

# Flüssigkristalline Polyethermakrocyclen

## Synthese und Eigenschaften von Flüssigkristallen mit außergewöhnlicher molekularer Struktur

**Dissertation**



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

vorgelegt der

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

von Dipl.-Chem. Bernhard Neumann  
geb. am 26.11.1967 in Halle/Saale

Gutachter    1. Prof. C. Tschierske  
                 2. Prof. W. Weissflog  
                 3. Prof. H. Ringsdorf

Halle/Saale, den 19.03.1998

Prof. Dr. C. Tschierske danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation in seinem Arbeitskreis und für die stets gewährte Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen.

Dr. D. Joachimi bin ich durch seine Hilfe in der Anfangsphase der Arbeit sowie durch seine Unterstützung nicht nur zu synthetischen Problemen zu Dank verpflichtet.

DC R. Wolf vom Institut für Pharmazeutische Technologie und Biopharmazie gilt mein Dank für die Aufnahme zahlreicher ESI-Massenspektren.

Dr. J.A. Preece und Dr. P. Ashton von der University of Birmingham möchte ich für die Anfertigung der HRMS-Spektren danken.

DC T. Hegmann danke ich für zahlreiche Synthesen, die im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt wurden.

Frau Dr. Baumeister vom Institut für Physikalische Chemie und Dr. Ch. Wagner vom Institut für Anorganische Chemie möchte ich für die Durchführung und die Hinweise zu den Röntgenkristallstrukturanalysen danken.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, vielseitige Diskussionen und die gewährte Unterstützung danken.

Mein besonderer Dank gilt C.-M. P. für die unendliche Geduld und Unterstützung während der Zeit der synthetischen Arbeiten und bei der Abfassung des Manuskriptes.

## Abkürzungsverzeichnis

ap	antiparallel
BP	<i>blue phase</i>
br	breit
Bz	Benzyl-
Ch	cholesterinische Phase
cr	kristalline Phase
d	Dublett
DBPO	Dibenzoylperoxid
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DMAP	4-(N,N-Dimethyl)aminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
EDA	Elektronendonator-Elektronenakzeptor
Et	Ethyl-
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
Fp.	Schmelzpunkt (Phasenübergang cr-is)
g	Glastemperatur
Glyme	Ethylenglykoldimethylether
is	isotrope Flüssigkeit
Kp.	Siedepunkt
Me	Methyl-
N	nematische Phase
NBS	N-Bromsuccinimid
NLO	nichtlineare Optik
Ph	Phenyl-
PhCN	Benzonitril
q	Quadruplett
s	Singulett
S <sub>A</sub> , S <sub>C</sub> , S <sub>E</sub>	smektische Phase vom Typ A, C, E
S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	chirale smektisch C-Phase
subst.	substituiert
t	Triplet
TBDPS	tert.-Butyldiphenylsilan
T <sub>cl.</sub>	Klärpunkt einer flüssigkristallinen Phase
TGBA-Phase	<i>twisted grain boundary phase</i>
THF	Tetrahydrofuran
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenon
Tos	Toluol-p-sulfonyl-
ü	überlagert
Zers.	Zersetzung

## Verwendete Kurzbezeichnungen für die Verbindungen

In der vorliegenden Arbeit werden zur Vereinfachung Kurzbezeichnungen für einen Großteil der synthetisierten Verbindungen verwendet. Die Ringsysteme werden mit Großbuchstaben bezeichnet, gefolgt von der Anzahl der Oxyethyleneinheiten oder der Anzahl der Kohlenstoffatome in den jeweils verbrückenden Ketten. In Abbildung 0-1 sind 2 Formelbilder, die Kurzbezeichnung und die IUPAC-Nomenklatur gegenübergestellt.

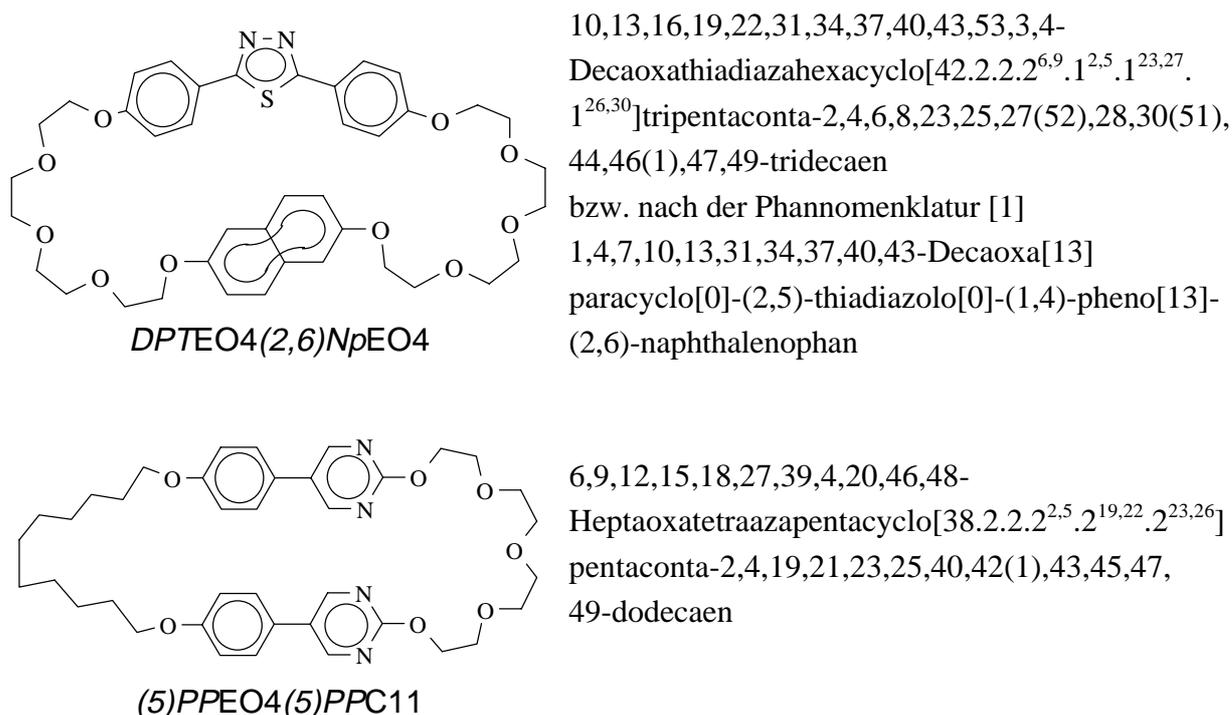
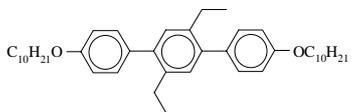
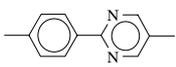
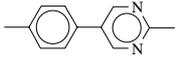
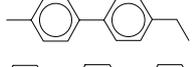
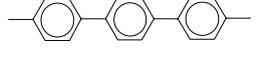
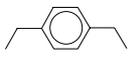


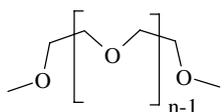
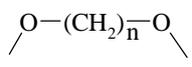
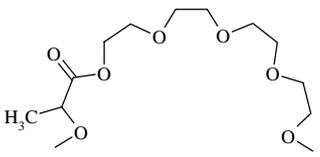
Abbildung 0-1 Beispiel für die verwendeten Kurzbezeichnungen

Abkürzungen für die Ringsysteme bzw. starren Strukturelemente

<b>BP</b>		4,4'-Bis(subst.)biphenyl
<b>BT</b>		4,4'-Bis[1,1-(subst.)methylen]biphenyl, ( $\alpha,\alpha'$ -Bitolyl)
<b>BTB</b>		1,4-Bis{4-[1,1-(subst.)methylen]phenyl}benzol
<b>DI</b>		1,6-Bis(subst.)hexa-2,4-diin
<b>DPO</b>		2,5-Bis(4-subst.-phenyl)-1,3,4-oxadiazol
<b>DPT</b>		2,5-Bis(4-subst.-phenyl)-1,3,4-thiadiazol
<b>MeTP</b>		2'-Methyl-4,4''-bis(subst.)-p-terphenyl

<i>(1,5)Np</i>		1,5-Bis(subst.)naphthalin
<i>(2,6)Np</i>		2,6-Bis(subst.)naphthalin
<i>PMB</i>		1,4-Bis(4-decyloxyphenyl)-2,5-bis[1,1-(subst.)methylen]benzol
<i>(2)PP</i>		5-subst.-2-(4-subst.phenyl)pyrimidin
<i>(5)PP</i>		2-subst.-5-(4-subst.phenyl)pyrimidin
<i>TB</i>		4-[1,1-(subst.)methylen]-4'-(subst.)biphenyl
<i>TP</i>		4,4''-Bis(subst.)-p-terphenyl
<i>X</i>		1,4-Bis[1,1-(subst.)methylen]benzol, ( $\alpha, \alpha'$ -p-Xylyl)

Abkürzungen für die Substituenten

$EO_n$		Oligo(oxyethylen)oxy
$C_n$		Alkylen- $\alpha, \omega$ -dioxy
$MEO_4$		2-Methyl-3-oxo-4,7,10,13-tetraoxaundeca-1,16-dioxy

## Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION .....	1
2 SYNTHESE VON CYCLOPHANEN.....	5
3 CYCLOPHANE MIT ZWEI IDENTISCHEN STARREN STRUKTURELEMENTEN .....	8
3.1 BIPHENYLOPHANE .....	8
3.1.1 <i>Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften von Biphenylophanen</i> .....	8
3.1.2 <i>Röntgenkristallstrukturen ausgewählter Biphenylophane</i> .....	11
3.2 CYCLOPHANE MIT HETEROCYCLISCHEN STRUKTURELEMENTEN .....	13
3.2.1 <i>Derivate des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols</i> .....	13
3.2.1.1 <i>Synthese der Cyclophane</i> .....	14
3.2.1.2 <i>Flüssigkristalline Eigenschaften der Cyclophane</i> .....	16
3.2.1.3 <i>Optisch aktive Cyclophane</i> .....	17
3.2.2 <i>Synthese und Eigenschaften eines cyclischen 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolderivates</i> .....	21
3.2.3 <i>Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten</i> .....	22
3.2.3.1 <i>Synthese der Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten</i> .....	23
3.2.3.2 <i>Eigenschaften der Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten</i> .....	29
3.2.3.3 <i>Röntgenkristallstrukturanalyse von (ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4</i> .....	32
4 CYCLOPHANE MIT VERSCHIEDENEN STARREN STRUKTURELEMENTEN.....	34
4.1 KOMBINATION VON ZWEI VERSCHIEDENEN CALAMITISCHEN MESOGENEN STRUKTURELEMENTEN .....	34
4.1.1 <i>Synthese der Cyclophane</i> .....	34
4.1.2 <i>Flüssigkristalline Eigenschaften der cyclischen Dimesogene</i> .....	38
4.2 PALLADIUM-KOMPLEXE .....	42
4.3 CYCLOPHANE BESTEHEND AUS EINEM MESOGENEN UND EINEM NICHTMESOGENEN STRUKTURELEMENT .....	45
4.3.1 <i>Synthese der Verbindungen</i> .....	45
4.3.1.1 <i>Xylylderivate</i> .....	45
4.3.1.2 <i>Naphthalenophane</i> .....	46
4.3.1.3 <i>Diacetylderivat</i> .....	48
4.3.2 <i>Flüssigkristalline Eigenschaften der Cyclophane</i> .....	49
4.4 ELEKTRONENDONATOR-ELEKTRONENAKZEPTOR WECHSELWIRKUNG .....	51
4.5 CYCLOPHANE MIT DREI <i>RIGID CORES</i> .....	55
5 CYCLOPHANE MIT EINER ANDEREN VERKNÜPFUNGSTOPOLOGIE.....	56
5.1 LATERAL-TERMINAL VERKNÜPFTE MESOGENE .....	56
5.2 PLANAR CHIRALE CYCLOPHANE.....	58
6 LYOTROPES MESOPHASENVERHALTEN .....	62
6.1 EINFLUß VON PROTISCHEN LÖSUNGSMITTELN AUF DAS MESOPHASENVERHALTEN .....	62
6.2 EINFLUß VON IONEN AUF DAS MESOPHASENVERHALTEN DER CYCLOPHANE .....	63
6.3 VERHALTEN AN DER WASSER/LUFT-GRENZFLÄCHE.....	63
7 INDUKTION VON SMEKTISCHEN A-PHASEN BEI CALAMITISCHEN FLÜSSIGKRISTALLEN .....	66
8 ZUSAMMENFASSUNG.....	72
9 EXPERIMENTELLER TEIL .....	78
9.1 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN .....	78
9.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN-SYNTHESE DER INTERMEDIATE.....	80
9.2.1 <i>WILLIAMSON-Veretherung</i> .....	80
9.2.2 <i>Tosylierung</i> .....	81

9.2.3 Photobromierung mit NBS.....	82
9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen.....	82
9.2.5 SUZUKI-Kupplung.....	83
9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe.....	83
9.3 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT-ORTHOPALLADIERUNG.....	84
9.4 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN-SYNTHESE DER CYCLOPHANE.....	84
9.4.1 WILLIAMSON-Veretherung (Cyclisierung).....	84
9.4.2 YAMAGUCHI-Lactonisierung.....	85
9.5 SYNTHESE DER CYCLOPHANE MIT ZWEI GLEICHEN STARREN STRUKTUREINHEITEN.....	86
9.5.1 TBEO4TBEO4 <b>1a</b> .....	86
9.5.2 BPEO4BTEO4 <b>1b</b> .....	86
9.5.3 DPTEO5DPTEO5 <b>2a</b> .....	87
9.5.4 DPTEO6DPTEO6 <b>2b</b> .....	88
9.5.5 DPTEO6 <b>3</b> .....	88
9.5.6 DPTMEO4DPTEO4M <b>4</b> .....	89
9.5.7 DPOEO4DPOEO3 <b>5</b> .....	90
9.5.8 (2)PPEO3(2)PPEO3 <b>6a</b> .....	90
9.5.9 (2)PPEO4(2)PPEO4 <b>6b</b> .....	91
9.5.10 (2)PPEO5(2)PPEO5 <b>6c</b> .....	91
9.5.11 (2)PPEO5(2)PPEO3 <b>6d</b> .....	92
9.5.12 (2)PPEO3(2)PPEO5 <b>6e</b> .....	93
9.5.13 (2)PPEO4(2)PPEO3 <b>6f</b> .....	93
9.5.14 (2)PPEO3(2)PPEO4 <b>6g</b> .....	94
9.5.15 (5)PPEO4(5)PPEO4 <b>7a</b> .....	95
9.5.16 (5)PPEO4(5)PPEO3 <b>7b</b> .....	95
9.5.17 (5)PPEO5(5)PPEO3 <b>7c</b> .....	96
9.5.18 (ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4 <b>8</b> .....	97
9.5.19 (2)PPC11(2)PPEO4 <b>9</b> .....	97
9.5.20 (2)PPEO4(2)PPC11 <b>10</b> .....	98
9.5.21 (2)PPC11(2)PPC11 <b>11</b> .....	99
9.5.22 (5)PPEO4(5)PPC11 <b>12a</b> .....	99
9.5.23 (5)PPEO5(5)PPC8 <b>12b</b> .....	100
9.5.24 (5)PPEO5(5)PPC14 <b>12c</b> .....	101
9.6 SYNTHESE DER CYCLOPHANE MIT ZWEI VERSCHIEDENEN STARREN STRUKTUREINHEITEN ....	101
9.6.1 BPEO4(2)PPEO4 <b>13</b> .....	101
9.6.2 BTEO4(2)PPEO4 <b>14</b> .....	102
9.6.3 BPEO4BTBEO4 <b>15</b> .....	103
9.6.4 BTEO4MeTPEO4 <b>16</b> .....	104
9.6.5 BPEO4MeTPEO4 <b>17</b> .....	104
9.6.6 BTBEO4MeTPEO4 <b>18</b> .....	105
9.6.7 BTEO4DPTEO4 <b>19</b> .....	106
9.6.8 BPEO4DPTEO4 <b>20</b> .....	106
9.6.9 BTBEO4DPTEO4 <b>21</b> .....	107
9.6.10 DPTEO4MeTPEO4 <b>22</b> .....	108
9.6.11 DPTMEO4TPEO4M <b>23</b> .....	109
9.7 SYNTHESE DER PALLADIUM-(II)-KOMPLEXE .....	110
9.7.1 Pd <sub>2</sub> (BPEO4(2)PPEO4) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>Pd13</b> .....	110
9.7.2 Pd <sub>2</sub> (BTEO4(2)PPEO4) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>Pd14</b> .....	110
9.8 SYNTHESE DER CYCLOPHANE MIT EINEM CALAMITISCHEN UND EINEM KLEINEN STARREN STRUKTURELEMENT .....	111
9.8.1 BPEO4XEO4 <b>24</b> .....	111
9.8.2 DPTEO4XEO4 <b>25</b> .....	112
9.8.3 MeTPEO4XEO4 <b>26</b> .....	112
9.8.4 DPTEO4(1,5)NpEO4 <b>27</b> .....	113
9.8.5 MeTPEO4(2,6)NpEO4 <b>28</b> .....	114
9.8.6 DPTEO4(1,5)NpEO4 <b>29</b> .....	115
9.8.7 MeTPEO4(1,5)NpEO4 <b>30</b> .....	115
9.8.8 DIEO4DPTEO4 <b>31</b> .....	116

9.9 SYNTHESE DER CYCLOPHANE MIT EINER ANDEREN TOPOLOGIE .....	117
9.9.1 (2)PPEO4BTEO4(2)PPEO4 <b>32</b> .....	117
9.9.2 PMBEO4DPTEO4 <b>33</b> .....	118
9.9.3 Cyclophan <b>34</b> .....	118
9.9.4 Cyclophan <b>35</b> .....	119
10 LITERATURVERZEICHNIS	
ANHANG I .....	I
ANHANG II .....	V

## 1 Einleitung und Motivation

Große Ringsysteme sind schon lange Zeit Objekte der Forschung. Neben dem ästhetischen Reiz, der von solchen Systemen ausgeht [2], besitzen sie, aufgrund ihrer Struktur, interessante Eigenschaften. Mit der Synthese der ersten Kronenether und der Entdeckung ihrer kationenbindenden Eigenschaften [3] begann die Suche nach weiteren Verbindungen, die solche Erkennungsprozesse ermöglichen. Kronenether [4], Cryptanden [5], Spheranden [6] und Cavitanden [7] können in ihre Hohlräume Ionen oder Moleküle meist selektiv aufnehmen [8] und über Phasengrenzen hinweg transportieren [9]. Daher werden sie vielfach in der organischen Synthesechemie als Phasentransferkatalysatoren [10,11] verwendet. Aber solche molekularen Erkennungsprozesse scheinen auch der Weg zu supramolekularen Systemen zu sein, die die Verarbeitung von Signalen und Informationen auf molekularer Ebene ermöglichen [5].

Das Phänomen der Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen [12], einem 'viertem Aggregatzustand' organischer Moleküle [13], erstmals von VIRCHOW 1854 beobachtet [14] und von REINITZER [15] am Beispiel des Cholesterylbenzoates beschrieben, gewann mit der Entwicklung von elektrooptischen Displays in den früheren 70er Jahren [16] zunehmend technische Beachtung. Während am Anfang nur calamitische, d.h. stäbchenförmige Moleküle im Mittelpunkt standen, weckte die Entdeckung der columnaren flüssigkristallinen Phasen, die bevorzugt von scheibenförmigen Molekülen gebildet werden [17], und die Synthese von flüssigkristallinen Polymeren [18], die Untersuchungen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Molekülen mit anderen Topologien mehr und mehr Interesse.

Der größte Teil der heute bekannten organischen Verbindungen, die in der Lage sind, thermotrope lamellare flüssigkristalline Phasen auszubilden [19], besitzen eine einfache Struktur. Sie bestehen aus einem starren, meist aromatischem Molekülteil (*rigid core*) flankiert von 2 flexiblen Ketten (Struktur **A** in Abbildung 1-1). Dimere, trimere, tetramere Flüssigkristalle, Verbindungen die zwei, drei oder vier Mesogene in einem Molekül vereinen, sind intensiv bearbeitet worden [20]. Dabei standen vor allem zwei Verknüpfungstopologien im Vordergrund [21]. Zum einen erfolgt die Verknüpfung der mesogenen Einheiten terminal/terminal, über eine nun gemeinsame terminale Kette [22] und zum anderen lateral/lateral zueinander ohne [23] oder über einen geeigneten Spacer [24,25].

Eine Verknüpfung der terminalen Ketten jedoch, führt zu Macrocyclen (Cyclophanen<sup>1</sup>) (Struktur **B** in Abbildung 1-1).

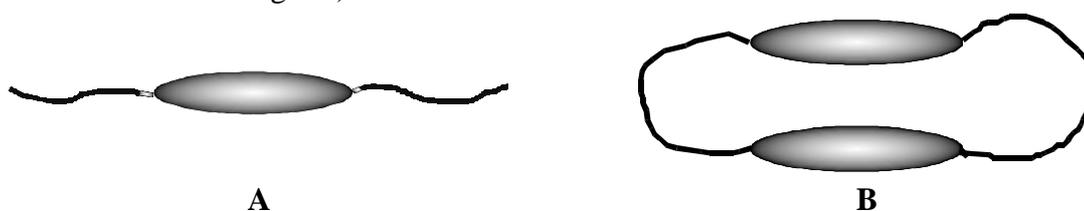


Abbildung 1-1 Schematische Darstellung von konventionellen calamitischen Flüssigkristallen und flüssigkristallinen Cyclophanen

<sup>1</sup> Als Cyclophane werden Verbindungen bezeichnet, die mindestens ein aromatischen Ring überbrückt durch mindestens eine aliphatische Brücke ( $n \geq 0$ ) enthalten [2].

Wenn diese cyclischen Systeme Polyetherketten enthalten, vereinen sie typische Strukturelemente von calamitischen Flüssigkristallen und Kronenethern.

Bisher sind nur einige wenige cyclische Dimesogene bekannt. Von JOACHIMI et al. [26,27,28] sind Biphenylophane, cyclische Dimesogene, die zwei Biphenyl-4,4'-diyl-einheiten als starres Strukturelement enthalten, beschrieben worden. Es konnte festgestellt werden, daß die Phasenumwandlungstemperaturen im Vergleich zu den konventionell aufgebauten Flüssigkristallen stark erhöht waren (Abbildung 1-2).

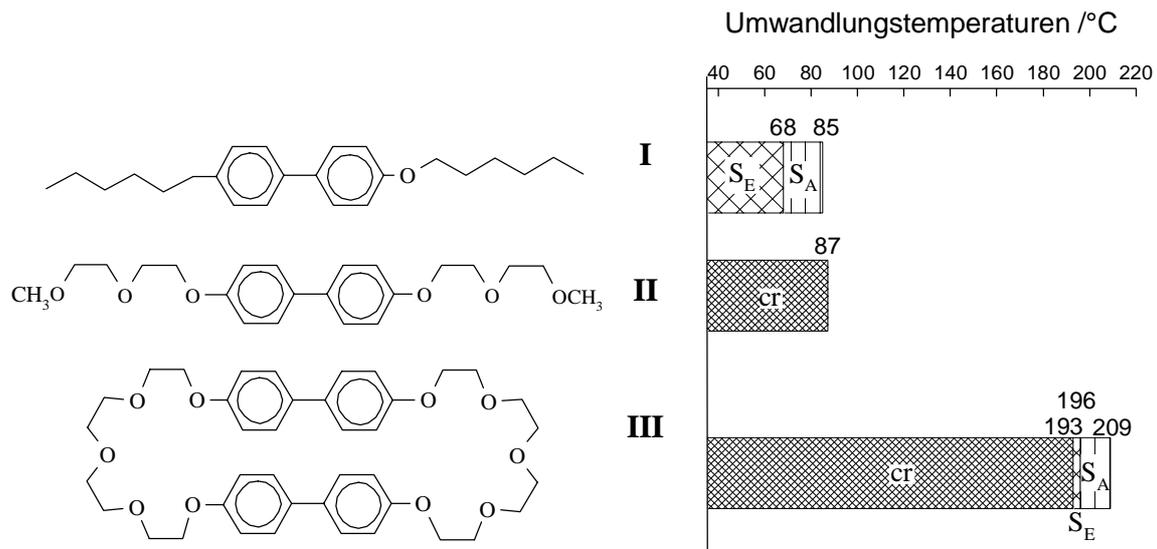


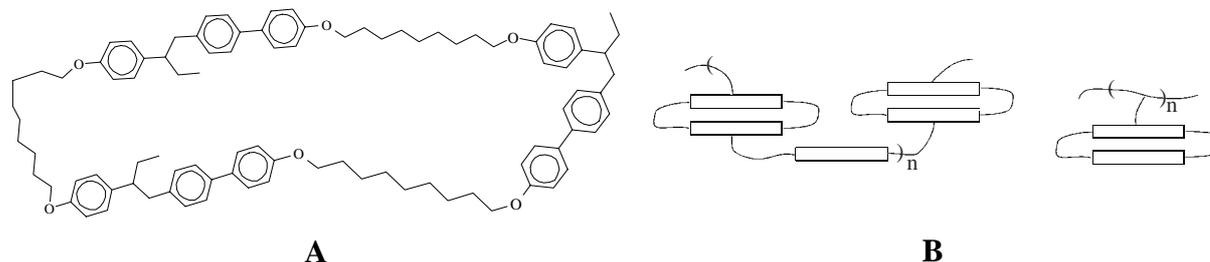
Abbildung 1-2 Umwandlungstemperaturen verschiedener Biphenylderivate (nach [28])

Eine Verkürzung der Länge der verbrückenden Oligoethylenglykolbrücken erhöht die Phasenumwandlungstemperaturen, wohingegen eine Verlängerung oder Desymmetrierung zu Verbindungen mit niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen, bei gleichem Mesophasentyp, führt. Der schrittweise Austausch der Oligoethylenglykolbrücken durch aliphatische Brücken führt zu Cyclophanen mit höhergeordneten Mesophasen bei vergleichbaren Klärpunkten. Des weiteren konnte durch die Verwendung von anderen *rigid cores* gezeigt werden, daß die Struktur der ausgebildeten flüssigkristallinen Phase hauptsächlich vom starren Strukturelement determiniert wird.

PERCEC et al. beschrieben die Synthese und Eigenschaften von cyclischen Oligomeren, die bei der Polykondensation von semiflexiblen calamitischen Einheiten, wie 1-(4-Hydroxy-4'-biphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)butan [29], 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxy-4'-biphenyl)-butan [30] oder 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-methyl-4-hydroxyphenyl)ethan [31] mit  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen oder Triethylenglykolbistosylat [32] entstehen (Abbildung 1-3).

Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die isolierten cyclischen Oligomere höhere Phasenumwandlungstemperaturen, im Vergleich zu den entsprechenden nichtcyclischen Hauptkettenoligomeren, aufweisen. Bei einem cyclischen Trimer wurde eine biaxal nematische Phase beschrieben [33]. Auch wurden Hauptketten- und Seitenkettenpolymere, in denen solche Makrocyclen eingebaut sind, untersucht [34]. Die von diesen Autoren erhaltenen

Verbindungen stellen jedoch immer Isomerengemische (Konstitutionsisomere oder Diastereomere) dar.



**Abbildung 1-3** Cyclisches Trimer mit semiflexiblen calamitischen Einheiten (A) [29] (nach [33]) und schematische Darstellung (B) von Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren, die solche makrocyclische Strukturelemente mit zwei semiflexiblen calamitischen Einheiten enthalten [34] (nach [34])

Daneben sind von anderen Autoren einige weitere Cyclophane mit starren Struktureinheiten beschrieben worden, ohne jedoch das mesomorphe Verhalten dieser Verbindungen nachzuweisen. [35].

Alle bisher beschriebenen flüssigkristallinen Cyclophane mit starren Strukturelementen besitzen hohe Schmelztemperaturen, die die Untersuchung der Eigenschaften zum Teil einschränken. Des Weiteren sind nur flüssigkristalline Polyethercyclophane bekannt, die gleiche calamitische Strukturelemente enthalten.

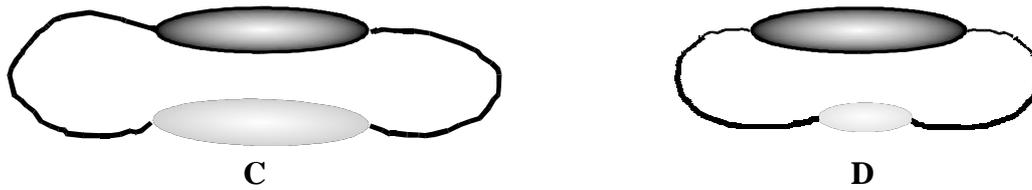
Es war nun von Interesse, weitere flüssigkristalline Cyclophane zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu untersuchen.

Durch die Erhöhung der Flexibilität zwischen *rigid core* und den Oligooxyethylenbrücken sollten Polyethercyclophane mit erniedrigten Schmelztemperaturen erhalten werden können. Durch die Variation der starren Strukturelemente, z.B. durch den Einbau verschiedener Heterocyclen und der Länge und chemischen Struktur der verbrückenden Ketten sollten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen solcher makrocyclischen Flüssigkristalle herausgearbeitet werden.

Neben der Synthese von Cyclophanen mit zwei identischen starren Struktureinheiten im Molekül, sollte die Verknüpfung von zwei verschiedenen starren Strukturelementen in einem cyclischen Molekül (Struktur C in Abbildung 1-4) realisierbar sein.

Es sollte auch möglich sein, Moleküle zu synthetisieren, die ein formanisotropes Strukturelement und ein anderes nichtmesogenes<sup>2</sup> Strukturelement enthalten, wobei die mesogene Einheit die flüssigkristallinen Eigenschaften induziert und das andere bestimmte Funktionen übernehmen kann (Struktur D in Abbildung 1-4). Somit könnten funktionale flüssigkristalline Polyethermakrocyclen erhaltbar sein.

<sup>2</sup> Unter nichtmesogenen Struktureinheiten sollen in der vorliegenden Arbeit starre Molekülteile verstanden werden, deren dialkyl- oder dialkoxy-substituierte Verbindungen nicht in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden [19]. Im Gegensatz dazu sind von mesogenen oder promesogenen Molekülfragmenten solche mesomorphen Verbindungen bekannt.



**Abbildung 1-4 Schematische Darstellung von Cyclophanen mit unterschiedlichen starren Strukturelementen**

Die Grundstruktur der cyclischen Dimesogene, bestehend aus zwei meist elektronenreichen aromatischen Systemen und Oligoethylenglykolbrücken, wirft die Frage auf, ob eine Modifikation der flüssigkristallinen Eigenschaften durch die Zugabe von Elektronenakzeptoren einerseits, protischen Lösungsmitteln oder Alkalimetallionen andererseits, möglich ist.

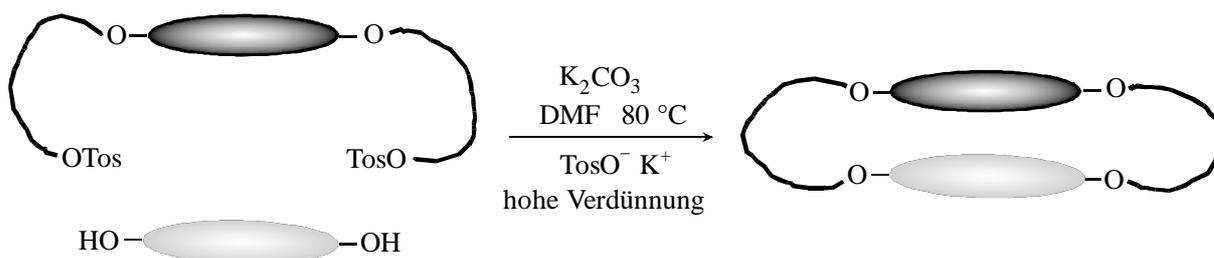
## 2 Synthese von Cyclophanen

Die Synthese von großen Ringsystemen bereitet in der Regel Schwierigkeiten. Als Konkurrenzreaktion zum notwendigen intramolekularen Ringschluß treten intermolekulare Umsetzungen zu linearen Polymeren oder größeren Cyclen auf. Um diese Nebenreaktionen zurückzudrängen, kann bei sehr hohen Verdünnungen (Ruggli-Zieglersches Verdünnungsprinzip [36]) gearbeitet werden, da die Geschwindigkeit der intramolekularen Reaktion direkt und die Geschwindigkeit der intermolekularen Reaktion dem Quadrat der Konzentration der Ausgangsstoffe proportional ist. Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in dem Einsatz von Templaten [37]. So wird eine Vororientierung der funktionellen Gruppen eines Moleküls erreicht und somit die intramolekulare Reaktion unterstützt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesevarianten zum Aufbau der cyclischen Strukturen sind in den folgenden Schemata kurz dargestellt.

Da die Veretherungen von aliphatischen Halogeniden oder Tosylaten mit Phenolen in polaren aprotischen Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten verlaufen [38] und die Reaktion bei Verwendung von Polyetherketten templatgestützt durchgeführt werden kann [39], wurde diese Reaktion in den meisten Fällen als Cyclisierungsschritt verwendet. DMF erwies sich bei diesen Reaktionen als das geeignetste Lösungsmittel, da es neben einer hohen Polarität eine relativ gute Löslichkeit des als Templat zugegebenen Kaliumtosylates ermöglicht.

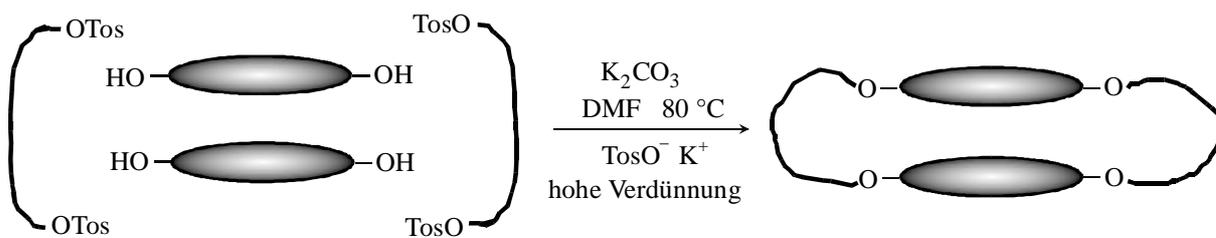
In Schema 2-1 ist die Reaktion eines Bistosylates, welches bereits einen *rigid core* enthält, mit einem promesogenen<sup>3</sup> zweiwertigen Phenol dargestellt. Der Nachteil dieser Reaktion besteht in der aufwendigen Reinigung der entsprechenden Tosylate, die als Öle anfallen und nur durch mehrmalige Chromatographie gereinigt werden können.



Schema 2-1 Schematische Darstellung der Synthese von Cyclophanen durch WILLIAMSON-Veretherung

Schema 2-2 beschreibt die Umsetzung von äquimolaren Mengen der Bistosylate der entsprechenden Oligoethylglykole und den zweiwertigen Phenolen der *rigid cores*.

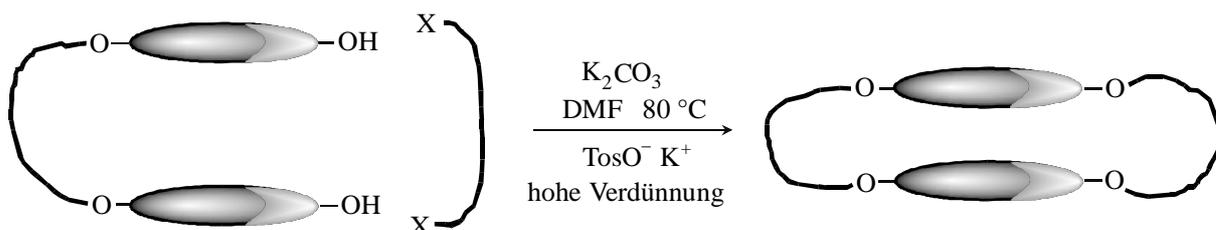
<sup>3</sup> Siehe Fußnote 2 auf Seite 3.



Schema 2-2 Schematische Darstellung der Synthese von Cyclophanen durch WILLIAMSON-Veretherung

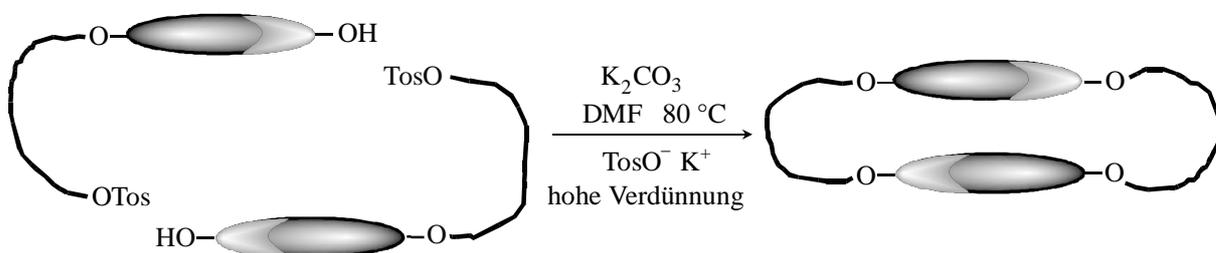
Die oben beschriebenen Methoden setzen jedoch voraus, daß mindestens einer der *rigid cores* eine Spiegelebene orthogonal zur langen Molekülachse besitzt, da sonst Gemische konstitutionsisomerer Verbindungen gebildet werden, deren Trennung kaum möglich erscheint.

Um Moleküle zu synthetisieren, bei denen Molekülfragmente, die keine Spiegelebene orthogonal zur langen Molekülachse besitzen (z.B. Fragmente mit Dipolen entlang der langen Molekülachse), in definierter Weise in das Cyclophan eingebaut sind, müssen die *rigid cores* vor der Cyclisierung in ihrer Position zueinander fixiert werden.



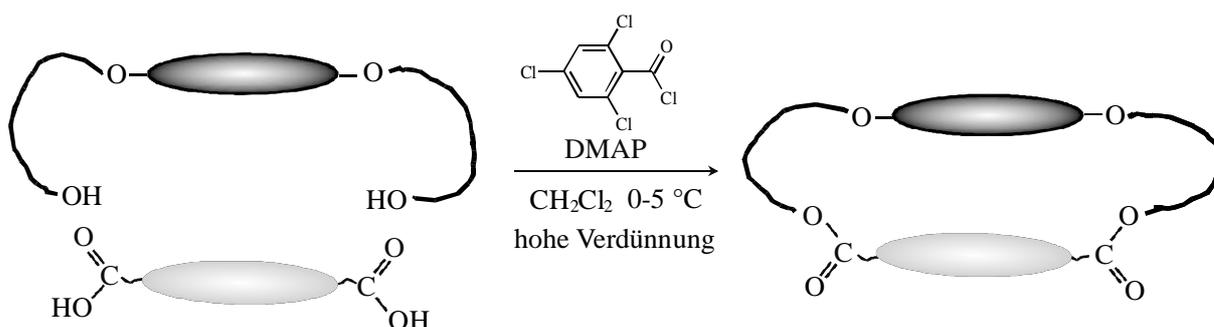
Schema 2-3 Schematische Darstellung der Synthese von Cyclophanen mit definierter Orientierung der *rigid cores*

Schema 2-3 zeigt die Synthese von Cyclophanen, bei denen eine parallele Orientierung der *rigid cores* realisierbar ist und in Schema 2-4 ist die Synthese von Cyclophanen, bei denen eine antiparallele Anordnung der *rigid cores* erhalten wird, dargestellt.



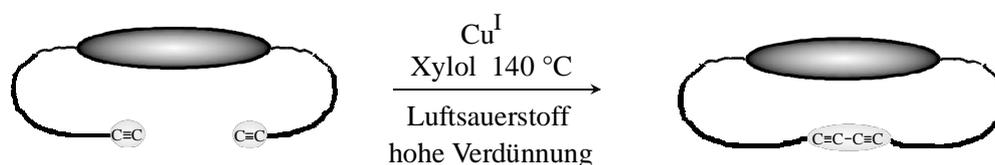
Schema 2-4 Schematische Darstellung der Synthese von Cyclophanen mit antiparalleler Anordnung der *rigid cores*

Die Verwendung einer enantiomer-angereicherten Dicarbonsäure ermöglichte, wie in Schema 2-5 dargestellt, durch YAMAGUCHI-Lactonisierung [40] optisch aktive Cyclophane zu erhalten.



**Schema 2-5 Schematische Darstellung der Synthese von Cyclophanen mittels YAMAGUCHI-Lactonisierung**

In Schema 2-6 ist die Synthese eines Cyclophans mit einer Diacetyleneinheit dargestellt. Als Cyclisierungsschritt wurde eine oxidative Kupfer-(I)-katalysierte Glaserkupplung [41] verwendet.



**Schema 2-6 Schematische Darstellung der Synthese eines Cyclophans durch Glaserkupplung**

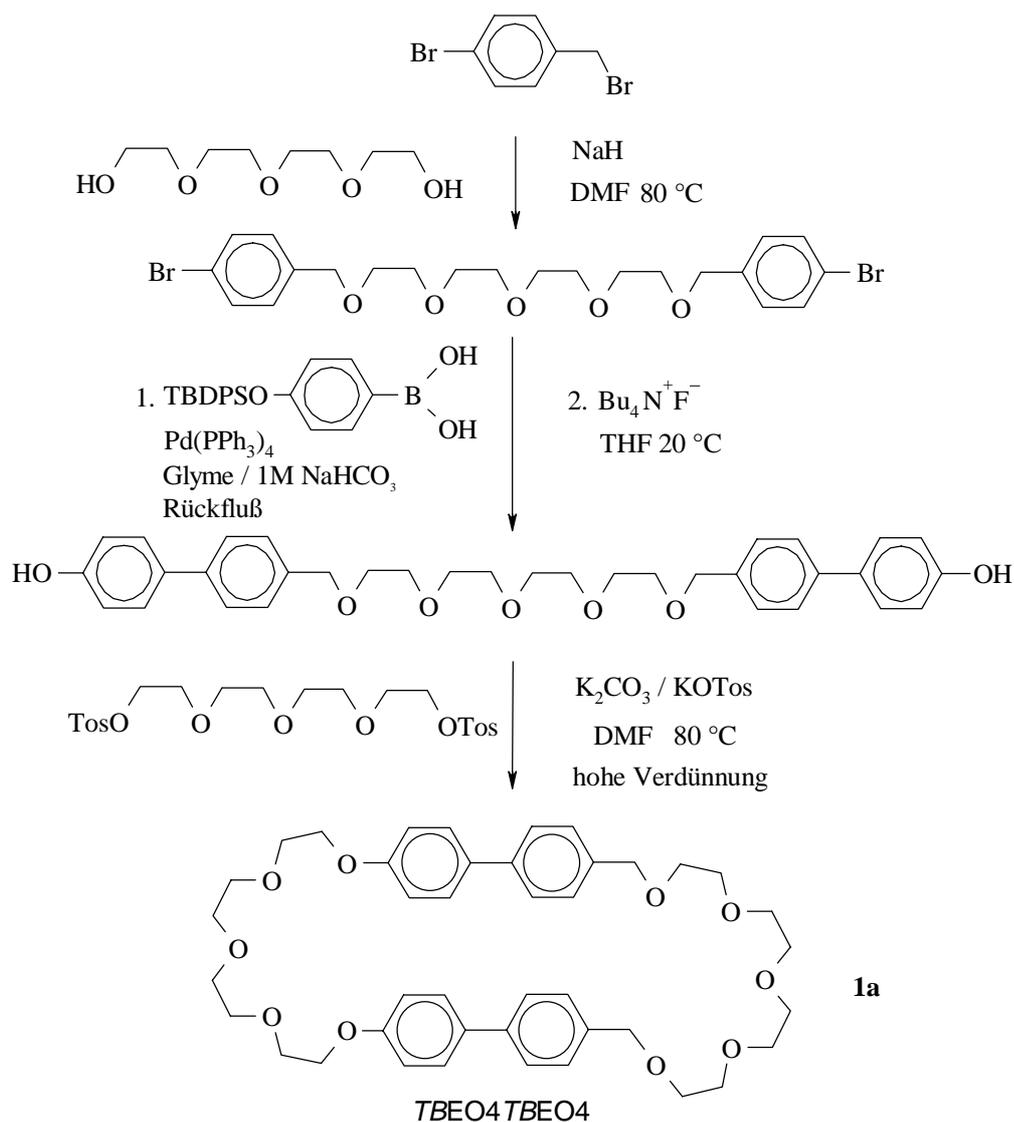
Bei den Synthesen, die unter hoher Verd\u00fcnnung (ca. 1mM) und in den F\u00e4llen der WILLIAMSON-Veretherung unter Verwendung von Kaliumionen als Templat durchgef\u00fchrt wurden, fielen Stoffgemische mit einer hohen Anzahl an verschiedenen polaren Nebenprodukten an. Die Rohprodukte wurden durch wiederholte Chromatographie nach unterschiedlichen Methoden, mit verschiedenen L\u00f6sungsmittelgemischen und anschließender Rekrystallisation bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen gereinigt. Die Konstitution wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  und EI-massenspektrometrisch abgesichert. Die Abwesenheit gr\u00f6\u00dferer Ringsysteme oder offenkettiger Oligomere konnte in den so gereinigten Produkten durch Elektrospraymassenspektrometrie sichergestellt werden.

### 3 Cyclophane mit zwei identischen starren Strukturelementen

#### 3.1 Biphenylophane

##### 3.1.1 Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften von Biphenylophanen

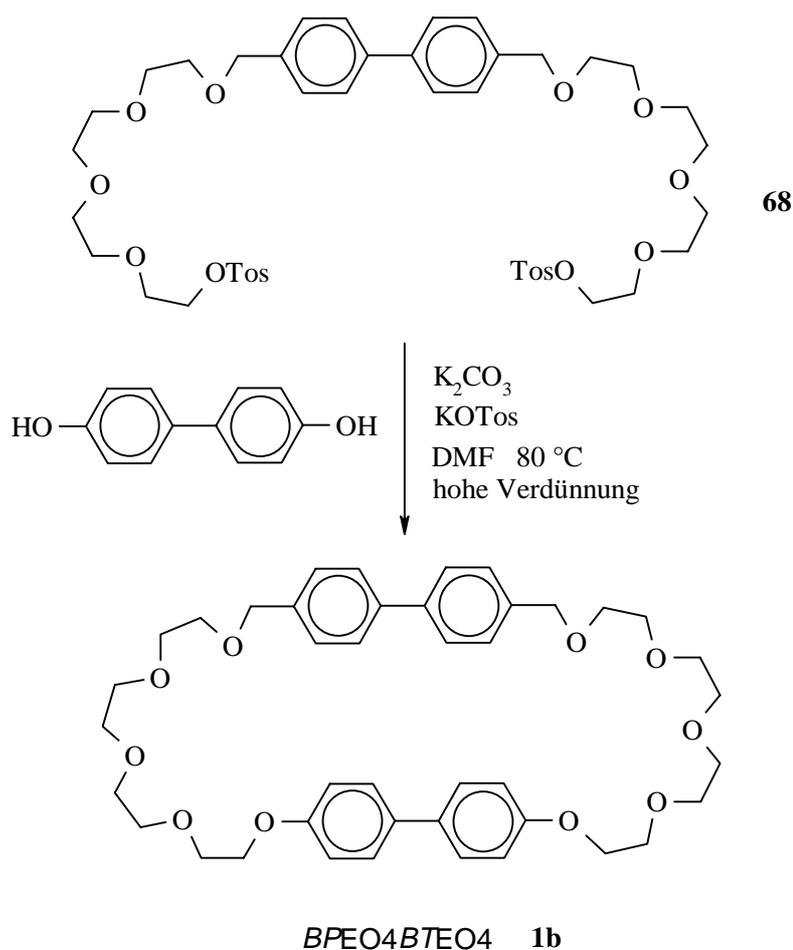
Von JOACHIMI sind verschiedene Biphenylophane synthetisiert worden [26]. Die hohen Phasenumwandlungstemperaturen erschwerten jedoch weitere Untersuchungen an solchen Verbindungen. Es sollten daher cyclische Biphenylderivate gesucht werden, bei denen die Schmelzpunkte erniedrigt sind. Die Möglichkeit den Schmelzpunkt und die Kristallisationstendenz zu vermindern, besteht einerseits im Einbau von lateralen Substituenten an den starren Strukturelementen oder andererseits in der Erhöhung der Flexibilität der Verknüpfung zwischen *rigid core* und den terminalen Ketten [19]. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von zusätzlichen Methylengruppen zwischen den Oxyethylenbrücken und dem *rigid core* erreicht werden. Die Synthese eines solchen Cyclophans ist in Schema 3-1 dargestellt.



Schema 3-1 Synthese des Cyclophans **TBEO4TBE04**

Ausgehend von 4-(Brommethyl)brombenzol gelangt man durch Umsetzung mit dem Dinatriumsalz des Tetraethylglykols, das *in situ* aus Natriumhydrid und Tetraethylglykol in wasserfreiem Dimethylformamid hergestellt wird, zu 1,11-Bis(4-brombenzyloxy)-4,7,10-trioxaundecan. Durch SUZUKI-Kreuzkupplung [42] werden die Biphenylsysteme aufgebaut. Da die Reaktion zu einer teilweisen Abspaltung der Silylschutzgruppe [43] führt, wurde das entstandene Stoffgemisch nicht getrennt, sondern die Schutzgruppe durch Fluoridionen in wasserfreiem THF vollständig abgespalten. Das so erhaltene zweiwertige Phenol konnte mit dem Bistosylat [44] des Tetraethylglykols zum Cyclophan **1a** in 8 % Ausbeute umgesetzt werden.

Der Zugang zum konstitutionsisomeren Cyclophan **BPEO4BTEO4 (1b)**, in dem die beiden zusätzlichen Methylengruppen nur mit einem *rigid core* verknüpft sind, ist in Schema 3-2, die Synthese des verwendeten Bistosylates **68** in Schema 4-1 auf Seite 35 dargestellt. Die Phasenumwandlungstemperaturen der beiden konstitutionsisomeren Biphenylophane **1a** und **1b**, sowie die des Biphenylophans **III**, ohne Methylengruppen zwischen *rigid core* und den Oxyethylenbrücken, sind in Abbildung 3-1 gegenübergestellt.



Schema 3-2 Synthese von **BPEO4BTEO4** (Synthese der Verbindung **68** siehe Schema 4-1 auf Seite 35)

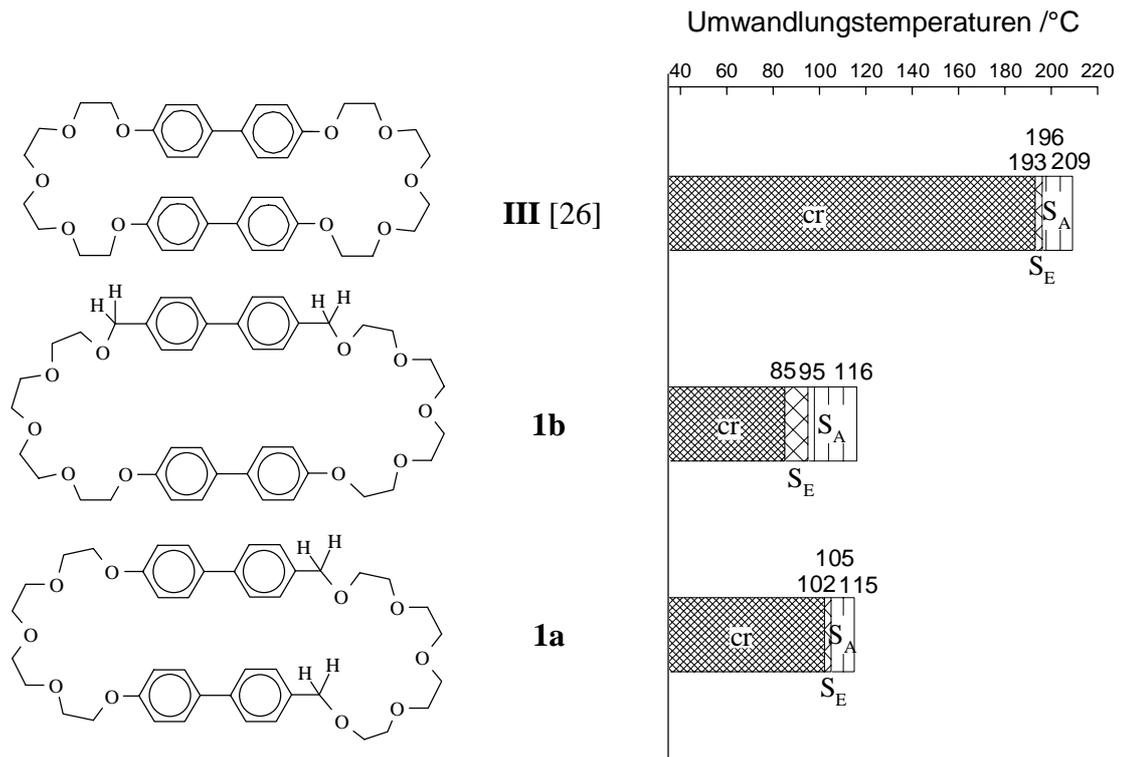


Abbildung 3-1 Phasenumwandlungstemperaturen der Biphenylophane 1a und 1b mit Benzyletherstruktur im Vergleich mit Biphenylophan III [26]



Abbildung 3-2 Textur der flüssigkristallinen Phase von BPEO4BTEO4 (1b) bei 98 °C (gekreuzte Polarisatoren)

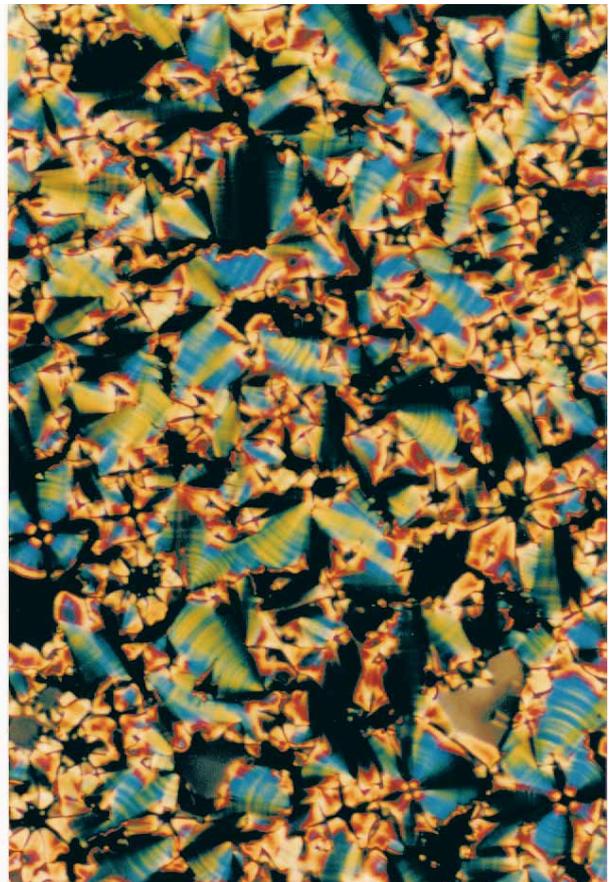


Abbildung 3-3 Textur der flüssigkristallinen Phase von BPEO4BTEO4 (1b) bei 93 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Deutlich erkennbar ist die starke Herabsetzung der Stabilität der kristallinen Phasen im Vergleich zu Biphenylophan **III**. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase von *BPEO4BTEO4* ist unter 116 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren eine fokal-konische Fächertextur mit homöotrop orientierten Bereichen zu beobachten (Abbildung 3-2). Diese Textur, typisch für eine  $S_A$ -Phase, wandelt sich bei weiterem Kühlen bei 95 °C um. In den Fächern erscheinen Querstreifen, und die anfangs dunkel erscheinenden pseudoisotropen Bereiche werden zu doppelbrechenden transparenten Plättchen, die mit den Fächern überlappen (Abbildung 3-3). Die Strukturen der flüssigkristallinen Phasen von *BPEO4BTEO4* konnten röntgenographisch aufgeklärt [45] und als  $S_A$ - und  $S_E$ -Phase identifiziert werden. Die Texturen der flüssigkristallinen Phasen von *TBEO4TBEO4* zeigen ein vergleichbares Erscheinungsbild unter gekreuzten Polarisatoren, wobei die Phasenumwandlungstemperaturen der kristallinen und der  $S_E$ -Phase leicht erhöht und die Klärpunkte nahezu gleich sind. Die Erhöhung der Flexibilität zwischen *rigid core* und Polyetherkette führt somit zu einem Absinken der Phasenumwandlungstemperaturen, ohne daß eine Änderung in der Phasensequenz zu verzeichnen ist.

### 3.1.2 Röntgenkristallstrukturen ausgewählter Biphenylophane

Vom Cyclophan *BPEO4BTEO4* konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden, welche im Arbeitskreis Prof. HARTUNG von Frau Dr. BAUMEISTER am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg untersucht wurden.

Auffällig ist die nahezu orthogonale Anordnung der in sich verdrillten parallel angeordneten Biphenyleinheiten (Abbildung 3-4 bis Abbildung 3-7). Hier kann eine Wechselwirkung zwischen dem elektronenreicheren  $\pi$ -System des 4,4'-Biphenylsystems mit den aromatischen H-Atomen des  $\alpha,\alpha'$ -Bitolylsystems diskutiert werden.

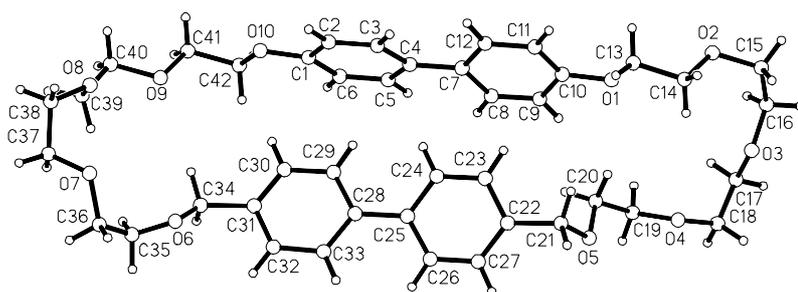


Abbildung 3-4

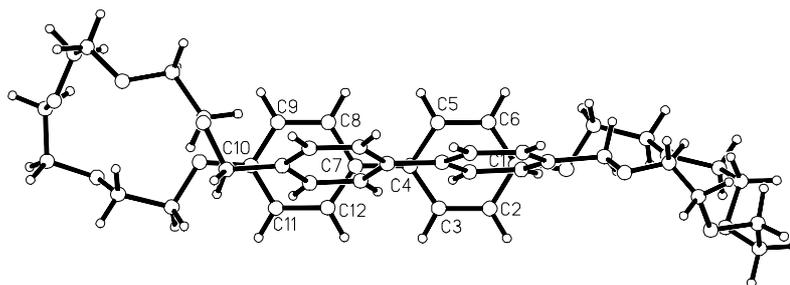


Abbildung 3-5

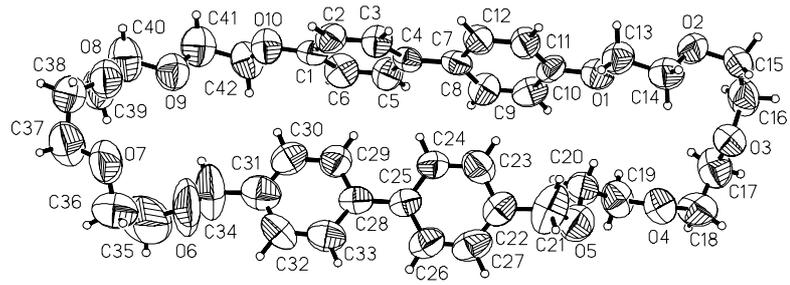


Abbildung 3-6

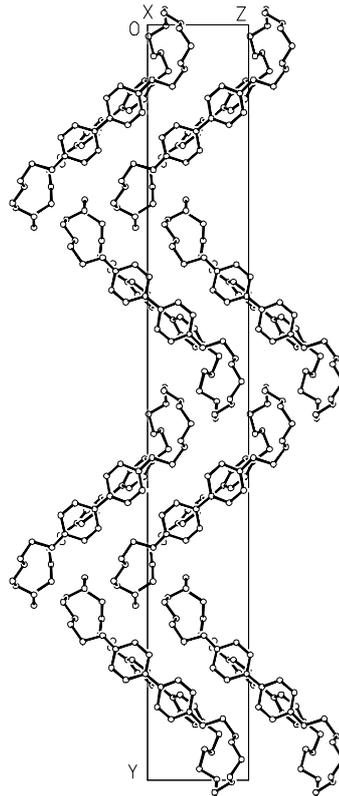


Abbildung 3-7 Zweidimensionale Darstellung der Anordnung der Cyclophane im Kristall

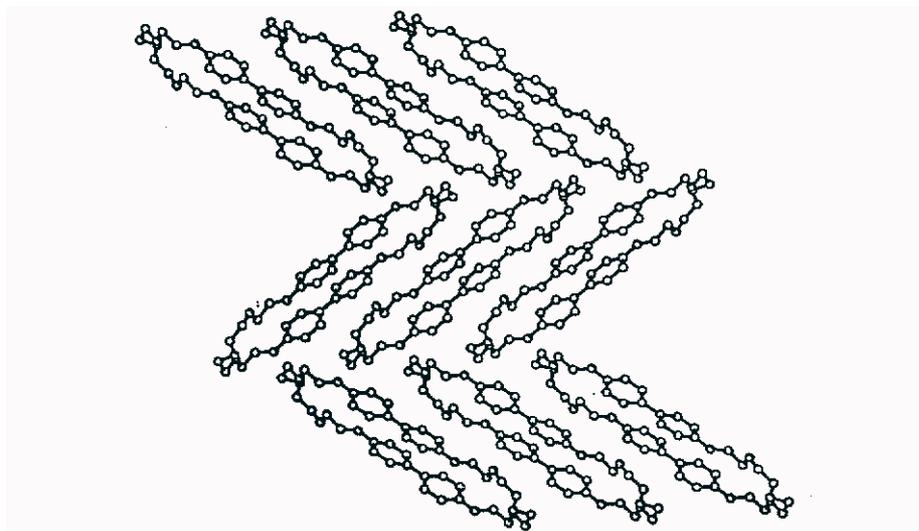


Abbildung 3-8 Zweidimensionale Darstellung der Packung des Biphenylophans III im Kristall [26]

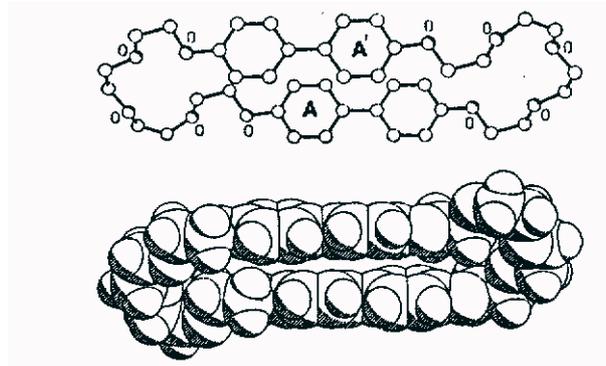


Abbildung 3-9 Kristallstruktur des Biphenylophans III [26]

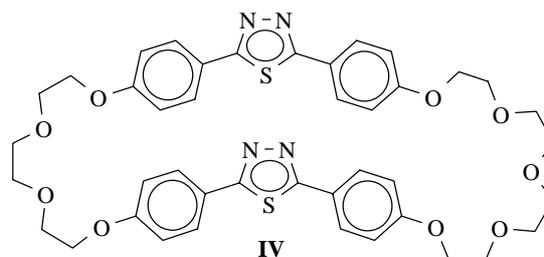
Im Gegensatz dazu findet man in der Kristallstruktur des Biphenylophans **III** [26] eine parallele und gestaffelte Anordnung der in sich verdrillten Biphenyleinheiten, das weitestgehend der Anordnung konventioneller  $\pi$ -Stapelsysteme entspricht [46] (Abbildung 3-9).

Neben Packungseffekten sollten die unterschiedliche Flexibilität und die Substituenteneffekte des Sauerstoffatoms und der Methylengruppen am *rigid core* für die unterschiedliche Konformation im Kristallgitter verantwortlich sein. Die Methylengruppen in *BPEO4BTEO4* bedingen eine unterschiedliche Elektronendichte der beiden *rigid cores*. Die orthogonale Anordnung ermöglicht eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome der elektronenärmeren  $\alpha,\alpha'$ -Bitolyleinheit mit dem aromatischen  $\pi$ -System des elektronenreicheren Dialkoxybiphenylsystems.

## 3.2 Cyclophane mit Heterocyclischen Strukturelementen

### 3.2.1 Derivate des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols

Ausgehend von dem von JOACHIMI synthetisierten Cyclophan **IV** (Abbildung 3-10) [28], welches eine breite smektisch C-Phase und eine nematische Phase ausbildet, wurden weitere Cyclophane mit 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazoleinheiten synthetisiert. Zum einen sollten dabei die Phasenumwandlungstemperaturen, durch Verlängerung der Oxyethylenbrücken, in einen Temperaturbereich abgesenkt werden, in dem die entsprechenden Verbindungen thermisch stabil sind. Zum anderen sollte die Möglichkeit des Einbaus von asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen bestehen, um so eventuell chirale Mesophasen zu erhalten.

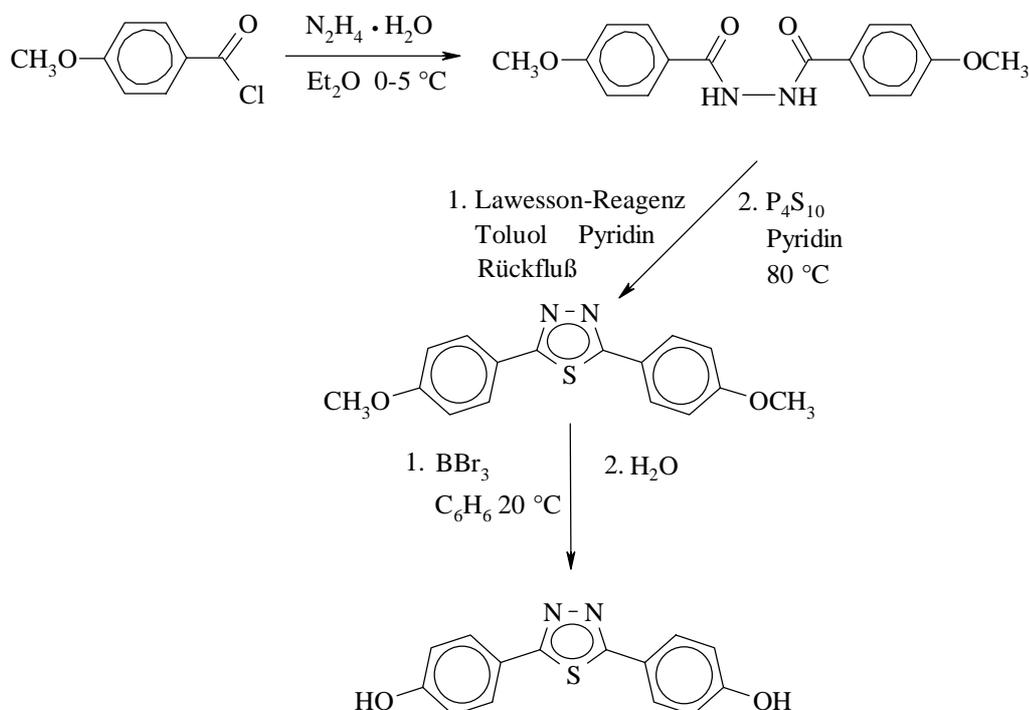


cr 168 S<sub>C</sub> 221 N 330 is (Zers.) [28]

Abbildung 3-10 Phasenumwandlungstemperaturen des Cyclophans IV [28]

### 3.2.1.1 Synthese der Cyclophane

Die Synthese dieser Verbindungen (Schema 3-4) erfolgte durch Umsetzung von äquimolaren Mengen der Bistosylate des Penta- bzw. Hexaethylglykols [44] mit 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol, das wie in Schema 3-3 dargestellt, synthetisiert wurde.

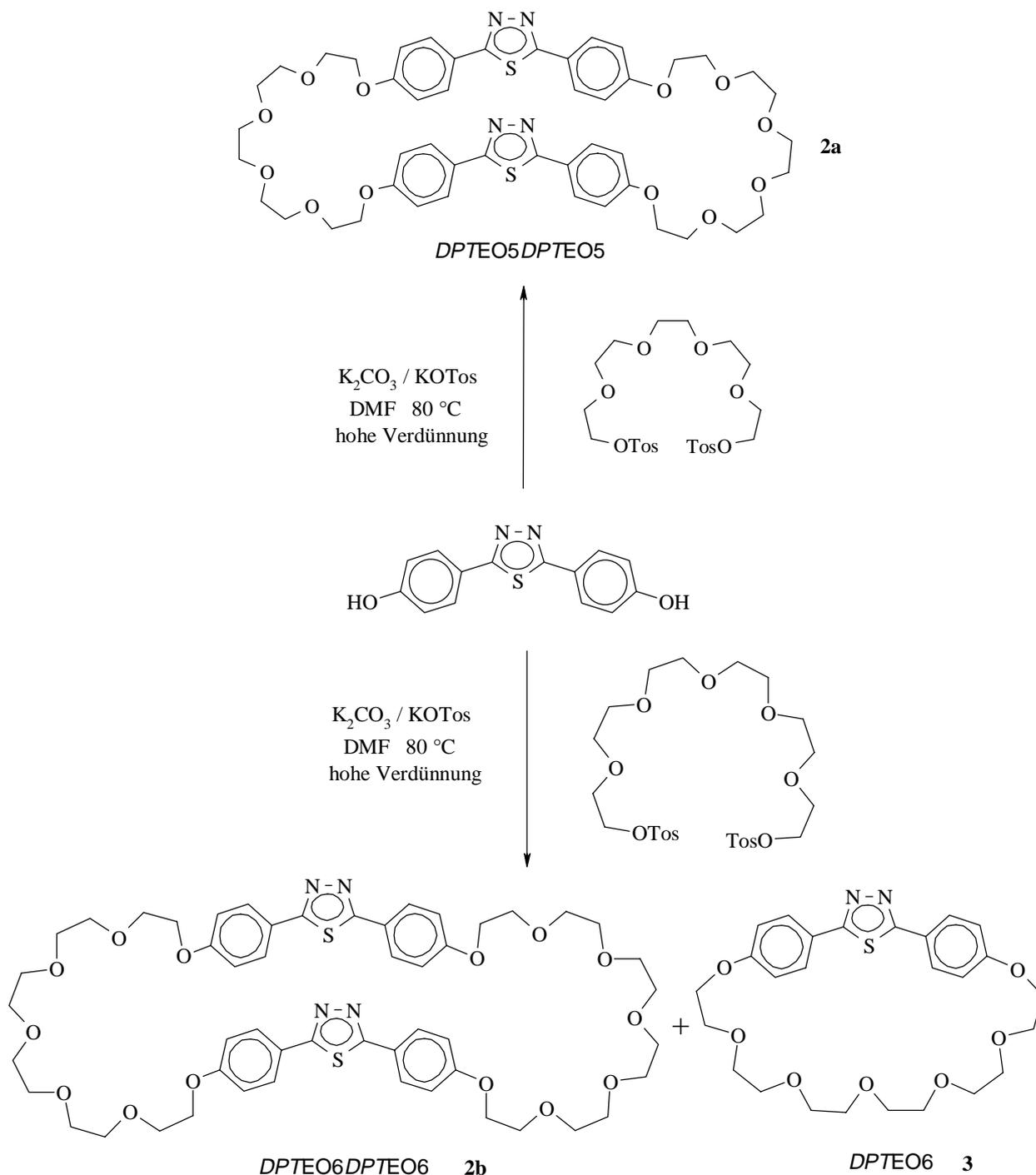


**Schema 3-3 Synthese von 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol**

Ausgehend von Anissäurechlorid gelangt man über die Umsetzung mit Hydrazinhydrat zu *N,N'*-Bis(4-methoxybenzoyl)hydrazin, welches mit LAWESSON-Reagenz und anschließend mit Phosphorpentasulfid [47] zum 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol cyclisiert werden kann. Die Abspaltung der Methylschutzgruppen mit Bortribromid [48] zum Phenol in wasserfreiem Benzol und anschließender wäßriger Aufarbeitung verlief in sehr guten Ausbeuten.

Die Cyclisierung erfolgte unter hoher Verdünnung in wasserfreiem DMF mit Kaliumcarbonat als Base (Schema 3-4). Neben den gewünschten Produkten, welche durch wiederholte chromatographische Trennungen und Umkristallisation rein erhalten werden konnten, wurden eine Vielzahl von polarerer Verbindungen, bei denen es sich um cyclische und lineare Oligomere und Polymere handeln dürfte, gebildet. Eine vollständige Trennung und Strukturaufklärung der polarerer Nebenprodukte gelang trotz Kombination verschiedener chromatographischer Methoden nicht.

Im Rohprodukt von *DPTEO6DPTEO6* konnte neben dem Cyclophan **2b** dünnschichtchromatographisch eine weniger polare Verbindung ( $R_f=0.7$ , ( $R_{f(DPTEO6DPTEO6)}=0.3$ ) Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  10:1) detektiert werden, die durch wiederholte Chromatographie und Rekristallisation aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen rein erhalten werden konnte.



**Schema 3-4** Synthese der cyclische 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolderivate

Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *DPTEO6DPTEO6* und der unpolaren Verbindung zeigt, bei gleicher Anzahl und Aufspaltung der Signale, eine signifikante Verschiebung der Signale der  $\text{Ar-OCH}_2$ -Wasserstoffatome ( $\Delta\delta = + 0.33$  ppm) und der aromatischen  $\text{H}^{3',5',3''5''}$ -Wasserstoffatome ( $\Delta\delta = + 0.28$  ppm) zu tiefem Feld und eine Hochfeldverschiebung der  $\beta,\beta'$ - ( $\Delta\delta = - 0.10$  ppm),  $\gamma,\gamma'$ - ( $\Delta\delta = - 0.3$  ppm) und  $\delta,\delta'$ -,  $\epsilon,\epsilon'$ -,  $\zeta,\zeta'$ - ( $\Delta\delta = - 0.4$  ppm) Wasserstoffatome der Oligooxyethylenbrücke. Diese Verschiebung der Resonanzen wird bei Ansaverbindungen gefunden [49], da die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der

Polyetherkette in den Anisotropiekegel des aromatischen Systems gelangen, was die Verschiebung zu höherem Feld bewirkt. In Abbildung 3-11 ist die Struktur der Ansaverbindung dargestellt. Die vorgeschlagene Struktur wird durch die Ergebnisse der Elektrospraymassenspektrometrie: (555 [M+K]<sup>+</sup> (12 %), 539 [M+Na]<sup>+</sup> (19 %), 517 [M+H]<sup>+</sup> (100 %)) bestätigt.

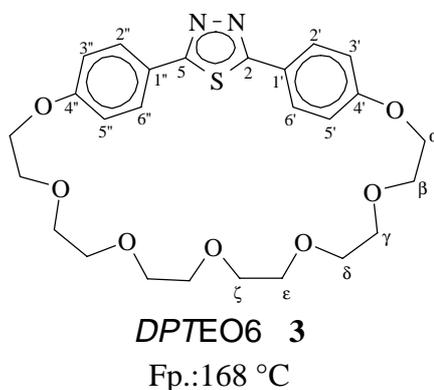


Abbildung 3-11 Ansaverbindung *DPTEO6*

Im Rohprodukt von *DPTEO5* konnte die entsprechende Ansaverbindung dünn-schichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden. Die Ursache dafür ist in der hohen Ringspannung [50] dieser kleineren Ansaverbindung zu suchen.

### 3.2.1.2 Flüssigkristalline Eigenschaften der Cyclophane

Die Phasenumwandlungstemperaturen der cyclischen 2,5-Diphenylthiadiazolderivate sind in den folgenden Abbildungen den Phasenumwandlungstemperaturen zweier nicht cyclischer 2,5-Diphenylthiadiazolderivate gegenübergestellt.

Bemerkenswert bei der Ansaverbindung *DPTEO6* (**3**) (Abbildung 3-11) ist die hohe Stabilität der kristallinen Phase. Es konnten keine Mesophasen beobachtet werden, wobei jedoch die hohe Kristallisationstendenz der Verbindung eine Unterkühlung der isotropen Phase um nur wenige Kelvin gestattete. Eine Aussage über die Stabilität einer eventuell monotrop vorhandenen Mesophase kann daher nicht getroffen werden.

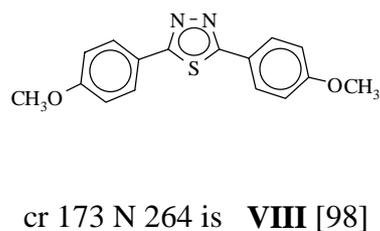
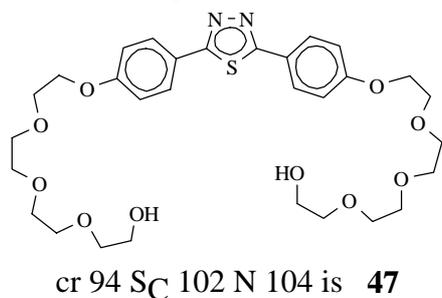
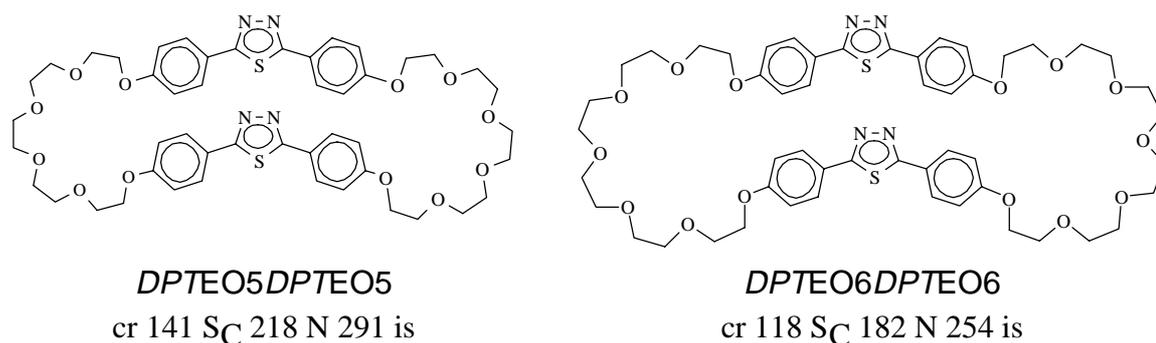


Abbildung 3-12 Phasenumwandlungstemperaturen der 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolderivate **47** und **VIII** [98]

Wie der Vergleich mit den Phasenumwandlungstemperaturen von zwei nichtcyclischen 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolderivaten (Abbildung 3-12) zeigt, können zwei Gründe für dieses thermische Verhalten der Ansaverbindung **3** diskutiert werden. Zum einen sind in dem Molekül zwei Strukturelemente, die sich in ihrer Polarität und Rigidität unterscheiden und die normalerweise die Tendenz besitzen, sich von einander zu separieren, parallel zueinander fixiert. Zum anderen ist die Polyetherkette aber durch ihre Fixierung am *rigid core* in ihrer Flexibilität stark eingeschränkt.

Die cyclischen Dimesogene (Abbildung 3-13) weisen breite nematische<sup>4</sup> und  $S_C$ -Phasen auf.



**Abbildung 3-13** Phasenumwandlungstemperaturen der cyclischen Derivate des 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazols

Die Phasenumwandlungstemperaturen sind jedoch im Vergleich zu Verbindung **IV** (Abbildung 3-10), mit kürzeren Polyetherbrücken, abgesenkt und es ist keine Zersetzung der Verbindungen unterhalb des Klärpunktes zu beobachten. Auch der Schmelzpunkt der Verbindungen sinkt mit zunehmender Länge der Polyetherketten. Die Verlängerung der verbrückenden Ketten bewirkt somit eine Mesophasendestabilisierung, ohne daß der Typ der sich ausbildenden Mesophasen verändert wird.

### 3.2.1.3 Optisch aktive Cyclophane

Die Strukturen der nematischen und getilteten<sup>5</sup> flüssigkristallinen Phasen, die von chiralen nichtracemischen Verbindungen bzw. bei Zugabe von optisch aktiven Dotierstoffen zu achiralen Substanzen ausgebildet werden, unterscheiden sich von den Phasen gleichen Typs der achiralen oder racemischen Verbindungen [51]. Es kommt z.B. zur Ausbildung von helicalen Überstrukturen. Daraus resultieren interessante Eigenschaften, wie die Selektivreflexion von circular polarisiertem Licht. Des weiteren finden Verbindungen mit  $S_C^*$ -Phasen in schnellschaltenden Displays (SSFLCs) Anwendung [52] und stellen potentielle Anwärter für NLO-Anwendungen [53] dar.

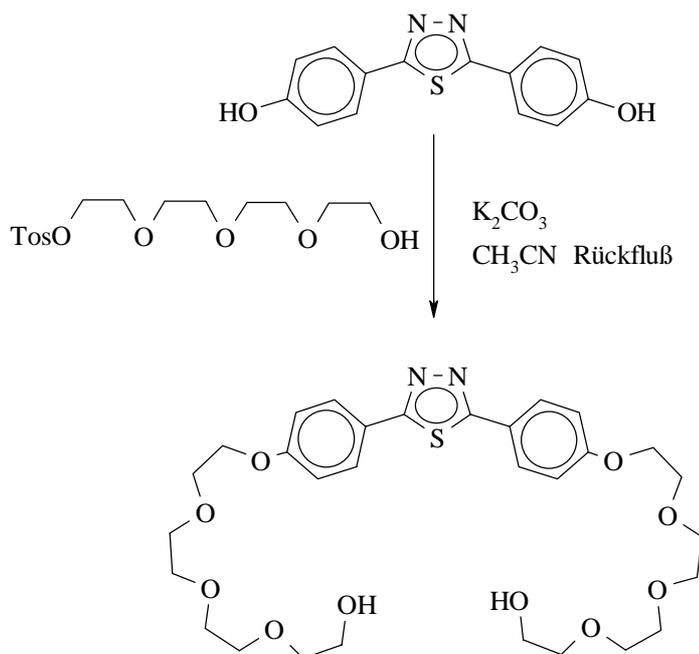
<sup>4</sup> Hinweise für die Biaxialität der nematischen Phase konnten nicht gefunden werden [33,79]. Siehe Kapitel 8 auf Seite 72.

<sup>5</sup> Es sind auch chirale smektisch A-Phasen (TGBA) bekannt [51].

Eine Möglichkeit<sup>6</sup> des Zugangs zu chiralen Polyethercyclophanen besteht im Einbau mindestens eines asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms in die Polyetherkette. Als geeignete chirale Synthesebausteine erscheinen Milchsäurederivate, welche aus dem *chiral pool* optisch rein leicht erhältlich sind.

Die YAMAGUCHI-Lactonisierung [40] bietet die Möglichkeit, makrocyclische Lactone unter milden Bedingungen in hohen Ausbeuten aufzubauen. Bei der YAMAGUCHI-Lactonisierung werden ein *in situ* gebildetes gemischtes Säureanhydrid einer Hydroxycarbonsäure und 2,4,6-Trichlorbenzoesäure bei Anwesenheit von 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin als Katalysator in hohen Ausbeuten zu Lactonen, die durch intramolekularen Ringschluß [54] oder bei der Cyclisierung von  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren zu 12-gliedrigen Trislactonen [55] verestert. Am zweckmäßigsten erschien die Umsetzung eines zweiwertigen Alkohols mit einer optisch aktiven Dicarbonsäure, die jeweils einen *rigid core* enthalten (Schema 2-5 auf Seite 7).

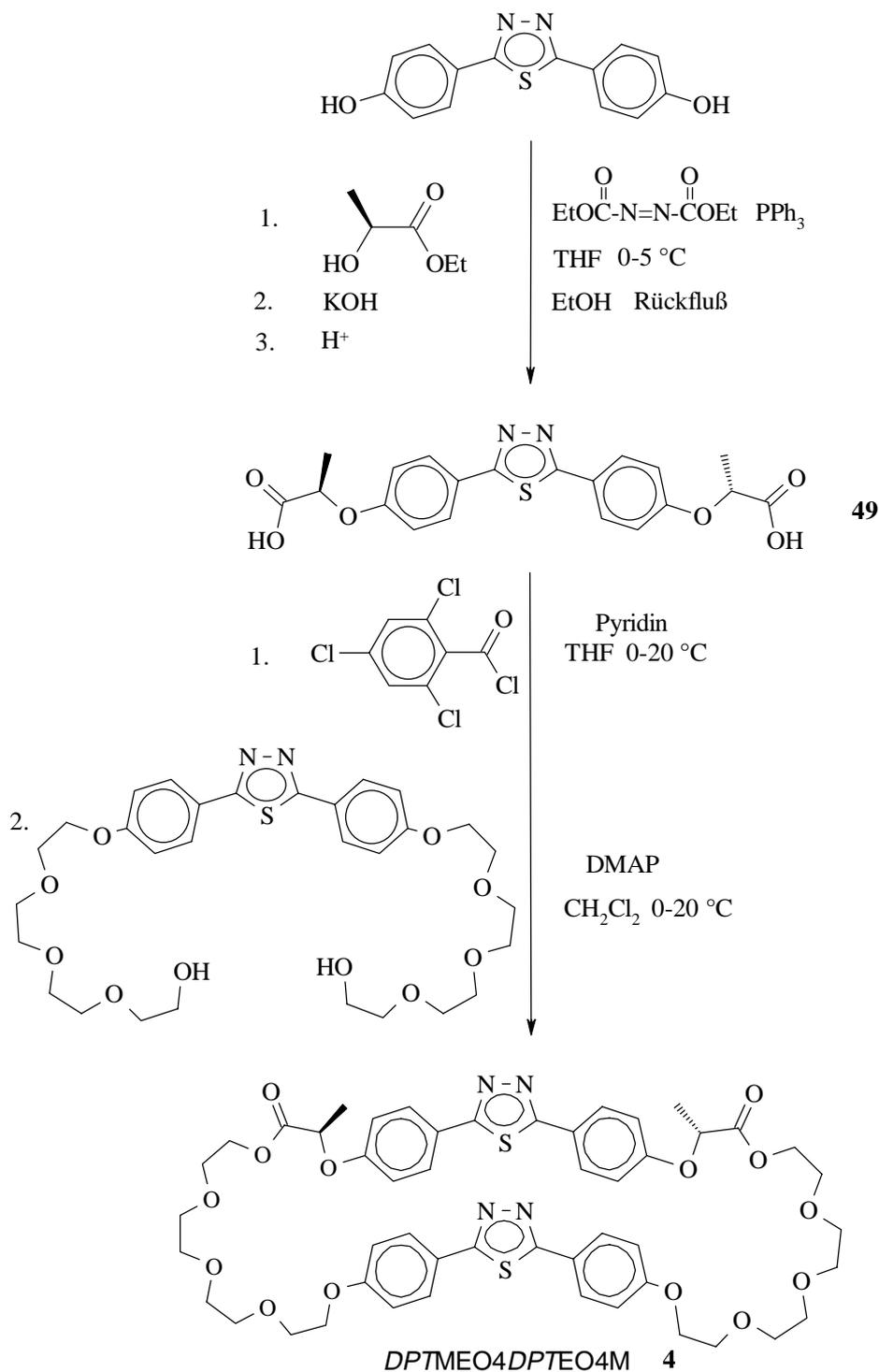
Der benötigte zweiwertige Alkohol wurde durch die Umsetzung von 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol und Tetraethylglykolmonotosylat [44] nach Schema 3-5 erhalten.



**Schema 3-5** Synthese von 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol

Die Synthese der optisch aktiven Dicarbonsäure und des Cyclophans **4** ist in Schema 3-6 dargestellt.

<sup>6</sup> Eine andere Möglichkeit ist in Abschnitt 5.2 auf Seite 58 beschrieben.



cr 147 ( $S_C^* 125$ ) Ch 154 BP 156 is (Zers.)

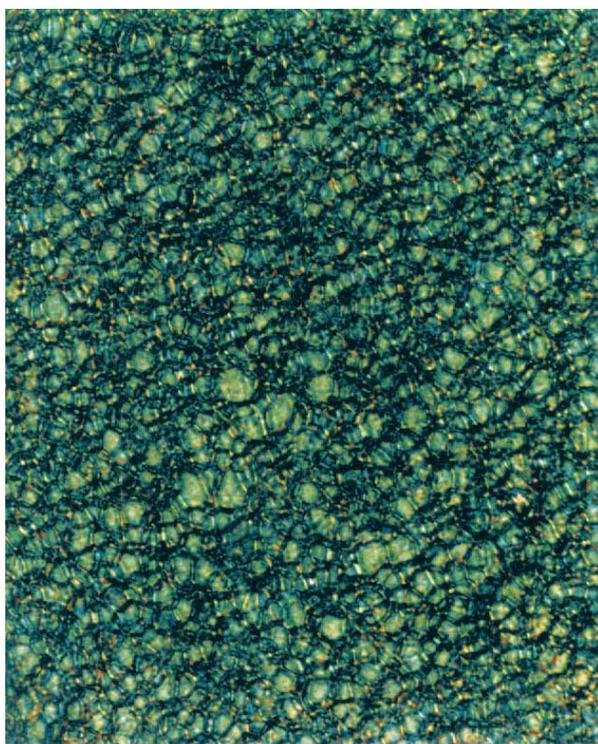
### Schema 3-6 Synthese von (*R,R*)-DPTMEO4DPTEO4M mittels YAMAGUCHI-Lactonisierung

Ausgehend von 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (Schema 3-3) gelangt man durch MITSUNOBU Veretherung [56] mit (*S*)-Ethyllactat unter Inversion der Konfiguration des Chiralitätszentrums in hohen Ausbeuten zu (*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(ethoxycarbonyl)ethoxy]}

phenyl}-1,3,4-thiadiazol. Die anschließende Verseifung [57] ergab quantitativ die gewünschte optisch aktive<sup>7</sup> Dicarbonsäure **49**.

Diese Verbindung wird mit 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid und Pyridin als Base zum gemischten Säureanhydrid umgesetzt, welches nicht isoliert wurde, und mit 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol unter hoher Verdünnung mit DMAP als Katalysator zum makrocyclischen Lacton verestert. Das optisch aktive Cyclophan wurde in 31 % Ausbeute isoliert.

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze von (*R,R*)-DPTMEO4DPTEO4M (**4**) ist zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 156 °C das Auftreten einer *blue phase* zu beobachten, die sich bei 154 °C in eine cholesterinische Textur umwandelt (Abbildung 3-14). Bei 125 °C ist die Ausbildung einer Textur, typisch für eine smektisch C-Phase chiraler Verbindungen, zu beobachten<sup>8</sup> [58] (Abbildung 3-15).



**Abbildung 3-14** Textur der cholesterinischen Phase von (*R,R*)-DPTMEO4DPTEO4M bei 151 °C (gekreuzte Polarisatoren)



**Abbildung 3-15** Textur der smektischen C-Phase von (*R,R*)-DPTMEO4DPTEO4M bei 122 °C (gekreuzte Polarisatoren)

<sup>7</sup> Da MITSUNOBU-Veretherungen aber unter hoher Stereospezifität [56] ablaufen und optisch reiner Milchsäureethylester verwendet wurde, kann von einem hohen Stereoisomerenüberschuß ausgegangen werden. (Eine Racemisierung bei der Verseifung der Milchsäureester, unter den verwendeten Synthesebedingungen, kann nahezu ausgeschlossen werden [57].) Über den genauen Enantiomeren- und Diastereomerenüberschuß können keine Angaben gemacht werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz) eines Gemisches aus der Mesoform und dem Racemat der beiden optisch aktiven Ester, synthetisiert aus 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol und (*rac*)-Ethyllactat mittels MITSUNOBU-Reaktion, ist mit dem, des oben beschriebenen optisch aktiven Diesters identisch.

<sup>8</sup> Obwohl die Textur typisch für eine ferroelektrische  $S_C^*$ -Phase ist, kann das Vorliegen einer antiferro- oder ferrielektrischen  $S_C^*$ -Phase [58] nicht ausgeschlossen werden, da keine Untersuchungen zum Schaltverhalten durchgeführt werden konnten.

Die Umwandlungstemperaturen der Mesophasen sind gegenüber *DPTEO5DPTEO5*, dem cyclischen 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolderivat mit vergleichbarer Länge der Polyetherbrücken (Abbildung 3-13 auf Seite 17), abgesenkt, was vor allem auf den störenden Einfluß der Methylsubstituenten in der Nähe des *rigid cores* zurückzuführen sein sollte. Bei einer vergleichbaren Höhe des Schmelzpunktes, ist die smektisch C-Phase so nur noch monotrop beobachtbar.

Durch YAMAGUCHI-Lactonisierung [40] konnten somit erstmals optisch aktive flüssigkristalline makrocyclische Lactone synthetisiert werden.

Ein weiteres optisch aktives Cyclophan ist auf Seite 41 beschrieben.

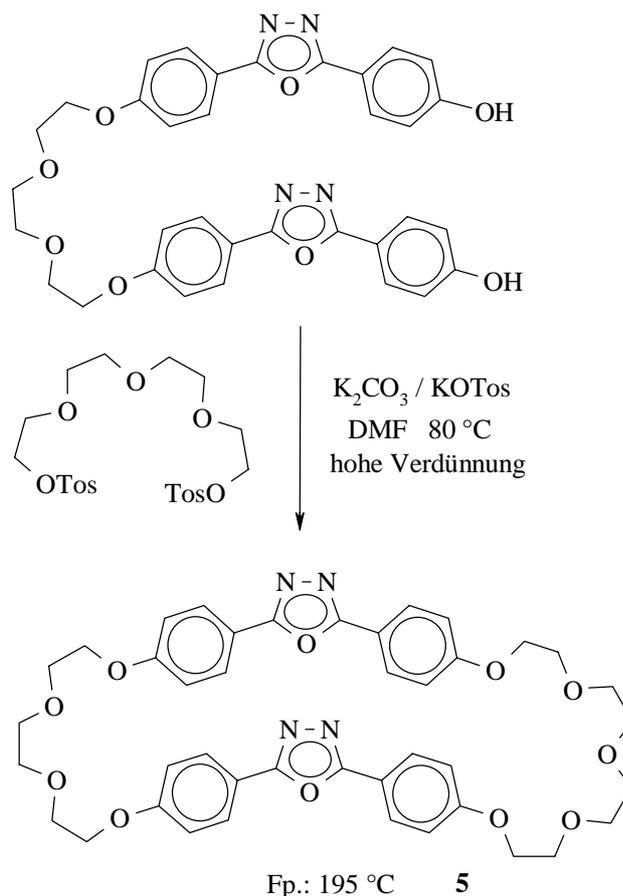
### 3.2.2 Synthese und Eigenschaften eines cyclischen 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolderivates

Der Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff im 1,3,4-Thiadiazolring führt zu 1,3,4-Oxadiazolderivaten. Konventionell aufgebaute 2,5-Bis(4-dialkyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole können keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden [59]. Als Ursache für den Verlust der Mesogenität wird eine zu starke Abweichung von der stäbchenförmigen Gestalt angenommen<sup>9</sup>. Flüssigkristalline Oxadiazolderivate können aber durch Verschiebung des 1,3,4-Oxadiazolringes in eine periphere Position [59], weitere Verlängerung des *rigid cores* [60] oder durch Fixierung an Polymere erhalten werden [61].

Es wurde untersucht, ob auch durch den Einbau des 2,5-Bis-phenyl-1,3,4-oxadiazolsystems in ein Cyclophan, das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase erzwungen werden kann. Die makrocyclische Verbindung **5** wurde in 22 % Ausbeute aus der Reaktion von 1,10-Bis{4-[5-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenyl}-1,4,7,10-tetraoxadecan [63] mit Tetraethylenglykolbistosylat [44] isoliert (Schema 3-7).

---

<sup>9</sup> Der Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff im 2,5-Diphenyl-1,3,4-Thiadiazol führt zu stärker gewinkelten Molekülen [62].



**Schema 3-7** Synthese von **DPOEO4DPOEO4**

Im Gegensatz zu dem vergleichbaren Thiadiazolderivat **IV** [cr 168 S<sub>C</sub> 221 N 330 is (Zers.)] [28] besitzt diese Verbindung lediglich einen Schmelzpunkt bei 195 °C und es können keine flüssigkristallinen Phasen, auch bei Unterkühlung der isotropen Phase bis etwa 60 °C, beobachtet werden.

Offensichtlich ist es durch Makrocyclisierung nicht möglich, fehlende Mesogenität aufgrund von ungünstigen Molekülgeometrien zu kompensieren.

### 3.2.3 Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten

Während die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Cyclophane starre Strukturelemente enthalten, die eine Spiegelebene orthogonal zur langen Molekülachse des *rigid cores* besitzen, weisen 2-Phenylpyrimidin- und 5-Phenylpyrimidinderivate keine solche Spiegelebene auf. Darüber hinaus verfügen sie über ein Dipolmoment entlang dieser Molekülachse. Es sollte untersucht werden, ob durch den Einbau solcher Strukturelemente in Cyclophane und die damit verbundene Möglichkeit die gegebene Orientierung der Dipolmomente der beiden calamitischen Einheiten relativ zueinander festzulegen, das Phasenverhalten der Cyclophane beeinflusst werden kann. Dazu wurden verschiedene cyclische 2-Phenylpyrimidin- und 5-Phenylpyrimidinderivate synthetisiert.

### 3.2.3.1 Synthese der Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten

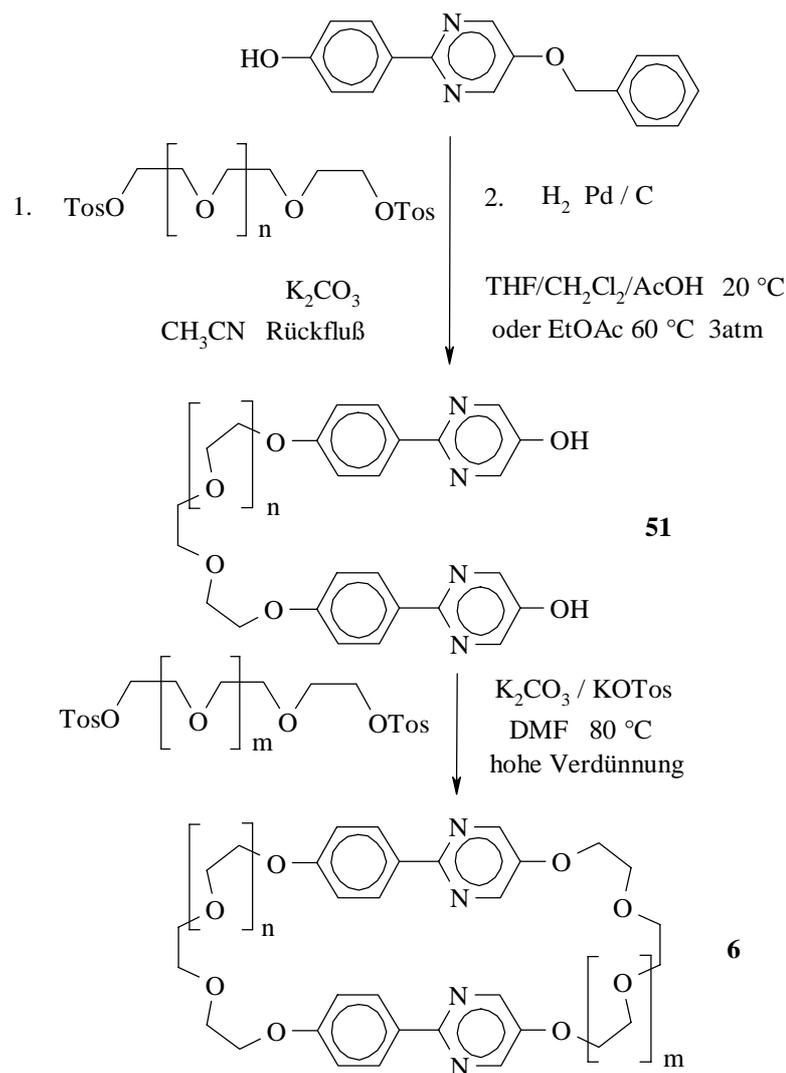
#### 3.2.3.1.1 Synthese der 2-Phenylpyrimidinderivate

Als zweckmäßige Strategie erschien ein Syntheseweg über den in Schema 2-3 auf Seite 6 dargestellten Schlüsselschritt der Cyclisierung ausgehend von den Phenolen zweier, über Oxyethyleneinheiten verknüpften, *rigid cores* mit den Bistosylaten der entsprechenden Oligoethylenglykole. Die Synthese der dazu benötigten zweiwertigen Phenole ist in Schema 3-8 dargestellt. Ausgehend von 5-Benzyloxy-2-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin gelangt man durch Veretherung mit den Bistosylaten der entsprechenden Oligoethylenglykole in Acetonitril mit Kaliumcarbonat als Base zu den benzylgeschützten Verbindungen. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte hydrogenolytisch mit Palladium auf Aktivkohle in guten Ausbeuten zu den Verbindungen **51**. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte bei Raumtemperatur mußten verschiedene Lösungsmittelgemische getestet werden. Die Verwendung von reinen chlorierten Kohlenwasserstoffen<sup>10</sup>, bei guter Löslichkeit der Edukte, ergab keinen Erfolg. Dünnschichtchromatographisch war keine Reaktion nachweisbar. THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Eisessig im Verhältnis 8.5/1/0.5 bot eine ausreichende Löslichkeit, jedoch waren die Reaktionszeiten von durchschnittlich ca. 72 h unbefriedigend. Erst die Hydrierung bei höheren Temperaturen und höheren Drücken gestattete kürzere Reaktionszeiten (4 h, EtOAc, 60 °C, 3 atm).

Die Cyclophane konnten durch die Reaktion der so erhaltenen zweiwertigen Phenole mit den Bistosylaten der entsprechenden Oligoethylenglykole unter hoher Verdünnung in wasserfreiem DMF und Kaliumcarbonat als Base erhalten werden.

---

<sup>10</sup> Entgegen der allgemeinen Lehrmeinung [64,65] ist es in einigen Fällen möglich, in reinen chlorierten Kohlenwasserstoffen Benzylschutzgruppen hydrogenolytisch abzuspalten.

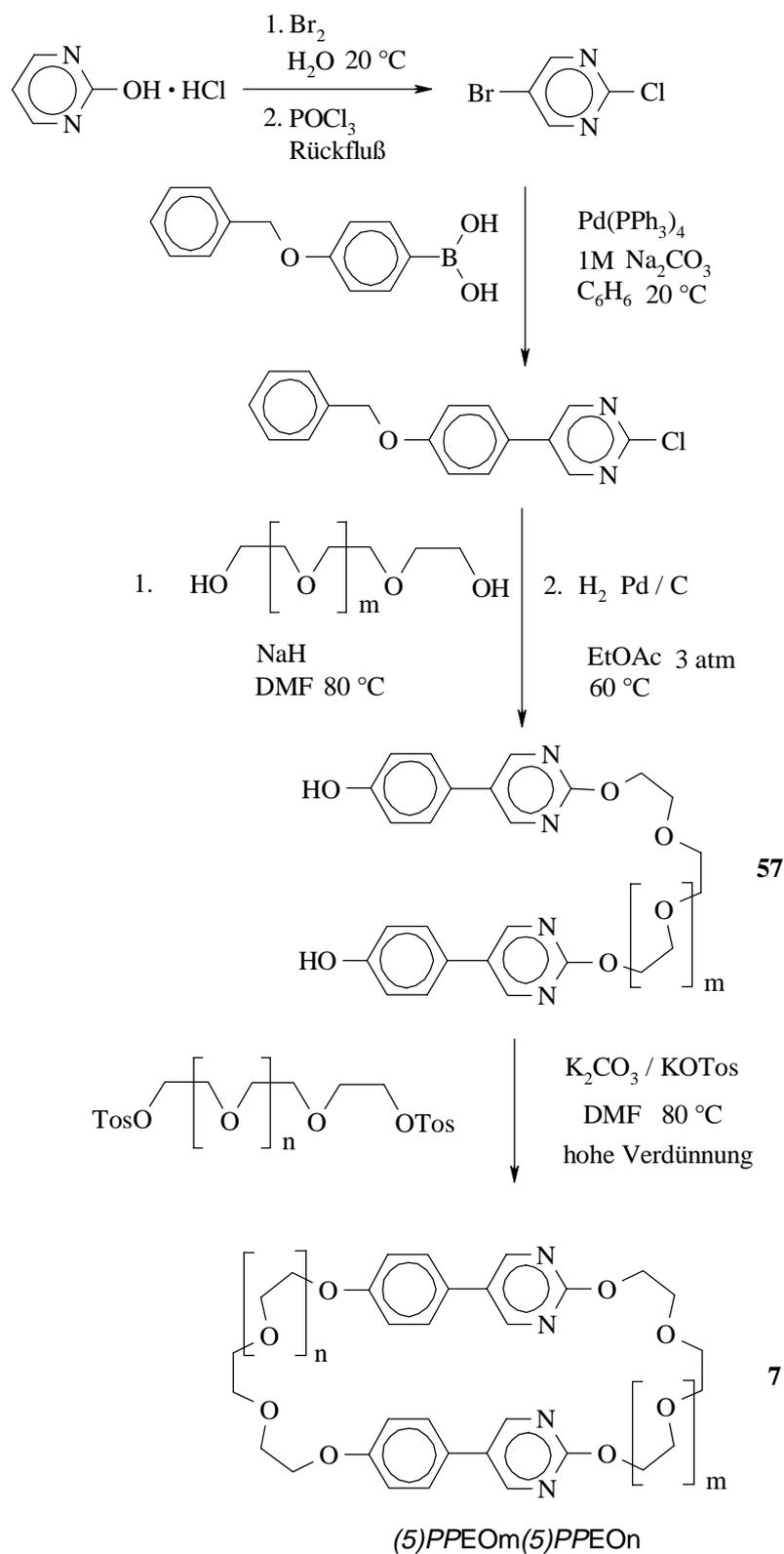


Schema 3-8 Synthese der 2-Phenylpyrimidinderivate (2)PPEOm(2)PPEOn

### 3.2.3.1.2 Synthese der 5-Phenylpyrimidinderivate

Für die Synthese der 5-Phenylpyrimidinderivate mußte ein anderer Syntheseweg gewählt werden. Da 2-Hydroxy-5-phenylpyrimidinderivate im Gleichgewicht mit der entsprechenden Lactamform vorliegen, führt eine Umsetzung mit C-Elektrophilen zu einem Gemisch von N- und O-alkylierten Produkten [66], deren Trennung sehr schwer zu realisieren ist [67].

Eine Alternative bot die Möglichkeit der nucleophilen aromatischen Substitution ausgehend von einem 2-Halogenpyrimidin [68] (Schema 3-9).



Schema 3-9 Synthese der Cyclophane (5)PPEOm(5)PPEOn

Die Synthese erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Hydroxypyrimidin-Hydrochlorid, das selektiv in 5-Position bromiert werden kann. Die anschließende Umsetzung mit Phosphoroxychlorid führt in guten Ausbeuten zu 5-Brom-2-chlorpyrimidin [69]. Diese Verbindung kann bei Raumtemperatur selektiv in 5-Position in einer SUZUKI-Reaktion [42] mit

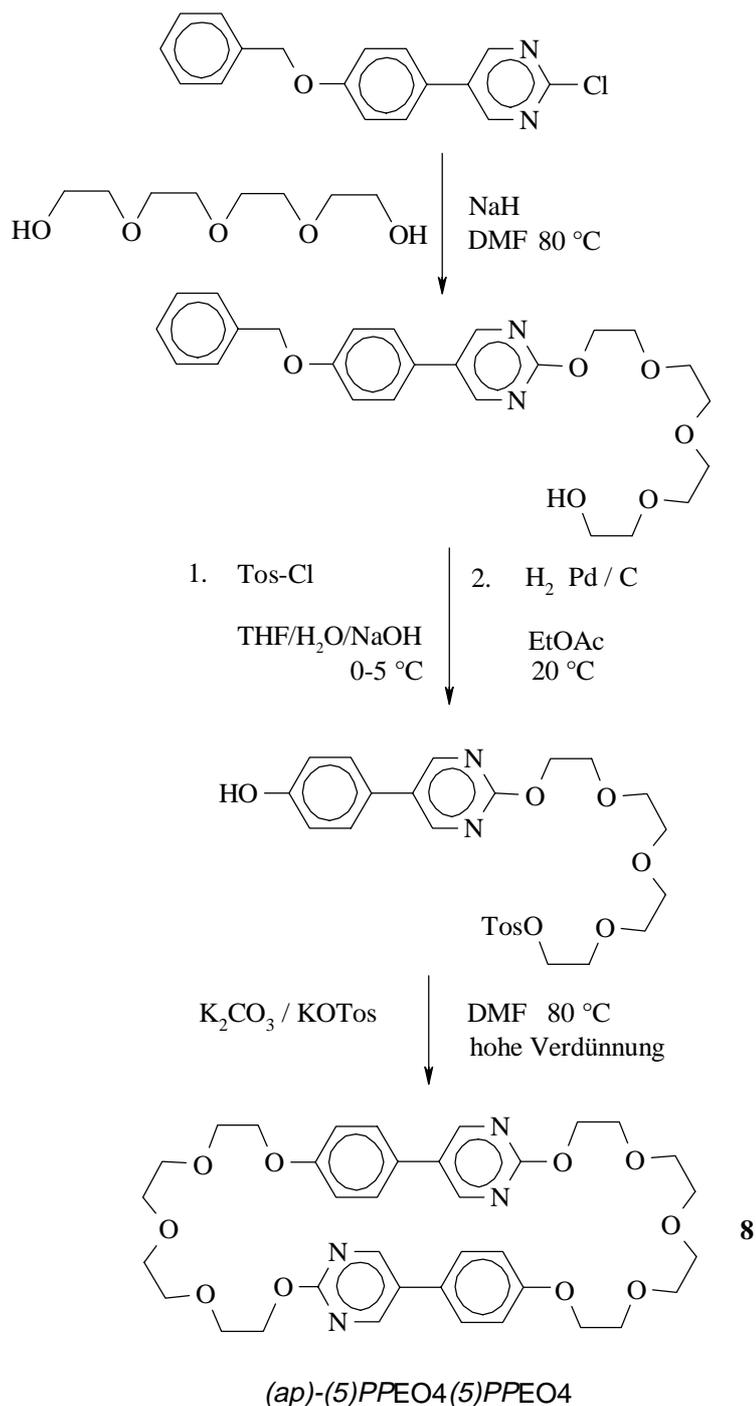
4-Benzyloxyphenylboronsäure zum 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-chlorpyrimidin umgesetzt werden. Die nucleophile aromatische Substitution gelingt mit den Dinatriumsalzen der entsprechenden Oligoethylenglykole in DMF bei 80 °C in Ausbeuten von maximal 60 %. Nach Abspaltung der Schutzgruppe ist eine Reaktion zu den Cyclophanen durch die Umsetzung mit den Bistosylaten der entsprechenden Oligoethylenglykole nach Schema 2-3 auf Seite 6 möglich.

Um den Einfluß der Ausrichtung der Längsdipole der Phenylpyrimidineinheiten im Cyclophan zueinander zu untersuchen, wurde ein Cyclophan mit antiparalleler Anordnung der *rigid cores* synthetisiert.

Dazu mußte ein anderer, als die vorher beschriebenen Synthesewege gewählt werden. Die Synthese ist in Schema 3-10 dargestellt.

Ausgehend von 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-chlorpyrimidin gelangt man durch die Umsetzung mit dem Mononatriumsalz des Tetraethylenglykols, welches aus äquimolaren Mengen NaH und Tetraethylenglykol in DMF *in situ* hergestellt wurde, zu 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)pyrimidin in 81 % Ausbeute. Diese Verbindung wurde tosyliert [44] und kann nach Abspaltung der Schutzgruppe unter den Standardbedingungen cyclisiert werden. Das Cyclophan (ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4 konnte in 5 % Ausbeute isoliert werden.

Die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen werden im Unterabschnitt 3.2.3.2 auf Seite 29 separat diskutiert.

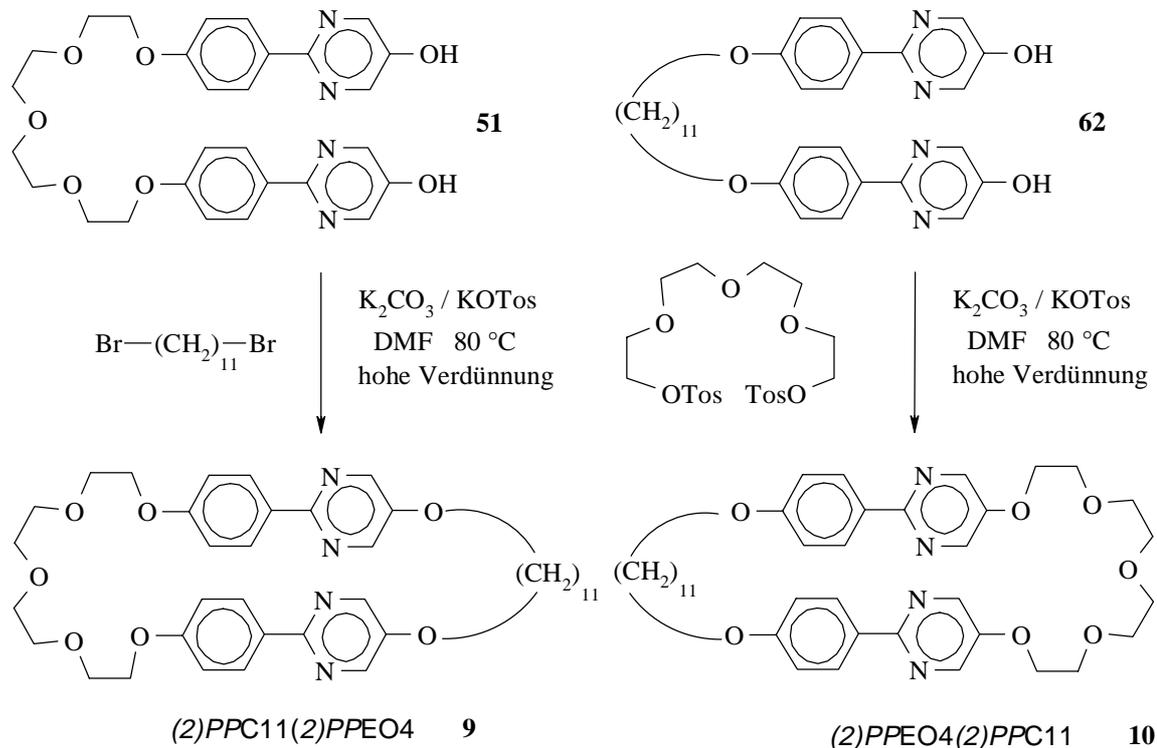


Schema 3-10 Synthese des Cyclophans *(ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4*

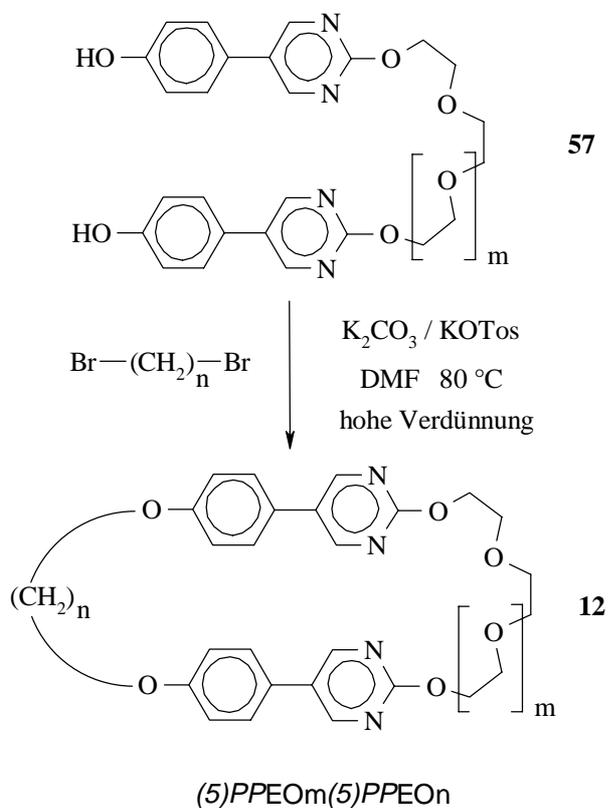
### 3.2.3.1.3 Synthese von Cyclophanen mit Kohlenwasserstoffketten

Um den Einfluß der chemischen Struktur der verknüpfenden Ketten zu untersuchen, wurden verschiedene Cyclophane synthetisiert, in denen eine Polyetherkette durch eine Kohlenwasserstoffkette ersetzt wurde. Die Synthese dieser Cyclophane ist in Schema 3-11 für

die 2-Phenylpyrimidinderivate **9** und **10** und in Schema 3-12 für die 5-Phenylpyrimidinderivate **11** dargestellt.



Schema 3-11 Synthese der konstitutionsisomeren Cyclophane **(2)PPC11(2)PPEO4 (9)** und **(2)PPEO4(2)PPC11 (10)**



Schema 3-12 Synthese von 5-Phenylpyrimidinderivaten mit einer Polyether- und einer Oligomethylenkette

Die Synthese erfolgte ausgehend von den entsprechenden zweiwertigen Phenolen **51** und **57** (Schema 3-8 bzw. Schema 3-9), die mit  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen in Ausbeuten bis 38 % zu den Cyclophanen umgesetzt werden konnten. Die Cyclophane (2)PPEO4(2)PPC11 (**10**) und (2)PPC11(2)PPC11 (**11**) wurden durch die Umsetzung von 1,11-Bis[(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]undecan **62**, das in Anlehnung an Schema 3-8 unter Verwendung von 1,11-Dibromundecan synthetisiert wurde, und Tetraethylglykolbistosylat [44] bzw. 1,11-Dibromundecan erhalten.

### 3.2.3.2 Eigenschaften der Cyclophane mit Phenylpyrimidineinheiten

Alle synthetisierten cyclischen Phenylpyrimidinderivate weisen enantiotrope oder monotrope flüssigkristalline Eigenschaften auf. Die 2-Phenylpyrimidinderivate bilden nematische<sup>11</sup> und die 5-Phenylpyrimidinderivate smektisch A-Phasen aus (Abbildung 3-16).

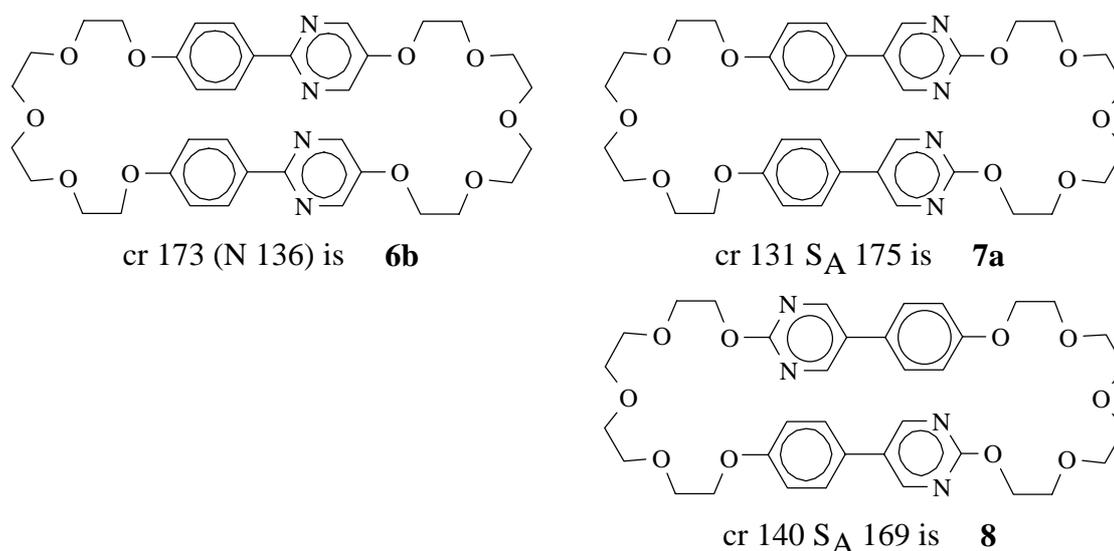


Abbildung 3-16 Phasenumwandlungstemperaturen verschiedener cyclischer Phenylpyrimidinderivate

Die gleiche Abhängigkeit von der Position des Phenylringes am Heteroaromaten kann auch bei den entsprechenden konventionell aufgebauten dialkoxysubstituierten 2-Phenylpyrimidinen und 5-Phenylpyrimidinen (Abbildung 3-17) beobachtet werden [70].



Abbildung 3-17 Phasenumwandlungstemperaturen zweier Phenylpyrimidinderivate

<sup>11</sup> siehe Fußnote 4 auf Seite 17.

Die Phasenumwandlungstemperaturen sind bei den synthetisierten Cyclophanen, in denen diese Strukturelemente eingebaut sind, stark gegenüber den vergleichbaren konventionell aufgebauten Flüssigkristallen erhöht. Allerdings steigt nicht nur die Stabilität der flüssigkristallinen, sondern auch die der kristallinen Phasen. Das führt dazu, daß die nematischen Phasen der 2-Phenylpyrimidinderivate nur noch monotrop auftreten. Auffällig ist dabei, daß die Orientierung der *rigid cores* zueinander nur einen sehr geringen Einfluß auf die Mesophasenstabilität ausübt (vgl. Verbindung **7a** und **8** in Abbildung 3-16).

Die Umwandlungstemperaturen der 2-Phenylpyrimidinderivate mit unterschiedlicher Länge der verknüpfenden Polyetherketten sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

Nr.	n	m	Umwandlungstemperaturen
<b>6a</b>	1	1	cr 178 (N 134) is
<b>6b</b>	2	2	cr 173 (N 136) is
<b>6c</b>	3	3	cr 125 (N 111) is

Tabelle 3-1a

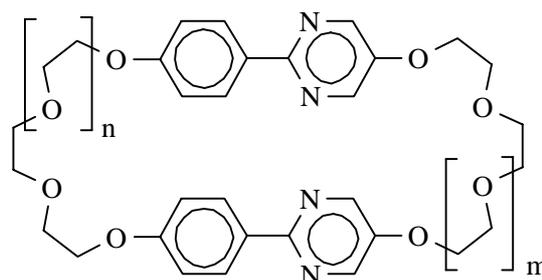
Nr.	n	m	Umwandlungstemperaturen
<b>6d</b>	1	3	cr 154 (N 123) is
<b>6b</b>	2	2	cr 173 (N 136) is
<b>6e</b>	3	1	cr 149 (N 112) is

Tabelle 3-1b

Nr.	n	m	Umwandlungstemperaturen
<b>6f</b>	1	2	cr 184 (N 139) is
<b>6g</b>	2	1	cr 164 (N 126) is
<b>6d</b>	1	3	cr 154 (N 123) is
<b>6e</b>	3	1	cr 149 (N 112) is

Tabelle 3-1c

Tabellen 3-1 Umwandlungstemperaturen (°C) der 2-Phenylpyrimidinderivate (2)PPEOm(2)PPEOn

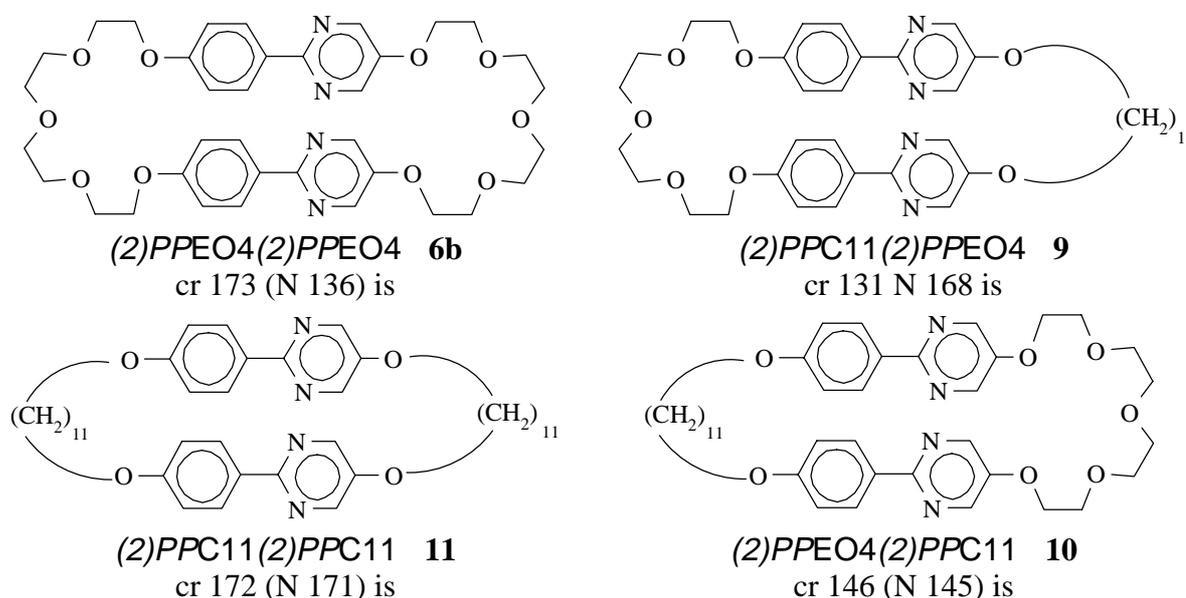


Es zeigt sich, daß die Phasenumwandlungstemperaturen mit steigender Kettenlänge der Polyetherkette stark abnehmen, wobei der Einfluß auf die Stabilität der kristallinen Phase stärker hervortritt, als der auf die der Mesophasen. Beim Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen mit unterschiedlicher Länge der Polyetherbrücken, aber jeweils gleicher Anzahl an Oxyethyleneinheiten in den beiden Polyetherketten, (Tabelle 3-1a) besitzt die Verbindung **6b** mit Tetraethylenglykolbrücken die höchste Stabilität der nematischen Phase. Eine Verlängerung der Ethylenglykolbrücken um jeweils eine Oxyethyleneinheit bewirkt eine Destabilisierung der Mesophase. Eine Verkürzung der Ethylenglykolbrücken führt ebenfalls zu einer, jedoch sehr minimalen, Verringerung der Mesophasenstabilität.

Bei Cyclophanen mit einer gleichen Gesamtanzahl der verbrückenden Oligooxyethyleneinheiten, aber unterschiedlicher Verteilung auf die beiden Polyetherketten (Tabelle 3-1b), besitzt die Verbindung **6b** mit jeweils gleicher Kettenlänge an beiden Seiten höhere Phasenumwandlungstemperaturen, als die Verbindungen (**6d**, **6e**) mit unterschiedlicher Anzahl an Oligooxyethyleneinheiten in den beiden verbrückenden Ketten. Bemerkenswert

scheint die unterschiedliche Stabilität der nematischen Phasen bei den konstitutionsisomeren Verbindungen, die sich in der Länge der Polyetherkette zwischen den Phenylringen (bei gleicher Gesamtzahl der Oligoethylenglykoleinheiten im Molekül) unterscheiden (Tabelle 3-1c). Hier besitzen die Cyclophane mit einer kürzeren Brücke zwischen den Phenylringen eine geringfügig höhere Mesophasenstabilität, als die Verbindungen mit einer kürzeren Polyetherbrücke zwischen den Pyrimidinringen.

Einen größeren Einfluß auf die Mesophasenstabilität besitzt jedoch die chemische Struktur der verknüpfenden Ketten. Der Austausch der Polyetherkette zwischen den Pyrimidinringen durch eine Alkylkette (Polymethylenkette) (Abbildung 3-18) bewirkt eine Mesophasenstabilisierung um 32 Kelvin (vgl. Verbindungen **6b** und **9**). Durch diese Desymmetrierung sinkt gleichzeitig der Schmelzpunkt, so daß die nematische Phase von *(2)PPC11(2)PPEO4* (**9**) enantiotrop auftritt.



**Abbildung 3-18 Phasenumwandlungstemperaturen von Cyclophanen mit unterschiedlicher chemischer Struktur bei gleicher Kettenlänge der verbrückenden Ketten**

Ein Austausch der Oligooxyethylenkette zwischen den Phenylringen hingegen bewirkt eine geringe Stabilisierung der kristallinen Phase, bei einer minimalen Mesophasenstabilisierung (vgl. Verbindungen **6b** und **10**). Der Austausch beider Polyetherbrücken durch Kohlenwasserbrücken führt zu einem Cyclophan **11** mit der höchsten Stabilität der nematischen Phase. Es zeigt sich, daß die chemische Natur der Verbrückung zwischen den heterocyclischen Ringen einen besonders starken Einfluß auf die Mesophasenstabilität der nematischen Phase besitzt. So bewirkt der Einbau einer Polyetherkette zwischen den heteroaromatischen Ringen eine geringere Stabilität der nematischen Phase im Vergleich zu den Verbindungen mit einer Oligomethylenbrücke. Ein Austausch der Polyetherbrücke zwischen den Phenylringen ist demgegenüber nur von minimaler Bedeutung für die Höhe des Klärpunktes der gebildeten nematischen Phasen. Ob für dieses Phänomen veränderte Dipol/Dipolwechselwirkungen,

Separationseffekte, verschiedene bevorzugte Konformationen oder andere Ursachen verantwortlich sind, ist bisher nicht geklärt.

Auch in der Reihe der 5-Phenylpyrimidinderivate ist eine Erhöhung der Mesophasenstabilität beim Austausch einer Polyetherkette durch eine Kohlenwasserstoffkette zu beobachten (Abbildung 3-19).

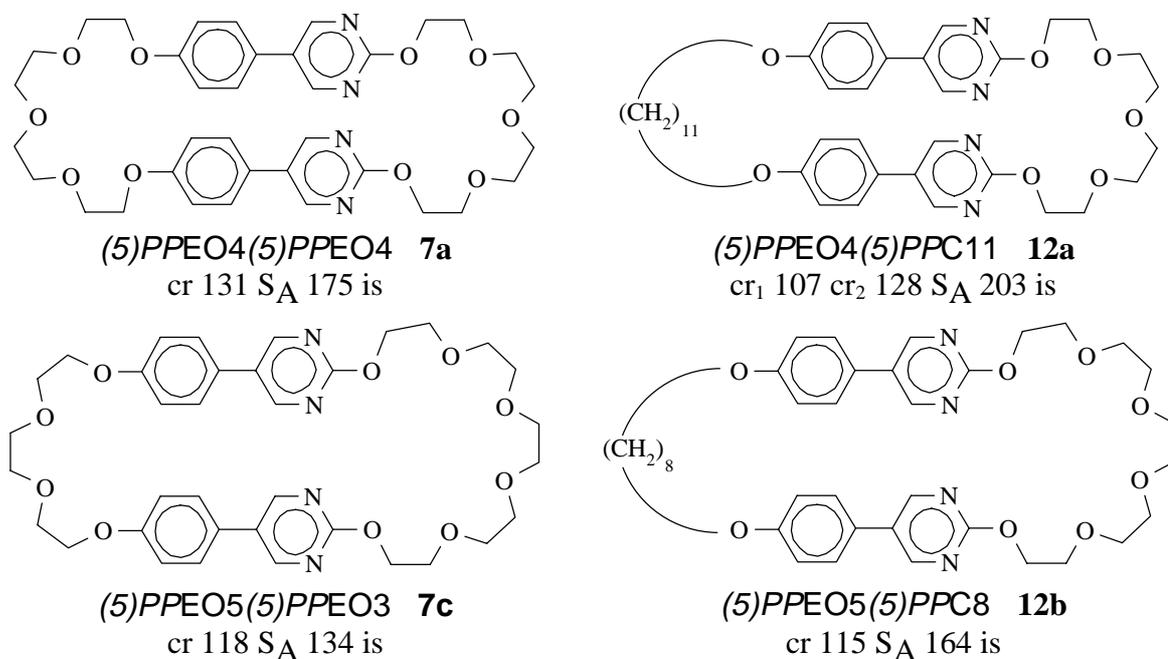


Abbildung 3-19 Phasenumwandlungstemperaturen verschiedener 5-Phenylpyrimidinderivate

Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von dem der Biphenylophane [26]. Während bei diesen Verbindungen der Phasenübergang S<sub>A</sub>-is, bei schrittweisem Austausch der Polyetherbrücken gegen aliphatische Brücken, nahezu unverändert bleibt, unterscheiden sich die Strukturen der gebildeten Phasen. So bilden Biphenylophane mit zwei Polyetherketten unterhalb der S<sub>A</sub>-Phase eine S<sub>E</sub>-Phase aus, während solche mit einer Polyetherkette und einer Polymethylenkette unterhalb der S<sub>A</sub>-Phase vorwiegend hochgeordnete getiltete Mesophasen aufweisen [26].

Bei den cyclischen Phenylpyrimidinderivaten bleibt der Phasentyp bei dem Austausch der Polyetherketten durch Polymethylenketten unverändert.

### 3.2.3.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von (*ap*)-(5)PPEO4(5)PPEO4

Vom Cyclophan (*ap*)-(5)PPEO4(5)PPEO4 konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden, welche im Arbeitskreis Prof. MERZWEILER von Herrn Dr. WAGNER am Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg untersucht wurden.

Man findet in der Kristallstruktur eine parallele und gestaffelte Anordnung der in sich verdrillten aromatischen Ringsysteme, ähnlich der des Biphenylophans **III** [26], das weitestgehend der Anordnung konventioneller  $\pi$ -Stapelsysteme entspricht [46].

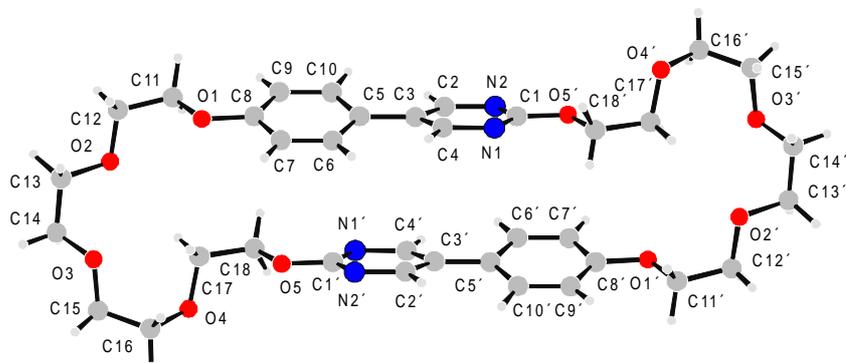


Abbildung 3-20 Kristallstruktur von *(ap)*-(5)PPEO4(5)PPEO4

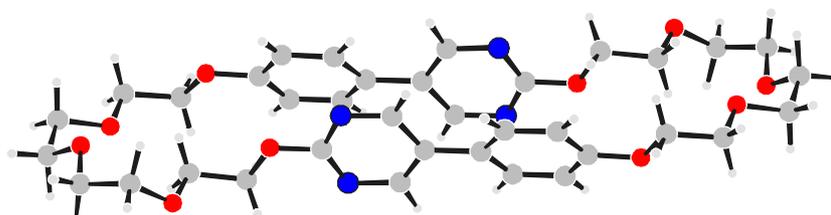


Abbildung 3-21 Kristallstruktur von *(ap)*-(5)PPEO4(5)PPEO4

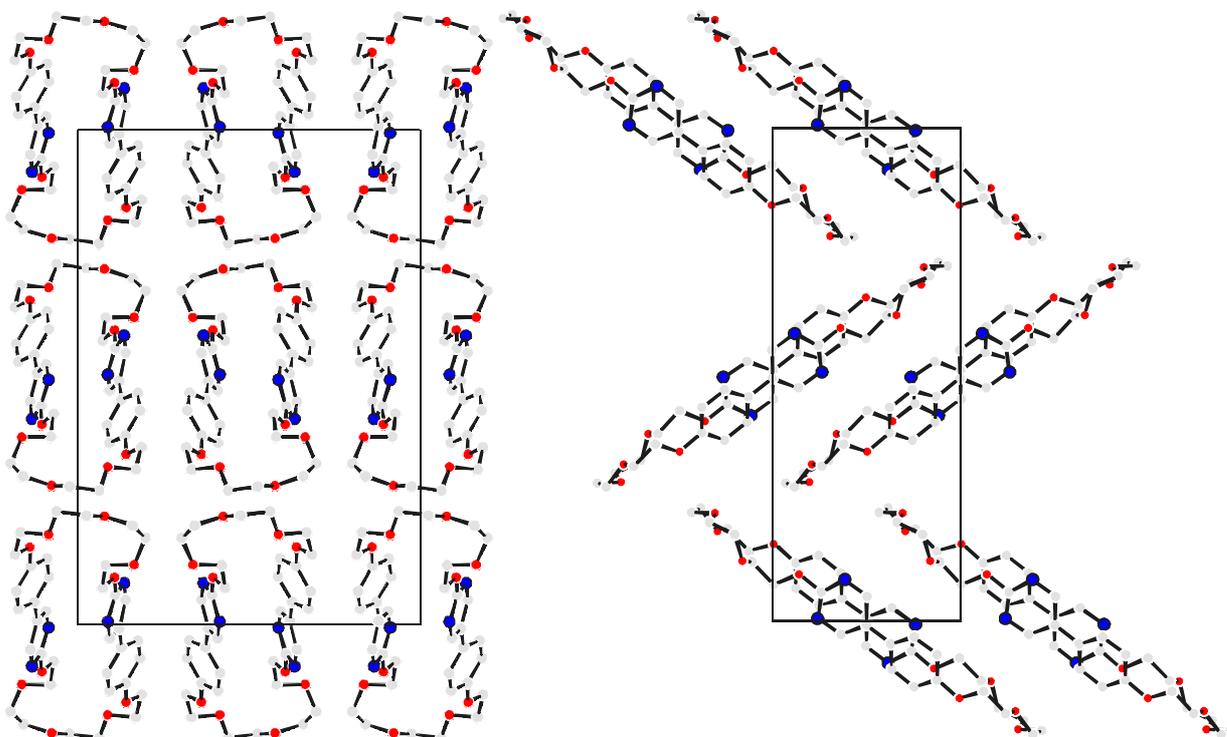


Abbildung 3-22 Zweidimensionale Darstellung der Anordnung der Cyclophane in der Elementarzelle

Von den konstitutionsisomeren cyclischen Pyrimidinderivaten **7a** und **6b** konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

## 4 Cyclophane mit verschiedenen starren Strukturelementen

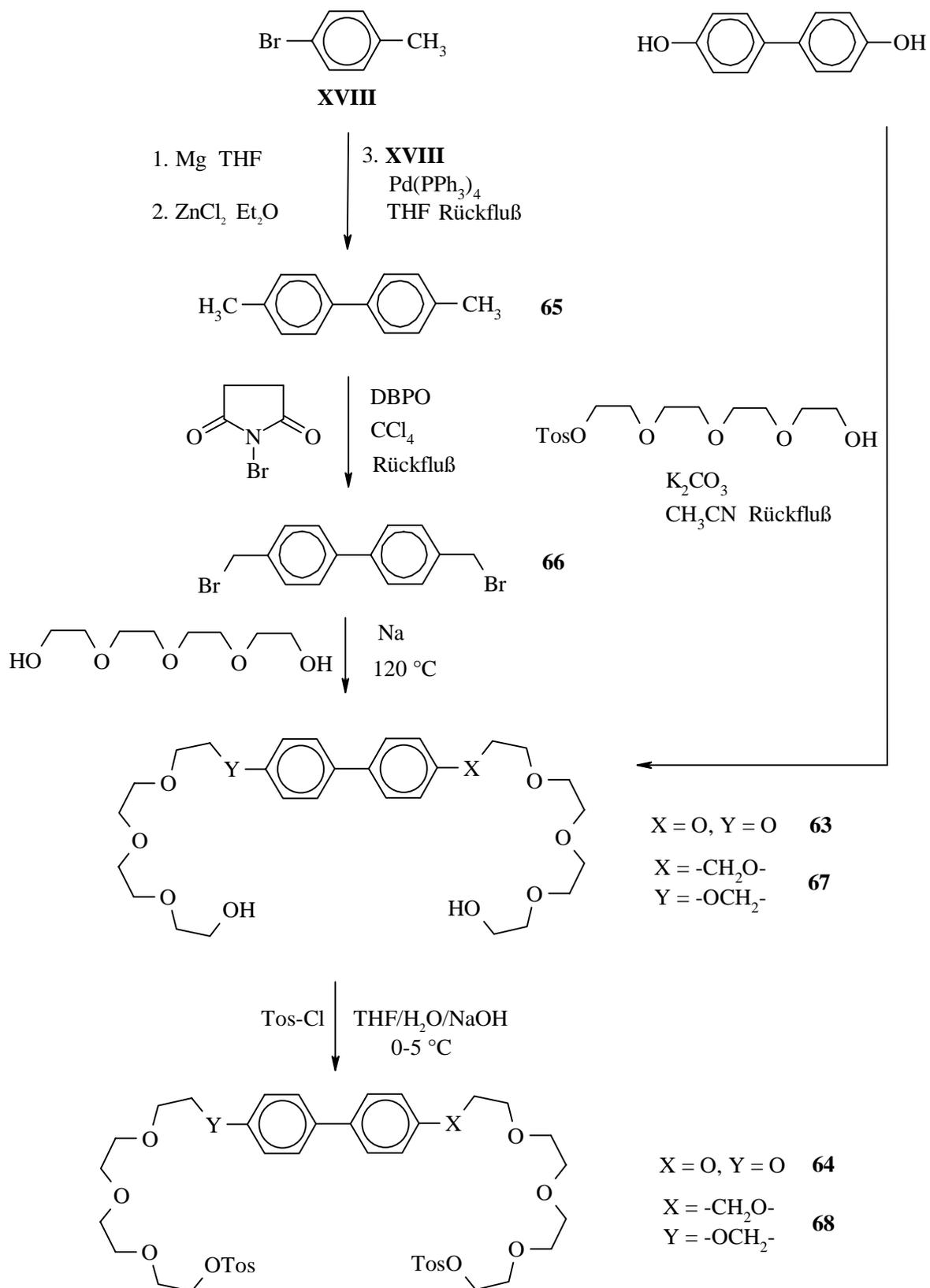
### 4.1 Kombination von zwei verschiedenen calamitischen mesogenen Strukturelementen

In Cyclophanen ist eine definierte Verknüpfung unterschiedlicher starrer Strukturelemente in einem Molekül realisierbar. Zum einem sollten zwei verschiedene calamitische mesogene Struktureinheiten und zum anderen ein calamitischer *rigid core* mit einem anderen Strukturelementen verknüpft werden, das andere Funktionen übernehmen kann (EDA-Wechselwirkung, Komplexbildung). Neben cyclischen Dimesogenen sollte es somit möglich sein, funktionale flüssigkristalline Cyclophane zu erhalten.

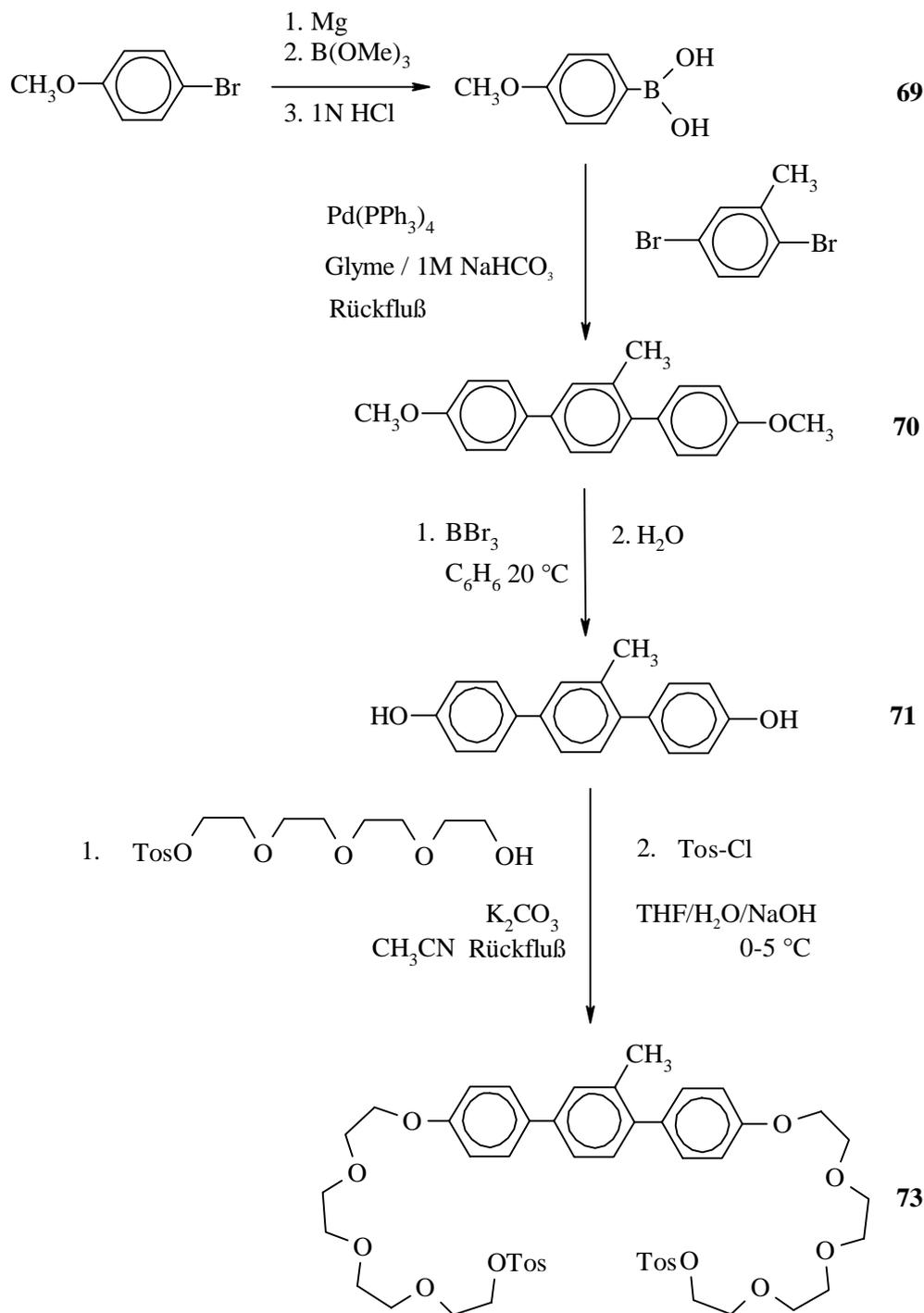
#### 4.1.1 Synthese der Cyclophane

Als geeigneter Syntheseweg zum Aufbau der cyclischen Dimesogene erschien der in Schema 2-1 auf Seite 5 dargestellte Schlüsselschritt der Cyclisierung, die Umsetzung eines zweiwertigen promesogenen Phenols mit einem Bistosylat, das ein anderes starres Strukturelement enthält. Die Synthese der Bistosylate, welche Biphenyl- (Schema 4-1) und p-Terphenyleinheiten enthalten, sind in den folgenden Schemata dargestellt.

Die Synthese der Biphenylderivate erfolgte im Fall des 4,4'-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl **64** durch die Umsetzung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl mit Tetraethylglykolmonotosylat und anschließender Tosylierung [44] des isolierten Diols. Für das andere Biphenylderivat **68**, welches zwei Methylgruppen am *rigid core* besitzt, wurde zuerst das aromatische System durch eine Palladiumkatalysierte-Kreuzkupplungsreaktion aufgebaut (Schema 4-1). Die Umsetzung einer, *in situ* aus 4-Methylphenylmagnesiumbromid hergestellten Zinkorganischenverbindung mit 4-Bromtoluol führt in guten Ausbeuten zu 4,4'-Dimethylbiphenyl [71]. Diese Verbindung kann mit NBS bromiert [72], und das entstehende 1,4-Bis-(brommethyl)benzol mit dem Mononatriumsalz des Tetraethylglykols zum Diol **67** umgesetzt werden. Die anschließende Tosylierung [44] lieferte 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]biphenyl **68** [73] in befriedigenden Ausbeuten. In Schema 4-2 ist die Synthese eines p-Terphenylderivates beschrieben. Ausgehend von 4-Methoxyphenylboronsäure [74] gelangt man in einer SUZUKI-Reaktion [42] mit 2,5-Dibromtoluol zu 4,4''-Dimethoxy-2'-methyl-p-terphenyl. Die Abspaltung der Methylschutzgruppen erfolgte mit BBr<sub>3</sub> in wasserfreiem Benzol in hohen Ausbeuten. Die anschließende Umsetzung mit Tetraethylglykolmonotosylat und Tosylierung [44] des isolierten Diols führt zum gewünschten Bistosylat.



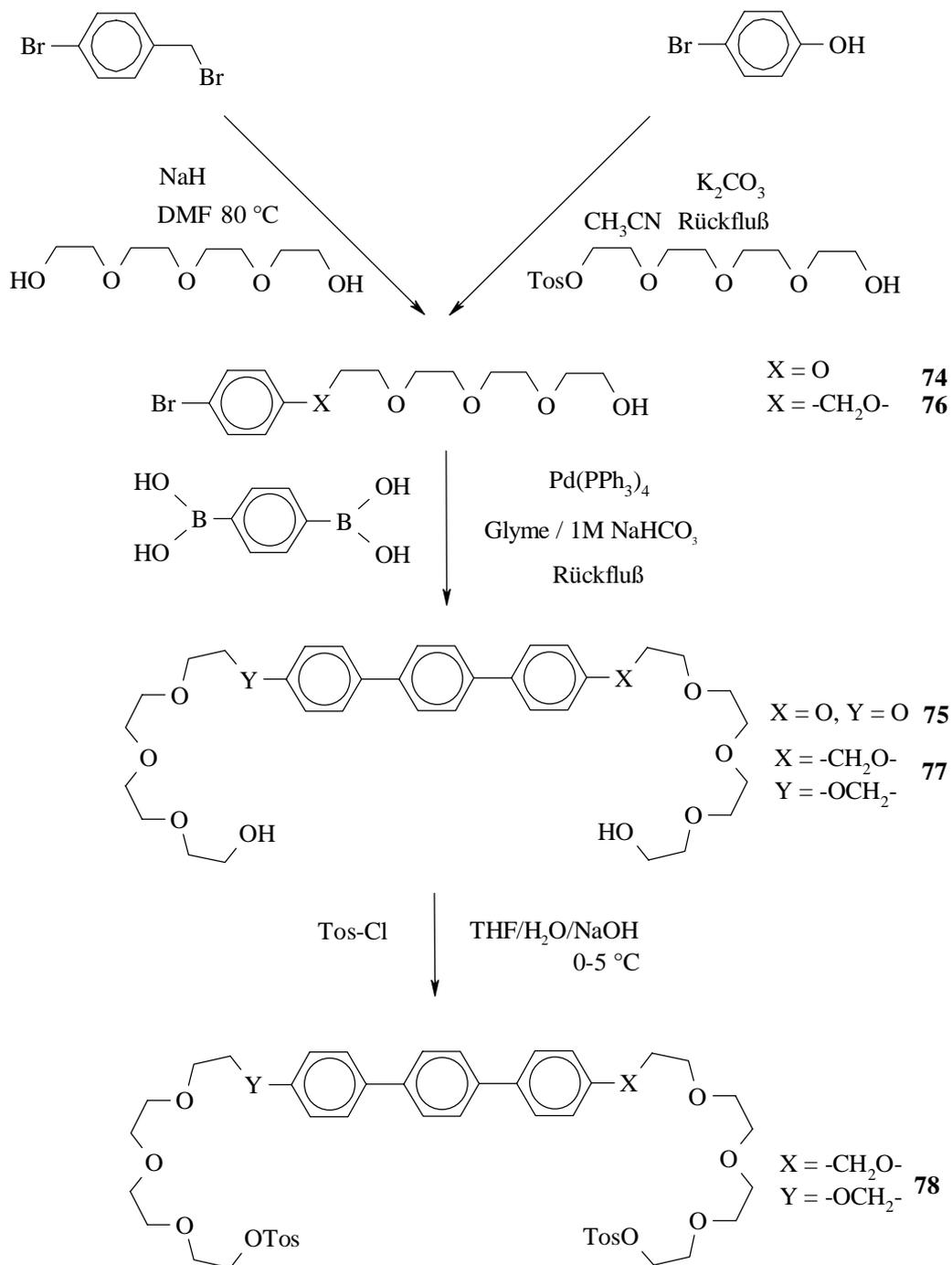
**Schema 4-1** Synthese von 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]biphenyl und 4,4'-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl



**Schema 4-2** Synthese von 4,4''-Bis(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)-2'-methyl-p-terphenyl

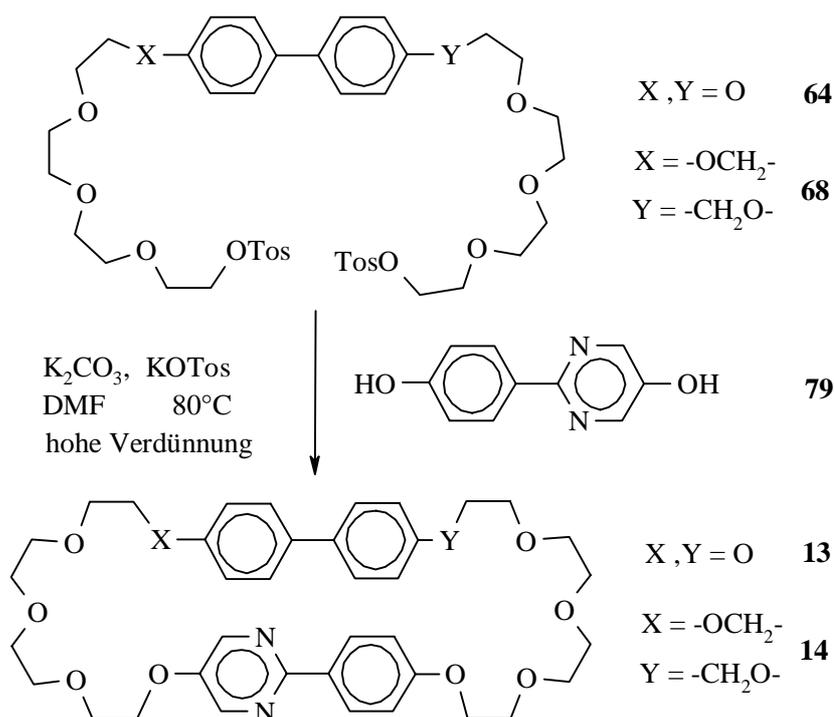
Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der lateral unsubstituierten p-Terphenylderivate mußte für die nachfolgend beschriebenen p-Terphenylderivate ein anderer Syntheseweg besprochen werden.

Diese p-Terphenylderivate wurden durch eine SUZUKI-Reaktion [42] der entsprechend substituierten Brombenzole mit 1,4-Phenyldiboronsäure erhalten (Schema 4-3). Das nach der Kreuzkupplungsreaktion erhaltene Diol **77** wurde mit Toluol-p-sulfonylchlorid zu dem entsprechenden Bistosylat **78** umgesetzt [44].



**Schema 4-3** Synthese von 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]-p-terphenyl und 4,4'-Bis[12-(hydroxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-p-terphenyl

Die so erhaltenen Bistosylate wurden, wie in Schema 4-4 für Verbindungen **13** und **14** beschrieben, mit verschiedenen zweiwertigen Phenolen unter hoher Verdünnung in DMF mit Kaliumcarbonat als Base und Kaliumtosylat als Templat zu den entsprechenden Cyclophanen umgesetzt.



**Schema 4-4** Synthese der gemischten Cyclophane **13** und **14**

#### 4.1.2 Flüssigkristalline Eigenschaften der cyclischen Dimesogene

Die Phasenumwandlungstemperaturen einiger Cyclophane mit zwei calamitischen mesogenen Struktureinheiten sind in den folgenden Abbildungen zusammengefaßt.

Deutlich erkennbar ist die zu erwartende Erhöhung der Mesophasenstabilität durch Verlängerung eines der *rigid cores*. Ausgehend von den Biphenylophanen **III** [26] und **1b** (Seite 9) gelangt man durch den Einbau eines weiteren aromatischen Ringes zu einem Cyclophan **15** mit höheren Phasenumwandlungstemperaturen der Mesophasen. Beim Abkühlen aus der S<sub>A</sub>-Phase ist bei 214 °C die Ausbildung einer Schlierentextur, typisch für eine S<sub>C</sub>-Phase, zu beobachten. Es wird eine weniger geordnete getiltete Phase begünstigt. Die S<sub>E</sub>-Phase ist nicht mehr beobachtbar. Eine Verknüpfung der Biphenyleinheiten mit dem 2'-methylsubstituierten Terphenylsystem führt zu nematischen Cyclophanen, ohne weitere Mesophasen mit Schichtstruktur. Verbindung **18** (zwei unterschiedlich substituierte p-Terphenylsysteme im Cyclophan) bildet unterhalb der nematischen Phase eine breite S<sub>A</sub>-Phase aus.

Die 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolderivate (**19-21**) bilden nematische und smektisch C-Phasen aus. Die Stabilität der Mesophasen hängt auch hier stark von beiden starren Struktureinheiten ab. So besitzt das Cyclophan mit dem flexiblen α,α'-Bitolylsystem **19** die niedrigsten Phasenumwandlungstemperaturen.

Die Kombination von unterschiedlichen starren Struktureinheiten in Cyclophanen führt somit zu Verbindungen, die zum Teil sehr hohe Klärpunkte, bei vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkten und damit breiten Mesophasenbereichen, besitzen. Der ausgebildete Phasentyp wird dabei von beiden mesogenen Einheiten bestimmt.

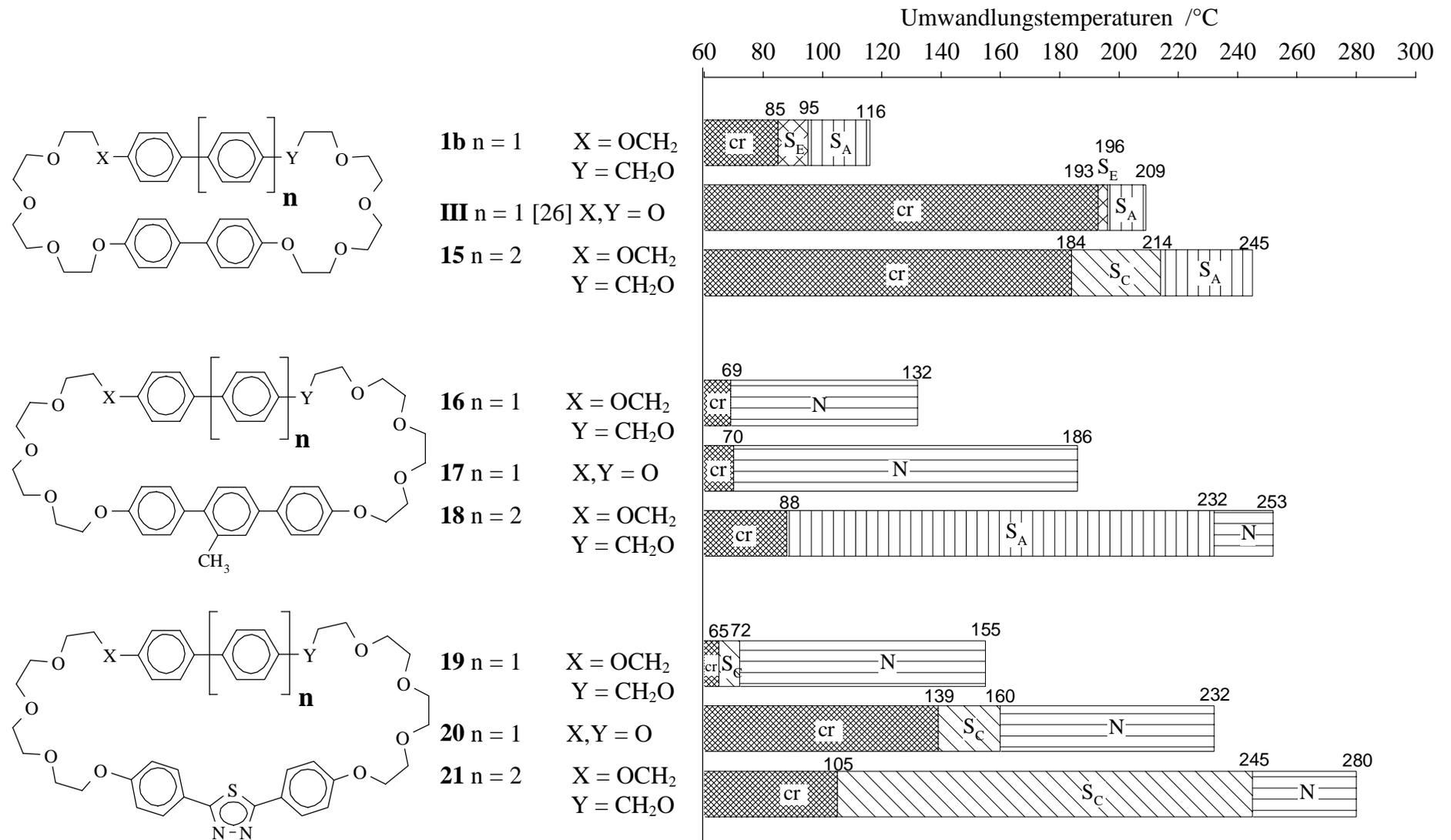


Abbildung 4-1 Phasenumwandlungstemperaturen der Cyclophane mit unterschiedlichen calamitischen mesogenen Einheiten

Dies zeigt sich auch im Mesophasenverhalten von *DPTO4MeTPEO4*. Die Verbindung bildet ausschließlich eine nematische Phase.

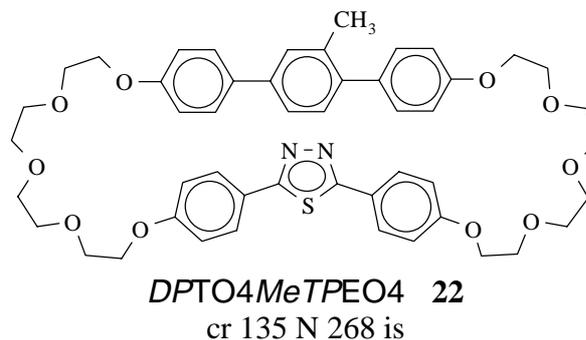
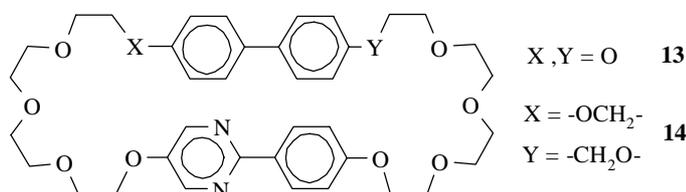


Abbildung 4-2 Phasenumwandlungstemperaturen von *DPTO4MeTPEO4*

In Abbildung 4-3 sind die Phasenumwandlungstemperaturen von zwei Cyclophanen, die neben dem 4,4'-Biphenylsystem eine 2-Phenylpyrimidineinheit enthalten, dargestellt. Die Verbindung **13** bildet eine monotrope nematische Phase aus. Der Klärpunkt ist zwar gegenüber dem vergleichbaren Cyclophan, das ausschließlich 2-Phenylpyrimidineinheiten enthält (Tabelle 3-1a auf Seite 30), geringfügig erhöht, liegt aber deutlich unter dem des Biphenylophan **III** (cr 193 S<sub>E</sub> 196 S<sub>A</sub> 209 is [26]) (Abbildung 3-1 auf Seite 10) mit gleicher Anzahl an Oxyethylen-einheiten.

Der Einbau zweier Methylengruppen zwischen Polyetherbrücke und *rigid core* führt hier jedoch zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften (Verb. **14**).



Nr.	X	Y	Phasenumwandlungstemperaturen /°C
<b>13</b>	O	O	cr 172 (N 142) is
<b>14</b>	-OCH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> O-	Fp.: 87 °C

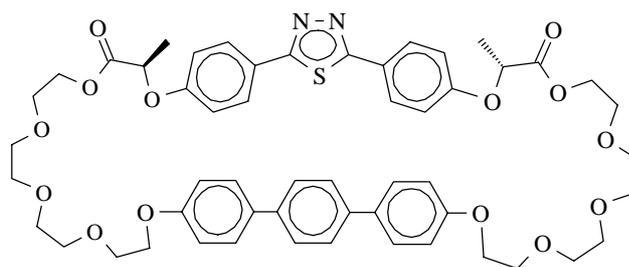
Abbildung 4-3 Phasenumwandlungstemperaturen der Cyclophane **13** und **14**

Alkyl- oder alkoxy-substituierte 2-Phenylpyrimidinderivate sind durch Orthopalladierung in dinucleare Palladium-(II)-Komplexe überführbar [75,76]. Da die oben beschriebenen Cyclophane diese Struktureinheiten besitzen, sollte es möglich sein, ausgehend von ihnen neuartige Metallomesogene zu synthetisieren. Sie können somit als funktionale Cyclophane aufgefaßt werden.

Die Synthese und Eigenschaften der Palladium-Komplexe sind in Abschnitt 4.2 auf Seite 42 beschrieben.

Ein optisch aktives Cyclophan, das zwei verschiedene starre Strukturelemente besitzt, ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

*DPTMEO4TPEO4M* wurde durch YAMAGUCHI-Lactonisierung [40] aus (*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(hydroxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **49** und 4,4''-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-*p*-terphenyl (Verbindung **75** in Schema 4-3 auf Seite 37) mit DMAP, wie in Unterabschnitt 3.2.1.3 auf Seite 17 beschrieben, synthetisiert.



*DPTMEO4TPEO4M* **23**

cr 125 S<sub>C</sub>\* 157 Ch 191 BP192 is

Abbildung 4-4 Phasenumwandlungstemperaturen des Cyclophans *DPTMEO4TPEO4M*

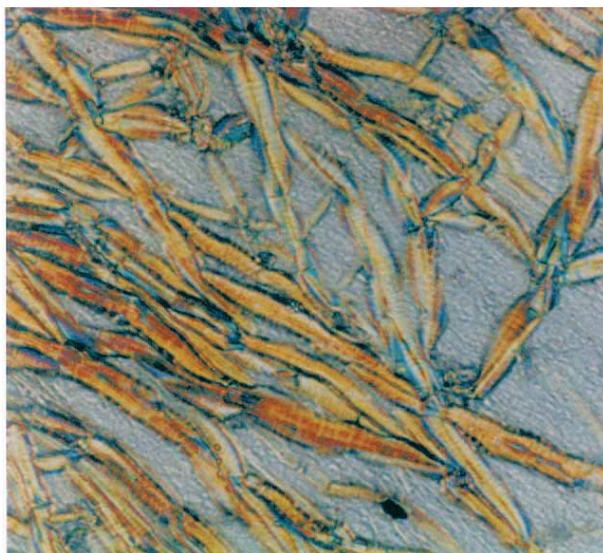


Abbildung 4-5 Textur von *DPTMEO4TPEO4M* bei der Phasenumwandlung Ch-S<sub>C</sub> bei 157 °C (gekreuzte Polarisatoren)



Abbildung 4-6 Textur der flüssigkristallinen Phase von *DPTMEO4TPEO4M* bei 150 °C (gekreuzte Polarisatoren)

Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze ist zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 192 °C eine *blue phase*, die sich beim weiteren Abkühlen in eine cholesterinische Phase umwandelt, zu beobachten. Bei 157 °C ist die Ausbildung einer *worm like texture* (Abbildung 4-5) zu beobachten, welche typisch für smektisch C-Phasen<sup>12</sup> chiraler Verbindungen ist (Abbildung 4-6).

<sup>12</sup> Siehe Fußnote 8 auf Seite 20.

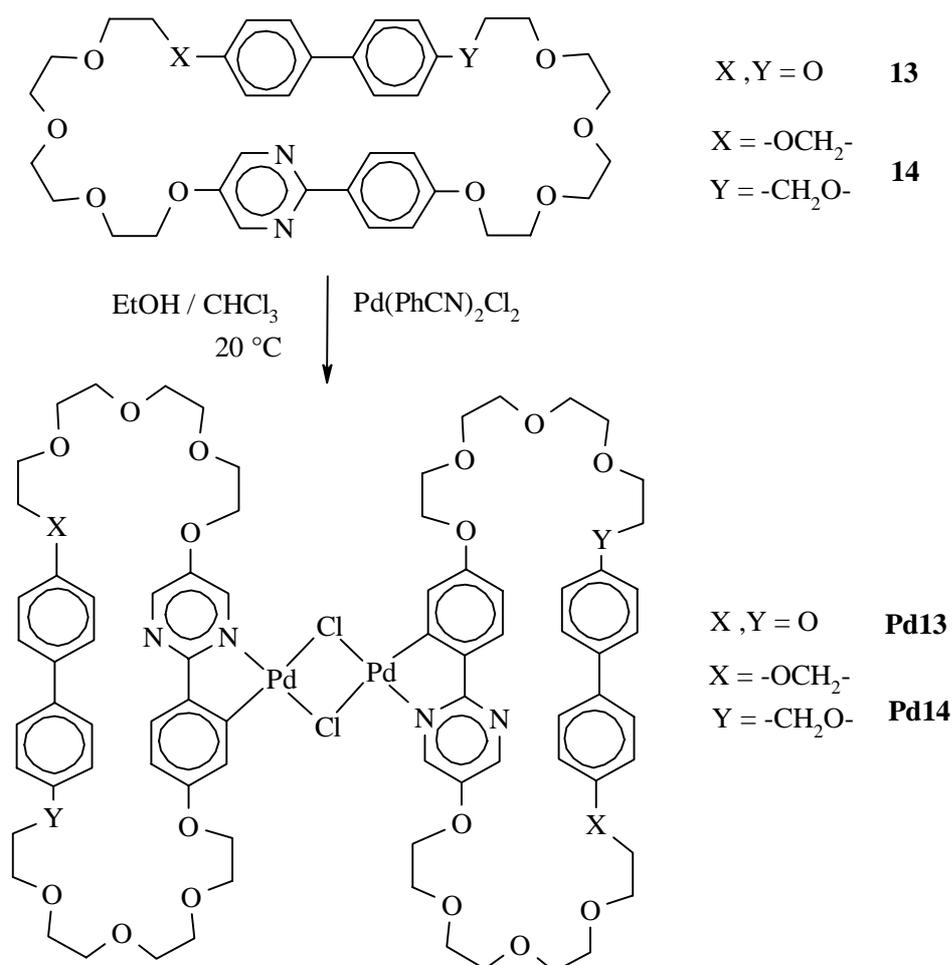
## 4.2 Palladium-Komplexe

Metallomesogene, Übergangsmetallkomplexe und metallorganische Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften sind in den letzten Jahren intensiv erforscht worden. So ermöglicht die Komplexbildung von organischen Liganden vorwiegend an Übergangsmetalle, die Synthese von Verbindungen mit ungewöhnlichen Geometrien und interessanten mesomorphen, elektrooptischen und magnetischen Eigenschaften [77].

2-Phenylpyrimidinderivate sind durch Orthopalladierung in dinucleare Palladium-(II)-Komplexe überführbar, die flüssigkristalline Eigenschaften besitzen können [75,76].

Während die Umsetzung des Cyclophans **6b** (Abbildung 3-16 auf Seite 29), das zwei 2-Phenylpyrimidineinheiten enthält, zu nicht näher charakterisierbaren Verbindungsgemischen führt, sollten die Cyclophane **13** und **14** (Schema 4-4 Seite 38) in der Lage sein, einheitliche Palladium-(II)-Komplexe zu bilden.

Die Synthese der Metallkomplexe erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Methoden [78] (Schema 4-5).



Schema 4-5 Synthese der Metallomesogene Pd13 und Pd14

Die Cyclophane werden in einer Mischung aus Chloroform und Ethanol bei Raumtemperatur mit  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  gerührt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten gelben Verbindungen zeigen eine Aufspaltung der Signale, die für einen Angriff des Palladiums an ein Stickstoffatom und C-2' des Phenylpyrimidins sprechen. In den negativen Elektrospraymassenspektren sind verschiedene Peaks mit einem typischen Isotopenmuster für Palladium zu finden, welche der Masse von  $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2\text{L}_2+\text{Cl}]^-$  entsprechen<sup>13</sup>. ESI-MS<sup>n</sup> Untersuchungen (positive Ionisation) zeigten eine sukzessive Abspaltung der Chloratome  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $[\text{Pd}_2\text{ClL}_2+\text{H}]^+$ , deren Ionisation zu dem Fragment  $[\text{PdL}+\text{H}]^+$  führt. Diese Ergebnisse und die Strukturen vergleichbarer Verbindungen [75] sprechen dafür, daß in den synthetisierten Metallkomplexen zwei Palladiumatome über Chlorbrücken angeordnet sind (Verbindung **Pd13** in Schema 4-5). Die Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Verbindung	X	Y	cr		$S_A$	N	is	
<b>13</b>	O	O	•	172	-	-	(• 142)	•
<b>Pd13</b>	O	O	•	168	•	208	• 226 (Zers.)	•
<b>14</b>	-OCH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> O-	•	87	-	-	-	•
<b>Pd14</b>	-OCH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> O-	•	118	-	-	(• 91)	•

Tabelle 4-2 Phasenumwandlungstemperaturen der freien Liganden und ihrer Pd-Komplexe

Komplex **Pd13** zeigt eine enantiotrope nematische Phase, die durch eine typische Schlieren- und marmorierte Textur, beobachtbar zwischen gekreuzten Polarisatoren, charakterisiert ist. Der Klärpunkt der nematischen Phase ist im Vergleich zu dem entsprechenden Cyclophan **13** stark erhöht. Beim Abkühlen aus der nematischen Phase ist bei 208 °C eine Phasenumwandlung zu beobachten, welche durch das Auftreten einer Fächertextur gekennzeichnet ist. Diese kann leicht homöotrop orientiert werden, was eindeutig für das Vorhandensein einer smektischen A-Phase spricht. Das Metallomesogen **Pd14**, synthetisiert aus dem nicht kristallinflüssigen Cyclophan **14**, zeigt ausschließlich eine monotrope nematische Phase mit einem Klärpunkt von 91 °C.

Die höheren Phasenumwandlungstemperaturen der Komplexe im Vergleich zu den freien Liganden, das Auftreten einer  $S_A$ -Phase in der Phasensequenz von **Pd13** und die Induktion der nematischen Phase bei Verbindung **Pd14** deuten auf eine Mesophasenstabilisierung, durch die Bildung der durch die  $\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}$ -Brücke hervorgerufene Verknüpfung der Makrocyclen, hin. Der Betrag der Erhöhung der Phasenumwandlungstemperaturen entspricht der von

<sup>13</sup> L  $\hat{=}$  komplexierte Form der Verbindung **13** bzw. **14**.

bekannten orthopalladierten 2-Phenylpyrimidinen [75] und sollte in der besseren intermolekularen Wechselwirkung des Pd( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pd-Kernes und in der Erhöhung der Rigidität zu suchen sein.

Die scheibenförmige Gestalt der zentralen Region der Palladium-Komplexe wirft die Frage auf, welche Struktur die nematischen Phasen besitzen. Sie könnten die Struktur einer biaxial nematischen (N<sub>b</sub>) [33,79], discotisch nematischen (N<sub>D</sub>) oder columnar nematischen Phase (N<sub>col</sub>) besitzen. Mischungsuntersuchungen der Metallomesogene mit bekannten calamitischen Flüssigkristallen<sup>14</sup> zeigten jedoch eine vollständige Mischbarkeit der nematischen Phasen. Dieses Ergebnis und das Auftreten einer smektischen Schichtstruktur in der Phasensequenz von **Pd13** sind Hinweise auf die calamitische Struktur der nematischen Phase. Sowohl  $\pi$  als auch  $\pi/2$  Disklinationen in der Schlierentextur der Phase können beobachtet werden, so daß bisher noch kein Hinweis auf einen möglichen biaxialen Charakter der nematischen Phasen vorliegt [79].

---

<sup>14</sup> Die nematischen Phasen von 2,5-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **VIII** [98] und 3,6-Bis(Butyloxyphenyl)-1,2,4-triazin **XIII** [103] zeigten eine vollständige Mischbarkeit mit der nematischen Phase von **Pd13**.

### 4.3 Cyclophane bestehend aus einem mesogenen und einem nichtmesogenen Strukturelement

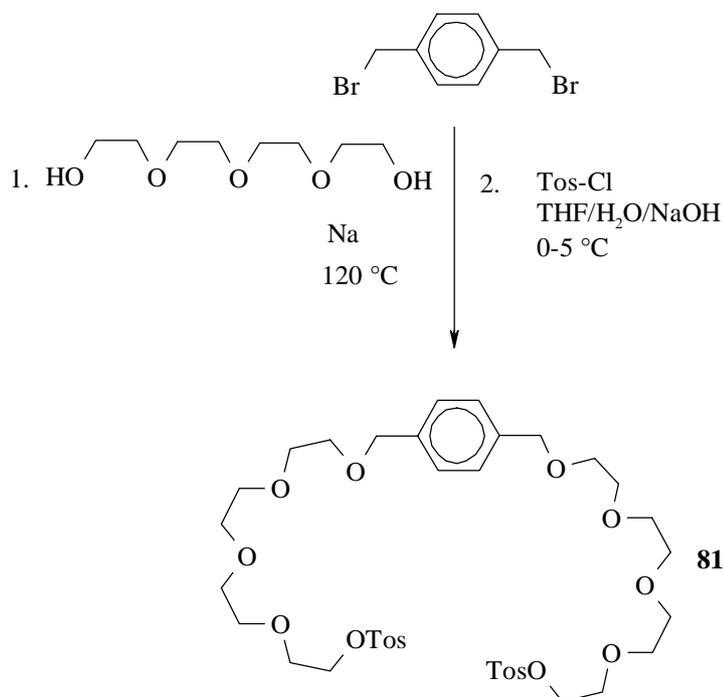
#### 4.3.1 Synthese der Verbindungen

Die durch die Makrocyclisierung hervorgerufene Mesophasenstabilisierung sollte es ermöglichen, Moleküle zu synthetisieren, die formanisotrope Strukturelemente und andere nichtmesogene Strukturelemente enthalten, wobei die mesogene Einheit die flüssigkristallinen Eigenschaften induziert und die nichtmesogenen Strukturelemente bestimmte Funktionen übernehmen können. Damit wäre es möglich flüssigkristalline Systeme mit bestimmten Eigenschaften (EDA-Wechselwirkung, Komplexierung, glasartiges Erstarren, usw.) gezielt aufzubauen. Erste Arbeiten dazu werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Als mesogene Einheiten sollten dazu das 2,5-Bis(4-subst.-phenyl)-1,3,4-thiadiazol und das 2'-Methyl-4,4'-bis(subst.)-p-terphenyl dienen. Als nichtmesogene Elemente wurden  $\alpha,\alpha'$ -p-Xylol, verschieden substituierte Naphthalineinheiten und das 1,6-disubstituierte Hexa-2,4-diin verwendet.

##### 4.3.1.1 Xylyl-derivate

Die Synthese von 1,4-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,7,11-tetraoxatridecyl]benzol, das für die Darstellung der p-Xylyl-derivate benötigt wird, ist in Schema 4-6 dargestellt.



Schema 4-6 Synthese von 1,4-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,7,11-tetraoxatridecyl]benzol

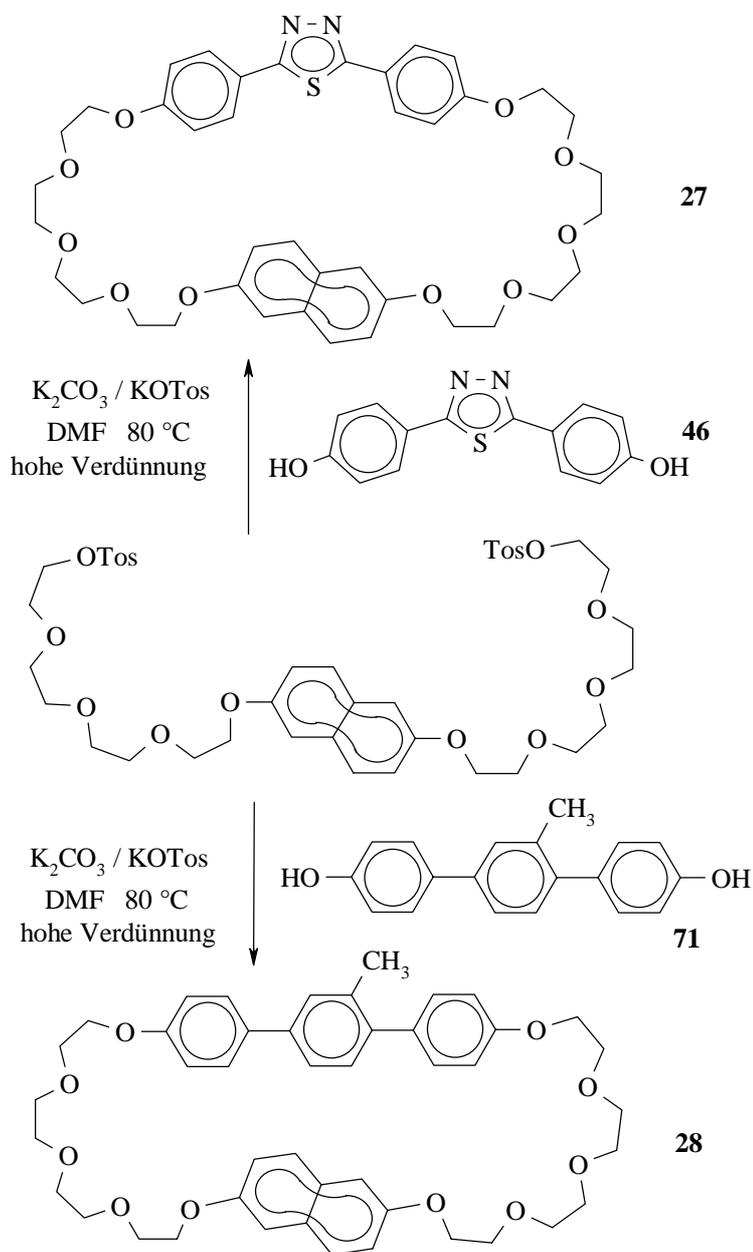
Aus dem, *in situ* aus wasserfreiem Tetraethylglykol und 0.2 Äquivalenten Natrium hergestelltem, Mononatriumsalz des Tetraethylglykols und kommerziell erhältlichem

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-p-xylol gelangt man zu 1,4-Bis(13-hydroxy-2,5,7,11-tetraoxatridecyl)benzol, das mit Toluol-p-sulfonylchlorid und wässriger Kaliumhydroxidlösung in THF tosyliert [44] werden kann. Diese Verbindung kann nach Schema 2-3 auf Seite 6 mit 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl bzw. 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol zu den entsprechenden Cyclophanen umgesetzt werden.

Die Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 4-3 auf Seite 50 zusammengefaßt.

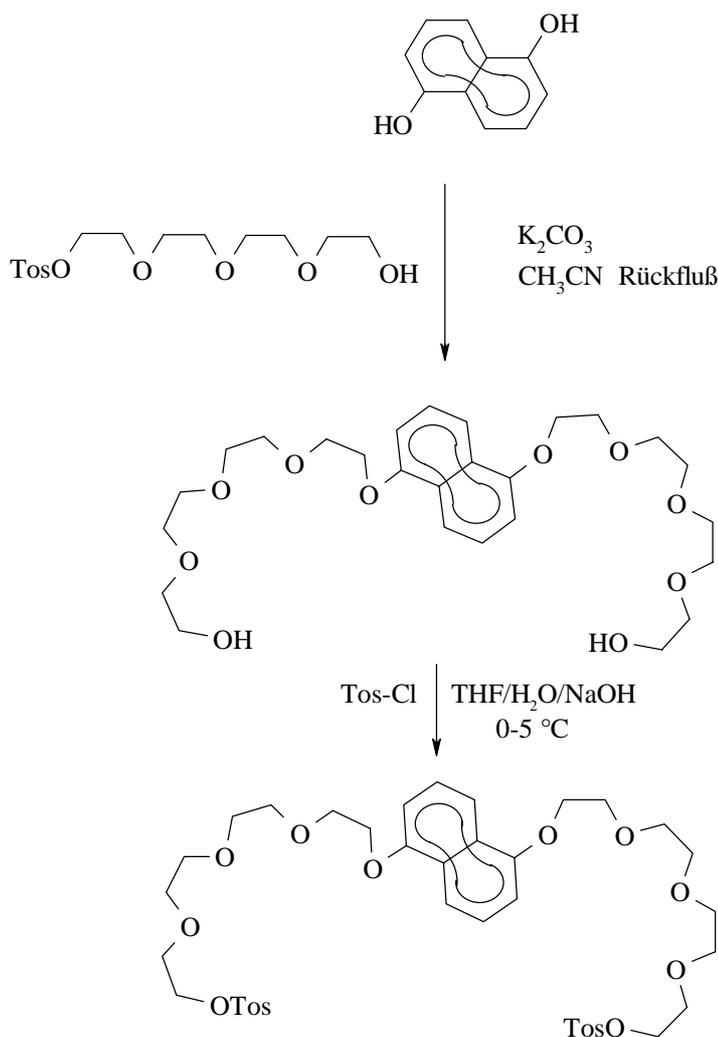
#### 4.3.1.2 Naphthalenophane

Die Synthese dieser Cyclophane ist am Beispiel der 2,6-substituierten Naphthalinderivate in Schema 4-7 dargestellt.



Schema 4-7 Synthese der 2,6-substituierten Naphthalinderivate

Während 2,6-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,3,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin [28] aus Tetraethylglykolbistosylat und 2,6-Dihydroxynaphthalin in einem Syntheseschritt erhalten werden kann, mußten für die Synthese von 1,5-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin [80], aufgrund von Schwierigkeiten beim Abtrennen<sup>15</sup> des mit großem Überschuß verwendeten Tetraethylglykolbistosylates, zwei Syntheseschritte durchgeführt werden (Schema 4-8).



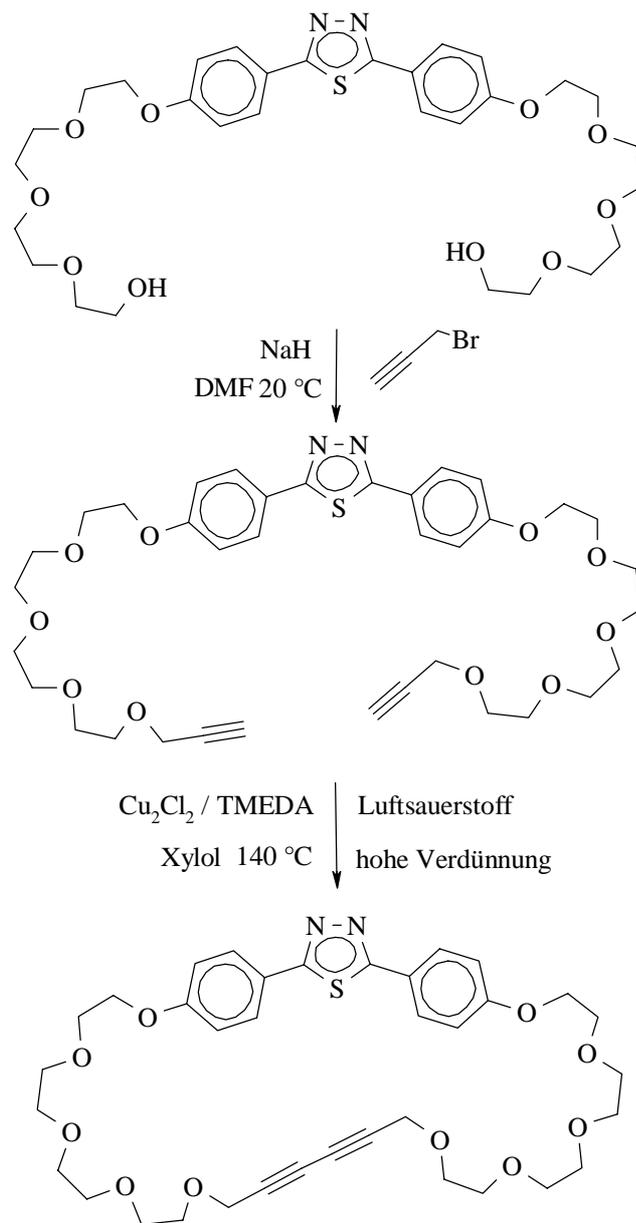
**Schema 4-8 Synthese von 1,5-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin**

Die Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 4-3 auf Seite 50 zusammengefaßt.

<sup>15</sup> Reines Produkt kann, aufgrund von nahezu gleichen  $R_F$ -Werten von den Naphthalinderivaten und Tetraethylglykolbistosylat in verschiedenen Lösungsmittelgemischen, nur durch Umkristallisieren erhalten werden. Das 1,5-Naphthalinderivat fällt jedoch als Öl an, welches erst nach langer Zeit der Lagerung bei Raumtemperatur auskristallisiert (siehe Experimenteller Teil).

## 4.3.1.3 Diacetylderivat

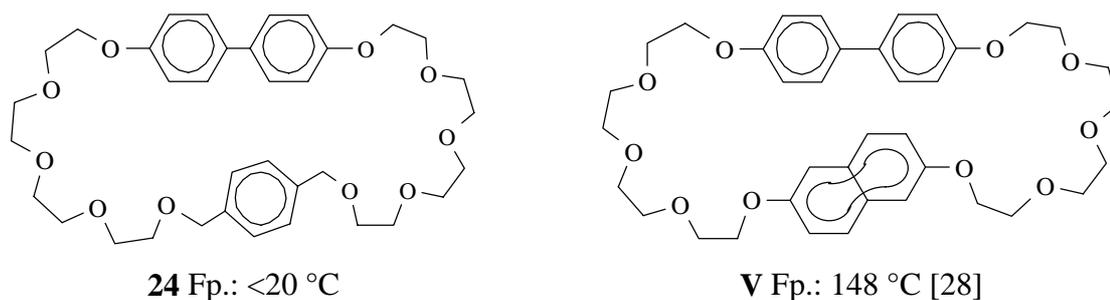
Die Synthese von *DIEO4DPTEO4* **31** erfolgte ausgehend von 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol (Schema 3-5 auf Seite 18) durch Veretherung mit Propargylbromid in wasserfreiem DMF mit NaH als Base und einer anschließenden oxidativen Cu<sup>I</sup>-katalysierten Glaserkupplung [41] in 43 % Ausbeute (Schema 4-9).

**31** *DIEO4DPTEO4*Schema 4-9 Synthese des Diacetylderivates **31**

### 4.3.2 Flüssigkristalline Eigenschaften der Cyclophane

Die Flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen sind in Abbildung 4-7 und (Tabelle 4-3) zusammengefaßt.

Die Kombination von nichtmesogenen aromatischen Einheiten ( $\alpha,\alpha'$ -Xylyl, 2,6-Naphtyl) mit dem Biphenylsystem, als mesogener Struktur, führt zu Verbindungen, die nicht in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden (Abbildung 4-7)



**Abbildung 4-7** Phasenumwandlungstemperaturen der Cyclophane IV [28] und 24

Das Naphthalinderivat **V** stellt einen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 148 °C dar [28]. Der Einbau der p-Xylylgruppe in das Cyclophan bewirkt einen drastischen Abfall der Schmelztemperatur. Beide Verbindungen sind stark unterkühlbar, ohne das eine Mesophase beobachtet werden kann.

Die Verbindungen, in denen eine nichtmesogene Einheit mit einem Dreikernsystem verknüpft ist, bilden flüssigkristalline Phasen aus. Sie weisen ausschließlich nematische Phasen<sup>16</sup> mit zum Teil sehr hohen Klärtemperaturen auf (Tabelle 4-3). Die 2,6-substituierten Naphthalinderivate sind glasartig erstarrende, nematische Flüssigkristalle. Die isomeren 1,5-substituierten Naphthalinderivate bilden ebenfalls stark unterkühlbare nematische Phasen, allerdings mit einer deutlich geringeren Klärtemperatur. Es ist jedoch kein glasartiges Erstarren der nematischen Phase zu beobachten.

Die p-Xylylderivate und das Diacetylderivat besitzen eine deutlich geringere Mesophasenstabilität der nematischen Phasen.

Es ist also möglich, in Cyclophanen nichtmesogene Einheiten mit Systemen, die mindestens drei aromatische Ringe enthalten, zu verknüpfen und somit flüssigkristalline, funktionale Cyclophane zu erhalten.

Durch Zugabe des Elektronenakzeptors 2,4,7-Trinitrofluoren (TNF) konnte in den Fällen der 2,5-Diphenylthiadiazolderivate **25** und **27** eine smektische A-Phase induziert werden<sup>17</sup>. Detaillierte Untersuchungen dazu sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

<sup>16</sup> Siehe Fußnote 4 auf Seite 17.

<sup>17</sup> **25**/TNF  $T_{cl.}$ : (max)  $S_A$  116 is, **27**/TNF  $T_{cl.}$ : (max)  $S_A$  126 is

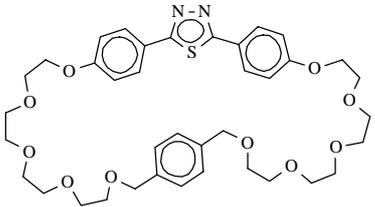
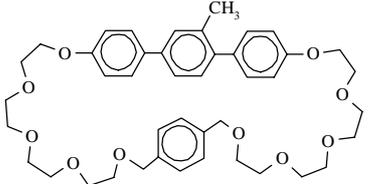
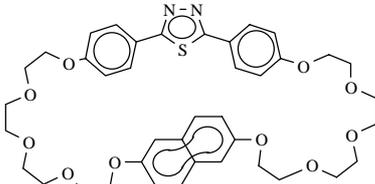
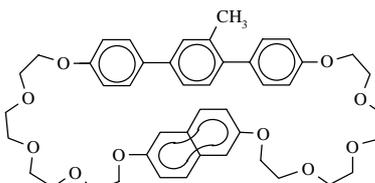
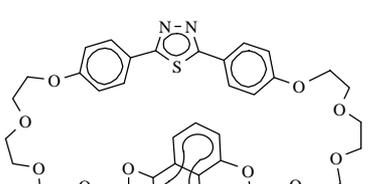
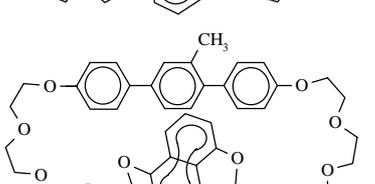
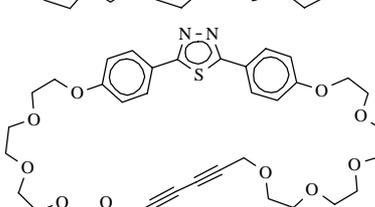
Verbindung	Nr.	cr	g	N	is
	25	• 86 (27.4)	- -	(• 71) (0.09)	•
	26	• <20	- -	• 34 (0.08)	•
	27	• 120 (44.0)	(• 22) (0.29)	• 164 (0.26)	•
	28	• 115 (54.8)	(• 12) (0.38)	• 141 (0.29)	•
	29	• 129 (47.4)	- -	(• 111) (0.37)	•
	30	• 91 (41.8)	- -	(• 78) (0.31)	•
	31	• 76 (42.3)	- -	(• 40) (0.16)	•

Tabelle 4-3 Phasenumwandlungstemperaturen der Cyclophane (Phasenumwandlungsenthalpien ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) bzw.  $\Delta C_p$ -values ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ))

#### 4.4 Elektronendonator-Elektronenakzeptor Wechselwirkung

*Bis-para-phenylene-34-crown-10* BPP34C10 bildet mit 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Kationen (Paraquat) und seinen Derivaten stabile Komplexe (Abbildung 4-8) [81]. Diese Wechselwirkung ist von STODDART et. al. eingehend untersucht und bei zahlreichen Synthesen zu Pseudorotaxanen [81], Rotaxanen [82] und Catenanen [39] verwendet worden.

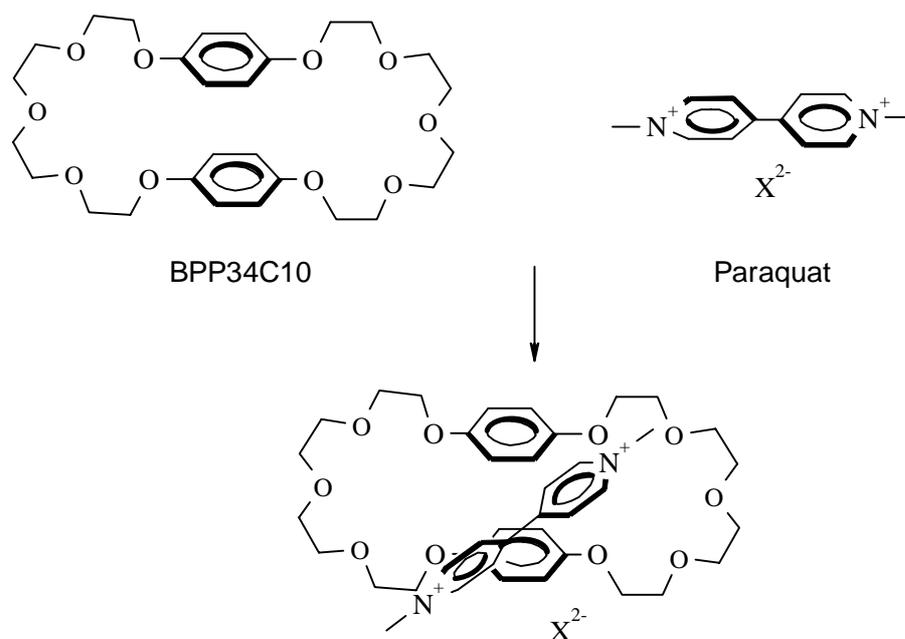
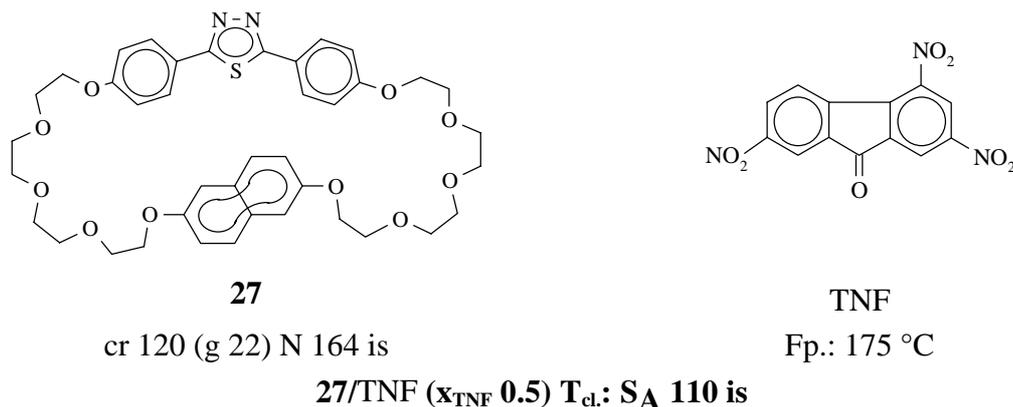


Abbildung 4-8 Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Paraquat und BPP34C10 (nach [81])

Bei den von JOACHIMI synthetisierten Biphenylophanen waren jedoch keine Wechselwirkung [26] mit Paraquat nachweisbar.

2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) stellt einen starken Elektronenakzeptor dar [83]. Bei elektronenreichen discotischen Flüssigkristallen ist die Induktion von columnaren Stapelstrukturen und columnar nematischen Phasen ( $N_C$ ) durch Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Wechselwirkung (EDA-Wechselwirkung) [84] mit TNF beschrieben worden. In den columnaren Phasen von bestimmten Schwalbenschwanz- und polycatenaren Verbindungen können durch die Zugabe von TNF kubische und  $S_A$ -Phasen induziert werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß die flachen TNF-Moleküle die Zwischenräume der aromatischen Systeme ausfüllen und somit auch sterische Wechselwirkungen diskutiert werden müssen [85]. Verschiedene Beispiele für die Induktion von Schichtstrukturen bei der Mischung von stäbchenförmigen Verbindungen unterschiedlicher Polarität [86] sind beschrieben und theoretisch erklärt worden, jedoch war bisher die Mesophaseninduktion durch Zugabe von TNF oder anderen kleinen, eher scheibenförmigen Verbindungen zu calamitischen Mesogenen nicht erfolgreich [87].

Beim Lösen von äquimolaren Mengen des Cyclophans **27**, welches ein elektronenreiches Naphthalinringsystem besitzt, und TNF in Chloroform, entsteht eine tiefrote Lösung aufgrund der EDA-Wechselwirkung zwischen den Molekülen<sup>18</sup>. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Feststoff wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase konnte bei 110 °C die Bildung einer fokal-konischen homöotrop orientierbaren Fächertextur beobachtet werden. Dieses Erscheinungsbild unter gekreuzten Polarisatoren ist charakteristisch für das Vorliegen einer smektisch A-Phase.



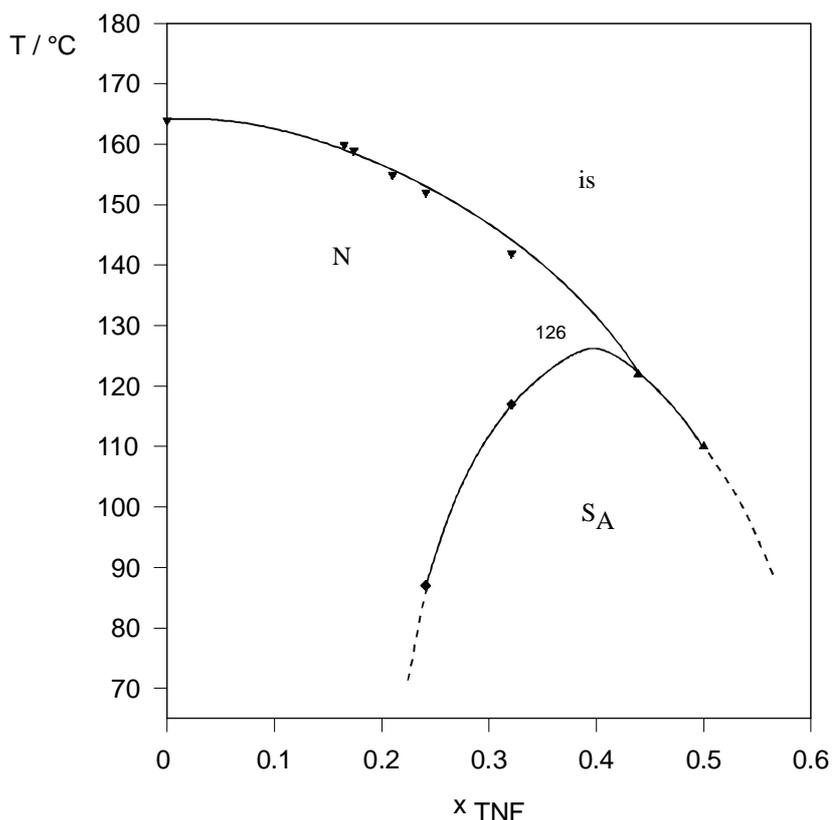
**Abbildung 4-9** Phasenumwandlungstemperaturen des Cyclophans **27** und TNF und der Klärpunkt der Mesophase ihrer äquimolaren Mischung

In Abbildung 4-10 ist der Kontaktbereich zwischen Verbindung **27** und TNF abgebildet. Das Mesophasenverhalten von Mischungen, die unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse **27**/TNF enthalten, sind in einem vereinfachten Phasendiagramm (Abbildung 4-11) zusammengefaßt.



**Abbildung 4-10** Fotografische Aufnahme des Kontaktbereiches zwischen Verbindung **27** und TNF bei 120 °C (abnehmender TNF-Gehalt von links nach rechts; Phasenfolge N/S<sub>A</sub>/is/cr) (gekreuzte Polarisatoren)

<sup>18</sup> Es existieren keine Hinweise dafür, daß sich das TNF-Molekül bevorzugt im Hohlraum des Makrocyclus befindet. Vielmehr muß von einer gestapelten Anordnung der Moleküle ausgegangen werden.



**Abbildung 4-11 Vereinfachtes Phasendiagramm der binären Mischung von DPTEO4(2,6)NpEO4 mit TNF (▼ is-N, ▲ is-SA, ◆ N-SA; nur die Übergänge zwischen den verschiedenen Mesophasen und der isotropen Phase sind dargestellt)**

Die Zugabe von TNF führt zu einer Destabilisierung der nematischen Phase. Ab einem Gehalt von ca. 25 mol% TNF ist zusätzlich zur nematischen Phase die smektische A-Phase beobachtbar, deren Stabilität mit zunehmender Menge TNF ansteigt und die ihre höchste Stabilität bei 126 °C mit einem Gehalt von ca. 40 mol% TNF erreicht.

Offensichtlich bewirkt die EDA-Wechselwirkung eine Positionsordnung der Moleküle, die in der Ausbildung einer Schichtstruktur resultiert. Diese Wechselwirkung scheint so stark, daß die Störung durch die nichtmesogenen TNF-Moleküle überwunden wird<sup>19</sup>.

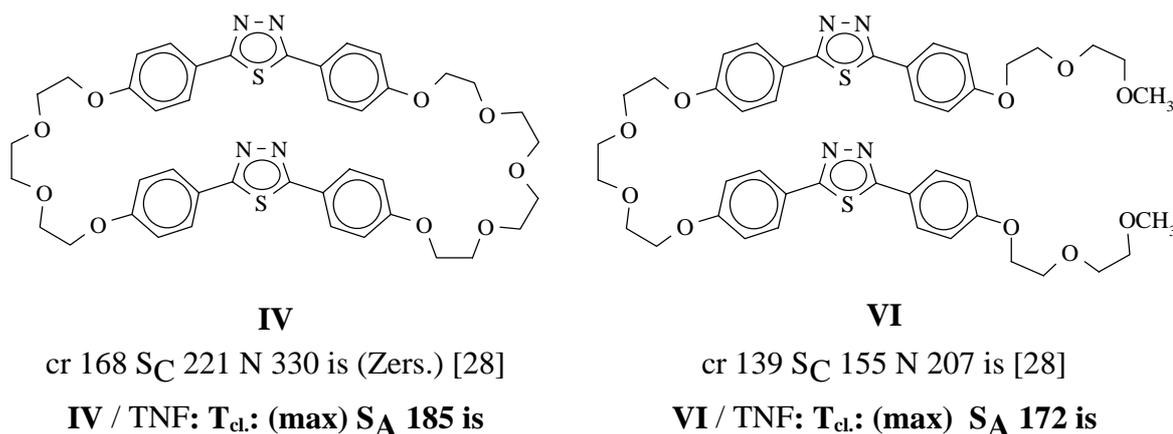
Um die Ursache dieser attraktiven Wechselwirkung genauer zu ermitteln, untersuchten wir das Mesophasenverhalten der Mischung des Cyclophans **IV** (Abbildung 4-12), das nur die 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol-einheit enthält, mit TNF als Kontaktpräparat<sup>20</sup>. In der rot gefärbten Kontaktzone zwischen Cyclophan und TNF kann beim Abkühlen der Probe ein Absinken des Klärpunktes der nematischen Phase und der Phasenübergangstemperatur  $S_C/N$  beobachtet werden. Bei 185 °C bildet sich auf der Seite mit höherem TNF-Gehalt eine weitere kristallinflüssige Phase aus, die eine typische  $S_A$ -Textur besitzt. Daraus ist zu schlußfolgern, daß die Anwesenheit des starken Elektronendonatorsystems (2,6-disubst. Naphthalin) keine

<sup>19</sup> Eine Mesophaseninduktion ist auch bei anderen Cyclophanen, welche die 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol-einheit enthalten, zu beobachten (siehe Kapitel 8).

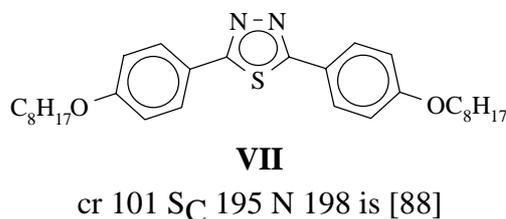
<sup>20</sup> Die Verbindungen werden zwischen zwei Deckgläsern zusammengeschmolzen, wobei sich in der Kontaktzone abhängig von der Temperatur und der Konzentration verschiedene Mesophasen als Bänder beobachten lassen.

zwingende Voraussetzung für die Induktion der  $S_A$ -Phase ist. Vielmehr scheint das schwächere Donatorsystem 2,5-Bis(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol ausreichend für die EDA-Wechselwirkungen mit TNF zu sein.

Im nächsten Schritt wurde das Mesophasenverhalten der Mischung von TNF und Verbindung **VI**, welche als offenkettige Modellsubstanz zum Cyclophan **IV** angesehen werden kann, untersucht. Auch hier konnte im Kontaktbereich eine  $S_A$ -Phase beobachtet werden. Diese besitzt eine etwas geringere Stabilität als jene bei der Mischung **IV**/TNF<sup>21</sup>.



**Abbildung 4-12** Phasenumwandlungstemperaturen der reinen Verbindungen **IV** und **V** und die maximale Klärtemperatur der induzierten  $S_A$ -Phase (Kontaktpräparate)



**Abbildung 4-13** Phasenumwandlungstemperaturen von 2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **VII** [88]

Da die cyclische Struktur keine zwingende Voraussetzung für die Induktion der  $S_A$ -Phase zu sein scheint, sollte sich das Phänomen dieser Mesophaseninduktion auf konventionell aufgebaute Flüssigkristalle übertragen lassen.

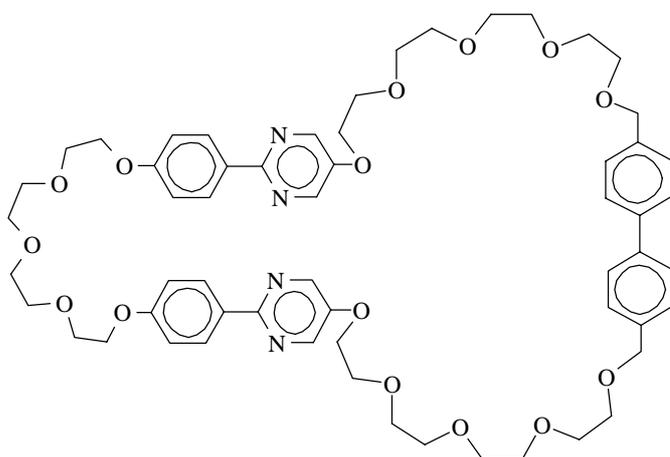
2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **VII** [88] (Abbildung 4-13) enthält das Hauptstrukturelement des Cyclophans **IV** und des Dimesogenes **VI** und wurde detailliert untersucht (siehe Kapitel 7 auf Seite 66).

<sup>21</sup> Es ist aber zu beachten, daß auch die Phasenumwandlungstemperaturen der offenkettigen Verbindung **VI** deutlich unter der des Cyclophans **IV** liegen. Bezogen auf die Stabilität der nematischen Phasen kann man bei Verbindung **VI** sogar von einer deutlicher ausgeprägten Mesophasenstabilisierung sprechen.

#### 4.5 Cyclophane mit drei *rigid cores*

Bei den von PERCEC et. al. beschriebenen cyclischen Hauptkettenoligomeren, die semiflexible Strukturelemente enthalten, besitzen die Trimere die höchste Mesophasenstabilität [29]. Bei einem dieser Trimesogene konnte eine biaxial nematische Phase nachgewiesen werden [33].

Waren in den bisher beschriebenen Cyclophanen immer nur zwei starre aromatische Struktureinheiten miteinander verknüpft, so stellt Verbindung **32** ein cyclisches Trimer dar (Abbildung 4-14). Die Verbindung wurde durch die Umsetzung von 1,11-Bis[(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-3,6,9-trioxaundecan (Schema 3-8 auf Seite 24) mit 4,4'-Bis(13-hydroxy-2,5,7,11-tetraoxatridecyl)biphenyl (Schema 4-1 auf Seite 35) in 20 % Ausbeute erhalten. Die Verbindung besitzt lediglich einen Schmelzpunkt und es kann keine flüssigkristalline Phase, bei guter Unterkühlbarkeit der isotropen Phase bis auf Raumtemperatur, beobachtet werden.

**32**

Fp.: 87 °C

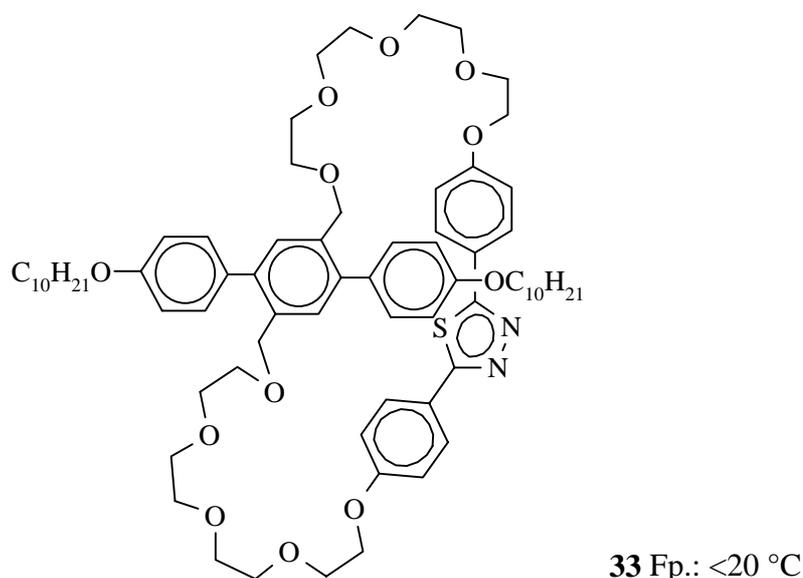
**Abbildung 4-14** Ein cyclisches Trimer mit verschiedenen starren Strukturelementen

Offensichtlich ist bei Makrocyclen mit starren Strukturelementen, in den Fällen der cyclischen Dimesogene, eine bessere Organisation der Moleküle zu Mesophase möglich. Es sind aber noch weitere Arbeiten nötig, um diese Hypothese zu bestätigen.

## 5 Cyclophane mit einer anderen Verknüpfungstopologie

### 5.1 Lateral-terminal verknüpfte Mesogene

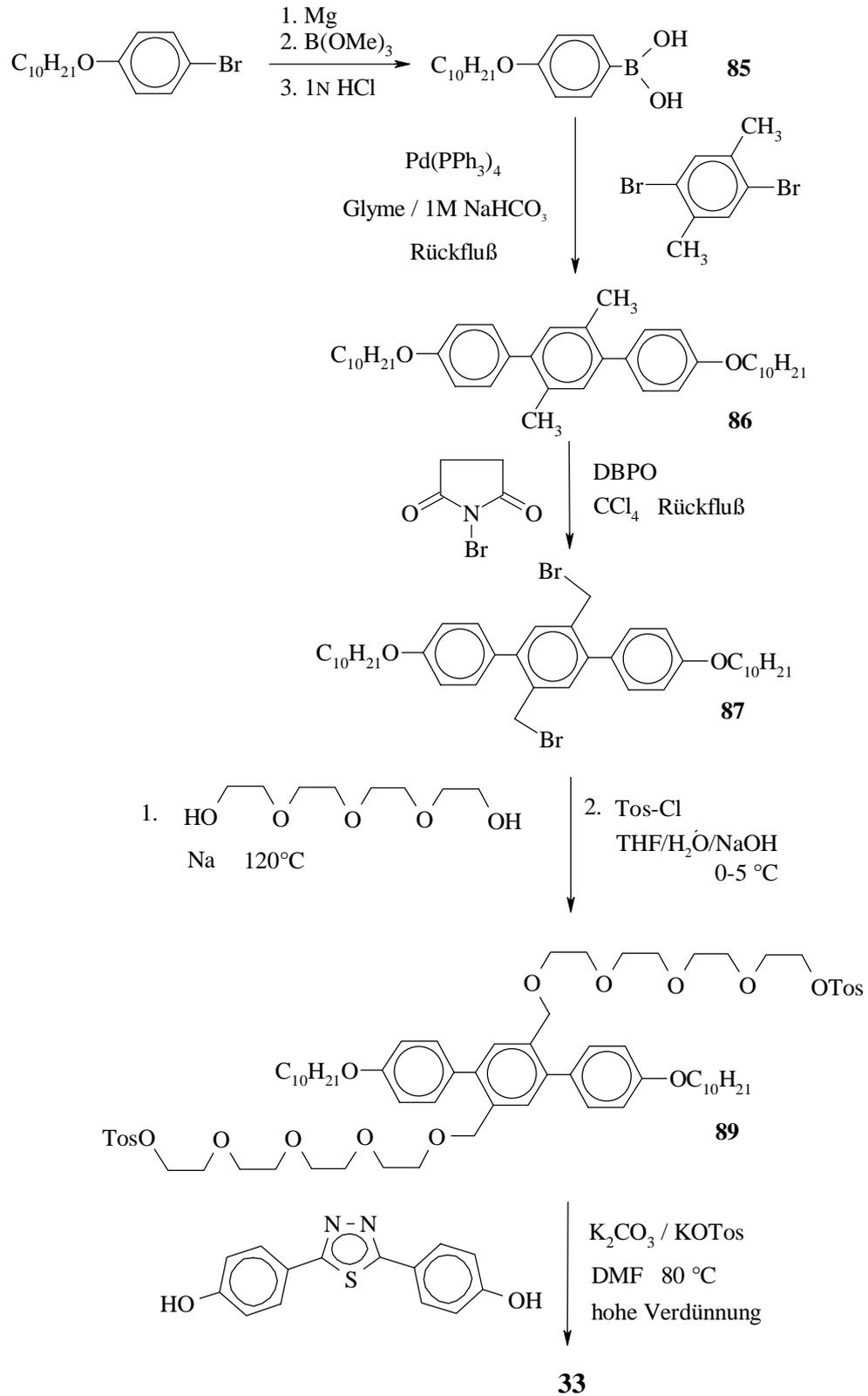
In den vorher beschriebenen Cyclophanen sind die starren Molekülteile immer über ihre terminalen Ketten miteinander verknüpft und somit parallel vororientiert. Die Frage bestand, ob auch flüssigkristalline Makrocyclen erhalten werden können, deren Mesogene lateral-terminal verknüpft sind und deren Parallelorientierung dadurch stark gestört ist (Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1** Cyclophan mit terminal-lateraler Verknüpfung der Mesogene

Die Synthese einer repräsentativen Verbindung dieses Typs ist in Schema 5-1 dargestellt. Schlüsselschritt ist die Cyclisierung des Bistosylates **89** mit 2,5-(4-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46** unter hoher Verdünnung. Das Terphenylsystem konnte durch SUZUKI-Kupplung [42] von 4-Decyloxyphenylboronsäure und 2,5-Dibromxylole und anschließender Photobromierung mit NBS erhalten werden. Eine Veretherung mit dem Mononatriumsalz des Tetraethylenglykols führte in befriedigender Ausbeute zu einem Diol, das zum Bistosylat **89** umgesetzt werden kann [44].

Die Verbindung stellt bei Raumtemperatur ein isotropes Öl dar, bei dem auch beim Abkühlen auf -30 °C keine flüssigkristalline Mesophase zu beobachten ist. Die nichtparallele Vororientierung und die beiden lateralen Substituenten am Terphenylsystem bewirken offensichtlich den Verlust jeglicher flüssigkristalliner Eigenschaften.

Schema 5-1 Synthese eines Cyclophans mit lateral/terminal verknüpften *rigid cores*

## 5.2 Planar chirale Cyclophane

Der Einfluß lateraler Substituenten auf die flüssigkristallinen Eigenschaften konventionell aufgebauter calamitischer Flüssigkristalle ist eingehend untersucht worden [89]. So bewirkt die Einführung einer lateralen Kohlenwasserstoffkette<sup>22</sup> ein Absinken der Klärtemperatur. Eine zunehmende Länge der Kohlenwasserstoffkette und Positionierung weiter von den terminalen Ketten entfernt, bewirkt eine Verstärkung dieser Mesophasendestabilisierung. Die Einführung eines zweiten großen lateralen Substituenten auf der entgegengesetzten Seite des Moleküls bewirkt meist den Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften [90]. Bisher sind noch keine Beispiele in der Literatur bekannt, bei denen das Mesophasenverhalten von Verbindungen beschrieben ist, in denen solche lateralen Substituenten zu Cyclen verknüpft sind. Eine solche Verknüpfung führt zu Ansaverbindungen [36], die planar chiral sein können.

Planar chirale Verbindungen besitzen eine Chiralitätsebene, die durch verschiedene Seiten eines Moleküls bedingt ist (Struktur **A** in Abbildung 5-2).

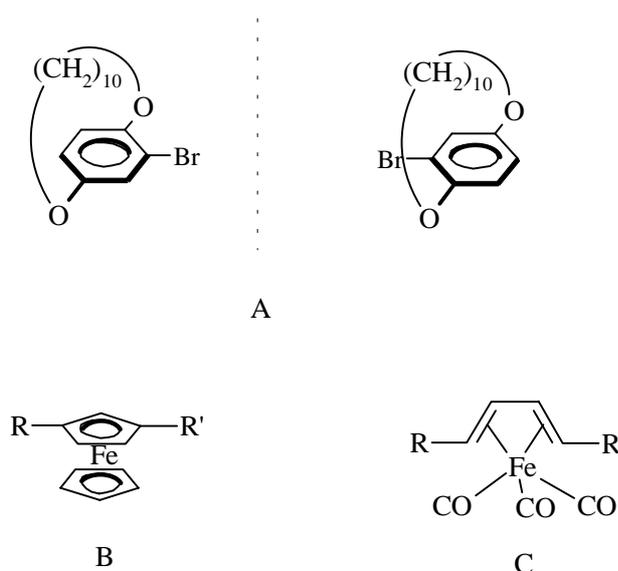
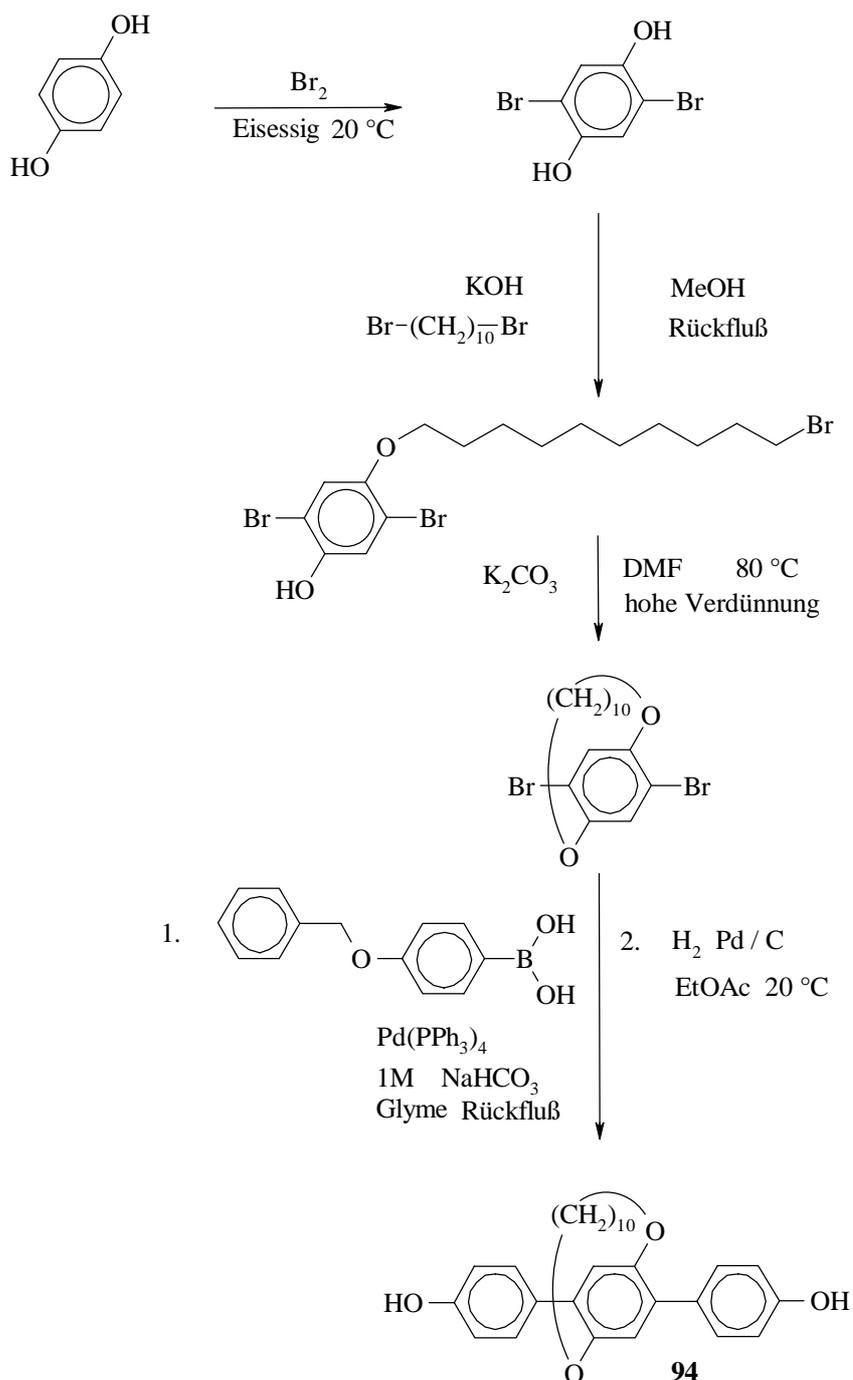


Abbildung 5-2 Beispiele für planar chirale Verbindungen

Bisher ist über planar chirale Flüssigkristalle und die Struktur ihrer Phasen sehr wenig bekannt. So sind nur die Synthese und Eigenschaften von unsymmetrisch 1,3-substituierten Ferrocenderivaten [91] (**B**) und geeignet substituierten Butadien-tricarbonylisen-Komplexen [92] (**C**) beschrieben worden.

Es sollte daher versucht werden, den mesophasenstabilisierenden Effekt der Cyclisierung zu nutzen, und eine planar chirale Ansaverbindung und eine mesogene Einheit in einem Cyclophan zu vereinen. Die Synthese der racemischen Ansaverbindung ist in Schema 5-2 beschrieben.

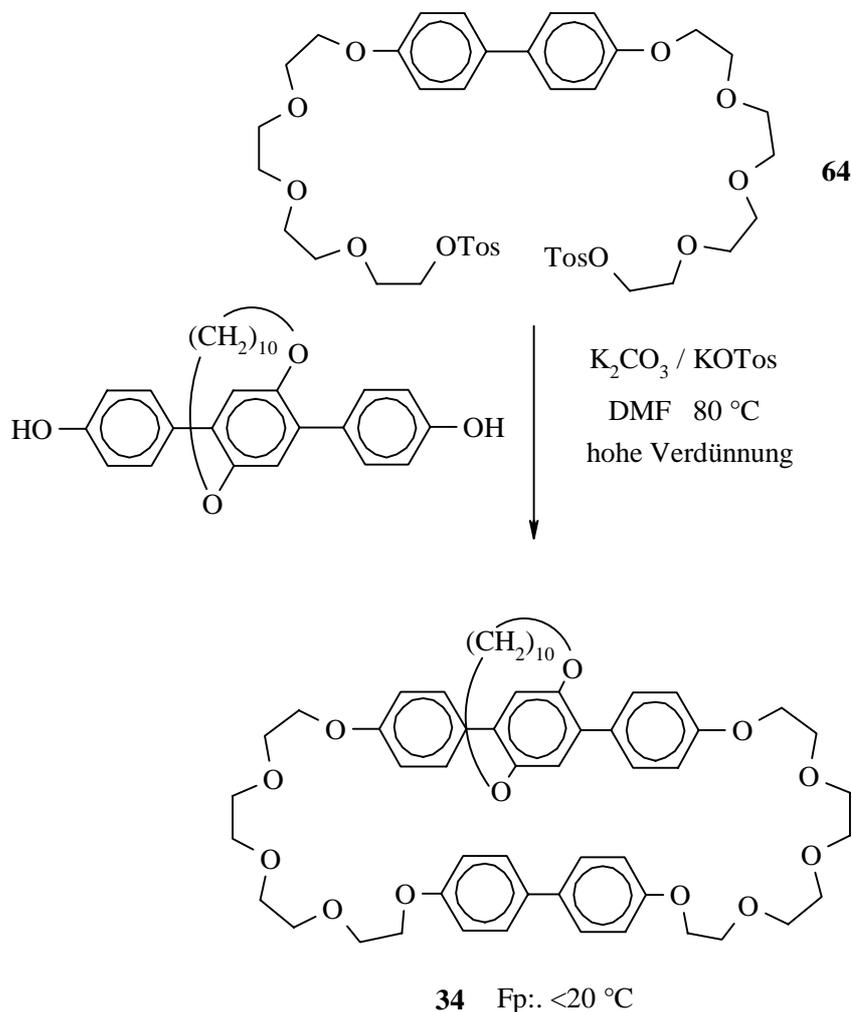
<sup>22</sup> Laterale Substituenten können auch eine Mesophasenstabilisierung bewirken, wenn sich die zwischenmolekularen Kräfte, wie z.B. durch Wasserstoffbrückenbindung erhöhen [89].



**Schema 5-2** Synthese der racemischen Ansaverbindung **94**

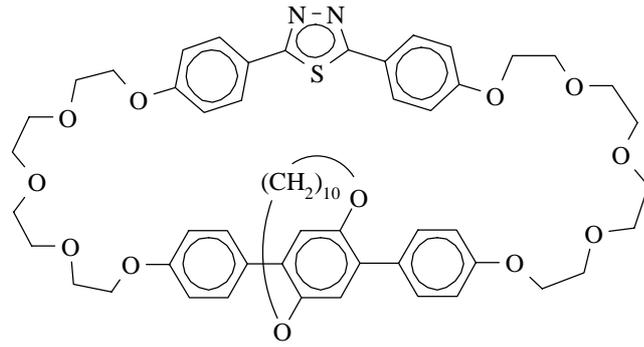
Durch Bromierung von Hydrochinon in Eisessig bei Raumtemperatur gelangt man in guten Ausbeuten zu 2,5-Dibromhydrochinon [93]. Die anschließende Umsetzung [36] mit 2 Äquivalenten 1,10-Dibromdecan und 0.375 Äquivalenten Base führt zu 2,5-Dibrom-4-(10-bromdecyl)phenol in 33 % Ausbeute in Bezug auf die verwendete Base. Die anschließende Cyclisierung unter hoher Verdünnung in wasserfreiem DMF und Kaliumcarbonat als Base führt in 59 % Ausbeute zur gewünschten Ansaverbindung. Dieses Produkt kann in einer SUZUKI-Reaktion [42] mit 4-(Benzyloxy)phenylboronsäure reagieren. Die anschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe führt zu 1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)-2,5-(4-hydroxyphenyl)benzol (**94**), das mit 4,4'-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxado-

decyl]biphenyl (Verbindung **64** in Schema 4-1 auf Seite 35) zu einem Cyclophan umgesetzt werden kann (Schema 5-3).

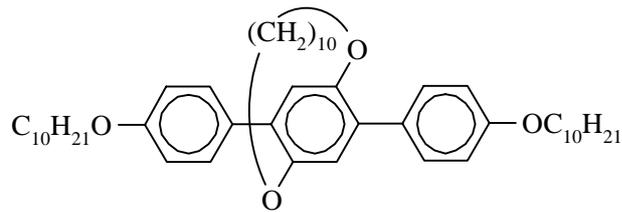


**Schema 5-3** Synthese des racemischen Cyclophans **34**

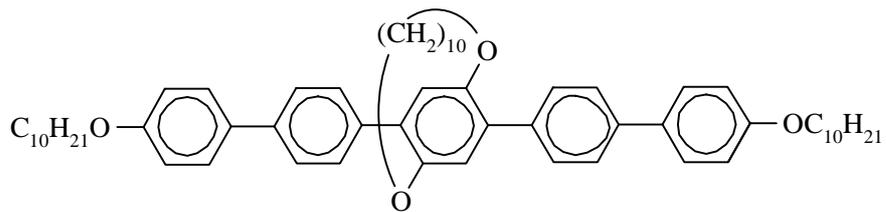
Die Verbindung stellt jedoch ein bei Raumtemperatur farbloses Öl dar, das auch beim Abkühlen auf -30 °C keine Mesophase ausbildet. Auch eine Verknüpfung mit einem 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolsystem führt zu einer Verbindung ohne flüssigkristalline Eigenschaften. Die Störung durch die, terminal am *rigid core* fixierte, Oligomethylenkette scheint zu stark für die Organisation der Moleküle zu Mesophasen zu sein. Dies bestätigen auch die Eigenschaften weiterer synthetisierter Verbindungen, die dieses Strukturelement enthalten (Abbildung 5-3). So kann selbst der Übergang zu fünfkernigen *rigid cores* die Störung der lateralen Kohlenwasserstoffkette nicht kompensieren. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf die Synthese der enantiomerangereicherten Verbindungen [94] verzichtet.



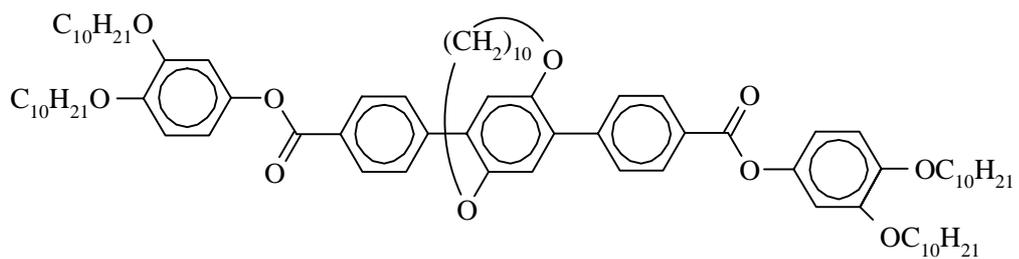
Fp.: 134 °C



Fp.: &lt;20°C



Fp.: 132°C



Fp.: 62 °C

Abbildung 5-3 Strukturen und Schmelzpunkte der Ansaverbindungen 36-38

## 6 Lyotropes Mesophasenverhalten

### 6.1 Einfluß von protischen Lösungsmitteln auf das Mesophasenverhalten

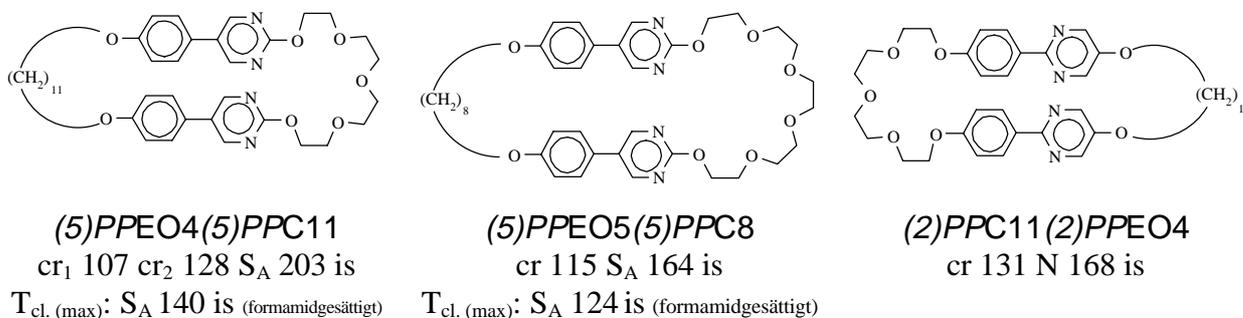
Die thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten Cyclophane sind in den entsprechenden Kapiteln eingehend beschrieben worden und werden ab Seite 72 zusammenfassend dargestellt.

Die Grundstruktur der synthetisierten Cyclophane, bestehend aus zwei mehr oder weniger elektronenreichen  $\pi$ -Systemen und hydrophilen Polyetherketten, läßt eine Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln einerseits und Alkalimetallionen andererseits und damit eventuell eine Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften erwarten.

Mittels Kontaktpräparaten wurde der Einfluß protischer Lösungsmittel auf die mesogenen Eigenschaften der Cyclophane untersucht.

Bei den Cyclophanen, die ausschließlich Polyetherketten enthalten, konnte durch die Zugabe von Wasser, Glycerin, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Formamid keine Mesophasenstabilisierung oder Induktion von neuen flüssigkristallinen Phasen beobachtet werden. Bei erhöhter Temperatur lösen sich einige Verbindungen in Formamid zu isotropen Lösungen.

Die Situation ist im Falle der Phenylpyrimidinderivate mit einer Polyether- und einer Kohlenwasserstoffbrücke verändert (Abbildung 6-1). Hier bewirkt der Einbau der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten eine stärker ausgeprägte Amphiphilie.



**Abbildung 6-1 Phasenumwandlungstemperaturen amphiphiler Phenylpyrimidinderivate**

Im Kontaktbereich von **(5)PPEO4(5)PPC11**, **(5)PPEO5(5)PPC8** oder **(5)PPEO5(5)PPC14** mit Formamid konnten Myelinfiguren, eine typische Textur für lyotrope  $S_A$ -Phasen, beobachtet werden. Bei der Zugabe von protischen Lösungsmitteln werden offensichtlich Lösungsmittelmoleküle in den solvatophilen Bereich der Moleküle eingebaut. Allerdings liegen die Klärpunkte der lösungsmittelgesättigten Proben unter denen der reinen Verbindungen. Bei **(2)PPC11(2)PPEO4** führt die Wechselwirkung mit Wasser oder Formamid im Kontaktbereich lediglich zu einer Destabilisierung der nematischen Phase, ohne daß die Induktion einer weiteren Mesophase zu beobachten ist.

Obwohl durch die geringe Anzahl an Beispielen eine Verallgemeinerung noch nicht möglich ist, scheint die Orientierung des Pyrimidinringes im Cyclophan einen wichtigen Einfluß auf das Solvatationsvermögen der Verbindungen zu besitzen.

## 6.2 Einfluß von Ionen auf das Mesophasenverhalten der Cyclophane

Da die Komplexierung von Alkalimetallionen durch Kronenether in Lösung mit einer starken Konformationsänderung des Polyetherringes verbunden sind [95], bestand die Frage, ob eine Wechselwirkung von Ionen mit der Polyetherstruktur der synthetisierten Cyclophane zu einem veränderten mesomorphen Verhalten der Cyclophane führt.

Der Einfluß von Ionen auf das Mesophasenverhalten der Cyclophane wurde nach verschiedenen Methoden untersucht.

In Kontaktpräparaten mit wäßrigen Alkalimetallsalzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen konnten keine Veränderung der mesomorphen Eigenschaften beobachtet werden. Die Kontaktpräparate mit gesättigten Lösungen verschiedener Alkalimetallionen in Formamid, Ethylenglykol oder verschiedener Kronenether gaben keinen Hinweis auf die Veränderung des Phasenverhaltens der Cyclophane durch eine Wechselwirkung mit den Ionen.

In den Kontaktpräparaten der Cyclophane mit den Trifluormethansulfonsäuresalzen der Alkalimetalle konnte unter 150 °C keine Veränderung des Mesophasenverhaltens der Cyclophane beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein.

Das Mischen von Lösungen der Alkalimetalltriflate in THF mit Lösungen der Mesogene in chlorierten Kohlenwasserstoffen [96] brachte keine reproduzierbaren Ergebnisse, da beim Konzentrieren der vereinten Lösungen Entmischung auftrat.

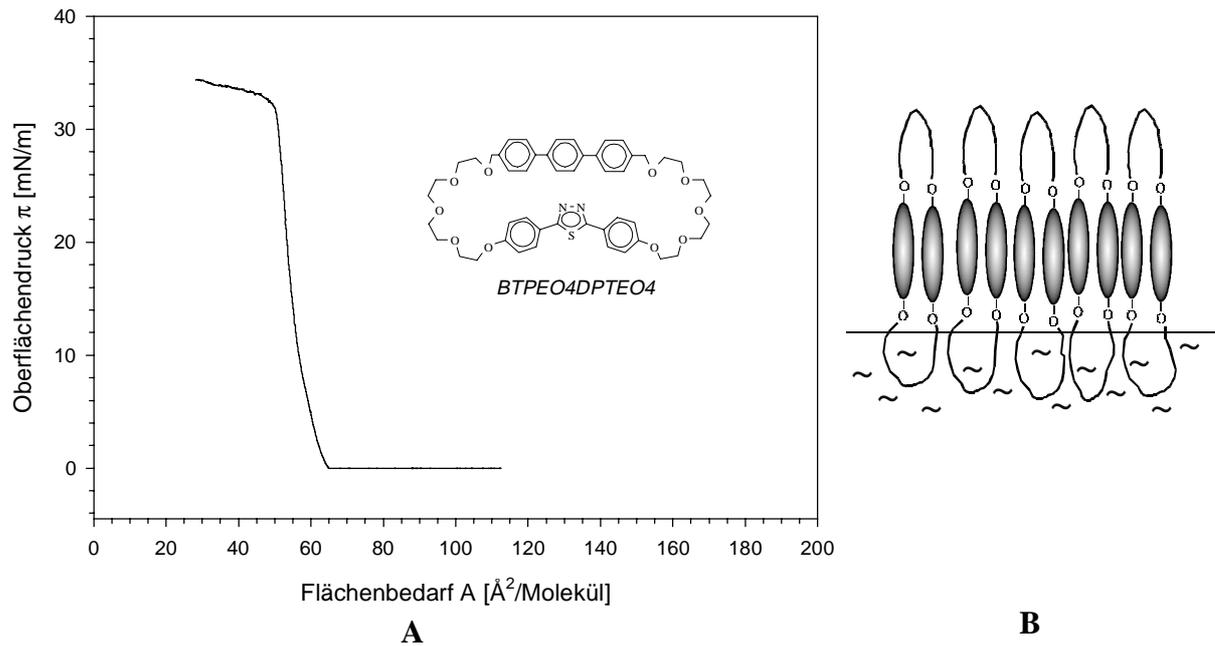
Somit können keine Aussagen über den Einfluß von Ionen auf das Mesophasenverhalten der Verbindungen gegeben werden, da nicht geklärt werden konnte, ob die Cyclophane in der Lage sind Alkalimetallionen zu komplexieren. Ob der Einbau der starren Strukturelemente in den Polyetherring und die damit eingeschränkte konformative Beweglichkeit der Polyetherkette oder andere Ursachen für dieses Verhalten verantwortlich sind, ist bisher nicht bekannt.

## 6.3 Verhalten an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Amphiphile Moleküle besitzen die Fähigkeit, sich an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu Monoschichten zu organisieren. Mit Hilfe einer LANGMUIR-Filmwaage können solche Filme untersucht und Informationen über die Packung und Orientierung der Moleküle in diesen monomolekularen Filmen erhalten werden. Da die Polyetherketten hydrophile Gruppen darstellen und die starren aromatischen Strukturelemente mehr den lipophilen Gruppen zuzuordnen sind, können die synthetisierten Polyethercyclophane als Amphiphile angesehen werden.

Zahlreiche Verbindungen wurden mittels einer LANGMUIR-Filmwaage untersucht. In vielen Fällen konnten jedoch keine definierten monomolekularen Filme erhalten werden. In Abbildung 6-2 ist die  $\pi/A$ -Isotherme von *BTPEO4DPTEO4* dargestellt, deren monomolekulare Filme gut reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Die Verbindung bildet einen festanalogen Film, ohne sichtbare Phasenübergänge, mit einem molekularen Platzbedarf von 52 Å<sup>2</sup> pro Molekül am Kollapsunkt und einer Stabilität von ca. 34 mN/m. Dieser Platzbedarf ist mit einer nahezu

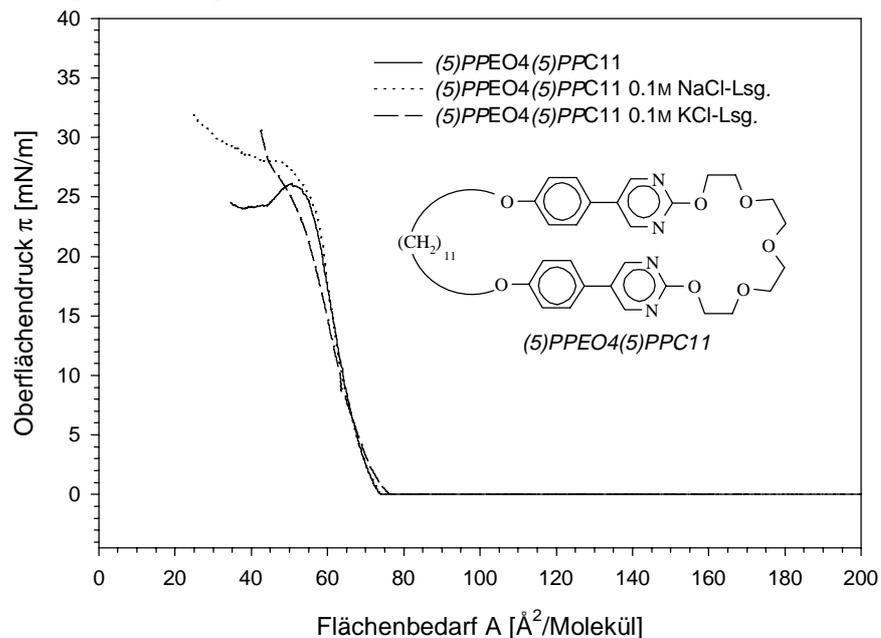
senkrechten Anordnung der calamitischen Mesogene zur Wasseroberfläche vereinbar (B in Abbildung 6-2).



**Abbildung 6-2  $\pi/A$ -Isotherme von *BTPEO4DPTEO4* und schematische Darstellung der möglichen Anordnung des Cyclophans an der Wasser/Luft-Grenzfläche**

Um den Einfluß von Alkalimetallionen auf die Struktur und die Stabilität der monomolekularen Filme der Cyclophane zu untersuchen, wurden Subphasen mit einer definierten Konzentration an Ionen verwendet. Ein signifikanter Einfluß der Ionen auf das Filmverhalten der Cyclophane, welche zwei Oligoethylenglykolbrücken enthalten, konnte dabei nicht festgestellt werden.

In Abbildung 6-3 sind  $\pi/A$ -Isothermen von *(5)PPEO4(5)PPC11* bei der Verwendung von verschiedenen Subphasen dargestellt.



**Abbildung 6-3  $\pi/A$ -Isotherme von *(5)PPEO4(5)PPC11* mit reinem Wasser und Lösungen von verschiedenen Alkalimetallionen als Subphase**

Die Isothermen repräsentieren ebenfalls geordnete monomolekulare Filme ohne sichtbare Phasenumwandlungen. Auch hier konnte bei Verwendung von NaCl- und KCl-Lösungen (0.1M) als Subphase keine signifikante Änderung des Verhaltens der Verbindung **12a** an der Wasser/Luft-Grenzfläche festgestellt werden. Bei der Verwendung von 0.1M LiCl-Lösung als Subphase konnten jedoch bei (5)PPEO4(5)PPC11 keine reproduzierbaren  $\pi/A$ -Isothermen erhalten werden. Bei Verbindung (5)PPEO5(5)PPC8, die einen größeren solvatophilen Molekülteil besitzt, sind keine definierten monomolekularen Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu beobachten.

Es müssen aber noch weiterführende Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt werden, um dieses Verhalten zu klären.

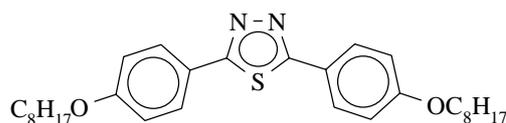
## 7 Induktion von smektischen A-Phasen bei calamitischen Flüssigkristallen

In Kapitel 4.4 auf Seite 50 ist die Induktion von smektischen A-Phasen bei nematischen Polyethercyclophanen durch EDA-Wechselwirkung mit dem Elektronenakzeptor 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) beschrieben.

Da die cyclische Struktur keine notwendige Voraussetzung für die Induktion der  $S_A$ -Phase zu sein scheint, sollte sich das Phänomen dieser Mesophaseninduktion auf konventionell aufgebaute calamitische Flüssigkristalle übertragen lassen.

Während viele Beispiele für die Induktion von Schichtstrukturen bei der Mischung von stäbchenförmigen Verbindungen mit unterschiedlicher Polarität [86] beschrieben und theoretisch erklärt worden sind, war bisher die Mesophaseninduktion durch Zugabe von TNF nur bei elektronenreichen diskotischen Molekülen [84] und polycatenaren Verbindungen [85] bekannt.

2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **VII** [88] (Abbildung 7-1) enthält das Hauptstrukturelement der untersuchten Cyclophane.



cr 101  $S_C$  195 N 198 is **VII** [97]

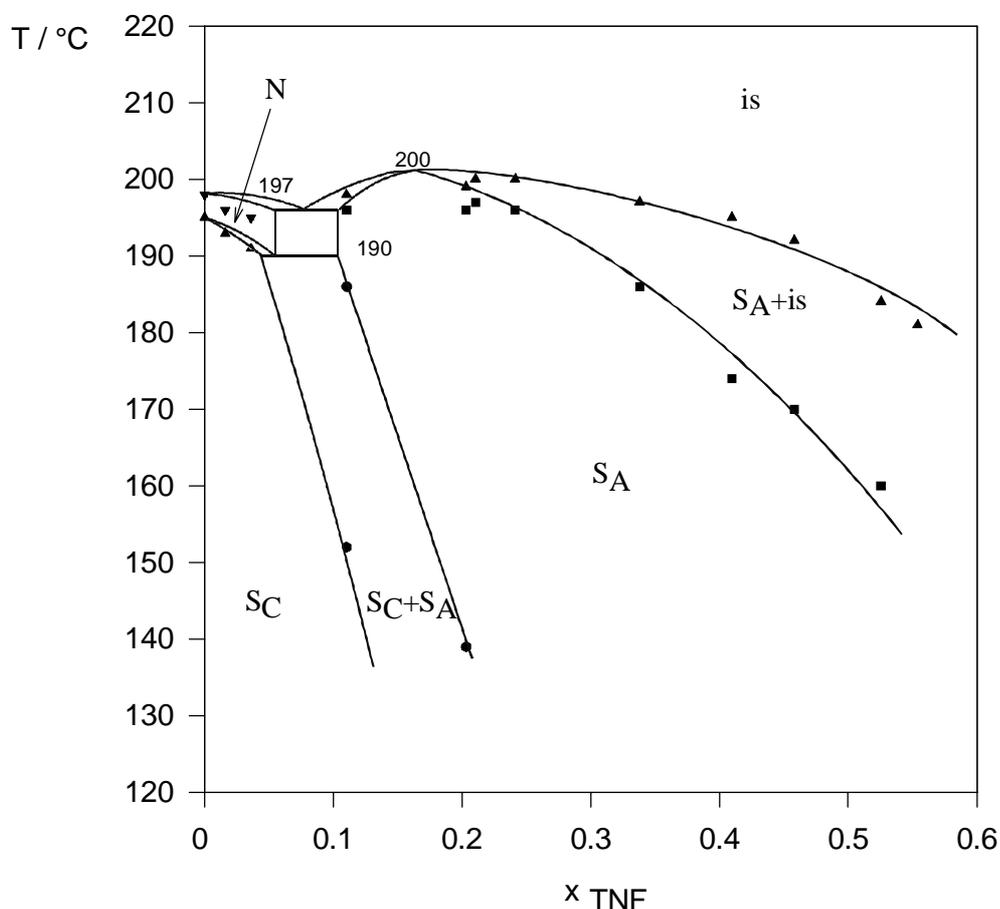
Abbildung 7-1 Phasenumwandlungstemperaturen von 2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol VI [88]

In Abbildung 7-2 ist der Kontaktbereich zwischen Verbindung **VII** und TNF abgebildet.



Abbildung 7-2 Fotografische Aufnahme des Kontaktbereiches zwischen 2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol VII und TNF bei 193 °C (abnehmender TNF-Gehalt von links nach rechts; Phasenfolge  $S_C/N/S_A/is$ ) (gekreuzte Polarisatoren)

Das Mesophasenverhalten von Mischungen, die unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse von 2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **VII** und TNF enthalten, sind in einem vereinfachten Phasendiagramm (Abbildung 7-3) zusammengefaßt.



**Abbildung 7-3 Vereinfachtes Phasendiagramm der binären Mischung von 2,5-Bis(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol VII mit TNF (▼ is-N, ▲ is-SA, ▲ N-SC, ■ SA/is-SA, ● SC/SA-SA, ● SC-SC/SA; Nur die Übergänge zwischen den verschiedenen Mesophasen und der isotropen Phase sind dargestellt.)**

Kleine Mengen von TNF führen zu einer Destabilisierung der nematischen Phase und zum Absinken der Phasenübergangstemperatur  $S_C/N$ . Bei Erhöhung des TNF-Gehaltes auf ca. 5 mol% ist eine smektisch A-Phase beobachtbar, deren Stabilität bei weiterer Erhöhung des TNF-Gehaltes weiter ansteigt und die bei 200 °C ihre höchste Stabilität bei einem TNF-Gehalt von ca. 20 mol% erreicht. Im Vergleich zu der reinen Verbindung ist der Klärpunkt der Mischung somit leicht erhöht.

Andere, konventionell aufgebaute Flüssigkristalle, die heterocyclische und alicyclische Strukturelemente enthalten, sind als Kontaktpräparate mit TNF untersucht worden. Eine rote Färbung der Kontaktzone zwischen den beiden Verbindungen, als Zeichen der Bildung des Charge-Transfer-Komplexes, war in allen Fällen beobachtbar.

In Tabelle 7-1 sind die Phasenumwandlungstemperaturen der untersuchten reinen calamitischen heterocyclischen Verbindungen und die maximale Klärtemperatur der induzierten oder stabilisierten smektisch A-Phase gegenübergestellt.

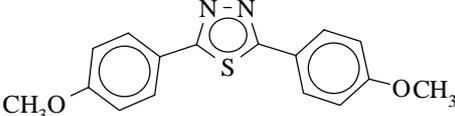
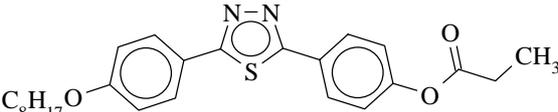
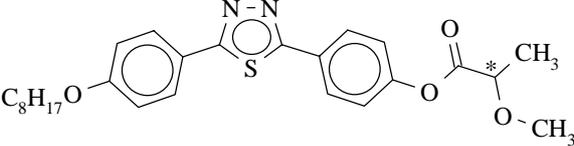
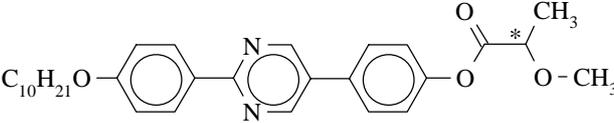
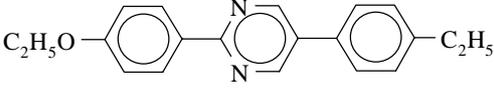
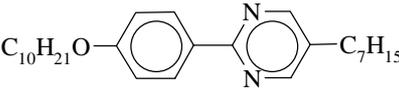
Nr.	Verbindung Phasenumwandlungstemperaturen der reinen Verbindung	T <sub>cl.</sub> (max) Kontaktzone
VIII [98]	 cr 173 N 264 is	keine Induktion
IX [99]	 cr 113 S <sub>C</sub> 169 N 209 is	S <sub>A</sub> 168 is
X [100]	 cr 95 S <sub>C</sub> 160 N 166 is	S <sub>A</sub> 174 is
XI [101]	 cr 127 S <sub>C</sub> 163 N 173 is	S <sub>A</sub> 170 is
XII [102]	 cr 115 S <sub>C</sub> 145 S <sub>A</sub> 182 is	S <sub>A</sub> 188 is
XIII [103]	 cr 147 S <sub>C</sub> 193 N 240 is	S <sub>A</sub> 214 is
XIV [104]	 cr 153 N 215 is	S <sub>A</sub> 110 is
XV [105]	 cr 53 S <sub>A</sub> 54.5 N 71.5 is	S <sub>A</sub> 69 is

Tabelle 7-1 Phasenumwandlungstemperaturen (°C) von verschiedenen Flüssigkristallen und die maximale Klärtemperatur der induzierten oder stabilisierten S<sub>A</sub>-Phase der Mischungen dieser Verbindungen mit TNF (Kontaktpräparate)

Mit Ausnahme der Verbindung VIII werden bei allen Verbindungen S<sub>A</sub>-Phasen induziert oder bestehende S<sub>A</sub>-Phasen (Verbindung XII und XV) stabilisiert, wobei die nematischen oder S<sub>C</sub>-

Phasen destabilisiert werden. Eine besonders große Mesophasenstabilisierung ist bei den Milchsäurederivaten **X** und **XII** zu beobachten, die verzweigte Ketten besitzen. Es scheint, daß bei calamitischen Verbindungen Mesophaseninduktion bzw. -stabilisierung nur bei genügend langen oder verzweigten Ketten möglich ist, da diese Ketten den zusätzlich freien Platz, der durch den Einbau der TNF-Moleküle zwischen die *rigid cores* der Mesogene entsteht, ausfüllen können. Das bestätigt auch das Verhalten der Allenderivate **XVIa-d** (Tabelle 7-2).

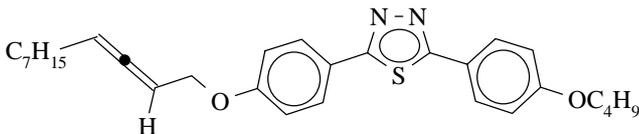
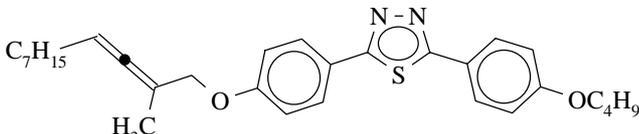
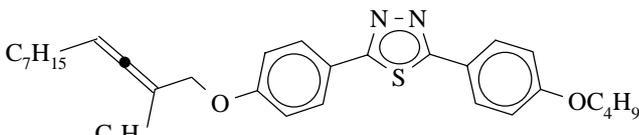
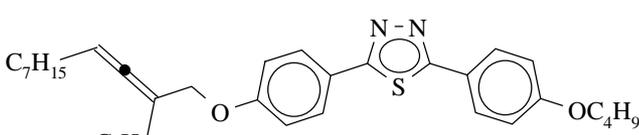
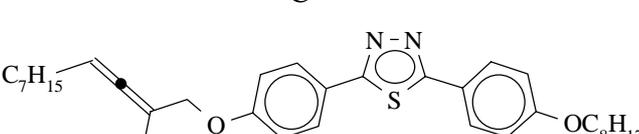
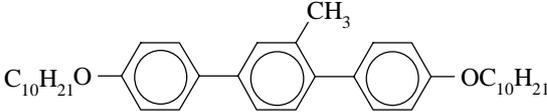
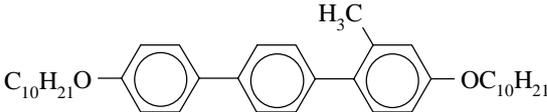
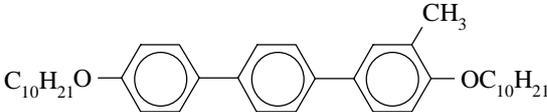
Nr.	Verbindung Phasenumwandlungstemperaturen der reinen Verbindung	T <sub>cl.</sub> (max) Kontaktzone
<b>XVIa</b> [106]	 cr 61 S <sub>C</sub> 115 N 132 is	<b>S<sub>A</sub> 137 is</b>
<b>XVIb</b> [107]	 cr 54 S <sub>C</sub> 92 N 103 is	<b>S<sub>A</sub> 137 is</b>
<b>XVIc</b> [108]	 cr 84 S <sub>C</sub> 94 N 96 is	<b>S<sub>A</sub> 138 is</b>
<b>XVI d</b> [108]	 cr 68 S <sub>C</sub> 74 N 78 is	<b>S<sub>A</sub> 137 is</b>
<b>XVIe</b> [108]	 cr 50 S <sub>C</sub> 92 N 95 is	<b>S<sub>A</sub> 144 is</b>
<b>XVI f</b> [108]	 cr 100 S <sub>C</sub> 133 N 139 is	<b>S<sub>A</sub> 138 is</b>

Tabelle 7-2 Verschiedene flüssigkristalline Allenderivate, ihre Phasenumwandlungstemperaturen (°C) und der maximale Klärpunkt der induzierten S<sub>A</sub>-Phase (Kontaktpräparate)

Die Klärpunkte der induzierten  $S_A$ -Phasen liegen alle im gleichen Temperaturbereich und hängen nicht, wie die Mesophasen der reinen Verbindungen, von der Länge der, als Verzweigung an den Allensystemen angebrachten, Alkylkette ab. Eine Verlängerung der terminalen Alkylkette (Verbindung **XVIe**) bewirkt eine Stabilisierung der induzierten Phase.

Die Stärke der EDA-Wechselwirkung zwischen den calamitischen Verbindungen und TNF sollte von zwei Faktoren abhängen. Zum einen von der Differenz der Donor-Akzeptor-Eigenschaften und zum anderen von dem Abstand ihrer aromatischen  $\pi$ -Systeme zueinander [109]. Die größte Wechselwirkung sollte bei großen delokalisierten und somit flachen  $\pi$ -Systemen zu erwarten sein. Dies ist der Fall bei den 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol-derivaten [110], dem 1,4-Diphenyltetrazinderivat **XI** und dem 2-Phenylpyrimidinderivat **XIV**. Bei den Verbindungen **XII-XV** und **XVI f** können nur noch zwei der drei aromatischen Ringe periplanar zueinander angeordnet sein.

Anders ist die Situation im Fall der p-Terphenylderivate **XVIa-d** (Tabelle 7-3).

Nr.	Verbindung Phasenumwandlungstemperaturen der reinen Verbindung	$T_{cl. (max)}$ Kontaktzone
<b>XVIIa</b> [111]	 $C_{10}H_{21}O$ -[p-terphenyl]- $OC_{10}H_{21}$ cr 129 $S_X$ 172 $S_Y$ 196 $S_Z$ 201 $S_C$ 214 is	$S_A$ 212 is
<b>XVIIb</b> [112]	 $C_{10}H_{21}O$ -[p-terphenyl-2-CH <sub>3</sub> ]- $OC_{10}H_{21}$ cr 72 ( $S_C$ 70) $S_A$ 104 N 109 is	-*
<b>XVIIc</b> [112]	 $C_{10}H_{21}O$ -[p-terphenyl-3-CH <sub>3</sub> ]- $OC_{10}H_{21}$ cr 79 ( $S_C$ 74) $S_A$ 114 is	-*
<b>XVII d</b> [112]	 $C_{10}H_{21}O$ -[p-terphenyl-2-CH <sub>3</sub> ]- $OC_{10}H_{21}$ cr 138 $S_C$ 166 $S_A$ 169 is	$S_A$ 176 is

**Tabelle 7-3** Phasenumwandlungstemperaturen ( $^{\circ}C$ ) verschiedener lateral substituierter p-Terphenyl-derivate und die beobachteten maximalen Klärtemperaturen der induzierten bzw. stabilisierten  $S_A$ -Phase (Kontaktpräparate)

(\* Es ist eine Destabilisierung der bestehenden  $S_A$ -Phase zu beobachten, daß durch ein Klären der Probe vom Kontaktbereich zur reinen Verbindung charakterisiert ist.)

In diesen Verbindungen liegen die aromatischen Ringe aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen den orthoständigen Wasserstoffatomen getwistet vor. Trotzdem ist eine

Modifikation der flüssigkristallinen Eigenschaften bei 4,4''-Didecyloxy-p-terphenyl (**XVIIa**) möglich. Die p-Terphenylderivate **XVIIb-d** besitzen je eine zusätzliche laterale Methylgruppe. Bei nahezu gleichwertiger Elektronendonatorfähigkeit ist nur bei der Verbindung mit lateraler Substitution in der peripheren 3-Position (Verbindung **XVIIId**) eine Phasenstabilisierung möglich. Der laterale Substituent sollte die Annäherung der Moleküle, und somit die EDA-Wechselwirkung schwächen und damit die Modifikation der flüssigkristallinen Eigenschaften verhindern. Die Störung des lateralen Substituenten in peripherer 3-Position ist geringer als in 2- oder 2'-Position des p-Terphenyls.

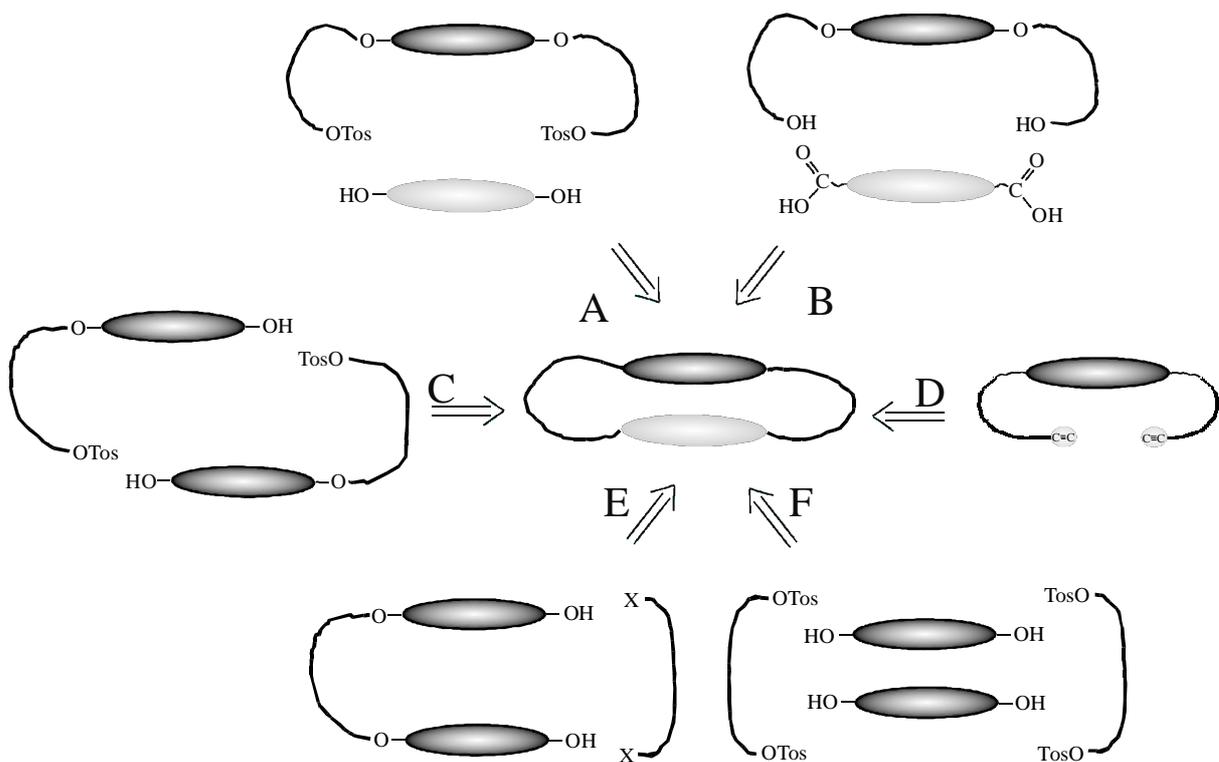
Es ist festzustellen, daß die Induktion von Mesophasen bei Zugabe des Elektronenakzeptors TNF nicht auf diskotische Moleküle beschränkt ist. Auch bei konventionell aufgebauten calamitischen Flüssigkristallen ist dies beobachtbar. Dabei werden bestehende smektisch C und nematische Phasen destabilisiert und smektische A-Phasen induziert. Lange und verzweigte Ketten begünstigen eine starke Wechselwirkung, charakterisiert durch hohe Klärpunkte, während bei kurz-kettigen calamitischen Verbindungen keine Induktion einer smektischen Phase auftritt.

## 8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, flüssigkristalline Polyethercyclophane zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Durch Variation der mesogenen Struktureinheiten, deren Orientierung relativ zueinander und der verknüpfenden Ketten, deren Länge und chemischen Natur sowie der Verknüpfungstopologie konnten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen flüssigkristalliner Cyclophane aufgeklärt werden. Neben cyclischen Dimesogenen, bei denen zwei gleiche starre Strukturelemente im Cyclus vereint sind, wurden Makrocyclen, die zwei verschiedene starre Strukturelemente im Ring enthalten, synthetisiert und untersucht. Als calamitische Struktureinheiten wurden Biphenyl-, p-Terphenylderivate sowie verschiedene Heterocyclen eingesetzt.

Die verwendeten Synthesemethoden für den Aufbau solcher makrocyclischen Verbindungen sind in Schema 8-1 zusammengefaßt.

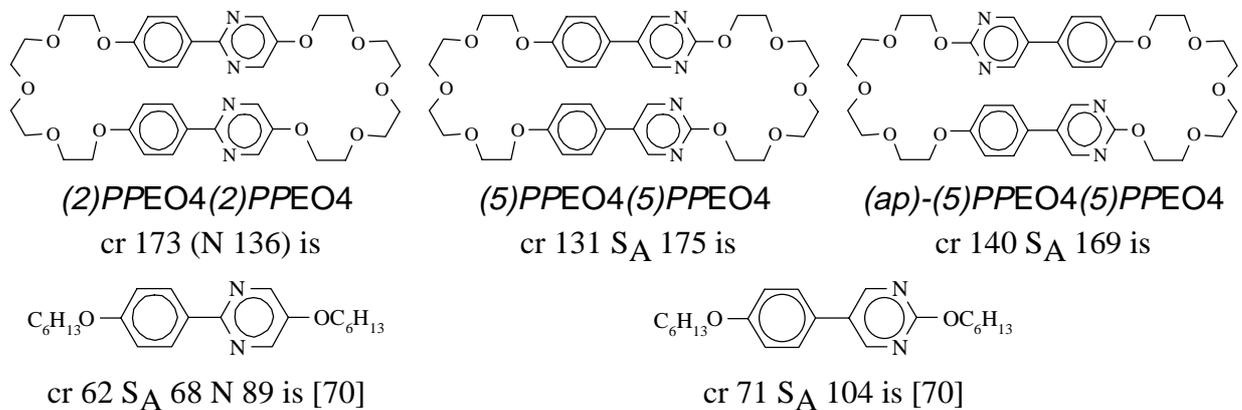


**Schema 8-1 Schematische Darstellung der Synthese flüssigkristalliner Cyclophane, welche gleiche und verschiedene *rigid cores* enthalten können**

In den meisten Fällen wurde die Veretherung von aliphatischen Halogeniden oder Tosylaten mit Phenolen als Cyclisierungsschritt verwendet (Weg A, C, E und F in Schema 8-1). DMF erwies sich bei diesen Reaktionen als das geeignetste Lösungsmittel, da es eine relativ gute Löslichkeit des als Templat zugegebenen Kaliumtosylates ermöglichte. Die YAMAGUCHI-Lactonisierung [40] (Weg B) gestattete es, optisch aktive makrocyclische Lactone in hohen Ausbeuten aufzubauen. Der Aufbau eines starren Strukturelementes als Cyclisierungsschritt

(Weg D) bot die Möglichkeit erstmals flüssigkristalline Cyclophane mit einer Diacetyleneinheit zu synthetisieren. Die Ausbeuten der reinen isolierten Cyclophane betragen zwischen 1...46 %. Die Reinigung der Endprodukte erfolgte durch wiederholte Chromatographie nach unterschiedlichen Methoden mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen als Elutionsmittel und anschließender Rekristallisation bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen. Bemerkenswert sind die hohen Ausbeuten der Makrocyclisierung in den Fällen der Heterocyclen. Die Abwesenheit von größeren Ringen und linearen Oligomeren in den so gereinigten Produkten konnte durch Elektrospraymassenspektrometrie sichergestellt werden.

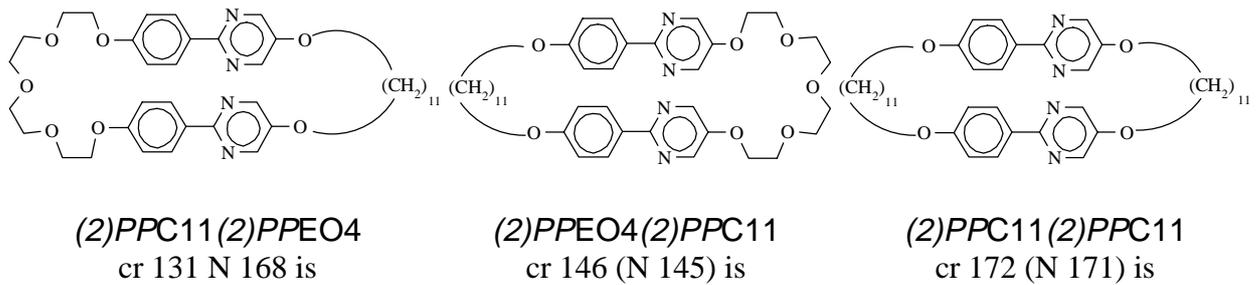
Der Vergleich der Makrocyclen mit konventionell aufgebauten Flüssigkristallen, die jeweils einen vergleichbaren *rigid core* enthalten, zeigt eine deutliche Erhöhung der Phasenumwandlungstemperaturen, hervorgerufen durch die Cyclisierung. Dabei wird der Typ der ausgebildeten Phasen vom *rigid core* bestimmt.



**Abbildung 8-1 Phasenumwandlungstemperaturen der Cyclophane mit Phenylpyrimidinderivate im Vergleich mit den entsprechenden konventionell aufgebauten calamitischen Flüssigkristallen**

Deutlich wird dies beim Vergleich der 2- oder 5-Phenylpyrimidinderivate (Abbildung 8-1). Die 2-Phenylpyrimidinderivate bilden nematische und die 5-Phenylpyrimidinderivate ausschließlich S<sub>A</sub>-Phasen, unabhängig von der Orientierung der starren Strukturelemente relativ zu einander. Eine Variation der Länge der verbrückenden Oligoethylenglykoleinheiten, die im Fall der 2-Phenylpyrimidinderivate detailliert untersucht worden ist, verändert nicht den Typ der gebildeten Mesophase, beeinflusst aber ihre Stabilität.

So bewirken kurze Brücken hohe Phasenumwandlungstemperaturen. Eine Verlängerung oder Desymmetrierung (verschieden lange Brücken in einem Molekül) bewirken eine Mesophasendestabilisierung. Ein schrittweiser Austausch der Polyetherketten gegen Kohlenwasserstoffketten, ausgehend von (2)PPEO4(2)PPEO4 hingegen, bewirkt eine Mesophasestabilisierung, wobei eine Abhängigkeit von der Position relativ zum Heterocyclen zu beobachten ist (Abbildung 8-2).

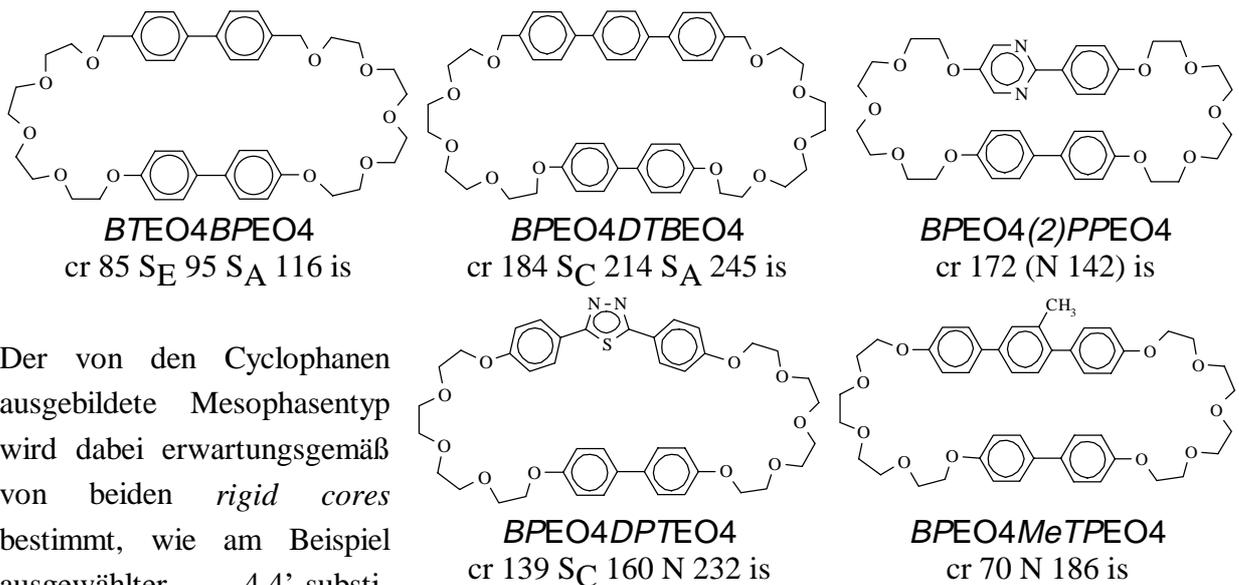


**Abbildung 8-2** Phasenumwandlungstemperaturen von Cyclophanen mit unterschiedlicher chemischer Struktur bei gleicher Kettenlänge der verbrückenden Ketten

Ob für dieses Phänomen veränderte Dipol/Dipolwechselwirkungen, Separationseffekte, verschiedene bevorzugte Konformationen oder andere Ursachen verantwortlich sind, ist bisher nicht geklärt.

Durch eine modifizierte YAMAGUCHI-Lactonisierung konnten erstmals optisch aktive flüssigkristalline Polyethercyclophane erhalten werden, welche breite  $S_C^*$ -Phasen, cholesterinische Phasen und blue phases ausbilden.

In Cyclophanen ist eine definierte Kombination unterschiedlicher mesogener Strukturelemente in einem Molekül realisierbar.

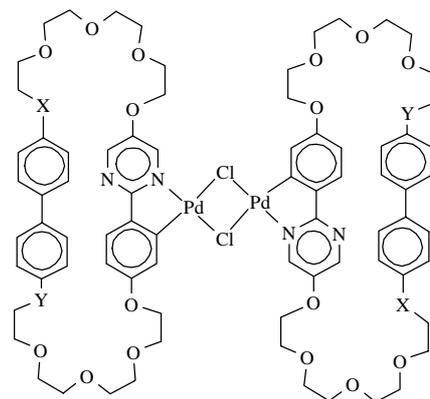


Der von den Cyclophanen ausgebildete Mesophasentyp wird dabei erwartungsgemäß von beiden *rigid cores* bestimmt, wie am Beispiel ausgewählter 4,4'-substituierter Biphenyl-derivate in

**Abbildung 8-3** Umwandlungstemperaturen von Cyclophanen, die jeweils ein 4,4'-disubstituiertes Biphenylsystem enthalten

Die durch die Makrocyclisierung hervorgerufene Mesophasenstabilisierung ermöglichte es, Moleküle zu synthetisieren, die zwei verschiedene formanisotrope Strukturelemente oder einen mesogenen calamitischen *rigid core* und ein nichtmesogenes Strukturelement enthalten. Damit war es möglich, flüssigkristalline Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften (EDA-Wechselwirkung, Komplexierung an Übergangsmetalle, glasartiges Erstarren, usw.) gezielt aufzubauen.

2-Phenylpyrimidinderivate sind in zweikernige Palladium-II-Komplexe überführbar. Während die Umsetzung von  $(2)PPEO_4(2)PPEO_4$  mit  $Pd(PhCN)_2Cl_2$  zu nicht näher charakterisierbaren Stoffgemischen führte, konnten die Cyclophane  $BTEO_4(2)PPEO_4$  und  $BPEO_4(2)PPEO_4$ , welche neben einer 2-Phenylpyrimidineinheit eine 4,4'-substituierte Biphenyleinheit enthalten, in guten Ausbeuten zu neuartigen Metallmesogenen mit ungewöhnlicher Molekülstruktur umgesetzt werden. In diesen Metallkomplexen sind die Phasenumwandlungstemperaturen im Vergleich zu den reinen Liganden stark erhöht.



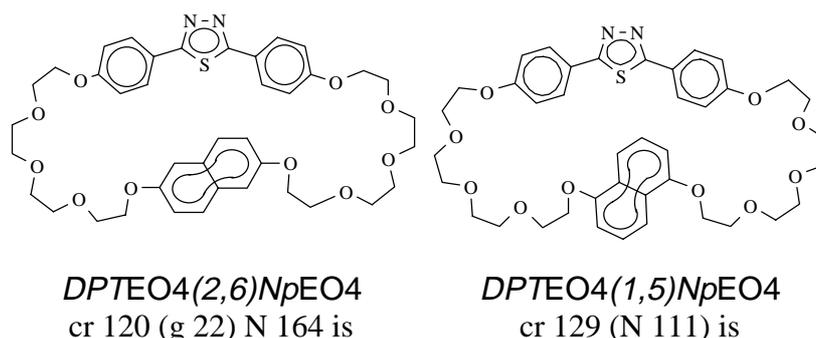
**Abbildung 8-4 Struktur der Palladium-II-Komplexe Pd13 und Pd14**

**Pd13** X, Y = O

**Pd14** X = -OCH<sub>2</sub>-, Y = -CH<sub>2</sub>O-

In Abbildung 8-5 sind die Phasenumwandlungstemperaturen von zwei nematischen Cyclophanen gegenübergestellt. Deutlich ist hier der Einfluß des Substitutionsmusters des zweiten Strukturelementes zu sehen.

$DPTEO_4(2,6)NpEO_4$  bildet eine breite nematische Phase mit einem Glasübergang aus.  $DPTEO_4(1,5)NpEO_4$  bildet ebenfalls eine nematische Phase, mit deutlich geringerer Stabilität, aus. Eine Glasstufe, bei guter Unterkühlbarkeit der nematischen Phase, kann nicht beobachtet werden.



**$DPTEO_4(2,6)NpEO_4$**   
cr 120 (g 22) N 164 is

**$DPTEO_4(1,5)NpEO_4$**   
cr 129 (N 111) is

**Abbildung 8-5 Umwandlungstemperaturen von  $DPTEO_4(2,6)NpEO_4$  und  $DPTEO_4(1,5)NpEO_4$**

Durch die eingeschränkte Mobilität der mesogenen Einheiten wäre die Ausbildung von biaxial nematischen Phasen denkbar [33,79]. Ein Nachweis dieser optisch zweiachsigen nematischen Phasen von thermotropen niedermolekularen calamitischen Flüssigkristallen ist umstritten [113], da in den bisher verwendeten Methoden [114] Orientierungsphänomene eine Biaxialität vortäuschen können. Es wurden bisher keine Untersuchungen dahingehend durchgeführt.

Die Makrocyclisierung zweier starrer Strukturelemente über flexible Brücken führt aber nicht in allen Fällen zu Cyclophanen mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Große laterale Substituenten, wie z.B. in Ansverbindungen (**34** in Abbildung 8-6) oder die Kombination zweier zu stark gewinkelter *rigid cores*, wie des 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazols, führen zu nicht mesomorphen Verbindungen.

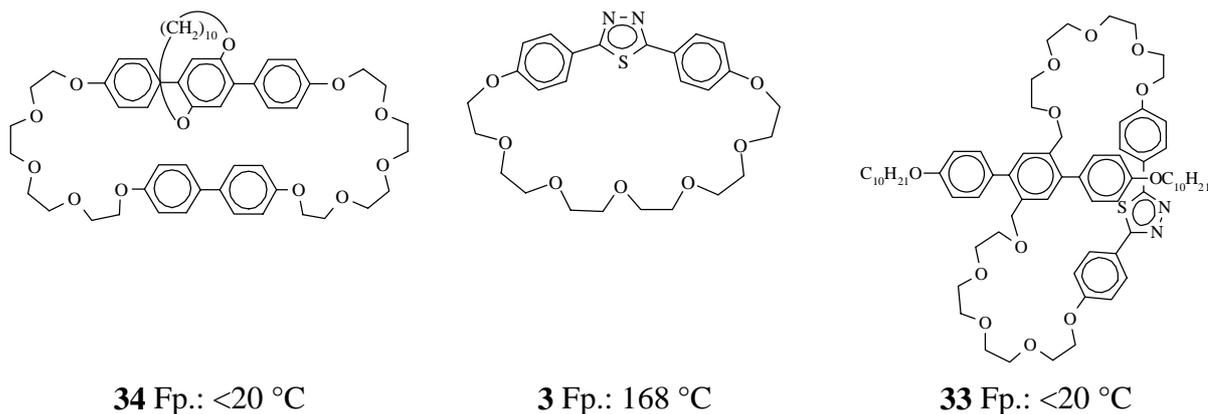


Abbildung 8-6

Die terminal/terminal Verknüpfung von zwei starren Struktureinheiten in Cyclophanen scheint die günstigste Topologie für die Organisation zu Mesophasen zu sein. Eine lateral/terminal Verknüpfung zweier Mesogene im Ringsystem führte zu einer nicht flüssigkristallinen, bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung (**33** in Abbildung 8-6).

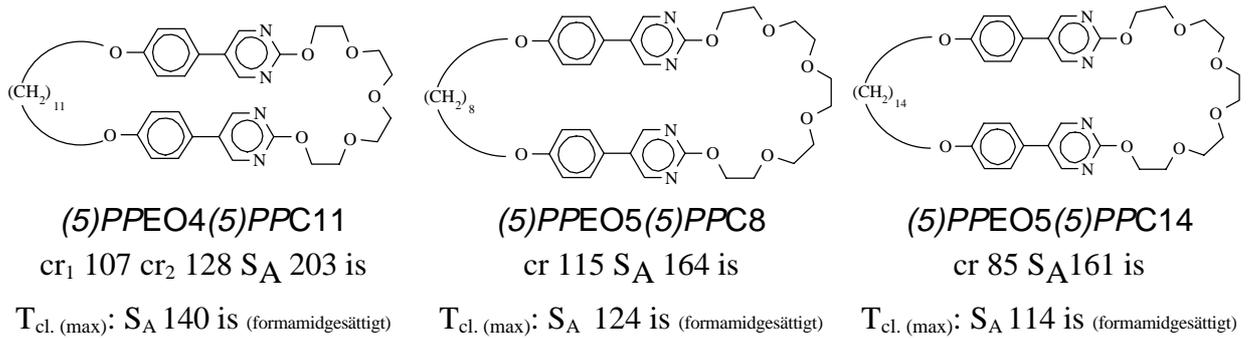
Auch eine Überbrückung eines 2,5-Diphenylthiadiazols als *rigid core* mit der Oligooxyethylenkette führt lediglich zu einer kristallinen Verbindung mit hohem Schmelzpunkt (**3** in Abbildung 8-6).

Die Grundstruktur der synthetisierten Cyclophane, bestehend aus meist elektronenreichen aromatischen Systemen und hydrophilen Oligooxyethylenbrücken, sollte eine Wechselwirkung mit Elektronenakzeptoren einerseits und Alkalimetallionen oder protischen Lösungsmitteln andererseits gestatten.

In Mischungen von *DPTEO4(2,6)NpEO4* (Abbildung 8-5) mit dem Elektronenakzeptor 2,4,7-Trinitrofluorenol konnte die Induktion einer smektischen A-Phase, durch EDA-Wechselwirkung beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Naphthalineneinheit eine nicht notwendige Voraussetzung für die Induktion von  $S_A$ -Phasen darstellt. Dieses Phänomen ist auch bei zahlreichen konventionell aufgebauten Flüssigkristallen zu beobachten.

Eine Wechselwirkung mit Alkalimetallionen und verschiedenen protischen Lösungsmitteln konnte bei Cyclophanen mit zwei Polyetherketten in Kontaktpräparaten nicht nachgewiesen werden. Auch bei Untersuchungen von monomolekularen Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche konnte keine signifikante Änderung der Eigenschaften durch eine Wechselwirkung mit Ionen festgestellt werden.

Lediglich im Fall der 5-Phenylpyrimidinderivate (Abbildung 8-7), die eine Oligoethylenglykol- und eine Kohlenwasserstoffbrücke enthalten, konnten durch die Zugabe von Formamid eine lyotrope  $S_A$ -Phase beobachtet werden. Allerdings liegen die Klärpunkte der lösungsmittelgesättigten Proben unter denen, der reinen Verbindungen.



**Abbildung 8-7 Amphiphile 5-Phenylpyrimidinderivate**

Bei Untersuchungen von monomolekularen Filmen von (5)PPEO4(5)PPC11 an der Wasser/Luft-Grenzfläche konnte keine signifikante Änderung der Eigenschaften bei Verwendung von NaCl- und KCl-Lösungen (0.1M) als Subphase festgestellt werden. Bei der Verwendung von 0.1M LiCl-Lösung als Subphase jedoch, konnten keine reproduzierbaren  $\pi/A$ -Isothermen erhalten werden. Offenbar scheint eine Wechselwirkung der Verbindung mit den Ionen in der Subphase, die Ausbildung von definierten Monoschichten zu verhindern. Denn auch bei Verbindung (5)PPEO5(5)PPC8, die einen größeren solvatophilen Molekülteil besitzt, sind keine definierten monomolekularen Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu beobachten. Es müssen aber noch weiterführende Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt werden, um dieses Verhalten zu klären.

Durch die geeignete Verknüpfung von starren Strukturelementen in cyclischen Systemen, können flüssigkristalline Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften erhalten werden. Dabei muß davon ausgegangen werden, daß nicht die erhöhte Formanisotropie, sondern eine eingeschränkte Mobilität der verknüpften *rigid cores* die Stabilität, der flüssigkristallinen Phasen bestimmt.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Bemerkungen

4,4'-Dihydroxybiphenyl (Merck), 2,5-Dibromtoluol (Aldrich), 4-(Brommethyl)brombenzol (Aldrich), 4-Bromphenol (Aldrich), 1,4-Phenyldiboronsäure (Lancaster), 2-Hydroxypyrimidin Hydrochlorid (Aldrich), Tetrabutylammoniumfluorid (1M Lösung in THF) (Aldrich), tert.-Butyldiphenylsilylchlorid (Aldrich), Tetrakis-triphenylphosphinpladium [115] wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die entsprechenden Oligoethylenglykole wurden im Vakuum destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Toluol-p-sulfonylchlorid wurde mehrfach aus n-Heptan umkristallisiert und unter Argon gelagert. Natriumhydrid (80 % in Mineralöl) wurde durch wiederholtes Waschen mit wasserfreiem n-Hexan vom Mineralöl befreit und unter Argon gelagert. Verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet [116] und vor Verwendung mit Hilfe der Karl-Fischer-Methode [117] auf den Wassergehalt geprüft. Für die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe unter erhöhter Temperatur und Drücken wurde eine Hydrierapparatur der Firma Parr Instrument (Deutschland, Frankfurt a.M.) verwendet. Kieselgel 60 (d = 0.040...0.036  $\mu\text{m}$ , 0.036...0.200  $\mu\text{m}$ ) (Merck) wurde für die Säulenchromatographie und Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> (gipshaltig) (Merck) für die fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit einem Chromatotron der Firma Harrison Research Europe (Muttentz) verwendet. Die Identität und Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde mit <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie (Varian Unity 500 oder Bruker WP 200 Spektrometer) mit Tetramethylsilan als innerem Standard und EI-Massenspektrometrie (AMD 402) und Elektrospraymassenspektrometrie (eine Lösung der Verbindungen in CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O mit einer Konzentration von ca. 10  $\mu\text{g/ml}$  wurden in einem Finnigan MAT LCQ Spektrometer vermessen) überprüft. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien (Merck) verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht (254 und 354 nm), mittels Einwirken von Ioddämpfen, Besprühen der Dünnschichtfolie mit alkalischer Bromthymolblau-Lösung und anschließender Einwirkung von Ammoniak oder mit Dragendorfs Reagenz [118].

Phasenumwandlungstemperaturen werden in Grad Celsius angegeben und sind nicht korrigiert. Die Umwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop nach KOFLER oder mit einem Mettler FP HAT Heiztisch in Verbindung mit einem Nikon Optiphot 2 Polarisationsmikroskop bestimmt und mit den Ergebnissen der DSC Messungen mit einem Perkin-Elmer DSC-7 abgestimmt.

Für die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden automatische Vierkreisdiffraktometer STADI 4 oder IPDS der Firma Stoe & Cie verwendet.

Die Charge-Transfer Komplexe wurden entweder durch Lösen der entsprechenden Mengen der Verbindungen und 2,4,7-Trinitrofluorenon in Chloroform und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck oder direkt durch Vermischen der isotropen Phasen erhalten.

Monoschichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden mit einer Filmwaage der Firma R&K durchgeführt. Dabei wurden ca. 1mM Lösungen der Verbindungen in frisch destilliertem Chloroform auf die Wasseroberfläche gespreitet und die Barrieren mit ca.  $0.1 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bewegt. Das verwendete Wasser wurde mit einer Millipor-Anlage gereinigt.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach den chromatographischen Trennungen und Umkristallisation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert.

Die meisten Cyclischen Verbindungen, die Heterocyclen und zwei Oligoethylenglykolbrücken enthalten, nahmen an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit auf. Deshalb wurden die Verbindungen durch Erhitzen auf ca.  $40 \text{ °C}$  über den Klärpunkt ( $\sim 1 \text{ min}$ ) getrocknet, sofort verschlossen und untersucht.

Die Numerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern soll der Vereinfachung und Übersichtlichkeit dienen.

## 9.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften-Synthese der Intermediate

Die Charakterisierung eines Teiles der Zwischenverbindungen ist in Anhang II beschrieben.

### 9.2.1 WILLIAMSON-Veretherung

Methode A:

1 mmol Phenol und 1.1 Äquivalente des entsprechenden Tosylates oder Halogenides werden in einer Argonatmosphäre zu einer Suspension von 10 Äquivalenten Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid in 30 ml Acetonitril gegeben und unter Rühren am Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  10:0.5...2 oder Benzin (Kp.: 80...110 °C)/EtOAc 10:4...6). Sobald kein Phenol mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid oder Diethylether (50 ml) und destilliertem Wasser (30 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit dem entsprechenden organischen Lösungsmittel extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird mit jeweils 20 ml 5M HCl, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, destilliertem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt oder aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

Methode B:

Unter einer Argonatmosphäre wird langsam unter starkem Rühren zu 20 Äquivalenten Oligoethylenglykol portionsweise 2 Äquivalente Natrium so zugegeben, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann. Sobald alles Natrium zugegeben ist, erwärmt man die Reaktionsmischung langsam auf 70 °C bis alles Natrium gelöst ist. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wird 1 mmol Benzylbromid portionsweise zugeben und anschließend für 18 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man die Reaktionsmischung mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (100 ml) und extrahiert die Lösung dreimal mit Chloroform oder Methylenchlorid (je 80 ml). Die vereinigte organische Phase wird mit destilliertem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung (je 50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt, das durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten wird, kann chromatographisch gereinigt werden.

Methode C:

Kommerziell erhältliches NaH (60 % in Mineralöl) wird in einer Argonatmosphäre mehrfach (4...6mal) mit wasserfreiem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zu 1.1 Äquivalenten so behandeltem NaH werden 10 ml DMF gegeben und die Suspension auf

0...5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 1 mmol Alkohol in 10 ml DMF langsam zugegeben und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 2 h gerührt. Das entsprechende Halogenid (1 Äquivalent) wird portionsweise hinzu gegeben und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur und anschließend 4 h bei 60 °C gerührt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten meist tiefschwarzen Reaktionsmischung wird vorsichtig 1 ml Methanol und Wasser (1 ml) zugegeben, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan oder 20 ml Essigester und 15 ml 5N HCl aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung (jeweils 15 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt, welches durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wird, kann in siedendem Methanol aufgenommen werden und wird heiß filtriert, um es von den schwarzen Nebenprodukten abzutrennen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und kann durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen oder chromatographisch gereinigt werden.

### 9.2.2 Tosylierung

#### Methode A:

1 mmol des entsprechenden Alkohols werden in 10 ml eines Gemisches von gleichen Teilen THF und 20%iger wäßriger NaOH gelöst und auf 0...5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 2 Stunden 1.2 Äquivalente Toluol-p-sulfonylchlorid in 6 ml THF mit Hilfe einer Dosierpumpe zugegeben. Man rührt weitere 2 h bei dieser Temperatur und versetzt die Reaktionsmischung mit 50 ml destilliertem Wasser. Das Gemisch wird dreimal mit Methylenchlorid (je 25 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase mit destilliertem Wasser und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

#### Methode B:

Die Reaktion wird wie in Methode A beschrieben durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in 20 ml Eis/H<sub>2</sub>O gegeben und die wäßrige Phase mit Toluol (3mal 10 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Dabei bilden die monotosylierten Oligoethylenglykole schwerlösliche Komplexe, die durch Filtration abgetrennt werden können. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Oligoethylenglykolbistosylate im allgemeinen rein erhalten, so daß keine weitere Reinigung erforderlich ist.

### 9.2.3 Photobromierung mit NBS

Zu einer gut gerührten, siedenden Suspension von 1 mmol der Benzylverbindung und 1.1 Äquivalenten N-Bromsuccinimid in 80 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  werden ca. 200 mg Dibenzoylperoxid zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom Succinimid abfiltriert und der Niederschlag 2mal mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt kann aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert werden.

### 9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen

#### Methode A:

Eine auf 0...10 °C gekühlte aus 1 mmol Bromaren und 1.2 Äquivalenten Mg in 100 ml wasserfreiem THF hergestellte Grignard-Lösung wird unter Rühren in einer Argonatmosphäre zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 3 Äquivalenten Borsäuretrimethylester in 20 ml wasserfreiem THF über einen Zeitraum von einer Stunde getropft. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 Stunden bei dieser Temperatur. Nach der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure (5 Äquivalente), wird die entstehende Suspension mit Diethylether oder Essigsäureethylester zweimal (ca. 50 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung (20 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Benzin (Kp.: 80...110 °C) oder Pentan umkristallisiert.

#### Methode B:

Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 1 mmol Bromaren in 50 ml wasserfreiem THF werden unter Rühren 1.2 Äquivalente n-Butyllithium (1.6M-Lösung in Hexan) langsam zugegeben und nach beendeter Zugabe die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Lösung wird bei -70 °C eine auf -30 °C gekühlte Lösung von 3 Äquivalenten Borsäuretrimethylester in 20 ml wasserfreiem THF über einen Zeitraum von einer Stunde getropft. Man läßt die Reaktionsmischung in einem Zeitraum von 6...8 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 Stunden bei dieser Temperatur. Nach der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure (5 Äquivalente) wird die entstehende Suspension mit Diethylether oder Essigsäureethylester zweimal (ca. 50 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung (20 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Benzin (Kp.: 80...110 °C) oder Pentan umkristallisiert.

### 9.2.5 SUZUKI-Kupplung

#### Methode A:

1 mmol Boronsäure und 1.1 Äquivalente der entsprechenden Halogenarenverbindung werden in 30 ml eines Gemisches aus Benzol (20 ml) und 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Lösung suspendiert und die Reaktionsapparatur sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom werden 0.1 Äquivalente Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5...2 oder Benzin (Kp.: 80...110 °C)/EtOAc 10:4...6). Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist, wird der sich bildende Niederschlag abgesaugt, in Methylenchlorid (60 ml) aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden.

#### Methode B:

1 mmol Boronsäure und 1.1 Äquivalente der entsprechenden Halogenarenverbindung werden in 50 ml eines Gemisches aus Glyme (30 ml) und 1M NaHCO<sub>3</sub> - Lösung suspendiert und die Reaktionsapparatur sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom werden 0.1 Äquivalente Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren am Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5...2 oder Benzin (Kp.: 80...110 °C)/EtOAc 10:4...6). Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingeeengt. Die so erhaltene Suspension wird dreimal mit Methylenchlorid (jeweils 20 ml) extrahiert, die vereinigte organische Phase mit 20 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt kann durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden.

### 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

#### Methode A:

1 mmol der entsprechenden benzylgeschützten Verbindung wird in einem Hydriergefäß in 20 ml Essigsäureethylester oder bei Verbindungen, die in diesem Lösungsmittel nicht oder schwer löslich sind, in 20 ml eines Gemisches von THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Eisessig im Verhältnis 8.5/1/0.5 gelöst und 10 mol% Palladium (10 % auf Aktivkohle) zugegeben. Die Apparatur wird 10 Minuten mit Wasserstoff gespült und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10:0.5...2 oder Benzin (Kp.: 80...110 °C)/EtOAc 10:4...6) und sobald kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, der Katalysator durch Filtration abgetrennt. Das Lösungs-

mittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

#### Methode B:

1 mmol der entsprechenden benzylgeschützten Verbindung und 10 mol% Palladium (10 % auf Aktivkohle) werden in 20 ml Essigsäureethylester heiß gelöst und in ein Druckgefäß gegeben, dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend auf 70 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird in einer Wasserstoffatmosphäre bei 3atm solange geschüttelt bis dünnschichtchromatographisch (Elutionsmittel:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  10:0.5...2 oder Benzin (Kp.: 80...110 °C)/EtOAc 10:4...6) kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist. Die Reaktionsmischung wird, zum Abtrennen des Katalysators, heiß filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden.

### 9.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift-Orthopalladierung

Äquimolare Mengen (1 mmol) des Liganden und  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  werden bei Raumtemperatur in 10 ml Ethanol suspendiert und 15 min gerührt. Anschließend wird soviel Chloroform (ca. 0.5 ml) zugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Es bildet sich ein Niederschlag der nach 8 h rühren bei Raumtemperatur abgesaugt und nacheinander mit Ethanol und Aceton (je 2 ml) gewaschen wird. Das Produkt wird in frisch destilliertem Chloroform gelöst, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Komplexe können aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert werden.

### 9.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften-Synthese der Cyclophane

#### 9.4.1 WILLIAMSON-Veretherung (Cyclisierung)

Die Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre mit sorgfältig getrockneten und sekurierten Geräten durchgeführt.

0.1 mmol Tosylat- oder Halogenverbindung und 1 Äquivalent des entsprechenden Phenols werden in 100 ml DMF (abs.) gelöst und über einen Zeitraum von 12...24 h mit Hilfe einer Dosierpumpe zu einer auf 80 °C erwärmten Suspension von 10 Äquivalenten Kaliumcarbonat und 10 Äquivalenten Kaliumtosylat in 20 ml DMF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 144 bis 276 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 70 ml Methylenchlorid und 20 ml destilliertem Wasser aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit jeweils 20 ml 5M HCl, gesättigter

Natriumhydrogencarbonatlösung, destilliertem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung (jeweils ca. 15 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt und anschließend bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

#### 9.4.2 YAMAGUCHI-Lactonisierung

0.26 mmol Dicarbonsäure werden in 8 ml getrocknetem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu der gerührten Lösung werden bei dieser Temperatur mit einer Spritze 0.52 mmol 2,4,6-Trichlorbenzoesäurechlorid und anschließend 0.82 mmol absolutes Pyridin langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei dieser Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur weitere 90 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wird unter Argon filtriert und das Filtrat mit wasserfreiem Methylenchlorid auf 70 ml verdünnt. 0.26 mmol des entsprechenden Alkohols werden in 70 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und beide Lösungen simultan mit zwei Dosierpumpen oder zwei Tropftrichtern über einen Zeitraum von 15 bis 20 Stunden zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 2 mmol DMAP in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden bei 0 °C und weitere 168 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit jeweils 50 ml 5N HCl (2mal), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt und anschließend bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

## 9.5 Synthese der Cyclophane mit zwei gleichen starren Struktureinheiten

### 9.5.1 TBEO4TBEO4 1a

7,10,13,16,19,29,32,35,38,41-Decaoxapentacyclo[40.2.2.2.<sup>2,5</sup>.2.<sup>21,24</sup>.2<sup>25,27</sup>]dopentaconta-2,4,21,23,25,27,42,44(1),45,47,49,51-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.54 mmol (0.3 g) 1,11-Bis[4-(4'-hydroxyphenyl)benzyloxy]-4,7,10-trioxaundecan

0.54 mmol (0.27 g) Tetraethylenglykolbistosylat

5.4 mmol (0.752 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

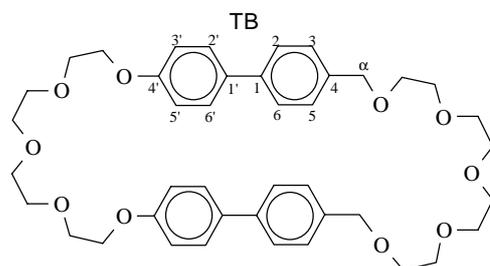
5.4 mmol (1.14 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 192 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 30 mg (8 %)

cr 102 S<sub>E</sub> 105 S<sub>A</sub> 115 is

C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub> berechnet C 70.35 H 7.32

716.88 g/mol

gefunden C 70.56 H 7.27

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 3.60-3.73 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (t, 4H, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, C-4'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.55 (s, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 7.29 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 7.40 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 716 (90, M<sup>+</sup>), 686 (9), 605 (6), 540 (15), 522 (5), 297 (8), 269 (10), 253 (11), 225 (10), 209 (40), 197 (28), 183 (100), 165 (29), 154 (24), 133 (38), 119 (10), 105 (20), 89 (80), 73 (17), 59 (18).

### 9.5.2 BPEO4BTEO4 1b

6,9,12,15,18,29,32,35,38,41-Decaoxapentacyclo[40.2.2.2.<sup>2,5</sup>.2.<sup>20,23</sup>.2<sup>24,28</sup>]dopentaconta-2,4,20,22,24,26,42,44(1),45,47,49,51-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1 mmol (0.875 g) 4,4'-Bis-[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa tridecyl]biphenyl **68**

1 mmol (0.186 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

10 mmol (1.4 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

10 mmol (2.11 g) KOTos

140 ml wasserfreies DMF



## 9.5.4 DPTEO6DPTEO6 2b

10,13,16,19,22,25,28,41,44,47,50,53,56,59,65,70,3,4,34,35-tetradecaoxidithiatetraazaheptacyclo[58.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>29,32</sup>.2<sup>37,40</sup>.1<sup>2,5</sup>.1<sup>33,36</sup>]doheptaconta-2,4,6,8,29,31,33,35,37,39,60,62(1),63,66,68,71-hexadecaen

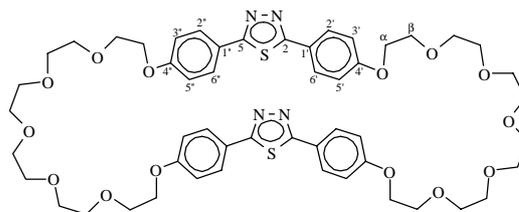
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 4.0 mmol (1.08 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol  
 4.0 mmol (2.36 g) Hexaethylenglykolbistosylat **97d**  
 40 mmol (5.52 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 40 mmol (8.44 g) KOTos  
 890 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 210 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Acetonitril,  
 Ethanol



Ausbeute: 3 mg (0.9 % bezogen auf 320 mg getrenntes Rohprodukt) cr 118 S<sub>C</sub> 182 N 254 is  
 C<sub>52</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> berechnet 1033.3938 (M+1)<sup>+</sup> 1033.24 g/mol  
 gefunden 1033.3966

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 3.63-3.67 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.71 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 8H, H<sup>β,β'</sup>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 8H, H<sup>α,α'</sup>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 8H, H<sup>3',5',3'',5''</sup>), 7.79 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 8H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 1032 (14), 1003 (5), 987 (13), 944 (8), 686 (88), 559 (18), 516 (23), 270 (70), 146 (100).

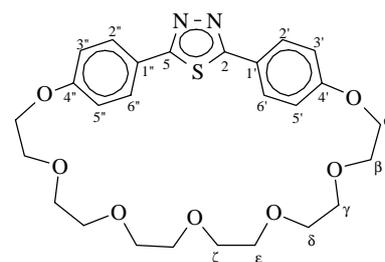
## 9.5.5 DPTEO6 3

10,13,16,19,22,25,29,36,3,4-Heptaoxathiadiazatetracyclo[27.2.2.2<sup>6,9</sup>.1<sup>2,5</sup>]hexatriaconta-2,4,6,8,30,31(1),32,34-octaen

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0...1)

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Acetonitril,

Ethanol: Heptan/Toluol, Ethanol



Ausbeute: 2 mg (0.9 % bezogen auf 320 mg getrenntes Rohprodukt) Fp.:168 °C  
 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S berechnet 517.2008 (M+1)<sup>+</sup> 516.62 g/mol  
 gefunden 517.2021

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 3.21-3.26 (m, 8H, H<sup>ζ,ζ',ε,ε'</sup>), 3.28-3.30 (m, 4H, H<sup>δ,δ'</sup>), 3.38-3.41 (m, 4H, H<sup>γ,γ'</sup>), 3.74 (t, <sup>3</sup>J 3.8 Hz, H<sup>β,β'</sup>), 4.42 (t, <sup>3</sup>J 3.9 Hz, H<sup>α,α'</sup>), 7.18 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup>), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 516 (100, M<sup>+</sup>), 473 (3), 473 (59), 457 (7), 428 (8), 400 (27), 384 (16), 296 (10), 268 (10), 252 (13).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 555  $[M+K]^+$  (12 %), 539  $[M+Na]^+$  (19 %), 517  $[M+H]^+$  (100 %).

#### 9.5.6 DPTMEO4DPTEO4M 4

(*R,R*)-11,52-Dimethyl-12,51-dioxo-10,13,16,19,22,25,38,41,44,47,50,53,61,66,3,4,31,32-Dodecaoxadithiatetraazaheptacyclo[52.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>26,29</sup>.2<sup>34,37</sup>.1<sup>2,5</sup>.1<sup>30,33</sup>]hexahexaconta-2,4,6,8,26,28,30,32,34,36,54,56(1),57,59,62,64-hexadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.2 YAMAGUCHI-LACTONISIERUNG

Ansatz: 0.26 mmol (0.097 g) (*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(ethoxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-1,3,4-thiadiazol

0.52 mmol (0.126 g) 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid

0.82 mmol (0.066 ml) Pyridin

0.26 mmol (0.163 g) 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol

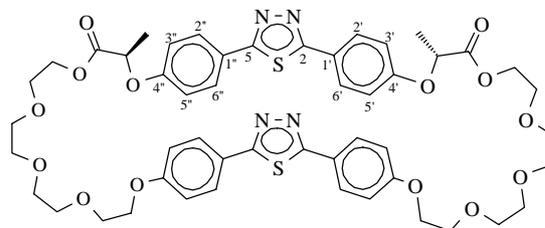
1.56 mmol (0.190 g) DMAP

50 ml Methylenchlorid

Reaktionszeit: 240 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol  
(10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 80.7 mg (31 %)

cr 147 ( $S_C^*$  125) Ch 154 BP 156 is

$C_{50}H_{56}N_4O_{14}S_2$  berechnet 1001.3312 ( $M+1$ )<sup>+</sup>  
gefunden 1001.3305

1001.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.61 (d, <sup>3</sup>*J* 6.7 Hz, 6H,  $CH_3$ -CH), 3.59-3.64 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 3.65 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 3.70 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.84 (t, <sup>3</sup>*J* 4.6 Hz, 4H, C-4',4''- $OCH_2$ ), 4.13 (B des A,A',B-Spinnsystems, <sup>3</sup>*J* 4.4 Hz, 4H,  $C(O)OCH_2-CH_2$ ), 4.31 (A,A' des A,A',B-Spinnsystems, <sup>2</sup>*J* 2.4 Hz, <sup>3</sup>*J* 4.4 Hz, 4H,  $C(O)OCH_2-CH_2$ ), 4.74 (q, <sup>3</sup>*J* 6.7 Hz, 2H,  $CH_3-CH$ ), 6.84, 6.88 (2d, <sup>3</sup>*J* 8.7 Hz, 8H,  $H^{3',5',3'',5''}$ ), 7.74, 7.75 (2d,  $\ddot{u}$ , <sup>3</sup>*J* 8.7 Hz, 8H,  $H^{2',6',2'',6''}$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  19.36 ( $CH_3$ ), 65.30, 68.81, 69.90, 70.66, 71.75, 71.79, 71.89, 72.05, 73.43 ( $OCH_2$ ), 116.25, 116.65 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 124.10, 124.72 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 130.37, 130.45 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 160.78, 162.16 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 168.06, 168.17 (C-2,5<sub>DPT</sub>), 172.65 (C=O).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 1000 (24,  $M^+$ ), 985 (5), 971 (6), 955 (10), 941 (16), 927 (9), 913 (12), 897 (11), 883 (8), 869 (10), 853 (11), 823 (18), 809 (38), 795 (40), 738 (19), 752 (23), 692 (6), 646 (10), 501 (17), 457 (8), 429 (12), 384 (12), 146 (90), 100 (100).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 1039  $[M+K]^+$  (5), 1023  $[M+Na]^+$  (63), 1001  $[M+H]^+$  (100).

## 9.5.7 DPOEO4DPOEO3 5

10,13,16,19,23,35,38,41,44,50,55,3,4,28,29-Nonaoxadithiatetraazaheptacyclo[43.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>31,34</sup>.1<sup>2,5</sup>.1<sup>27,30</sup>]pentapentaconta-2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,45,47(1),48,51,53,56-hexadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.176 mmol (0.110 g) 1,10-Bis{4-[5-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenyl}-1,4,7,10-tetraoxadecan

0.176 mmol (0.088 g) Tetraethylglykolbistosylat **97b**

3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

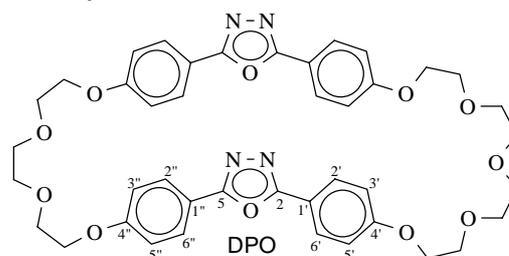
3 mmol (0.630 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan/Essigsäureethylester



Ausbeute: 51.8 mg (22 %)

Fp.: 195 °C

C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub> berechnet C 64.61 H 5.68 N 7.18

780.84 g/mol

gefunden C 64.56 H 5.75 N 7.06

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.68-3.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.81-3.86 (m, 8H, Ar-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) 4.03-4.06 (m, 8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 4H, H<sup>3'',5''</sup>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 8H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

## 9.5.8 (2)PPEO3(2)PPEO3 6a

6,9,12,15,24,27,30,33,3,18,39,41-Octaoxatetraazapentacyclo[32.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]tetra-tetraconta-2,4,16,18,20,22,34,36(1),37,39,41,43-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.20 mmol (0.093 g) 1,10-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaocan **51a**

0.20 mmol (0.092 g) Triethylglykolbistosylat **97a**

3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

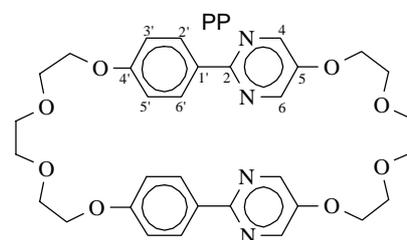
3 mmol (0.630 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan, Heptan/Toluol



Ausbeute: 43 mg (35 %)

cr 178 (N 134) is

C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>·0.5H<sub>2</sub>O berechnet C 62.63 H 6.08 N 9.13

620.71 g/mol

gefunden C 62.62 H 6.12 N 8.74

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.71 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.80 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz,

4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.20 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.79 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.37 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.33, 68.80, 69.68, 69.85, 71.00, 71.11 (OCH<sub>2</sub>), 114.62 (C-3',5'), 129.08 (C-2',6'), 130.23 (C-1'), 144.62 (C-4,6), 151.68 (C-2), 158.07 (C-4'), 160.50 (C-5).

### 9.5.9 (2)PPEO4(2)PPEO4 **6b**

6,9,12,15,18,27,30,33,36,39,3,21,45,47-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.153 g) 1,13-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxa-tridecan **51b**

0.30 mmol (0.151 g) Tetraethylglykolbistosylat

3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

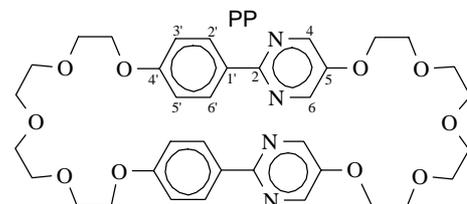
3 mmol (0.630 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 196 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Ethanol/Toluol, Heptan



Ausbeute: 65 mg (32 %)

cr 173 (N 136) is

C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> berechnet 693.3135 (M+1)<sup>+</sup>  
gefunden 693.3156

692.77 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.66-3.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.83 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.86 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.16 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.13 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.36 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.50, 68.45, 69.52, 69.68, 70.78, 70.86, 70.92, 70.96 (OCH<sub>2</sub>), 114.49 (C-3',5'), 129.12 (C-2',6'), 130.27 (C-1'), 144.11 (C-4,6), 151.00 (C-2), 157.98 (C-4'), 160.46 (C-5).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 692 (51), 662 (6), 649 (42), 605 (21), 561 (50), 547 (10), 534 (23), 347 (18), 334 (20), 290 (16), 281 (12), 267 (15), 259 (23), 241 (24), 227 (21), 215 (100), 188 (35), 121 (62), 108 (32).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 731 [M+K]<sup>+</sup> (36), 715 [M+Na]<sup>+</sup> (81), 693 [M+H]<sup>+</sup> (100).

### 9.5.10 (2)PPEO5(2)PPEO5 **6c**

6,9,12,15,18,21,30,33,36,39,42,45,3,24,51,53-Dodecaoxatetraazapentacyclo[44.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>22,25</sup>.2<sup>26,29</sup>]hexapentaconta-2,4,22,24,26,28,46,48(1),49,51,53,55-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.173 g) 1,16-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-

4,7,10,13-tetraoxatetradecan **51c**0.30 mmol (0.164 g) Pentaethylglykolbistosylat **97c**2 mmol (0.276 g)  $K_2CO_3$ 

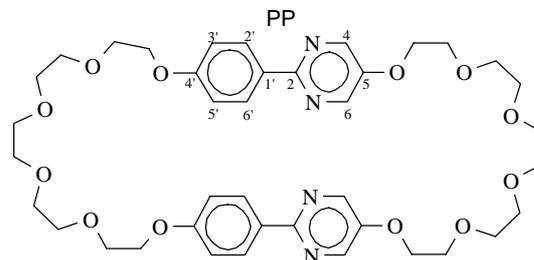
2 mmol (0.420 g) KOTos

110 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 42 mg (18 %)

cr 125 (N 111) is

 $C_{40}H_{52}N_4O_{12}$  berechnet 781.3659 (M+1)<sup>+</sup>

780.88 g/mol

gefunden 781.3647

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.64-3.73 (m, 28H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.17 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.17 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.38 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.46, 68.47, 69.53, 69.62, 70.68, 70.73, 70.92, 71.00 (OCH<sub>2</sub>), 114.55 (C-3',5'), 129.16 (C-2',6'), 130.07 (C-1'), 144.11 (C-4,6), 151.04 (C-2), 157.77 (C-4'), 160.54 (C-5).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 780 (100, M<sup>+</sup>), 750 (9), 736 (20), 705 (6), 692 (11), 675 (7), 649 (9), 631 (12), 617 (15), 600 (16), 523 (11), 479 (13), 417 (18), 391 (21), 347 (20), 303 (21), 215 (53), 121 (40).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 819 [M+K]<sup>+</sup> (21), 803 [M+Na]<sup>+</sup> (85), 781 [M+H]<sup>+</sup> (100).

9.5.11 (2)PPEO5(2)PPEO3 **6d**

6,9,12,15,18,21,30,33,36,39,3,24,45,47-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>22,25</sup>.2<sup>26,29</sup>]pentaconta-2,4,22,24,26,28,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.139 g) 1,16-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-

4,7,10,13-tetraoxatetradecan **51c**0.30 mmol (0.164 g) Pentaethylglykolbistosylat **97c**3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$ 

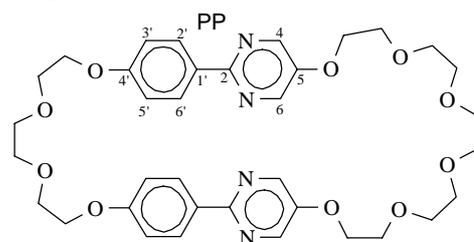
3 mmol (0.630 g) KOTos

130 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 84 mg (41 %)

cr 154 (N 123) is

 $C_{36}H_{44}N_4O_{10} \cdot 0.5H_2O$  berechnet C 61.61 H 6.46 N 7.98

692.77 g/mol

gefunden C 61.53 H 6.50 N 7.97

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.62-3.67 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68-3.74 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.51-3.82 (m, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.89 (t,  $^3J$  4.5 Hz, 4H, C-5- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.02 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2$ ), 4.20 (t,  $^3J$  4.5 Hz, 4H, C-5- $\text{OCH}_2$ ), 6.82 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$ ), 8.10 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.37 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$ ).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 731  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (9), 715  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (51), 693  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

### 9.5.12 (2)PPEO3(2)PPEO5 **6e**

6,9,12,15,21,27,30,33,36,39,3,18,41,45-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-2,4,16,18,20,22,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.173 g) 1,10-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaocan **51a**

0.30 mmol (0.137 g) Triethylenglykolbistosylat **97a**

2 mmol (0.276 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

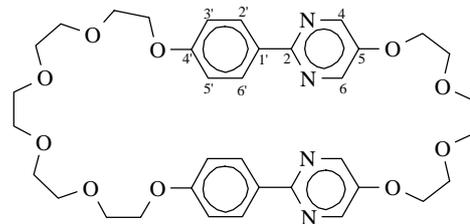
2 mmol (0.420 g) KOTos

110 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 184 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 67 mg (32 %)

cr 149 (N 112) is

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  berechnet C 61.61 H 6.46 N 7.98

692.77 g/mol

gefunden C 61.59 H 6.41 N 7.93

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.67 (s,  $\ddot{u}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68-3.70 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.71 (s,  $\ddot{u}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.81-3.83 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (d,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2$ ), 4.20 (d,  $^3J$  4.3 Hz, 4H, C-5- $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$ ), 8.15 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.40 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  67.42, 68.57, 69.65, 69.82, 70.78, 70.95, 70.97 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.42 (C-3',5'), 129.09 (C-2',6'), 130.25 (C-1'), 144.53 (C-4,6), 151.13 (C-2), 157.87 (C-4'), 160.42 (C-5).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 731  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (24), 715  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), 693  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (99).

### 9.5.13 (2)PPEO4(2)PPEO3 **6f**

6,9,12,15,18,27,30,33,36,3,21,42,44-Nonaoxatetraazapentacyclo[35.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]heptatetraconta-2,4,19,21,23,25,37,39(1),40,42,44,46-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.139 g) 1,10-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaocan **50a**

0.30 mmol (0.151 g) Tetraethylenglykolbistosylat **97b**

3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$ 

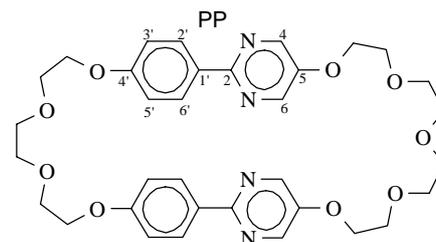
3 mmol (0.630 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 49 mg (25 %)

cr 184 (N 139) is

 $C_{34}H_{40}N_4O_9$  berechnet 649.2873 (M+1)<sup>+</sup>  
 gefunden 649.2881

648.72 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.69-3.70 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.71 (s, ü, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.72-3.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.81 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.89 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.80 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.06 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.36 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.32, 68.48, 69.49, 69.83, 70.86, 70.97, 71.10 (OCH<sub>2</sub>), 114.60 (C-3',5'), 129.07 (C-2',6'), 130.18 (C-1'), 144.06 (C-4,6), 150.97 (C-2), 158.00 (C-4').

EIMS m/z (relative Intensität, %): 648 (100, M<sup>+</sup>), 618 (7), 573 (11), 560 (15), 373 (7), 347 (8), 303 (7), 259 (11), 227 (8), 215 (28), 188 (18), 171 (15), 121 (16).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 687 [M+K]<sup>+</sup> (9), 671 [M+Na]<sup>+</sup> (32), 649 [M+H]<sup>+</sup> (100).

#### 9.5.14 (2)PPEO3(2)PPEO4 **6g**

6,9,12,15,24,27,30,33,36,3,21,42,44-Nonaoxatetraazapentacyclo[35.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]heptatetraconta-2,4,16,18,20,22,37,39(1),40,42,44,46-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.60 mmol (0.306 g) 1,13-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxatridecan **51b**

0.60 mmol (0.275 g) Triethylglykolbistosylat **97a**6 mmol (0.828 g)  $K_2CO_3$ 

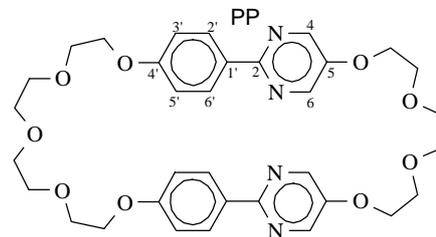
6 mmol (1.260 g) KOTos

140 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 89 mg (23 %)

cr 164 (N 126) is

 $C_{34}H_{40}N_4O_9$  berechnet 649.2873 (M+1)<sup>+</sup>  
 gefunden 649.2892

648.72 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.66-3.80 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.83-3.86 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.20 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.12 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.37 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  67.35, 68.40, 69.53, 69.83, 70.78, 71.03, 71.08 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.64 ( $\text{C-3}',5'$ ), 129.06 ( $\text{C-2}',6'$ ), 130.19 ( $\text{C-1}'$ ), 144.01 ( $\text{C-4,6}$ ), 150.94 ( $\text{C-2}$ ), 157.98 ( $\text{C-4}'$ ), 160.46 ( $\text{C-5}$ ).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 648 (100,  $\text{M}^+$ ), 618 (6), 517 (4), 391 (4), 329 (8), 303 (8), 259 (11), 241 (6), 215 (22), 188 (11), 159 (6), 121 (13).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 687  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (28), 671  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (72), 649  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

#### 9.5.15 (5)PPEO4(5)PPEO4 **7a**

6,9,12,15,18,27,30,33,36,39,4,20,46,48-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2 $^{2,5}$ .2 $^{19,22}$ .2 $^{23,26}$ ]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.082 mmol (0.042 g) 1,13-Bis[5-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-  
1,4,7,10,13-tetraoxatridecan **57b**

0.082 mmol (0.041 g) Tetraethylenglykolbistosylat **97b**

1 mmol (0.138 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

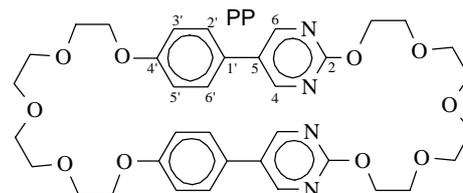
1 mmol (0.210 g) KOTos

70 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Heptan



Ausbeute: 9 mg (16 %)

cr 131  $S_A$  175 is

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}$  berechnet 693.3135 ( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup>  
gefunden 693.3163

692.77 g/mol

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.65-3.67 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68-3.75 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H,  $\text{C-4}'\text{-OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.91 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H,  $\text{C-2-OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.04 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H,  $\text{C-4}'\text{-OCH}_2$ ), 4.51 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H,  $\text{C-2-OCH}_2$ ), 6.89 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$ ), 7.22 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.50 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  67.06, 67.69, 69.24, 69.64, 70.76, 70.85, 70.89, 70.92 ( $\text{OCH}_2$ ), 115.42 ( $\text{C-3}',5'$ ), 127.00 ( $\text{C-1}'$ ), 127.52 ( $\text{C-2}',6'$ ), 127.78 ( $\text{C-5}$ ), 156.79 ( $\text{C-4,6}$ ), 159.12 ( $\text{C-4}'$ ), 164.37 ( $\text{C-2}$ ).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 692 (50,  $\text{M}^+$ ), 649 (38), 561 (47), 215 (100), 188 (34), 121 (63)

#### 9.5.16 (5)PPEO4(5)PPEO3 **7b**

6,9,12,15,18,27,30,33,36,4,20,43,45-Nonaoxatetraazapentacyclo[35.2.2.2 $^{2,5}$ .2 $^{19,22}$ .2 $^{23,26}$ ]heptatetraconta-2,4,19,21,23,25,37,39(1),40,42,44,46-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.153 g) 1,13-Bis[5-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13-

tetraoxatridecan **57b**0.30 mmol (0.137 g) Triethylenglykolbistosylat **97a**3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$ 

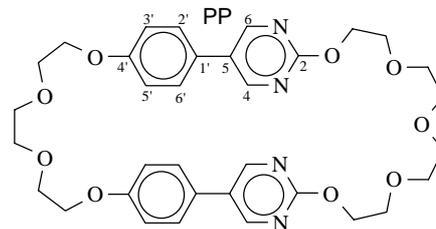
3 mmol (0.63 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan, Toluol/Ethanol



Ausbeute: 71 mg (37 %)

cr 147 S<sub>A</sub> 163 is $C_{34}H_{40}N_4O_9 \cdot H_2O$  berechnet C 62.09 H 6.28 N 8.52

648.72 g/mol

gefunden C 61.56 H 6.14 N 8.39

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.66-3.68 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.71-3.74 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.74 (s, 4H,  $OCH_2$ ), 3.85 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 3.92 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-2- $OCH_2-CH_2$ ), 4.06 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 4.50 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-2- $OCH_2$ ), 6.89 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 7.19 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.48 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  67.08, 67.73, 69.22, 69.68, 70.71, 70.93, 71.03 ( $OCH_2$ ), 115.67 (C-3',5'), 126.97 (C-1'), 127.42 (C-2',6'), 127.71 (C-5), 156.76 (C-4,6), 159.18 (C-4'), 164.34 (C-2).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 687  $[M+K]^+$  (21), 671  $[M+Na]^+$  (100), 649  $[M+H]^+$  (97).9.5.17 (5)PPEO5(5)PPEO3 **7c**6,9,12,15,18,21,30,33,36,39,4,23,46,48-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>22,25</sup>.2<sup>26,29</sup>]pentaconta-2,4,22,24,26,28,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.2 mmol (0.116 g) 1,16-Bis[5-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-

1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadecan **57c**0.2 mmol (0.092 g) Triethylenglykolbistosylat **97a**2 mmol (0.276 g)  $K_2CO_3$ 

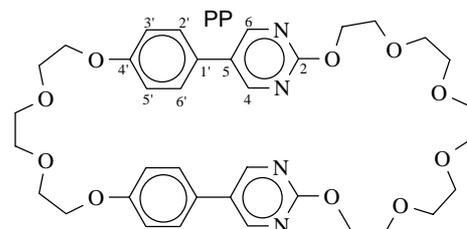
2 mmol (0.42 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 32 mg (23 %)

cr 118 S<sub>A</sub> 134 is $C_{36}H_{44}N_4O_{10} \cdot 0.5H_2O$  berechnet C 61.61 H 6.46 N 7.98

692.77 g/mol

gefunden C 61.45 H 7.00 N 7.68

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.66 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.67-3.69 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.72-3.73 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.73 (s,  $\ddot{\text{u}}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.91 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2$ ), 4.54 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2- $\text{OCH}_2$ ), 6.90 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$ ), 7.22 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.52 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  68.20, 68.79, 70.29, 70.75, 71.81, 71.87, 71.90, 72.08 ( $\text{OCH}_2$ ), 116.74 (C-3',5'), 127.91 (C-1'), 128.54 (C-2',6'), 128.91 (C-5), 157.83 (C-4,6), 160.30 (C-4'), 165.19 (C-2).

### 9.5.18 (ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4 **8**

6,9,12,15,18,27,30,33,36,39,4,25,46,50-Decaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.60 mmol (0.35 g) 5-(4-Hydroxyphenyl)-2-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]pyrimidin **60**

3 mmol (0.414 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

3 mmol (0.630 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

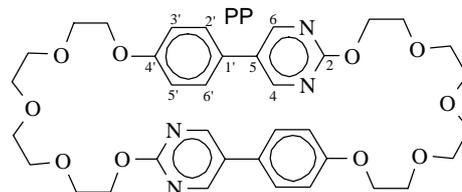
Reaktionszeit: 186 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Methylenchlorid/Methanol,

Methylenchlorid/Ethanol

Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus Chloroform/ $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten werden.



Ausbeute: 10.6 mg (5 %)

cr 140  $S_A$  169 is

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}$  berechnet 693.3135 ( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup>  
gefunden 693.3105

692.77 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.68-3.71 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.89-3.91 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (t,  $^3J$  4.5 Hz, 4H, C-2- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.47 (m, 4H, C-2- $\text{OCH}_2$ ), 6.88 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$ ), 7.24 ( $\ddot{\text{u}}$ , 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.49 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  67.14, 67.86, 69.42, 69.68, 70.82, 70.89, 71.08 ( $\text{OCH}_2$ ), 115.62 (C-3',5'), 126.63 (C-1'), 127.53 (C-2',6'), 128.04 (C-5), 156.88 (C-4,6), 159.28 (C-4'), 164.23 (C-2).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 692 (100,  $\text{M}^+$ ),

ESI-MS m/z (relative Intensität): 731 [ $\text{M}+\text{K}$ ]<sup>+</sup> (24), 715 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (36), 693 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (100).

### 9.5.19 (2)PPC11(2)PPEO4 **9**

6,18,27,30,33,36,39,3,21,45,47-Heptaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.3 mmol (0.153 g) 1,13-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxatridecan **51b**

0.3 mmol (0.094 g, 0.07 ml) 1,11-Dibromundecan

3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$

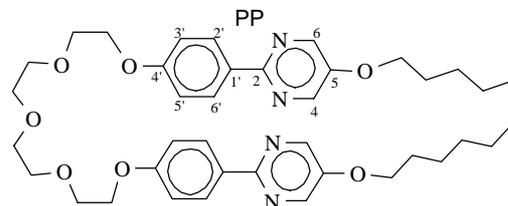
3 mmol (0.630 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 54 mg (26 %)

cr 131 N 168 is

$C_{39}H_{50}N_4O_7$  berechnet C 68.20 H 7.34 N 8.16

686.86 g/mol

gefunden C 67.82 H 7.38 N 8.03

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.31-1.43 (m, 10H,  $CH_2$ ), 1.45-1.47 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.77 (t,  $^3J$  6.7 Hz, 4H, C-5- $OCH_2-CH_2$ ), 3.64-3.67 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.68 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.82 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 4.03 (t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  6.7 Hz, 4H, C-5- $OCH_2$ ), 4.07 (t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 6.88 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 8.22 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.35 (s, 4H,  $H^{4,6}$ )

#### 9.5.20 (2)PPEO4(2)PPC11 **10**

6,9,12,15,18,39,3,21,45,47-Heptaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.3 mmol (0.148 g) 1,13-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]tri-decan **62**

0.3 mmol (0.150 g) Tetraethylenglykolbistosylat **97b**

3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$

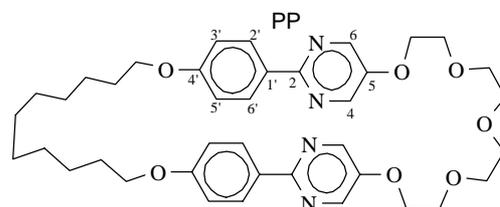
3 mmol (0.630 g) KOTos

140 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 45 mg (22 %)

cr 146 (N 145) is

$C_{39}H_{50}N_4O_7$  berechnet 687.3757 (M+1)<sup>+</sup>

686.86 g/mol

gefunden 687.3773

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.24-1.34 (m, 10H,  $CH_2$ ), 1.40-1.44 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.73 (t,  $^3J$  6.7 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 3.64-3.66 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.68-3.71 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.83 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-5- $OCH_2-CH_2$ ), 3.95 (t,  $^3J$  6.7 Hz, 4H, C-4'-

OCH<sub>2</sub>), 4.17 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.21 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.39 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.16, 27.72, 27.99, 28.12, 28.58 (CH<sub>2</sub>), 67.77, 68.44, 69.54, 70.77, 70.95 (OCH<sub>2</sub>), 114.51 (C-3',5'), 129.13 (C-2',6'), 130.00 (C-1'), 144.26 (C-4,6), 151.01 (C-2), 158.10 (C-4'), 160.87 (C-5).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 686 (100), 657 (6), 643 (11), 615 (4), 559 (19), 547 (7), 215 (12), 188 (26), 171 (11).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 715 [M+K]<sup>+</sup> (28), 709 [M+Na]<sup>+</sup> (29), 693 [M+Li]<sup>+</sup> (34), 687 [M+H]<sup>+</sup> (100), 669 (9).

### 9.5.21 (2)PPC11(2)PPC11 11

6,18,27,39,3,21,45,47-Tetraoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.26 mmol (0.130 g) 1,13-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]tri-  
decan **62**

0.26 mmol (0.082 g, 0.061 ml) 1,11-Dibromundecan

3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

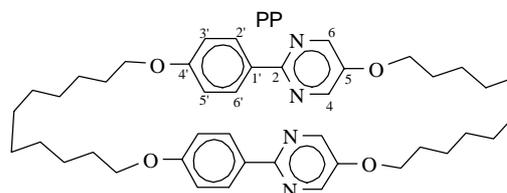
3 mmol (0.63 g) KOTos

150 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0...0.1)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 18 mg (10 %)

cr 172 (N 171) is

C<sub>42</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> berechnet C 74.08 H 8.29 N 8.23

680.94 g/mol

gefunden C 73.62 H 8.28 N 8.02

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.29-1.32 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.44 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.79 (m, 8H, C-4',5-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J 6.3 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 4.05 (t, <sup>3</sup>J 6.3 Hz, 4H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.23 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.37 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.26, 25.40, 28.35, 28.40, 28.52, 28.68, 28.70, 28.74 (CH<sub>2</sub>), 67.79 (C-4'-OCH<sub>2</sub>), 68.72 (C-5-OCH<sub>2</sub>), 114.60 (C-3',5'), 129.09 (C-2',6'), 129.86 (C-1'), 144.01 (C-4,6), 151.13 (C-2), 157.66 (C-4'), 160.90 (C-5).

### 9.5.22 (5)PPEO4(5)PPC11 12a

6,9,12,15,18,27,39,4,20,46,48-Heptaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.153 g) 1,13-Bis[5-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13-tetraoxatridecan **57b**

0.30 mmol (0.093 g, 0.07 ml) 1,11-Dibromundecan

3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$

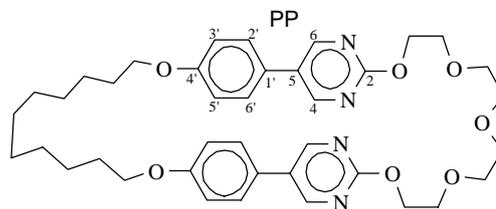
3 mmol (0.630 g) KOTos

110 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1.5)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 73 mg (36 %)

cr<sub>1</sub> 107 cr<sub>2</sub> 128 S<sub>A</sub> 203 is

$C_{39}H_{50}N_4O_7 \cdot 0.5H_2O$  berechnet C 67.21 H 8.68 N 9.04  
gefunden C 67.18 H 7.96 N 7.30

686.86 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.31-1.36 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.43-1.48 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.74-1.79 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.64-3.66 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.87-3.70 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.88 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2-CH_2$ ), 3.96 (t,  $^3J$  6.2 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 4.51 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2$ ), 6.92 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 7.32 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.55 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  25.30, 27.91, 28.15, 28.34 28.61 ( $CH_2$ ), 66.95, 67.93, 69.22, 70.80 ( $OCH_2$ ), 115.37 (C-3',5'), 126.70 (C-1'), 127.62 (C-2',6'), 128.06 (C-5), 156.84 (C-4,6), 159.47 (C-4'), 164.32 (C-2).

### 9.5.23 (5)PPEO5(5)PPC8 12b

6,9,12,15,18,21,30,39,4,20,46,48-Octaoxatetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>22,25</sup>.2<sup>26,29</sup>]pentaconta-2,4,22,24,26,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.3 mmol (0.173 g) 1,16-Bis[5-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadecan **57c**

0.3 mmol (0.081 g, 0.055 ml) 1,8-Dibromooctan

2 mmol (0.276 g)  $K_2CO_3$

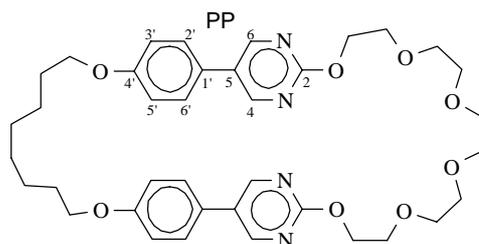
2 mmol (0.422 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 78 mg (38 %)

cr 115 S<sub>A</sub> 164 is

$C_{38}H_{48}N_4O_8 \cdot 0.5H_2O$  berechnet C 65.41 H 7.08 N 8.03 688.83 g/mol  
 gefunden C 65.35 H 7.41 N 7.37

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.38-1.40 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.46-1.50 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.74-1.80 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.68-3.74 (m, 12H,  $OCH_2$ ), 3.91 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2-CH_2$ ), 3.97 (t,  $^3J$  6.3 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 4.53 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2$ ), 6.90 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 7.29 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.56 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 727  $[M+K]^+$  (28), 711  $[M+Na]^+$  (81), 689  $[M+H]^+$  (100), 645, 601

### 9.5.24 (5)PPEO5(5)PPC14 12c

6,9,12,15,18,21,30,45,4,23,52,54-Octaoxatetraazapentacyclo[44.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>22,25</sup>.2<sup>26,29</sup>]hexapentaconta-2,4,22,24,26,28,46,48(1),49,51,53,55-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.24 mmol (0.141 g) 1,16-Bis[5-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-  
 1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadecan **57c**

0.24 mmol (0.086 g) 1,14-Dibromteradecan

3 mmol (0.414 g)  $K_2CO_3$

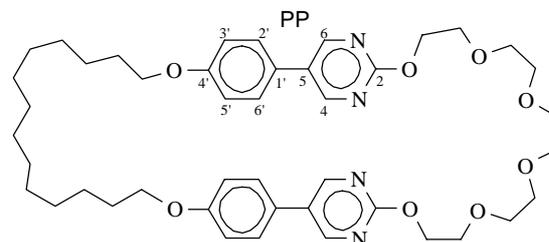
3 mmol (0.63 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 12 mg (6 %)

cr 85  $S_A$  161 is

$C_{44}H_{60}N_4O_8 \cdot 0.5H_2O$  berechnet C 67.58 H 7.86 N 7.16  
 gefunden C 67.88 H 7.81 N 7.02

772.99 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  1.38-1.40 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.46-1.50 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.74-1.81 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.63 (s, 4H,  $OCH_2$ ), 3.63-3.71 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 3.91 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2-CH_2$ ), 3.97 (t,  $^3J$  6.5 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 4.60 (t,  $^3J$  5.0 Hz, 4H, C-2- $OCH_2$ ), 6.96 (d,  $^3J$  7.8 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 7.39 (d,  $^3J$  7.8 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.67 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

## 9.6 Synthese der Cyclophane mit zwei verschiedenen starren Struktureinheiten

### 9.6.1 BPEO4(2)PPEO4 13

6,9,12,15,18,27,30,33,36,39,3,43-Decaoxadiazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21,23,25,40,42(1),43,45,47,49-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.40 mmol (0.338 g) 4,4'-Bis(12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **64**

0.40 mmol (0.075 g) 2-(Hydroxyphenyl)-5-hydroxypyrimidin **79**

4 mmol (0.552 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

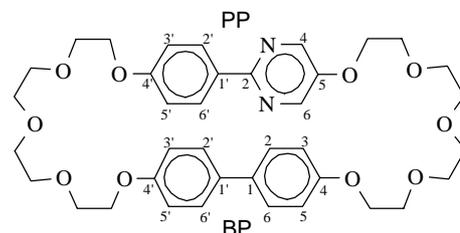
4 mmol (0.844 g) KOTos

170 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Heptan, Toluol



Ausbeute: 68 mg (24 %)

cr 172 (N 142) is

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> berechnet C 66.07 H 6.71 N 4.06

690.80 g/mol

gefunden C 65.78 H 6.74 N 4.06

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.70-3.76 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.86-3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07-4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup><sub>BP</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup><sub>BP</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.25 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>BP</sub>), 8.17 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>) 8.32 (s, 2H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.51, 67.57, 68.56, 69.54, 69.64, 69.69, 69.75, 70.75, 70.79, 70.99, 71.10 (OCH<sub>2</sub>), 114.41 (C-3',5'<sub>PP</sub>), 114.65 (C-3',5'<sub>BP</sub>), 114.75 (C-3,5<sub>BP</sub>), 127.45 (C-2',6'<sub>BP</sub>), 127.56 (C-2,6<sub>BP</sub>), 129.15 (C-2',6'<sub>PP</sub>), 130.10 (C-1'<sub>PP</sub>), 130.50 (C-1<sub>BP</sub>), 133.09 (C-1'<sub>BP</sub>), 143.45 (C-4,6<sub>PP</sub>), 151.00 (C-2<sub>PP</sub>), 157.50, 157.75, 157.95 (C-4,4'<sub>BP</sub>, C-4'<sub>PP</sub>), 160.38 (C-5<sub>PP</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 690 (100, M<sup>+</sup>), 660 (4), 646 (10), 479 (8), 215 (12), 186 (11), 120 (11).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 729 [M+K]<sup>+</sup> (8), 713 [M+Na]<sup>+</sup> (35), 691 [M+H]<sup>+</sup> (100).

### 9.6.2 BTEO4(2)PPEO4 **14**

6,9,12,15,18,29,32,35,38,41,3,45-Decaoxadiazapentacyclo[40.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>20,23</sup>.2<sup>24,27</sup>]dopentaconta-2,4,20,22,24,26,42,44(1),45,47,49,51-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.20 mmol (0.175 g) 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]biphenyl **68**

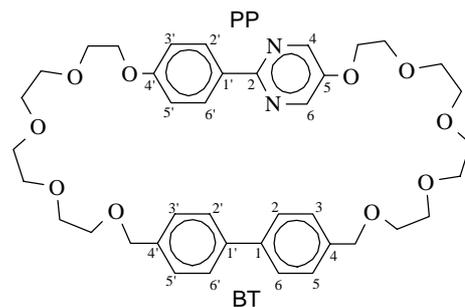
0.20 mmol (0.037 g) 2-(Hydroxyphenyl)-5-hydroxypyrimidin **79**

2 mmol (0.276 g)  $K_2CO_3$   
 2 mmol (0.422 g) KOTos  
 120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 45 mg (31 %)

Fp.: 87 °C

$C_{40}H_{50}N_2O_{10}$  berechnet 719.3543 (M+1)<sup>+</sup>  
 gefunden 719.3563

718.85 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 3.59-3.62 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.64-3.72 (m, 20H,  $OCH_2$ ), 3.84 (t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4'- $PP-OCH_2$ ), 4.12, 4.15 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4'- $PP-OCH_2$ ), 4.52, 4.54 (2s, 4H,  $H^{\alpha,\alpha'}$ ), 6.90 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 2H,  $H^{3',5'}$ <sub>PP</sub>), 7.28, 7.30 (2d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $H^{3,5,3',5'}$ <sub>BT</sub>), 7.43, 7.45 (2d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $H^{2,6,2',6'}$ <sub>BT</sub>), 8.19 (d,  $^3J$  8.9 Hz,  $H^{2,6'}$ <sub>PP</sub>), 8.36 (s, 2H,  $H^{4,6}$ <sub>PP</sub>).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 718 (48), 689 (5), 673 (10), 585 (5), 571 (9), 523 (57), 479 (9), 435 (17), 407 (7), 377 (8), 348 (9), 316 (9), 302 (9), 215 (9), 195 (100), 188 (12), 180 (45), 167 (11), 90 (28).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 757  $[M+K]^+$  (19), 741  $[M+Na]^+$  (47), 719  $[M+H]^+$  (100).

### 9.6.3 BPEO4BTBEO4 15

11,14,17,20,23,32,35,38,41,44-Decaoxahexacyclo[44.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>28,31</sup>]octapentaconta-2,4,6,8,24,26,28,30,46,48(1),49,51,53,55,57-pentadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.5 mmol (0.475 g) 4,4''-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatri-decyl]-p-terphenyl **78**

0.5 mmol (0.093 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

5 mmol (0.7 g)  $K_2CO_3$

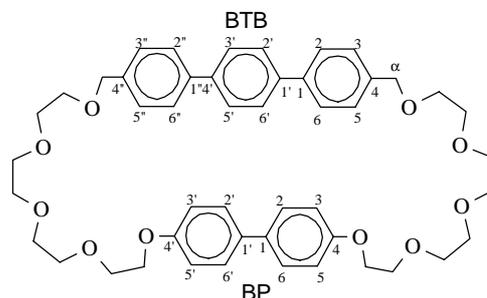
5 mmol (1.06 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 195 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Ethanol



Ausbeute: 40 mg (11 %)

cr 183 S<sub>C</sub> 199 S<sub>A</sub> 241 is

$C_{48}H_{56}O_{10}$  berechnet C 72.69 H 7.12  
 gefunden C 72.94 H 6.98

792.98 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.74-3.68 (m, 24H,  $OCH_2$ ), 3.83 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4'<sub>BP</sub>- $OCH_2CH_2$ ), 4.01 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4,4'<sub>BP</sub>- $OCH_2$ ), 4.62 (s, 4H, H- $\alpha,\alpha'$ ), 6.78 (d,  $^3J$

8.4 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BP</sub>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup><sub>BTB</sub>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.52 (s, 4H, H<sup>2',3',5',6'</sup><sub>BTP</sub>), 7.53 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup><sub>BTB</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 792 (100), 748 (6), 704 (5), 616 (12), 387 (4), 299 (12), 283 (7), 271 (30), 256 (40), 243 (8), 186 (10), 128 (26), 89 (9).

#### 9.6.4 BTEO4MeTPEO4 16

3-Methyl-10,13,16,19,22,33,36,39,42,45-Decaoxahexacyclo[44.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>26,29</sup>.2<sup>28,31</sup>]octapentaconta-2,4,6,8,24,26,28,30,46,48(1),49,51,53,55,57-pentadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.80 mmol (0.700 g) 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa  
tridecyl]biphenyl **68**

0.80 mmol (0.221 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl **71**

0.80 mmol (1.2 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

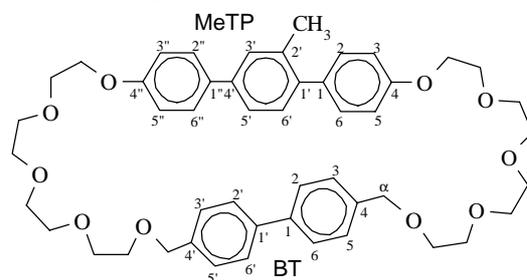
0.80 mmol (1.69 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 178 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Umkristallisiert aus: Heptan



Ausbeute: 3 mg (0.4 %)

cr 30 N 130 is

C<sub>49</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub>

807.00 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 2.23 (s, 3H, C-2'-MeTP-CH<sub>3</sub>), 3.51-3.73 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-4,4''-MeTP-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.13-4.18 (m, 4H, C-4,4'<sub>BP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, H-α'), 4.50 (s, 2H, H-α), 6.93 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup><sub>MeTP</sub>), (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>3'',5''</sup><sub>MeTP</sub>), 7.12 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 1H, H<sup>6</sup><sub>MeTP</sub>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>MeTP</sub>), 7.23, 7.26 (2d, <sup>3</sup>J 7.9 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BT</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>5</sup><sub>MeTP</sub>), 7.35 (s, 1H, H<sup>3'</sup><sub>MeTP</sub>), 7.38, 7.39 (2d, <sup>3</sup>J 7.9 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BT</sub>), 7.45 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup><sub>MeTP</sub>).

#### 9.6.5 BPEO4MeTPEO4 17

3-Methyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-Decaoxahexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-2,4,6,8,23,25,27,29,44,46(1),47,49,51,53,55-pentadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.30 mmol (0.280 g) 2'-Methyl-4,4''-bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,3,7,10-  
tetraoxadodecyl]-p-terphenyl **73**

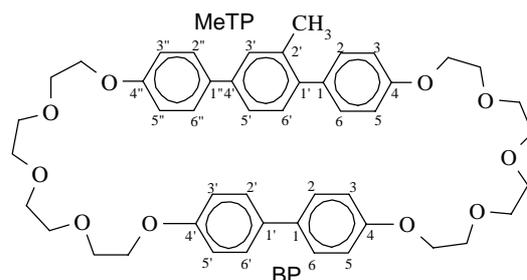
0.30 mmol (0.055 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

3 mmol (0.276 g)  $K_2CO_3$   
 3 mmol (0.422 g) KOTos  
 120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 197 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 25 mg (11 %)

cr 70 N 186 is

$C_{47}H_{54}O_{10}$  berechnet C 72.47 H 6.99  
 gefunden C 71.61 H 7.31

778.95 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.21 (s, 3H, C-2' $_{MeTP}$ -CH<sub>3</sub>), 3.67-3.70 (m, H, OCH<sub>2</sub>), 3.72-3.76 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.82-3.89 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.94 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.17 (m, 6H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.68, 6.74 (2d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BP</sub>), 6.93, 6.95 (2d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>MeTP</sub>), 7.09 (d, 7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup><sub>MeTP</sub>), 7.15 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>MeTP</sub>), 7.20, 7.22 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.23 (d,  $\ddot{u}$ , 1H, H<sup>5'</sup><sub>MeTP</sub>), 7.35 (d, 1H, H<sup>3'</sup><sub>MeTP</sub>), 7.46 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup><sub>MeTP</sub>).

#### 9.6.6 BTBEO4MeTPEO4 18

3-Methyl-10,13,16,19,22,37,40,43,46,49-decaoxaheptacyclo[48.2.2.2<sup>5,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>28,31</sup>.2<sup>32,35</sup>]tetrahexaconta-2,4,6,8,24,26,28,30,32,34,50,52(1),53,55,57,59,61,63-octadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.48 mmol (0.46g) 4,4''-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]-p-terphenyl **78**

0.48 mmol (0.134 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl **71**

5 mmol (0.7 g)  $K_2CO_3$

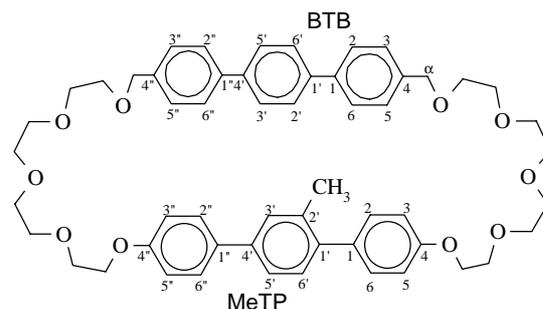
5 mmol (1.06 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 195 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Umkristallisiert aus: Heptan/Essigsäureethylester



Ausbeute: 1 mg (0.2 %)

cr 88 S<sub>A</sub> 232 N 253 is

$C_{55}H_{62}O_{10}$

883.10 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.23 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.51-3.73 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4'' $_{MeTP}$ -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.18-4.13 (m, 4H, C-4,4' $_{MeTP}$ -OCH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, H- $\alpha'$ ), 4.50 (s, 2H, H- $\alpha$ ), 6.98-6.93 (m, 4H, H), 7.18-7.12 (m, 4H, Ar-H), 7.27-7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.46 (m, 2H, H<sup>2'',6''</sup><sub>MeTP</sub>).

9.6.7 **BTEO4DPTEO4 19**

10,13,16,19,22,33,36,39,42,45,51,3,4-Decaoxathiadiazahexacyclo[44.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>28,31</sup>.1<sup>2,5</sup>]hexapentaconta-2,4,6,8,24,26,28,30,46,48(1),49,52,54,56-tetradecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1 mmol (0.875 g) 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa  
tridecyl]biphenyl

1 mmol (0.270 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

10 mmol (1.4 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

10 mmol (2.11 g) KOTos

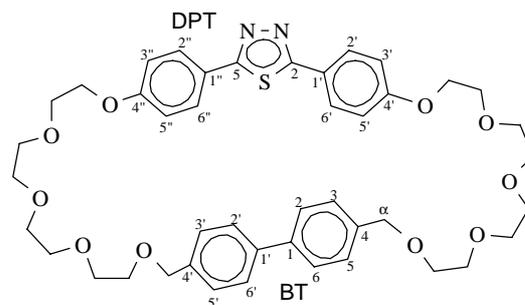
140 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 40 mg (5 %)

cr 63 S<sub>C</sub> 72 N 153 is

C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S·0.5H<sub>2</sub>O berechnet C 65.25 H 6.59 N 3.50

800.98 g/mol

gefunden C 65.43 H 6.46 N 3.13

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.58-3.73 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.87-3.89 (m, 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.16-4.18 (m, 4H, C-4,4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 4H, H-α,α'), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>DPT</sub>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BT</sub>), 7.40 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BT</sub>), 7.78 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup><sub>DPT</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 800 (20, M<sup>+</sup>), 771 (11), 755 (30), 727 (8), 711 (6), 667 (9), 653 (60), 640 (23), 625 (19), 605 (70), 561 (12), 517 (7), 498 (6), 473 (4), 459 (9), 398 (10), 384 (10), 297 (8), 270 (9), 252 (6), 223 (8), 195 (100), 180 (40), 167 (10), 134 (8), 90 (12).

9.6.8 **BPEO4DPTEO4 20**

10,13,16,19,22,31,34,37,40,43,49,3,4-Decaoxathiadiazahexacyclo[42.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>.1<sup>2,5</sup>]tetrapentaconta-2,4,6,8,23,25,27,29,44,46(1),47,50,52,54-tetradecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.1 mmol (0.084 g) 4,4'-Bis(12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-  
tetraoxadodecyl)biphenyl **64**

0.1 mmol (0.027 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

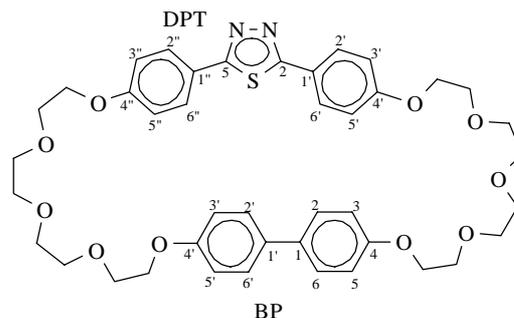
2 mmol (0.276 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

2 mmol (0.422 g) KOTos  
100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 23 mg (30 %)

cr 139 S<sub>C</sub> 160 N 232 is

C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S·0.5H<sub>2</sub>O berechnet C 64.52 H 6.31 N 3.58

772.92 g/mol

gefunden C 64.33 H 6.26 N 3.79

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.67-3.73 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.75-3.77 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4,4'<sub>BP</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.91-3.69 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.17 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BP</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>DPT</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.70 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup><sub>DPT</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.44, 67.82, 69.52, 70.67, 70.79, 70.87, 71.03 (OCH<sub>2</sub>), 114.76 (C-3,5,3',5'<sub>BP</sub>), 115.17 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 123.11 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 127.48 (C-2,6,2',6'<sub>BP</sub>), 129.34 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 133.24 (C-1,1'<sub>BP</sub>), 158.00 (C-4,4'<sub>BP</sub>), 161.15 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 167.15 (C-2,5<sub>DPT</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 772 (100, M<sup>+</sup>), 728 (14), 684 (6), 653 (7), 586 (11), 561 (20), 534 (24), 517 (11), 402 (20), 270 (6), 238 (30)

ESI-MS m/z (relative Intensität): 811 [M+K]<sup>+</sup> (34), 796 [M+Na]<sup>+</sup> (91), 773 [M+H]<sup>+</sup> (100).

### 9.6.9 BTBEO4DPTEO4 21

10,13,16,19,22,37,40,43,46,49,55,3,4-Decaoxathiadiazahaptacyclo[48.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>28,31</sup>.232,35.12,5]trihexaconta-2,4,6,8,24,26,28,30,32,34,50,52(1),53,56,58,60,62-heptadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.5 mmol (0.475 g) 4,4''-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]-p-terphenyl **78**.

0.5 mmol (0.135 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

5 mmol (0.7 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

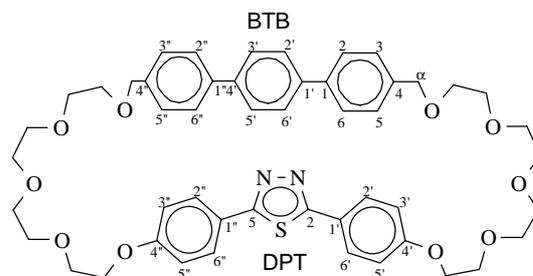
5 mmol (1.6 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 195 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 50 mg (11 %)

cr 110 S<sub>C</sub> 245 N 280 is

C<sub>50</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S·0.5H<sub>2</sub>O berechnet C 67.87 H 6.48 N 3.16

877.08 g/mol

gefunden C 67.81 H 6.05 N 3.06

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  3.64-3.74 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4''<sub>DPT</sub>- $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.07 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>- $\text{OCH}_2$ ), 4.56 (s, 4H, H- $\alpha,\alpha''$ ), 6.84 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5',3'',5''}$ <sub>DPT</sub>), 7.33 (d,  $^3J$  8.1 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5,3'',5''}$ <sub>BTB</sub>), 7.48 (d,  $^3J$  8.1 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',2'',6,6''}$ <sub>BTB</sub>), 7.50 (s, 4H,  $\text{H}^{2',3',5',6'}$ <sub>BTB</sub>), 7.69 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ <sub>DPT</sub>).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 876 (4,  $\text{M}^+$ ), 847 (3), 831 (6), 803 (2), 743 (3), 729 (12), 716 (5), 701 (6), 605 (10), 498 (10), 472 (4), 459 (7), 447 (7), 398 (9), 384 (10), 271 (100), 256 (24), 243 (7), 128 (11).

#### 9.6.10 DPTEO4MeTPEO4 22

29-Methyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47,53,3,4-decaoxathiadiazaheptacyclo[46.2.2.2.<sup>6,9</sup>.<sup>2</sup><sub>23,26</sub>.<sup>2</sup><sub>27,30</sub>.<sup>2</sup><sub>31,34</sub>.<sup>1</sup><sub>2,5</sub>]henhexaconta-2,4,6,8,23,24,27,29,31,33,48,50(1),51,54,56,58,60-heptadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.50 mmol (0.47 g) 2'-Methyl-4,4''-bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,3,7,10-tetraoxadodecyl]-p-terphenyl **73**

0.50 mmol (0.14 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

4.6 mmol (0.64 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

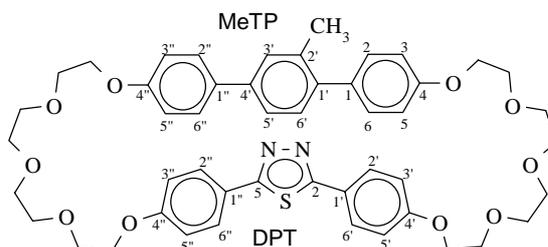
4.6 mmol (0.96 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol, Heptan/Toluol



Ausbeute: 21 mg (5 %)

cr 135 N 286 is

$\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}$  berechnet 863.3577 ( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup>  
gefunden 863.3585

863.05 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.23 (s, 3H, C-2'MeTP- $\text{CH}_3$ ), 3.71-3.73 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.75-3.76 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.88-3.91 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.96, 4.04 (2d,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>- $\text{OCH}_2$ ), 4.07-4.08 (2d,  $\ddot{u}$ , 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>- $\text{OCH}_2$ ), 6.75, 6.82, 6.85, 6.88 (4d,  $^3J$  8.8 Hz, 8H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>- $\text{OCH}_2$ , C-4',4''<sub>DPT</sub>- $\text{OCH}_2$ ), 7.12 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 1H,  $\text{H}^6$ <sub>MeTP</sub>), 7.13 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H,  $\text{H}^{2,6}$ <sub>MeTP</sub>), 7.25 (d,  $\ddot{u}$ , 1H,  $\text{H}^5$ <sub>MeTP</sub>), 7.33 (d, 1H,  $\text{H}^3$ <sub>MeTP</sub>), 7.43 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H,  $\text{H}^{2',6'}$ <sub>MeTP</sub>), 7.60, 7.65 (2d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ <sub>DPT</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.69 ( $\text{CH}_3$ ), 67.62, 69.62, 69.73, 70.65, 70.79, 70.87, 70.96, 71.05 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.21, 114.89 (C-3,5,3'',5''<sub>MeTP</sub>), 114.96, 115.01 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 123.12 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 124.02, 127.94 ( $\text{MeTP CH}$ ), 128.55 ( $\text{MeTP C}$ ), 129.28, 129.32 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 130.41 ( $\text{MeTP CH}$ ), 134.08 ( $\text{MeTP C}$ ), 135.66 ( $\text{MeTP CH}$ ), 139.02, 157.89 (C-2,6,2'',6''<sub>DPT</sub>), 158.48, 161.07 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 167.15 (C-2,5<sub>DPT</sub>)

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 862 (100,  $M^+$ ), 561 (5), 328 (13), 302 (7), 276 (6), 146 (7).  
ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 901  $[M+K]^+$  (16), 885  $[M+Na]^+$  (25), 863  $[M+H]^+$  (100).

### 9.6.11 DPTMEO4TPEO4M 23

(*R,R*)-11,52-Dimethyl-12,51-dioxo-10,13,16,19,22,25,38,41,44,47,50,53,59,3,4-dodecaoxa-thiadiazaheptacyclo[52.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>26,29</sup>.2<sup>30,33</sup>.2<sup>34,37</sup>.1<sup>2,5</sup>]heptahexaconta-2,4,6,8,26,28,30,32,34,36,54,56(1),57,60,62,64,66-heptadecaen

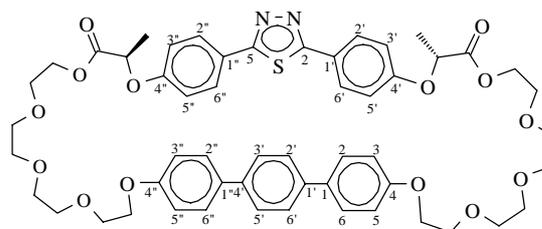
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.2 YAMAGUCHI-LACTONISIERUNG

Ansatz: 0.26 mmol (0.097 g) (*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(ethoxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-  
1,3,4-thiadiazol  
0.52 mmol (0.126 g) 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid  
0.82 mmol (0.066 ml) Pyridin  
0.26 mmol (0.163 g) 4,4''-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-  
p-terphenyl  
1.56 mmol (0.190 g) DMAP  
150 ml Methylenchlorid

Reaktionszeit: 240 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus:



Ausbeute: 98 mg (38 %)

cr 125 S<sub>C</sub>\* 157 Ch 191 BP 192 is

C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S berechnet 993.3843 ( $M+1$ )<sup>+</sup>  
gefunden 993.3826

993.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.61 (d, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH), 3.62-3.87 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>), 3.73-3.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4',4''<sub>TP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.16 (B des A,A',B-Spinnsystems, <sup>3</sup>J 4.4 Hz, 4H, C(O)OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.33 (A,A' des A,A',B-Spinnsystems, <sup>2</sup>J 2.4 Hz, <sup>3</sup>J 4.4 Hz, 4H, C(O)OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.74 (q, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 8H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>DPT</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 8H, H<sup>3,5,3'',5''</sup><sub>TP</sub>), 7.44 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, H<sup>2,6,2'',6''</sup><sub>TP</sub>), 7.46 (s, 2H, H<sup>2',3',5',6'</sup><sub>TP</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, H<sup>2',6',2'',6''</sup><sub>DPT</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 19.32 (CH<sub>3</sub>), 65.36, 68.75, 69.92, 70.84, 71.79, 71.90, 72.03, 73.43 (OCH<sub>2</sub>), 116.15 (C-3,5,3'',5''<sub>TP</sub>), 116.66 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 124.69 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 127.90 (C-2,6,2'',6''<sub>TP</sub>), 128.91 (C-2',3',5',6'<sub>TP</sub>), 130.52 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 134.33 (C-1,1''<sub>TP</sub>), 139.90 (C-1',4'<sub>TP</sub>), 159.54 (C-4,4''<sub>TP</sub>), 160.78 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 168.12 (C-2,5<sub>DPT</sub>), 172.62 (C=O).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 992 (100,  $M^+$ ), 960 (7), 787 (18), 705 (11), 661 (12), 614 (17), 314 (78), 288 (34), 262 (45), 218 (24), 146 (31), 119 (36), 100 (76).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 1031  $[M+K]^+$  (12), 1015  $[M+Na]^+$  (76), 993  $[M+H]^+$  (100).

## 9.7 Synthese der Palladium-(II)-komplexe

### 9.7.1 Pd<sub>2</sub>(BPEO4(2)PPEO4)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Pd13

Synthetisiert nach 9.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift-Orthopalladierung

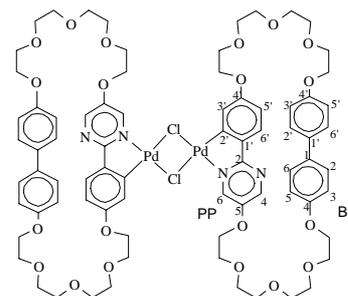
Ansatz: 0.048 mmol (33.1 mg) 6,9,12,15,18,27,30, 33,36,39,3,43-Decaoxadiazapenta  
cyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-2,4,19,21, 23,  
25,40,42(1),43,45, 47, 49-dodecaen **13**

0.048 mmol (18.4 mg) Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

10 ml Ethanol

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Ethanol/Chloroform



Ausbeute: 27 mg (67 %)

cr 168 S<sub>A</sub> 208 N 226 is (Zers.)

C<sub>76</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

1663.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.70-3.73 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>), 3.81-3.94 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-4.12 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 6.58 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 2H, H<sup>5'</sup><sub>PP</sub>), 6.75 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup><sub>BP</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup><sub>BP</sub>), 6.92 (s, 2H, H<sup>3'</sup><sub>PP</sub>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 2H, H<sup>6'</sup><sub>PP</sub>) 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup><sub>BP</sub>) 8.24 (s, br, 2H, H<sup>4</sup><sub>PP</sub>) 8.32 (s, br, 2H, H<sup>6</sup><sub>PP</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 67.44, 67.62, 69.02, 69.38, 69.59, 69.69, 69.84, 70.61, 70.67, 70.78, 71.08, 71.24 (CH<sub>2</sub>-O), 111.41 (C<sub>PP</sub>), 114.70 (3',5'<sub>BP</sub>), 114.86 (C-3,5<sub>BP</sub>), 118.85 (C<sub>PP</sub>), 127.26 (C-2',6'<sub>BP</sub>), 127.45 (C-2,6<sub>BP</sub>), 132.38 (C-1'<sub>BP</sub>), 133.21 (C-1<sub>BP</sub>), 134.40 (C<sub>PP</sub>), 142.50 (C<sub>PP</sub>), 145.87 (C<sub>PP</sub>), 147.69 (C<sub>PP</sub>), 149.43 (C<sub>PP</sub>), 157.61 (C-4'<sub>BP</sub>), 157.81 (C-4<sub>BP</sub>), 158.91 (C<sub>PP</sub>), 164.82 (C<sub>PP</sub>)

ESI-MS (negative Ionisation) m/z (relative Intensität): 1727 (28), 1726 (33), 1725 (35), 1724 (47), 1723 (40), 1722 (54), 1721 (52), 1720 (51), 1719 (43), 1718 (35), 1717 (25) [Pd<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+AcO], 1704 (30), 1703 (49), 1702 (52), 1701 (78), 1700 (98), 1699 (90), 1698 (100), 1697 (80), 1696 (60), 1695 (46), 1694 (34), 1693 (21) [Pd<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+Cl]<sup>-</sup>.

ESI-MS/MS (parent ion 1662±5, 29 %) daughter ion m/z: 1628, 1627, 1626, 1625 [Pd<sub>2</sub>ClL<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>.

ESI-MS<sup>n</sup> n=3 (parent ion 1626±5, 31 %) daughter ion m/z: 799, 798, 797, 796, 795, 794, 793 ([PdL+H]<sup>+</sup>).

### 9.7.2 Pd<sub>2</sub>(BTEO4(2)PPEO4)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Pd14

Synthetisiert nach 9.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift-Orthopalladierung

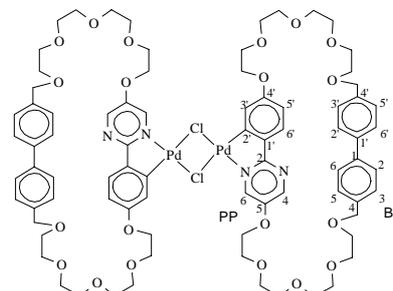
Ansatz: 0.048 mmol (34.5 mg) 6,9,12,15,18,29,32,35,38,41,3,45-Decaoxadiazapenta  
cyclo[40.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>20,23</sup>.2<sup>24,27</sup>]dopentaconta-2,4,20,22,24,  
26,42,44(1),45,47,49,51-dodecaen **14**

0.048 mmol (18.4 mg) Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

10 ml Ethanol

Reaktionszeit: 6 h

Umkristallisiert aus: Ethanol/Chloroform



Ausbeute: 18 mg (43 %)

cr 172 (N 142) is

C<sub>80</sub>H<sub>98</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

1719.42 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.58-3.71 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>), 3.85-3.88 (m, 8H, C-4',5<sub>PP</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.08 (m, 4H, C-4'<sub>PP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.14 (m, 4H, C-5<sub>PP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.51, 4.54 (2s, 8H, H<sup>α,α'</sup>), 6.60 (dd, <sup>3</sup>J 7.6 Hz, 2H, H<sup>5'</sup><sub>PP</sub>), 6.94 (d, <sup>4</sup>J 2.2 Hz, 2H, H<sup>3'</sup><sub>PP</sub>), 7.29, 7.32 (2d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 8H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BT</sub>), 7.39 (d, ü, 2H, H<sup>6'</sup><sub>PP</sub>), 7.41, 7.46 (2d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BT</sub>), 8.32, 838 (2s, 4H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

ESI-MS (negative Ionisation) m/z (relative Intensität): 1759 (38), 1758 (49), 1757 (68), 1756 (81), 1755 (80), 1754 (70), 1753 (85), 1752 (71), 1751 (58), 1750 (39), 1749 (22) [Pd<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+Cl]<sup>-</sup>, 619 (100).

## 9.8 Synthese der Cyclophane mit einem calamitischen und einem kleinen starren Strukturelement

### 9.8.1 BPEO4XEO4 **24**

6,9,11,15,18,25,28,31,34,37-Decaoxatetracyclo[36.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>20,23</sup>]hexatetraconta-  
2,4,20,22,38,40(1),41,43,45-nonaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1 mmol (0.798 g) 1,4-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa  
tridecyl]benzol **81**

1 mmol (0.186 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

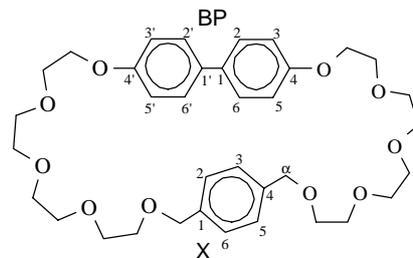
10 mmol (1.40 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

10 mmol (2.11 g) KOTos

150 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 146 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)



Ausbeute: 100 mg (15 %)

Fp.: <20 °C

C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub> berechnet C 67.46 H 7.56  
gefunden C 67.47 H 7.64

640.78 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.49-3.71 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H,  $\text{C}_{\text{BP}}\text{-4,4}'\text{-O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.16 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H,  $\text{C}_{\text{BP}}\text{-4,4}'\text{-OCH}_2$ ), 4.41 (s, 4H,  $\text{H-}\alpha,\alpha'$ ), 6.94 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5,3',5'}$ <sub>BP</sub>), 7.17 (s, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ <sub>X</sub>), 7.39 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6,2',6'}$ <sub>BP</sub>).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 640 (100,  $\text{M}^+$ ), 610 (4), 552(3), 464 (3), 239 (6), 213 (10), 186 (7), 119 (7), 89 (14).

### 9.8.2 DPTEO4XEO4 25

10,13,16,19,22, 29,32,35,38,41,47,3,4-Decaoxathiadiazapentacyclo[44.2.2.2.<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.1<sup>2,5</sup>]henpentaconta-2,4,6,8,24,26,38,42,44(1),48,50-undecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1.3 mmol (1.04 g) 1,4-Bis-[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa  
tridecyl]benzol **81**

1.3 mmol (0.351 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

13 mmol (1.82 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

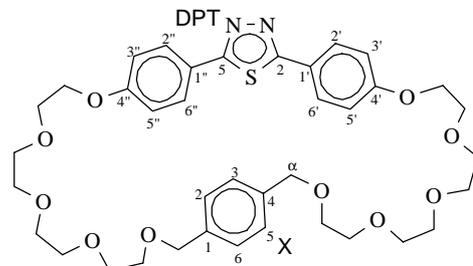
13 mmol (2.75 g) KOTos

160 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 143 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 90 mg (9 %)

cr 86 (N 71) is

$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  berechnet C 62.19 H 6.73 N 3.81

724.88 g/mol

gefunden C 62.11 H 6.45 N 3.48

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.46-3.70 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85-3.87 (m, 4H,  $\text{C-4,4}''\text{DPT-O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.24-4.26 (m, 4H,  $\text{C-4,4}''\text{DPT-OCH}_2$ ), 4.38 (s, 4H,  $\text{H-}\alpha,\alpha'$ ), 7.03 (d, 4H,  $^3J$  8.8 Hz,  $\text{H}^{3',5',3'',5''}$ <sub>DPT</sub>), 7.13 (s, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ <sub>X</sub>), 7.84-7.87 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ <sub>DPT</sub>).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 724 (43,  $\text{M}^+$ ), 695 (20), 679 (43), 651 (13), 635 (8), 605 (100), 591 (13), 577 (80), 564 (49), 549 (25), 517 (13), 473 (8), 459 (11), 430 (9), 384 (14), 297 (15), 252 (18), 162 (12), 146 (20), 134 (29), 119 (61), 104 (55), 91 (47), 73 (20).

### 9.8.3 MeTPEO4XEO4 26

3-Methyl-10,13,16,19,22,29,32,35,38,41-Decaoxapentacyclo[40.2.2.2.<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>]dopentaconta-2,4,6,8,24,26,42,44(1),45,47,49,51-dodecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1 mmol (0.798 g) 1,4-Bis-[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa  
tridecyl]benzol **81**

1 mmol (0.276 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl **71**

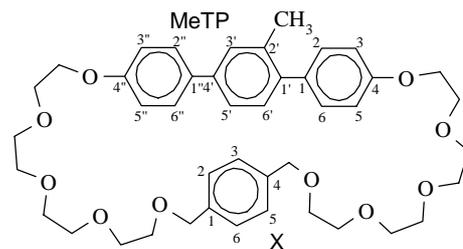
10 mmol (1.4 g)  $K_2CO_3$

10 mmol (2.11 g) KOTos

140 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 192 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0.5...2)



Ausbeute: 40 mg (5 %)

cr <20 N 34 is

$C_{43}H_{54}O_{10}$  berechnet C 70.66 H 7.45

730.90 g/mol

gefunden C 72.23 H 7.94

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  2.29 (s, 3H, C-2'  $_{MeTP}$ -CH<sub>3</sub>), 3.60-3.69 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.84-3.88 (m, 4H, C-4,4''  $_{MeTP}$ -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, br, 4H, C-4,4''  $_{MeTP}$ -OCH<sub>2</sub>), 4.51 (s, 4H, H- $\alpha,\alpha'$ ), 6.96 (2d,  $\ddot{u}$ , 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>  $_{MeTP}$ ), 7.18-7.24 (m,  $\ddot{u}$ , 3H, H<sup>2,6,6'</sup>  $_{MeTP}$ ), 7.28 (s, 4H, H<sup>2,3,5,6</sup>  $_{\chi}$ ), 7.37 (d,  $^3J$  9.6, 2H, H<sup>3',5'</sup>  $_{MeTP}$ ), 7.49 (d,  $^3J$  8.1 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>  $_{MeTP}$ ).

#### 9.8.4 DPTEO4(1,5)NpEO4 **27**

10,13,16,19,22,31,34,37,40,43,53,3,4-Decaoxathiadiazaahexacyclo[42.2.2.2<sup>6,9</sup>.1<sup>2,5</sup>.1<sup>23,27</sup>.1<sup>26,30</sup>]tripentaconta-2,4,6,8,23,25,27(52),28,30(51),44,46(1),47,49-tridecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1.5 mmol (1.2 g) 2,6-Bis-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxa dodecyl]naphthalin

14 mmol (1.9 g)  $K_2CO_3$

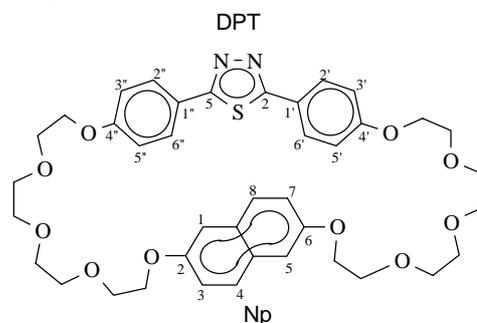
14 mmol (2.7 g) KOTos

300 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1.5)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 210 mg (19 %)

cr 120 (g 22) N 164 is

$C_{40}H_{46}N_2O_{10}S$  berechnet 747.2951 (M+1)<sup>+</sup>

746.88 g/mol

gefunden 747.2946

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.66-3.72 (m, 12H, CH<sub>2</sub>O), 3.73-3.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.80-3.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.88-3.93 (m, 8H, CH<sub>2</sub>O), 4.19 (t, 4H,  $^3J$  4.4 Hz, C-4',4''  $_{DPT}$ -OCH<sub>2</sub>), 6.84 (d,  $^4J$  2.4 Hz, 2H, H<sup>1,5</sup>  $_{Np}$ ), 6.93 (d,  $^3J$  9.0 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup>  $_{DPT}$ ), 6.97 (dd,  $^3J$  9.0 Hz,  $^4J$  2.4 Hz, 2H, H<sup>3,7</sup>  $_{Np}$ ), 7.40 (d,  $^3J$  9.0 Hz, 2H, H<sup>4,8</sup>  $_{Np}$ ), 7.62 (d,  $^3J$  9.0 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>  $_{DPT}$ )

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  67.34, 67.83, 69.52, 69.85, 70.68, 70.96 (OCH<sub>2</sub>), 106.76 (C-3,7  $_{Np}$ ), 115.20 (C-3',5',3'',5''  $_{DPT}$ ), 119.04 (C-1,5  $_{Np}$ ), 122.73 (C-1',1''  $_{DPT}$ ), 128.08 (C-4,8  $_{Np}$ ), 129.18 (C-2',6',2'',6''  $_{DPT}$ ), 129.62 (C-4a,8a  $_{Np}$ ), 155.25 (C-2,6  $_{Np}$ ), 161.06 (C-4',4''  $_{DPT}$ ), 166.96 (C-2,5  $_{DPT}$ ).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 746 (100,  $M^+$ ), 714 (2), 627 (5), 561 (13), 534 (6), 517 (4), 441 (5), 415 (5), 402 (9), 297 (5), 270 (4), 212 (23), 186 (6), 160 (15), 134 (15).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 785  $[M+K]^+$  (49), 769  $[M+Na]^+$  (100), 747  $[M+H]^+$  (10), 715 (30).

### 9.8.5 MeTPEO4(2,6)NpEO4 28

3-Methyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-Decaoxahexacyclo[42.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>2,5</sup>.1<sup>23,27</sup>.1<sup>26,30</sup>]tetrapentaconta-2,4,6,8,23,25,27(52),28,30(51),44,46(1),47,49,53-tetradecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 1.5 mmol (1.2 g) 2,6-Bis-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxa  
dodecyl]naphthalin

1.5 mmol (0.16 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl 71

14 mmol (1.9 g)  $K_2CO_3$

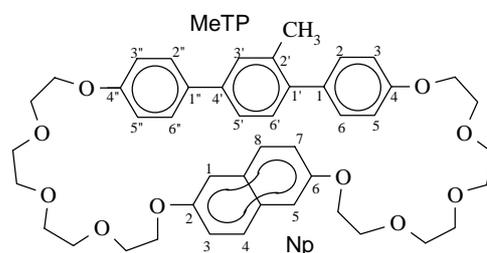
14 mmol (2.7 g) KOTos

300 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1.5)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 135 mg (12 %)

cr 115 (g 12) N 141 is

$C_{45}H_{52}O_{10}$  berechnet 753.3638  
gefunden 753.3607

752.91 g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.17 (s, 3H, C-2'<sub>MeTP</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.64-3.70 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.72-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.79, 3.81 (2t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-2,6<sub>Np</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.87, 3.88 (2t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.92, 4.00 (2t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-2,6<sub>Np</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.20, 4.21 (2t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 6.84, 6.89 (2d,  $^4J$  2.5 Hz, 2H, H<sup>1,5</sup><sub>Np</sub>), 6.94 (t,  $^3J$  8.7, 2H, H<sup>3,5</sup><sub>MeTP</sub>) 6.95 (d,  $^3J$  7.8 Hz, 1H, H<sup>6</sup><sub>MeTP</sub>), 6.96 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>3',5''</sup><sub>MeTP</sub>) 6.97 (dd,  $^3J$  9.0 Hz,  $^4J$  2.5 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>Np</sub>), 7.08 (dd,  $^3J$  7.8 Hz,  $^4J$  1.9 Hz, 1H, H<sup>5</sup><sub>MeTP</sub>), 7.11 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>MeTP</sub>), 7.27 (d,  $^4J$  1.8 Hz, 1H, H<sup>3</sup><sub>MeTP</sub>), 7.31, 7.33 (2d,  $^3J$  9.0 Hz, 2H, H<sup>4,8</sup><sub>Np</sub>), 7.40 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup><sub>MeTP</sub>).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  20.63 (CH<sub>3</sub>), 67.33, 67.39, 67.91, 69.78, 69.81, 69.88, 70.70, 70.76, 70.88, 70.93, 71.03 (CH<sub>2</sub>-O), 106.88 (C-3,7<sub>Np</sub>), 114.62, 115.25 (C-3,5,3'',5''<sub>MeTP</sub>), 118.99 (C-1,5<sub>Np</sub>), 123.94 (MeTP CH), 127.86 (MeTP C), 128.08 (C-4,8<sub>Np</sub>), 128.14 (MeTP CH), 128.38 (MeTP C), 129.65 (C-4a,8a<sub>Np</sub>), 130.20 (MeTP CH), 130.27 (MeTP C), 133.50 (MeTP CH), 134.16 (MeTP C), 135.48 (MeTP CH), 138.97, 139.69 (C-2,6,2'',6''<sub>DPT</sub>), 155.25 (C-2,6<sub>Np</sub>), 157.79, 158.36 (C-4,4''<sub>MeTP</sub>).

EIMS  $m/z$  (relative Intensität, %): 752 (100), 708 (3), 664(5), 620 (1), 592 (1), 434 (1), 376 (4), 329 (4).

ESI-MS  $m/z$  (relative Intensität): 791  $[M+K]^+$  (26), 775  $[M+Na]^+$  (61), 770  $[M+NH_4]^+$  (100), 753  $[M+H]^+$  (7).

9.8.6 *DPTEO4(1,5)NpEO4 29*

10,13,16,19,22,33,36,39,42,45,53,3,4-Decaoxathiadiazahexacyclo[44.2.2.2<sup>6,9</sup>.1<sup>2,5</sup>.0<sup>23,28</sup>.0<sup>27,32</sup>]tripentaconta-2,4,6,8,23,25,27(32),28,30,46,48(1),49,51-tridecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.295 mmol (240 mg) 1,5-Bis-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin **83**

0.295 mmol (79 mg).2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

2 mmol (0.276 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

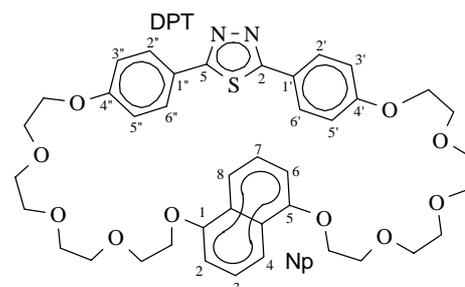
2 mmol (0.422 g) KOTos

110 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1.5)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol, Heptan/Toluol



Ausbeute: 61 mg (28 %)

cr 120 (N 111) is

C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S berechnet 747.2951 (M+1)<sup>+</sup>  
gefunden 747.2943

746.88 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.64-3.76 (m, 16H, CH<sub>2</sub>O), 3.84-3.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>O), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 5.2 Hz, 4H, C-1,5<sub>Np</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.23 (t, 4H, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, C-4',4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>), 6.64 (d, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>Np</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>DPT</sub>), 7.16 (t, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 2H, H<sup>3,7</sup><sub>Np</sub>), 7.66 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup><sub>DPT</sub>), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>4,8</sup><sub>Np</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 67.63, 67.91, 69.78, 69.82, 70.81, 71.15 (OCH<sub>2</sub>), 105.42 (C-2,6<sub>Np</sub>), 114.47 (C-4,8<sub>Np</sub>), 115.41 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 123.04 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 125.01 (C-3,7<sub>Np</sub>), 126.59 (C-4a,8a<sub>Np</sub>), 129.14 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 154.24 (C-1,5<sub>Np</sub>), 161.01 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 166.97 (C-2,5<sub>DPT</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 746 (100), 714 (4), 702 (10), 587 (5), 561 (10), 402 (7), 252 (5), 212 (5), 162 (9), 146 (12).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 785 [M+K]<sup>+</sup> (8), 769 [M+Na]<sup>+</sup> (55), 747 [M+H]<sup>+</sup> (100).

9.8.7 *MeTPEO4(1,5)NpEO4 30*

3-Methyl-10,13,16,19,22,33,36,39,42,45-Decaoxahexacyclo[44.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>2,5</sup>.0<sup>23,28</sup>.0<sup>27,32</sup>]tetrapentaconta-2,4,6,8,23,25,27(32),28,30,46,48(1),49,51,53-tetradecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.295 mmol (0.240 g) 1,5-Bis-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin **83**

0.295 mmol (0.081 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl

2 mmol (0.276 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

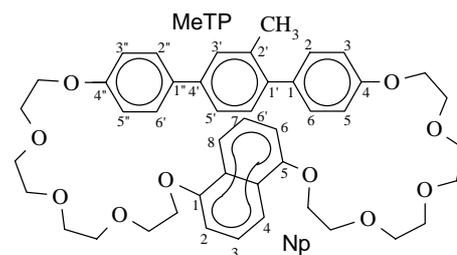
2 mmol (0.422 g) KOTos

110 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol, Heptan/Toluol



Ausbeute: 46 mg (21 %)

cr 91 (N 78) is

C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub> berechnet 752.3560

752.91 g/mol

gefunden 752.3588

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.16 (s, 3H, C-2'<sub>MeTP</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.62-3.67 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.68-3.74 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.83-3.89 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.04, 4.11 (2t, <sup>3</sup>J 5.2 Hz, 4H, C-1,5<sub>Np</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.24, 4.25 (2t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 6.59, 6.65 (2d, <sup>3</sup>J 7.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup><sub>Np</sub>), 6.95, 6.99 (2d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 4H, H<sup>3',3'',5',5''</sup>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, <sup>4</sup>J 1.9 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.12 (t, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 2H, H<sup>3,7</sup><sub>Np</sub>), 7.25 (d, <sup>4</sup>J 1.9 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 7.73, 7.74 (2d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 2H, H<sup>4,8</sup><sub>Np</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 752 (43), 708 (3), 187 (3), 165 (5), 138 (4), 91 (100), 65 (12).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 791 [M+K]<sup>+</sup> (18), 775 [M+Na]<sup>+</sup> (93), 753 [M+H]<sup>+</sup> (100).

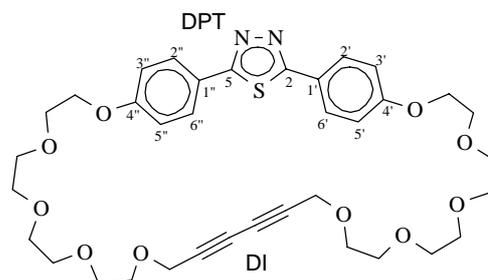
### 9.8.8 DIEO4DPTEO4 31

10,13,16,19,22,29,32,35,38,41,47,3,4-Decaoxathiadiazatetracyclo[40.2.2.2<sup>6,9</sup>.1<sup>2,5</sup>]nonatetraconta-2,4,6,8,42,44(1),45,48-octacaen-24,26-diin

Eine Suspension von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.37 g) und 0.6 ml wasserfreies TMEDA in 50 ml wasserfreiem Xylol werden auf 140 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von 0.28 mmol (0.20 g) 2,5-Bis{4-[12-(prop-2-ynyl)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **84** in 100 ml wasserfreiem Xylol über einen Zeitraum von 6 h mit Hilfe einer automatischen Dosierpumpe zugegeben. Dabei wird ständig ein kräftiger Luftstrom durch die Lösung geleitet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 h bei dieser Temperatur, läßt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und nacheinander mit Wasser (2mal 20 ml), 5%ige HCl (20 ml) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0...0.5)

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 84 mg (43 %)

cr 76 (N 40) is

$C_{36}H_{44}N_2O_{10}S$  berechnet 697.2794 (M+1)<sup>+</sup>  
 gefunden 697.2781

696.82 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.56-3.62 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.48-3.54 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.67 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4',4''-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-C≡), 4.24 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4',4''-OCH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup>), 7.92 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 58.80 (OCH<sub>2</sub>C≡), 67.95, 69.47, 69.80, 70, 21, 70.32 (C≡C-C≡C), 70.53, 70.60, 70.72, 71.02 (OCH<sub>2</sub>), 75.38 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 115.71 (C-3',5',3'',5''<sub>DPT</sub>), 123.23 (C-1',1''<sub>DPT</sub>), 129.45 (C-2',6',2'',6''<sub>DPT</sub>), 161.36 (C-4',4''<sub>DPT</sub>), 167.34 (C-2,5<sub>DPT</sub>).

EIMS m/z (relative Intensität, %): 695 (100, [M-H]<sup>+</sup>), 667 (17), 640 (18), 623 (7), 579 (8), 549 (18), 520 (14), 459 (10), 446 (20), 402 (8), 358 (6), 270 (12), 215 (8).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 735 [M+K]<sup>+</sup> (11), 719 [M+Na]<sup>+</sup> (58), 697 [M+H]<sup>+</sup> (100).

## 9.9 Synthese der Cyclophane mit einer anderen Topologie

### 9.9.1 (2)PPEO4BTEO4(2)PPEO4 32

6,9,12,15,18,29,32,35,38,41,50,53,56,59,62,3,44,68,75-pentadecaaxatetraazaheptacyclo[61.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>20,23</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>42,43</sup>.2<sup>46,49</sup>]heptaheptaconta-2,4,20,22,24,26,42,44,46,48,63,65(1),66,68,70,72,74,76-octadecaen

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.20 mmol (0.102 g) 1,13-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxatridecan **51b**

0.20 mmol (0.175 g) 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]biphenyl **68**

2 mmol (0.276 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

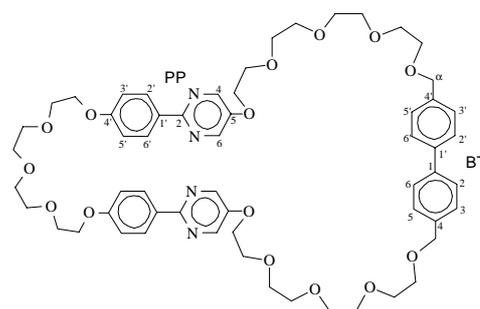
2 mmol (0.422 g) KOTos

120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 196 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 43 mg (20 %)

Fp.: 87 °C

$C_{58}H_{72}N_4O_{15}$

1065.24 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.61-3.71 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>), 3.82-3.84 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4'<sub>PP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-5'<sub>PP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.56 (s, 4H, C-4,4'<sub>BT</sub>-CH<sub>2</sub>), 6.34 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 4H, H<sup>3',5',3',5'</sup><sub>BT</sub>), 7.51 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 4H, H<sup>2',6',2',6'</sup><sub>BT</sub>), 8.23 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',6',2',6'</sup><sub>PP</sub>) 8.40 (s, 4H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

9.9.2 **PMBEO4DPTEO4 33**

25,51-Bis(4-decyloxyphenyl)10,13,16,19,22, 29,32,35,38,41,47,3,4-decaoxathiadiazapentacyclo[40.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>24,27</sup>.1<sup>2,5</sup>]henpentaconta-2,4,6,8,24,26,38,42,44(1),48,50-undecaen

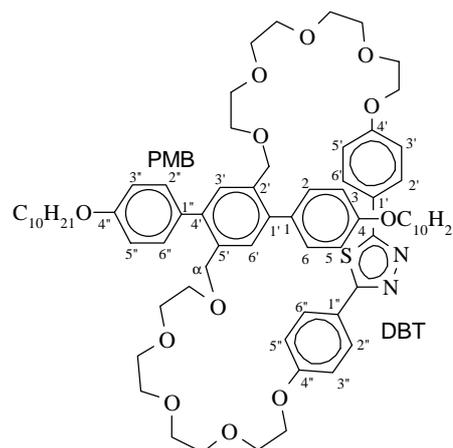
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.23 mmol (0.294 g) 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxatridecyl]benzol **89**  
 0.23 mmol (0.062 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**  
 3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 3 mmol (0.63 g) KOTos  
 75 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Toluol/Ethanol



Ausbeute: 8 mg (3 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>70</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S

1189.60 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.42 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.80 (m, 4H, C-4,4''<sub>PMB</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.45-3.58 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.59-3.60 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64-3.67 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.82 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 4H, C-4,4''<sub>PMB</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.21 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4',4''<sub>DPT</sub>-OCH<sub>2</sub>), 4.30 (s, 4H, C-2',5'<sub>PMB</sub>-CH<sub>2</sub>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup><sub>PMB</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup><sub>DPT</sub>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup><sub>PMB</sub>), 7.34 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup><sub>PMB</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup><sub>DPT</sub>).

ESI-MS m/z (relative Intensität): 1211 [M+Na]<sup>+</sup> (53), 1189 [M+H]<sup>+</sup> (100).

9.9.3 **Cyclophan 34**

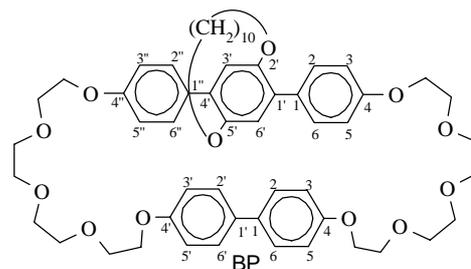
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.3 mmol (0.254 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **94**  
 0.3 mmol (0.129 g) 4,4'-Bis(12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **64**  
 3 mmol (0.414 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

3 mmol (0.63 g) KOTos  
120 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 168 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1.5)



Ausbeute: 48 mg (17 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>56</sub>H<sub>70</sub>O<sub>12</sub>

935.16 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.82-0.95 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.98-1.10 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.38, 1.73 (X,X' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.67-3.72 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.73-3.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.88-3.92 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.83 (ü), 4.04, 4.14 (A,A' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.70 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>BP</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.00 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup><sub>BP</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup>).

#### 9.9.4 Cyclophan 35

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 Williamson-Veretherung (Cyclisierung)

Ansatz: 0.10 mmol (0.043 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **94**

0.10 mmol (0.093 g) 2,5-Bis{4-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **95**

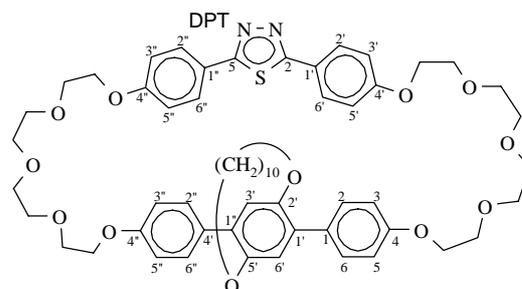
1 mmol (0.138 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

1 mmol (0.21 g) KOTos

100 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 196 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...1)



Ausbeute: 26 mg (25 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>58</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S

1021.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.81-0.94 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.98-1.18 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.25, 1.68 (X,X' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.64-3.74 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.88-3.92 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.83 (ü), 4.07, 4.19 (A,A' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup><sub>DPT</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.01 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup>), 7.67 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup><sub>DPT</sub>).

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 5847.
- [2] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Stuttgart, 1990; F. Diederich, *Cyclophanes, Monographs in Supramolekular Chemistry*, Ed.: J.F.K. Stoddart, The Royal Society of Chemistry Cambridge, 1994.
- [3] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017; C.J. Pedersen, H.K. Frensdorf, *Angew. Chem.*, 1972, **84**, 16, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 16.
- [4] J.S. Bradshaw, P. Stott, *Tetrahedron*, 1980, **36**, 461; H. An, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, Z. Yan, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 939; G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis*, **1976**, 168.
- [5] J.-M. Lehn, *Science*, 1985, **227**, 849; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 91.
- [6] D.J. Cram, *Angew. Chem.*, **100**, (1988), 1041.
- [7] J.R. Moran, S. Karbach, D.J. Cram, *J. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5826; D.J. Cram, S. Karbach, Y.H. Kim, L. Baczynskyj, G.W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2575.
- [8] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 542; F. Diederich, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 372.
- [9] W.F. van Straaten-Nijenhuis, F. de Jong, D.N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1993, **112**, 317; H.C. Visser, D.N. Reinhoudt, F. d. Jong, *Chem. Soc. Riv.*, 1994, 75.
- [10] F. Vögtle, E. Weber, U. Elben, *Kontakte*, 1980, **2**, 36; E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte*, 1978, **2**, 16.
- [11] für die Verwendung als Enzymmodelle vgl.: F. Diederich, *Chemie in unserer Zeit*, 1983, **17**, 105; R.M. Kellogg, *Pure & Appl. Chem.*, 1992, **64**, 413.
- [12] H. Kelker, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH Weinheim 1980; P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Adam Hilger Bristol 1990.
- [13] F.D. Saeva, *Liquid Crystals-the Fourth State of Matter*, Marcell Dekker Inc., New York-Basel, 1979.  
Flüssigkristalline Phasen werden auch bei anorganischen Verbindungen diskutiert. vgl.: P. Davidson, A. Garreau, J. Livage, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 905.
- [14] R. Virchow, *Virchows Arch.*, 1854, **6**, 571
- [15] F. Reinitzer, *Monatsh.*, 1888, **9**, 421.
- [16] R. Williams, *Nature*, 1963, **199**, 273; G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni, L.A. Barton, *Proc. IEEE*, 1968, 1162; J. Fünfschilling, *Condensed Matter News*, 1991, **1**, 12.
- [17] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 745; S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 3.
- [18] H. Falk, P. Langner, *Ö. Chem Z.*, 1988, **9**, 251; H. Ringsdorf, I. Voigt-Martin, J.H. Wendorff, R. Zentel, Kapitel 9 in *Chemistry and Physics of Macromolecules*, VCH Weinheim 1991; A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 15.

- [19] V. Vill, *Landolt Börnstein, New Series, Vol IV.*, Eds.: O. Mandelung, J. Thiem, Springer Heidelberg, 1992.
- [20] höhere Oligomere: H.R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules*, 1989, **22**, 2596; R. Eidschink, F.H. Kreutzer, W.H. De Jeu, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 879; G.S.A. Attard, A.G. Douglass, C.T. Imrie, L. Taylor, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 779; F.-H. Kreutzer, D. Andrejewski, W. Hass, N. Häberle, G. Rieple, P. Spes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **199**, 345; C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3803; H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1994, **17**, 413; A.T.M. Marcelis, A. Koudijs, J.R. Sudhöfer, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 851; K. Zab, O. Agert, D. Joachimi, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 489; N.F. Cooray, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 1995, **28**, 310; H. Kresse, E. Novotna, B. Schiewe, A. Homuth, P. Delavier, K. Siemensmeyer, K.-H. Etzbach, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **261**, 481.
- [21] Flüssigkristalle mit calamitischen und discotischen Mesogenen:  
W. Kreuder, H. Ringsdorf, O. Hermann-Schönherr, J.W. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 1300; I.D. Fletcher, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 175.  
H-Brücken-Dimesogene: T. Kato, A. Fujishima, M.J. Frechet, *Chem. Lett.*, **1990**, 919.
- [22] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 1927, **126**, 449; A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4957; J.W. Emslay, G.R. Luckhurst, G.N. Shilstone, I.C. Saga, *Molec. Phys.*, 1984, **53**, 1023; J.W. Emslay, G.R. Luckhurst, G.N. Shilstone, I.C. Saga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **102**, 223; D. Greed, J.R.D. Gross, S.L. Sullivan, A.C. Griffin, C.E. Hoyle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **149**, 185; J.L. Hogan, C.T. Imrie, G.R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, 1988, **3**, 645.
- [23] J. Malthete, J. Billard, J. Jacques, *C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris C*, 1975, **281**, 333; J. Malthete, *C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris II*, 1983, **296**, 435.
- [24] A.C. Griffin, S.F. Thames, M.S. Bonner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1977, **34**, 135; A.C. Griffin, M.L. Steele, J.F. Johnson, G.J. Bertolini, *Nouv. J. Chim.*, 1979, **3**, 679; A.C. Griffin, N.W. Buckley, W.E. Hughes, D.L. Wertz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1981, **64**, 139.
- [25] W. Weissflog, D. Demus, S. Diele, P. Nitschke, W. Wedler, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 111; H. Dehne, A. Roger, D. Demus, S. Diele, H. Kresse, G. Pelzl, W. Wedler, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 1989, **6**, 47.
- [26] D. Joachimi, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Tschierske, *Proceedings 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, 1993, **P22**; D. Joachimi, B. Neumann, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Tschierske, *Proceedings 23. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, 1994, **30**.
- [27] P.R. Ashton, D. Joachimi, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Tschierske, A.P. White, D.J. Williams, K. Zab, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 1563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1503.
- [28] D. Joachimi, P.R. Ashton, C. Sauer, N. Spencer, C. Tschierske, K. Zab; *Liq. Cryst.*, 1996, **20**, 337.
- [29] V. Percec, M. Kawasumi, P. M. Rinaldi and V. E. Litman, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3851; V. Percec, M. Kawasumi, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 573; V. Percec, M. Kawasumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **238**, 21; V. Percec, M. Kawasumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1993, 1319; V. Percec, M. Kawasumi, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 725; V.

- Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3663; V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3917; V. Percec, M. Kawasumi, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 826.
- [30] V. Percec, A.D. Asandei, M. Zhao, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 301.
- [31] V. Percec, A.D. Asandei, G. Ungar, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1551.
- [32] V. Percec, P. J. Turkaly, A.D. Asandei, *Macromolecules*, 1997, **30**, 943.
- [33] J.-F. Li, V. Percec, C. Rosenblatt, O.D. Lavrentovich, *Europhys. Lett.*, 1994, **25**, 199.
- [34] V. Percec, A.D. Asandei, P. Chu, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3736.
- [35] Cyclophane mit Polysiloxanketten: E. Borgès-Lopès, P.-J. Madec, E. Maréchal, *Poly. Bull.*, 1995, **34**, 523.  
weitere Cyclophane mit starren Struktureinheiten: H. Stetter, E.E. Roos, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 1390; M. Haenel, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3585; H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 2190; R. Nagano, J. Nishikido, T. Inazu, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 653; R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Angew. Chem.*, 1982, **94**, 788, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 787.
- [36] A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1942, **550**, 67.
- [37] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 389.
- [38] C.F.H. Allen, J.W. Gates jr., *Org. Syntheses, Col. Vol. III*, 1955, 140.
- [39] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 193.
- [40] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Kataska, M. Yamaguchi, 1979, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 1989; *Reagents for Organic Synthesis, Vol 16*, 353, J. Wiley a. Sons, New York, 1992.
- [41] F.M. Menger, St. Brocchini, X. Chen, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 1542.
- [42] N. Mayaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3437; N. Mayaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.
- [43] T.D. Nelson, R.D. Crouch, *Synthesis*, **1996**, 1031.
- [44] M. Oichi, Y. Inoue, Y. Lin, S. Nagamue, K. Wada, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 1260.
- [45] S. Diele, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, persönliche Mitteilung.
- [46] W.L. Jorgehsen, D.L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4768; C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525.
- [47] C. Tschierske, D. Girdziunaite, *J. Prakt. Chem.*, 1991, **333**, 135.
- [48] J.F.W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, **1973**, 412.
- [49] K.P.C Vollhardt, *Organische Chemie*, S. 889, VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1990.
- [50] Im Kalottenmodell (Firma Pörschke, GmbH, Höchst) ist eine große Ringspannung zu beobachten.

- [51] D. Demus, *Liquid Crystals, (Topics in Physical Chemistry, Vol 3)*, Ed.: H. Stegemeyer, Steinkopf Darmstadt, Springer New York 1994.  
TGBA-Phasen vgl.: J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 307.
- [52] J. Fünfschilling, *Condensed Matter News*, 1991, **1**, 12.
- [53] K. Schmitt, R.-P. Herr, M. Schadt, J. Fünfschilling, R. Buchecker, X.H. Chen, C. Benecke, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 1735.
- [54] J.Y Lee, B.H. Kim, *Tetrahedron*, 1996, 52, 571.
- [55] T. Hoffmann, D. Seebach, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1277.
- [56] O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1.
- [57] C. Tschierske, D. Joachimi, H. Zschke, H. Kresse, B. Linström, G. Pelzl, D. Demus, G.Y. Bak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **191**, 231.
- [58] J.W. Goodby, I. Nishiyama, A.J. Slaney, C.J. Booth, K.J. Toyne, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 37; A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 997.
- [59] D. Girdziunaite, C. Tschierske, E. Novotna, H. Kresse, A. Hetzheim, *Liqu. Cryst.*, 1991, **10**, 397.
- [60] M. Parra, J. Belmar, H. Zunza, C. Zuniga, G. Fuentes, R. Martinez, *J. Prakt. Chem.*, 1995, **337**, 239; H. Gallardo, I.M. Begnini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **258**, 85; L.A. Karamysheva, S.I. Torgova, I.F. Agafonova, N.M. Shtikov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 217.
- [61] J. Bettenhausen, P. Strohhriegl, J. Simmerer, D. Haarer, K. Siemensmeyer, *Doktorandenkolloquium "Anisotrope Fluide"*, 1993, 315.
- [62] L. Nygaard, R. L. Hansen, J. T. Nielsen, J. Rastrup-Andersen, G. Ole Sørensen, P. Alston Steiner, *J. Mol. Structure*, 1972, **12**, 58.
- [63] D. Joachimi, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [64] vgl.: Organikum, D 4.4, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1973.
- [65] K. Zymakowski, *Katalytische Hydrierung*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1965.
- [66] D. J. Brown, *The Pyrimidins*, Ed.: E. Weissberger, Interscience New York 1962, Sup. I, Wiley-Interscience 1970.
- [67] B.K. Shell, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 2358.
- [68] S.-I. Sugita, H. Takeno, T. Teraji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 139.
- [69] M. Hird, K.J. Toyne, G.W. Gray, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 741.
- [70] H. Zschke, *Promotion B*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, (1977).
- [71] S. Danyshesky, C.F. Yan, P.M. McCurry, Jr., *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 10.
- [72] N. P. Buu-Hoi, *Liebigs Ann. Chem.*, **556**, 1, (1944); S. Futamura, Z. M. Zong, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 345-348, (1992)
- [73] D. Armspach, P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Godi, Ch. P. Moore, L. Prodi, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, T.J. Wear, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 33.

- [74] F.R. Bean, J.R. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5068.
- [75] M. Ghedini, D. Pucci, G. de Munno, D. Viterbo, F. Neve, S. Armentano, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 65; M. Ghedini, D. Pucci, R. Bartolino, O. Francescangeli, *Liq. Cryst.*, 1993, **13**, 255.
- [76] M. Ghedini, M. Longeri, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, **84**, 207; M. Ghedini, S. Armentano, F. Neve, *Inorganica Chimica Acta*, 1987, **134**, 23; M. Ghedini, D. Pucci, G.D. Munno, D. Viterbo, F. Neve, S. Armentano, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 65; M. Ghedini, D. Pucci, E. Cesarotti, O. Francescangeli, R. Bartolino, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 331;  
M. Marcos, M.B. Ros, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.*, 1988, **3**, 1129; K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **223**, 181; B. Gründogan, K. Praefcke, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1253.
- [77] J.L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, 1996.
- [78] M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organometal. Chem.*, 1990, **359**, 105.
- [79] S. Chandrasekhar, G.G. Nair, K. Praefcke, D. Singer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1906, **288**, 7.
- [80] D.C.R. Hockless, M.R. Johnston, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **28**, 4810.
- [81] B.L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1064; P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, D.J. Williams, 1987, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1066; A.M. Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1070.
- [82] P.R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1124; P.R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1269.
- [83] Für Anwendungen von TNF bei Photoleitern: W. Wiedemann, *Chemiker-Zeitung*, 1982, **106**, 275; W. Wiedemann, *Chemiker-Zeitung*, 1982, **106**, 313; K.-Y. Law, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 449.
- [84] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 934; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 914; M. Ebert, G. Frick, Ch. Baehr, J.H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 293; H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 41; K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 147, K. Praefcke, D. Singer, *Mol. Mat.*, 1994, **3**, 265.
- [85] I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 643; I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 171.
- [86] N.K. Sharma, G. Pelzl, D. Demus, W. Weissflog, *Z. Phys. Chem.*, 1980, **261**, 579; N. Homura, Y. Matsunaga, M. Suzuki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **131**, 273; W. H. de Jeu, L. Longa, D. Demus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **84**, 6410.
- [87] C. Pugh, V. Percec, *Polym. Bull.*, 1990, **23**, 177.

- [88] G.W. Gray, R.M. Scrowston, K.J. Toyne, D. Lacey, A. Jackson, J. Krause, E. Poetsch, T. Geelhaar, G. Weber, A. Wächter, 1987, PCT-WO 88/08.019, DE-OS 3.712.995, DE-OS 3.730.859, DE-OS 3.608.500.
- [89] W. Weissflog, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **129**, 235; ; W. Weissflog, R. Schlick, D. Demus, *Z. Chem.*, 21, 452; W. Weissflog, D. Demus, S. Diele, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **191**, 9; H. Hartung, F. Hoffmann, C. Stützer, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 839.  
zu lateralen Amphiphilen vgl.: F. Hildebrandt, J.A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1780, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1631.
- [90] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 45, S. Berg, V. Krone, H. Ringsdorf, U. Quotschalla, H. Paulus, *Liq. Cryst.*, 1991, **9**, 151.
- [91] R. Deschenaux, J. Santiago, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 2169.
- [92] P. Jacq, J. Malthete, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**, 291.
- [93] L.F. Tietze, Th. Eicher, S. 239, *Reaktionen und Synthesen im organisch chemischen Praktikum*, Thieme Stuttgart 1981.
- [94] Racemattrennung von 1,4-Dibrom-2,5-(decamethylen-1,10-dioxy)-benzol durch Chromatographie: vgl.: G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 996.
- [95] G.W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Thomas Graham House: Royal Society of Chemistry 1991.
- [96] V. Percec, G. Johansson, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 826
- [97] G.W. Gray, R.M. Scrowston, K.J. Toyne, D. Lacey, A. Jackson, J. Krause, E. Poetsch, T. Geelhaar, G. Weber, A. Wächter, 1987, PCT-WO 88/08.019, DE-OS 3.712.995, DE-OS 3.730.859, DE-OS 3.608.500.
- [98] K. Dimitrowa, J. Hauschild, H. Zäschke, H. Schubert; *J. Prakt. Chem.*, 1980, **322**, 93
- [99] C. Tschierske, H. Zäschke, H. Kresse, A. Mädicke, D. Demus, D. Girdziunaite, G. Y. Bak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **191**, 223.
- [100] C. Tschierske, D. Joachimi, H. Zäschke, H. Kresse, B. Linström, G. Demus, D. Demus, G.Y. Bak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **191**, 231.
- [101] G. Pelzl, H. Schubert, H. Zäschke, D. Demus, *Kristalle und Technik*, 1979, **14**, 817.
- [102] K.-D. Scherf, C. Tschierske, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [103] H. Zäschke, K. Nitsche, H. Schubert, *J. Prakt. Chem.*, 1977, **319**, 475.
- [104] G. Kraus, K. Seifert, H. Zäschke, H. Schubert, *Z. Chem.*, 1971, **11**, 22.
- [105] H. Zäschke, *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Ed.: L. Bata, Pergamon Press, 1980, 1059.
- [106] J. Stichler-Bonaparte, H. Kruth, R. Lunkwitz, C. Tschierske, *Ann.*, **1996**, 1375.
- [107] K. Zab, M. Kruth, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 977.
- [108] R. Lunkwitz, C. Tschierske, *ECLC '97*, B-6, 1997, SPIE in press.
- [109] G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer Verlag, 1961.

- [110] Z.V. Zvonkova, A.N. Khvatkina, 1965, *Krystallografia*, **10**, 734.
- [111] J. Andersch, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**, 51.
- [112] J. Andersch, C. Tschierske, S. Diele, D. Loose, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1297.
- [113] M. Tittelbach, J.R. Hughes, J. Malthête, M.E. Neubert, I. Shenouda, B.A. Timini, G.R. Luckhurst, G. Kothe, *Proceedings 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, 1997, **21**.
- [114] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1990, **7**, 27; K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl, S. Diele, *Liq. Cryst.*, 1990, **7**, 589.
- [115] D.R. Coulson, 1972, *Inorg. Synth.*, **13**, 121.
- [116] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchel, 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edn., Longman Scientific & Technical Essex 1989.
- [117] K. Fischer, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394.
- [118] L. Trézel, P. Bakó, L. Fenichel, I. Rusznák, *Journal of Chromatography*, 1983, **269**, 40.
- [119] H. Erdtmann, *Nature*, 1947, **160**, 331.
- [120] D. Swern, G.N. Billen, J.T. Scälan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **86**, 1506.
- [121] A. Lüttringhaus, D. Schade, *Chem. Ber.*, 1941, **74**, 1567.

## Anhang I

Tabelle 1. Kristalldaten für *BPEO4BTEO4*.

Summenformel	$C_{42}H_{52}O_{10}$
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	716.9
Meßtemperatur [K]	298(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen	a = 10.6814(14) Å b = 51.434(10) Å c = 8.5868(14) Å β = 127.223(12)°
Volumen	V = 3756.5(7) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.268
Absorptionskoeffizient	0.09 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1536
Kristallgröße	0.48 x 0.29 x 0.10 mm
Meßbereich Θ [°]	1.19...25.00°
unabhängige beobachtete Reflexe	6587
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.371
R [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0945, wR <sub>2</sub> = 0.2606
R (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1972, wR <sub>2</sub> = 0.2799

Die Lage der Wasserstoffatome wurde berechnet und anisotrop verfeinert.

Tabelle 2. Kristalldaten für *(ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4*.

Summenformel	$C_{36}H_{44}N_4O_{10}$
Molekulargewicht	692.77
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P cab
Zelldimensionen	a = 8.976(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16.220(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 23.691(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	V = 3449.0(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.334
Absorptionskoeffizient	0.098 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1472
Meßbereich $\Theta$ [°]	2.13...24.00°
Gemessene Reflexe	11807
unabhängige beobachtete Reflexe	2616
R <sub>int</sub>	0.1987
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.834
Maximale Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.211
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0524, wR <sub>2</sub> = 0.0828
R (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1673, wR <sub>2</sub> = 0.1133

Tabelle 3. Atomkoordinaten ( $10^4$ ) und  $U(\text{eq})$  ( $10^3 \text{ \AA}^2$ ) für *(ap)-(5)PPEO4(5)PPEO4*.

$$U(\text{eq}) = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right\} \right)$$

	x	y	z	U(eq)
C (1)	12403(6)	6090(3)	4405(2)	43(1)
C (2)	9963(7)	6395(3)	4499(2)	50(2)
C (3)	9993(6)	6199(3)	5080(2)	36(1)
C (4)	11357(6)	5930(3)	5272(2)	43(1)
C (5)	8686(6)	6269(3)	5457(2)	37(1)
C (6)	7455(6)	6746(3)	5319(2)	40(1)
C (7)	6231(6)	6811(3)	5673(2)	37(1)
C (8)	6238(6)	6387(3)	6182(2)	37(1)
C (9)	7439(6)	5911(3)	6333(2)	44(1)
C(10)	8646(7)	5848(3)	5975(2)	43(1)
C(11)	3758(6)	6847(3)	6414(2)	43(1)
C(12)	2613(7)	6683(3)	6868(2)	45(1)
C(13)	1165(7)	5619(3)	7289(2)	51(2)
C(14)	694(7)	4751(4)	7206(3)	55(2)
C(15)	1629(7)	3406(4)	7005(2)	55(2)
C(16)	17003(8)	6968(4)	3249(2)	58(2)
C(17)	16094(7)	5801(4)	3796(2)	50(1)
C(18)	14951(7)	5717(4)	4259(2)	47(1)
O (1)	5062(4)	6403(2)	6565(1)	45(1)
O (2)	2093(4)	5863(2)	6819(1)	46(1)
O (3)	1949(4)	4231(2)	7188(1)	50(1)
O (4)	16596(4)	6641(2)	3788(1)	55(1)
O (5)	13582(4)	6065(2)	4045(1)	51(1)
N (1)	12603(5)	5865(2)	4943(2)	47(1)
N (2)	11150(5)	6341(3)	4156(2)	52(1)

Tabelle 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *(ap)*-(5)PPEO4(5)PPEO4.

---

C(1)-N(2)	133.4(6)	N(2)-C(1)-N(1)	128.1(5)
C(1)-N(1)	133.9(5)	N(2)-C(1)-O(5)	112.8(4)
C(1)-O(5)	136.0(6)	N(1)-C(1)-O(5)	119.1(5)
C(2)-N(2)	134.2(7)	N(2)-C(2)-C(3)	124.1(5)
C(2)-C(3)	141.2(6)	C(4)-C(3)-C(2)	114.2(5)
C(3)-C(4)	137.8(7)	C(4)-C(3)-C(5)	122.1(4)
C(3)-C(5)	147.8(7)	C(2)-C(3)-C(5)	123.8(5)
C(4)-N(1)	136.7(6)	N(1)-C(4)-C(3)	124.3(4)
C(5)-C(10)	138.8(7)	C(10)-C(5)-C(6)	117.1(5)
C(5)-C(6)	140.5(6)	C(10)-C(5)-C(3)	122.2(4)
C(6)-C(7)	138.1(7)	C(6)-C(5)-C(3)	120.6(5)
C(7)-C(8)	137.4(6)	C(7)-C(6)-C(5)	121.4(5)
C(8)-C(9)	138.7(6)	C(8)-C(7)-C(6)	119.8(5)
C(8)-O(1)	139.2(6)	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(5)
C(9)-C(10)	138.6(7)	C(7)-C(8)-O(1)	115.7(4)
C(11)-O(1)	142.0(6)	C(9)-C(8)-O(1)	123.7(5)
C(11)-C(12)	151.1(7)	C(10)-C(9)-C(8)	119.0(5)
C(12)-O(2)	141.4(6)	C(9)-C(10)-C(5)	122.1(5)
C(13)-O(2)	144.7(5)	O(1)-C(11)-C(12)	107.0(4)
C(13)-C(14)	148.3(7)	O(2)-C(12)-C(11)	109.4(4)
C(14)-O(3)	140.7(6)	O(2)-C(13)-C(14)	108.8(4)
C(15)-O(3)	143.6(6)	O(3)-C(14)-C(13)	110.1(5)
C(15)-C(16)	149.6(8)	O(3)-C(15)-C(16)	109.6(5)
C(16)-O(4)	143.0(6)	O(4)-C(16)-C(15)	114.7(5)
C(16)-C(15)	149.6(8)	O(4)-C(17)-C(18)	108.0(5)
C(17)-O(4)	143.4(6)	O(5)-C(18)-C(17)	106.7(4)
C(17)-C(18)	150.8(7)	C(8)-O(1)-C(11)	118.0(4)
C(18)-O(5)	144.5(6)	C(12)-O(2)-C(13)	112.6(4)
		C(14)-O(3)-C(15)	114.0(4)
		C(16)-O(4)-C(17)	116.4(4)
		C(1)-O(5)-C(18)	116.9(4)
		C(1)-N(1)-C(4)	114.3(4)
		C(1)-N(2)-C(2)	114.9(4)

---

## Anhang II

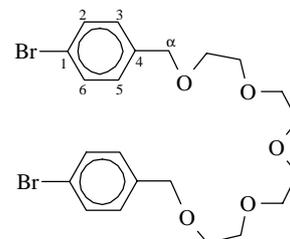
### 1,11-Bis(4-brombenzyloxy)-4,7,10-trioxaundecan **40**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode C

Ansatz: 0.056 mol (14.1 g) 4-Brombenzylbromid  
 0.0235 mol (4.57 g) Tetraethylenglykol  
 0.05 mol (1.19 g) NaH  
 30 ml DMF

Reaktionszeit: 172 h

Elutionsmittel: 1. Benzin, 2. CHCl<sub>3</sub>/MeOH (10:1)



Ausbeute: 7.4 g (59 %)

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Fp.: < 20 °C

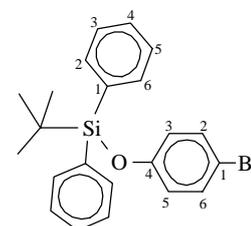
532.05 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 3.54-3.66 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.46 (s, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 7.17 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup>), 7.41 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup>).

### 4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)brombenzol **41**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.08 mol (13.8 g) 4-Bromphenol und 0.5 mol (34.04 g) Imidazol in 50 ml wasserfreiem DMF werden 0.10 mol (28.4 g) tert.-Butyldiphenylsilylchlorid langsam zugegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 30 ml Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung zweimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser (2mal 20 ml), gesättigter Kochsalzlösung (30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Das Rohprodukt, das durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten wird, kann durch mehrfaches Waschen mit Methanol gereinigt werden.



Ausbeute: 18.6 g (56 %)

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>BrOSi

Fp.: 55 °C

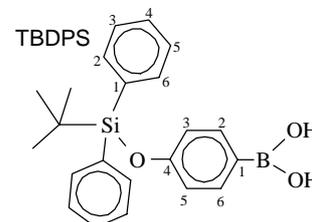
411.41 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.08 (s, 6H, H<sub>tert.Butyl</sub>), 6.60 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 7.15 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.31-7.42 (m, 6H, H<sup>3,4,5</sup><sub>TBDPS</sub>), 7.64-7.69 (m, 4H, H<sup>2,6</sup><sub>TBDPS</sub>).

4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)phenylboronsäure **42**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen Methode B

Ansatz: 0.044 mol (18.1 g) 4-(tert.-Butyldiphenylsilyloxy)brombenzol **41**  
 33 ml Butyllithium (1.6M in Hexan)  
 9.9 ml Trimethylborat  
 64 ml 10%ige HCl  
 100 ml wasserfreies THF



Umkristallisiert aus: Pentan

Ausbeute: 7.9 g (52 %)

Fp.: 126-132 °C

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>B

348.25 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.10 (s, 6H, H<sub>tert. Butyl</sub>), 6.79 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 7.29-7.44 (m, 6H, H<sup>3,4,5</sup><sub>TBDPS</sub>), 7.67-7.72 (m, 4H, H<sup>2,6</sup><sub>TBDPS</sub>), 7.86 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>).

1,11-Bis{4-[4'-(tert.-butyl-diphenylsilyloxy)phenyl]benzyloxy}-4,7,10-trioxaundecan **42**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B.

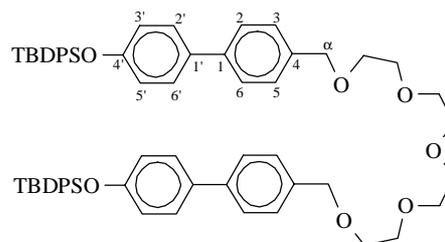
Ansatz: (6.47 mmol, 3.44 g) 1,11-Bis(4-brombenzyloxy)-4,7,10-trioxaundecan  
 13.58 mmol (5.11 g) 4-(tert.-Butyl-diphenylsilyloxy)phenylboronsäure  
 60 ml Glyme, 42 ml 1M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung  
 300 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Reaktionszeit: 7 h

Elutionsmittel<sup>23</sup>: CHCl<sub>3</sub>

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester

Das Rohprodukt wurde gleich weiterverarbeitet.

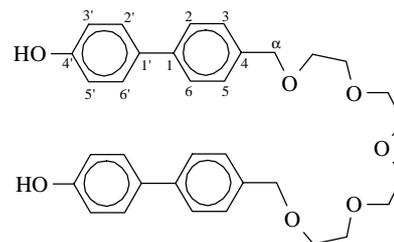
1,11-Bis[4-(4'-hydroxyphenyl)benzyloxy]-4,7,10-trioxaundecan **43**

Das Rohprodukt von 1,11-Bis{4-[4'-(tert.-butyl-diphenylsilyloxy)phenyl]benzyloxy}-4,7,10-trioxaundecan (6.45 g) wird in 100 ml wasserfreiem THF gelöst und 18.7 ml einer 1M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF (18 mmol Bu<sub>4</sub>NF) zugegeben und die Reaktionsmischung 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Chloroform (150 ml) und H<sub>2</sub>O

<sup>23</sup> Zum Abtrennen des Katalysators (Vakuumtrockenflashchromatographie)

(100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit H<sub>2</sub>O (50 ml) gewaschen und unter vermindertem Druck eingengt.

Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch gereinigt werden. (Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:1).



Ausbeute: 1.53 g (42 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>

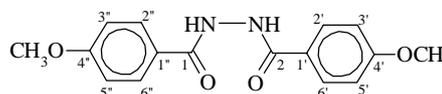
558.3 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 3.59-3.70 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>O), 6.82 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 7.28 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 7.40 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup>).

#### N,N'-Bis(4-methoxybenzoyl)-hydrazin **44**

Zu einer gerührten Lösung von 0.19 mol ( 9.2 ml) Hydrazinhydrat (100%ig) in 300 ml wasserfreiem Pyridin werden tropfenweise 0.38 mol (66.0 g) 4-Methoxybenzoesäurechlorid bei 0...5 °C gegeben. Nach beendiger Zugabe läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 24 h bei dieser Temperatur. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck ab

destilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.



Ausbeute: 38 g (65 %)

Fp.: 229 °C (Zers.)

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

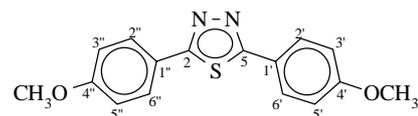
300.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.85 (s, 6H, C-4',4''-OCH<sub>3</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',3'',5',5''</sup>), 7.82 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',2'',6',6''</sup>), 9.12 (s, 2H, N-H).

#### 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **45**

10 mmol (3 g) N,N'-Bis(4-methoxybenzoyl)-hydrazin **44**, 13 mmol (4.8 g) Lawesson Reagenz und 1 ml wasserfreies Pyridin in 50 ml Toluol werden 4 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel, der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung, wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 25 ml Pyridin und 0.5 mmol (2.2 g) Phosphorpentasulfid versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung für 6 h bei 80 °C, kühlt auf Raumtemperatur ab und versetzt die Mischung mit einigen Tropfen Ethanol und gießt in 150 ml Eiswasser. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit Wasser (20 ml) gewaschen.

Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.



Ausbeute: 2.2 g (73 %)

cr 173 N 264 is

cr 170 N 260 is [98]

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

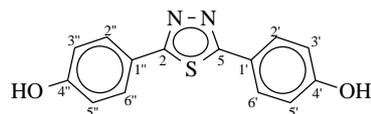
298.37 g/mol

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.85 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',3'',5',5''</sup>), 7.82 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',2'',6',6''</sup>), 9.12 (s, 2H, N-H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 55.46 (OCH<sub>3</sub>), 114.54 (C-3',3'',5',5''), 123.12 (C-1',1''), 129.39 (C-2',2'',6',6''), 161.82 (C-4',4''), 167.09 (C-2,5).

### 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

Eine gerührte Suspension von 6 mmol (1.78 g) 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **45** in 30 ml wasserfreiem Benzol wird langsam erwärmt bis eine klare Lösung entsteht (ca. 40 °C). Bei dieser Temperatur werden 14 mmol (1.36 ml) BBr<sub>3</sub> tropfenweise so zugegeben, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und 10 ml Wasser vorsichtig tropfenweise zugegeben. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser (ml) gewaschen. Das Produkt kann aus Ethanol/Wasser umkristallisiert oder wie nachfolgend beschrieben gereinigt werden: Das Rohprodukt wird bei Raumtemperatur mit einer 5%igen ethanolischen Kaliumhydroxidlösung versetzt und filtriert. Neutralisation des Filtrats mit einer 5M wäßrigen HCl führt zu einem Ausfällen des Produktes, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen, anschließend aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und unter vermindertem Druck getrocknet (12 Torr/60 °C) wird.



Ausbeute: 1.5 g (92 %)

Fp.: > 310 °C (Zers.)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

270.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',3'',5',5''</sup>), 7.80 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',2'',6',6''</sup>),

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 116.21 (C-3',3'',5',5''), 120.75 (C-1',1''), 129.32 (C-2',2'',6',6''), 160.23 (C-4',4''), 166.64 (C-2,5).

### 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol **47**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

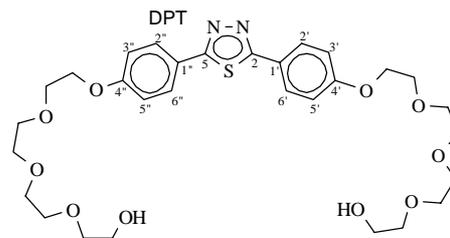
Ansatz: 3.6 mmol (0.97 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**

8.0 mmol (2.78 g) Tetraethylglykolmonotosylat **96**

25.5 mmol (3.5 g)  $K_2CO_3$   
20 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 10 h

Umkristallisiert aus: Benzin/Essigsäureethylester, Benzol



Ausbeute: %

cr 94  $S_C$  102 N 104 is

$C_{30}H_{42}N_2O_{10}$

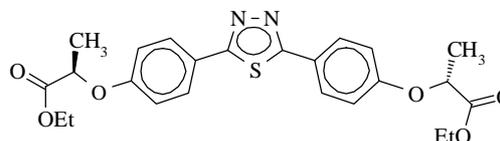
622.74 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.17 (s, br, 2H, OH), 3.56-3.74 (m, 24H,  $OCH_2$ ), 3.86 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4',4''- $OCH_2-CH_2$ ), 4.18 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-4',4''-O- $CH_2$ ), 6.98 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{3',5',3'',5''}$ ), 7.88 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{2',6',2'',6''}$ ).

**(*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(ethoxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **48****

Zu einer auf 0...5 °C gekühlten Suspension von 4.4 mmol (1.2 g) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol, 15 mmol (1.77 g, 1.72 ml) S-Ethyllactat und 15 mmol (4 g) Triphenylphosphin in 50 ml wasserfreiem THF werden unter Rühren 15 mmol (2.35 ml) DEAD in einem Zeitraum von 15 min zugegeben, wobei sich eine klare Lösung bildet, und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionsmischung wird 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Der Rückstand wird zweimal aus Methanol/Wasser (9:1) und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.



Ausbeute: 1.8 g (87 %)

Fp.: 136 °C

$C_{24}H_{26}N_2O_6S$

470.55 g/mol

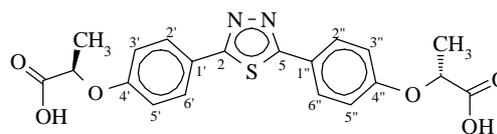
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  1.24 (t,  $^3J$  7.2 Hz, 6H,  $CH_3-CH_2$ ), 1.64 (d,  $^3J$  6.8 Hz, 6H,  $CH_3-CH$ ), 4.22 (q,  $^3J$  7.2 Hz, 4H,  $CH_3-CH_2$ ), 4.80 (q,  $^3J$  6.8 Hz, 2H,  $CH_3-CH$ ), 6.93 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{3',5',3'',5''}$ ), 7.90 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{2',6',2'',6''}$ ).

**(*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(hydroxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **49****

2.3 mmol (1.09 g) (*R,R*)-2,5-Bis{4-[1-(ethoxycarbonyl)ethoxy]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **48** werden in 30 ml Methanol gelöst und 10 mmol (0.56 g) KOH in 10 ml Wasser hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren 40 min auf 60 °C erwärmt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung wird solange 10%ige HCl zugegeben bis der pH-Wert der Mischung < 7 beträgt. Unter vermindertem Druck wird der größte Teil des

Methanols abdestilliert, der sich bildende Niederschlag abgesaugt und sorgfältig mehrfach mit Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt wird mehrfach aus Toluol/Ethanol/Benzin (Kp.: 80...110 °C) umkristallisiert und unter vermindertem Druck bei 60 °C getrocknet.



Ausbeute: 0.9 g (94 %)

Fp.: > 280 °C (Zers.)

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S

414.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.54 (d, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH), 4.96 (q, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',3'',5',5''</sup>), 7.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>), 13.11 (s, br, 2H, OH)

### 1,10-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaoctan **50a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 5.0 mmol (1.39 g) 5-Benzyloxy-2-(hydroxyphenyl)pyrimidin

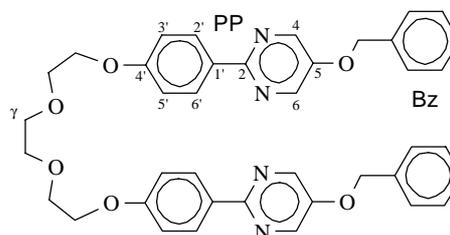
2.4 mmol (1.1 g) Triethylenglykolbistosylat **97a**

12.0 mmol (1.6 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 17 h

Umkristallisiert aus: Methylenchlorid/Methanol



Ausbeute: 1.1 g (68 %)

cr 168 (N 117) is

C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

670.77 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 3.74 (s, 4H, H<sup>γ</sup>), 3.86 (t, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.16 (t, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 5.15 (s, 6H, C-5-OCH<sub>2</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>) 7.33-7.43 (m, 10H, H<sub>Bz</sub>), 8.24 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>), 8.45 (s, 4H H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

### 1,13-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxa-tridecan **50b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

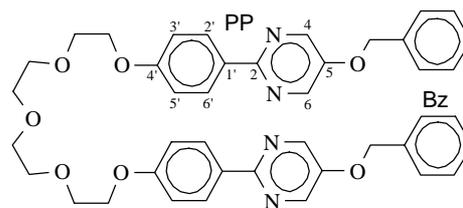
Ansatz: 5.0 mmol (1.39 g) 5-Benzyloxy-2-(hydroxyphenyl)pyrimidin

2.4 mmol (1.21 g) Tetraethylenglykolbistosylat **97b**

12.0 mmol (1.6 g)  $K_2CO_3$   
40 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 12 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin



Ausbeute: 1.4 g (82 %)

$C_{42}H_{42}N_4O_7$

cr 147 (N 91) is

714.83 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.68-3.76 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 4.17 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2- $OCH_2$ ), 5.15 (s, 6H, C-5- $OCH_2$ ), 6.99 (d,  $^3J$  9.0 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$  PP), 7.38-7.45 (m, 10H,  $H_{Bz}$ ), 8.27 (d,  $^3J$  9.0 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$  PP), 8.48 (s, 4H  $H^{4,6}$  PP).

### 1,16-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10,13-tetraoxatetradecan **50c**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 5.0 mmol (1.39 g) 5-Benzyloxy-2-(hydroxyphenyl)pyrimidin

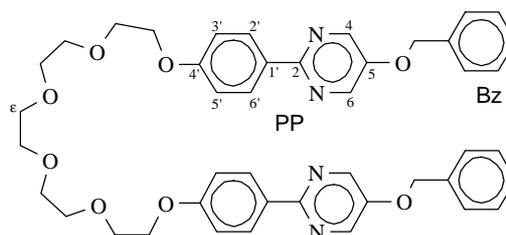
2.4 mmol (1.31 g) Pentaethylenglykolbistosylat **97c**

12.0 mmol (1.6 g)  $K_2CO_3$

40 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 16 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin



Ausbeute: 1.5 g (82 %)

$C_{44}H_{46}N_4O_8$

cr 112 (N 82) is

758.88 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.65 (s,  $\ddot{u}$ , 4H,  $H^{e,e'}$ ), 3.66-3.72 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 3.84 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 4.16 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 5.15 (s, 4H, Ar- $CH_2$ ), 6.96 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 7.32 (m, 10H,  $H_{Bz}$ ), 8.24 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.45 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

### 1,10-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaoctan **51a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode A

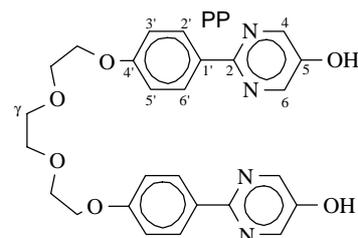
Ansatz: 1.6 mmol (1.1 g) 1,10-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7-dioxaoctan **50a**

0.1 g Pd/C

85 ml THF/ 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 5 ml Eisessig

Reaktionszeit: 96 h

Umkristallisiert aus: Ethanol/Wasser



Ausbeute: 0.74 g (94 %)

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

Fp.: 212 °C (Zers.)

490.52 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz) 3.62 (s, 4H, H<sup>γ,γ'</sup>), 4.12 (t <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (t <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 7.99 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.15 (d, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.37 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>) 10.35 (s, br, 2H, C-5-OH).

### 1,13-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxatridecan **51b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode A

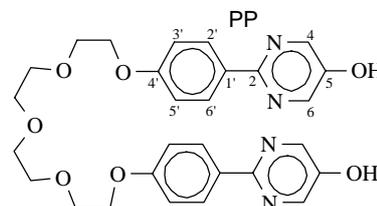
Ansatz: 1.9 mmol (1.3 g) 1,13-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10-trioxatridecan **50b**

0.12 g Pd/C

85 ml THF/ 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 5 ml Eisessig

Reaktionszeit: 102 h

Umkristallisiert aus: Ethanol/Wasser



Ausbeute: 0.93 g (92 %)

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Fp.: 168 °C

534.57 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ 3.54-3.58 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.90-3.60 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J 4.6 Hz, 4H, C-4'-OCH<sub>2</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 8.15 (d, <sup>3</sup>J 9.0 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.36 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>), 10.21 (s, br, 2H, C-5-OH).

### 1,16-Bis[4-(5-hydroxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10,13-tetraoxatetradecan **51c**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode B

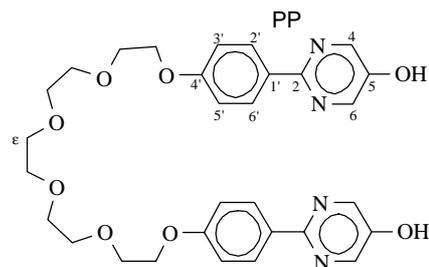
Ansatz: 1.6 mmol (1.2 g) 1,16-Bis[4-(5-benzyloxypyrimidin-2-yl)phenoxy]-4,7,10,13-

tetraoxatetradecan **50c**

0.12 g Pd/C  
125 ml Essigsäureethylester

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin



Ausbeute: 0.87 g (94 %)

$C_{30}H_{34}N_4O_8$

Fp.: 152 °C

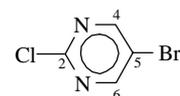
578.63 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$  3.51 (s, 4H,  $H^{\epsilon,\epsilon'}$ ), 3.52-3.54 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.57-3.58 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.12 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2$ ), 6.99 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 8.17 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 8.36 (s, 4H,  $H^{4,6}$ ).

5-Brom-2-chlorpyrimidin **52**

Zu einer gerührten Lösung von 0.19 mol (25 g) 2-Hydroxypyrimidin Hydrochlorid in 100 ml Wasser werden bei Raumtemperatur langsam 0.21 mol (33.5 g, 11.13 ml) Brom tropfenweise zugegeben und nach beendeter Zugabe 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mehrfach (3...4mal) mit ca. 80 ml Benzol versetzt, um letzte Wasserspuren azeotrop zu entfernen. Das Rohprodukt wird anschließend sorgfältig unter vermindertem Druck getrocknet.

Zu dem so erhaltenen Rohprodukt werden vorsichtig 250 ml Phosphoroxychlorid und 10 ml wasserfreies N,N-Dimethylanilin gegeben und die Reaktionsmischung 4 h am Rückfluß erwärmt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf 1 l Eis (Vorsicht!) gegeben und die entstehende Emulsion zweimal mit Diethylether (150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhältliche Rohprodukt kann aus Ethanol umkristallisiert werden.



Ausbeute: 14 g (38 %)

$C_4H_2BrClN_2$

Fp.: 79 °C

Fp.: 77-79 °C [69]

193.43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  8.66 (s, 2H,  $H^{4,6}$ ).

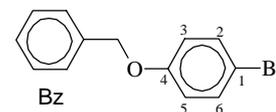
4-Benzyloxybrombenzol **53**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 0.23 mol 4-Bromphenol  
 0.25 mol Benzylbromid  
 0.68 mol (93.8 g)  $K_2CO_3$   
 250 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 2.5 h

Umkristallisiert aus: Methanol



Ausbeute: 56.2 g (93 %)

Fp.: 62 °C

$C_{13}H_{11}BrO$

263.14 g/mol

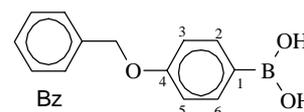
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  5.01 (s, 2H, C-4- $CH_2$ ), 6.83 (d,  $^3J$  9.1 Hz, 2H,  $H^{3,5}$ ), 7.30-7.41 (m, 5H,  $H_{Bz}$ ), 7.35 (d,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  9.1 Hz, 2H,  $H^{2,6}$ ).

4-Benzyloxyphenylboronsäure **54**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen Methode A

Ansatz: 0.098 mol (25.9 g) 4-Benzyloxybrombenzol **53**  
 0.13 g-Atom (3.1 g) Magnesium  
 200 ml wasserfreies THF  
 0.2 mol (20.74g, 22.78 ml) Trimethylborat in 45 ml THF  
 120 ml 10%ige HCl

Umkristallisiert aus: Pentan, Benzin (Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 17.4 g (78 %)

Fp.: 198 °C

$C_{13}H_{13}BO_3$

228.06 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  5.13 (s, 3H, C-4- $OCH_2$ ), 7.06 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 2H,  $H^{3,5}$ ), 7.31-7.63 (m, 5H,  $H_{Bz}$ ), 7.14 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 2H,  $H^{2,6}$ ).

5-(4-Benzyloxy)phenyl-2-chlor-pyrimidin **55**

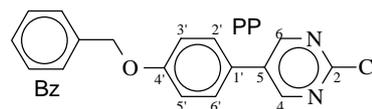
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode A

Ansatz: 0.02 mol (3.90 g) 5-Brom-2-chlorpyrimidin **52**  
 0.02 mol (4.56 g) 4-Benzyloxyphenylboronsäure **54**  
 40 ml Benzol, 20 ml Ethanol, 30 ml 2M  $Na_2CO_3$ -Lösung

520 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Reaktionszeit: 18 h

Umkristallisiert aus: Aceton



Ausbeute: 1.9 g (32 %)

Fp.: 158 °C

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O

296.76 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 5.11 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.31-7.41 (m, 5H, H<sub>Bz</sub>), 7.46 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>), 8.76 (s, 2H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

### 1,10-Bis[5-(4'-benzyloxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10-tetraoxadecan **56a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode C

Ansatz: 4.0 mmol (1.2 g) 5-(4-Benzyloxy)phenyl-2-chlor-pyrimidin **55**

2.0 mmol (0.29 g, 0.266 ml) Triethylenglykol

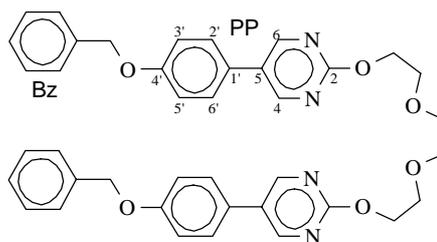
4.2 mmol (0.1g) NaH

50 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 10 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin

(Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.75 g (56 %)

cr 174 (S<sub>A</sub> 109) isC<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

670.77 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 3.73 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.54 (t, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 5.09 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.5 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 7.31-7.43 (m, 14H, H<sup>2',6'</sup>, H<sub>Bz</sub>), 8.62 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>).

### 1,13-Bis[5-(4'-benzyloxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan **56b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode C

Ansatz: 4.0 mmol (1.2 g) 5-(4-Benzyloxy)phenyl-2-chlor-pyrimidin **55**

2.0 mmol (0.38 g, 0.345 ml) Tetraethylenglykol

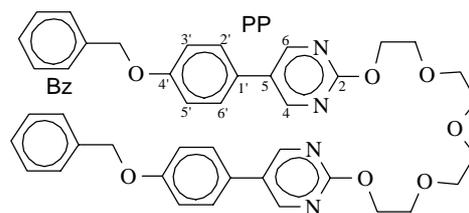
4.2 mmol (0.1g) NaH

15 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 10 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin

(Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.85 g (60 %)

cr 152 (S<sub>A</sub> 91) is

$C_{42}H_{42}N_4O_7$ 

714.83 g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  3.64-3.74 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.55 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 5.09 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>), 7.05 (d,  $^3J$  8.6 Hz, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.33-7.45 (m, 14H, H<sub>Bz</sub>, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>), 8.63 (s, 4H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

### 1,16-Bis[5-(4'-benzyloxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadecan **56c**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode C

Ansatz: 3.0 mmol (0.9 g) 5-(4-Benzyloxy)phenyl-2-chlor-pyrimidin **55**

1.5 mmol (0.36 g, 0.317 ml) Pentaethylenglykol

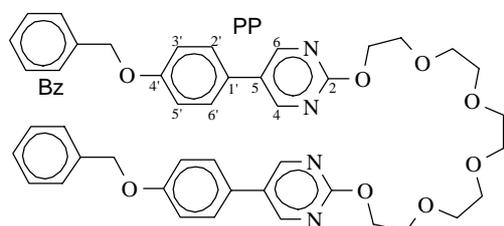
3.15 mmol (0.076 g) NaH

30 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 12 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin

(Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.61 g (54 %)

cr 136 (S<sub>A</sub> 78) is

 $C_{44}H_{46}N_4O_8$ 

758.88 g/mol

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  3.63 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64-3.73 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.54 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 5.09 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>O), 7.05 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.31-7.47 (m, 14H, H<sub>Bz</sub>, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>), 8.62 (s, 4H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>).

### 1,13-Bis[5-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13-tetraoxatridecan **57b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode A

Ansatz: 1.1 mmol (0.8 g) 1,13-Bis[5-(4'-benzyloxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan **56b**

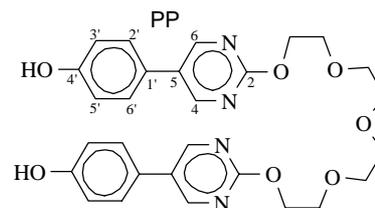
0.08 g Pd/C

20 ml THF/ 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0.1 ml Eisessig

Reaktionszeit: 96 h

Umkristallisiert aus: Ethanol/Wasser,

Essigsäureethylester/Benzin (Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.48 g (82 %)

Fp.: 155 °C

 $C_{28}H_{30}N_4O_7$ 

534.57 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  3.54-3.55 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.78 (t  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.45 (t  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 6.86 (d,  $^3J$  8.6 Hz, H<sup>3',5'</sup><sub>PP</sub>), 7.33-7.52 (m, H<sup>2',6'</sup><sub>PP</sub>), 8.79 (s, 4H, H<sup>4,6</sup><sub>PP</sub>) 9.68 (s, br, 2H, C-4'-OH).

### 1,16-Bis[5-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13,16-hexaoxaheptadecan **57c**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode B

Ansatz: 0.66 mmol (0.5 g) 1,16-Bis[5-(4'-benzyloxyphenyl)pyrimidin-2-yl]-1,4,7,10,13,16-hexaoxaheptadecan **56c**

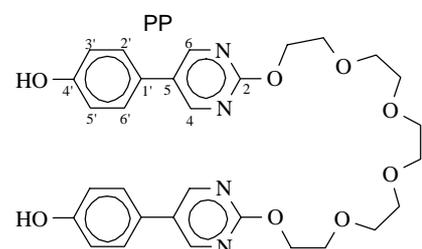
0.05 g Pd/C

80 ml Essigsäureethylester

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin

(Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.35 g (92 %)

Fp.: 143 °C

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

578.63 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$  3.49 (s, 4H, H<sup>ε,ε'</sup>), 3.51-3.53 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.55-3.58 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.42 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H, C-2-OCH<sub>2</sub>), 6.85 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 7.50 (d,  $^3J$  8.7, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 8.79 (s, 4H, H<sup>4,6</sup>), 9.63 (s, 2H, OH).

### 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)pyrimidin **58**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode C

Ansatz: 3.0 mmol (0.9 g) 5-(4-Benzyloxy)phenyl-2-chlor-pyrimidin **55**

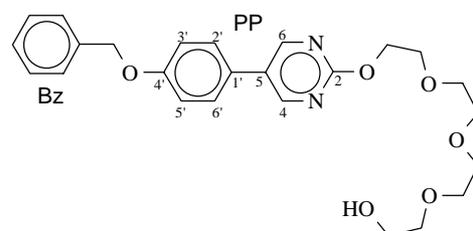
30.0 mmol (5.8 g, 5.17 ml) Tetraethylenglykol

3.1 mmol (0.074 g) NaH

8 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 12 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5)



Ausbeute: 1.1 g (81 %)

Fp.: 63 °C

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

454.53 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.57-3.75 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.89 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 2H, C-2- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.58 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 2H, C-2- $\text{OCH}_2$ ), 5.01 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 7.06 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H,  $\text{H}^{3',5'_{\text{PP}}}$ ), 7.31-7.45 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{Bz}}$ ,  $\text{H}^{2',6'_{\text{PP}}}$ ), 8.68 (s, 2H,  $\text{H}^{4,6_{\text{PP}}}$ ).

### 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]pyrimidin **59**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A.

Ansatz: 1.1 mmol (0.5 g) 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)pyrimidin **58**

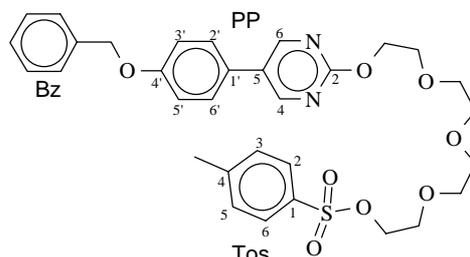
1.2 mmol (0.23 g) Toluol-p-sulfonylchlorid

8 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)

4 ml THF

Reaktionszeit: 12 h

Elutionsmittel: Essigsäureethylester



Ausbeute: 0.58 g (87 %)

Fp.: < 20 °C

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$

608.72 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 Hz)  $\delta$  2.41 (s, 3H,  $\text{Tos-CH}_3$ ), 3.56-3.60 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.61-3.71 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 2H, C-2- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.12 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 2H,  $\text{Tos-OCH}_2$ ), 4.55 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 2H, C-2- $\text{OCH}_2$ ), 5.10 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 7.05 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H,  $\text{H}^{3',5'_{\text{PP}}}$ ), 7.29-7.44 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Bz}}$ ,  $\text{H}^{3,5_{\text{Tos}}}$ ,  $\text{H}^{2',6'_{\text{PP}}}$ ), 7.77 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 2H,  $\text{H}^{2,6_{\text{Tos}}}$ ), 8.66 (s, 2H,  $\text{H}^{4,6_{\text{PP}}}$ ).

### 5-(4-Hydroxyphenyl)-2-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]pyrimidin **60**

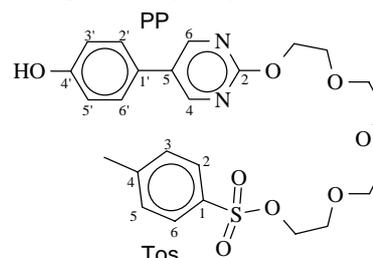
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode A.

Ansatz: 0.7 mmol (0.44 g) 5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]pyrimidin **59**

0.02 g Pd/C

40 ml Essigsäureethylester

Reaktionszeit: 94 h



Ausbeute: 0.36 g (96 %)

Fp.: < 20 °C

$C_{25}H_{30}N_2O_8S$ 

518.59 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.02 (s, 3H, Tos- $CH_3$ ), 3.56-3.68 (m, 10H,  $OCH_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.9, 2H, C-2- $OCH_2-CH_2$ ), 4.14 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 2H, Tos- $OCH_2$ ), 4.57 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 2H, C-2- $OCH_2$ ), 6.94 (d,  $^3J$  8.6 Hz, 2H,  $H^{3',5'}$ <sub>PP</sub>), 7.29-7.37 (m, 4H,  $H^{3,5}$ <sub>Tos</sub>,  $H^{2',6'}$ <sub>PP</sub>), 7.77 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 2H,  $H^{2,6}$ <sub>Tos</sub>) 8.65 (s, 2H,  $H^{4,6}$ <sub>PP</sub>).

1,13-Bis[4-(5-benzyloxy)pyrimidin-2-yl]phenyloxy]tridecan **61**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 3.0 mmol (0.84 g) 5-Benzyloxy-2-(4'-hydroxyphenyl)pyrimidin

1.5 mmol (0.47 g, 0.35 ml) 1,11-Dibromundecan

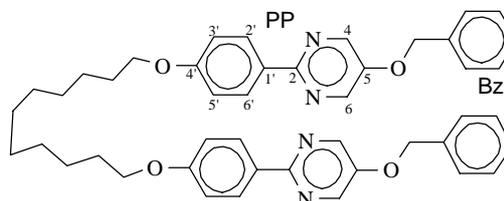
12.0 mmol (1.6 g)  $K_2CO_3$ 

40 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 34 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin

(Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.63 g (59 %)

cr 147 (N 134) is

 $C_{45}H_{48}N_4O_4$ 

708.91 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  1.18-1.49 (m, 14H,  $CH_2$ ), 1.73 (t,  $^3J$  6.5 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2-CH_2$ ), 3.94 (t,  $^3J$  6.5 Hz, 4H, C-4'- $OCH_2$ ), 5.11 (s, 6H,  $ArCH_2$ ), 6.89 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ <sub>PP</sub>), 7.03-7.37 (m, 10H,  $H_{Bz}$ ), 8.19 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ <sub>PP</sub>), 8.41 (s, 4H,  $H^{4,6}$ <sub>PP</sub>).

1,13-Bis[4-(5-benzyloxy)pyrimidin-2-yl]phenyloxy]tridecan **62**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode B

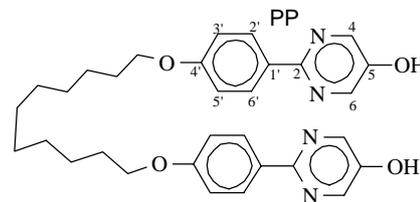
Ansatz: 0.6 mmol (0.4 g) 1,13-Bis[4-(5-benzyloxy)pyrimidin-2-yl]phenyloxy]tridecan **61**

0.05 g Pd/C

120 ml Essigsäureethylester

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Benzin (Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 0.29 g (94 %)

Fp.: 155 °C

 $C_{30}H_{34}N_4O_4$ 

514.63 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  1.22-1.34 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (t,  $^3J$  6.4 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.99 (t,  $^3J$  6.4 Hz, 4H, C-4'- $\text{OCH}_2$ ), 6.97 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{3',5'}$  PP), 8.16 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$  PP), 8.37 (s, 4H,  $\text{H}^{4,6}$  PP).

#### 4,4'-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **63**

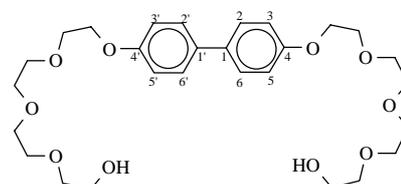
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode A

Ansatz: 5.5 mmol (1.02 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl  
 12.0 mmol (4.17 g) Tetraethylglykolmonotosylat **96**  
 40.0 mmol (5.52 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 50 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0.5...2)

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester/Benzin  
 (Kp.: 80...110 °C), Ethanol



Ausbeute: 2.1 g (71 %)

Fp.: 77 °C

Fp.: 76-77 °C [73]

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$

538.64 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.53-3.67 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.80 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4'- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.09 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4'- $\text{OCH}_2$ ), 6.98 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5,3',5'}$ ), 7.38 (t,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6,2',6'}$ )

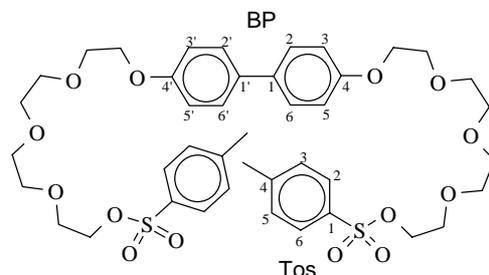
#### 4,4'-Bis(12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **64**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 2.7 mmol (1.5 g) 4,4'-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **63**  
 6.4 mmol (1.22 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 14 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)  
 7 ml THF

Reaktionszeit: 5 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:0...0.3



Ausbeute: 1.5 g (65 %)

Fp.: < 20 °C

$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{14}\text{S}_2$

847.02 g/mol

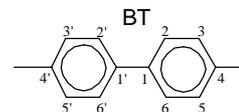
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.43 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.58-3.73 (m, 20H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (t,  $^3J$  4.8 Hz, C-4,4' $_{\text{BP}}$ - $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.16 (2t,  $\ddot{u}$ , 8H, C-4,4' $_{\text{BP}}$ - $\text{OCH}_2$ , Tos- $\text{OCH}_2$ ), 6.97 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5,3',5'_{\text{BP}}}$ ), 7.32 (d,  $^3J$  7.9 Hz, 4 H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Tos}}$ ), 7.46 (d,  $^3J$  8.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6,2',6'_{\text{BP}}}$ ), 7.80 (d,  $^3J$  7.9 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Tos}}$ ).

#### 4,4'-Dimethylbiphenyl **65**

Zu einer GRIGNARD-Lösung, hergestellt aus 0.06 g-Atom Magnesium (1.46 g) und 0.06 mol (10.26 g) p-Bromtoluol in 100 ml wasserfreiem THF, wird 0.06 mol  $\text{ZnCl}_2$  (8.18 g, ca. 0.8M in wasserfreiem Diethylether<sup>24</sup>) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Die so erhaltene Lösung der zinkorganischen Verbindung wird unter Rühren in einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.054 mol (9.25 g) p-Bromtoluol und 3 mmol (3.47 g)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in 100 ml THF getropft und die Reaktionsmischung anschließend 10 h am Rückfluß erwärmt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt die Lösung mit 10%iger wäßriger HCl (200 ml), trennt die Phasen und trocknet die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und der Pd-Katalysator wird durch Filtration über Kieselgel (40 g) abgetrennt. Das Filtrat wird mit Benzin extrahiert und die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Das Rohprodukt kann durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt werden.



Ausbeute: 7.96 g (81 %)

Fp.: 118-120 °C

Fp.: 118-120 °C [71]

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$

182.13 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.40 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7.24 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5,3',5'}$ ), 7.59 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6,2',6'}$ ).

#### Synthese von 4,4'-Bis(brommethyl)-biphenyl **66**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.3 Photobromierung mit NBS

Ansatz: 0.029 mol (5.26 g) 4,4'-Dimethylbiphenyl

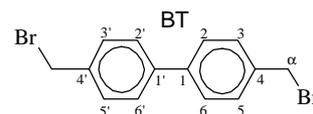
0.0635 mol (11.31 g) NBS

80 ml wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff

<sup>24</sup> Kommerziell erhältliches  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird zum Entfernen des Kristallwassers bis zur Gewichtskonstanz mehrfach unter vermindertem Druck ( $10^{-2}$ ... $10^{-3}$  Torr) zum Schmelzpunkt erhitzt, unter Argon auf Raumtemperatur abkühlt und anschließend in wasserfreiem Diethylether aufgenommen.

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Ethanol, EtOAc



Ausbeute: 6.5 g (66 %)

Fp.: 154 °C

Fp.: 152.3-153 °C [72]

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>

339.92 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 4.53 (s, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 7.45 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup>), 7.54 (d, <sup>3</sup>J 8.4 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup>).

#### 4,4'-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)biphenyl **67**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode B

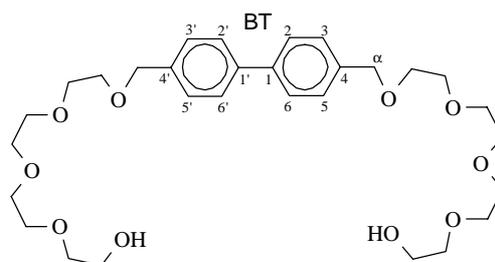
Ansatz: 0.018 mol (6.0 g) 4,4'-Bis(bromomethyl)-biphenyl

0.71 mol (137.1 g) Tetraethylglykol

0.071 g-Atom (1.63 g) Natrium

Reaktionszeit: 18 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)



Ausbeute: 5.64 g (56 %)

Fp.: < 20 °C

farbloses Öl [73]

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>

566.69 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 3.55-3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65-3.71 (m, 28H, OCH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 4H, H<sup>3,5,3',5'</sup>), 7.54 (d, <sup>3</sup>J 8.2 Hz, 4H, H<sup>2,6,2',6'</sup>).

#### 4,4'-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]biphenyl **68**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 22.0 mmol (4.18 g) Toluol-p-sulfonylchlorid

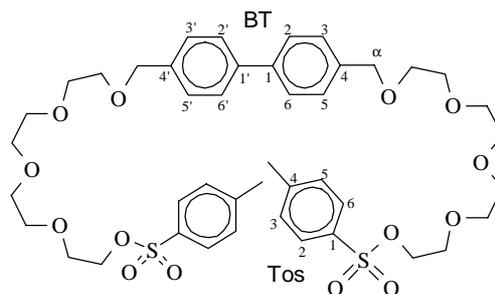
9.96 mmol (5.64 g) 4,4'-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)biphenyl

42 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)

23 ml THF

Reaktionszeit: 2 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:1



Ausbeute: 7.03 g (81 %)

Fp.: &lt; 20 °C

farbloses Öl [73]

 $C_{44}H_{58}O_{14}S_2$ 

874.49 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz) 2.40 (s, 6H, Tos- $CH_3$ ), 3.55-3.70 (m, 28H,  $OCH_2$ ), 4.10-4.15 (m, 4H, Tos- $OCH_2$ ), 4.58 (s, 4H,  $H^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.30 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $H^{3,5}_{Tos}$ ), 7.38 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $H^{3,5,3',5'_{BT}}$ ), 7.54 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $H^{2,6,2',6'_{BT}}$ ), 7.77 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $H^{2,6}_{Tos}$ ).

4-Methoxyphenylboronsäure **69**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen Methode A

Ansatz: 0.3 mol (56.1 g, 37.4 ml) 4-Methoxybrombenzol

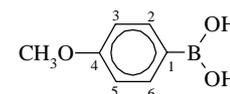
0.37 g-Atom (9.0 g) Magnesium

400 ml wasserfreies THF

75 ml Trimethylborat

100 ml 10%ige HCl

Umkristallisiert aus: Pentan



Ausbeute: 28.2 g (69 %)

Fp.: 208 °C

Fp.: 208 °C [74]

 $C_7H_9BO_2$ 

135.96 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 80 MHz)  $\delta$  3.88 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 7.02 (d,  $^3J$  8.7 Hz,  $H^{3,5}$ ), 8.17 ( $H^{2,6}$ ).

4,4''-Dimethoxy-2'-methyl-p-terphenyl **70**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B.

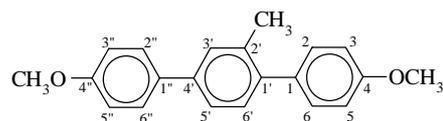
Ansatz: 0.06 mol (8.16 g) 4-(Methoxy)phenylboronsäure

0.025 mol (6.22 g) 2,5-Dibromtoluol

100 ml Glyme, 80 ml 1M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung1.6 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Reaktionszeit: 10 h

Umkristallisiert aus: Petrolether



Ausbeute: 5.8 g (76 %)

cr 128 N 165 is

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>

304.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.32 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.84, 3.85 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.95, 6.97 (2d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.25 (d, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, <sup>4</sup>J 2.0 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 7.43 (d, <sup>4</sup>J 2.0 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.55 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>).

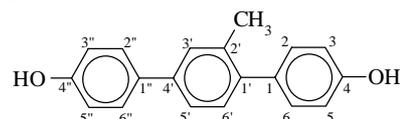
4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl **71**Synthetisiert nach Arbeitsvorschrift für 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol **46**.

Ansatz: 15 mmol (4.5 g) 4,4''-dimethoxy-2'-methyl-p-terphenyl

36 mmol (3.4 ml) BBr<sub>3</sub>

Reaktionszeit: 30 min

Umkristallisiert aus: Ethanol/Wasser, Benzol



Ausbeute: 3.8 g (91 %)

Fp.: 215 °C

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>

276.34 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.31 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 6.86, 6.89 (2d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.22 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.24 (d, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J 7.8 Hz, <sup>4</sup>J 1.8 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 7.41 (d, <sup>4</sup>J 1.8 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.49 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>).

4,4''-Bis(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)-2'-methyl-p-terphenyl **72**

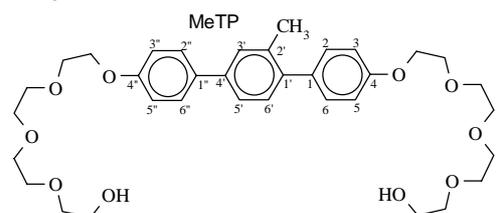
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 3.6 mmol (1.0 g) 4,4''-Dihydroxy-2'-methyl-p-terphenyl **71**8.0 mmol (2.8 g) Tetraethylglykolmonotosylat **96**25.5 mmol (3.6 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

30 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 14 h

Elutionsmittel: Methylchlorid/Methanol (10:0...0.5)



Ausbeute: 2.1 g (88 %)

Fp.: 86 °C

C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub>

628.77 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.31 (s, 3H, C-2'<sub>MeTP</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.59-3.61 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.66-3.75 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.86, 3.87 (2t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.15, 4.17 (2t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  4.8, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>), 6.95 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>3'',5''</sup>), 3.97 (d,  $^3J$  9.1 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 7.23 (d,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.25 (d,  $^3J$  9.1 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.38 (dd,  $^4J$  1.7 Hz,  $^3J$  7.8 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 7.42 (d,  $^4J$  1.7 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.53 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>).

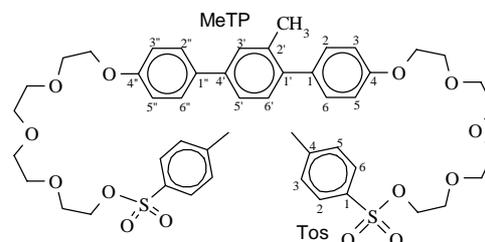
### 2'-Methyl-4,4''-bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,3,7,10-tetraoxadodecyl]-p-terphenyl **73**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 3.18 mmol (2.0 g) 4,4''-Bis(12-hydroxy-1,3,7,10-tetraoxadodecyl)-2'-methyl-p-terphenyl **72**  
 7.25 mmol (1.37 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 17 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)  
 7 ml THF

Reaktionszeit: 14 h

Elutionsmittel: Essigsäureethylester



Ausbeute: 2.0 g (64 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>49</sub>H<sub>60</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>

937.17 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.30 (s, 3H, C-2'<sub>MeTP</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.55-3.59 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.62-3.71 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.86, 3.87 (2t,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  4.8 Hz, 4H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.07-4.16 (m, 8H, C-4,4''<sub>MeTP</sub>-OCH<sub>2</sub>, Tos-OCH<sub>2</sub>), 6.94 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>3'',5''</sup>), 3.96 (d,  $^3J$  9.1 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 7.23 (d,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  7.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.25 (d,  $\ddot{u}$ ,  $^3J$  9.1 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>), 7.29 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup><sub>Tos</sub>), 7.37 (dd,  $^4J$  1.7 Hz,  $^3J$  7.8 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 7.42 (d,  $^4J$  1.7 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 7.52 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 7.77 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup><sub>Tos</sub>).

### 4-(12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)brombenzol **74**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

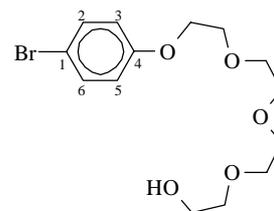
Ansatz: 0.020 mol (3.46 g) 4-Bromphenol

0.024 mol (8.35 g) Tetraethylglykolmonotosylat **96**

0.6 mol (8.28 g)  $K_2CO_3$   
50 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:0...1)



Ausbeute: 6.2g (88 %)

$C_{14}H_{21}BrO_5$

Fp.: < 20 °C

349.22 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.48 (s, br, 2H, OH), 3.57-3.73 (m, 12H,  $OCH_2$ ), 3.83 (t,  $^3J$  5.1 Hz, 2H, C-4- $OCH_2-CH_2$ ), 4.09 (t,  $^3J$  5.1 Hz, 2H, C-4- $OCH_2$ ), 6.80 (d,  $^3J$  9 Hz, 2H,  $H^{3,5}$ ), 7.36 (d  $^3J$  9.0 Hz, 2H,  $H^{2,6}$ )

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  61.68 ( $CH_2OH$ ), 67.62, 69.58, 70.26, 70.52, 70.59, 70.75, 72.46 ( $OCH_2$ ), 112.98 (C-1), 116.42 (C-3,5), 132.16 (C2,6), 157.84 (C-4).

#### 4,4''-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-p-terphenyl **75**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B

Ansatz: 7.0 mmol (2.44 g) 4-(12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)brombenzol **74**

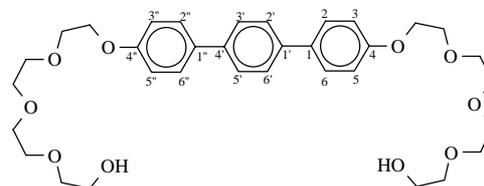
3.0 mmol (0.50 g) Phenyl-1,4-diboronsäure

20 ml Glyme, 20 ml 1M  $NaHCO_3$ -Lösung

0.16 g  $Pd(PPh_3)_4$

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Benzol



Ausbeute: 1 g (55 %)

$C_{34}H_{46}O_{10}$

Fp.: 186 °C

614.74 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.12 (s, br, 2H, OH), 3.57-3.60 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.61-3.75 (m, 20H,  $OCH_2$ ), 3.87 (t,  $^3J$  4.5 Hz, 4H, Ar- $OCH_2-CH_2$ ), 4.17 (t,  $^3J$  4.5 Hz, 4H, Ar- $O-CH_2$ ), 6.88 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 8H,  $H^{3,5,3'',5''}$ ), 7.53 (d,  $^3J$  8.7 Hz, 8H,  $H^{2,6,2'',6''}$ ), 7.58 (s, 4H,  $H^{2',3',5',6'}$ ).

#### 4-(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)brombenzol **76**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode B

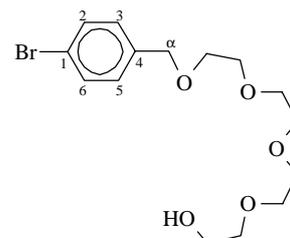
Ansatz: 3 mol (7.5 g) 8 mmol (6.0 g) 4-Brombenzylbromid

120 mmol (23.3 g) Tetraethylglykol

0.03 g-Atom (0.69 g) Natrium

Reaktionszeit: 24 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol (10:1)



Ausbeute: 4.35 g (40 %)

$C_{15}H_{23}BrO_5$

Fp.: < 20 °C

363.1 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.50 (s, 1H, OH), 3.55-3.70 (m, 16H,  $OCH_2$ ), 4.48 (s, 2H,  $H^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.19 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 2H,  $H^{2,6}$ ), 7.43 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 2H,  $H^{3,5}$ ).

#### 4,4''-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)-p-terphenyl **77**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B.

Ansatz: 0.012 mol (4.35 g) 4-(13-Hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)bromobenzol

6.54 mmol (1.08 g) 1,4-Phenyldiboronsäure

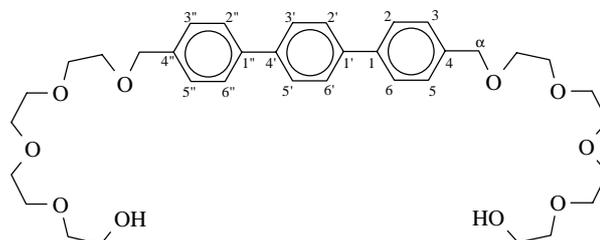
60 ml Glyme, 37 ml 1M  $NaHCO_3$ -Lösung

310 mg  $Pd(PPh_3)_4$

Reaktionszeit: 10 h

Elutionsmittel:  $CHCl_3$ :MeOH 10:1

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester



Ausbeute: 1.58 g (41 %)

$C_{26}H_{50}O_{10}$

Fp.: 132 °C

642.43 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.57-3.67 (m, 28H,  $OCH_2$ ), 4.60 (s, 4H,  $H^{\alpha,\alpha''}$ ), 7.42 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $H^{3,5,3'',5''}$ ), 7.60 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $H^{2,6,2'',6''}$ ), 7.64 (s, 4H,  $H^{2',3',5',6'}$ ).

#### 4,4''-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]-p-terphenyl **78**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

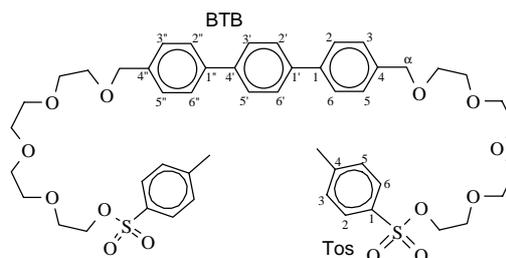
Ansatz: 2.29 mmol (1.47 g) 4,4''-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)-p-terphenyl

5.03 mmol (0.96 g) Toluol-p-sulfonylchlorid

84 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)  
18 ml THF

Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Essigsäureethylester



Ausbeute: 1.59 g (73 %)

Fp.: 88 °C

C<sub>50</sub>H<sub>62</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>

950.53 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 2.41 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.55-3.69 (m, 28H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J 4.9 Hz, 4H, Tos-OCH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup><sub>Tos</sub>), 7.41 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup><sub>BTB</sub>), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 8.1 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup><sub>BTB</sub>), 7.64 (s, 4H, H<sup>2,3,5,6</sup><sub>BTB</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J 8.3 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup><sub>Tos</sub>).

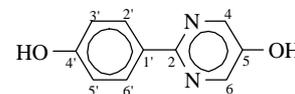
## 2-(Hydroxyphenyl)-5-hydroxypyrimidin **79**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode A

Ansatz: 1.8 mmol (0.5 g) 5-Benzyloxy-2-(hydroxyphenyl)pyrimidin  
0.1 g Pd/C

Reaktionszeit: 8 h

Umkristallisiert aus: Benzin/Essigsäureethylester



Ausbeute: 250 mg (74 %)

Fp.: 243 °C

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

188.19 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz) δ 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup>), 8.10 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 8.37 (s, 2H, H<sup>4,6</sup>), 8.98 (s, br, 2H, OH).

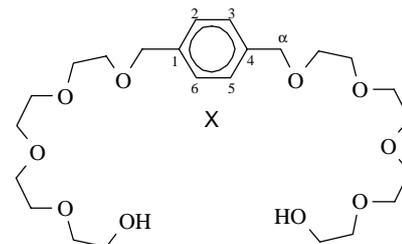
## 1,4-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)benzol **80**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode B

Ansatz: 0.02 mol (5.26 g) α,α'-Dibrom-p-xylol  
0.8 mol (150.0 g) Tetraethylenglykol  
0.08 g-Atom (1.8 g) Natrium

Reaktionszeit: 14 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:1



Ausbeute: 9.6 g (98 %)

Fp.: < 20 °C

$C_{24}H_{42}O_{10}$ 

farbloses Öl [73]

490.35 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.54-3.74 (m, 32H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.53 (s, 4H,  $\text{H}^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.29 (s, 4H,  $\text{Ar-H}^{2,3,5,6}$ ).

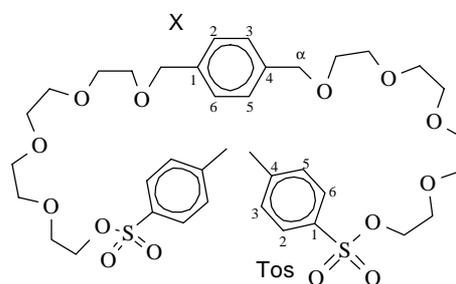
### 1,4-Bis[13-(toluol-p-sulfonyloxy)-2,5,8,11-tetraoxatridecyl]benzol **81**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 19.6 mmol (9.6 g) 1,4-Bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)benzol  
 43.0 mmol (8.21 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 84 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)  
 45 ml THF

Reaktionszeit: 2 h

Elutionsmittel: Chloroform/Methanol 10:1



Ausbeute: 13.87 g (89 %)

Fp.: < 20 °C

farbloses Öl [73]

 $C_{38}H_{54}O_{14}S_2$ 

798.45 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.44 (s, 6H,  $\text{Tos-CH}_3$ ), 3.70-3.56 (m, 28H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.13-4.18 (m, 4H,  $\text{Tos-OCH}_2$ ), 4.55 (s, 4H,  $\text{H}^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.31 (s, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ ), 7.33 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Tos}}$ ), 7.79 (4H, d,  $^3J$  8.3 Hz,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Tos}}$ )

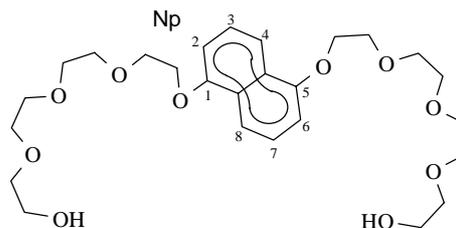
### 1,5-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)naphthalin **82**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode A

Ansatz: 2.4 mmol (0.38 g) 1,5-Dihydroxynaphthalin  
 5.1 mmol (1.78 g) Tetraethylglykolmonotosylat **96**  
 15.0 mmol (2.1 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 30 ml wasserfreies Acetonitril

Reaktionszeit: 12 h

Elutionsmittel: Methylchlorid/Diethylether/Methanol  
 75:20:0...6



Ausbeute: 520 mg (41 %)

Fp.: < 20 °C

farbloses Öl [73]

 $C_{26}H_{40}O_{10}$ 

512.60 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  3.55-3.72 (m, 20H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.78-3.83 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.99 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-1,5- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.30 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-1,5- $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (d,  $^3J$  7.5 Hz, 2H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 7.34 (t,  $^3J$  8.0 Hz, 2H,  $\text{H}^{3,7}$ ), 7.86 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 2H,  $\text{H}^{4,8}$ ).

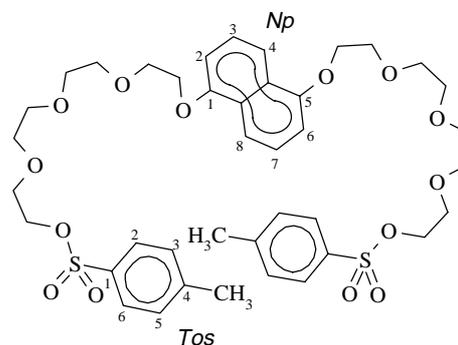
### 1,5-Bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]naphthalin **83**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 1.0 mmol (0.52 g) 1,5-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)naphthalin **82**  
 2.2 mmol (0.42 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 6 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)  
 3 ml THF

Reaktionszeit: 5 h

Elutionsmittel: Essigsäureethylester



Ausbeute: 480 mg (51 %)

Fp.: <20 °C

farbloses Öl [80]

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_{14}\text{S}_2$

820.98 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  2.39 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.53-3.55 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.57-3.59 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.62-3.65 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.75 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.96 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-1,5- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.11 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, Tos- $\text{OCH}_2$ ), 4.27 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, C-1,5- $\text{OCH}_2$ ), 6.82 (d,  $^3J$  8.5 Hz, 2H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Np}}$ ), 7.28 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Tos}}$ ), 7.31 (t,  $^3J$  8.0 Hz, 2H,  $\text{H}^{3,7}_{\text{Np}}$ ), 7.75 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Tos}}$ ), 7.83 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 2H,  $\text{H}^{4,8}_{\text{Np}}$ ).

### 2,5-Bis[4-[12-(prop-2-ynyl)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl]-1,3,4-thiadiazol **84**

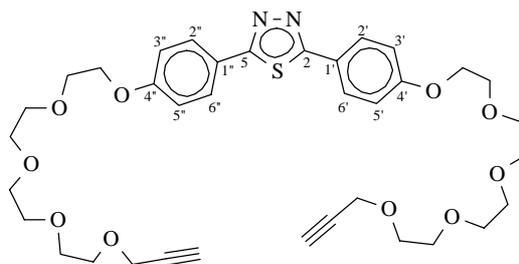
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode A

Ansatz: 0.5 mmol (0.31 g) 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol **47**  
 2.0 mmol (0.24 g, 0.21 ml) Propargylbromid

1.2 mmol (0.29 g) NaH  
30 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 12 h

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 220 mg (63 %)

cr ? S<sub>C</sub> 72 is

C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S

698.84 g/mol

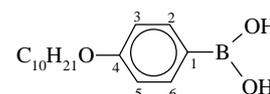
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 2.42 (t, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 2H, C≡CH), 3.65-3.75 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4',4''-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.18 (t, ü, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, C-4',4''-OCH<sub>2</sub>), 4.20 (d, ü, <sup>4</sup>J 2.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>C≡C), 7.00 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, H<sup>3',5',3'',5''</sup>), 7.91 (d, <sup>3</sup>J 8.9 Hz, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

#### 4-Decyloxyphenylboronsäure **85**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.4 Herstellung von Boronsäuren aus Bromarenen Methode B

Ansatz: 0.075 mol (23.5 g) 4-Decyloxybrombenzol  
56 ml Butyllithium (1.6M in Hexan)  
33 ml Trimethylborat  
100 ml 10%ige HCl  
90 ml wasserfreies THF

Umkristallisiert aus: Pentan, Benzin (Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 14.3 g (68 %)

Fp.: 86 °C

Fp.: 86 °C [111]

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>B

278.20 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 0.89 (t, <sup>3</sup>J 6.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.48 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.87 (m, 4H, C-4-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 4H, C-4-OCH<sub>2</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>).

#### 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-dimethylbenzol **86**

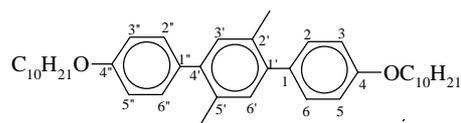
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B

Ansatz: 64 mmol (6.6 g) 2,5-Dibrom-p-xylyl  
25 mmol (18 g) 4-Decyloxyphenylboronsäure  
120 ml Glyme, 120 ml 1M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

2 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Reaktionszeit: 8 h

Umkristallisiert aus: Benzin (Kp.: 80...110 °C)



Ausbeute: 10.1 g (71 %)

Fp.: 76 °C

Fp.: 76 °C [112]

C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>

570.90 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 0.81 (t, <sup>3</sup>J 6.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.40 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 4H, C-4,4''-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 6H, C-2',5'-CH<sub>3</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J 6.6 Hz, 4H, C-4,4''-OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.05 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup>).

1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis(bromomethyl)benzol **87**

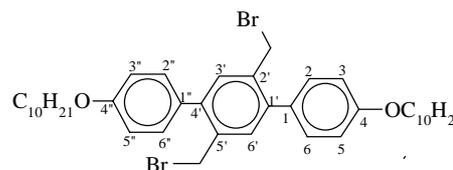
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.3 Photobromierung mit NBS

Ansatz: 12.6 mmol (7.2 g) 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-dimethylbenzol **86**

28.0 mmol (5 g) N-Bromsuccinimid

100 mg DBPO

150 ml wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff



Reaktionszeit: 4 h

Umkristallisiert aus: Benzin (Kp.: 80...110 °C)

Ausbeute: 6.8 g (74 %)

Fp.: 91 °C

Fp.: 91 °C [112]

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

728.69 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 0.89 (t, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29-1.62 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (t, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 4H, C-4,4''-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 6.7 Hz, 4H, C-4,4''-OCH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Br), 7.00 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.04 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup>), 7.42 (d, <sup>3</sup>J 8.7 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup>).

1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxatridecyl)benzol **88**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG Methode B

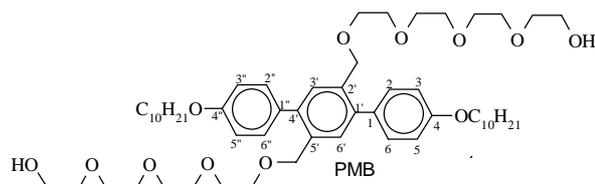
Ansatz: 2.0 mmol (1.45 g) 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis(bromomethyl)benzol **87**

4 g-Atom Natrium

80 mmol Tetraethylglykol

Reaktionszeit: 60 h

Elutionsmittel: Essigsäureethylester, Chloroform/Methanol 10:0...0.3



Ausbeute: 0.84 g (44 %)

Fp.: &lt; 20 °C

 $C_{56}H_{90}O_{12}$ 

955.32 g/mol

### 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxatridecyl]benzol **89**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode A

Ansatz: 0.86 mmol (0.823 g) 1,4-Bis(4'-decyloxyphenyl)-2,5-bis(13-hydroxy-2,5,8,11-tetraoxatridecyl)benzol **88**

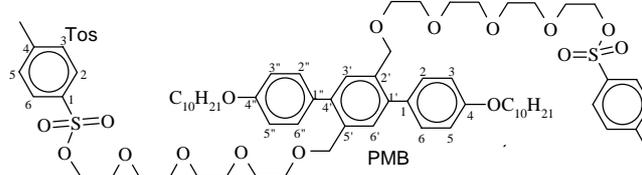
1.90 mmol (0.359 g) Toluol-p-sulfonylchlorid

5 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)

2 ml THF

Reaktionszeit: 8 h

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (2:1), Essigsäureethylester



Ausbeute: 600 mg (71 %)

Fp.: &lt; 20 °C

 $C_{70}H_{102}O_{16}S_2$ 

1263.70 g/mol

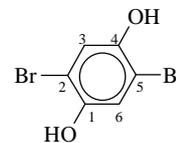
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  0.87 (t,  $^3J$  6.7 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.37 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (t,  $^3J$  6.7, 4H, C-4,4''- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.79 (t,  $^3J$  6.7 Hz, 4H, C-4,4''- $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.40 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.49-3.52 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.53-3.60 (m, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.62 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, Ar $\text{CH}_2\text{-OCH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J$  4.6 Hz, 4H, C-4',4''- $\text{OCH}_2$ ), 4.11 (t,  $^3J$  4.9 Hz, 4H, Tos- $\text{OCH}_2$ ), 4.43 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,3'',5,5''}_{\text{PMB}}$ ), 7.29 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Tos}}$ ), 7.31 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6,2'',6''}_{\text{PMB}}$ ), 7.41 (s, 2H,  $\text{H}^{3',6'}_{\text{PMB}}$ ), 7.76 (d,  $^3J$  8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Tos}}$ ).

### 2,5-Dibromhydrochinon **90**

0.1 mol (11 g) Hydrochinon werden in 100 ml Eisessig suspendiert und unter Rühren 0.2 mol (31.8 g, 10.25 ml) Brom langsam zugegeben. Die Lösung erwärmt sich leicht und es entsteht eine klare Lösung. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei Raumtemperatur rühren, wobei

das 2,5-Dibromhydrochinon auszukristallisieren beginnt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck auf ein Viertel ihres Volumens eingengt und der Niederschlag abgesaugt. Das Rohprodukt wird sorgfältig mit Eisessig (3mal 20 ml) und Wasser (2mal 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet.

Umkristallisiert aus: DMF



Ausbeute: 24.8 g (92 %)

Fp.: 190 °C

Fp.: 189 °C [93]

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

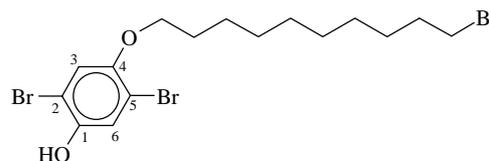
267.91 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz) δ 7.06 (s, 2H, H<sup>3,6</sup>), 9.83 (s, 2H, OH).

### 2,5-Dibrom-4-(10-bromdecyl)phenol **91**

Zu einer siedenden, gut gerührten Lösung von 0.4 mol (107.16 g) 2,5-Dibromhydrochinon **90** und 0.75 mol (225.5 g) 1,10-Dibromdecan in 100 ml Ethanol werden 0.15 mol (8.41g) KOH in 50 ml Methanol über einen Zeitraum von 1 h zugetropft und weitere 2 h unter Rückfluß erwärmt. Die noch warme Reaktionsmischung wird in ca. 800 ml heißes Wasser gegeben, gut durchmischt und die Phasen durch Abdekantieren getrennt. Durch diese Prozedur, die zweimal durchgeführt wird, kann ein Großteil des überschüssigen 2,5-Dibromhydrochinons abgetrennt werden. Die organische Phase wird mit 50 ml Benzin verdünnt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird durch Vakuumdestillation und Umkristallisieren gereinigt.

Umkristallisiert aus: Petrolether, Pentan, Methanol



Ausbeute: 24 g (33 %)

Kp.<sub>0.001</sub>: 140-150 °C/Fp.: 67 °C

Fp.: 67 °C [36]

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

487.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 1.25-1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br), 1.80-1.85 (m, 2H, C-4-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.38 (t, <sup>3</sup>J 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 3.91 (t, <sup>3</sup>J 6.5 Hz, 2H, C-4-OCH<sub>2</sub>), 5.11 (s, 1H, C-1-OH), 6.96 (s, 1H, H<sup>3</sup>), 7.22 (s, 1H, H<sup>6</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

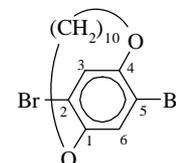
2,5-Dibrom-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **92**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.4.1 WILLIAMSON-VERETHERUNG  
(Cyclisierung)

Ansatz: 34.0 mmol (16.6 g) 2,5-Dibrom-4-(10-bromdecyl) **91**  
100 mmol (13.8 g)  $K_2CO_3$   
700 ml wasserfreies DMF

Reaktionszeit: 88 h

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 8.2 g (59 %)

Kp.<sub>0.1</sub>: 170-175 °C/Fp.: 96 °C

Fp.: 96 °C [36]

$C_{16}H_{22}Br_2O_2$

406.16 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  0.77-0.78 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.94-1.19 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.64 (X,X' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-1,4-O $CH_2$ - $CH_2$ ), 4.31 (A,A' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-1,4-O $CH_2$ ), 7.21 (s, 2H,  $H^{3,6}$ )

2,5-Bis(4-benzyloxyphenyl)-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **93**

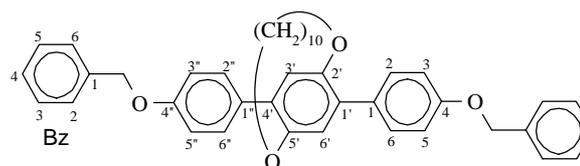
Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B.

Ansatz: 8.0 mol (3.24 g) 2,5-Dibrom-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **92**  
18.0 mmol (4.10 g) 4-Benzyloxyphenylboronsäure  
50 ml Glyme, 50 ml 1M  $NaHCO_3$ -Lösung  
280 mg  $Pd(PPh_3)_4$

Reaktionszeit: 10 h

Elutionsmittel:  $CHCl_3$

Umkristallisiert aus: Benzin/Essigsäureethyl-  
ester



Ausbeute: 3.9 g (79 %)

Fp.: 201 °C

$C_{42}H_{44}O_4$

612.82 g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  0.83-0.90 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.96-1.02 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.02-1.08 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.09-1.15 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.38, 1.73 (X,X' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-O $CH_2$ - $CH_2$ ), 3.89, 4.16 (A,A' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-O $CH_2$ ), 5.10 (s, 4H, C-4,4''-O $CH_2$ ), 7.03 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{3,5,3'',5''}$ ), 7.05 (s, 2H,  $H^{3',6'}$ ), 7.31-7.34 (m, 2H,  $H^4_{Bz}$ ), 7.37-7.40 (m, 4H,  $H^{3,5}_{Bz}$ ), 7.44-7.46 (m, 4H,  $H^{2,6}_{Bz}$ ), 7.53 (d,  $^3J$  8.8 Hz, 4H,  $H^{2,6,2'',6''}$ ).

2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **94**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.6 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe Methode B

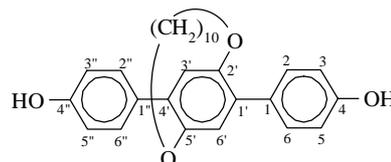
Ansatz: 6.2 mmol (3.8 g) 2,5-Bis(4-benzyloxyphenyl)-1,4-(decamethylen-1,10-dioxy)benzol **93**

0.8 g Pd/C

120 ml Essigsäureethylester

Reaktionszeit: 3 h

Umkristallisiert aus: Benzin/Essigsäureethylester



Ausbeute: 250 mg (74 %)

Fp.: 238 °C

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>

432.56 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 0.84-0.96 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.98-1.15 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.38, 1.73 (X,X' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.91, 4.18 (A,A' des AA'XX'-Spinsystems, 4H, C-2',5'-OCH<sub>2</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3,5,3'',5''</sup>), 7.07 (s, 2H, H<sup>3',6'</sup>), 7.50 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2,6,2'',6''</sup>).

2,5-Bis{4-[12-(toluol-p-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-1,3,4-thiadiazol **95**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.5 SUZUKI-KUPPLUNG Methode B

Ansatz: 0.43 mmol (0.27 g) 2,5-Bis[4-(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)phenyl]-1,3,4-thiadiazol **47**

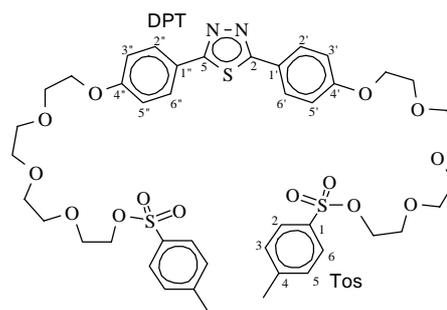
1.0 mmol (0.19 g) Toluol-p-sulfonylchlorid

5 ml THF-20%ige NaOH (1/1:v/v)

2 ml THF

Reaktionszeit: 5 h

Elutionsmittel: Methylenchlorid/Ethanol (10:0...0.2).



Ausbeute: 190 mg (47 %)

Fp.: < 20 °C

C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>3</sub>

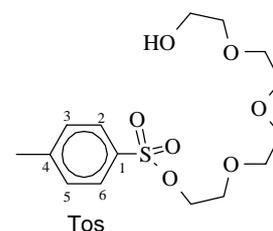
931.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 2.17 (s, br, 2H, OH), 3.56-3.74 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, Ar-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.18 (t, <sup>3</sup>J 4.7 Hz, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5',3'',5''</sup>), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6',2'',6''</sup>).

11-(Toluol-p-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol (Tetraethylglykolmonotosylat) **96**

Eine Lösung von 105 mmol (20.5) Toluol-p-sulfonylchlorid in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden tropfenweise über einen Zeitraum von 3 h zu einer gut gerührten Lösung von 424 mmol (82.3 g) Tetraethylglykol, 385 mmol (39.9 g) wasserfreiem Triethylamin und 5.3 mmol (0.65 g) DMAP in 1.7 l wasserfreiem Methylenchlorid bei 0 °C gegeben. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 2 h bei dieser Temperatur. Die Reaktionslösung wird anschließend unter vermindertem Druck auf ca. 500 ml eingengt und nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2mal 200 ml), 1M wäßriger Zitronensäurelösung (2 mal 200 ml) und Wasser (200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender Chromatographie (Elutionsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 93:7) erhält man Tetraethylglykolmonotosylat als farbloses Öl.



Ausbeute: 18.3 g (49 %)

Fp.: <20 °C

farbloses Öl [44]

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>S

348.42 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz) δ 2.43 (s, 3H, Tos-CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 1H, -OH), 3.51-3.71 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J 4.5 Hz, 2H, Tos-OCH<sub>2</sub>), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>), 7.78 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>).

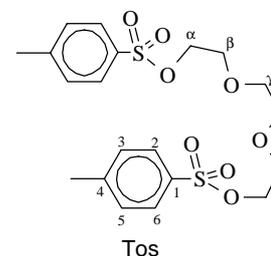
1,8-Bis(toluol-p-sulfonyloxy)-3,6-dioxaocan (Triethylglykolbistosylat) **97a**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode B

Ansatz: 0.25 mol (37.54 g) Triethylglykol  
 0.55 mol (104.5 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 0.72 mol (28.6 g in 150 ml Wasser) Natriumhydroxid  
 300 ml THF

Reaktionszeit: 5 h

Umkristallisiert aus: Ethanol



Ausbeute: 87.2 g (76 %)

Fp.: 80 °C

Fp.: 80-82 °C [44]

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>

458.55 g/mol

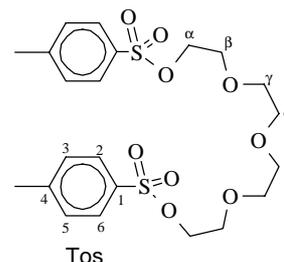
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.44 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.52 (s, 4H,  $\text{H}^{\gamma,\gamma'}$ ), 3.65 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{\beta,\beta'}$ ), 4.14 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.32 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}$ ), 7.78 (d,  $^3J$  8.4 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}$ ).

### 1,11-Bis(toluol-p-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan (Tetraethylenglykolbistosylat) **97b**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode B

Ansatz: 0.5 mol (97.12 g) Triethylenglykol  
 1.1 mol (210 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 1.43 mol (57.2 g in 300 ml Wasser) Natriumhydroxid  
 600 ml THF

Reaktionszeit: 5 h



Ausbeute: 203 g (81 %)

Fp.:  $<20\text{ }^\circ\text{C}$

farbloses Öl [44]

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_2$

502.61 g/mol

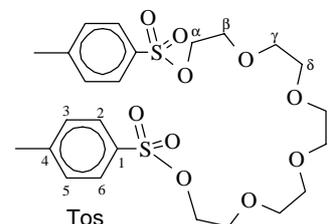
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.43 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.55-3.58 (m, 8H,  $\text{H}^{\gamma,\delta,\gamma',\delta'}$ ), 3.67 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H,  $\text{H}^{\beta,\beta'}$ ), 4.16 (t,  $^3J$  4.7 Hz, 4H,  $\text{H}^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.32 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}$ ), 7.81 (d,  $^3J$  8.0 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}$ ).

### 1,14-Bis(toluol-p-sulfonyloxy)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan (Pentaethylenglykolbistosylat) **97c**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode B

Ansatz: 35.0 mmol (8.35 g) Pentaethylenglykol  
 70.0 mmol (13.35 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 0.1 mol (3.9 g in 20 ml Wasser) Natriumhydroxid  
 80 ml THF

Reaktionszeit: 4 h



Ausbeute: 15.1 g (79 %)

Fp.:  $<20\text{ }^\circ\text{C}$

farbloses Öl [44]

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{S}_2$

546.66 g/mol

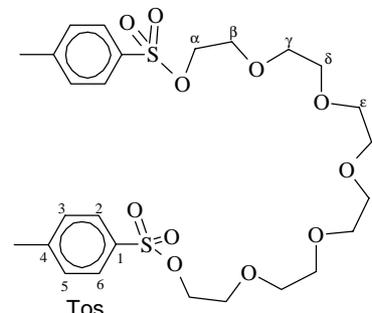
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  2.41 (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 3.56 (s, 4H,  $\text{H}^{\epsilon,\epsilon'}$ ), 3.58 (m, 8H,  $\text{H}^{\gamma,\delta,\gamma',\delta'}$ ), 3.65 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{\beta,\beta'}$ ), 4.14 (t,  $^3J$  4.8 Hz, 4H,  $\text{H}^{\alpha,\alpha'}$ ), 7.31 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H,  $\text{H}^{3,5}$ ), 7.57 (d,  $^3J$  8.3 Hz, 4H,  $\text{H}^{2,6}$ ).

1,17-Bis(toluol-p-sulfonyloxy)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (Hexaethylenglykolbis-tosylat) **97d**

Synthetisiert nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 9.2.2 Tosylierung Methode B

Ansatz: 18.3 mmol (5.19 g) Hexaethylenglykol  
 40.0 mmol (7.6 g) Toluol-p-sulfonylchlorid  
 50.0 mmol (2.0 g in 10 ml Wasser) Natriumhydroxid  
 20 ml THF

Reaktionszeit: 4 h



Ausbeute: 9.4 g (87 %)

Fp.: <20 °C

farbloses Öl [44]

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>

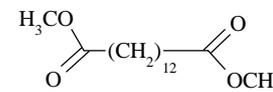
590.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 2.41 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.54-3.56 (m, 8H, H<sup>ε,ζ,ε',ζ'</sup>), 3.58-3.64 (m, 8H, H<sup>γ,δ,γ',δ'</sup>), 3.65 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, H<sup>β,β'</sup>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, 4H, H<sup>α,α'</sup>), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup>), 7.74 (d, <sup>3</sup>J 8.0 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup>).

Dodecan-1,12-dicarbonsäuremethylester **98**

Eine Lösung von 0.05 mol (12.92 g) Dodecan-1,12-dicarbonsäure in 0.5 mol (20 ml) Methanol und 0.02 mol (0.04 ml) konzentrierte Schwefelsäure werden zusammen unter Rühren am Rückfluß 6 h erwärmt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird auf 100 ml Wasser/Eis gegeben und mit Diethylether (3mal 80 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Umkristallisiert aus: Aceton, Ethanol



Ausbeute: 12.5 g (87 %)

Fp.: 42 °C

Fp.: 41 °C [119]

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>

286.41 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz) δ 1.25 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.59 (m, 4H, O(O)CCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.29 (t, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, 4H, O(O)CCH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

Tetradecan-1,14-diol **99**

Zu einer Suspension von 0.038 mol (1.4 g) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Diethylether (wasserfrei) werden unter Rühren 0.03 mol (8.6 g) Dodecan-1,12-dicarbonsäuremethylester **98** in 100 ml wasserfreiem Diethylether so zugetropft, daß der Diethylether schwach siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 1 h am Rückfluß erwärmt. Man kühlt die Reaktionsmischung auf 0...5 °C und gibt vorsichtig tropfenweise 10 ml Methanol/Wasser (9:1), 10 ml Wasser und anschließend 10%ige Schwefelsäure solange zu, bis der pH-Wert der Lösung <7 beträgt. Es wird mit Diethylether (3mal 500 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt mit Diethylether (2mal 30 ml) gewaschen.

	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{OH}$
Ausbeute: 5.7 g (83 %)	Fp.: 91 °C
	Fp.: 68 °C [120]
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$	230.39 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) $\delta$ 1.25-1.35 (m, 20H, $\text{CH}_2$ ), 1.41 (t, $^3J$ 6.4 Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.37-3.42 (m, 4H, $\text{OCH}_2$ ), 4.31 (t, $^3J$ 5.0 Hz, 2H, OH).	

1,14-Dibromtetradecan **100**

Zu einer Lösung von 0.012 mol (3.18 g, 1.12 ml) Phosphortribromid in 45 ml wasserfreiem Toluol werden drei Tropfen wasserfreies Pyridin gegeben und die Mischung auf -10 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter starkem Rühren 0.01 mol (2.3 g) Tetradecan-1,14-diol **99** portionsweise zugegeben. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 2 h bei dieser Temperatur und erwärmt anschließend 2 h auf 50 °C. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt die Reaktionsmischung vorsichtig tropfenweise mit 90 ml Wasser und extrahiert mit Chloroform (3mal 100ml). Die vereinigte organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt aus Benzin (Kp.: 80...110 °C) umkristallisiert.

	$\text{Br}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{Br}$
Ausbeute: 1.2 g (34 %)	Fp: 48 °C
	Fp.: 49 °C [121]
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Br}_2$	356.18 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) $\delta$ 1.24-1.70 (m, 20H, $\text{CH}_2$ ), 1.77 (t, $^3J$ 6.4 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.50 (t, $^3J$ 6.4 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{Br}$ ).	

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle, Oktober 1997

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Bernhard Neumann  
Geburtsdatum: 26. November 1967  
Geburtsort: Halle  
Wohnort: Halle, Bernhardtstraße 4  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

9/1974 - 7/1984 Polytechnische Oberschule, Halle  
9/1984 - 7/1986 Erweiterte Oberschule „Thomas Münzer“, Halle

### **Wehrdienst**

10/1986 - 6/1988 Bad Salzungen

### **Studium**

9/1988 - 8/1993 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Fachrichtung Synthesechemie, Diplom „sehr gut“  
10/1992 - 8/1993 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Organischen Chemie mit dem Thema  
„Entwicklung von Synthesen zu neuen ‘Octopus’-Verbindungen“

### **Berufliche Tätigkeit**

8/93-10/97 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der  
Martin-Luther-Universität in Halle

Halle, Oktober 1997

## Publikationsliste

1. „Trimeric and tetrameric liquid crystalline thiadiazole derivatives“, K. Zab, D. Joachimi, O. Agert, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Crystals*, **1995**, 18, 489.
2. „Molecular design of amphotropic materials: Influence of oligooxyethylene groups on the mesogenic properties of calamitic liquid crystals“, B. Neumann, C. Sauer, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1087.
3. „Liquid crystalline macrocycles: Novel glass -forming nematic materials that can undergo charge transfer induced phase transitions“, B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 241.
4. „Induction of smectic A-phases by electron donor-acceptor-interaction between calamitic mesogens and 2,4,7-Trinitrofluorenone“, B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Liq. Crystals*, **1997**, 241, 509.
5. „Binuclear cyclopalladated cyclphanes: towards a new family of metallomesogens“, B. Neumann, T. Hegmann, R. Wolf, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 105.
6. „Determination of the water content of amphiphilic liquid crystals by coulometric Karl Fischer titration“, R. Dunkel, M. Hahn, K. Borisch, B. Neumann, H.-H. Rüttinger, C. Tschierske, *Liqu. Crystals*, 1998, **24**, 211.

## Vorträge

1. „Mesogenic structures in paracyclophanes and podands - new strategies for the stabilization of mesophases?“, D. Joachimi, B. Neumann, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Tschierske, *Proceedings 23. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **1994**, 30.

## Posterbeiträge

1. „Tripodale Flüssigkristalle“, B. Neumann, C. Tschierske, *24. GDCh-Hauptversammlung*, Hamburg, **1993**, Sup17.
2. „New liquid crystalline polyethercyclophanes“, B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Proceedings 24. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **1995**, P60.
3. „Liquid crystalline cyclophanes“, B. Neumann, T. Hegmann, D. Joachimi, N. Spencer, C. Tschierske, *16<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference*, Kent, OH, **1996**, D3P.33.
4. „Induction of smectic A-phases by doping liquid crystalline macrocycles and conventional calamitic liquid crystals with TNF“, B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Proceedings 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **1997**, P43.