3), 1.23-1.47 (m, 62H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.38 (m, 6H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.59 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.14 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (m, 4H, Ar-H).

8.18.2.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)-benzoat S-6b₁₀

**Ansatzgröße: nach AAV 2**4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₀ (0.8 mmol / 0.51 g),Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2 3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **84**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), ToluolAusbeute: 0.71 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 102 [31.9] M_x 128 [18.4] I $\text{C}_{77}\text{H}_{92}\text{O}_{15}$

M = 1257.506 g/mol

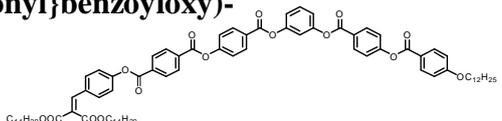
berechnet: C 73.54, H 7.38

gefunden: C 73.55, H 7.42

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 9H, CH_3), 1.24-1.50 (m, 46H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.24 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.13 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.83, 26.02, 26.04, 26.13, 28.55, 28.73, 29.24, 29.39, 29.46, 29.48, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.04, 32.06, 65.95, 66.12, 68.51, 114.46, 115.77, 119.21, 119.33, 120.98, 121.91, 122.00, 122.13, 126.60, 126.85, 127.26, 129.87, 130.38, 130.41, 130.83, 131.04, 131.81, 131.97, 132.38, 133.57, 133.85, 140.67, 151.34, 151.43, 152.12, 154.88, 155.47, 163.49, 163.59, 163.78, 163.81, 163.98, 164.19, 166.53.

8.18.2.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)-benzoat S-6b₁₄

**Ansatzgröße: nach AAV 3**4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₄ (0.8 mmol / 0.60 g),Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2 3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **84**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), ToluolAusbeute: 0.77 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 89 [47.0] M_x 124 [16.3] I $\text{C}_{85}\text{H}_{108}\text{O}_{15}$

M = 1369.714 g/mol

berechnet: C 74.53, H 7.95

gefunden: C 74.11, H 8.05

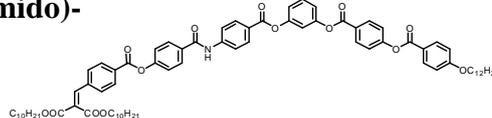
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 9H, CH_3), 1.23-1.48 (m, 62H, CH_2), 1.67 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.24 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.27 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.13 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.83, 26.03, 26.13, 28.55, 28.73, 29.24, 29.39, 29.50, 29.69, 29.72, 29.76, 29.80, 29.82, 29.84, 32.06, 65.94, 66.11, 68.50, 114.46, 115.77, 119.20, 119.33, 120.98, 121.90, 122.00,

122.12, 126.60, 126.85, 127.26, 129.87, 130.38, 130.40, 130.83, 131.04, 131.80, 131.96, 132.38, 133.57, 133.85, 140.67, 151.34, 151.43, 152.12, 154.88, 155.48, 163.48, 163.58, 163.78, 163.81, 163.97, 164.18, 166.52.

8.18.3 Synthese der Verbindungen S-7

8.18.3.1 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)-benzoat S-7a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₀ (1 mmol / 0.64 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (1 mmol / 0.64 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.78 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 99 [23.8] M_x 145 [13.1] I

C₇₇H₉₃O₁₄N

M = 1256.524 g/mol

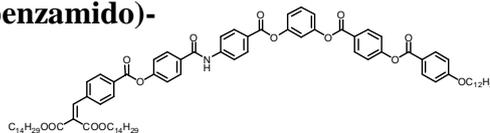
berechnet: C 73.60, H 7.46, N 1.11

gefunden: C 73.06, H 7.44, N 0.96

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.24-1.48 (m, 46H, CH₂), 1.68 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.82 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.46 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (s, 1H, CONH), 8.19 (m, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.25, 22.80, 22.83, 26.01, 26.13, 28.52, 28.70, 29.2, 29.35, 29.37, 29.43, 29.45, 29.48, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.01, 32.03, 32.06, 66.19, 66.27, 68.50, 114.45, 115.82, 119.14, 119.37, 120.97, 122.11, 122.16, 124.93, 126.62, 128.75, 129.16, 129.35, 129.80, 130.19, 130.54, 131.59, 131.80, 131.97, 132.22, 132.38, 138.38, 140.23, 142.79, 151.36, 151.48, 153.75, 155.45, 163.58, 163.77, 164.05, 164.20, 164.78, 166.04.

8.18.3.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzamido)-benzoat S-7a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₄ (0.8 mmol / 0.60 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.82 g (75 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 93 [17.9] M_x 136 [10.8] I

C₈₅H₁₀₉O₁₄N

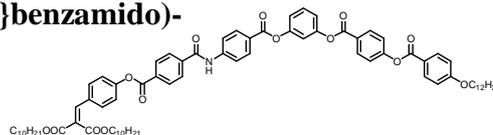
M = 1368.732 g/mol

berechnet: C 74.58, H 8.03, N 1.02

gefunden: C 73.85, H 8.16, N 0.86

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.35 (m, 62H, CH₂), 1.66 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.47 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

8.18.3.3 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)-benzoat S-7b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₀ (0.8 mmol / 0.51 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.69 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 64 [32.4] M_x 131 [4.7] I

C₇₇H₉₃O₁₄N

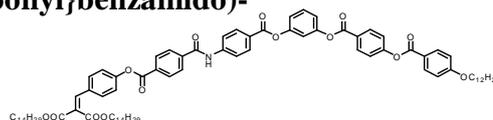
M = 1256.524 g/mol

berechnet: C 73.60, H 7.46, N 1.11

gefunden: C 72.20, H 7.60, N 1.52

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.47 (m, 46H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.83 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (s, 1H, CONH).

8.18.3.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzamido)-benzoat S-7b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₄ (0.8 mmol / 0.60 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 3.2 mmol / 1.6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.8 mmol / 0.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.8 mmol / 0.11 ml), Toluol

Ausbeute: 0.73 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 67 [49.5] M_x 136 [0.8]

C₈₅H₁₀₉O₁₄N

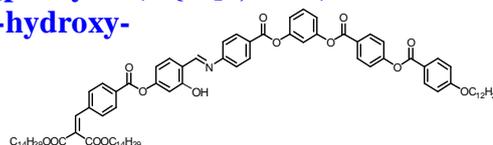
M = 1368.732 g/mol

berechnet: C 74.58, H 8.03, N 1.02

gefunden: C 74.16, H 8.20, N 0.80

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.48 (m, 62H, CH₂), 1.68 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.82 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.24 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.83 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (s, 1H, CONH), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H).

8.18.4 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenyl-4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzylidenamino)benzoat S-8a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **81**₁₄ (0.7 mmol / 0.52 g), 3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **50**₁₂ (0.7 mmol / 0.45 g), Essigsäure (1

Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.64 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 80 [75.4] Col 129 [16.2] I

C₈₅H₁₀₉O₁₄N

M = 1368.732 g/mol

berechnet: C 74.58, H 8.03, N 1.02

gefunden: C 74.61, H 8.03, N 0.78

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 9H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 62H, CH₂), 1.67 (m, 4H, COOCH₂CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, COOCH₂CH₂), 6.86 (m,

¹H, Ar-H), 6.92 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.67 (s, 1H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.76, 25.94, 25.95, 26.06, 28.46, 28.63, 29.17, 29.29, 29.42, 29.61, 29.65, 29.67, 29.69, 29.72, 29.75, 31.99, 66.08, 66.16, 68.43, 110.59, 113.08, 114.38, 115.71, 117.05, 119.15, 120.91, 121.31, 122.04, 126.54, 127.48, 129.05, 129.24, 129.76, 130.31, 130.45, 131.66, 131.72, 132.30, 133.63, 138.21, 140.20, 151.34, 152.85, 154.99, 155.39, 162.65, 163.36, 163.50, 163.52, 163.70, 163.90, 164.02, 164.10, 165.93.

8.19 Gebogene Doppel-Schwabenschwanz-Verbindungen mit 5 Phenylringen S-9 bis S-12

8.19.1 Synthese der Verbindungen S-9

8.19.1.1 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzyliden)-phenylen-1,3-diamin S-9a₁₄

Ansatzgröße: nach AAV 11

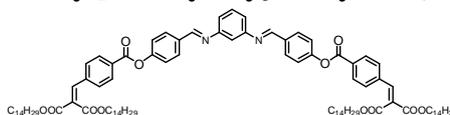
4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoat **79**₁₀ (1.0 mmol / 0.730 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.52 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 86 [34.5] I

C₉₈H₁₄₀O₁₂N₂

M = 1538.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.54 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.08 (m, 3H, Ar-H), 7.34 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.99 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.20 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (s, 2H, CH=N).



8.19.1.2 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzyliden)-phenylen-1,3-diamin S-9b₁₄

Ansatzgröße: nach AAV 11

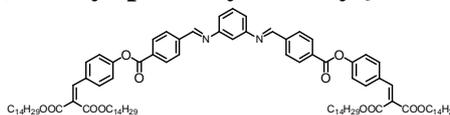
4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80**₁₀ (1.0 mmol / 0.73 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.52 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 76 [26.3] I

C₉₈H₁₄₀O₁₂N₂

M = 1538.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.53 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.46 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.05 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.60 (s, 2H, CH=N).



8.19.2 Synthese der Verbindungen S-10

8.19.2.1 1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoat) S-10a₁₀

Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₀ (1.0 mmol / 0.64 g), Resorcin (0.5 mmol / 0.055 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

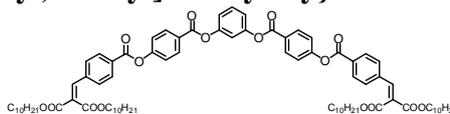
Ausbeute: 0.49 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 63 [38.8] I

C₈₂H₁₀₆O₁₆

M = 1347.668 g/mol

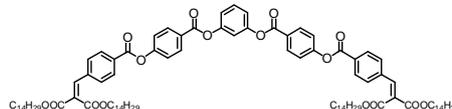
berechnet: C 73.08, H 7.93

gefunden: C 72.60, H 7.96



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.50 (m, 56H, CH_2), 1.68 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (t, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.77 (s, 2H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.20 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H).

8.19.2.2 1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoat) S-10a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₄ (1.0 mmol / 0.75 g), Resorcin (0.5 mmol / 0.055 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

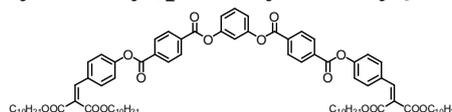
Ausbeute: 0.49 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 68 [49.9] I

$\text{C}_{98}\text{H}_{138}\text{O}_{16}$

M = 1572.084 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (m, 12H, CH_3), 1.22-1.37 (m, 88H, CH_2), 1.67 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (t, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.21 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H).

8.19.2.3 1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoat) S-10b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 3

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoesäure **83**₁₀ (1 mmol / 0.64 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

Resorcin (0.5 mmol / 0.055 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.48 g (36 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 50 [46.7] I

$\text{C}_{82}\text{H}_{106}\text{O}_{16}$

M = 1347.668 g/mol

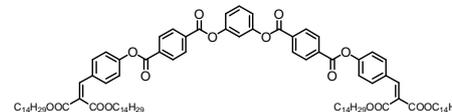
berechnet: C 73.08, H 7.93

gefunden: C 72.53, H 8.08

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.43 (m, 56H, CH_2), 1.66 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 4.23 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 7.24 (m, 7H, Ar-H), 7.53 (m, 5H, Ar-H), 7.71 (s, 2H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.33 (m, 8H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.24, 22.81, 26.02, 28.54, 28.73, 29.37, 29.45, 29.69, 32.02, 65.94, 66.11, 115.59, 119.36, 121.95, 122.00, 126.83, 126.91, 130.06, 130.34, 130.61, 130.67, 130.83, 131.02, 131.12, 132.91, 133.71, 133.77, 134.55, 140.61, 140.68, 151.21, 152.02, 152.13, 160.98, 163.35, 163.61, 163.70, 163.97, 166.52.

8.19.2.4 1,3-Phenylen-bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoat) S-10b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoesäure **83**₁₄ (1 mmol / 0.75 g), Resorcin (0.5 mmol / 0.055 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.54 g (67 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 65 [85.5] I

$\text{C}_{98}\text{H}_{138}\text{O}_{16}$

M = 1572.084 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 12H, CH_3), 1.22-1.36 (m, 88H, CH_2), 1.65 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 4.24 (m, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 7.25 (m, 7H, Ar-H), 7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.71 (s, 2H, Ar- $\text{CH}=\text{C}(\text{COO-C}_{10}\text{H}_{21})_2$), 8.32 (m, 8H, Ar-H).

8.19.3 Synthese der Verbindungen S-11

8.19.3.1 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11a₁₀

Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₀ (1.0 mmol / 0.64 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂
Ausbeute: 0.36 g (54 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 80* M_x 124 [26.4] I

C₈₂H₁₀₈O₁₄N₂

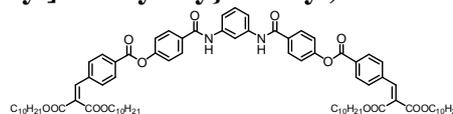
M = 1345.704 g/mol

berechnet: C 73.18, H 8.09 N 2.08

gefunden: C 73.11, H 8.12 N 2.16

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.36 (m, 56H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.33 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 2H, CONH), 8.13 (s, 1H, Ar-H), 8.18 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.74, 22.76, 25.94, 28.47, 28.64, 29.29, 29.31, 29.36, 29.39, 29.62, 31.94, 31.97, 66.12, 66.20, 121.92, 128.61, 129.08, 129.28, 130.21, 130.47, 132.55, 138.27, 138.53, 140.18, 153.40, 163.54, 163.82, 164.83, 165.97.



8.19.3.2 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11a₁₄

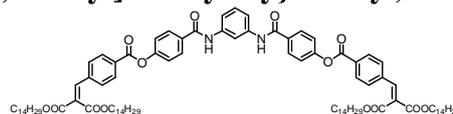
Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₄ (1.0 mmol / 0.75 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂
Ausbeute: 0.31 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 61 [29.8] M_x 114 [6.4] I

C₉₈H₁₄₀O₁₄N₂

M = 1570.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.84 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.36 (m, 88H, CH₂), 1.65 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.11 (s, 2H, CONH), 8.15 (s, 1H, Ar-H), 8.19 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H).



8.19.3.3 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11b₁₀

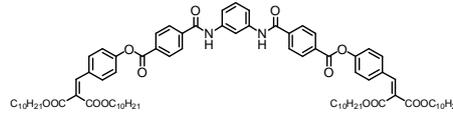
Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoesäure **83**₁₀ (1 mmol / 0.64 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂
Ausbeute: 0.32 g (48 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 57* M_x 129 [27.5] I

C₈₂H₁₀₈O₁₄N₂

M = 1345.704 g/mol

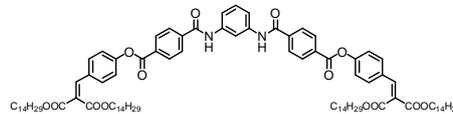
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.41 (m, 56H, CH₂), 1.66 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.23 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.5 Hz, 6H, Ar-H), 7.70 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.00 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (s, 2H, CONH), 8.13 (s, 1H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H).



8.19.3.4 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoyl)-phenylen-1,3-diamin S-11b₁₄

Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy}benzoesäure **83**₁₄ (1 mmol / 0.75 g), 1,3-Phenylendiamin (0.5 mmol / 0.054 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂



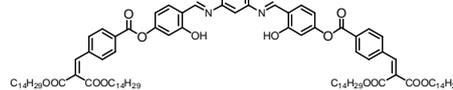
Ausbeute: 0.27 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 58 [44.4] M_x 114 [5.4] I

C₉₈H₁₄₀O₁₄N₂

M = 1570.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.54 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.23 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.40 (m, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.04 (s, 2H, CONH), 8.16 (s, 1H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H).

8.19.4 N,N'-Bis(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-3-hydroxy-benzyliden)-phenylen-1,3-diamin S-12a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **81**₁₄ (0.8 mmol / 0.599 g), 1,3-Phenylendiamin (0.4 mmol / 0.043 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.26 g (21 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 98 [59.9] I

C₉₈H₁₄₀O₁₄N₂

M = 1570.12 g/mol

berechnet: C 74.96, H 8.99, N 1.78

gefunden: C 74.71, H 9.02, N 1.55

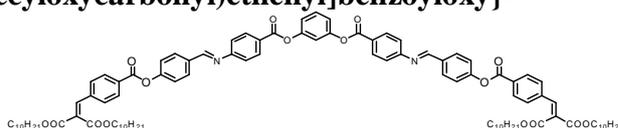
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (t, ³J = 6.2 Hz, 6H, CH₃), 1.22-1.53 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.5 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 6.84 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 4H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.18 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.68 (s, 2H, CH=N), 13.24 (bs, 2H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.17, 22.77, 25.98, 28.50, 28.68, 29.32, 29.43, 29.63, 29.68, 29.74, 29.77, 32.01, 66.09, 66.17, 95.48, 110.44, 110.53, 112.90, 114.66, 117.23, 119.61, 129.25, 130.46, 133.33, 138.25, 140.23, 150.56, 154.69, 160.97, 162.30, 163.58, 165.92.

8.20 Gebogene Doppel-Schwabenschwanz-Verbindungen mit 7 Phenylringen S-13 bis S-16

8.20.1 Synthese der Verbindungen S-13

8.20.1.1 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-benzyliden-amino)benzoat] S-13a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-phenyl-4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **79**₁₀ (2.0 mmol / 1.24 g), 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (1 mmol / 0.35 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.85 g (55 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 100 [68.6] Col 117 [12.4] I

C₉₆H₁₁₆O₁₆N₂

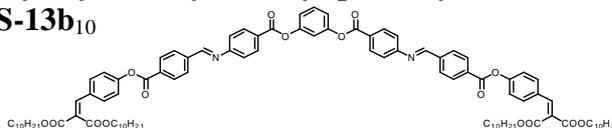
M = 1553.908 g/mol

berechnet: C 74.20, H 7.52, N 1.80

gefunden: C 73.39, H 7.64, N 1.68

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.84 (m, 12H, CH₃), 1.20-1.39 (m, 56H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.23 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 6.66 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.05 (m, 3H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.18 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.45 (s, 2H, CH=N).

8.20.1.2 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzyliden-amino)benzoat] S-13b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80**₁₂ (2.0 mmol / 1.24 g), 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (1 mmol / 0.35 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.81 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 90 [46.3] Col 130 [6.1] SmA 139 [0.7] I

C₉₆H₁₁₆O₁₆N₂

M = 1553.908 g/mol

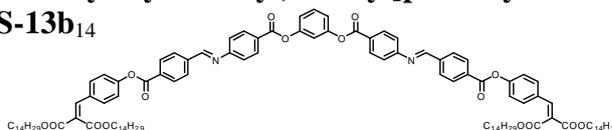
berechnet: C 74.20, H 7.52, N 1.80

gefunden: C 73.81, H 7.57, N 1.69

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.54 (m, 56H, CH₂), 1.68 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 6.67 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.01 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.33 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.76, 25.96, 28.47, 28.66, 29.32, 29.39, 29.60, 29.63, 31.97, 65.88, 66.05, 113.81, 115.96, 118.91, 120.82, 121.91, 122.01, 126.76, 129.05, 129.41, 129.56, 130.57, 130.71, 130.76, 130.97, 131.52, 132.29, 134.02, 139.67, 140.59, 140.68, 151.40, 152.03, 156.16, 160.29, 163.51, 163.90, 164.25, 164.59, 166.46.

8.20.1.3 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzylidenamino)benzoat] S-13b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxycarbonyl)ethenyl]phenyl-4-formyl-benzoat **80₁₄** (2.0 mmol / 1.47 g), 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (1 mmol / 0.35 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 1.23 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 93 [77.7] Col 139 [7.9] I

C₁₁₂H₁₄₈O₁₆N₂

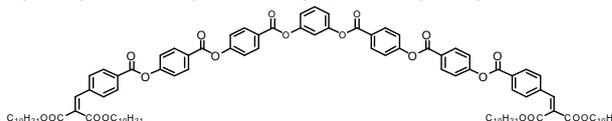
M = 1778.324 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.54 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.27 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.31 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.07 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.76, 25.96, 25.98, 28.49, 28.67, 29.32, 29.43, 29.61, 29.63, 29.68, 29.74, 29.75, 29.77, 31.99, 65.85, 66.03, 113.79, 119.13, 120.81, 120.84, 121.90, 121.99, 126.69, 126.99, 129.05, 129.54, 130.57, 130.70, 130.74, 131.53, 132.83, 132.30, 140.13, 140.66, 151.41, 152.22, 156.07, 156.15, 160.29, 163.48, 163.85, 163.89, 163.92, 164.21, 164.56, 166.43, 166.47.

8.20.2 Synthese der Verbindungen S-14

8.20.2.1 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-benzoyloxy)benzoat] S-14a₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxycarbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82₁₀** (1.0 mmol / 0.64 g), 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) **85** (0.5 mmol / 0.18 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.46 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 115* M_x 140 [41.1] I

C₉₆H₁₁₄O₂₀

M = 1587.872 g/mol

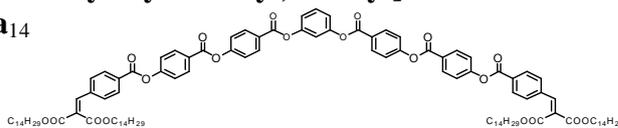
berechnet: C 72.61, H 7.24

gefunden: C 72.22, H 7.37

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.36 (m, 56H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.20 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.50 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.30 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.34 (m 8H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.75, 25.96, 25.98, 28.49, 28.68, 29.32, 29.89, 29.61, 29.63, 31.97, 65.89, 66.05, 115.01, 119.23, 121.86, 121.93, 126.83, 127.19, 130.33, 130.35, 130.78, 131.01, 131.91, 133.51, 140.60, 151.32, 152.07, 154.85, 163.44, 163.52, 163.76, 163.91, 166.45.

8.20.2.2 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzoyloxy)benzoat] S-14a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₄ (1.0 mmol / 0.75 g), 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) **85** (0.5 mmol / 0.18 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.55 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 65 [62.9] Col 133 [28.4] I

C₁₁₂H₁₄₆O₂₀

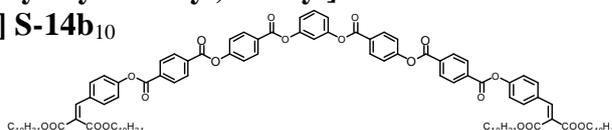
M = 1812.288 g/mol

berechnet: C 74.22, H 8.12

gefunden: C 73.21, H 8.23

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.37 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 8H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.77 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.30 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H).

8.20.2.3 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)benzoat] S-14b₁₀



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-{4-[2,2-Bis(n-decyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₀ (1.0 mmol / 0.64 g), 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) **85** (0.5 mmol / 0.18 g), DCC (1 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.50 g (63 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 122 M_x* 137 [18.8] I

C₉₆H₁₁₄O₂₀

M = 1587.872 g/mol

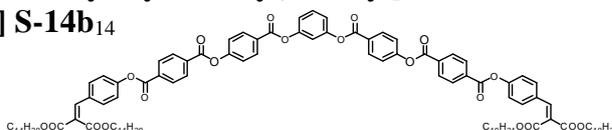
berechnet: C 72.61, H 7.24

gefunden: C 72.07, H 7.26

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.36 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.30 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.33 (m, 8H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.26, 22.83, 26.03, 28.55, 28.73, 29.39, 29.50, 29.68, 29.70, 29.75, 29.82, 29.84, 32.06, 65.95, 66.12, 115.76, 119.29, 121.92, 122.00, 126.86, 127.23, 129.91, 130.39, 130.41, 130.83, 131.05, 131.97, 133.56, 133.86, 140.66, 151.35, 152.11, 154.90, 163.49, 163.58, 163.82, 163.97, 166.52.

8.20.2.4 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoyloxy)benzoat] S-14b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 3

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₄ (1 mmol / 0.64 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) **85** (0.5 mmol / 0.18 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin(1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.68 g (75 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 93 [65.7] Col 133 [5.5] I

C₁₁₂H₁₄₆O₂₀

M = 1812.288g/mol

berechnet: C 74.22, H 8.12

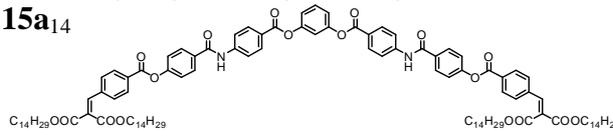
gefunden: C 74.10, H 8.26

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.36 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.24 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.30 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 8.33 (m, 8H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.26, 22.83, 26.03, 28.55, 28.73, 29.39, 29.50, 29.68, 29.70, 29.75, 29.82, 29.84, 32.06, 65.95, 66.12, 115.76, 119.29, 121.92, 122.00, 126.86, 127.23, 129.91, 130.39, 130.41, 130.83, 131.05, 131.97, 133.56, 133.86, 140.66, 151.35, 152.11, 154.90, 163.49, 163.58, 163.82, 163.97, 166.52.

8.20.3 Synthese der Verbindungen S-15

8.20.3.1 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-benzoyloxy}benzamido)benzoat] S-15a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}benzoesäure **82**₁₄ (1 mmol / 0.75 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (0.5 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.47 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 120 [18.6] Col 200 [3.6] I

C₁₁₂H₁₄₈O₁₈N₂

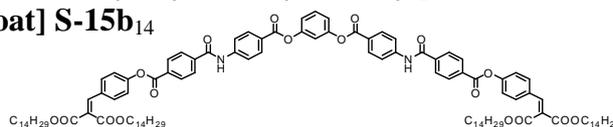
M = 1810.324 g/mol

berechnet: C 74.30, H 8.24, N 1.55

gefunden: C 73.71, H 8.26, N 1.49

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.37 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.81 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 2H, CONH), 8.19 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, Ar-H).

8.20.3.2 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]-phenoxy-carbonyl}benzamido)benzoat] S-15b₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-{4-[2,2-Bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]phenoxy-carbonyl}benzoesäure **83**₁₄ (1 mmol / 0.75 g),

Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (0.5 mmol / 0.17 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.40 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 149 [21.3] Col 206 [0.8] I

C₁₁₂H₁₄₈O₁₈N₂

M = 1810.324 g/mol

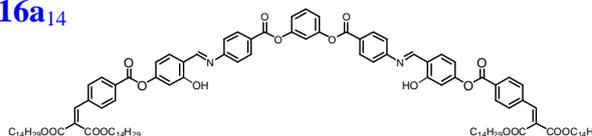
berechnet: C 74.30, H 8.24, N 1.55

gefunden: C 73.25, H 8.23, N 1.55

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 12H, CH₃), 1.22-1.36 (m, 88H, CH₂), 1.66 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.23 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 7.12 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.68 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.37 (s, 2H, CONH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.19, 22.77, 25.96, 25.97, 28.48, 28.66, 29.31, 29.32, 29.43, 29.61, 29.63, 29.69, 29.74, 29.77, 31.99, 65.91, 66.11, 115.80, 119.14, 119.50, 121.95, 125.02, 126.67, 127.44, 130.55, 130.75, 130.85, 131.51, 132.29, 138.98, 140.63, 142.58, 151.35, 152.09, 163.50, 163.90, 164.14, 164.56, 166.58.

8.20.4 1,3-Phenylen-bis[4-(4-{4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoyloxy}-2-hydroxy-benzyliden-amino)benzoat] S-16a₁₄



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-[2,2-bis(n-tetradecyloxy-carbonyl)ethenyl]benzoat **81**₁₄ (0.8 mmol / 0.60 g), 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) **58** (0.4 mmol / 0.14 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.45 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 86 [101.2] Col 143 [1.4] I

C₁₁₂H₁₄₈O₁₈N₂

M = 1810.324 g/mol

berechnet: C 74.30, H 8.24, N 1.55

gefunden: C 74.12, H 8.25, N 1.43

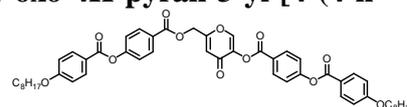
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (m, 6H, CH₃), 1.23-1.37 (m, 88H, CH₂), 1.67 (m, 8H, COOCH₂CH₂), 4.25 (t, ³J = 6.5 Hz, 8H, COOCH₂CH₂), 6.86 (m, 2H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.5

Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 2H, Ar-CH=C(COO-C₁₀H₂₁)₂), 8.18 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.67 (s, 2H, CH=N), 13.22 (bs, 2H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.17, 22.76, 25.95, 28.49, 28.66, 29.31, 29.43, 29.62, 29.68, 29.73, 29.77, 32.00, 66.09, 66.17, 110.63, 113.11, 117.07, 119.16, 121.34, 129.26, 130.34, 130.46, 131.68, 133.64, 138.28, 140.20, 151.40, 162.69, 163.38, 163.52, 164.04, 165.92.

8.21 Synthese der Kojisäurederivate K-1 und K-2

8.21.1 6-[4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{8/8}



Ansatzgröße: nach AAV 3

4-(4-n-Octyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₈** (4 mmol / 1.48 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 16 mmol / 8 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (4 mmol / 0.56 ml), Toluol

Ausbeute: 1.06 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 124 [25.4] Col_r 143 [16.9]I

C₅₀H₅₄O₁₂

M = 846.932 g/mol

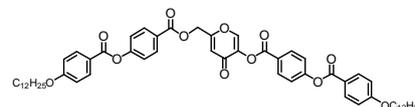
berechnet: C 70.90, H 6.43

gefunden: C 70.99, H 6.24

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.29-1.48 (m, 20H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.20 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.64 (s, 1H, Pyron-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (m, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.13 (m, 6H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.12, 22.68, 26.02, 29.12, 29.23, 29.34, 31.82, 61.47, 68.41, 114.39, 115.35, 120.88, 122.08, 122.10, 125.36, 125.98, 131.47, 131.84, 132.15, 132.34, 132.69, 141.46, 148.03, 155.47, 155.70, 162.29, 162.73, 163.75, 164.08, 164.12, 164.63, 172.06.

8.21.2 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 3

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (2 mmol / 0.85 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

Kojisäure (1 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.71 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/Ethanol, Cr 137 [29.8] SmCP_A140^a Col_{ob} 142 [20.5] I

C₅₈H₇₀O₁₂

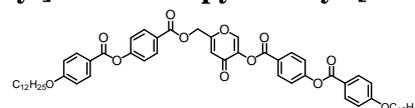
M = 959.14 g/mol

berechnet: C 72.63, H 7.36

gefunden: C 72.19, H 7.41

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.50 (m, 36H, CH₂), 1.81 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.21 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.65 (s, 1H, Pyron-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (m, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.14 (m, 6H, Ar-H), 8.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

8.21.3 6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat] K-1_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 3

4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₆** (1 mmol / 0.48 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 4 mmol / 2 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

Kojisäure (0.5 mmol / 0.071 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol

Ausbeute: 0.49 g (91 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 133 [32.6] SmCP_A 147 [22.3] I

C₆₆H₈₆O₁₂

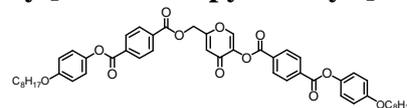
M = 1071.348 g/mol

berechnet: C 73.99, H 8.09

gefunden: C 73.59, H 8.17

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 52H, CH_2), 1.81 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.21 (s, 2H, Pyron- CH_2 -OOC-Ar), 6.65 (s, 1H, Pyron-H), 6.96 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.34 (m, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.13 (m, 6H, Ar-H), 8.23 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H).

8.21.4 6-[4-(4-n-Octyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{8/8}

**Ansatzgröße: nach AAV 3**

4-(4-n-Octyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8₈** (2 mmol / 0.74 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

Kojisäure (1 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.67 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 184 [60.5] Col 197 [21.1] I

 $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_{12}$

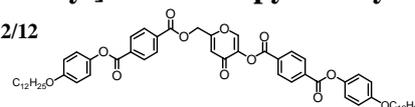
M = 846.932 g/mol

berechnet: C 70.99, H 6.43

gefunden: C 70.99, H 6.24

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3\text{J} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.24-1.47 (m, 20H, CH_2), 1.77 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.95 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.25 (s, 2H, Pyron- CH_2 -OOC-Ar), 6.67 (s, 1H, Pyron-H), 6.92 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 1H, Pyron-H), 8.20 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (m, 6H, Ar-H).

8.21.5 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{12/12}

**Ansatzgröße: nach AAV 3**

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8₁₂** (2 mmol / 0.85 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

Kojisäure (1 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.63 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 172 [69.8] Col 196 [20.8] I

 $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_{12}$

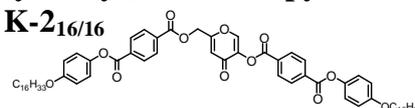
M = 959.14 g/mol

berechnet: C 72.63, H 7.36

gefunden: C 72.84, H 7.29

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.24-1.48 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.95 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.25 (s, 2H, Pyron- CH_2 -OOC-Ar), 6.67 (s, 1H, Pyron-H), 6.92 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 1H, Pyron-H), 8.20 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (m, 6H, Ar-H).

8.21.6 6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat] K-2_{16/16}

**Ansatzgröße: nach AAV 3**

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **8₁₆** (2 mmol / 0.97 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 8 mmol / 4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2

Kojisäure (1 mmol / 0.14 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (2 mmol / 0.28 ml), Toluol

Ausbeute: 0.63 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 172 [73.4] Col 196 [22.7] I

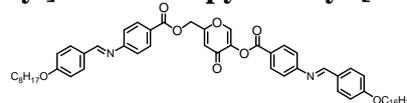
 $\text{C}_{66}\text{H}_{86}\text{O}_{12}$

M = 1071.348 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.24-1.47 (m, 52H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.95 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.25 (s, 2H, Pyron- CH_2 -OOC-Ar), 6.67 (s, 1H, Pyron-H), 6.92 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.12 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 8.09 (s, 1H, Pyron-H), 8.20 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (m, 6H, Ar-H).

8.22 Synthese der Kojisäurederivate K-3 und K-4

8.22.1 6-[4-(4-n-Octyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{8/8}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Octyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70₈** (1.56 mmol / 0.554 g), Kojisäure (0.74 mmol / 0.11 g), DCC (1.56 mmol / 0.32 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.31 g (52 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 159 [62.6] (Col 154 [16.3]) I

C₅₀H₅₆O₈N₂

M = 812.968 g/mol

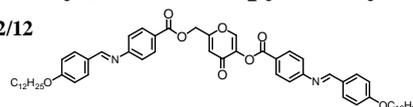
berechnet: C 73.87, H 6.94, N 3.45

gefunden: C 73.33, H 7.02, N 3.39

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.24-1.50 (m, 20H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.20 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.65 (s, 1H, Pyron-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.09 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 15.10, 22.67, 25.99, 26.03, 29.09, 29.19, 29.23, 29.31, 29.35, 31.82, 61.28, 68.32, 68.46, 113.79, 114.75, 114.81, 115.22, 120.93, 120.96, 124.71, 125.34, 128.53, 130.91, 131.21, 131.91, 132.05, 132.82, 141.55, 148.03, 161.14, 162.41, 162.56, 163.28, 165.15, 172.32.

8.22.2 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70₁₂** (4 mmol / 1.64 g), Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DCC (4 mmol / 0.83 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 1.83 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 143 [43.9] SmCP 159 [21.3] I

C₅₈H₇₂O₈N₂

M = 925.176 g/mol

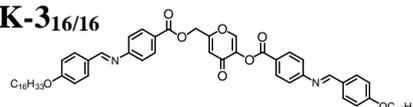
berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 74.82, H 7.94, N 3.00

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 36H, CH₂), 1.79 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.19 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.64 (s, 1H, Pyron-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.20 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.12, 22.70, 25.99, 26.03, 29.09, 29.19, 29.36, 29.39, 29.58, 29.60, 29.65, 29.67, 31.93, 61.28, 68.31, 68.46, 109.85, 113.79, 114.75, 114.81, 115.22, 120.93, 120.96, 124.70, 125.35, 128.52, 129.79, 130.90, 131.20, 131.91, 132.04, 132.82, 141.55, 148.03, 157.45, 157.71, 161.10, 162.40, 162.55, 163.28, 165.15, 172.31.

8.22.3 6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-3_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Hexadecyloxy-benzylidenamino)benzoesäure **70₁₆** (4 mmol / 1.86 g), Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DCC (4 mmol / 0.83 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.91 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 119 [68.4] SmCP 156 [18.3] I

C₆₆H₈₈O₈N₂

M = 1037.384 g/mol

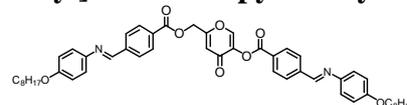
berechnet: C 76.41, H 8.55, N 2.70

gefunden: C 76.56, H 8.57, N 2.66

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 52H, CH₂), 1.80 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.20 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.65 (s, 1H, Pyron-H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.09 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (s, 2H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.12, 22.71, 26.00, 26.04, 29.10, 29.20, 29.38, 29.40, 29.56, 29.59, 29.60, 29.68, 29.71, 31.95, 61.29, 68.33, 68.47, 113.81, 114.76, 114.82, 115.24, 120.94, 120.96, 124.71, 125.35, 128.54, 130.90, 131.22, 131.92, 132.06, 132.83, 141.56, 148.04, 157.48, 157.74, 161.12, 162.41, 162.56, 163.30, 164.23, 165.17, 172.34.

8.22.4 6-[4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-octyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{8/8}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Octyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **86₈** (4 mmol / 1.41 g), Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DCC (4 mmol / 0.83 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.67 g (41 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 159 [46.8] Col 211 [22.1] I

$\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{N}_2$

$M = 812.968 \text{ g/mol}$

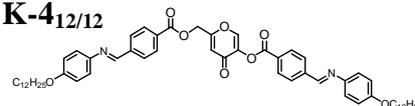
berechnet: C 73.87, H 6.94, N 3.45

gefunden: C 73.44, H 7.07, N 3.43

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (m, 6H, CH_3), 1.24-1.49 (m, 20H, CH_2), 1.77 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.22 (s, 2H, Pyron- $\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$), 6.67 (s, 1H, Pyron-H), 6.92 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.07 (s, 1H, Pyron-H), 8.16 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.01, 22.65, 26.12, 29.24, 29.40, 29.56, 31.85, 61.62, 68.55, 69.04, 115.27, 115.53, 115.97, 116.44, 122.41, 128.49, 128.53, 129.51, 129.92, 130.24, 130.48, 130.87, 131.12, 141.38, 141.56, 141.69, 144.10, 148.00, 155.94, 155.98, 158.64, 162.31, 163.08, 164.99, 171.96.

8.22.5 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **86₁₂** (4 mmol / 1.64 g), Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DCC (4 mmol / 0.83 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.67 g (41 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 153 [51.5] Col 203 [21.3] I

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{N}_2$

$M = 925.176 \text{ g/mol}$

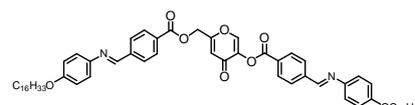
berechnet: C 75.29, H 7.84, N 3.03

gefunden: C 74.82, H 7.93, N 3.04

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.25-1.47 (m, 36H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.23 (s, 2H, Pyron- $\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$), 6.67 (s, 1H, Pyron-H), 6.92 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 8.07 (s, 1H, Pyron-H), 8.16 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.04, 22.70, 26.14, 29.36, 29.42, 29.45, 29.62, 29.63, 29.67, 29.70, 31.97, 61.64, 68.58, 115.29, 115.57, 122.42, 128.51, 128.55, 128.83, 129.94, 130.26, 130.50, 130.90, 141.41, 141.59, 141.71, 144.13, 148.01, 155.97, 156.00, 158.67, 162.32, 163.11, 165.02, 171.99.

8.22.6 6-[4-(4-n-Hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoat] K-4_{16/16}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Hexadecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure **86₁₆** (4 mmol / 1.86 g), Kojisäure (2 mmol / 0.28 g), DCC (4 mmol / 0.83 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2

Ausbeute: 0.98 g (45 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 156 SmCP 190 Col 200** I

$\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{N}_2$

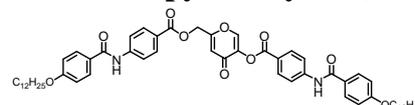
$M = 1037.384 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.25-1.47 (m, 52H, CH_2), 1.78 (m, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.23 (s, 2H, Pyron- $\text{CH}_2\text{-OOC-Ar}$), 6.67 (s, 1H, Pyron-H),

6.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 8.07 (s, 1H, Pyron-H), 8.16 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, CH=N).

8.23 Synthese der Kojisäurederivate K-5 und K-6

8.23.1 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzamido)benzoat] K-5_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoesäure **64**₁₂ (1.0 mmol / 0.43 g), Kojisäure (0.5 mmol / 0.07 g), DCC (1.0 mmol / 0.21 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂/DMF

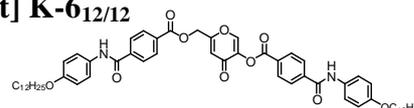
Ausbeute: 0.21 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 286 [24.8] I

C₅₈H₇₀O₁₀N₂

M = 957.176 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.79 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.18-1.54 (m, 36H, CH₂), 1.74 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.94 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.15 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.85 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H), 6.90 (s, 1H, Pyron-H), 7.24 (s, 1H, Pyron-H), 7.47 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.61 (s, 2H, CONH), 7.74 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, Ar-H).

8.23.2 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat] K-6_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure **67**₁₂ (1.70 mmol / 0.72 g), Kojisäure (0.85 mmol / 0.12 g), DCC (1.70 mmol / 0.35 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂/DMF

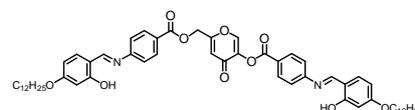
Ausbeute: 0.23 g (28 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr ~300 Zersetzung

C₅₈H₇₀O₁₀N₂

M = 957.176 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.79 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.18-1.38 (m, 36H, CH₂), 1.69 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.86 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 4.30 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.77 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Pyron-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 6.87 (s, 1H, Pyron-H), 7.59 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (s, 2H, CONH), 7.96 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H).

8.24 6-[4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoyloxymethyl]-4-oxo-4H-pyran-3-yl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzylidenamino)benzoat] K-7_{12/12}



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure **69**₁₂ (1.4 mmol / 0.60 g), Kojisäure (0.7 mmol / 0.10 g), DCC (1.4 mmol / 0.29 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂

Ausbeute: 0.38 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/Ethanol, Cr 216 [60.5] Col 227 [22.8] I

C₅₈H₇₂O₁₀N₂

M = 957.176 g/mol

berechnet: C 72.77, H 7.58, N 2.93

gefunden: C 72.33, H 7.64, N 2.72

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 36H, CH₂), 1.78 (m, 4H, ArOCH₂CH₂), 3.99 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, ArOCH₂CH₂), 5.21 (s, 2H, Pyron-CH₂-OOC-Ar), 6.49 (m, 4H, Ar-H), 6.65 (s, 1H, Pyron-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 8.05 (s, 1H, Pyron-H), 8.11 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, CH=N), 13.28 (s, 2H, OH).

^a in röntgenographischen Untersuchungen bestimmt

* Mikroskopiewerte, da Umwandlung im DSC-Werte nicht verwendet werden konnten

** Mikroskopiewerte, da aufgrund von Zersetzungserscheinungen die DSC-Werte nicht verwendet werden konnten

9. Literaturverzeichnis

- [1] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1891**, 8, 110-139.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, in „Hydrogen Bonding in Biological Structures“, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1991**.
- [3] L. Pauling, in „Die Natur der chemischen Bindung“, Verlag Chemie GmbH Weinheim, **1962**, 418.
- [4] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **1953**, 171, 737-738; J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, **1953**, 171, 964-967.
- [5] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Stuttgart, Teubner, **1992**, J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6] T. Steiner, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 50-80.
- [7] A. J. Thote, R. B. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 1129-1136.
- [8] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120-126; M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4601-4610.
- [9] F. Reinitzer, *Monatsh.*, **1888**, 9, 421-441.
- [10] a) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, 4, 462; b) D. Vorländer, *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart **1908**; c) P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, London **1997**.
- [11] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211-254.
- [12] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, *Pramana*, **1977**, 9, 471-480.
- [13] *Low Molecular Weight Liquid Crystals I*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, Wiley-VCH **1998**.
- [14] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 117-162.
- [15] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 106, 121-146.
- [16] D. Guillon, *Columnar Order in Thermotropic Liquid Crystals*, in *Structure & Bonding: Liquid Crystals II*, Springer-Verlag, **1999**, 41.
- [17] J. Malthête, A.-M. Levelut, H. T. Nguyen, *J. Phys. Fr. Lett.*, **1985**, 46, L875-L880.
- [18] a) D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; **1929**, 62, 2831-2833; b) D. Vorländer, A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1932**, 65, 1101-1109.
- [19] M. Kuboshita, Y. Matsunaga, H. Matzuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 199, 319-326.
- [20] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1231-1233.
- [21] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 707-724.
- [22] A. S. Sonin, B. A. Strukom, *Einführung in die Ferroelektrizität*, Akademie-Verlag, Berlin, **1974**.
- [23] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. Fr. Lett.*, **1975**, 36, L69.
- [24] J. S. Patel, J. W. Goodby, *Optical Engineering*, **1987**, 26, 5, 373.
- [25] F. Tournihac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonsky, *Nature*, **1992**, 359, 621-622.

- [26] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907-961.
- [27] C. Tschierske, G. Dantlgraber, *Pramana*, **2003**, 61/2, 455-481.
- [28] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45/2A, 597-625.
- [29] M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, C. L. Folia, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093-5098.
- [30] J. Mieczkowski, J. Matraszek, *Polish J. Chem.*, **2005**, 79, 179-209.
- [31] M. Hird, *Liquid Crystals Today*, **2005**, 14, 2, 9-21.
- [32] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nádasi, W. Weissflog, J. Salfetnikova, H. Kresse, *Phys. Rev. E*, **2001**, 64, 051707.
- [33] W. Weissflog, C. Lischka, I. Benné, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE: Int. Opt. Eng.*, **1998**, 3319, 14-19.
- [34] LiqCryst 4.2, *Database of Liquid Crystals*, LCI Publisher GmbH, Hamburg.
- [35] D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science*, **2000**, 288, 2181-2184.
- [36] M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 9, 1301-1308.
- [37] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Phys. Rev. E*, **2004**, 69, 061702.
- [38] C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3051-3066.
- [39] C. Keith, R. A. Reddy, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, **2005**, 871-873.
- [40] A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, H. Kresse, H. Nádasi, K. Fodor-Csorba, E. Gacs-Baitz, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 775-782.
- [41] J. Watanabe, T. Niori, T. Sekine, T. Furukawa, S. W. Choi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, L139-L142.
- [42] Y. Takanishi, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, A. Iida, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 816-818.
- [43] K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 1151-1158.
- [44] E. Gorecka, N. Vaupotič, D. Pocięcha, M. Čepič, J. Mieczkowski, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, 1087-1093.
- [45] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pocięcha, D. Guillon, *Phys. Rev. E*, **2003**, 67, 031702.
- [46] H. Kresse, H. Schmalfuss, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 799-801.
- [47] a) W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, T. Schoss, A. Würflinger, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 11, 1603-1609; b) B. K. Sadashiva, V. A. Raghunathan, R. Pratibha, *Ferroelectric*, **2000**, 243, 249-260; c) J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2946-2950 ; d) H. N. S. Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 9, 1223-1234; e) R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1936-1947.
- [48] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 135-139.
- [49] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2006**, 33, 11, 1513-1518.

- [50] M. F. Achard, M. Kleman, Y. A. Nastishin, H. T. Nguyen, *Eur. Phys. J. E*, **2005**, 16, 37-47.
- [51] H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Europhys. Lett.*, **2002**, 57, 368-374.
- [52] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblová, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science*, **2003**, 301, 1204-1211.
- [53] a) T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1307-1309; b) J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, 40, 3277-3287; c) H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14889-14896; d) F. Aroaka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu, H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, 137801.
- [54] J. Salfetnikova, H. Schmalfuss, H. Nádasi, W. Weissflog, H. Kresse, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 12, 1663-1667.
- [55] S.-W. Choi, Y. Kinoshita, B. Park, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, 3408-3411.
- [56] a) T. J. Dingemans and E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 1, 131-136; b) L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, 14, 145505.
- [57] C. T. Imrie, G. R. Luckhurst: *Liquid Crystal Dimers and Oligomers*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Weinheim, Wiley-VCH, **1998**, 10, 801.
- [58] J. Thisayukta, Y. Nakayama, J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 9, 1129-1135.
- [59] K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 10, 1151-1158.
- [60] a) M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, U. Dunemann, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1877-1882; b) M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Dunemann, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 5, 633-637; c) U. Dunemann, M. W. Schröder, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 2, 151-161.
- [61] G. Gesekus, I. Dierking, S. Gerber, M. Wulf, V. Vill, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 2, 145-152.
- [62] a) H. Dehne, M. Pötter, S. Sokolowski, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, H. Kresse, H. Schmalfuss, S. Grande, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 8, 1269-1277.
b) I. Wirth, S. Diele, A. Eremin, G. Pelzl, S. Grande, L. Kovalenko, N. Panchenko, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1642-1650.
- [63] W. Weissflog, H. Nádasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin and H. Kresse, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2748-2758.
- [64] U. Dunemann, M. W. Schröder, R. A. Reddy, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4051-4061.
- [65] W. Weissflog, H. N. S. Murthy, S. Diele, G. Pelzl, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2006**, 364, 2657-2679.
- [66] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 9, 1031-1050.
- [67] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2214-2220.

- [68] J. Mieczkowski, J. Szydłowska, J. Matraszek, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3392-3399.
- [69] a) W. Weissflog, G. Naumann, B. Kosata, M. W. Schröder, A. Eremin, S. Diele, Z. Vakhovskaya, H. Kresse, R. Friedemann, S. A. R. Krishnan, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4328-4337; b) S. A. R. Krishnan, W. Weissflog, G. Pelzl, S. Diele, H. Kresse, Z. Vakhovskaya, R. Friedemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1170-1177.
- [70] G. Heppke, D. D. Parghi, H. Sawade, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 313-320.
- [71] S. Rauch, C. Selbmann, P. Bault, H. Sawade, G. Heppke, O. Morales-Saavedra, M. Y. M. Huang, A. Jakli, *Phys. Rev. E*, **2004**, 69, 021707.
- [72] a) D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1593-1601; b) L. Kovalenko, W. Weissflog, S. Grande, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 683-687.
- [73] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2408-2412.
- [74] C. M. Paleos, D. Tsiouvas, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1839-1855; C. M. Paleos, D. Tsiouvas, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 8, 1127-1161.
- [75] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 44-74.
- [76] C. M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 243, 159-183.
- [77] a) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, **1996**, 237-238; b) C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 775-852; c) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1485-1508.
- [78] a) C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 236-237; b) A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, N. N. Makarova, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 3, 433-439.
- [79] D. Kardas, M. Prehm, U. Baumeister, D. Pocięcha, R. A. Reddy, G. H. Mehl, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1722-1733.
- [80] G. M. Bennet, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 420-425; G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1470-1470
- [81] a) S. K. Kang, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 371-376; b) S. K. Kang, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 377-385.
- [82] A. Kolbe, M. Plass, H. Kresse, A. Kolbe, J. Drabowicz, R. Zurawinski', *J. Mol. Struct.*, **1997**, 436-437, 161-166.
- [83] S. I. Torgova, L. Komitov, A. Strigazzi, *Liq. Cryst.*, **1998**, 24, 131-141.
- [84] a) T. Kato, J. Frechet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8533-8534; b) T. Kato, P. G. Wilson, A. Fujishima, J. M. Frechet, *Chem. Lett.*, **1990**, 2003-2006; c) T. Kato, H. Adachi, J. M. J. Fujishima, *Chem. Lett.*, **1992**, 265-268; d) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, S. Ujiie, K. Iimura, *Ferroelectrics*, **1993**, 148, 161-167; e) T. Kato, H. Kihara, u. Kumar, T. Uryu, J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 1644-1645.
- [85] H. Bernhard, W. Weissflog, H. Kresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 874-876.
- [86] T. Kato, A. Fujishima, J. M. Frechet, *Chem. Lett.*, **1990**, 919-922.
- [87] J.-I. Jin, J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 110, 293-308.
- [88] D. J. Price, H. Adams, D. W. Bruce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 289, 127-140.

- [89] Y. Q. Tian, X. H. Xu, Y. Y. Zhao, X. Y. Tang, T. J. Li, X. M. Huang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 309, 19-27.
- [90] H. Bernhardt, H. Kresse, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 301, 25-30.
- [91] E. Fan, C. Vicent, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1113-1117.
- [92] T. Kato, G. Kondo, H. Kihara, *Chem. Lett.*, **1997**, 1143-1144.
- [93] L. Alvarez, J. Barbera, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 3768-3773.
- [94] a) D. Goldmann, D. Janitz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1521-1525; b) A. Kohlmeier, D. Janitz, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 59-68.
- [95] a) P. A. Kumar, M. Srinivasulu, V. G. K. M. Pisipati, *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 1339-1343; b) S. Pisupati, P. A. Kumar, V. G. K. M. Pisipati, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 665-669.
- [96] K.-U. Jeong, S. Jin, J. J. Ge, B. S. Knapp, M. J. Graham, J. Ruan, M. Guo, H. Xiong, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2852-2865.
- [97] K. Willis, J. E. Luckhurst, D. J. Price, J. M. J. Fréchet, H. Kihara, T. Kato, G. Ungar, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 585-587.
- [98] N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5235-5238.
- [99] C. M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.*, **1997**, 117, 281-290.
- [100] P. K. Bhowmik, X. Wang, X., H. Han, *Polym. Prepr.*, **1995**, 36, 124.
M. Lee, B. K. Cho, Y. S. Kang, W. C. Zin, *Macromolecules*, **1999**, 32, 8531-8537.
- [101] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, A. Fujishima, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 722.
- [102] T. Kato, O. Ihata, S. Ujiie, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromolecules*, **1998**, 31, 3551-3555.
- [103] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6630-6639.
- [104] U. Kumar, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 665-667.
- [105] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 961-968.
- [106] J. Barbera, N. Gimeno, I. Pintre, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Chem. Commun.*, **2006**, 1212-1214.
- [107] a) M. Hashimoto, S. Ujiie, A. Mori, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 114-115; b) A. Mori, K. Uno, K. Kubo, N. Kato, H. Takeshita, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 2, 285-294.
- [108] D. Zhang, Q.-F. Zhou, Y.-G. Ma, X.-J. Wang, X.-H. Wan, X.-D. Feng, *Liq. Cryst.*, **1997**, 23, 357-363.
- [109] H. Shen, K.-U. Jeong, H. Xiong, M. J. Graham, S. Leng, J. X. Zheng, H. Huang, M. Guo, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Soft Matter*, **2006**, 2, 232-242.
- [110] a) R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1762-1764; b) R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4097-4102.
- [111] U. Beginn, G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 241, 215-219.
- [112] Y. Matsunaga, M. Terada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 141, 321-326.
- [113] a) J. Malthete, A. M. Levelut, L. Liebert, *Adv. Mat.*, **1992**, 4, 37-41; b) T. Akutagawa, Y. Matsunaga, S. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 239, 141-151.
- [114] Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 3515-3518; b) S. J. Lee, C. R. Park, J. Y. Chang, *Langmuir*, **2004**, 20, 9513-9519.

- [115] a) H. Schubert, S. Hoffmann, J. Hauschild, *Z. Chem.*, **1977**, 17, 414-415; b) H. Schubert, J. Hauschild, D. Demus, S. Hoffmann, *Z. Chem.*, **1978**, 18, 256; c) Y. Maeda, T. Ito, S. Kutsumizu, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 5, 623-632; d) M. Parra, P. Hidalgo, J. Barbera, E. Carrasco, C. Saavedra, *Liq. Cryst.*, **2006**, 33, 391-397.
- [116] a) P. Deindörfer, T. Geiger, D. Schillmeyer, J. H. Ye, R. Zentel, *J. Mater Chem*, **2006**, 16, 351-358; b) P. Deindörfer, A. Eremin, R. Stannarius, R. Davis, R. Zentel, *Soft Matter*, **2006**, 2, 693-698.
- [117] P. Xie, R. Zhang, *J. Mater Chem*, **2005**, 15, 2529-2550.
- [118] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *Chem. Commun.*, **1989**, 1868-1870.
- [119] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 5, 254-257.
- [120] a) S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1972**, 17, 163-169; b) W. Pyzuk, A. Krowczynski, J. Szydłowska, E. Gorecka, *Liq. Cryst.*, **1995**, 19, 85-91; c) A. Krowczynski, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Szydłowska, J. Przedmojski, *Liq. Cryst.*, **1996**, 20, 607-610.
- [121] W. Paulus, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 6, 807-819.
- [122] a) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 873-876; b) W. Shu and S. Valiyaveetil, *Chem. Commun.*, **2002**, 1350-1351.
- [123] J. Babera, E. Melendez, A. Omenat, J. L. Serrano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 170, 35-42.
- [124] J. Ortega, J. A. Gallastegui, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno, M. B. Ros, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 579-584.
- [125] J. Pajak, Z. Galewski, M. Rospenk, L. Sobczyk, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1003-1008.
- [126] I. Teucher, C. M. Paleos, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1970**, 11, 187-189; b) H. Hirata, S. N. Waxman, I. Teucher, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1973**, 20, 343-348.
- [127] a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 2442-2446 ; b) A. Takase, K. Nonaka, T. Koga, S. Sakagami, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 7, 845-850.
- [128] a) S. Kobayashi, S. Ishibashi, S. Tsuru, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1990**, 7, 105; b) Y. Tian, X. Xu, Y. Zhao, X. Tang, *Liq. Cryst.*, **1995**, 3, 295-300.
- [129] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 6, 829-839.
- [130] N. V. S. Rao, M. K. Paul, I. Miyake, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2880-2884.
- [131] C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, U. S. Hiremath, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 1401-1408.
- [132] C. V. Yelamaggad, M. Mathews, U.S. Hiremath, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 899-907.
- [133] M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, D. W. Bruce, Z. Hameršak, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2050-2058.
- [134] C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, A. Jakli, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 1181-1185.

- [135] R. Achten, A. Koudijs, Z. Karczmarzyk, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 215-227.
- [136] D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, N. A. Clark, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2743-2747.
- [137] C. V. Yelamaggad, U. S. Hiremath, S. A. Nagamani, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1818-1822.
- [138] D. S. S. Rao, G. G. Nair, S. K. Prasad, S. A. Nagamani, C. V. Yelamaggad, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1239-1243.
- [139] S. K. Prasad, Y. Maeda, D. S. S. Rao, S. A. Nagamani, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 1277-1283.
- [140] Y. S. Klausner, M. Bodansky, *Synthesis*, **1972**, 453-463.
- [141] a) J. C. Sheehan, G. P. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77 (4), 1067-1068; b) J. C. Sheehan, M. Goodman, G. P. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78 (7), 1367-1369.
- [142] E. Wünsch, F. Drees, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 110-120.
- [143] a) W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.*, **1970**, 788 ff., 2024 ff., 2034; b) D. M. Madigan, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93 (23), 6318-6319; c) A. Bulychef, I. Massova, K. Miyashita, S. Mobashery, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 119 (33), 7619-7625.
- [144] a) J. Kovacs, L. Kisvaludi, M. Q. Ceprini, R. H. Johnson, *Tetrahedron*, **1969**, 25 (11), 2555-2573; b) M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2456-2466; c) A. P. H. J. Schenning, E. Peters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4489-4495.
- [145] L. E. Barstow, V. J. Hruby, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36 (9), 1305-1306.
- [146] a) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 556-557; b) M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 233-284; c) Tschierske, H. Zäschke, *J. Prakt. Chem.*, **1989**, 331, 365-366.
- [147] Reinhard Brückner, „Reaktionsmechanismen“, Spektrum Akademischer Verlag, 1996, S.410.
- [148] K. B. Wiberg, T. Mill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80 (12), 3022-3029.
- [149] a) R. Brückner, Reaktionsmechanismen, Spektrum – Akademischer Verlag, 3. Auflage, München, 2004, S. 740-743; b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, Organische Chemie, Wiley – VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, S. 1369-1371.
- [150] R. Achten, A. Koudijs, M. Giesbers, A. T. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 3, 277-285.
- [151] C. F. H. Allen, J. W. Gates jr., *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, **1955**, 140-141.
- [152] V. Prasad, S.-W. Kang, X. Qi and S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1495-1502.
- [153] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1746-1757.
- [154] M. Ueda, K. Seki, Y. Imai, *Synthesis*, **1981**, 991-993.
- [155] H. N. Shreenivasa Murthy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 1337-1346.
- [156] R. Achten, R. Cuypers, M. Giesbers, A. Koudijs, A. T. M. Marcelis and E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 1167-1174.
- [157] W. A. Jacobs, M. Heidelberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, 39, 2188-2224.
- [158] a) M. Ghelardoni, V. Volterra, *Pharmazie*, **1978**, 33, 647-649; b) M. Ghelardoni, V. Pastellini, *J. Med. Chem.*, **1973**, 16, 9, 1063-1065.

- [159] B. Das, S. Grande, A. Eremin, M. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **2003**, 30(5), 529-539.
- [160] R. Stannarius, J. Li, W. Weissflog, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 025502.
- [161] X.F. Han, S.T. Wang, A. Cady, Z.Q. Liu, S. Findeisen, W. Weissflog, C.C. Huang, *Phys. Rev. E.*, **2003**, 68, 060701.
- [162] S. Findeisen, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle, 2003.
- [163] S. T. Wang, S. L. Wang, X. F. Han, Z. Q. Liu, S. Findeisen, W. Weissflog, C. C. Huang, *Liq. Cryst.*, **2005**, 32(5), 609-617.
- [164] G. Pelzl, P. Schiller, D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1987**, 2, 131-148.
- [165] J. Thisayukta, H. Kamee, S. Kawauchi, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 346, 63-75.
- [166] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 021702.
- [167] M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *ChemPhysChem*, **2004**, 5, 99-103.
- [168] K. Fodor-Csorba, A. Vajda, G. Galli, A. Jakli, D. Demus, S. Holly, E. Gacs-Baitz, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 203, 1556-1563.
- [169] P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.-P. Bayle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, 131, 335-343.
- [170] a) T. Lifka, H. Meier, *J. prakt. Chem.*, **1995**, 337, 641-646; b) G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1467-1470.
- [171] C. V. Yelamaggad, M. Mathews, S. A. Nagamani, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Findeisen, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 3, 284-298.
- [172] T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. Yasuhara, *Liq. Cryst.*, **1994**, 17, 5, 659-666.
- [173] H. N. Shreenivasa Murthy, B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2863-2869.
- [174] J. Ortega, M. R. de la Fuente, J. Etxebarria, C. L. Folcia, S. Diez, J. A. Gallastegui, M. B. Ros, M. A. Perez-Jubindo, *Phys. Rev. E*, **2004**, 69, 011703.
- [175] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 997-1016.
- [176] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 13439-13450.
- [177] K. Hiraoka, A. D. L. Chandini, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1990**, 29, L1473-L1476.
- [178] J. P. F. Lagerwall, *Phys. Rev. E*, **2005**, 71, 051703.
- [179] H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Eur. Phys. J. B*, **1998**, 6, 347-353; **2003**, 31, 147.
- [180] W. Weissflog, A. Wiegeleben, S. Diele, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.*, **1984**, 19, 583-591.
- [181] H. Kresse, P. Rabenstein, H. Stettin, S. Diele, D. Demus, W. Weissflog, *Cryst. Res. Technol.*, **1988**, 23, 135-140.
- [182] W. Weissflog, G. Pelzl, H. Kresse, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.*, **1988**, 23, 1259-1265.
- [183] S. Heinemann, R. Paschke, H. Kresse, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 373-380.
- [184] W. Weissflog, I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 76-79.
- [185] W. Weissflog, A. Saupe, I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, *Liq. Cryst.*, **1996**, 20, 483-487.

- [186] C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14312- 14313.
- [187] E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15946-15947.
- [188] W. Weissflog, M. Rogunova, I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 13-17.
- [189] S. Diele, S. Grande, J. Kain, G. Pelzl, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 362, 111-132.
- [190] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1988**, 3, 1047-1053.
- [191] I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 260, 171-183.
- [192] G. Pelzl, S. Diele, K. Ziebarth, W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1990**, 8, 765-773.
- [193] a) D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 661-672; b) J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Szydłowska, E. Gorecka, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 429-436; c) H. Nozary, C. Piguet, J.-P. Rivera, P. Tissot, P.-Y. Morgantini, J. Weber, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1075-1090; d) M. Belloni, M. Manickam, J. A. Preece, *Ferroelectrics*, **2002**, 276, 103-126; e) J. A. Olivares, S. Stojadinovic, T. Dingemans, S. Sprunt, A. Jakli, *Phys. Rev. E*, **2003**, 68, 041704.
- [194] K. Pelz, S. Findeisen, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2006**, 33, 7, 803-809.
- [195] K. Pelz, *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* **2005**.
- [196] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, 20. Aufl. **1996**.

Anhang

Inhaltsverzeichnis – Anhang

A 1	Synthese der 3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoesäuren 1	A 1
A 1.1	3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure 1.3₁₂	A 1
A 1.1	3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure 1.4₁₂	A 1
A 2	Synthese der 3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylestern 2	A 1
A 2.1	4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.1₁₂	A 1
A 2.2	4-n-Hexadecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.1₁₆	A 1
A 2.3	3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.3₁₂	A 2
A 2.4	3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.4₁₂	A 2
A 3	Synthese der 4-(3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren 3	A 2
A 3.1	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.1₁₂	A 2
A 3.2	4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.1₁₆	A 2
A 3.3	4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.3₁₂	A 3
A 3.4	4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.4₁₂	A 3
A 4	Synthese des 4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxybenzoat 5₁₂	A 3
A 4.1	4-Nitro-phenyl-4-n-dodecyloxybenzoat 4₁₂	A 3
A 4.2	4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxybenzoat 5₁₂	A 3
A 5	Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 8₁₂	A 4
A 5.1	4-n-Dodecyloxy-phenyl-benzylether 6₁₂-Bn	A 4
A 5.2	4-n-Dodecyloxy-phenol 6₁₂	A 4
A 5.3	4-Formyl-benzoesäure-4-n-dodecyloxy-phenylester 7₁₂	A 4
A 5.4	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 8₁₂	A 4
A 6	Synthese des 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-aminobenzoat 10₁₂	A 5
A 6.1	4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-nitro-benzoat 9₁₂	A 5
A 6.2	4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 10₁₂	A 5
A 7	Synthese des 4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 12₁₂	A 5
A 7.1	4-Benzoyloxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 11₁₂	A 5
A 7.2	4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 12₁₂	A 5
A 8	Synthese des 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-hydroxy-benzoat 16₁₂	A 6
A 8.1	4-Benzoyloxy-benzoesäuremethylester 13	A 6
A 8.2	4-Benzoyloxy-benzoesäure 14	A 6
A 8.3	4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-benzoyloxy-benzoat 15₁₂	A 6
A 8.4	4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-hydroxy-benzoats 16₁₂	A 6
A 9	Synthese der 3-substituierten Dreikern-Benzoesäuren 18, 20, 22, 24	A 7
A 9.1.1	3-Formyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 17₁₂	A 7
A 9.1.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure 18₁₂	A 7
A 9.2.1	3-Formyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 19₁₂	A 7
A 9.2.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure 20₁₂	A 8
A 9.3.1	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-formyl-benzoat 21₁₂	A 8
A 9.3.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenoxy-carbonyl]benzoesäure 22₁₂	A 8
A 9.4.1	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-formyl-benzoat 23₁₂	A 8
A 9.4.2	3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure 24₁₂	A 9
A 10	Synthese der 3-substituierten Dreikern-Aniline 26, 28, 30, 32	A 9
A 10.1.1	3-Nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.1₁₂	A 9
A 10.1.2	3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.1₁₂	A 9
A 10.2.1	3-Nitrophenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 27₁₂	A 10
A 10.2.2	3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 28₁₂	A 10
A 10.3.1	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-nitro-benzoat 29₁₂	A 10
A 10.3.2	4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-amino-benzoat 30₁₂	A 10
A 10.4.1	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-nitro-benzoat 31₁₂	A 11
A 10.4.2	4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-amino-benzoat 32₁₂	A 11
A 10.5.1	3-Nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.2₁₂	A 11

Inhaltsverzeichnis – Anhang

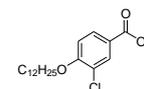
A 10.5.2	3-Amino-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.2₁₂	A 12
A 10.6.1	2-Methyl-3-nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.3₁₂	A 12
A 10.6.2	3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.3₁₂	A 12
A 10.7.1	2-Methyl-3-Nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.4₁₂	A 12
A 10.7.2	3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.4₁₂	A 13
A 11	Synthese der 3-Benzoyloxy-benzoesäure 34	A 13
A 11.1	3-Benzoyloxy-benzoesäureethylester 33	A 13
A 11.2	3-Benzoyloxy- benzoesäure 34	A 13
A 12	Synthese des 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats 35₁₂	A 13
A 12.1	4-(3-Benzoyloxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 35-Bn₁₂	A 13
A 12.2	4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 35₁₂	A 14
A 13	Synthese des 3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoats 37₁₂	A 14
A 13.1	4-Benzoyloxy-anilin 36	A 14
A 13.2	3-(4-Benzoyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]-benzoat 37-Bn₁₂	A 14
A 13.3	3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat 37₁₂	A 14
A 14	Synthese des 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats 38₁₂	A 15
A 14.1	Syntheseweg A	A 15
A 14.1.1	4-(3-Benzoyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 38-Bn₁₂	A 15
A 14.1.2	4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 38₁₂	A 15
A 14.2	Syntheseweg B	A 15
A 14.2.1	4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 38₁₂	A 15
A 15	Synthese der 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoat 41	A 16
A 15.1	3-Benzoyloxy-phenol 40	A 16
A 15.2.1	3-Benzoyloxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1-Bn₁₂	A 16
A 15.2.2	3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1₁₂	A 17
A 15.3.1	3-Benzoyloxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1-Bn₁₆	A 17
A 15.3.2	3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1₁₆	A 17
A 15.4.	1 3-Benzoyloxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.2-Bn₁₂	A 17
A 15.4.2	3-Hydroxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.2₁₂	A 18
A 15.5.1	3-Benzoyloxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.3-Bn₁₂	A 18
A 15.5.2	3-Hydroxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.3₁₂	A 18
A 16	Synthese der 4-{3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl}-benzoesäure 43_n	A 18
A 16.1.1	3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 42₁₂	A 18
A 16.1.2	4-{3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl}benzoesäure 43₁₂	A 19
A 16.2.1	3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat 42₁₆	A 19
A 16.2.2	4-{[3-(4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl}benzoesäure 43₁₆	A 19
A 17	Synthese der 4-n-Dodecyloxy-3-subst.-aniline 46	A 20
A 17.1.1	2-Fluor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.2₁₆	A 20
A 17.1.2	3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-anilin 46.2₁₆	A 20
A 17.2.1	2-Chlor-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.3₁₂	A 20
A 17.2.2	3-Chlor-4-n-dodecyloxy-anilin 46.3₁₂	A 20
A 17.3.1	2-Chlor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.3₁₆	A 21
A 17.3.2	3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-anilin 46.3₁₆	A 21
A 17.4.1	2-Brom-4-nitro-phenol 44	A 21
A 17.4.2	2-Brom-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.4₁₂	A 21

Inhaltsverzeichnis – Anhang

A 17.4.3	3-Brom-4-n-dodecyloxy-anilin 46.4₁₂	A 22
A 17.5.1	2-Methyl-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.5₁₂	A 22
A 17.5.2	4-n-Dodecyloxy-3-methyl-anilin 46.5₁₂	A 22
A 17.6.1	2-Methoxy-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.6₁₂	A 22
A 17.6.2	4-n-Dodecyloxy-3-methoxy-anilin 46.6₁₂	A 22
A 18	Synthese des 3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilins 48.2₁₂	A 23
A 18.1.1	2-Methyl-3-nitro-phenyl-dodecylether 47.2₁₂	A 23
A 18.1.2	3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilin 48.2₁₂	A 23
A 19	Synthese des 3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 50₁₂	A 23
A 19.1	3-(4-Nitro-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 49₁₂	A 23
A 19.2	3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 50₁₂	A 24
A 20	Synthese der 3-n-Dodecyloxy-benzoesäure 51₁₂	A 24
A 20.1	3-n-Dodecyloxy-benzoesäureethylester 51-ZP	A 24
A 20.2	3-n-Dodecyloxy-benzoesäure 51₁₂	A 24
A 21	Synthese der 4-(3-{4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 56₁₂	A 24
A 21.1	4-Formyl-phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 52₁₂	A 24
A 21.2	4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure 53₁₂	A 25
A 21.3	3-Benzyloxy-phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat 54-Bn₁₂	A 25
A 21.4	3-Hydroxy-phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat 54₁₂	A 25
A 21.5	3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-{4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat} 55₁₂	A 26
A 21.6	4-(3-{4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 56₁₂	A 26
A 22	Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) 58	A 26
A 22.1	1,3-Phenylen-bis(4-nitro-benzoat) 57	A 26
A 22.2	1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) 58	A 26
A 23	Synthese des Bis(4-amino-phenyl)isophthalats 60	A 27
A 23.1	Bis(4-nitro-phenyl)isophthalat 59	A 27
A 23.2	Bis(4-amino-phenyl)isophthalat 60	A 27
A 24	Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-carboxy-benzoat) 62	A 27
A 24.1	1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) 61	A 27
A 24.2	1,3-Phenylen-bis(4-carboxy-benzoat) 62	A 27
A 25	Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoesäure 64	A 28
A 26	Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure 67	A 28
A 26.1	Benzyl-4-formyl-benzoat 65	A 28
A 26.2	4-Benzyloxy-carbonyl-benzoesäure 66	A 28
A 26.3	Benzyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat 67-Bn	A 28
A 26.4	4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure 67	A 29
A 27	Synthese des 4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyds 68	A 29
A 28	Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure 69	A 29
A 29	Synthese der 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoate 71	A 30
A 29.1	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(4-n-decyloxy)benzoat 71.1₁₀	A 30
A 29.2	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(4-n-dodecyloxy)benzoat 71.1₁₂	A 30
A 29.3	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(4-n-tetradecyloxy)benzoat 71.1₁₄	A 30
A 29.4	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(4-n-dodecyloxy-3-fluor)benzoat 71.2	A 31
A 29.5	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(3-chlor-4-n-dodecyloxy)benzoat 71.3	A 31
A 29.6	4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-(3-brom-4-n-dodecyloxy)benzoat 71.4	A 31
A 30	Synthese der 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-phenylimino-methyl)phenylester] 72	A 32

Inhaltsverzeichnis – Anhang

A 30.1	4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-phenylimino-methyl)-phenylester] 72.1	A 32
A 30.2	4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-4-methyl-phenylimino-methyl)phenylester] 72.2	A 32
A 31	Synthese des 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenol 73	A 32
A 32	Synthese des 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol 75	A 33
A 32.1	4-n-Dodecyloxy-benzaldehyd 74	A 33
A 32.2	4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol 75	A 33
A 33	Synthese des 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester 77	A 33
A 33.1	4-n-Dodecyloxy-zimtsäure 76	A 33
A 33.2	4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester 77	A 34
A 34	Synthese des 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylester 78	A 34
A 35	Synthese des 3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoats 84₁₂	A 34
A 35.1	3-(4-Benzyloxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 84-Bn₁₂	A 34
A 35.2	3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 84₁₂	A 34
A 36	Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) 85	A 35
A 36.1	1,3-Phenylen-bis(4-benzyloxy-benzoat) 85-Bn	A 35
A 36.2	1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) 85	A 35
A 37	Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure 86₁₂	A 35

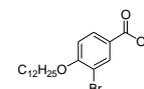
A 1 Synthese der 3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoesäuren 1**A 1.1 3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure 1.3₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 1**

3-Chlor-4-hydroxy-benzoesäure (0.11 mol / 19.8 g), n-Dodecylbromid (0.12 mol / 30.2 g), KOH (0.23 mol / 12.8 g), KI (1 Spatelspitze), Ethanol (abs.)

Ausbeute: 23 g (61 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 103 [49.3] I

$C_{19}H_{29}O_3Cl$ $M = 340.889 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.21-1.52 (m, 18H, CH_2), 1.84 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.08 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.93 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.09 (s, 1H, Ar-H).

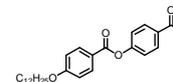
A 1.2 3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure 1.4₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 1**

3-Brom-4-hydroxy-benzoesäure (0.055 mol / 11.9 g), n-Dodecylbromid (0.061 mol / 15.1 g), KOH (0.12 mol / 6.4 g), KI (1 Spatelspitze), Ethanol (abs.)

Ausbeute: 13.5 g (64 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 108 [42.9] I

$C_{19}H_{29}O_3Br$ $M = 385.34 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.25-1.53 (m, 18H, CH_2), 1.85 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.08 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.89 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.27 (s, 1H, Ar-H).

A 2 Synthese der 3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2**A 2.1 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.1₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 2**

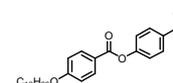
4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1₁₂** (0.05 mol / 15.3 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.05 mol / 6.11 g), DCC (0.05 mol / 10.31 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 15.19 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 66 [37.7] SmA 75 [8.2] I

$C_{26}H_{34}O_4$ $M = 410.532 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.94 (t, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 9.99 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.19, 22.77, 26.07, 29.18, 29.42, 29.43, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.99, 68.46, 114.42, 120.83, 122.50, 131.09, 132.33, 133.86, 155.83, 163.77, 164.05, 190.67.

A 2.2 4-n-Hexadecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.1₁₆**Ansatzgröße: nach AAV 2**

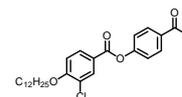
4-n-Hexadecyloxy-benzoesäure **1.1₁₆** (0.02 mol / 7.25 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.02 mol / 2.44 g), DCC (0.02 mol / 4.12 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 7.3 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 79 [52.6] SmA 81 [4.8] I

$C_{30}H_{42}O_4$ $M = 466.636 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (m, 3H, CH_3), 1.24-1.47 (m, 26H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.96 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.94 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 10.00 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.24, 22.82, 26.12, 29.23, 29.48, 29.68, 29.71, 29.78, 29.82, 32.05, 68.52, 114.47, 120.89, 122.55, 131.14, 132.38, 133.92, 155.89, 163.82, 164.10, 190.70.

A 2.3 3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.3₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3₁₂** (0.02 mol / 6.82 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.02 mol / 2.44 g), DCC (0.02 mol / 4.13 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.).

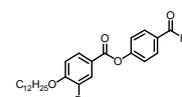
Ausbeute: 6.9 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 103 [68.7] I

C₂₆H₃₃O₄Cl

M = 444.997 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.23-1.54 (m, 18H, CH₂), 1.87 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.98 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, Ar-H), 10.00 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.20, 22.77, 25.98, 28.98, 29.36, 29.42, 29.59, 29.64, 29.71, 29.72, 30.95, 31.99, 69.56, 112.24, 121.49, 122.40, 123.20, 130.53, 131.14, 132.17, 134.01, 155.51, 159.10, 163.14, 190.62.

A 2.4 3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester 2.4₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3₁₂** (0.02 mol / 7.71 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.02 mol / 2.44 g), DCC (0.02 mol / 4.13 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.).

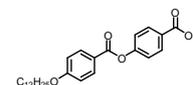
Ausbeute: 7.53 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 108 [68.8] I

C₂₆H₃₃O₄Br

M = 489.448 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.55 (m, 18H, CH₂), 1.87 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.37 (s, 1H, Ar-H), 10.01 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.20, 22.78, 26.00, 28.97, 29.35, 29.43, 29.60, 29.64, 29.73, 32.00, 69.63, 112.03, 112.21, 121.94, 122.41, 131.14, 131.27, 134.01, 135.33, 155.51, 159.93, 163.01, 190.63.

A 3 Synthese der 4-(3-Subst.-4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoesäuren 3**A 3.1 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.1₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 4**

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester **2.1₁₂** (0.04 mol / 16.4 g), H₂O₂ (30% ig) (20-30 ml),

Essigsäure

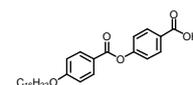
Ausbeute: 13.14 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 121 [23.1] N₁ 210 [4.1] N₂ 221 [5.1] I

C₂₆H₃₄O₅

M = 426.532 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (m, 3H, CH₃), 1.28-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.82 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 13.99, 22.64, 26.00, 29.15, 29.30, 29.34, 29.53, 29.56, 29.61, 29.63, 31.91, 68.50, 114.51, 121.21, 121.87, 126.58, 131.78, 133.33, 155.63, 163.86, 164.13, 170.14.

A 3.2 4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.1₁₆**Ansatzgröße: nach AAV 4**

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester **2.1₁₆** (0.03 mol / 14.0 g), H₂O₂ (30% ig) (20 ml), Essigsäure

Ausbeute: 11.44 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 121 [26.5] N 214 [16.2] I

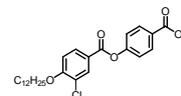
C₃₀H₄₂O₅

M = 482.636 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.22-1.48 (m, 26H, CH₂), 1.82 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 13.98, 22.64, 26.00, 29.15, 29.32, 29.33, 29.53, 29.56, 29.63, 29.66, 31.91, 68.50, 114.51, 121.22, 121.87, 126.53, 131.76, 132.33, 155.62, 163.86, 164.13, 169.75.

A 3.3 4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.3₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester **2.3₁₂** (0.0153 mol / 6.8 g), H_2O_2 (30% ig) (20 ml), Essigsäure

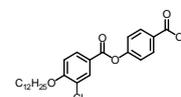
Ausbeute: 5.17 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 152 [16.0] N 206 [11.0] I

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{Cl}$ $M = 460.974 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (m, 3H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 18H, CH_2), 1.86 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.98 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.05 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.18 (m, 3H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, CDCl_3): δ 14.14, 22.72, 25.93, 28.94, 29.32, 29.37, 29.55, 29.59, 29.67, 31.95, 69.54, 112.27, 121.67, 121.87, 123.23, 126.70, 130.58, 131.88, 132.24, 155.22, 159.13, 163.31.

A 3.4 4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure 3.4₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure-4-formyl-phenylester **2.4₁₂** (0.0151 mol / 7.4 g), H_2O_2 (30% ig) (20 ml), Essigsäure

Ausbeute: 6.02 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 142 [13.8] N 193 [5.7] I

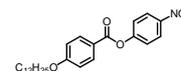
$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{Br}$ $M = 505.428 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 18H, CH_2), 1.87 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.95 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.10 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.18 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.37 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, CDCl_3): δ 14.21, 22.78, 26.00, 28.98, 29.35, 29.43, 29.61, 29.64, 29.72, 32.00, 69.62, 112.02, 112.18, 121.82, 122.07, 126.65, 131.25, 131.82, 135.32, 155.13, 159.87, 163.07, 169.83.

A 4 Synthese des 4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats 5₁₂

A 4.1 4-Nitro-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 4₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1₁₂** (0.043 mol / 13.12 g), 4-Nitro-phenol (0.043 mol / 5.38 g), DCC (0.043 mol / 8.87 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

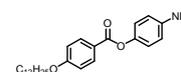
Ausbeute: 16 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 67 [48.6] SmA 83 [3.0] I

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}$ $M = 427.524 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.53 (m, 18H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.20, 22.78, 26.06, 29.16, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 30.96, 31.99, 68.49, 114.48, 120.37, 122.56, 125.12, 132.41, 145.17, 155.86, 163.79, 163.93.

A 4.2 4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 5₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

4-Nitro-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **4₁₂** (0.037 mol / 16 g), Pd/C (10 % Pd) (1.6 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 2.4 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 95 [45.4] I

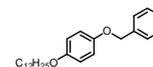
$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$ $M = 397.54 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.79 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.62 (bs, 2H, NH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.68 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (t, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.20, 22.77, 26.07, 29.20, 29.42, 29.43, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 30.95, 31.99, 68.33, 114.17, 115.60, 121.84, 122.27, 132.05, 143.17, 143.94, 163.23, 165.29.

A 5 Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 8₁₂

A 5.1 4-n-Dodecyloxy-phenyl-benzylether 6₁₂-Bn



Ansatzgröße: nach AAV 1

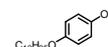
4-Benzyloxyphenol (0.2 mol / 40 g), n-Dodecylbromid (0.22 mol / 54.8 g), KOH (0.23 mol / 12.8 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 6h 80 bis 90 °C

Ausbeute: 29 g (39 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 82 [57.2] I

C₂₅H₃₆O₂

M = 368.28 g/mol

A 5.2 4-n-Dodecyloxy-phenol 6₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

4-n-Dodecyloxy-4-phenyl-benzylether 6₁₂-Bn (0.065 mol / 24 g), Pd/C (10 % Pd) (1.6 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 15 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 80 [41.7] I

C₁₈H₂₈O₂

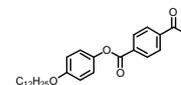
M = 276.20 g/mol

berechnet: C 78.27, H 10.15

gefunden: C 78.10, H 10.34

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.45 (m, 18H, CH₂), 1.73 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.75 (m, 4H, Ar-H).

A 5.3 4-Formyl-benzoesäure-4-n-dodecyloxy-phenylester 7₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-n-Dodecyloxyphenol 6₁₂ (0.01 mol / 2.78 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.01 mol / 1.50 g), DCC (0.01 mol / 2.06 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 3.14 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 104 [37.6] I

C₂₆H₃₄O₄

M = 410.532 g/mol

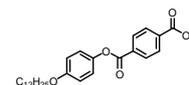
berechnet: C 76.11, H 8.29

gefunden: C 76.47, H 8.02

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.94 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 10.12 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.83, 26.19, 29.42, 29.48, 29.53, 29.71, 29.74, 29.77, 29.79, 32.05, 68.61, 115.23, 122.14, 129.54, 130.66, 134.69, 139.52, 144.00, 157.10, 164.39, 191.27.

A 5.4 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 8₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

4-Formyl-benzoesäure-4-n-dodecyloxy-phenylester 7₁₂ (7.65 mmol / 3.14 g), H₂O₂ (30%ig) (10 ml), Essigsäure

Ausbeute: 2.71 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 167 [21.8] N 231 [13.7] I

C₂₆H₃₄O₅

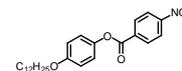
M = 426.532 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆, 50 °C): δ 0.51 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.90-1.12 (m, 18H, CH₂), 1.40 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.59 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.55 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.74 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 13.17, 21.67, 25.10, 28.32, 28.37, 28.40, 28.58, 28.62, 28.65, 30.92, 67.71, 114.37, 121.36, 128.86, 128.92, 132.25, 134.81, 143.35, 156.13, 163.67, 166.20.

A 6 Synthese des 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-amino-benzoats 10₁₂

A 6.1 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-nitro-benzoat 9₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 3b

4-n-Dodecyloxy-phenol **6**₁₂ (0.02 mol / 5.57 g), 4-Nitro-benzoylchlorid (0.02 mol / 3.73 g), TEA (0.02 mol / 2.03 g / 2.81 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

Ausbeute: 5.87 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 68 [45.1] SmA 93 [13.8] I

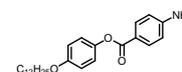
C₂₅H₃₃O₅N

M = 427.524 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 9.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (s, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.21, 22.81, 26.18, 29.41, 29.46, 29.51, 29.69, 29.72, 29.75, 29.78, 32.04, 68.64, 115.28, 122.03, 123.62, 131.16, 135.86, 143.83, 150.86, 157.23, 163.51.

A 6.2 4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 10₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-nitro-benzoat **9**₁₂ (5.03 mmol / 2 g), Pd/C (10 % Pd) (0.2 g), Essigsäureethylester
Ausbeute: 1.5 g (75 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 154 [41.1] I

C₂₅H₃₅O₃N

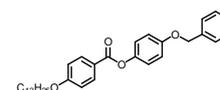
M = 397.54 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.76 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (bs, 2H, NH₂), 6.66 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.15, 22.74, 26.11, 29.37, 29.40, 29.46, 29.64, 29.66, 29.69, 29.72, 31.97, 68.53, 113.86, 115.09, 119.09, 122.51, 132.26, 144.57, 151.29, 156.67, 165.47.

A 7 Synthese des 4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats 12₁₂

A 7.1 4-Benzyloxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 11₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-Benzyloxy-phenol (0.04 mol / 8.0 g), 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure (0.04 mol / 12.2 g), DCC (0.05 mol / 10.24 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 15.2 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 102 [58.8] I

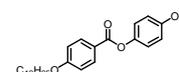
C₃₂H₄₀O₄

M = 488.64 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.06 (s, 2H, Ar-OCH₂Ph), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 5H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.25, 22.83, 26.14, 29.26, 29.48, 29.50, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.06, 68.43, 114.30, 115.55, 121.73, 122.53, 127.42, 127.95, 128.56, 132.17, 136.93, 144.80, 156.37, 163.41, 165.13.

A 7.2 4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 12₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

4-Benzyloxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **11**₁₂ (0.031 mmol / 15.2 g), Pd/C (10 % Pd) (2 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 10.56 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 116 [54.4] I

C₂₅H₃₄O₄

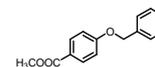
M = 398.522 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.33 (s, 1H, OH), 6.77 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.82, 26.13, 29.25, 29.47, 29.49, 29.68, 29.71, 29.76, 29.78, 32.04, 68.46, 114.34, 116.00, 116.10, 121.58, 122.59, 132.22, 144.46, 153.31, 163.51, 165.57.

A 8 Synthese des 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-hydroxy-benzoats 16₁₂

A 8.1 4-Benzyloxy-benzoesäuremethylester 13



Ansatzgröße: nach AAV 1

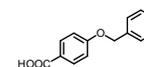
Methyl-4-hydroxy-benzoat (0.06 mol / 9.1 g), Benzylchlorid (0.066 mol / 8.3 g), K₂CO₃ (0.24 mol / 33 g), KI (1 Spatelspitze), Aceton (abs.)

Ausbeute: 7.22 g (50 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 100 [39.7] I

C₁₅H₁₄O₃

M = 242.262 g/mol

A 8.2 4-Benzyloxy-benzoesäure 14



Ansatzgröße: nach AAV 6

4-Benzyloxy-benzoesäuremethylester **13** (0.03 mol / 7.2 g), KOH (14 g), EtOH/H₂O

Ausbeute: 4.9 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 194 [34.4] I

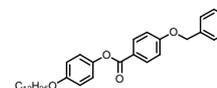
C₁₄H₁₂O₃

M = 228.236 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 4.68 (s, 2H, Ar-OCH₂Ph), 6.55 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (m, 5H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 11.63 (bs, 1H, COOH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 69.70, 114.11, 123.35, 127.21, 127.78, 128.27, 131.34, 136.11, 161.90, 167.45.

A 8.3 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-benzyloxy-benzoat 15₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-Benzyloxy-benzoesäure **14** (0.04 mol / 9.12 g), 4-n-Dodecyloxy-phenol (0.04 mol / 11.12 g), DCC (0.05 mol / 10.24 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 16 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 121 [51.7] I

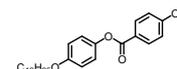
C₃₂H₄₀O₄

M = 488.64 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (m, 3H, CH₃), 1.27-1.45 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.94 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.14 (s, 2H, Ar-OCH₂Ph), 6.90 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 5H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.26, 22.84, 26.21, 29.46, 29.49, 29.55, 29.73, 29.75, 29.78, 29.81, 32.06, 68.60, 114.70, 115.14, 122.35, 122.40, 127.42, 128.20, 128.66, 132.20, 136.20, 144.40, 156.78, 162.89, 165.07.

A 8.4 4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-hydroxy-benzoat 16₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-benzyloxy-benzoat **15₁₂** (0.03 mol / 16 g), Pd/C (10 % Pd) (2 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 11.3 g (86 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 139 [36.6] I

C₂₅H₃₄O₄

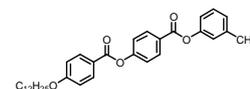
M = 398.522 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.47 (m, 18H, CH₂), 1.76 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.90 (s, 1H, OH), 6.85 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.83, 26.19, 29.44, 29.48, 29.54, 29.71, 29.74, 29.77, 29.80, 32.06, 68.65, 115.20, 115.41, 122.03, 122.39, 132.49, 144.30, 156.82, 160.36, 165.45.

A 9 Synthese der 3-substituierten Dreikern-Benzoensäuren 18, 20, 22, 24

In diesem Abschnitte werden jeweils die Anknüpfung eines 3-formyl-substituierten Ringes an die Zweikern-Benzoensäuren bzw. -phenole mittels einer Veresterung nach der Carbodiimidmethode sowie die anschließende Oxidation der Aldehydfunktion an diesen Verbindungen zusammengefasst.

A 9.1.1 3-Formyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 17₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoensäure **3.1₁₂** (0.015 mol / 6.39 g), 3-Hydroxy-benzaldehyd (0.015 mol / 1.83 g), DCC (0.015 mol / 3.09 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

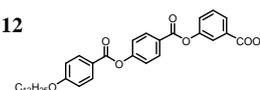
Ausbeute: 6.5 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 98 [29.2] SmA 118 [4.2] I

C₃₃H₃₈O₆

M = 530.634 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.60 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.75 (s, 1H, Ar-H), 7.79 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.82, 26.13, 29.24, 29.47, 29.48, 29.68, 29.71, 29.76, 29.78, 32.04, 68.52, 114.48, 120.95, 122.19, 122.51, 126.34, 127.20, 127.80, 130.16, 131.83, 132.38, 137.90, 151.51, 155.63, 163.82, 164.05, 164.15, 190.86.

A 9.1.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoensäure 18₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 4**

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzaldehyd **17₁₂** (0.012 mol / 6.5 g), H₂O₂ (30%ig, 50 ml),

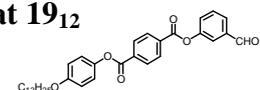
Essigsäure

Ausbeute: 5.89 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 168 [37.0] I

C₃₃H₃₈O₇

M = 546.634 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.82 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.41 (m, 18H, CH₂), 1.71 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 7.86 (m, 1H, Ar-H), 8.06 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 13.16 (s, 1H, COOH).

A 9.2.1 3-Formyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 19₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoensäure **10₁₂** (0.015 mol / 6.39 g), 3-Hydroxy-benzaldehyd (0.015 mol / 1.83 g), DCC (0.015 mol / 3.09 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

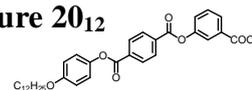
Ausbeute: 6.7 g (84 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 100 [33.1] SmA 128 [4.6] I

C₃₃H₃₈O₆

M = 530.634 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.78 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-H), 7.81 (m, 1H, Ar-H), 8.32 (m, 4H, Ar-H), 10.03 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.83, 26.20, 29.43, 29.48, 29.53, 29.72, 29.74, 29.77, 29.80, 32.05, 68.62, 115.24, 122.17, 122.25, 127.55, 127.64, 130.27, 130.29, 133.23, 134.43, 137.96, 144.01, 151.33, 157.10, 163.90, 164.40, 190.75.

A 9.2.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure 20₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 4**

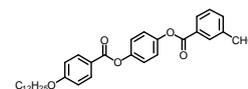
3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzaldehyd **19₁₂** (0.013 mol / 6.7 g), H₂O₂ (30%ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 4.9 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 220 [49.7] I

C₃₃H₃₈O₇

M = 546.634 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.82 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.22-1.40 (m, 18H, CH₂), 1.69 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.88 (m, 1H, Ar-H), 8.29 (m, 4H, Ar-H), 13.17 (s, 1H, COOH).

A 9.3.1 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-formyl-benzoat 21₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **12₁₂** (0.015 mol / 5.97 g), 3-Formyl-benzoesäure (0.015 mol / 2.25 g), DCC (0.015 mol / 3.09 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

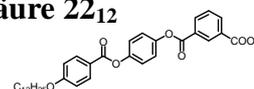
Ausbeute: 6.9 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 104 [37.6] N 119 [1.0] I

C₃₃H₃₈O₆

M = 530.634 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.97 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (m, 1H, Ar-H), 8.44 (m, 1H, Ar-H), 8.68 (s, 1H, Ar-H), 10.11 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.82, 26.13, 29.25, 29.47, 29.49, 29.68, 29.71, 29.76, 29.78, 32.04, 68.47, 114.39, 121.36, 122.37, 122.82, 129.48, 130.66, 131.75, 132.27, 133.61, 135.57, 136.80, 147.94, 148.78, 163.60, 163.84, 164.65, 190.89.

A 9.3.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenoxy-carbonyl]benzoesäure 22₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 4**

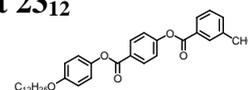
3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenoxy-carbonyl]benzaldehyd **21₁₂** (0.013 mol / 6.9 g), H₂O₂ (30%ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 5.47 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 200[55.6] I

C₃₃H₃₈O₇

M = 546.634 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.82 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.39 (m, 18H, CH₂), 1.72 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.23 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (m, 1H, Ar-H), 8.34 (m, 1H, Ar-H), 8.62 (s, 1H, Ar-H), 13.35 (s, 1H, COOH).

A 9.4.1 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-formyl-benzoat 23₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-n-Dodecyloxy-phenyl-4-hydroxy-benzoat **16₁₂** (0.015 mol / 5.57 g), 3-Formyl-benzoesäure (0.015 mol / 2.25 g), DCC (0.015 mol / 3.09 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 6.4 g (80 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 122 [55.9] SmA 128 [1.6] I

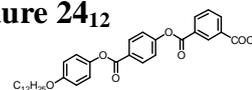
C₃₃H₃₈O₆

M = 530.634 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (m, 1H, Ar-H), 8.17 (m, 1H, Ar-H), 8.28 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.44 (m, 1H, Ar-H), 8.69 (s, 1H, Ar-H), 10.12 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.25, 22.83, 26.20, 29.44, 29.48, 29.53, 29.72, 29.74, 29.77, 29.80, 32.05, 68.60, 115.20, 121.79, 122.28, 127.69, 129.58, 130.29, 131.63, 131.84, 133.99, 135.60, 136.85, 144.17, 154.66, 156.96, 163.41, 164.53, 190.78.

A 9.4.2 3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoyloxy]benzoesäure **24**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-[4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenoxy-carbonyl]benzaldehyd **23**₁₂ (0.012 mol / 6.4 g), H_2O_2 (30% ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 3.04 g (46 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 193 [44.2] I

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_7$

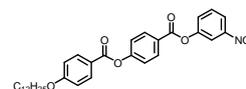
$M = 546.634 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.82 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.22-1.39 (m, 18H, CH_2), 1.68 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.94 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.96 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.17 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.74 (t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.20 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.26 (m, 1H, Ar-H), 8.36 (m, 1H, Ar-H), 8.63 (s, 1H, Ar-H), 13.37 (s, 1H, COOH).

A 10 Synthese der 3-substituierten Dreikern-Aniline **26**, **28**, **30**, **32**

In diesem Abschnitte werden jeweils die Anknüpfung eines 3-amino-substituierten Ringes an die Zweikern-Benzoesäuren bzw. -phenole über eine Veresterung nach der Carbodiimidmethode und anschließender Reduktion der Nitrogruppe an diesen Verbindungen zusammengefasst.

A 10.1.1 3-Nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3**₁₂ (0.02 mol / 8.53 g), 3-Nitro-phenol (0.02 mol / 2.50 g), DCC (0.02 mol / 4.12 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 8.39 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 95 [50.5] SmA 123 [3.1] I

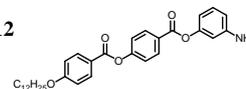
$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{N}$

$M = 547.626 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.54 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.19, 22.77, 26.08, 29.19, 29.43, 29.66, 29.73, 30.94, 32.00, 68.47, 114.44, 117.49, 120.80, 122.24, 125.80, 128.10, 129.99, 131.86, 132.34, 148.81, 151.09, 155.78, 163.68, 163.79.

A 10.1.2 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **26**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

3-Nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25**₁₂ (0.015 mol / 8.35 g), Pd/C (10 % Pd, 1 g), Essigsäureethylester

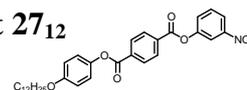
Ausbeute: 6.12 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 101 [34.9] (SmC 88 [2.7] SmA 98 [1.5] N 100 [0.6]) I

$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}$

$M = 517.642 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.21-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.59 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.18 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.19, 22.77, 26.08, 29.19, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 30.94, 32.00, 68.45, 108.50, 111.67, 112.79, 114.40, 120.99, 121.95, 127.04, 130.01, 131.65, 132.31, 147.30, 151.87, 155.21, 163.71, 164.17.

A 10.2.1 3-Nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 27₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoesäure **10₁₂** (0.01 mol / 4.32 g), 3-Nitro-phenol (0.01 mol / 1.27 g), DCC (0.01 mol / 2.06 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

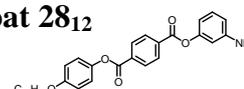
Ausbeute: 4.58 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 117 [42.2] SmA 127 [3.8] I

C₃₂H₃₇O₇N

M = 547.626 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.24-1.52 (m, 18H, CH₂), 1.78 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (m, 2H, Ar-H), 8.18 (m, 2H, Ar-H), 8.32 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.27, 22.84, 26.20, 29.43, 29.49, 29.54, 29.72, 29.74, 29.78, 29.80, 32.06, 68.60, 115.23, 117.47, 121.11, 122.17, 128.02, 129.60, 130.18, 130.35, 132.73, 134.65, 143.96, 148.91, 150.97, 157.11, 163.61, 164.35.

A 10.2.2 3-Amino-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat 28₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

3-Nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)benzoat **27₁₂** (8.36 mmol / 4.58 g), Pd/C (10 % Pd, 0.5 g), Essigsäureethylester

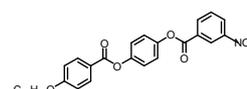
Ausbeute: 3.1 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 127 [53.2] I

C₃₂H₃₉O₅N

M = 517.642 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.81 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.43 (m, 18H, CH₂), 1.71 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.18 (bs, 2H, NH₂), 3.90 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.36 (m, 1H, Ar-H), 6.44 (s, 1H, Ar-H), 6.49 (m, 1H, Ar-H), 6.87 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 13.62, 21.95, 25.34, 28.58, 28.65, 28.84, 28.87, 29.90, 31.16, 67.66, 106.76, 108.66, 111.57, 114.38, 121.67, 129.90, 129.37, 129.41, 133.03, 133.28, 143.22, 148.79, 150.93, 156.17, 163.14, 163.51.

A 10.3.1 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-nitro-benzoat 29₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 3b**

4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **12₁₂** (0.005 mol / 1.99 g), 3-Nitro-benzoylchlorid (0.005 mol / 0.93 g), TEA (0.005 mol / 0.05 g / 0.07 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

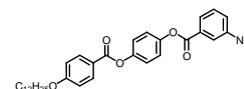
Ausbeute: 1.51 g (55 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 107 [65.4] SmA 113 [0.1] N 126 [0.9] I

C₃₂H₃₇O₇N

M = 547.626 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.73 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (m, 2H, Ar-H), 9.02 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.27, 22.84, 26.14, 29.25, 29.49, 29.70, 29.73, 29.80, 32.06, 68.47, 114.39, 121.27, 122.28, 122.92, 125.12, 128.00, 129.86, 131.28, 132.28, 135.70, 147.71, 148.91, 162.89, 163.6, 164.32, 165.75.

A 10.3.2 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-amino-benzoat 30₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)phenyl-3-nitro-benzoat **29₁₂** (2.7 mmol / 1.48 g), Pd/C (10 % Pd, 0.2 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 1.25 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 144 [51.2] I

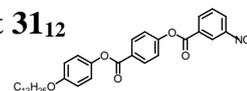
C₃₂H₃₉O₅N

M = 517.642 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.83 (bs, 2H, NH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.48 (s, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.27, 22.84, 26.14, 29.26, 29.49, 29.50, 29.70, 29.73, 29.78, 29.80, 32.06, 68.45, 114.35, 116.18, 120.04, 120.30, 121.42, 122.54, 122.66, 129.45, 130.39, 132.26, 146.60, 148.30, 148.47, 163.54, 164.73, 165.13.

A 10.4.1 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-nitro-benzoat **31**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 3b

4-Hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **12**₁₂ (0.017 mol / 6.78 g), 3-Nitro-benzoylchlorid (0.017 mol / 3.16 g), TEA (0.017 mol / 1.72 g / 2.39 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

Ausbeute: 7.92 g (85 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. DMF/EtOH, Cr 104 [42.4] SmA 124 [3.0] N 126 [0.9] I

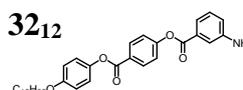
C₃₂H₃₇O₇N

M = 547.626 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.29 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (m, 2H, Ar-H), 9.04 (s, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.19, 22.80, 26.18, 29.43, 29.51, 29.69, 29.74, 29.77, 32.03, 68.63, 115.23, 121.66, 122.24, 125.13, 127.95, 128.19, 129.93, 130.97, 131.87, 135.67, 144.17, 148.51, 154.40, 156.98, 162.43, 164.43.

A 10.4.2 4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-amino-benzoat **32**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

4-(4-n-Dodecyloxy-phenoxy-carbonyl)phenyl-3-nitro-benzoat **31**₁₂ (6.45 mmol / 3.53 g), Pd/C (10 % Pd, 0.4 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 3.11 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 148 [56.0] I

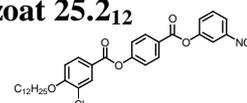
C₃₂H₃₉O₅N

M = 517.642 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 5.5 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.51 (m, 18H, CH₂), 1.77 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.83 (bs, 2H, NH₂), 3.95 (t, ³J = 6.0 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.92 (m, 3H, Ar-H), 7.10 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, ³J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (s, 1H, Ar-H), 7.58 (m, 1H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 14.20, 22.78, 26.15, 29.39, 29.43, 29.49, 29.67, 29.72, 29.75, 32.01, 68.55, 115.14, 116.12, 120.22, 120.30, 121.89, 122.27, 127.20, 129.49, 129.99, 131.68, 144.16, 146.63, 155.08, 156.87, 164.59.

A 10.5.1 3-Nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25.2**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

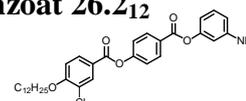
4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3**₁₂ (0.002 mol / 0.92 g), 3-Nitro-phenol (0.002 mol / 0.28 g), DCC (0.002 mol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 0.83 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 95 [35.4] SmA 97 [3.2] I

C₃₂H₃₆O₇NCl

M = 582.068 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.99 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H), 8.07 (m, 1H, Ar-H), 8.15 (m, 2H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

A 10.5.2 3-Amino-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.2₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

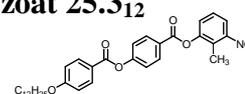
3-Nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25.2₁₂** (1.05 mmol / 0.61 g), Pd/C (10 % Pd, 0.1 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 0.47 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 94 [28.9] (SmC 77 [6.6]) I

$C_{32}H_{38}O_5NCl$

$M = 552.084 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.54 (m, 18H, CH_2), 1.87 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.12 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.57 (m, 3H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.18 (t, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

A 10.6.1 2-Methyl-3-nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.3₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

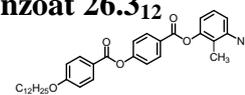
4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (0.002 mol / 0.85 g), 2-Methyl-3-nitro-phenol (0.002 mol / 0.31 g), DCC (0.002 mol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 0.73 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 103 [47.1] SmA 115 [3.1] I

$C_{33}H_{39}O_7N$

$M = 561.652 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.25-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.41 (s, 1H, Ar- CH_3), 4.04 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (m, 1H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

A 10.6.2 3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.3₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

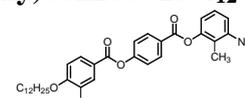
2-Methyl-3-nitro-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25.3₁₂** 1.18 mmol / 0.66 g
Pd/C (10 % Pd, 0.1 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 0.59 g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 121 [36.6] I

$C_{33}H_{41}O_5N$

$M = 531.668 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.23-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (s, 1H, Ar- CH_3), 4.04 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.62 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.06 (t, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

A 10.7.1 2-Methyl-3-nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 25.4₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

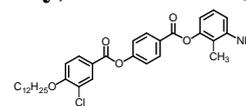
4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3₁₂** (0.002 mol / 0.92 g), 2-Methyl-3-Nitro-phenol (2 mmol / 0.31 g), DCC (2 mmol / 0.41 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 0.71 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 95 [43.7] I

$C_{33}H_{38}O_7NCl$

$M = 596.094 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.88 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.41 (s, 1H, Ar- CH_3), 4.12 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.99 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (m, 1H, Ar-H), 8.07 (m, 1H, Ar-H), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.27 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

A 10.7.2 3-Amino-2-methyl-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 26.4₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

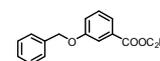
2-Methyl-3-nitro-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **25.4₁₂** (0.97 mmol / 0.58 g), Pd/C (10 % Pd, 0.1 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 0.52 g (94 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 121 [40.4] I

$C_{33}H_{40}O_5NCl$

$M = 566.11 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.23-1.54 (m, 18H, CH_2), 1.88 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 2.01 (s, 1H, $Ar-CH_3$), 3.93 bs, 2H, NH_2), 4.12 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.61 (m, 2H, $Ar-H$), 6.99 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, $Ar-H$), 7.06 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, $Ar-H$), 7.35 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$), 8.07 (m, 1H, $Ar-H$), 8.21 (s, 1H, $Ar-H$), 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$).

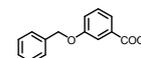
A 11 Synthese der 3-Benzyloxy-benzoesäure 34**A 11.1 3-Benzyloxy-benzoesäureethylester 33****Ansatzgröße: nach AAV 1**

Ethyl-3-hydroxy-benzoat (0.06 mol / 9.96 g), Benzylchlorid (0.06 mol / 8.30 g), K_2CO_3 (0.24 mol / 33.0 g), KI (1 Spatelspitze), Aceton (abs.)

Umsetzung des Rohproduktes ohne weitere Reinigung, Ausbeute: 12.65 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff.

$C_{16}H_{16}O_3$

$M = 256.288 \text{ g/mol}$

A 11.2 3-Benzyloxy-benzoesäure 34**Ansatzgröße: nach AAV 6**

3-Benzyloxy-benzoesäureethylester **33** (0.049 mol / 12.65 g), KOH (10 g), EtOH/ H_2O

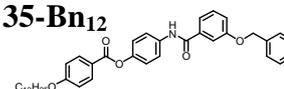
Ausbeute: 4.92 g (44 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 137 [31.2] I

$C_{14}H_{12}O_3$

$M = 228.236 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.12 (s, 2H, $Ar-OCH_2Ph$), 7.21 (m, 1H, $Ar-H$), 7.24 (m, 5H, $Ar-H$), 7.73 (m, 3H, $Ar-H$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 70.37, 115.66, 121.24, 122.96, 127.52, 128.62, 129.56, 130.63, 136.50, 158.77, 171.88.

A 12 Synthese des 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats 35₁₂**A 12.1 4-(3-Benzyloxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 35-Bn₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 2**

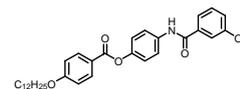
4-Amino-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **5** (0.015 mol / 5.96 g), 3-Benzyloxy-benzoesäure **34** (0.015 mol / 3.42 g), DCC (0.02 mol / 4.12 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 6.2 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 146 [52.3] (SmA 165 [3.4]) I

$C_{39}H_{45}O_5N$

$M = 607.76 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 5.13 (s, 2H, $ArOCH_2Ph$), 6.95 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$), 7.14 (m, 1H, $Ar-H$), 7.20 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$), 7.39 (m, 7H, $Ar-H$), 7.51 (s, 1H, $Ar-H$), 7.66 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$), 7.78 (s, 1H, $CONH$), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, $Ar-H$).

A 12.2 4-(3-Hydroxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 35₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 8**

4-(3-Benzyloxy-benzamido)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **35-Bn₁₂** (5.6 mmol / 3.41 g), Pd/C (10 % Pd, 0.4 g), Essigsäureethylester

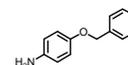
Ausbeute: 2.71 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 194 [37.6] I

C₃₂H₃₉O₅N

M = 517.642 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.78 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.17-1.41 (m, 18H, CH₂), 1.71 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.88 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, CONH), 7.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 9.98 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ 13.62, 21.95, 25.26, 28.38, 28.58, 28.60, 28.81, 28.86, 28.88, 31.15, 67.62, 113.76, 114.23, 117.74, 117.91, 120.60, 120.71, 121.06, 128.53, 131.34, 135.93, 136.30, 145.94, 156.80, 162.68, 163.87, 165.35.

A 13 Synthese des 3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoats 37₁₂**A 13.1 4-Benzyloxy-anilin 36**

5.0 g (0.021 mol) kommerziell erhältliches 4-Benzyloxyanilin-Hydrochlorid wurde in einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung digeriert und nachfolgend mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

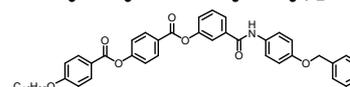
Ausbeute: 3.9 g (92 % d. Th.), bräunlicher Feststoff, Schmelztemperatur /°C [-enthalpie /kJ mol⁻¹]: Cr 57 [29.2] I

C₁₃H₁₃ON

M = 199.244 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.88 (bs, 2H, NH₂), 4.97 (s, 2H, OCH₂-Bn), 6.62 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 5H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 70.94, 116.15, 116.38, 127.46, 127.76, 128.47, 137.53, 140.20, 152.00.

A 13.2 3-(4-Benzyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat 37-Bn₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

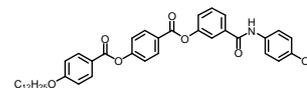
3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **18** (0.008 mol / 4.37 g), 4-Benzyloxy-anilin **36** (0.008 mol / 1.59 g), DCC (0.008 mol / 1.59 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 3.4 g (58 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 184 [53.6] I

C₄₆H₄₉O₇N

M = 727.862 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.24-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.82 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.06 (s, 2H, ArOCH₂Ph), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 5H, Ar-H), 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, CONH), 7.71 (m, 1H, Ar-H), 7.76 (m, 1H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

A 13.3 3-(4-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat 37₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 8**

3-(4-Benzyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)]benzoat **37-Bn₁₂** (4.7 mmol / 3.4 g), Pd/C (10 % Pd, 0.4 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 2.15 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 181 [47.0] I

$C_{39}H_{43}O_7N$

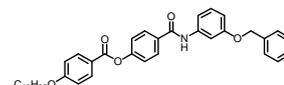
M = 637.744 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.26-1.47 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.04 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.87 (s, 1H, OH), 6.81 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, 3J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 1H, Ar-H), 7.45 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, CONH), 7.74 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A 14 Synthese des 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoats **38₁₂**

A 14.1 Syntheseweg A

A 14.1.1 4-(3-Benzyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38-Bn₁₂**



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (0.005 mol / 2.13 g), 3-Benzyloxy-anilin (0.005 mol / 1.0 g), DCC (0.005 mol / 1.03 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

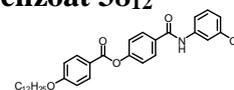
Ausbeute: 2.15 g (71 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 110 [17.9] (SmA 105 [5.5]) I

 $C_{39}H_{45}O_5N$

M = 607.76 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.46 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.64 (m, 1H, Ar-H), 6.92 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (t, 3J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, CONH), 7.90 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

A 14.1.2 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38₁₂**



Ansatzgröße: nach AAV 8

4-(3-Benzyloxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38-Bn₁₂** (3.5 mmol / 2.15 g), Pd/C (10 % Pd, 0.25 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 1.57 g (86 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 168 [42.5] (SmA 165 [3.4]) I

 $C_{32}H_{39}O_5N$

M = 517.642 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.46 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.03 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.64 (m, 1H, Ar-H), 6.92 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (t, 3J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, CONH), 7.90 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

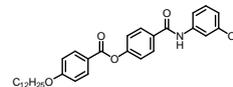
A 14.2 Syntheseweg B

A 14.2.1 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **38₁₂** [154]

5 mmol (2.13 g) 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** werden in 20 ml Thionylchlorid mit einem Tropfen DMF suspendiert und 6 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal in trockenem Toluol aufgenommen und das Lösungsmittel erneut entfernt.

Das so erhaltene 4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoylchlorid wird in trockenem THF gelöst und zu einer kalten Lösung (-20 °C) von 5 mmol (0.76 g) 2-Mercaptobenzoxazol und 5 mmol (0.51 g / 0.70 ml) TEA in 70 ml trockenem THF getropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei -15 °C wird die Reaktionslösung in eine Eis-Wasser-Mischung gegossen und anschließend mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der hierbei entstandene Thioester **38₁₂-ZP** wird in trockenem THF gelöst und mit 5 mmol (0.55 g) 3-Aminophenol 10 min bei 15 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in eine 1%ige NaHCO₃-Lösung gegossen. Durch Extraktion mit Ether wird das 4-(3-Hydroxy-phenylaminocarbonyl)phenyl-4-n-dodecyloxybenzoat **38₁₂** abgetrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisieren aus Ethanol.



Ausbeute: 1.26 g (49 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 170 [41.1] (SmA 167 [3.1]) I

C₃₂H₃₉O₅N

M = 517.642 g/mol

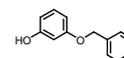
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.47 (bs, 1H, OH), 6.64 (m, 1H, Ar-H), 6.84 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, CONH), 7.89 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 14.25, 22.83, 26.13, 29.24, 29.50, 29.58, 29.69, 29.72, 29.77, 29.79, 32.05, 68.51, 107.59, 111.68, 112.01, 114.45, 120.98, 122.35, 128.47, 129.92, 132.25, 132.38, 138.81, 153.94, 158.50, 163.78, 163.98, 165.21.

A 15 Synthese der 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-alkyloxy-benzoyloxy)benzoate 41

A 15.1 3-Benzyloxy-phenol 40

Zu einer Suspension von 0.11 mol (4.4 g, 60 %ig in Öl) Natriumhydrid in 150 ml trockenem DMF werden unter Eiskühlung 0.11 mol (23.6 g) Resorcin-monobenzoat in 50 ml trockenem DMF zugetropft und 30 min nachgerührt. Danach werden 0.11 mol (18.8 g /13.2 ml) Benzylbromid in 50 ml DMF zugetropft und 40 min unter weiterer Eiskühlung sowie 1 h bei RT nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 500 ml Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das so abgetrennte 3-Benzyloxy-phenylbenzoat **40-Bz** wird nun zur alkalischen Abspaltung der Benzoatgruppe in 100 ml Methanol gelöst, mit 0.25 mol (10 g) Natriumhydroxid in 150 ml H₂O versetzt und für 4 h bei Rückfluß gehalten. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wird das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie (Eluent CHCl₃:Essigsäureethylester 9:1, R_f = 0.45).



Ausbeute: 14.58 g (71 % d. Th.), beigefarbener Feststoff, Cr 54 [20.0] I

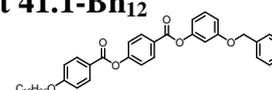
C₁₃H₁₂O₂

M = 200.226 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.73 (bs, 1H, OH), 4.97 (s, 2H, Ar-OCH₂Ar) 6.36 (m, 1H, Ar-H), 6.41 (s, 1H, Ar-H), 6.50 (m, 1H, Ar-H), 7.06 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (m, 5H, Ar-H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 69.99, 102.44, 107.31, 107.99, 127.42, 127.93, 128.54, 130.11, 136.87, 156.66, 160.15.

A 15.2.1 3-Benzyloxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1-Bn₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

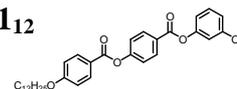
4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (0.02 mol / 8.53 g), 3-Benzyloxy-phenol **40** (0.02 mol / 4.0 g), DCC (0.02 mol / 4.12 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 9.4 g (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 97 [41.2] I

C₃₉H₄₄O₆

M = 608.742 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.47 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.06 (s, 2H, Ar-OCH₂Ph), 6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (m, 8H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

A 15.2.2 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 8**

3-Benzyloxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1-Bn₁₂** (0.015 mmol / 9.3 g), Pd/C (10 % Pd, 1.0 g), Essigsäureethylester

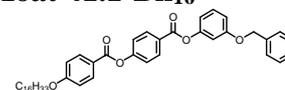
Ausbeute: 5.56 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 125 [34.1] (SmA 99 [1.2] N 122 [0.8]) I

$C_{32}H_{38}O_6$

M = 518.624 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.26-1.41 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.21 (s, 1H, OH), 6.70 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.21, 22.78, 26.07, 29.17, 29.42, 29.43, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.99, 68.44, 109.30, 113.11, 113.85, 114.39, 120.86, 122.03, 126.74, 130.05, 131.73, 132.33, 151.68, 155.29, 156.45, 163.72, 164.25, 164.30.

A 15.3.1 3-Benzyloxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1-Bn₁₆**Ansatzgröße: nach AAV 2**

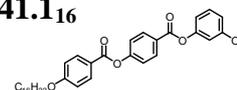
4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₆** (0.02 mol / 9.65 g), 3-Benzyloxy-phenol **40** (0.02 mol / 4.0 g), DCC (0.02 mol / 4.12 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 9.0 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 97 [49.7] I

$C_{43}H_{52}O_6$

M = 664.846 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.48 (m, 26H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.06 (s, 2H, $\text{Ar-OCH}_2\text{Ph}$), 6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 8H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

A 15.3.2 3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.1₁₆**Ansatzgröße: nach AAV 8**

3-Benzyloxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1-Bn₁₆** (0.0135 mmol / 9.0 g), Pd/C (10 % Pd, 1.0 g), Essigsäureethylester

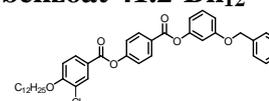
Ausbeute: 6.14 g (79 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 127 [47.3] (N 116 [2.1]) I

$C_{36}H_{46}O_6$

M = 574.728 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.23-1.49 (m, 26H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.99 (bs, 1H, OH), 6.70 (m, 2H, Ar-H), 6.75 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, CDCl_3): δ 14.10, 18.37, 22.68, 25.43, 25.97, 29.07, 29.35, 29.54, 29.57, 29.64, 29.66, 29.68, 31.91, 68.40, 109.34, 113.24, 113.67, 114.43, 120.90, 122.10, 126.84, 130.10, 131.82, 132.42, 151.76, 155.40, 156.86, 163.86, 164.42, 164.50.

A 15.4.1 3-Benzyloxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41.2-Bn₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-(3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.3₁₂** (1.5 mmol / 0.69 g), 3-Benzyloxy-phenol **40** (1.5 mmol / 0.30 g), DCC (1.5 mmol / 0.31 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

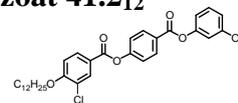
Ausbeute: 0.66 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 79 [39.2] I

$C_{39}H_{43}O_6\text{Cl}$

M = 643.184 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.23-1.52 (m, 18H, CH_2), 1.87 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.12 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.06 (s, 2H, $\text{Ar-OCH}_2\text{Ph}$), 6.85 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (m, 7H, Ar-H), 7.41 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.20 (s, 1H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

A 15.4.2 3-Hydroxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.2**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

3-Benzyloxy-phenyl-4-(3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41-Bn**₁₂ (1.03 mmol / 0.66 g), Pd/C (10 % Pd, 0.1 g), Essigsäureethylester

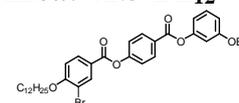
Ausbeute: 0.46 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 119 [31.8] I

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{Cl}$

$M = 553.066$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.21-1.53 (m, 18H, CH_2), 1.88 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.12 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.94 (bs, 1H, OH), 6.76 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (m, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.27 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.20 (s, 1H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

A 15.5.1 3-Benzyloxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.3-Bn**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-(3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.4**₁₂ (1.5 mmol / 0.76 g), 3-Benzyloxy-phenol **40** (1.5 mmol / 0.30 g), DCC (1.5 mmol / 0.31 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

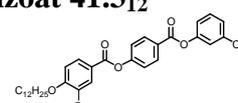
Ausbeute: 0.65 g (63 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 80 [45.7] I

$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{Br}$

$M = 687.638$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.26-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.88 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.06 (s, 2H, $\text{Ar-OCH}_2\text{Ph}$), 6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (m, 8H, Ar-H), 8.12 (m, 1H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H).

A 15.5.2 3-Hydroxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.3**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

3-Benzyloxy-phenyl-4-(3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41-Bn**₁₂ (0.64 mmol / 0.44 g), Pd/C (10 % Pd, 0.1 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 0.28 g (73 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 108 [19.5] I

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{Br}$

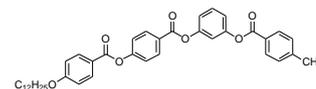
$M = 597.545$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.52 (m, 18H, CH_2), 1.79 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.87 (bs, 1H, OH), 6.73 (m, 1H, Ar-H), 6.79 (s, 1H, Ar-H), 6.95 (m, 2H, Ar-H), 7.27 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (m, 1H, Ar-H), 8.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, Ar-H).

A 16 Synthese der 4-{3-[4-(4-n-Alkyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl}-benzoesäuren **43**_n

A 16.1.1 3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **42**₁₂

Ansatzgröße: nach AAV 2



3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41₁₂** (0.0104 mol / 5.4 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.0104 mol / 1.56 g), DCC (0.0104 mol / 2.15 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

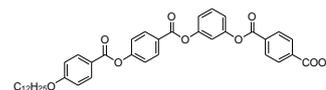
Ausbeute: 5.27 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 131 [53.0] I

C₄₀H₄₂O₈

M = 650.736 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 3H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 10.13 (s, 1H, CHO).

A 16.1.2 4-{3-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl}-benzoesäure **43₁₂**



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **42₁₂** (7.84 mmol / 5.1 g), H₂O₂ (30%ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 4.86 g (93 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 197 [49.0] I

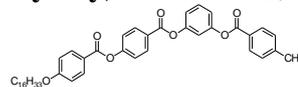
C₄₀H₄₂O₉

M = 666.736 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.28-1.50 (m, 18H, CH₂), 1.83 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 3H, Ar-H), 7.38 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (m, 6H, Ar-H), 11.00 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ 13.91, 20.19, 22.55, 25.90, 29.04, 29.22, 29.24, 29.44, 29.47, 29.52, 29.54, 31.81, 68.42, 114.47, 115.57, 118.95, 119.36, 121.08, 122.03, 126.61, 129.81, 130.16, 130.26, 131.73, 132.33, 133.64, 133.88, 151.29, 151.57, 155.59, 163.56, 163.87, 163.96, 164.17, 169.34.

A 16.2.1 3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat **42₁₆**



Ansatzgröße: nach AAV 2

3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41₁₆** (0.0122 mol / 7.0 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.0122 mol / 1.83 g), DCC (0.0122 mol / 2.51 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 5.82 g (68 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 127 [56.5] I

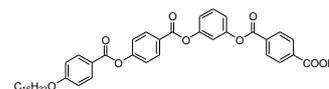
C₄₄H₅₀O₈

M = 706.84 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 26H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (t, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 10.13 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.13, 22.72, 26.02, 29.14, 29.39, 29.58, 29.62, 29.69, 29.72, 31.96, 36.11, 68.45, 114.45, 115.66, 119.53, 120.96, 122.14, 126.55, 129.62, 129.95, 130.78, 131.81, 132.39, 134.25, 151.17, 155.55, 164.23, 191.30.

A 16.2.2 4-[[3-(4-(4-n-Hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]phenoxy-carbonyl)-benzoesäure **43₁₆**



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-hexadecyloxy-benzoyloxy)benzoat **42₁₂** (8.23 mmol / 5.82 g) H₂O₂ (30%ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 4.43 g (74 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 193 [53.2] I

C₄₄H₅₀O₉

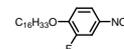
M = 722.84 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.60 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.99-1.23 (m, 26H, CH₂), 1.55 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.79 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.72 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (m, 3H, Ar-H),

7.11 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.86 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.90 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 10.88 (s, 1H, COOH).

A 17 Synthese der 3-Subst.-4-a-alkyloxy aniline 46

A 17.1.1 2-Fluor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.2₁₆



Ansatzgröße: nach AAV 1

2-Fluor-4-nitro-phenol (0.032 mol / 5.0 g), Hexadecylbromid (0.032 mol / 9.72 g), KOH (0.041 mol / 2.32 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C

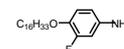
Ausbeute: 10.37 g (85 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 55 [61.1] I

$C_{22}H_{36}O_3NF$ $M = 381.5164$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.21-1.48 (m, 26H, CH_2), 1.85 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.99 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (m, 1H, Ar-H), 8.02 (m, 1H, Ar-H).

^{13}C -NMR: (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.2, 22.78, 25.89, 28.97, 29.34, 29.43, 29.57, 29.63, 29.71, 29.74, 29.76, 32.00, 69.97, 112.35, 112.81, 120.77, 149.93, 152.43, 152.88.

A 17.1.2 3-Fluor-4-n-hexadecyloxy-anilin 46.2₁₆



Ansatzgröße: nach AAV 9

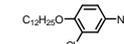
2-Fluor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.2₁₆ (0.013 mol / 5 g), Pd/C (10 % Pd, 0.5 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 4.43 g (96 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 70 [56.0] I

$C_{22}H_{38}ONF$ $M = 351.5324$ g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.42 (m, 26H, CH_2), 1.73 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 3.46 (bs, 2H, Ar- NH_2), 3.91 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.34 (s, 1H, Ar-H), 6.45 (m, 1H, Ar-H), 6.77 (m, 1H, Ar-H).

A 17.2.1 2-Chlor-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.3₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 1

2-Chlor-4-nitro-phenol (0.058 mol / 10.0 g), Dodecylbromid (0.058 mol / 14.36 g), KOH (0.075 mol / 4.2 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C, Extraktion mit Diethylether

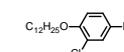
Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = $CHCl_3$:EtOAc 9:1, $R_f = 0.43$), Ausbeute: 12.34 g (63 % d. Th.), gelbliche Flüssigkeit

$C_{18}H_{28}O_3NCl$ $M = 341.864$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.22-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.86 (m, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 4.11 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $ArOCH_2CH_2$), 6.94 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (m, 1H, Ar-H), 8.26 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C -NMR: (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 14.19, 22.77, 25.91, 28.87, 29.30, 29.41, 29.56, 29.62, 29.70, 31.98, 70.00, 111.63, 123.37, 123.85, 125.92, 140.87, 159.64.

A 17.2.2 3-Chlor-4-n-dodecyloxy-anilin 46.3₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

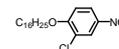
2-Chlor-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.3₁₂ (0.02 mol / 6.87 g), Pd/C (10 % Pd, 0.8 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 5.95 g (95 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 71 [43.1] I

$C_{18}H_{30}ONCl$ $M = 311.88$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.27-1.49 (m, 18H, CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.93 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.68 (m, 1H, Ar-H), 6.78 (s, 1H, Ar-H), 6.86 (m, 1H, Ar-H).

A 17.3.1 2-Chlor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.3₁₆



Ansatzgröße: nach AAV 1

2-Chlor-4-nitro-phenol (0.058 mol / 10.0 g), Hexadecylbromid (0.058 mol / 17.59 g), KOH (0.075 mol / 4.2 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C

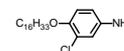
Ausbeute: 12.01 g (52 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 49 [59.7] I

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{NCl}$ $M = 397.968$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.49 (m, 26H, CH_2), 1.87 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.94 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (m, 1H, Ar-H), 8.27 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.21, 22.78, 25.92, 28.88, 29.32, 29.44, 29.57, 29.63, 29.71, 29.75, 29.77, 32.01, 70.01, 111.63, 123.38, 123.86, 125.94, 140.89, 159.65.

A 17.3.2 3-Chlor-4-n-hexadecyloxy-anilin 46.3₁₆



Ansatzgröße: nach AAV 9

2-Chlor-4-nitro-phenyl-hexadecylether 45.3₁₆ (0.015 mol / 6.1 g), Pd/C (10 % Pd, 0.8 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 5.3 g (93 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 70 [31.9] I

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{ONCl}$ $M = 367.984$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.46 (m, 26H, CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.91 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.50 (m, 1H, Ar-H), 6.65 (s, 1H, Ar-H), 6.72 (m, 1H, Ar-H).

A 17.4.1 2-Brom-4-nitro-phenol 44 [157]



Zu einer Lösung von 0.2 mol (27.8 g) 4-Nitro-phenol in 80 ml Essigsäure werden unter Eiskühlung 0.2 mol (32 g / 10.24 ml) Brom in Essigsäure gelöst zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich in einer Probe beim Versetzen mit Wasser ein Niederschlag bildet. Dann wird die Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen Wasser aufgefüllt und zwei Stunden stehen gelassen. Das so ausgefallene 2,3-Di-brom-4-nitro-phenol wird abgesaugt und aus dem Filtrat das 2-Brom-4-nitro-phenol mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Toluol/Heptan.

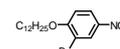
Ausbeute: 24 g (55 % d. Th.), gelblicher Feststoff, Cr 85 [56.1] I

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NBr}$ $M = 218.006$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.75 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (d, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, 1H, Ar-H).



A 17.4.2 2-Brom-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.4₁₂



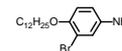
Ansatzgröße: nach AAV 1

2-Brom-4-nitro-phenol 44 (0.022 mol / 4.8 g), Dodecylbromid (0.022 mol / 5.46 g), KOH (0.029 mol / 1.6 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C, Extraktion mit Diethylether

Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = CHCl_3 :EtOAc 9:1, $R_f = 0.39$), Ausbeute: 4.56 g (56 % d. Th.), gelber Feststoff, Cr 37 [36.1] I

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{NBr}$ $M = 372.308$ g/mol

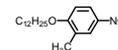
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 3H, CH_3), 1.25-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.84 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.91 (m, 1H, Ar-H), 8.17 (m, 1H, Ar-H), 8.44 (s, 1H, Ar-H).

A 17.4.3 3-Brom-4-n-dodecyloxy-anilin 46.4₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

2-Brom-4-nitro-phenyl-dodecylether **45.4₁₂** (0.8 mmol / 0.3 g), Pd/C (10 % Pd, 0.05 g), Essigsäureethylester
Das Rohprodukt (gelbliches Öl) wurde ohne weitere Reinigung sofort weiter zu der Verbindung **A 17.4_{12/12}** umgesetzt.

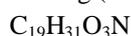


M = 372.308 g/mol

A 17.5.1 2-Methyl-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.5₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 1**

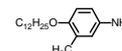
2-Methyl-4-nitro-phenol (0.1 mol / 15.31 g), Dodecylbromid (0.1 mol / 24.92 g), KOH (0.13 mol / 7.29 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C, Extraktion mit Diethylether

Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = CHCl₃:EtOAc 9:1, R_f = 0.47), Ausbeute: 24.34 g (76 % d. Th.), gelbliche Flüssigkeit



M = 321.448 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (m, 3H, CH₃), 1.22-1.45 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 2.24 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.02 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.79 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (s, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H).

A 17.5.2 4-n-Dodecyloxy-3-methyl-anilin 46.5₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

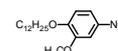
2-Methyl-4-nitro-phenyl-dodecylether **45.5₁₂** (0.022 mmol / 6.9 g), Pd/C (10 % Pd, 0.8 g), Essigsäureethylester
Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = CHCl₃:EtOAc 9:1, R_f = 0.32), Ausbeute:

5.98 g (96 % d. Th.), gelbliche Flüssigkeit



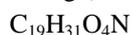
M = 291.464 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.18-1.47 (m, 18H, CH₂), 1.74 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 2.04 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.24 (bs, 2H, Ar-NH₂), 3.85 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.46 (m, 1H, Ar-H), 6.51 (s, 1H, Ar-H), 6.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H).

A 17.6.1 2-Methoxy-4-nitro-phenyl-dodecylether 45.6₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 1**

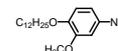
2-Methoxy-4-nitro-phenol (0.030 mol / 5.0 g), Dodecylbromid (0.030 mol / 7.48 g), KOH (0.038 mol / 2.16 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C, Extraktion mit Diethylether

Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = CHCl₃:EtOAc 9:1, R_f = 0.49), Ausbeute: 5.65 g (57 % d. Th.), gelbliche Flüssigkeit

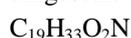


M = 337.448 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.24-1.46 (m, 18H, CH₂), 1.85 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.92 (s, 3H, Ar-OCH₃), 4.08 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.86 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-H), 7.86 (m, 1H, Ar-H).

A 17.6.2 4-n-Dodecyloxy-3-methoxy-anilin 46.6₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

2-Methoxy-4-nitro-phenyl-dodecylether **45.6₁₂** (0.8 mmol / 0.27 g), Pd/C (10 % Pd, 0.05 g), Essigsäureethylester
Das Rohprodukt (gelbliches Öl) wurde ohne weitere Reinigung sofort weiter zu der Verbindung **A 17.4_{12/12}** umgesetzt.

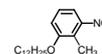


M = 307.464 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (m, 3H, CH_3), 1.22-1.43 (m, 18H, CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.42 (bs, 2H, Ar-NH_2), 3.79 (s, 3H, Ar-OCH_3), 3.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.20 (m, 1H, Ar-H), 6.28 (s, 1H, Ar-H), 6.70 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H).

A 18 Synthese des 3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilins 48.2₁₂

A 18.1.1 2-Methyl-3-nitro-phenyl-dodecylether 47.2₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 1

2-Methyl-3-nitro-phenol (0.022 mol / 3.36 g), Dodecylbromid (0.025 mol / 6.23 g), KOH (0.030 mol / 1.68 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.), 80-90 °C, Extraktion mit Diethylether

Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Eluent = CHCl_3 :EtOAc 9:1, $R_f = 0.49$), Ausbeute: 6.44 g (91 % d. Th.), gelblich-braune Flüssigkeit

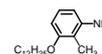
$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$

$M = 321.448$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.49 (m, 18H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.34 (s, 3H, Ar-CH_3), 3.97 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.99 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.35 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 2.40, 11.53, 14.08, 22.68, 26.09, 27.63, 29.18, 29.33, 29.55, 29.57, 29.63, 29.65, 31.42, 31.91, 34.96, 36.39, 69.15, 114.70, 115.50, 122.09, 126.51, 151.15, 157.94, 162.40.

A 18.1.2 3-n-Dodecyloxy-2-methyl-anilins 48.2₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 9

2-Methyl-3-nitro-phenyl-dodecylether 47.1₁₂ (0.02 mol / 6.44 g), Pd/C (10 % Pd, 0.8 g), Essigsäureethylester
Ausbeute: 5.3 g (91 % d. Th.), bräunlicher Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 38 [41.2] I

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{ON}$

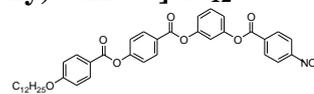
$M = 291.464$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.27-1.48 (m, 18H, CH_2), 1.78 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.05 (s, 3H, Ar-CH_3), 3.62 (bs, 2H, Ar-NH_2), 3.92 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.32 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 1.04, 8.97, 14.09, 22.69, 25.79, 26.21, 29.35, 29.43, 29.52, 29.62, 29.65, 29.68, 31.93, 32.87, 68.31, 102.35, 108.17, 110.76, 126.39, 145.56, 157.69.

A 19 Synthese von 3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoat] 50₁₂

A 19.1 3-(4-Nitro-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 49₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 3b

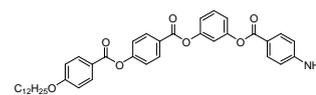
3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 41₁₂ (0.009 mol / 4.67 g), 4-Nitro-benzoylchlorid (0.009 mol / 1.67 g), TEA (0.009 mol / 0.91 g / 1.26 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

Ausbeute: 4.68 g (78 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 120 [55.7] I

$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{O}_9\text{N}$

$M = 667.728$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 1.26-1.48 (m, 18H, CH_2), 1.81 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.97 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (m, 4H, Ar-H).

A 19.2 3-(4-Amino-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 50₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 9**

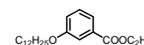
3-(4-Nitro-benzoyloxy)phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **49₁₂** (0.007 mmol / 4.66 g), Pd/C (10 % Pd, 0.5 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 4.02 g (90 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 136 [48.3] I

C₃₉H₄₃O₇N

M = 637.744 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.23 (bs, 2H, NH₂), 6.68 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.99 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H).

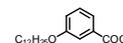
A 20 Synthese der 3-n-Dodecyloxy-benzoesäure 51₁₂**A 20.1 3-n-Dodecyloxy-benzoesäureethylester 51-ZP****Ansatzgröße: nach AAV 1**

Ethyl-3-hydroxy-benzoat (0.10 mol / 16.61 g), Dodecylbromid (0.11 mol / 27.40 g), K₂CO₃ (0.60 mol / 8.4 g), KI (1 Spatelspitze), Aceton (abs.), Extraktion mit Diethylether

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt, Ausbeute: 24.3 g (73 % d. Th.), farblose Flüssigkeit.

C₂₁H₃₄O₃

M = 334.482 g/mol

A 20.2 3-n-Dodecyloxy-benzoesäure 51₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 6**

3-n-Dodecyloxy-benzoesäureethylester **51-Bz** (0.036 mol / 12.2 g), KOH (35 g), EtOH/H₂O

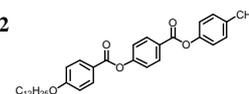
Ausbeute: 6.15 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 94 [45.7] I

C₁₉H₃₀O₃

M = 306.43 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (m, 3H, CH₃), 1.23-1.47 (m, 18H, CH₂), 1.79 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 7.13 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (s, 1H, Ar-H), 7.69 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.24, 22.83, 26.17, 29.34, 29.48, 29.51, 29.71, 29.73, 29.77, 29.80, 32.06, 68.42, 115.20, 120.92, 122.45, 129.41, 130.51, 159.16, 171.96.

A 21 Synthese der 4-(3-{4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 56₁₂**A 21.1 4-Formyl-phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] 52₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoesäure **3.1₁₂** (0.015 mol / 6.4 g), 4-Hydroxy-benzaldehyd (0.015 mol / 1.83 g), DCC (0.015 mol / 3.09 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 6.52 g (82 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 101 [47.9] SmA 199 [3.8] N 214 [1.8] I

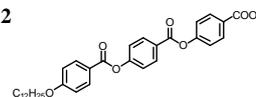
C₃₃H₃₈O₆

M = 530.634 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.23-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (t, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.21, 22.77, 26.07, 29.17, 29.42, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.99, 68.46, 114.41, 120.82, 122.18, 122.44, 126.17, 131.17, 131.82, 132.33, 134.07, 155.52, 155.62, 163.64, 163.76, 164.11, 190.64.

A 21.2 4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **53**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

4-Formyl-phenyl-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat] **52**₁₂ (0.0081 mol / 4.3 g), H_2O_2 (30%ig, 50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 2.73 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff,

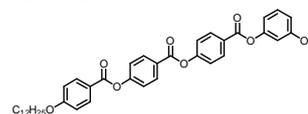
Umkr. Essigsäure, Cr 182 [26.1] N₁ 256 N₂ 267 [3.9] N₃ [8.5] I

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_7$

M = 546.634 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.56 (t, $^3\text{J} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 0.95-1.82 (m, 18H, CH_2), 1.51 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.75 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.68 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.94 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

A 21.3 3-Benzyloxy-phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat **54-Bn**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure **53**₁₂ (7 mmol / 3.83 g), 3-Benzyloxy-phenol **40** (7 mmol / 1.40 g), DCC (7 mmol / 1.44 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 3.0 g (59 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. Ethanol, Cr 131 [93.6] (SmC_a 112 [0.1]) SmC_s 141 [0.3] SmA 161 [1.6] N 165 [1.3] I

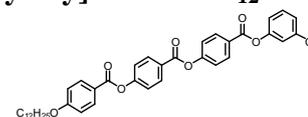
$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{O}_8$

M = 728.844 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.26-1.51 (m, 18H, CH_2), 1.82 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.07 (s, 2H, $\text{Ar-OCH}_2\text{Ph}$), 6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (t, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (m, 9H, Ar-H), 8.14 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.13, 22.72, 26.02, 29.14, 29.37, 29.58, 29.66, 31.95, 68.46, 108.66, 112.72, 114.18, 114.46, 120.95, 121.98, 122.20, 126.36, 127.22, 127.48, 128.03, 128.53, 129.89, 131.85, 131.88, 132.40, 136.69, 153.40, 155.01, 155.52, 159.76, 163.86, 164.22.

A 21.4 3-Hydroxy-phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat **54**₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 8

3-Benzyloxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41.1-Bn**₁₂ (4.12 mmol / 3 g), Pd/C (10 % Pd, 0.3 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 2.3 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 135 [21.1] SmA 195 [0.4] N 224 [0.8] I

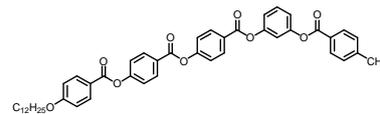
$\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{O}_8$

M = 638.726 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.82 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.16 (s, 1H, OH), 6.73 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.13, 22.72, 26.02, 29.13, 29.37, 29.58, 29.61, 29.66, 29.68, 30.90, 31.95, 68.45, 109.34, 113.14, 113.95, 114.47, 120.91, 121.99, 122.21, 126.34, 127.14, 130.12, 131.85, 131.89, 132.41, 151.82, 155.13, 155.67, 156.53, 163.87, 164.25.

A 21.5 3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-{4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]-benzoat} 55₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 2

3-Hydroxy-phenyl-4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoat **54**₁₂ (3.51 mmol / 2.24 g), 4-Formylbenzoesäure (3.51 mmol / 0.53 g), DCC (3.51 mmol / 0.72 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 1.9 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff,

Umkr. Ethanol, Cr 154 [33.4] (SmC 105* SmA [0.4] N 141 [0.3]) I

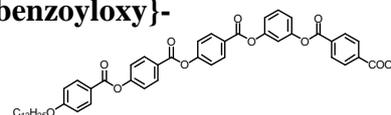
C₄₇H₄₆O₁₀

M = 770.838 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.46 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 8.01 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.34 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 10.12 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.17, 22.75, 26.05, 29.16, 29.40, 29.41, 29.61, 29.64, 29.69, 29.71, 30.92, 31.97, 68.43, 114.39, 115.58, 119.00, 119.44, 120.82, 121.99, 122.14, 126.22, 126.75, 129.53, 129.87, 130.69, 131.72, 131.79, 132.31, 134.13, 139.60, 151.06, 151.35, 155.14, 155.57, 163.59, 163.66, 163.74, 163.81, 164.08, 191.17.

A 21.6 4-(3-{4-[4-(4-n-Dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-phenoxy-carbonyl)benzoesäure 56₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 4

3-(4-Formyl-benzoyloxy)phenyl-{4-[4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoyloxy]-benzoat} **55**₁₂ (2.46 mol / 1.9 g), H₂O₂ (30%ig, 40-50 ml), Essigsäure

Ausbeute: 1.09 g (56 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 241 [49.7] I

C₄₇H₄₆O₁₁

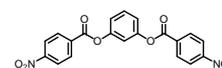
M = 786.838 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆): δ 0.85 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.24-1.42 (m, 18H, CH₂), 1.75 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.10 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 7.12 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.53 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 10.15 (s, 1H, COOH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 13.74, 21.90, 25.23, 28.33, 28.50, 28.77, 28.82, 28.83, 31.11, 67.99, 114.71, 115.95, 119.49, 119.64, 120.26, 122.49, 122.53, 125.99, 126.44, 129.53, 129.82, 130.03, 131.50, 131.55, 131.91, 132.07, 150.94, 151.03, 154.88, 155.18, 163.37, 163.57, 163.62, 163.74, 166.41.

A 22 Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) 58

A 22.1 1,3-Phenylen-bis(4-nitro-benzoat) 57



Ansatzgröße: nach AAV 3b

Resorcin (0.05 mol / 4.7 g), 4-Nitro-benzoylchlorid (0.10 mol / 18.5 g), TEA (0.10 mol / 10.1 g / 14.05 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

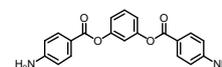
Ausbeute: 13.48 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 186 [29.4] I

C₂₀H₁₂O₈N₂

M = 408.316 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.21 (m, 3H, Ar-H), 7.52 (t, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.35 (m, 8H, Ar-H).

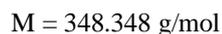
A 22.2 1,3-Phenylen-bis(4-amino-benzoat) 58



Ansatzgröße: nach AAV 9

1,3-Phenylen-bis(4-nitro-benzoat) **57** (0.01 mol / 4.08 g), Pd/C (10 % Pd, 0.5 g), Essigsäureethylester

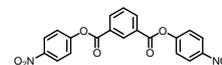
Ausbeute: 1.2 g (34 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 205 [45.8] I



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 4.00 (bs, 4H, NH_2), 6.27 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 6.65 (m, 3H, Ar-H), 6.99 (m, 1H, Ar-H), 7.46 (d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H).

A 23 Synthese des Bis(4-amino-phenyl)isophthalats 60

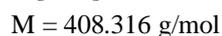
A 23.1 Bis(4-nitro-phenyl)isophthalat 59



Ansatzgröße: nach AAV 3b

Isophthalsäure (0.025 mol / 5.08 g), 3-Nitro-phenol (0.05 mol / 6.96 g), TEA (0.06 mol / 6.07 g / 8.43 ml), DMAP (1 Spatelspitze), Toluol (abs.)

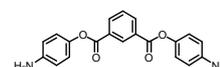
Ausbeute: 8.24 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF, Cr 251 [54.1] I



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7.66 (d, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 7.88 (m, 1H, Ar-H), 8.34 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.50 (m, 2H, Ar-H), 8.83 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, DMSO-d_6): δ 122.58, 124.65, 129.08, 129.47, 130.53, 134.66, 145.10, 154.84, 162.56.

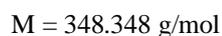
A 23.2 Bis(4-amino-phenyl)isophthalat 60



Ansatzgröße: nach AAV 9

Bis(4-nitro-phenyl)isophthalat **59** (3.43 mmol / 1.4 g), Pd/C (10 % Pd, 0.2 g), Essigsäureethylester
Wegen Zersetzungserscheinungen während des Umkristallisierens wurde das Rohprodukt ohne Reinigung für weitere Reaktionen eingesetzt.

Ausbeute: 1.09 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 136 [29.0] I

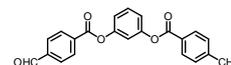


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 3.62 (bs, 4H, NH_2), 6.69 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 7.01 (d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.62 (m, 1H, Ar-H), 8.40 (m, 2H, Ar-H), 8.96 (s, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, CDCl_3): δ 115.63, 115.65, 122.03, 122.21, 128.80, 128.87, 130.68, 131.53, 131.57, 134.49, 134.62, 143.04, 144.43, 164.67.

A 24 Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-carboxy-benzoat) 62

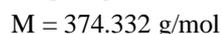
A 24.1 1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) 61



Ansatzgröße: nach AAV 2

Resorcin (0.021 mmol / 2.40 g), 4-Formyl-benzoesäure (0.043 mmol / 6.45 g), DCC (0.043 mmol / 8.87 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

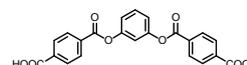
Ausbeute: 4.2 g (53 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 186 [45.3] I



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.22 (m, 3H, Ar-H), 7.50 (t, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 8.34 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 10.12 (s, 2H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 115.51, 119.30, 127.13, 129.59, 129.73, 130.03, 130.74, 134.14, 137.44, 139.74, 142.32, 151.20, 153.62, 163.63, 169.90, 191.06, 191.12.

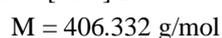
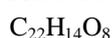
A 24.2 4,4'-(1,3-Phenylen)-bis(oxycarbonylbenzoesäure) 62



Ansatzgröße: nach AAV 4

1,3-Phenylen-bis(4-formyl-benzoat) **61** (0.011 mol / 4.2 g), H_2O_2 (30%ig, 40-50 ml), Essigsäure

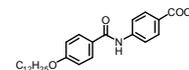
Ausbeute: 3.9 g (87 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 339 [80.7] I



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 10.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 12.13 (s, 1H, Ar-H), 10.31 (m, 1H, Ar-H), 12.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, Ar-H), 12.96 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Ar-H), 14.87 (s, 2H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 121.29, 124.95, 134.90, 135.24, 135.71, 137.53, 140.72, 156.17, 168.80, 168.89, 171.56.

A 25 Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-benzamido)benzoesäure **64** [158]



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-n-Dodecyloxy-benzoesäure **1.1**₁₂ (0.01 mol / 3.06 g), Oxalylchlorid (0.04 mol / 5.08 g / 3.4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH_2Cl_2 (abs.)

4-Amino-benzoesäure (0.01 mol / 1.37 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (1 mmol / 0.14 ml), Toluol
Das Rohprodukt wurde mit einer 5 %igen NaHCO_3 -Lösung gewaschen und aus Essigsäure/DMF (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.66 g (62 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 272 [32.6] I

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}$

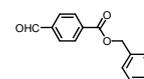
$M = 425.55$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0.51 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 0.90-1.11 (m, 18H, CH_2), 1.44 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.66 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.59 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (s, 1H, CONH), 7.60 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.54 (s, 1H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ 13.71, 21.97, 25.40, 28.88, 29.24, 29.31, 29.37, 29.55, 29.57, 29.60, 31.18, 67.40, 113.73, 113.97, 121.67, 121.79, 127.27, 128.81, 131.54, 132.88, 138.51, 154.93, 164.05, 166.48.

A 26 Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure **67**

A 26.1 Benzyl-4-formyl-benzoat **65**



Ansatzgröße: nach AAV 1

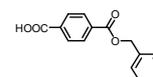
4-Formyl-benzoesäure (0.20 mol / 30 g), Benzylbromid (0.21 mol / 36 g), K_2CO_3 (0.22 mol / 30.4 g), KI (1 Spatelspitze), DMF (abs.)

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung sofort zur Benzoesäure **66** umgesetzt, Ausbeute: 44 g (83 % d. Th.), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$

$M = 240.246$ g/mol

A 26.2 4-Benzyloxycarbonyl-benzoesäure **66**



Ansatzgröße: nach AAV 5

Benzyl-4-formyl-benzoat **65** (0.10 mol / 24.0 g), Resorcin (0.13 mol / 14.2 g), Natriumchlorit (0.30 mol / 27.0 g), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.16 mol / 24.9 g), THF (100 ml)

Ausbeute: 16.6 g (65 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 182 [42.9] I

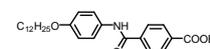
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$

$M = 256.246$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , DMSO- d_6): δ 4.87 (s, 2H, Ar- COOCH_2Ph), 6.90 (m, 5H, Ar-H), 7.58 (m, 4H, Ar-H), 11.99 (bs, 1H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DMSO- d_6): δ 65.69, 126.93, 127.12, 127.42, 128.25, 128.46, 132.31, 133.01, 134.64, 164.17, 165.95.

A 26.3 Benzyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat **67-Bn**



Ansatzgröße: nach AAV 10

4-Benzyloxycarbonyl-benzoesäure **66** (0.008 mol / 3.06 g), Oxalylchlorid (2M in CH_2Cl_2 , 0.032 mol / 16 ml Pyridin, 1 abs.), CH_2Cl_2 (abs.)

4-n-Dodecyloxy-anilin (0.008 mol / 2.22 g), DMAP (1 Spatelspitze), Triethylamin (0.01 mol / 1.01 g / 1.4 ml), Toluol

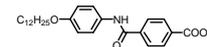
Ausbeute: 2.9 g (70 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 152 [34.1] I

$C_{33}H_{41}O_4N$

$M = 515.668 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.25-1.44 (m, 18H, CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.94 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.38 (s, 2H, $\text{ArCOOCH}_2\text{Ph}$), 6.88 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 5H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, CONH), 7.89 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

A 26.4 4-(4-n-Dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoesäure 67



Ansatzgröße: nach AAV 7

Benzyl-4-(4-n-dodecyloxy-phenylaminocarbonyl)benzoat **67-Bn** (5.62 mmol / 2.9 g), HCOONH_4 (28 mmol / 1.76 g), Pd/C (10 % Pd, 0.3 g), Aceton

Ausbeute: 2.12 g (89 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Essigsäure, Cr 119 [60.1] I

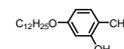
$C_{26}H_{35}O_4N$

$M = 425.55 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 0.83 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.22-1.40 (m, 18H, CH_2), 1.69 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.89 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.81 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.62 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.00 (m, 4H, Ar-H), 8.07 (s, 1H, CONH), 10.10 (s, 1H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO-d_6): δ 13.71, 21.97, 25.40, 28.88, 29.24, 29.31, 29.37, 29.55, 29.57, 29.60, 31.18, 67.40, 113.73, 113.97, 121.67, 121.79, 127.27, 128.81, 131.54, 132.88, 138.51, 154.93, 164.05, 166.48.

A 27 Synthese des 4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyds 68



Zu einer Mischung von 13.8 g (0.1 mol) 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd und 10.0 g (0.1 mol) KHCO_3 in 100 ml trockenem DMF werden unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 min 27.4 g (0.11 mol) Dodecylbromid, gelöst in 25 ml DMF (abs.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 3-4 Stunden erhitzt und dabei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung und Abkühlung wird die Reaktionsmischung in eine Mischung aus 100 ml HCl (konz.) und 300 ml Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Eluent: n-Heptan/EtOAc = 1:1)

Ausbeute: 25.1 g (77 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Cr 28 [25.7] I

$C_{19}H_{30}O_3$

$M = 306.43 \text{ g/mol}$

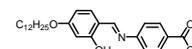
berechnet: C 74.47, H 9.87

gefunden: C 74.45, H 9.61

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.25-1.46 (m, 18H, CH_2), 1.77 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.98 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.39 (s, 1H, Ar-H), 6.50 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 9.68 (s, 1H, CHO), 11.45 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.20, 22.77, 26.00, 29.01, 29.38, 29.41, 29.60, 29.64, 29.70, 29.72, 31.98, 68.63, 101.05, 108.71, 114.97, 135.06, 164.39, 166.33, 194.03.

A 28 Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)benzoesäure 69



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyd **68** (0.01 mol / 3.06 g), 4-Amino-benzoesäure (0.01 mol / 1.37 g),

Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 3.1 g (71 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Cr 204 [14.2] N 269 [21.6] I

$C_{26}H_{35}O_4N$

$M = 425.55 \text{ g/mol}$

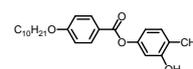
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.52 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 0.90-1.10 (m, 18H, CH_2), 1.43 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.65 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.03 (s, 1H, Ar-H), 6.13 (m, 1H, Ar-H), 6.94 (m, 1H,

Ar-H), 7.40 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (s, 1H, CH=N), 9.38 (s, 1H, OH), 11.00 (s, 1H, COOH).

A 29 Synthese der 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoate 71

Die Synthese der 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoate **71** erfolgte nach einer Variante der AAV 3. Um die Wahrscheinlichkeit der Veresterung der 4-Hydroxygruppe zu erhöhen, wurden 2 Äqu. 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd in Methylenchlorid gelöst vorgegeben, zu denen eine Suspension der Säurechloride der 4-n-Dodecyloxy-benzoensäuren **1** in Methylenchlorid zugetropft wurde. Als Base wurde 1 Äqu. DMAP verwendet.

A 29.1 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-decyloxy-benzoat 71.1₁₀



a) Bildung des Benzoensäurechlorids nach AAV 3a

4-n-Decyloxy-benzoensäure **1.1₁₀** (0.01 mol / 2.78 g), Oxalylchlorid (0.04 mol / 5.1 g), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂

b) Umsetzung des Benzoensäurechlorids mit 2,4-Dihydroxybenzaldehyd

2.76 g (0.2 mol) 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd werden in trockenem Methylenchlorid suspendiert und 1.2 g (0.01 mol) DMAP zugegeben. Unter Rühren wird nun das Säurechlorid, in trockenem Methylenchlorid gelöst innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 12 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Zur Aufarbeitung wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.89 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 85 [43.7] I

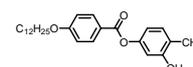
C₂₄H₃₀O₅

M = 398.482 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.50 (m, 14H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.86 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 9.86 (s, 1H, CHO), 11.22 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.12, 22.71, 26.03, 29.14, 29.34, 29.39, 29.59, 31.93, 68.47, 110.87, 114.13, 114.48, 118.61, 120.81, 132.43, 134.84, 157.94, 163.20, 163.82, 163.91, 195.33.

A 29.2 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat 71.1₁₂



Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1

4-n-Dodecyloxy-benzoensäure **1.1₁₂** (0.01 mol / 3.06 g), Oxalylchlorid (0.04 mol / 5.1 g), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.02 mol / 2.76 g), DMAP (0.012 mol / 1.43 g), CH₂Cl₂ (abs.),

Ausbeute: 3.73 g (88 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 79 [47.8] I

C₂₆H₃₄O₅

M = 426.532 g/mol

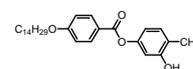
berechnet: C 73.21, H 8.04

gefunden: C 73.95, H 7.96

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 18H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.88 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (m, 1H, Ar-H), 8.09 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2H, Ar-H), 9.86 (s, 1H, CHO), 11.22 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.20, 22.77, 26.05, 29.16, 29.42, 29.62, 29.66, 29.71, 29.72, 31.99, 68.43, 110.81, 114.07, 114.39, 118.52, 120.68, 132.35, 134.77, 157.79, 163.05, 163.70, 163.77, 195.20.

A 29.3 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-tetradecyloxy-benzoat 71.1₁₄



Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1

4-n-Tetradecyloxy-benzoensäure **1.1₁₄** (0.01 mol / 3.35 g), Oxalylchlorid (0.04 mol / 5.1 g), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.02 mol / 2.76 g), DMAP (0.012 mol / 1.43 g), CH₂Cl₂ (abs.),

Ausbeute: 2.89 g (72 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 84 [58.5] I

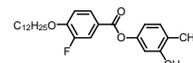
C₂₈H₃₈O₅

M = 454.584 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.49 (m, 22H, CH₂), 1.80 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.85 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (m, 1H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 9.86 (s, 1H, CHO), 11.22 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.13, 22.73, 26.03, 29.14, 29.39, 29.59, 29.62, 29.69, 29.71, 29.73, 31.97, 68.47, 110.87, 114.13, 114.48, 118.62, 120.81, 132.43, 134.84, 157.94, 163.20, 163.82, 163.91, 195.33.

A 29.4 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-3-fluor-benzoat 71.2



Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1

4-n-Dodecyloxy-3-fluor-benzoesäure **1.2**₁₂ (0.003 mol / 0.97 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 0.012 mol / 6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.006 mol / 0.83 g), DMAP (0.003 mol / 0.36 g), CH₂Cl₂ (abs.),

Ausbeute: 1.22 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 101 [51.1] I

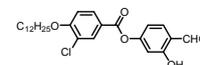
C₂₆H₃₃O₅F

M = 444.5224 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.47 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.86-1.28 (m, 18H, CH₂), 1.45 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.74 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.47 (m, 2H, Ar-H), 6.70 (m, 1H, Ar-H), 7.31 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.54 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 9.62 (s, 1H, CHO), 10.67 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 13.23, 21.67, 24.02, 24.82, 24.85, 27.98, 28.75, 28.30, 28.50, 28.53, 28.59, 29.97, 30.89, 33.00, 68.54, 109.62, 112.89, 116.53, 118.35, 120.04, 126.68, 132.99, 151.20, 156.28, 156.53, 161.73, 161.96, 195.27.

A 29.5 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-chlor-4-n-dodecyloxy-benzoat 71.3



Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1

3-Chlor-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.3**₁₂ (0.005 mol / 0.97 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 0.020 mol / 10 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.010 mol / 1.38 g), DMAP (0.006 mol / 0.72 g), CH₂Cl₂ (abs.)

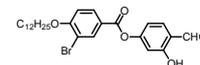
Ausbeute: 1.86 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 79 [31.6] I

C₂₆H₃₃O₅Cl

M = 460.974 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.51 (m, 18H, CH₂), 1.87 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.11 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.86 (s, 1H, Ar-H), 6.95 (m, 2H, Ar-H), 7.60 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.17 (s, 1H, Ar-H), 9.87 (s, 1H, CHO), 11.23 (s, 1H, OH).

A 29.6 4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-3-brom-4-n-dodecyloxy-benzoat 71.4



Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1

3-Brom-4-n-dodecyloxy-benzoesäure **1.4**₁₂ (0.003 mol / 1.16 g), Oxalylchlorid (2M in CH₂Cl₂, 0.012 mol / 6 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.006 mol / 0.83 g), DMAP (0.003 mol / 0.36 g), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 1.38 g (91 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 73 [36.5] I

C₂₆H₃₃O₅Br

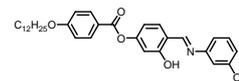
M = 505.428 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.70 (m, 18H, CH₂), 1.88 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.10 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.86 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.93 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.34 (s, 1H, Ar-H), 9.87 (s, 1H, CHO), 11.22 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.26, 22.84, 25.08, 25.78, 26.05, 29.02, 29.40, 29.48, 29.66, 29.70, 29.79, 32.06, 34.08, 69.69, 110.85, 112.07, 112.26, 113.98, 118.73, 121.89, 131.56, 134.90, 135.40, 157.52, 160.01, 162.72, 163.12, 195.27.

A 30 Synthese der 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-phenylimino-methyl)phenylester] 72

A 30.1 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-phenyliminomethyl)-phenylester] 72.1



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (0.004 mol / 1.71 g), 3-Amino-phenol (0.004 mol / 0.44 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 1.37 g (66 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 146 [30.3] (N 145 [1.6]) I

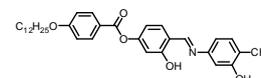
$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}$

$M = 517.642 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.22-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.80 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.24 (bs, 1H, OH), 6.80 (m, 5H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.57 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3): δ 14.14, 22.72, 26.02, 29.13, 29.37, 29.58, 29.61, 29.66, 29.68, 31.94, 68.41, 108.30, 109.85, 110.70, 113.12, 113.43, 114.03, 114.38, 116.93, 121.14, 130.39, 132.37, 133.21, 149.43, 155.02, 156.55, 161.83, 162.85, 163.72, 164.42.

A 30.2 4-n-Dodecyloxy-benzoesäure-3-hydroxy-[4-(3-hydroxy-4-methyl-phenylimino-methyl)phenylester] 72.2



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-3-hydroxy-phenyl-4-n-dodecyloxy-benzoat **71.1** (2.77 mol / 1.19 g), 3-Amino-6-methyl-phenol (2.77 mol / 0.34 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 1.27 g (86 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 190 [40.0] N 196 [1.1] I

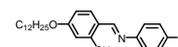
$\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}$

$M = 531.668 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.79 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.18-1.43 (m, 18H, CH_2), 1.73 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.13 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.97 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.63 (m, 1H, Ar-H), 6.73 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, Ar-H), 8.01 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.58 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.96 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 19.06, 20.84, 27.47, 30.78, 33.89, 34.10, 34.12, 34.33, 34.34, 34.39, 34.41, 36.68, 73.18, 112.63, 115.10, 116.36, 117.66, 119.24, 121.90, 125.76, 128.68, 135.98, 136.86, 137.87, 151.18, 159.23, 160.94, 167.13, 168.37, 168.82.

A 31 Synthese des 4-(4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzylidenamino)phenols 73



Ansatzgröße: nach AAV 11

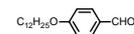
4-n-Dodecyloxy-2-hydroxy-benzaldehyd **68** (0.002 mol / 0.61 g), 4-Amino-phenol (0.002 mol / 0.22 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 0.5 g (63 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 130 [27.6] (SmA 126 [5.0]) I

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$

$M = 397.54 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.25-1.43 (m, 18H, CH_2), 1.77 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.97 (t, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.45 (m, 1H, Ar-H), 6.49 (s, 1H, Ar-H), 6.86 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.22 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

A 32 Synthese des 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenols 75**A 32.1 4-n-Dodecyloxy-benzaldehyd 74****Ansatzgröße: nach AAV 1**

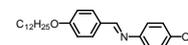
4-Hydroxy-benzaldehyd (0.25 mol / 30.5 g), n-Dodecylbromid (0.25 mol / 62.3 g), KOH (0.36 mol / 20 g), KI (1 Spatelspitze), Ethanol (abs.)

Nach beendeter Reaktion wird die Suspension auf Eiswasser gegossen und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Eventuell noch vorhandenes Phenol wird durch Waschen der etherischen Phase mit einer 1 %igen NaOH-Lösung entfernt. Anschließend wird bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 53 g (73% d. Th.), Gelbliches Öl; Kp: 160 – 180 °C (0,02 mbar);

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$ M = 290.214 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.83 (m, 3H, CH_3), 1.25-1.45 (m, 18H, CH_2), 1.77 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.99 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 9.94 (s, 1H, CHO).

A 32.2 4-(4-n-Dodecyloxy-benzylidenamino)phenol 75**Ansatzgröße: nach AAV 11**

4-n-Dodecyloxy-benzaldehyd **74** (0.026 mol / 7.45 g), 4-Amino-phenol (0.026 mol / 2.80 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 9.1 g (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 113 [54.4] I

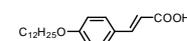
$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$ M = 381.54 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (m, 3H, CH_3), 1.24-1.50 (m, 18H, CH_2), 1.79 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.99 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.80 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.36 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.7 MHz, CDCl_3): δ 13.92, 22.55, 25.93, 29.12, 29.22, 29.27, 29.45, 29.48, 29.52, 29.54, 31.81, 68.25, 114.80, 116.05, 122.16, 128.93, 130.35, 144.74, 154.48, 158.40, 161.79.

A 33 Synthese des 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylesters 77**A 33.1 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure 76**

Die Synthese der 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure erfolgte nach einer Kondensation nach KNOEVENAGEL-DOEBNER [170].



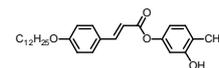
29.02 g (100 mmol) 4-n-Dodecyloxy-benzaldehyd **74** und 12.14 g (116.7 mmol) Malonsäure werden mit einer katalytischen Menge Ammoniumacetat in 10 ml getrocknetem Pyridin 2 h bis zum Ende der CO_2 -Entwicklung unter Rückfluss gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen auf die fünffache Menge Eis / konz. HCl gegossen, um das Pyridin zu entfernen. Der entstehende Niederschlag wird gründlich mit Wasser bis zur Neutralisation gewaschen, anschließend getrocknet und durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 20.00 g (60 % d. Th.), farbloser Feststoff, Cr 130 [27.6] SmC 154 [5.0] N 163 [2.4] I

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ M = 332.24 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.45 (t, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, 3H, CH_3), 0.90-1.35 (m, 18H, CH_2), 1.72 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.55 (t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 5.84 (d, $^3\text{J} = 15.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 6.46 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 13.18, 21.61, 24.94, 28.10, 28.25, 28.28, 28.47, 28.54, 28.56, 30.82, 67.09, 113.85, 115.25, 125.91, 128.57, 143.06, 159.78, 167.61.

A 33.2 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-3-hydroxy-phenylester 77**Ansatzgröße: Synthese analog A 28.1**

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure **76** (0.01 mol / 3.33 g) Oxalylchlorid (0.04 mol / 5.1 g / 3.4 ml), Pyridin (1 Tr.), CH₂Cl₂ (abs.)

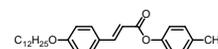
2,4-Dihydroxy-benzaldehyd (0.02 mol / 2.76 g), DMAP (0.012 mol / 1.43 g), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 3 g (66 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 93 [48.7] (SmA 90 [1.1]) I

C₂₈H₃₆O₅ M = 452.568 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.48 (m, 18H, CH₂), 1.79 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.1 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.43 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H, Ar-CH=CH-COOAr), 6.82 (s, 1H, Ar-H), 6.86 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H), 7.82 (d, ³J = 15.8 Hz, 1H, Ar-CH=CH-COOAr), 9.95 (s, 1H, CHO), 11.21 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.21, 22.77, 26.08, 29.22, 29.42, 29.43, 29.63, 29.66, 29.71, 29.73, 31.99, 68.29, 110.64, 113.51, 113.95, 114.95, 118.47, 126.33, 130.11, 134.76, 147.34, 157.63, 161.54, 163.03, 164.48, 195.19.

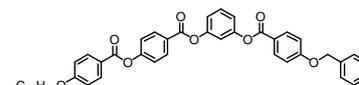
A 34 Synthese des 4-n-Dodecyloxy-zimtsäure-4-formyl-phenylesters 78**Ansatzgröße: nach AAV 2**

4-n-Dodecyloxy-zimtsäure **76** (0.01 mol / 3.33 g), 4-Hydroxy-benzaldehyd (0.01 mol / 1.22 g), DCC (0.01 mol / 2.06 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 3.54 g (81 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 93 [48.7] (SmA 90 [1.1]) I

C₂₈H₃₆O₄ M = 436.568 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.27-1.47 (m, 18H, CH₂), 1.78 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 6.46 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H, Ar-CH=CH-COOAr), 6.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H, Ar-CH=CH-COOAr), 7.92 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 9.99 (s, 1H, CHO).

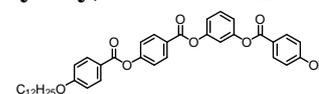
A 35 Synthese des 3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)-benzoats 84₁₂**A 35.1 3-(4-Benzyloxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 84-Bn₁₂****Ansatzgröße: nach AAV 2**

3-Hydroxy-phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **41**₁₂ (0.01 mol / 5.2 g), 4-Benzyloxy-benzoesäure **14** (0.01 mol / 2.27 g), DCC (0.01 mol / 2.06 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH₂Cl₂ (abs.)

Ausbeute: 4.99 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 121 [50.1] I

C₄₆H₄₈O₈ M = 728.844 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26-1.51 (m, 18H, CH₂), 1.81 (m, 2H, ArOCH₂CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, ArOCH₂CH₂), 5.15 (s, 2H, Ar-OCH₂Ph), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 6H, Ar-H), 8.13 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H).

A 35.2 3-(4-Hydroxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat 84₁₂**Ansatzgröße: nach AAV 8**

3-(4-Benzyloxy-benzoyloxy)phenyl-4-(4-n-dodecyloxy-benzoyloxy)benzoat **84-Bn** (6.49 mmol / 4.73 g), Pd/C (10 % Pd, 0.5 g), Essigsäureethylester

Ausbeute: 3.95 g (95 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 186 [68.4] I

$C_{39}H_{42}O_8$

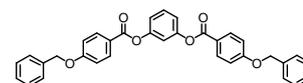
$M = 638.726 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.79 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.18-1.41 (m, 18H, CH_2), 1.73 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.98 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.83 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.06 (m, 3H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 1H, Ar-H), 7.92 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.03 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 9.92 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 13.52, 21.94, 25.24, 28.35, 28.57, 28.59, 28.80, 28.81, 28.87, 28.89, 31.16, 67.72, 113.86, 115.00, 115.29, 118.27, 118.82, 118.99, 120.06, 121.56, 125.82, 129.06, 130.98, 131.64, 131.67, 150.61, 151.02, 154.78, 162.24, 163.13, 163.21, 163.37, 163.79.

A 36 Synthese von 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) 85

A 36.1 1,3-Phenylen-bis(4-benzyloxy-benzoat) 85-Bn



Ansatzgröße: nach AAV 2

Resorcin (0.021 mol / 2.4 g), 4-Benzyloxy-benzoesäure **14** (0.043 mol / 10.0 g), DCC (0.043 mol / 8.8 g), DMAP (1 Spatelspitze), CH_2Cl_2 (abs.)

Ausbeute: 4.99 g (69 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 195 [63.8] I

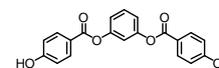
$C_{34}H_{26}O_6$

$M = 530.548 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 5.14 (s, 4H, Ar- OCH_2Ph), 7.04 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.13 (m, 3H, Ar-H), 7.39 (m, 11H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, DMSO-d_6): δ 115.35, 115.89, 118.91, 119.10, 129.54, 131.94, 150.98, 162.42, 163.72.

A 36.2 1,3-Phenylen-bis(4-hydroxy-benzoat) 85



Ansatzgröße: nach AAV 8

1,3-Phenylen-bis(4-benzyloxy-benzoat) **85-Bn** (3.8 mmol / 2.0 g), Pd/C (10 % Pd, 0.3 g), Dioxan

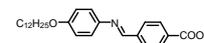
Ausbeute: 1.13 g (86 % d. Th.), farbloser Feststoff, Umkr. Ethanol, Cr 237 [44.9] I

$C_{20}H_{14}O_6$

$M = 350.312 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.92 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.50 (t, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.97 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 10.51 (s, 2H, OH).

A 37 Synthese der 4-(4-n-Dodecyloxy-phenyliminomethyl)benzoesäure 86₁₂



Ansatzgröße: nach AAV 11

4-Formyl-benzoesäure (0.055 mol / 1.82 g), 4-n-Hexadecyloxy-anilin (0.055 mol / 0.82 g), Essigsäure (1 Tr.), Ethanol

Ausbeute: 1.96 g (77 % d. Th.), hellgelber Feststoff, Umkr. DMF/EtOH, Cr 158 [25.7] SmC 245 [19.0] I

$C_{30}H_{43}O_3N$

$M = 465.654 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 0.62 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.01-1.23 (m, 18H, CH_2), 1.53 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 6.66 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.68 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.29 (s, 1H, CH=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6): δ 13.44, 21.98, 25.42, 28.64, 28.71, 28.89, 28.96, 28.99, 31.24, 67.85, 114.60, 121.70, 127.60, 129.39, 129.88, 139.56, 143.60, 156.00, 157.73, 167.08.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Findeisen (Findeisen-Tandel ab 12.05.2007)
Vorname: Sonja
Geburtsdatum: 05.01.1980
Geburtsort: Görlitz
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig (verheiratet ab 12.05.2007)

Schulische Ausbildung:

09/1986 - 08/1990 Grundschole, TOS Buchholz
09/1990 - 08/1992 Polytechnische Oberschole Weißenberg
09/1992 - 07/1998 Gymnasium Niesky; Abitur 07/98, Note: 1.7

Studium:

10/1998 - 08/2003 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle
Chemie, Diplom; 08/2003 Diplom, „sehr gut“
seit 10/2003 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Physikalische Chemie,
Forschungsgruppe Prof. Dr. W. Weissflog

10/2003 - 09/2006 Stipendiat des Graduiertenkollegs 894/1
seit 10/2006 Angestellt als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische
Chemie, Forschungsgruppe Prof. Dr. W. Weissflog

Praktikum:

08/2001 - 10/2001 Firma HALDOR TOPSOE A/S, LYNGBY, Dänemark

Halle, den 10.05.2007

Sonja Findeisen

Publikationen:

“Optical studies on free-standing films of an achiral smectic liquid crystal”; X.F. Han, S.T. Wang, A. Cady, Z.Q. Liu, S. Findeisen, W. Weissflog, C.C. Huang, *Phys. Rev. E.*, **2003**, 68, 060701.

“Optical studies on two tilted smectic phases of meta-substituted three-ring liquid crystal compounds”; S.T. Wang, S.L. Wang, X.F. Han, Z.Q. Liu, S. Findeisen, W. Weissflog, C.C. Huang, *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 5, 609-617.

“Kojic acid - a new fragment for the preparation of bent-core mesogens”; K. Pelz, S. Findeisen, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **2006**, 33, 7, 803-809.

“A novel family of salicylaldimine-based five-ring symmetric and nonsymmetric banana-shaped mesogens derived from laterally substituted resorcinols: synthesis and characterization”; C. V. Yelamaggad, M. Mathews, S. A. Nagamani, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Findeisen, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 3, 284-298

“Multistage polar switching in novel bent-core mesogens”; S. Findeisen-Tandel, M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Baumeister, W. Weissflog, S. Stern, A. Nemes, A. Eremin, R. Stannarius, *Soft Matter*, **2007**, submitted

“Hockey stick-shaped mesogens - an interesting variation of bent-core mesogens”; S. Findeisen, R. Stannarius, W. Weissflog; *Poster 13, 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle/Saale (Deutschland)*, **2004**, 24. - 26. März.

“Hockey stick-shaped mesogens as interesting variation of bent-core mesogens”; S. Findeisen, W. Weissflog, R. Stannarius; *Poster Syn P080, 20th International Liquid Crystal Conference-ILCC, Ljubljana (Slowenien)*, **2004**, 04. - 09. Juli.

“Optical study of freely suspended films of hockey-stick shaped mesogens”; S. Findeisen, R. Stannarius, W. Weissflog; *Poster Syn P106, 20th International Liquid Crystal Conference-ILCC, Ljubljana (Slowenien)*, **2004**, 04. - 09. Juli.

“Bent-core mesogens influenced by hydrogen bonds via amide groups”; S. Findeisen, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog; *Poster 42, 8th European Conference of Liquid Crystals - ECLC, Sesto (Italien)*, **2005**, 27. Februar - 04. März.

“Bent-core mesogens influenced by hydrogen bonds via amide groups”; S. Findeisen, G. Pelzl, S. Diele, H.N.S. Murthy, W. Weissflog; *Poster P43, 33. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Paderborn (Deutschland)*, **2005**, 16. - 18. März.

“Bent-core mesogens influenced by hydrogen bonds via salicylideneimine units”; S. Findeisen, H.N.S. Murthy, W. Weissflog; *Poster 21, 34. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg (Deutschland)*, **2006**, 29. - 31. März.

“Salicylideneimine based Liquid Crystals - bent-core Mesogens containing hydrogen bonds”; S. Findeisen, U. Baumeister, W. Weissflog, *Poster, Triple Symposium Halle-Berlin-Göttingen, Freyburg (Deutschland)*, **2006**, 08. - 10. Oktober

“New bent-core mesogens with unusual electro-optical properties”; S. Findeisen, M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Baumeister, W. Weissflog; *Poster 21, 35. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Bayreuth (Deutschland)*, **2007**, 21. - 23. März.

“Unusual electro-optical properties of new bent-core mesogens”; S. Findeisen-Tandel, M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Baumeister, W. Weissflog; *Poster 42, 9th European Conference of Liquid Crystals - ECLC, Lissabon (Portugal)*, **2007**, 02. - 06. Juli.

Eidesstattliche 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. Auch habe ich nicht anderweitig eine Promotion zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat) eingereicht.

Halle/Saale, den 10.05.2007

Sonja Findeisen