

# Molekulares Design am Übergang zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation in flüssigkristallinen Systemen



## Dissertation

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

vorgelegt der

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

von Herrn Dipl.-Chem. Torsten Hegmann  
geb. am 25.05.1972 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Carsten Tschierske (Institut für Organische Chemie, Universität Halle)
2. Prof. Dr. Gerhard Pelzl (Institut für Physikalische Chemie, Universität Halle)
3. Prof. Dr. Wolfgang Weigand (Institut für Anorganische Chemie, Universität Jena)

Halle/Saale, den 06.04.2001 (Tag der Verteidigung)

Herrn 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.

Mein besonderer Dank gebührt den folgenden Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie: Herrn Prof. Dr. G. Pelzl für Hinweise und Anregungen zu den Texturen der biaxialen smektischen A Phase sowie Herrn Dr. S. Diele und Herrn Dr. J. Kain für die Anfertigung und Auswertung der Röntgenstreuexperimente (Dr. S. Diele, Frau Gottschlich: GUINIER-Film-Methode; Dr. S. Diele, Dr. J. Kain: orientierte Aufnahmen mittels 2D-Detektor).

Bei Herrn Dr. G. Israel und Frau Dr. C. Damm (Institut für Organische Chemie, Standort Merseburg) bedanke ich mich für die Durchführung der UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie sowie der Photoleitfähigkeitsmessungen an den mononuklearen Organopalladium und Organoplatinverbindungen und für die anregenden Diskussionen zu den gewonnenen Ergebnissen.

Ich möchte mich auch bei Herrn Prof. Dr. D. Steinborn für die hilfreichen Diskussionen und Hinweise zu Fragen der Metallorganischen und Komplexchemie sowie der Zusammenarbeit innerhalb des Graduiertenkollegs „Synthese und Reaktionsverhalten von Organometallverbindungen und Metallkomplexen“ bedanken.

Bei Herrn Dr. R. Spiske und Herrn B. Schubert (Institut für Physikalische Chemie) bedanke ich mich für die durchgeführten Kraftfeldrechnungen (Sybyl).

Mein besonderer Dank gebührt allen Mitarbeitern des Analytischen Bereiches des Institutes für Organische Chemie für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren (Frau Mühlpfordt, Frau Peters), EI-Massenspektren (Frau Leising), IR-Spektren (Frau Lammel) sowie Elementaranalysen (Frau Hoffmann, Frau Heinemann). Hier möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Ströhl für die Untersuchung einiger Substanzen mittels zweidimensionalen NMR-Methoden bedanken. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. R. Kluge für die Anfertigung der ESI-Massenspektren.

Meinen Dank möchte ich ebenfalls den Mitarbeitern unseres Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima aussprechen. Eine besondere Erwähnung gebührt hier Herrn Dr. B. Neumann für gewährleistete Hilfe und Unterstützung am Beginn dieser Arbeit sowie für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Paracyclophanchemie und der damit verbundenen Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sowie Herrn F. Peidis (Universität Thessaloniki, Griechenland) für die kurzweilige Zusammenarbeit innerhalb des IASTE-Programms. Frau Neubauer danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau B. Weise bedanken, die mir die Zeit in den Laboren D3 und C1 mit Ihrer Fürsorge, Geduld und Hilfsbereitschaft unvergesslich gemacht hat.

Natürlich möchte ich mich auch von ganzem Herzen bei meinen Eltern, bei meinem Bruder und bei Tz. L. für die Unterstützungen jeglicher Art, die Geduld und die Liebe während der gesamten Zeit meiner Ausbildung bedanken, weil all dies ohne sie nicht bzw. nicht so unbeschwert möglich gewesen wäre.

Letztlich bedanke ich mich bei all Jenen, die auf irgendeine Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben aber hier nicht namentlich Erwähnung fanden.

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
br	breiter (Peak im NMR-Spektrum)
Col <sub>h</sub>	hexagonal kolumnare Phase
Col <sub>L</sub>	lamello-kolumnare Phase
Col <sub>ob</sub>	schiefwinklige kolumnare Phase
Col <sub>r</sub>	rechtwinklige kolumnare Phase
Col <sub>x</sub>	kolumnare Phase mit ungeklärter Struktur
d	Duplett
DC	Dünnschichtchromatographie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
EDA	Elektronen Donator-Akzeptor
Et	Ethyl-
EtOH	Ethanol
Iso	isotrope Flüssigkeit
K, K <sub>1,2,...</sub>	kristalline Phasen
$\lambda_{exc.}$	Anregungswellenlänge (Elektronenspektroskopie)
L <sub>D</sub>	diskotisch lamellare Phase
M	Mesophase mit (wahrscheinlich) lamello-kolumnarer Struktur
m	Multipllett (Multiplizität im NMR); mittel (Intensität der IR-Bande)
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
N	nematische Phase
N <sub>b</sub>	biaxial nematische Phase
N <sub>D</sub>	diskotisch nematische Phase
NBS	N-Bromsuccinimid
Ph	Phenyl-
q	Quartett
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
s	Singulett (Multiplizität im NMR); stark (Intensität der IR-Bande)
Sdp. <sub>(10)</sub>	Siedepunkt (tiefgestellt: Angabe des Druckes)
SmA	smektische A Phase
SmA <sub>b</sub>	biaxiale smektische A Phase
SmA <sub>p</sub>	polare smektische A Phase
SmC	smektische C Phase
SmC <sub>A</sub>	antikline smektische C Phase
SmC <sub>M</sub>	MCMILLAN Phase (entspricht der SmA <sub>b</sub> Phase)
SmE	smektische E Phase
SmX	smektische Phase mit ungeklärter Struktur
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TNF	2,4,7-Trinitrofluoren-9-on
Tos	Toluen-4-sulfonyl
ü	überlagerter (Peak im NMR-Spektrum)
X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub>	nicht identifizierte Mesophasen
Zers.	Zersetzung

## Nummerierung der Substanzen

Die Nummerierung der in dieser Arbeit aufgeführten chemischen Verbindungen wurde wie folgt vorgenommen:

- I, II, ...** Verbindungen aus der Literatur,
- A1, A2, ...** Verbindungen, die im Rahmen anderer Projekte von Mitarbeitern des Arbeitskreises synthetisiert und charakterisiert wurden bzw. im Arbeitskreis vorhanden waren,
- 1, 2, ...** Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden,
- 1, 2, ...** allgemeine Zielstrukturen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND MOTIVATION</b> .....	<b>1</b>
1.1	METALLOMESOGENE .....	5
1.2	MAKROCYCLISCHE FLÜSSIGKRISTALLE – PARACYCLOPHANE .....	9
1.3	ZIELSTELLUNG .....	10
<b>2</b>	<b>PARACYCLOPHANE MIT LATERALEN ALKYLKETTEN</b> .....	<b>11</b>
2.1	SYNTHESE .....	11
2.2	EIGENSCHAFTEN .....	13
<b>3</b>	<b>PALLADIUMORGANISCHE PARACYCLOPHANVERBINDUNGEN</b> .....	<b>15</b>
3.1	EINFÜHRUNG.....	15
3.2	MONONUKLEARE PALLADIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT MAKROCYCLISCHEN 2-PHENYLPYRIMIDIN- UND 1,3-DIKETONAT EINHEITEN .....	15
3.2.1	<i>Synthese der 1,3-Diketonatohallium(I)-verbindungen</i> .....	15
3.2.2	<i>Synthese der Paracyclophanderivate mit einer 2-Phenylpyrimidin-Einheit</i> ....	17
3.2.3	<i>Synthese der mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und 1,3-Diketonat-Einheiten</i> .....	18
3.2.4	<i>Eigenschaften</i> .....	19
3.3	KOMBINATION EINER MAKROCYCLISCHEN 2-PHENYLPYRIMIDIN- MIT EINER TETRACATENAREN 2,2'-BIPYRIDIN-EINHEIT .....	21
3.4	DINUKLEARE PALLADIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT MAKROCYCLISCHEN 2-PHENYLPYRIMIDIN- UND 1,3-DIKETONAT EINHEITEN .....	23
<b>4</b>	<b>PALLADIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN CALAMITISCHER PHENYLPYRIMIDIN- UND PHENYLPYRIDINDERIVATE</b> .....	<b>28</b>
4.1	EINFÜHRUNG.....	28
4.2	SYNTHESE .....	28
4.3	MONONUKLEARE 2-PHENYLPYRIMIDINDERIVATE .....	29
4.4	MONONUKLEARE 2,5-DIPHENYLPYRIMIDINDERIVATE.....	34
4.5	MONONUKLEARE 2-PHENYLPYRIDINDERIVATE.....	37
<b>5</b>	<b>PLATINORGANISCHE PHENYLPYRIMIDIN- UND PHENYLPYRIDIN-DERIVATE</b> .....	<b>39</b>
5.1	EINFÜHRUNG.....	39
5.2	SYNTHESE .....	39
5.3	FLÜSSIGKRISTALLINE EIGENSCHAFTEN .....	40
5.3.1	<i>2-Phenylpyrimidinderivate</i> .....	40
5.3.2	<i>2-Phenylpyridinderivate</i> .....	43
5.4	FLUORESZENZ UND PHOTOLEITFÄHIGKEIT.....	44
5.4.1	<i>UV-VIS Absorption und Fluoreszenz in Lösung</i> .....	44
5.4.2	<i>Fluoreszenz im Festkörper</i> .....	45
5.5	PHOTOLEITFÄHIGKEIT – MESSUNG DER PHOTO-EMK.....	47
5.5.1	<i>d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>-Wechselwirkungen in quadratisch planaren Pt(II)-Komplexen</i> .....	47
5.5.2	<i>Messung der Photo-EMK</i> .....	48
<b>6</b>	<b>WECHSELWIRKUNGEN MIT ELEKTRONENAKZEPTOREN</b> .....	<b>52</b>
6.1	EINFÜHRUNG.....	52
6.2	BINÄRE MISCHUNGEN: MONONUKLEARE METALLORGANYLE / TNF .....	52
6.2.1	<i>Binäre Mischungen: Palladiumorganyle 51/TNF – Die MCMILLAN Phase</i> ....	53
6.2.2	<i>Binäre Mischungen weiterer Palladium- und Platinorganyle mit TNF</i> .....	63
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>67</b>
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>72</b>

8.1	ALLGEMEINE BEMERKUNGEN .....	72
8.2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN .....	74
8.2.1	WILLIAMSON-Veretherung .....	74
8.2.2	Tosylierung .....	74
8.2.3	Synthese der Paracyclophanderivate – Makrocyclisierung via WILLIAMSON-Veretherung .....	75
8.2.4	SUZUKI-Kreuzkupplung .....	75
8.2.5	KUMADA-Kupplung .....	76
8.2.6	Etherspaltung .....	77
8.2.7	Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren mit Methyllithium – Darstellung substituierter Acetophenone .....	77
8.2.8	CLAISEN-Kondensation .....	77
8.2.9	Umsetzung von 1,3-Bis(n-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionen mit Thallium(I)ethanolat – Darstellung der Tl(I)-salze .....	77
8.2.10	ortho-Palladierung .....	78
8.2.11	ortho-Platinierung .....	78
8.2.12	Ligandenaustauschreaktion .....	78
8.3	EXPERIMENTELLE DATEN DER ZIELSTRUKTUREN .....	79
8.3.1	Synthese der Paracyclophanderivate .....	79
8.3.2	Dinukleare Di- $\mu$ -chlorodipalladium und -diplatin Verbindungen .....	83
8.3.3	Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten .....	87
8.3.4	Synthese der dinuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten – „Schmetterlings“-Mesogene .....	94
8.3.5	Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins .....	98
8.3.6	Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidins .....	102
8.3.7	Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Nonylphenyl)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidins .....	107
8.3.8	Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxyimidins .....	111
8.3.9	Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins .....	114
8.3.10	Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxyimidins .....	119
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>I</b>
9.1	VORSTUFEN – INTERMEDIATE .....	I
9.1.1	Substituierte Phenyl-, Biphenyl- und Terphenylderivate .....	I
9.1.2	Thiophenderivate .....	VII
9.1.3	N-Heterocyclen (Pyridin-, Pyrimidin-, 2,2'-Bipyridinderivate) .....	X
9.1.4	Alkyloxy-substituierte Aromaten .....	XIII
9.1.5	1,3-Bis(n-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionenderivate .....	XVII
9.1.6	Thallium(I)-salze der 1,3-Diketonderivate .....	XX
9.1.7	Andere Reagenzien .....	XXIV
9.2	ZWEIDIMENSIONALE NMR-SPEKTREN .....	XXV
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Für eine Vielzahl von organischen Verbindungen vollzieht sich der Übergang vom hochgeordneten kristallinen Zustand, in dem die Moleküle eine wohldefinierte Positions- und Orientierungsfernordnung besitzen, zum ungeordneten, isotrop flüssigen Zustand oft in mehreren Schritten mit der Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen (Mesophasen). In diesen Phasen geht die Ordnung des kristallinen Zustandes zum Teil verloren, die Einzelmoleküle besitzen aber zusätzlich einen gewissen Grad an Beweglichkeit. Derartige Mesophasen können für reine Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (thermotrope Mesophasen) und in Multikomponenten-Systemen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur (z.B. lyotrope Mesophasen) beobachtet werden. Die einzigartigen Eigenschaften von Flüssigkristallen begründen sich in einer Kombination von Ordnung und Beweglichkeit auf molekularer Ebene. Die Beweglichkeit resultiert aus der thermischen Eigenbewegung der Moleküle und Molekülteile (Konformationsänderungen), die Ordnung aus der Kombination von molekularer Anisometrie, attraktiven Wechselwirkungen und Mikroseggregationseffekten.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften sind Flüssigkristalle sowohl aus materialwissenschaftlichen als auch unter allgemein naturwissenschaftlichen Gesichtspunkten von stetem Interesse. So finden thermotrope Flüssigkristalle beispielsweise Anwendung in elektrooptischen Anzeigen, Temperatursensoren oder in Form selektiv reflektierender Pigmente.<sup>1,2</sup> Lyotrope Systeme spielen bei Waschprozessen<sup>3</sup> und in der Kosmetikindustrie eine Rolle und dienen als Modellsysteme für Biomembranen.<sup>4</sup> Auch in lebender Materie ist der flüssigkristalline Zustand allgegenwärtig. An erster Stelle wären hier biologische Membranen zu nennen, aber auch die DNS kann lyotrope Mesophasen ausbilden.<sup>2,5</sup>

Im klassischen Sinne können Materialien, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, in eine von zwei unterschiedlichen Klassen mesomorpher Materialien eingeordnet werden: anisometrische und amphiphile Moleküle. In der ersten Klasse lassen sich anisometrische, stäbchenförmige (calamitische) oder scheibenförmige (diskotische) Moleküle zusammenfassen, die vorwiegend thermotrope flüssigkristalline Phasen aufweisen. Die zweite Klasse steht für typische amphiphile Moleküle wie Detergenzien und Lipide, die neben lyotropen<sup>6</sup> oft auch thermotrope Mesophasen<sup>7</sup> ausbilden können.

Die flüssigkristallinen Phasen werden nach dem Grad der Fernordnung ihrer Bestandteile und der Symmetrie der Mesophasen eingeteilt. Mesophasen ohne Orientierungsordnung aber mit Positionsfernordnung werden als plastische Kristalle bezeichnet.<sup>8</sup> Wird die Orientierungsordnung beibehalten, aber die Positionsfernordnung geht komplett verloren, bezeichnet man die Mesophasen als nematische flüssigkristalline Phasen. Geht die Positionsfernordnung nur in einer oder in zwei Raumrichtungen verloren, so handelt es sich um positionsferngeordnete Mesophasen, zu denen smektische und kolumnare Phasen gehören (siehe Abbildung 1-2).<sup>2</sup>

Betrachtet man die Gesamtzahl der bis zum heutigen Zeitpunkt bekannten positionsferngeordneten flüssigkristallinen Systeme, so sind diese fast durchgehend aus amphiphilen Molekülen aufgebaut. Auch calamitische und diskotische Moleküle können als Amphiphile in einem weiteren Sinne betrachtet werden, da die rigiden, zumeist aromatischen starren Molekülteile inkompatibel mit den flexiblen terminalen bzw. peripheren Ketten sind. Die Mesophasenbildung amphiphiler Moleküle vollzieht sich durch räumliche Separation von untereinander unverträglichen Molekülteilen in voneinander getrennte Mikrodomänen. Diese Separation führt zur Ausbildung verschiedener Regionen, die auf molekularer Ebene durch Grenzflächen mit einer unterschiedlichen Grenzflächenkrümmung voneinander getrennt sind. Lamellare (smektische) Mesophasen besitzen planare Grenzflächen, kolumnare Mesophasen sind durch zylindrische Grenzflächen zwischen den inkompatiblen Molekülteilen gekennzeichnet. Zwischen den lamellaren und kolumnaren Phasen findet man oft intermediäre Phasen, wie z.B. bikontinuierliche kubische Phasen ( $Cub_V$ ) und *mesh*-Phasen. Sie stellen

einen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation dar. Bikontinuierliche kubische Phasen können als miteinander verwobene Netzwerke der einen inkompatiblen Komponente im Kontinuum der anderen beschrieben werden. In den *mesh*-Phasen treten in den Schichten der einen Komponente Defekte auf, die mit der anderen Komponente gefüllt sind (Lösungsmittel oder anderes inkompatibles Molekülsegment).<sup>9</sup> Für flexible Systeme, wie lyotrope Flüssigkristalle (stark segregierende Amphiphile, wie z.B. Tenside), Blockcopolymerer oder niedermolekulare Blockmoleküle, beobachtet man die Ausbildung vielfältiger Mesophasen, wie lamellare, kolumnare, kubische und verschiedene intermediäre Phasen. Die Raumauffüllung der inkompatiblen Segmente bestimmt hier ganz wesentlich die Grenzflächenkrümmung und somit die Ordnung in den entsprechenden Mesophasen.

Neben den Raumauffüllungseffekten spielt aber auch die Rigidität und Gestalt der Moleküle eine entscheidende Rolle. So begünstigen langgestreckte rigide Einheiten (stäbchenförmig, calamitisch) generell die Ausbildung smektischer Phasen und führen weiterhin zur Ausbildung getilteter smektischer Phasen (SmC), die bei lyotropen Systemen und Blockcopolymeren nicht beobachtet werden können. Die Ausbildung von kubischen Phasen kann zwar in derartigen Systemen auch beobachtet werden, jedoch im Vergleich zu lyotropen Systemen bzw. Blockcopolymeren in untergeordnetem Maße.<sup>10</sup> Werden scheibenförmige rigide (diskotische) Einheiten integriert, organisieren sich die Moleküle bevorzugt in kolumnaren Mesophasen.

Besonders interessant erscheint vor diesem Hintergrund der Übergang zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation in niedermolekularen Flüssigkristallen mit rigiden Segmenten. Prinzipiell vollzieht sich dieser Übergang, wenn man von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülform übergeht. Zu diesem Zweck wurden in einer Reihe von Arbeiten verschiedenste Möglichkeiten zur Modifikation der molekularen Gestalt der Moleküle eingehend untersucht. Zuerst wurde bei ausgedehnten calamitischen Strukturen die Anzahl terminal verknüpfter Alkylketten schrittweise erhöht. Solche polycatenaren Moleküle können neben smektischen und verschiedenen kolumnaren Phasen (Col<sub>t</sub>, Col<sub>ob</sub>, Col<sub>h</sub>)<sup>11</sup> auch bikontinuierlich kubische Phasen (Cub<sub>v</sub>) ausbilden.<sup>12,13</sup> In anderen Arbeiten wurde die Anzahl der an einer scheibenförmigen Zentraleinheit fixierten Alkylketten systematisch reduziert,<sup>14,15</sup> wobei für eine Reihe von Verbindungen die Ausbildung von diskotisch lamellaren Phasen (L<sub>D</sub>) beschrieben wurde, in denen die scheibenförmigen Moleküle in Schichten angeordnet sind.<sup>14,16</sup>

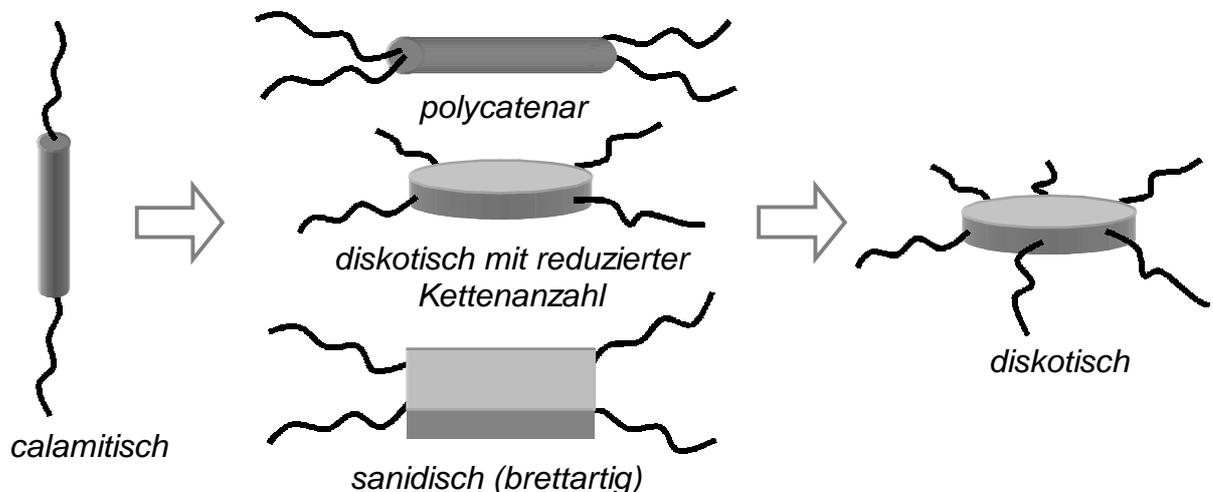


Abbildung 1-1: Molekülstrukturen anisometrischer Mesogene.

Ein weiterer möglicher Übergang von calamitischen zu diskotischen Strukturen lässt sich durch die Ausdehnung von scheibenförmigen zu brettartigen Strukturen realisieren (sanidische Flüssigkristalle).<sup>14,17</sup> Mit der Synthese von Molekülen mit einer solchen brettartigen molekularen Gestalt wurde in zahlreichen Arbeiten versucht, flüssigkristalline Materialien zu erzeugen, die biaxiale nematische Phasen ( $N_b$ ) ausbilden,<sup>18</sup> deren Existenz in thermotropen Systemen nach wie vor umstritten ist.<sup>19</sup> Des Weiteren bestünde die Möglichkeit der Ausbildung von biaxialen smektischen Phasen, wenn sich derartige sanidische Moleküle in Schichten anordnen, und es gelingt, die Rotation um die Moleküllängsachse hinreichend einzuschränken.

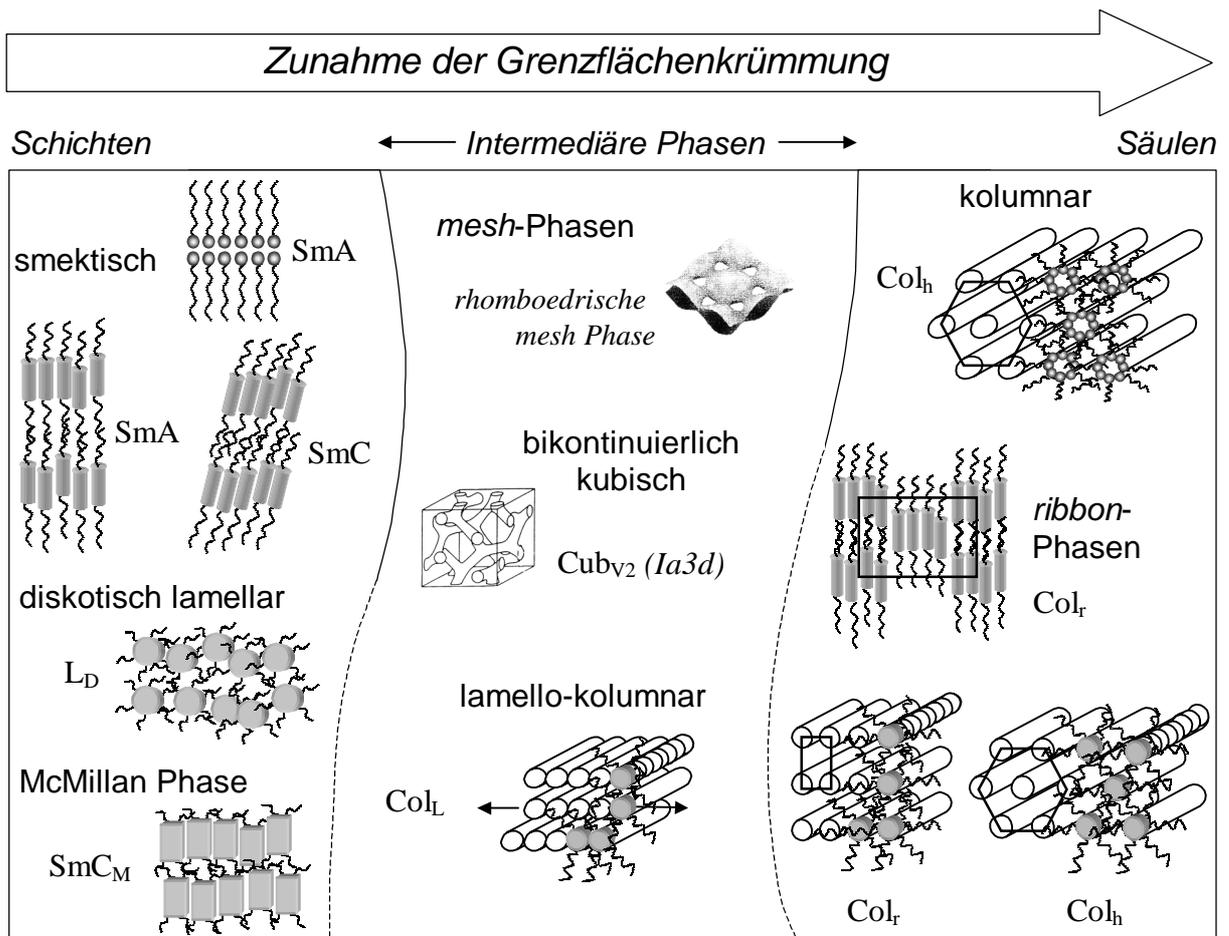


Abbildung 1-2: Übergänge zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation in flüssigkristallinen Systemen.

So beschreibt DE GENNES theoretisch die Ausbildung einer biaxialen smektischen A Phase (MCMILLAN Phase,  $SmC_M$ ), in der die Moleküle in den Schichten orthogonal ausgerichtet sein sollten.<sup>20</sup> Neben den bisher genannten intermediären Phasen, die einen Übergang zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation repräsentieren, fand man für verschiedene, strukturell unterschiedliche Systeme auch lamello-kolumnare Phasen ( $Col_L$ ).<sup>21</sup> In diesen Phasen sind die säulenförmigen Aggregate in Schichten angeordnet, die untereinander keine Korrelation der Position aufweisen.

In allen bisher besprochenen Systemen wurde versucht, durch Modifikation der molekularen Gestalt rigider stäbchenförmiger bzw. scheibenförmiger Moleküle einen Übergang zwischen calamitischen und diskotischen Strukturen zu realisieren. Als eine weitere Möglichkeit, den Übergang zwischen einer lamellaren und einer kolumnaren Organisation zu untersuchen, sind die Ansätze zu verstehen, in denen molekulare Scheiben mit einem oder mehreren

stäbchenförmigen Molekül(en) direkt oder über geeignete Spacer miteinander verknüpft wurden.<sup>22,23</sup>

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollen neue unkonventionelle Mesogene mit rigiden Strukturelementen synthetisiert werden, deren molekulare Gestalt Übergänge von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation erwarten lassen. Hierfür wurden zwei Substanzklassen ausgewählt. Einerseits handelt es sich um makrocyclische Paracyclophan-derivate mit lateral fixierten Alkylketten. Andererseits sollen neuartige Metallomesogene synthetisiert werden, in denen unterschiedliche Molekülgeometrien miteinander verknüpft sind. So sollen makrocyclische, calamitische und halbscheibenförmige Strukturen miteinander kombiniert werden.

## 1.1 Metallomesogene

Metallomesogene<sup>24</sup> sind Metallsalze organischer Verbindungen, Metallkomplexe sowie organometallische Verbindungen, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Als Substanzklasse zeigen sie die gleiche Vielfalt an flüssigkristallinen Phasen, wie sie für rein organische Materialien auch gefunden werden.<sup>25</sup>

Durch die verschiedensten Koordinationsgeometrien der Metalle in Komplexen, durch die Wahl zwei- oder mehrzähliger Liganden bzw. durch die Kombination mehrerer unterschiedlicher Ligandentypen (chemische Natur, Art der chemischen Bindung zum Metall) kann jedoch die Vielfalt der Molekülgeometrien gegenüber rein organischen Verbindungen wesentlich einfacher erweitert werden. Zusätzlich besteht für diese variationsreichen Systeme die Möglichkeit, dass neue Mesophasen oder neue molekulare Organisationsformen gefunden werden, die eventuell eine Basis für neue Effekte und Anwendungen sein könnten. In einer Vielzahl von Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Einbindung von Metallen einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen haben kann. In diesem Zusammenhang sind besonders die magnetischen und elektronischen Eigenschaften einer Reihe von flüssigkristallinen Organometall- und Metallkomplexverbindungen hervorzuheben.<sup>24,25</sup> So findet man Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit in Serien mesomorpher Metallkomplexe mit Porphyrin- und Phthalocyaninliganden, die mit dem Hintergrund der Entwicklung von molekularen eindimensionalen Leitern besonders interessant erscheinen.<sup>26,27</sup> Des Weiteren zeigt auch die jedes Jahr stetig wachsende Anzahl an Publikationen das zunehmende Interesse für dieses Spezialgebiet der Flüssigkristallforschung.

Eine weitreichende und prominente ‚Familie‘ von Metallomesogenen erregte unser spezielles Interesse. Es handelt sich dabei um organometallische Verbindung des Palladiums bzw. des Platins auf der Basis der von COPE und SIEKMANN 1965 vorgestellten *ortho*-Palladierung von Azobenzolen.<sup>28</sup> Mit den Arbeiten auf diesem Gebiet sind in besonderem Maße die Namen SERRANO<sup>29</sup> und GHEDINI<sup>30</sup> verbunden. So wurden vielfältige Serien sowohl von *ortho*-palladierten Iminen und Azinen<sup>29</sup> als auch von Azobenzolen, Azoxybenzolen und Phenylpyrimidinen<sup>30</sup> mit flüssigkristallinen Eigenschaften vorgestellt. Die Verbindungen entsprechen den in Abbildung 1-3 dargestellten allgemeinen Typen **A** und **B** und zeigen Mesophasen, wie sie gewöhnlich für calamitische Flüssigkristalle gefunden werden (nematische und smektische Phasen).

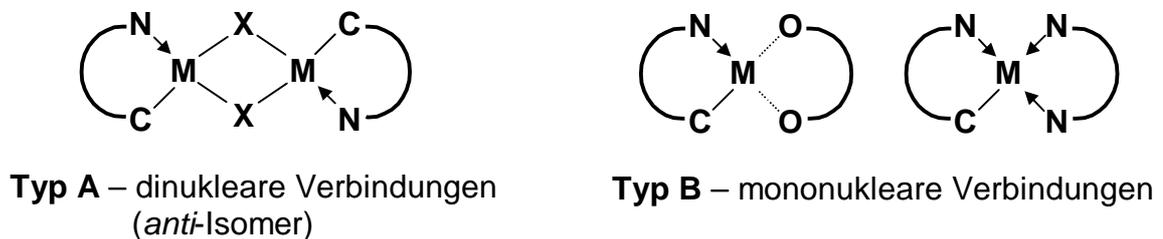


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der allgemeinen Strukturen dinuklearer (Typ A) und mononuklearer (Typ B) *ortho*-metallierter Flüssigkristalle.

Schon in den allgemeinen Strukturen zeigt sich die Bandbreite der möglichen Variationen. Für den allgemeinen Typ A wurde neben den verschiedensten Ligandentypen und der Art des Metalls in einer Reihe von Arbeiten auch der Einfluss der verbrückenden Gruppe X eingehend untersucht (Abbildung 1-4). Fungieren Halogenatome (X = Cl, Br, I) bzw. Pseudohalogene (z.B. X = SCN) als intermetallische Brücken (**a**, **b**), so zeigen die planaren oder nur

wenig gewinkelten Strukturen zumeist mesomorphe Eigenschaften, die sich untereinander hinsichtlich der beobachteten Mesophasentypen und der Existenzbereiche dieser Phasen nur unwesentlich unterscheiden.<sup>24,30b,31</sup> Werden jedoch die beiden cyclometallierten Einheiten über Acetatgruppen ( $X = \text{OAc}$ ) miteinander verbrückt (**c**, molekulare Struktur: ‚*open book*‘), so führt dies mit Ausnahme der Iminderivate für Azobenzen-, Benzylidenanilin- und Phenylpyrimidinderivate zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften, während verbrückende chirale Carboxylate (**d**), wie z.B. (*S*)-2-Chlorpropionat, zu Verbindungen mit chiralen smektischen C Phasen ( $\text{SmC}^*$ )<sup>32,33</sup> und ferroelektrischen Eigenschaften führen.<sup>29b</sup> Ein Ersatz einer der beiden Propionateinheiten durch chirale Thiolatfunktionen verschiedener Kettenlängen (**e-g**) führt zur Ausbildung chiraler nematischer (cholesterinischer) Phasen, die wie von ESPINET und KITZEROW berichtet, glasartig erstarrt, als optische Speichermedien Einsatz finden können (**f**).<sup>34</sup>

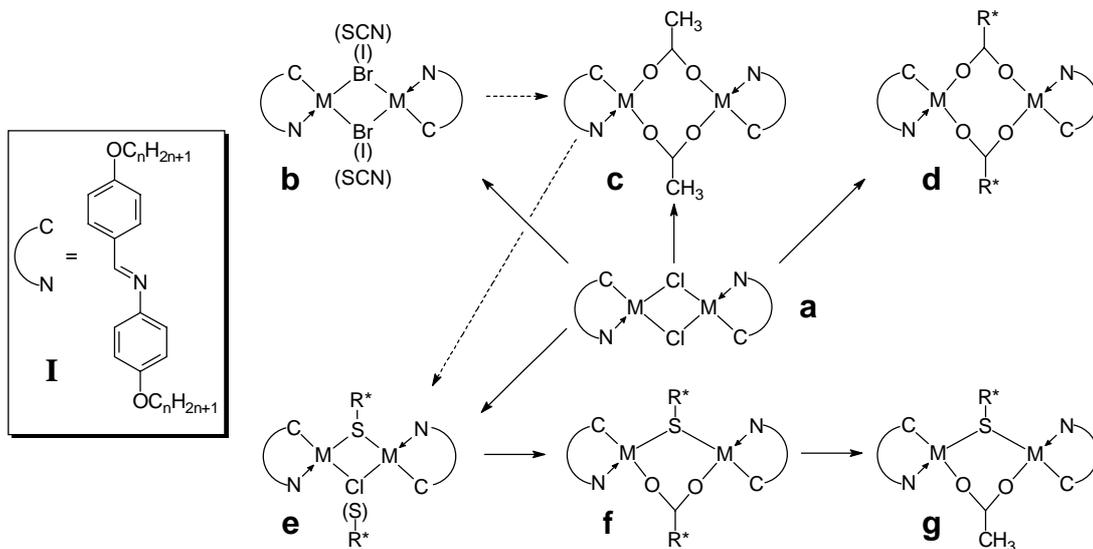


Abbildung 1-4: Strukturvariationen von dinuklear *ortho*-metallierten Flüssigkristallen am Beispiel der Iminderivate I.

Neben den bisher diskutierten Systemen, in denen ausnahmslos calamitische Strukturelemente durch *ortho*-Metallierung miteinander verknüpft wurden, was zur Ausbildung nematischer und smektischer Flüssigkristallphasen führte, wurden von PRAEFCKE und Mitarbeitern Serien von scheibenförmigen Metallomesogenen mit diskotisch nematischen Mesophasen vorgestellt.<sup>35</sup> Bei diesen Systemen handelt es sich um *ortho*-palladierte und *ortho*-platinierte Imin-Derivate mit einer erhöhten Anzahl an terminalen Alkylketten, die essentiell für die Ausbildung dieser diskotisch nematischen Phasen ist, was ein Vergleich mit strukturell analogen Verbindungen mit ‚nur‘ vier Alkylketten ( $\text{SmA}$  Phasen) zeigt.<sup>29a</sup> In Weiterführung dieser Arbeiten berichtete PRAEFCKE auch über strukturell verwandte große makroheterocyclische Tetrametallorganyle auf der Basis polycatenarer Bis(imin)-Liganden, die sowohl thermotrope<sup>35a,36</sup> als auch lyotrope flüssigkristalline Eigenschaften aufwiesen.<sup>37</sup> So wurden für die reinen Verbindungen hauptsächlich schiefwinklige (*oblique*) kolumnare Phasen mit zum Teil ausgedehnten Existenzbereichen gefunden und in binären Systemen mit apolar organischen Lösungsmitteln lyotrope kolumnare und nematische Phasen innerhalb breiter Temperatur- und Konzentrationsbereiche. Zusätzlich wurde für diese Systeme der Einfluss von EDA (Elektronen-Donator-Akzeptor)-Wechselwirkungen in binären und ternären Mischungen mit Elektronenakzeptoren wie TNF (2,4,7-Trinitrofluoren-9-on) oder TAPA [(+)- oder (–)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidaminoxy)propionsäure]/*n*-Alkan eingehend untersucht.<sup>38</sup>

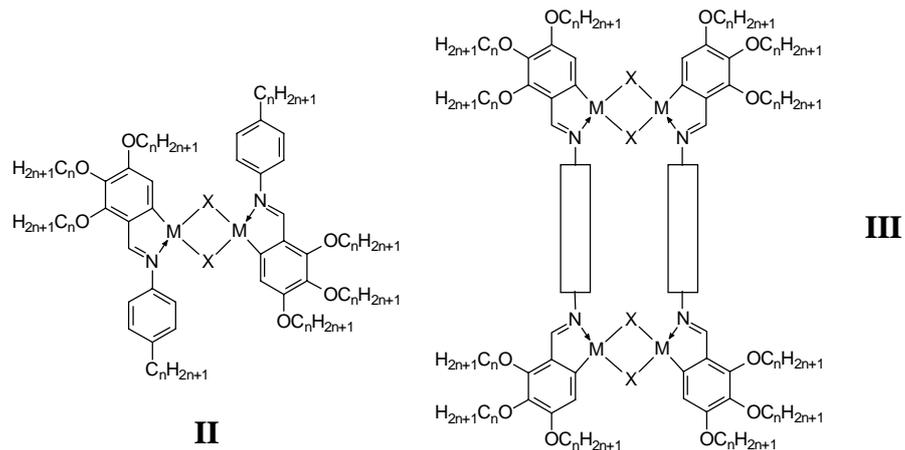


Abbildung 1-5: Zwei Serien von scheibenförmigen Metallomesogenen, die diskotisch nematische Phasen ( $N_D$ ) II und schiefwinklige kolumnare Phasen ( $Col_{ob,d}$ ) III ausbilden.

Bei den bisher beschriebenen dinuclear *ortho*-metallierten Verbindungen des allgemeinen Typs  $[M(L)(\mu-X)]_2$  (Typ A, Abbildung 1-3) handelt es sich um symmetrische Verbindungen („Zwillingsstruktur“), die in vielen Fällen recht hohe Umwandlungstemperaturen aufweisen, was nicht nur die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Mesophasen z.B. mittels Röntgenstreuung erschwert, sondern auch die Möglichkeiten von potentiellen Anwendungen limitiert. Bringt man diese dinuclear cyclometallierten Verbindungen in einem Ligandenaustausch mit ein- oder zweizähligen Liganden zur Reaktion, so erhält man neutrale oder kationische mononukleare Verbindungen des allgemeinen Typs  $[MLL']$  (Typ B, Abbildung 1-3). Dies führt in manchen Fällen zu einer Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen von nahezu 100 °C beim Übergang von dinuclearen zu mononuclearen Neutralkomplexen.<sup>39</sup>

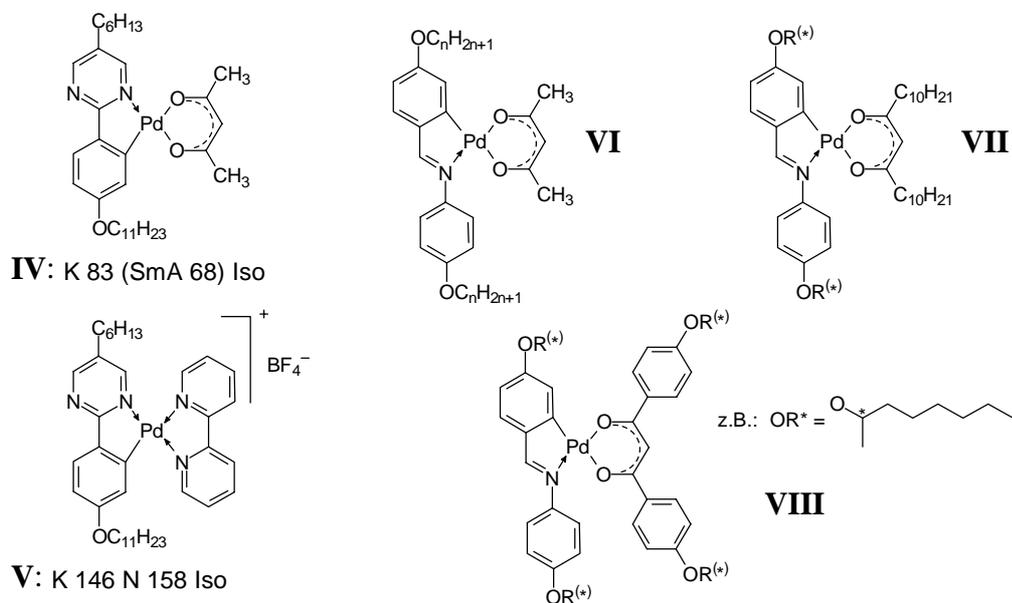


Abbildung 1-6: Beispiele für mononukleare *ortho*-palladierte Metallomesogene: IV, V<sup>40</sup> und VI<sup>41</sup>, VII, VIII<sup>45</sup>.

So berichtete GHEDINI über mononukleare *ortho*-palladierte 2-Phenylpyrimidinderivate mit zum Teil flüssigkristallinen Eigenschaften, die mittels Ligandenaustausch mit verschiedenen

Acetylacetonaten **IV** (SmA Phasen) oder Distickstoff-Liganden, wie z.B. 2,2'-Bipyridin, erhalten wurden. Im letzteren Fall handelt es sich um eines der wenigen Beispiele einer ionisch aufgebauten Substanz **V**, die eine nematische Phase ausbildet.<sup>40</sup> In ähnlicher Art und Weise wurden auch von strukturell verwandten dinuklearen Imin- und Azoxybenzenderivaten Acetylacetonato-<sup>30d,33,41,42,43</sup> (z.B. **VI**, **VII**) oder Cyclopentadienyl-Gemischtligandenkomplexe<sup>42,44</sup> synthetisiert, die zumeist smektische A Phasen und nematische Phasen aufwiesen. Bei den von ESPINET und SERRANO vorgestellten mononuklearen Metallomesogenen **VIII**, aufgebaut aus cyclometallierten Schiff-Basen und aromatischen 1,3-Diketonaten, handelt es sich um besonders interessante Verbindungen, da sie niedrige Umwandlungstemperaturen mit ferroelektrischen Eigenschaften verbinden, und dadurch erste vielversprechende Schritte für den Einsatz von Metallomesogenen in optischen Anzeigen erzielt wurden. Erreicht wurde dies durch Fixierung von chiralen Seitenketten, deren Anzahl (nie mehr als 4 Alkylketten) und Position systematisch variiert wurde.<sup>29f,39,45</sup>

## 1.2 Makrocyclische Flüssigkristalle – Paracyclophane

Eine weitere interessante Klasse mesomorpher Verbindungen sind makrocyclische Flüssigkristalle. So wurde nach der Entdeckung scheibenförmiger Flüssigkristalle<sup>46</sup> der Einbau von makrocyclischen Strukturen in solche Moleküle eine große Herausforderung. Dies war in der Hoffnung begründet, dass derartige Moleküle den Aufbau säulenförmiger Aggregate erlauben, in denen Gastmoleküle oder Ionen eingeschlossen werden können.<sup>47</sup> Solche Effekte könnten eine potentielle technologische Nutzung als molekulare Schalter bzw. als Ionentransportkanäle ermöglichen.<sup>48</sup> Eine große Anzahl dieser makrocyclischen Flüssigkristalle sind strukturell verwandt mit rigiden Porphyrinen und Phthalocyaninen, Cyclotrimeratrylenen, semiflexiblen Cyclotetraveratrylenen und Calixarenen oder flexiblen Kronenethern und Azakronen (siehe z.B.: **IX** und **X**).<sup>i,26,49</sup>

In anderen Makrocyclen, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, sind rigide<sup>50,51</sup> oder flexible<sup>52</sup> stäbchenförmige (calamitische) Einheiten über flexible Spacer wie z.B. Polyether- und/oder Alkylketten miteinander verbunden. Die Fixierung dieser calamitischen Elemente über deren terminale Enden innerhalb der cyclischen Struktur (z.B. Verb. **XI**) führt zu nematischen und smektischen Phasen, die weitaus stabiler sind als die der strukturell vergleichbaren konventionellen calamitischen Flüssigkristalle und flüssigkristallinen Oligo- und Polymere.<sup>50,51,53,54</sup>

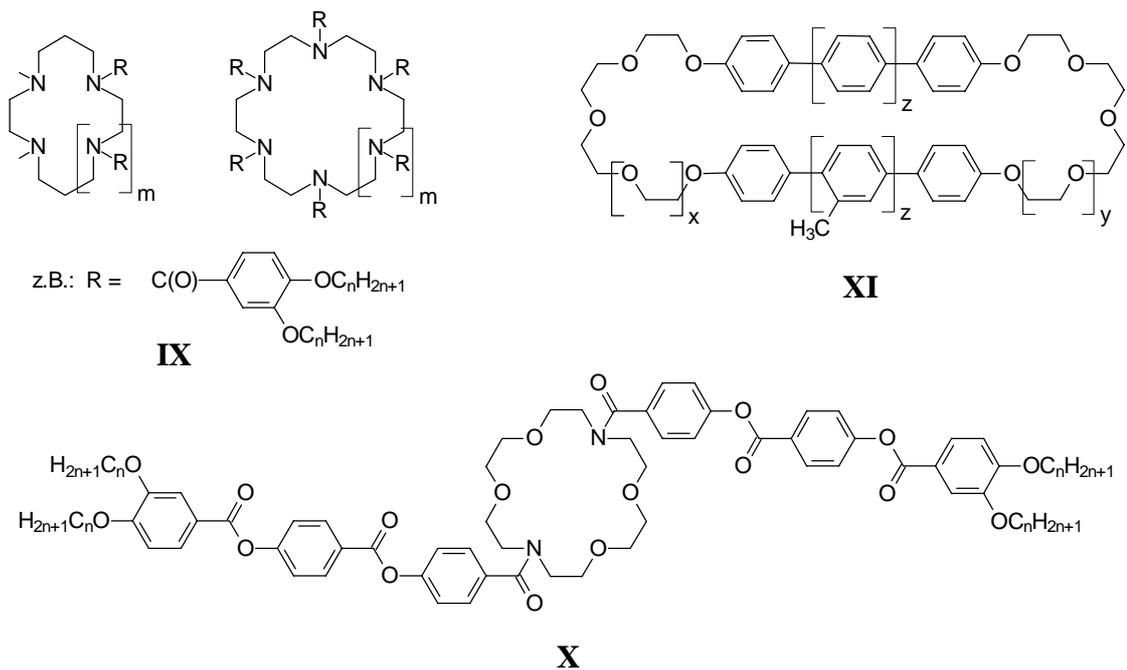


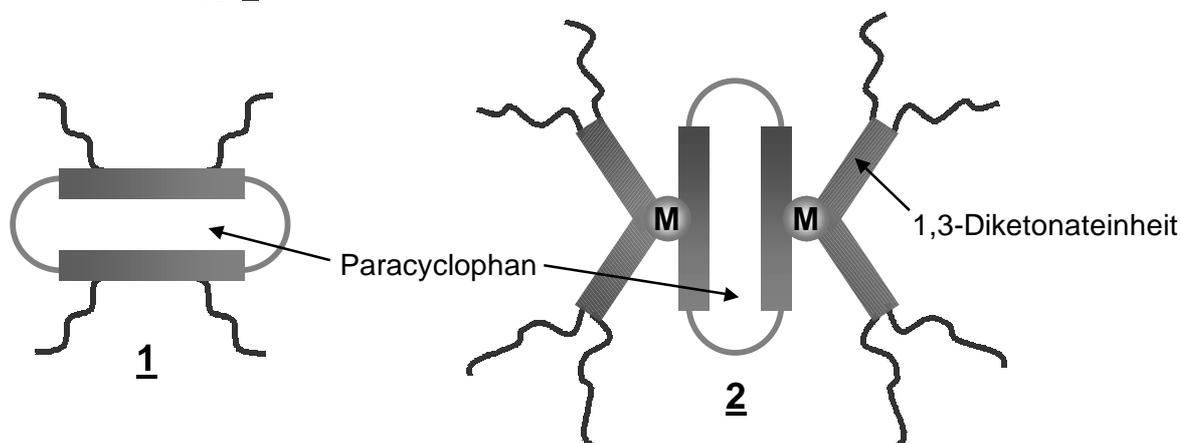
Abbildung 1-7: Ausgewählte Beispiele für flüssigkristalline Azakronenderivate **IX**, phasmidische Kronenetherderivate **X** und Paracyclophanverbindungen **XI**.

<sup>i</sup> a) Kolumnare Mesophasen wurden für makroheterocyclischen Tetrametallorganyle **III** gefunden (siehe Abbildung 1-5).[35,36] b) Hexagonal kolumnare phasmidische und smektische Phasen wurden für phasmidische Flüssigkristalle mit makrocyclischen Zentraleinheiten gefunden (z.B. Verb. **X**).[49]

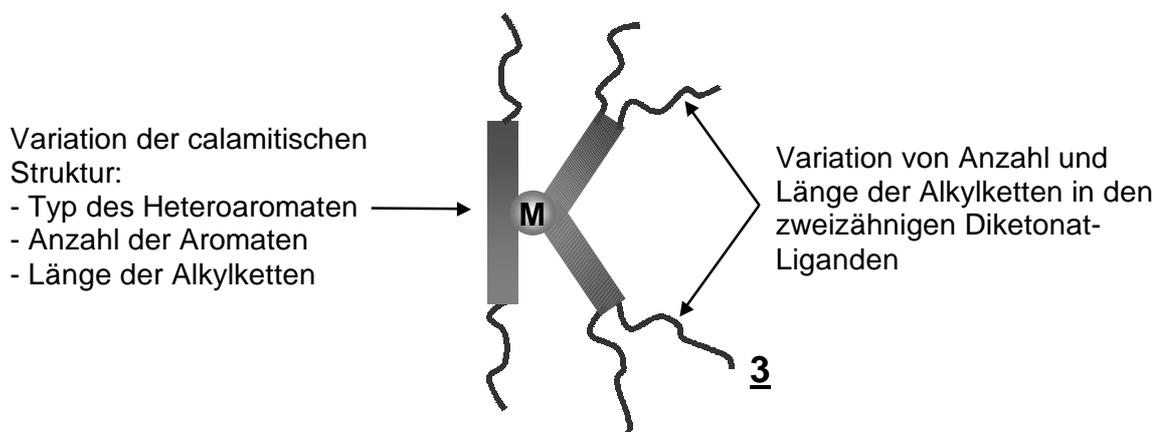
### 1.3 Zielstellung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit lassen sich in fünf Teile untergliedern:

- 1) Zunächst soll versucht werden, neue Paracyclophanderivate zu erhalten, die zur Ausbildung von kolumnaren Phasen befähigt sind. Zu diesem Zweck sollen Paracyclophane synthetisiert werden, in denen die rigiden aromatischen Einheiten mit lateralen Alkylketten flankiert sind (Typ 1).



- 2) Es ist weiterhin geplant, N-heterocyclische calamitische Strukturen in diese Makrocyclen zu integrieren. Die Cyclometallierung gefolgt von einem Ligandenaustausch mit halbscheibenförmigen 1,3-Diketonaten sollte einen alternativen Zugang zu Verbindungen mit kolumnaren Mesophasen ermöglichen (Typ 2).
- 3) Durch eine schrittweise Veränderung der Anzahl an Alkylketten in der Diketonat-Einheit dieser metallorganischen Paracyclophanverbindungen soll eine schrittweise Änderung der Molekülgestalt vorgenommen werden.
- 4) Die Cyclophanderivate 2 mit jeweils zwei Alkylketten an der 1,3-Diphenyl-1,3-diketonat-einheit können als cyclische Dimere der von GHEDINI und SERRANO vorgestellten Metallo-mesogene **VIII** angesehen werden. Daher sollen auch calamitische N-Heterocyclen (2-Phenylpyrimidine, 2,5-Diphenylpyrimidine und 2-Phenylpyridine) über verschiedene Metalle (M = Pd, Pt) mit 1,3-Diphenyl-1,3-diketonateinheiten verknüpft werden, bei denen die Anzahl der Alkylketten systematisch erhöht wird (Typ 3).



- 5) Da es sich bei allen diesen Substanzen um Verbindungen mit ausgedehnten, elektronenreichen aromatischen Systemen handelt, wird die Frage aufgeworfen, ob sich die flüssig-kristallinen Eigenschaften durch die Zugabe des Elektronenakzeptors TNF modifizieren lassen.<sup>55</sup>

## 2 Paracyclophane mit lateralen Alkylketten

Nachdem auch für andere Systeme, z.B. für calamitische Bolaamphiphile **XII**, durch Verlängerung lateral fixierter lipophiler Substituenten (Methyl bis Undecyl), ein Übergang von lamellaren (SmA Phasen) zu kolumnaren Mesophasen (Col, Col<sub>r</sub> Phasen) gefunden wurde,<sup>56</sup> sollte es möglich sein, durch Synthese von Paracyclophanen mit entsprechend langen lateralen Alkylketten (Verb. **19**) zu Verbindungen mit kolumnaren Flüssigkristallphasen zu gelangen. Ein weiterer Grund für diese Annahme ist die strukturelle Verwandtheit beider Systeme, da sich die Moleküle jeweils aus drei inkompatiblen Segmenten zusammensetzen: rigide aromatische Einheiten, flexible lipophile laterale Ketten und hydrophile terminale Gruppen (Abbildung 2-1).

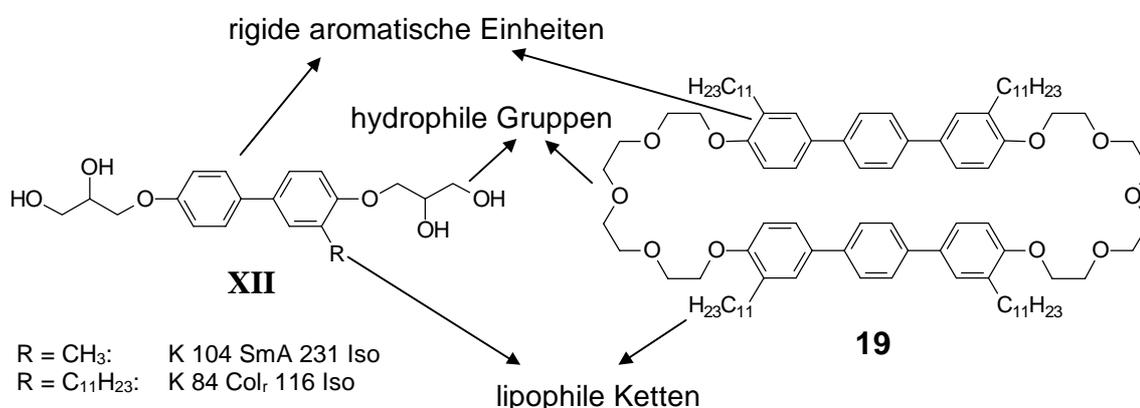


Abbildung 2-1: Flüssigkristalline Block-Moleküle<sup>57</sup> wie die dargestellten Bolaamphiphile mit lateralen Alkylsubstituenten **XII**<sup>56</sup> im Vergleich mit den Paracyclophanderivat **19**.

### 2.1 Synthese

Zu diesem Zweck sollen *p*-Terphenyl- und/oder 2,5-Diphenylthiopheneinheiten, die laterale Undecylsubstituenten tragen, über deren terminale Enden mit Tri- oder Tetraethylenglykospacern miteinander verknüpft werden. Ausgehend von 2-Chloranisol bzw. 3,4-Dibromthiophen wird über eine KUMADA-Kupplung<sup>58</sup> das 2-Undecylanisol **1** bzw. 3,4-Diundecylthiophen **11** synthetisiert. Nach Bromierung mit NBS<sup>59</sup> bzw. elementarem Brom wird das Monobromid **2** und das Dibromid **12**<sup>60</sup> in einer SUZUKI-Kupplung<sup>61</sup> mit der Phenyl-1,4-diboronsäure bzw. der 4-Methoxyphenylboronsäure **13** zu den dreikernigen Aromaten **3** und **14** umgesetzt. Anschließend Etherspaltung mit BBr<sub>3</sub> zu den zweiwertigen Phenolen **4** und **15**<sup>62</sup> und WILLIAMSON-Veretherung mit den Monotosylaten des Tri- bzw. Tetraethylenglykols **5**, **6**<sup>63</sup> führt zu den Bis[oligo(oxyethylen)]derivaten **7**, **8** und **16**. Vor der Makrocyclisierung werden diese noch in die entsprechenden Bistosylate **9**, **10** und **17** überführt<sup>64</sup> (Abbildung 2-2).

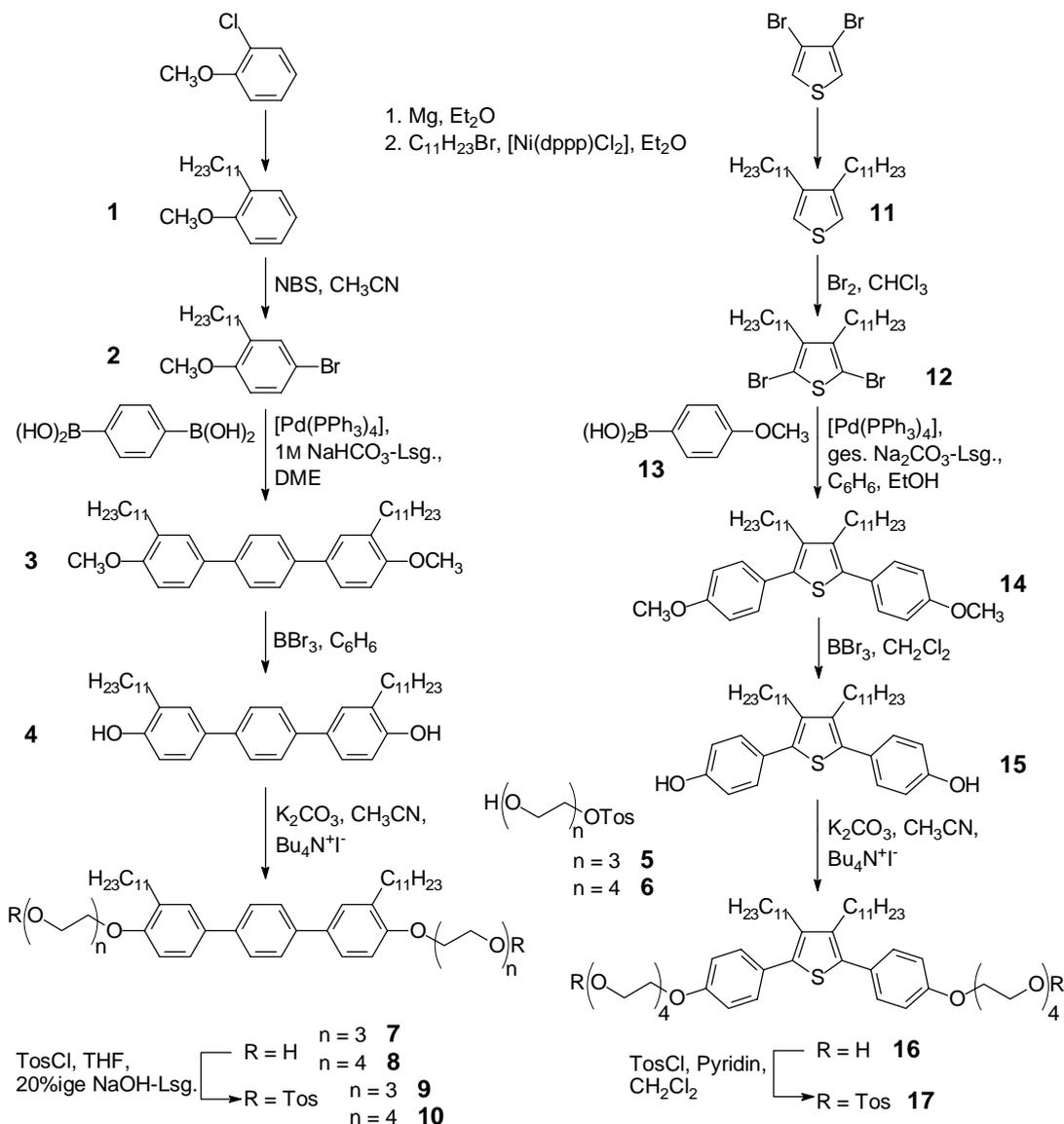


Abbildung 2-2: Synthese der Bistosylate 9, 10 und 17 – Vorstufen zur Darstellung der Paracyclophan-derivate 18 – 21.

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-ZIEGLER'sches Verdünnungsprinzip)<sup>65</sup> 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.<sup>66</sup> So wird eine Vororientierung der funktionellen Gruppen eines Moleküls erreicht und somit die intramolekulare Reaktion unterstützt.

Da die Veretherung von aliphatischen Halogeniden oder Tosylaten mit Phenolen in polar aprotischen Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten verlaufen<sup>67</sup> und die Reaktion bei Verwendung von Polyetherketten templatgestützt durchgeführt werden kann,<sup>68</sup> 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 auch

ein relativ gutes Löslichkeitsvermögen für das zugegebene Kaliumtosylat (KOTos) zeigt. Hier dient das Kalium-Ion als Templat, da es die Oligo(oxyethylen)-Einheiten vororganisiert.

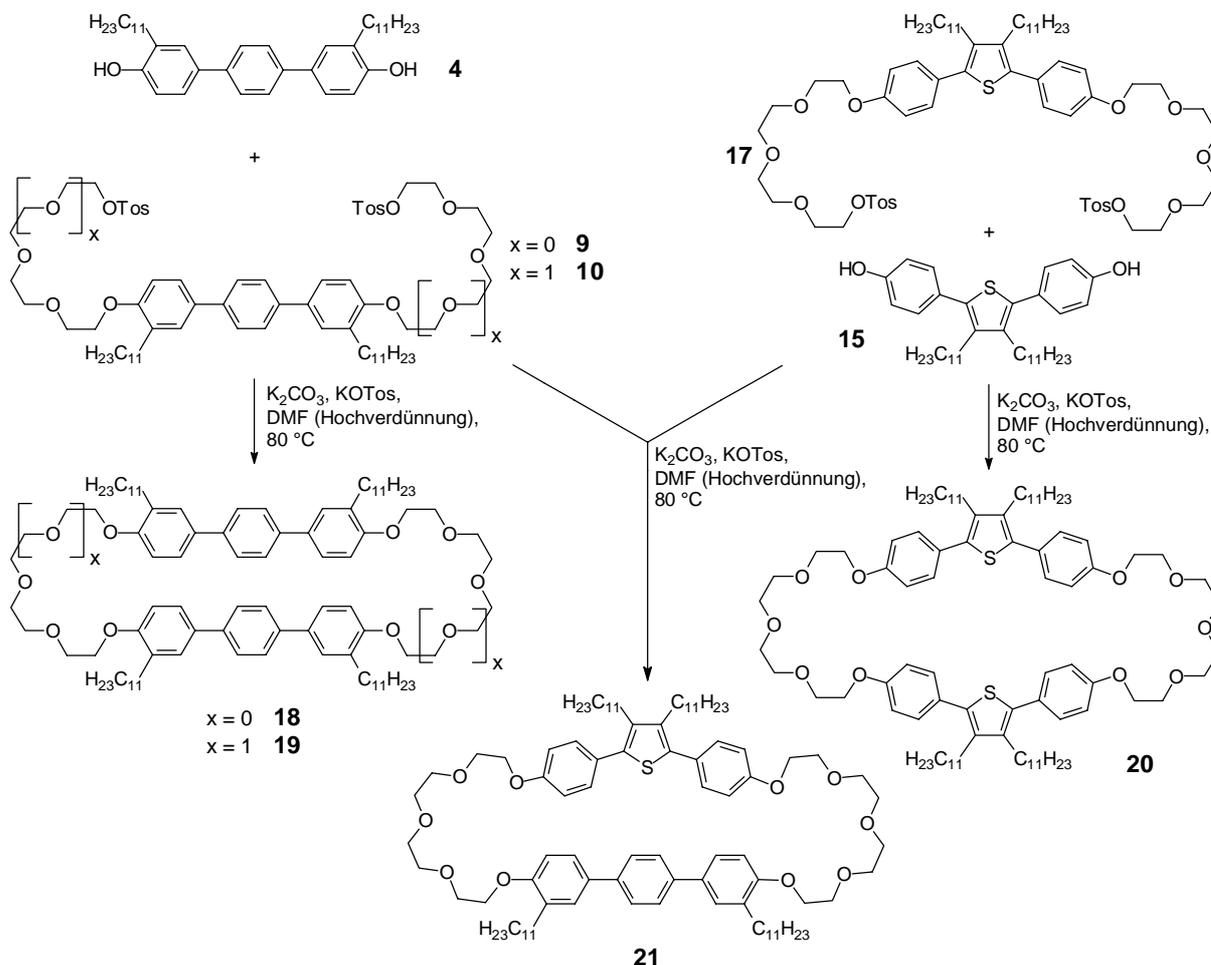


Abbildung 2-3: Synthese der Paracyclophane mit lateralen Alkylketten 18 – 21.

## 2.2 Eigenschaften

Bemerkenswert ist, dass sich speziell die symmetrischen Paracyclophanderivate 18 – 20 auch ohne aufwendige chromatographische Trennmethode isolieren und reinigen ließen. Einfache Aufnahme der Rohmaterialien in entsprechenden Lösungsmittelgemischen führte zu einer selektiven Ausfällung der gewünschten Makrocyclen, was auf eine ausgesprochene Kristallisationstendenz dieser Substanzen zurückzuführen sein muss. Dies ist wahrscheinlich auch ein Grund dafür, dass keine dieser Verbindungen flüssigkristalline Eigenschaften aufweist. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze aller vier Paracyclophane 18 – 21 kristallisieren diese, ohne unterkühlbar zu sein, rasch wieder aus.

Tabelle 2-1:

Umwandlungstemperaturen der Paracyclophane 18 – 21.

Verbindung	K	$T\text{ [}^\circ\text{C]}$	Iso
18	•	175	•
19	•	146	•
20	•	71	•
21	•	62	•

Bei den Thiophenderivaten **20** und **21** beobachtet man zwar eine drastische Erniedrigung der Schmelzpunkte (Tabelle 2-1), was durch die Winkelung der Moleküle (und/oder auch durch die Position der Alkylketten) zustande kommt, doch bleibt auch hier die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen aus.

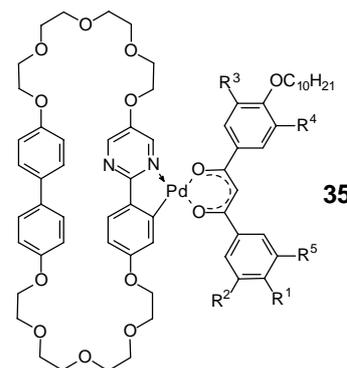
Offensichtlich erweist sich die Synthese von Paracyclophanderivaten mit nur vier langkettigen lateralen Substituenten als keine geeignete Strategie, um zu makrocyclischen Verbindungen mit kolumnaren flüssigkristallinen Phasen zu gelangen. Es bestand nun die Möglichkeit, durch Synthese von Paracyclophanen mit einer höheren Anzahl an lateralen Alkylketten zu Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften zu gelangen. Obwohl die synthetischen Zugänge zu derartigen Systemen auf der Grundlage rein organischer Verbindungen limitiert sind, könnte durch den Einbau von cyclometallisierbaren Strukturen in derartige Paracyclophanderivate die Verknüpfung mit weiteren Struktureinheiten, die eine beliebig höhere Anzahl an langkettigen Alkylresten aufweisen, realisiert werden.

### 3 Palladiumorganische Paracyclophanverbindungen

#### 3.1 Einführung

Ein möglicher Zugang zu Paracyclophanverbindungen mit kolumnaren flüssigkristallinen Phasen besteht nun darin, Paracyclophanderivate zu synthetisieren, die *ortho*-metallierbare Struktureinheiten enthalten und so, wie beschrieben, über einen anschließenden Ligandenaustausch mit anderen molekularen Architekturen verknüpft werden können. Zu diesem Zweck sollen cyclometallierbare 2-Phenylpyrimidin-Einheiten über Polyetherketten mit weiteren calamitischen Strukturelementen über deren terminale Enden miteinander verbunden werden.

In diesem Zusammenhang wurden Paracyclophane mit 2-Phenylpyrimidin-Einheit(en) nach *ortho*-Palladierung in einer Ligandenaustauschreaktion mit aromatischen 1,3-Diketonat-Einheiten verknüpft, bei denen die Anzahl und Länge der fixierten Alkylketten variiert (z.B. **35a** – **g**). Dies könnte einerseits bei zunehmender Anzahl an Alkylketten eventuell zur Ausbildung kolumnarer Phasen führen, andererseits gibt das die Möglichkeit einer detaillierten Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in diesem System.



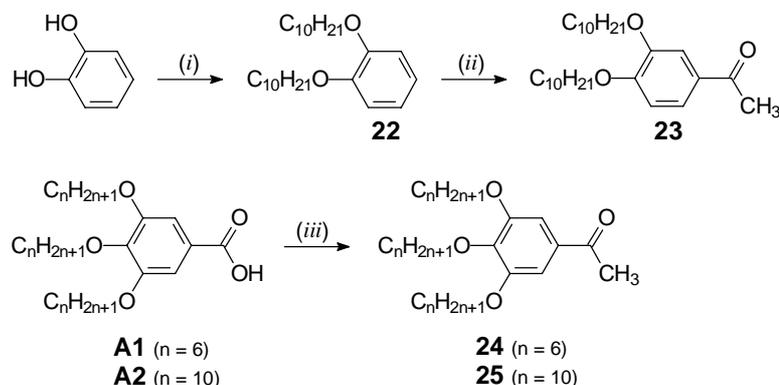
**35a – g:**  $R^1 - R^5 = H, OC_nH_{2n+1}$

#### 3.2 Mononukleare palladiumorganische Verbindungen mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und 1,3-Diketonat Einheiten

##### 3.2.1 Synthese der 1,3-Diketonatohallium(I)-verbindungen

Hier soll zunächst die Synthese der 1,3-Bis(alkoxyphenyl)propan-1,3-dionatohallium(I)-verbindungen vorgestellt werden.

Der Hauptschritt bei der Synthese der 1,3-Diketone ist eine CLAISEN-Kondensation von substituierten Acetophenonen mit entsprechend funktionalisierten Benzoesäureethyl- bzw. methylestern.<sup>69</sup> Die Darstellung der Acetophenone erfolgte durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung<sup>70</sup> (**23**) oder durch Umsetzung der Benzoesäuren **A1** und **A2** mit 2 Äquivalenten Methyllithium in THF<sup>71</sup> (**24**, **25**).



**Abbildung 3-1:** Synthese der O-Alkyl substituierten Acetophenone: (i)  $C_{10}H_{21}Br, K_2CO_3, CH_3CN, Bu_4NI$ ; (ii)  $CH_3COCl, AlCl_3, CH_2Cl_2$ ; (iii)  $MeLi$  (1.6M in  $Et_2O$ ), THF.

Die O-Alkyl substituierten Benzoessäureethylester **26** – **28** wurden durch WILLIAMSON-Veretherung aus den entsprechenden Hydroxybenzoessäureethylestern hergestellt.

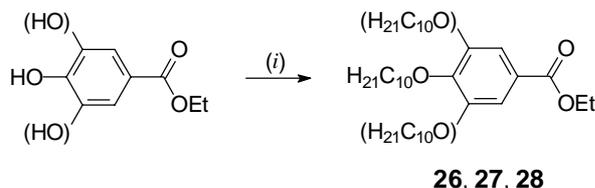


Abbildung 3-2: Synthese der O-Alkyl substituierten Benzoessäureethylester: (i)  $C_{10}H_{21}Br$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $Bu_4NI$ .

Die CLAISEN-Kondensation zu den 1,3-Diphenylpropan-1,3-dionen wird in Gegenwart von NaH (80%ige Suspension in Mineralöl) in Dimethoxyethan DME durchgeführt.<sup>69</sup> Nach Hydrolyse und Reinigung werden die 1,3-Diketone  $DKm^x n^y$  in deren Thallium(I)-salze<sup>72</sup> überführt.

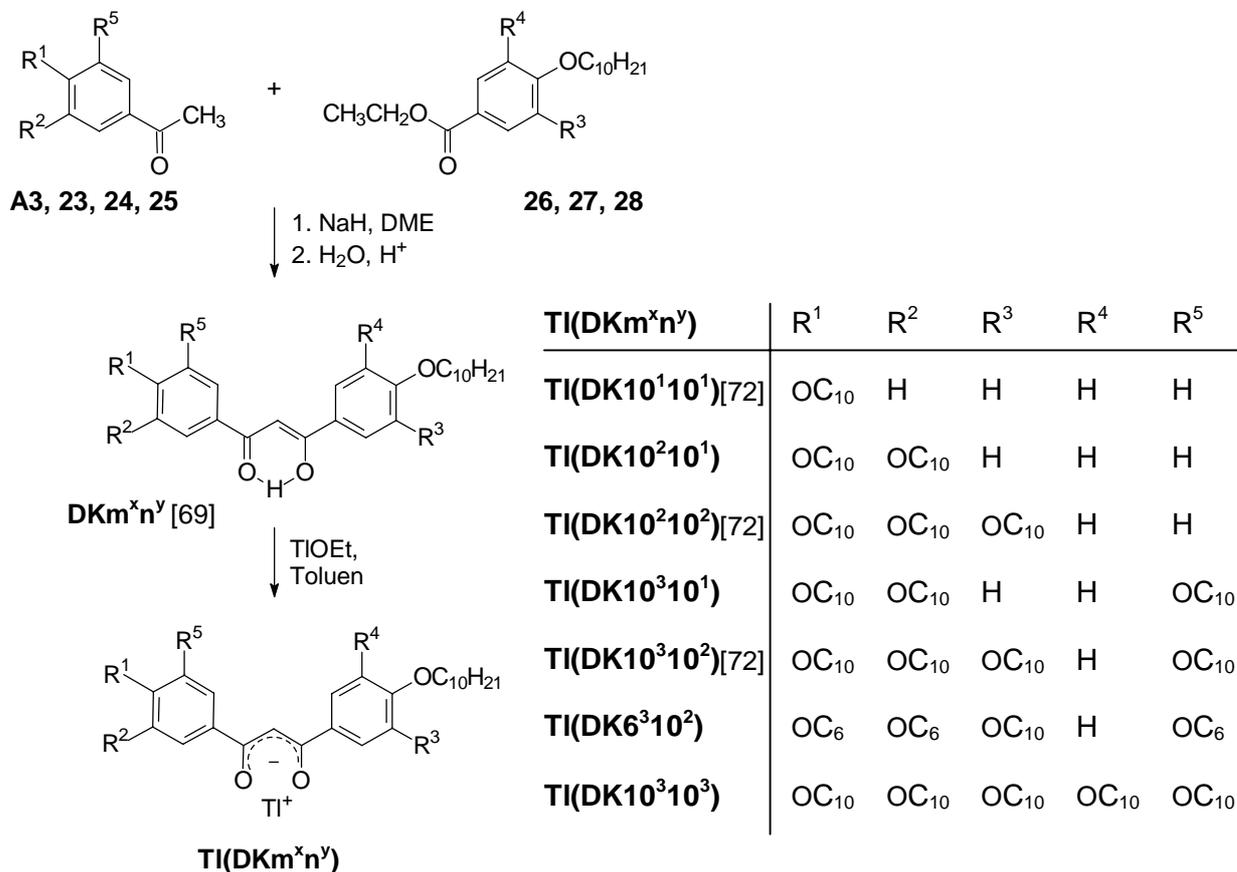


Abbildung 3-3: Synthese der 1,3-Diketone  $DKm^x n^y$  und der entsprechenden Tl(I)-salze  $TI(DKm^x n^y)$ .

Bei den von SERRANO vorgestellten Tl(I)-1,3-diketonaten handelt es sich zum Teil um flüssigkristalline Substanzen mit hexagonal kolumnaren Phasen.<sup>72</sup> Die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, zeigen mit Ausnahme von  $TI(DK6^3 10^2)$  [K 75 ( $Col_h$  45) Iso] keine mesomorphen Eigenschaften.

## 3.2.2 Synthese der Paracyclophanderivate mit einer 2-Phenylpyrimidin-Einheit

In analoger Weise wie das Bistosylat **10** wird ausgehend von 4,4'-Biphenyldiol durch Umsetzung mit dem Tetraethylglykolmonotosylat **6** und anschließende Tosylierung der freien Hydroxygruppen das Bistosylat **30** synthetisiert. Die Makrocyclisierung der Bistosylate **10** und **30** mit dem 2-(4-Hydroxyphenyl)pyrimidin-5-ol **31** erfolgte unter den gleichen Bedingungen, die auch für die Synthese der anderen Paracyclophane angewendet wurden.

Es fällt auf, dass die Verbindung **33**, in der der Makrocyclus die Diundecyl-*p*-terphenyl-Einheit enthält, wie auch die schon besprochenen Cyclophane mit diesem Strukturelement keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzt, während das Pyrimidin-analoge Biphenylophan **32** eine monotrope nematische Phase aufweist.

Beide Verbindungen können nun über die 2-Phenylpyrimidin-Einheit in einer *ortho*-Palladierung mit  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  in die entsprechenden dinuklearen,  $\mu$ -chloro-verbrückten Derivate überführt und danach über einen Ligandenaustausch mit anderen zweizähligen Liganden umgesetzt werden. Die Synthese sowie die Eigenschaften dieser metallorganischen Verbindungen werden im nächsten Abschnitt besprochen.

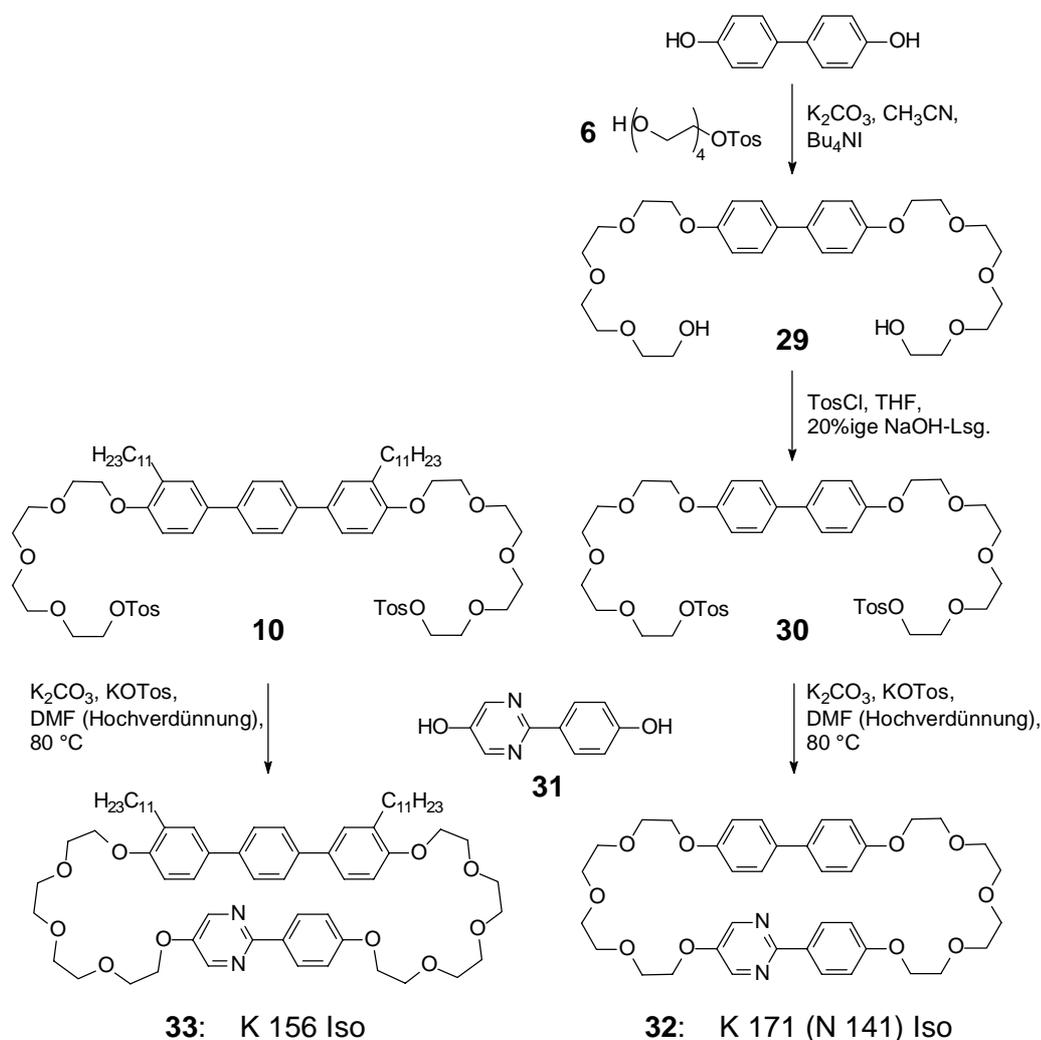


Abbildung 3-4: Synthese der Paracyclophane **32**<sup>73</sup> und **33** mit einer 2-Phenylpyrimidin-Einheit.

### 3.2.3 Synthese der mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und 1,3-Diketonat-Einheiten

Zunächst wurde das Paracyclophan **32**, in welchem ein 4,4'-Biphenylsystem mit einem 2-Phenylpyrimidinsystem verknüpft ist, in Anlehnung an in der Literatur beschriebenen Methoden durch Umsetzung mit  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  in wasserfreiem Ethanol *ortho*-palladiert. Wie bei den von GHEDINI synthetisierten cyclopalladierten 2-Phenylpyrimidinen<sup>30</sup> sollte auch hier ausschließlich die *trans*-Form der Verbindung **34**<sup>73</sup> entstehen. In der anschließenden Reaktion mit den Tl(I)-salzen der 1,3-Diphenylpropan-1,3-dione erfolgt unter Spaltung der Pd-Cl-Bindungen, also unter Aufbruch der lateralen Verknüpfung zwischen den Cyclophanen, der Ligandenaustausch der Chlorid- gegen die Diketonat-Anionen.<sup>39</sup>

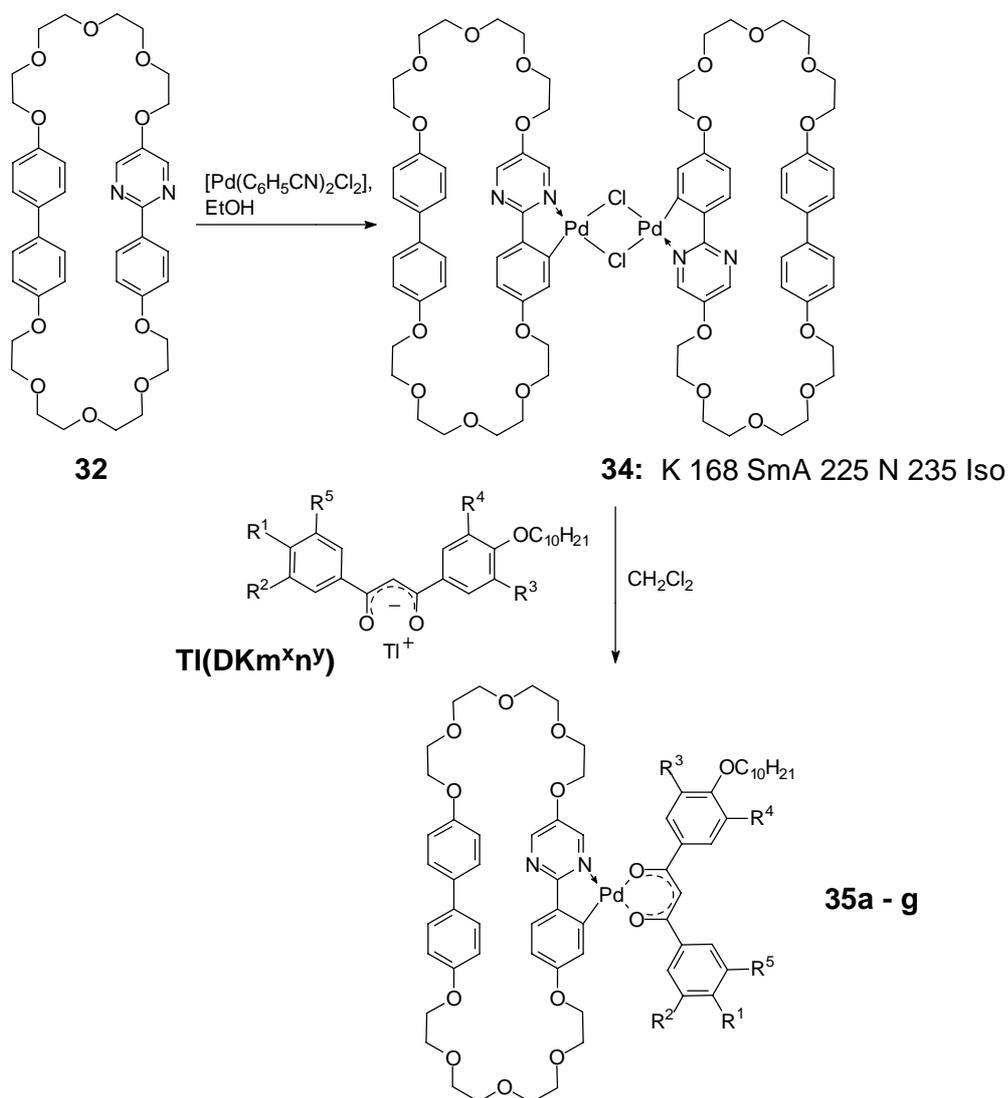


Abbildung 3-5: Synthese der mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen mit einer makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und einer 1,3-Diketonat-Einheit **35a – g**.

Die Ligandenaustauschreaktion zu den mononuklearen Verbindungen **35a – g** verlaufen glatt und in recht guten Ausbeuten. Beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Tl(I)-1,3-diketonate erhält man als Produkt ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Pd(II)-Verbindung, die sich in der Koordination des Diketonates relativ zur 2-Phenylpyrimidin-Einheit unterscheiden. Das

*cis/trans*-Verhältnis kann anhand von Protonenresonanzen charakteristischer Signale in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren leicht festgestellt werden. So wird in den meisten Fällen, für alle Protonen die nicht mehr als drei bis fünf Bindungen vom Pd-Atom entfernt sind, der doppelte Satz an Signalen gefunden. Das *cis/trans*-Verhältnis beträgt für die Verbindungen **35b** und **35e – f** ungefähr 1:1.<sup>ii</sup>

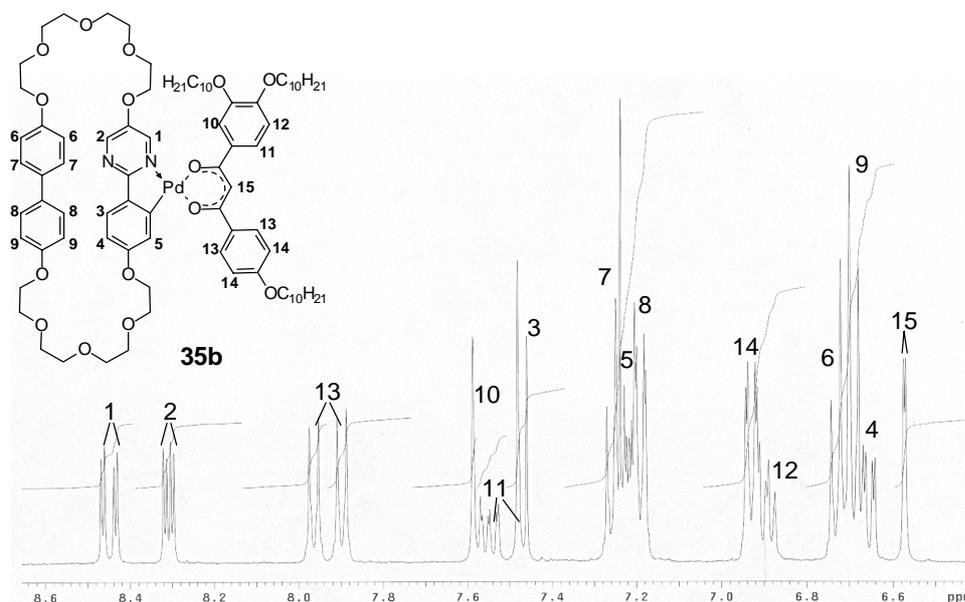


Abbildung 3-6: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **35b** (aromatische Protonen). Der doppelte Satz an Signalen ist für eine Reihe von Signalen deutlich zu erkennen.

### 3.2.4 Eigenschaften

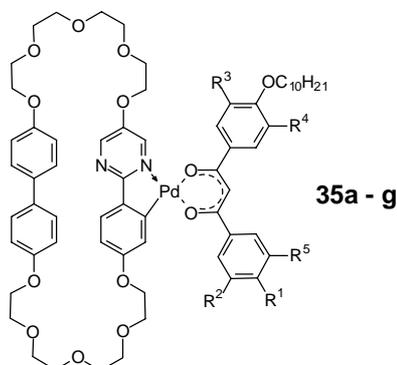
Erwartungsgemäß führt die *ortho*-Palladierung des Cyclophans **32**, das eine nematische Phase aufweist, zu einer dinuklearen metallorganischen Verbindung **34**, die neben der nematischen Phase auch eine smektische A Phase ausbildet, und dies bei wesentlich höheren Umwandlungstemperaturen als sie für den ‚freien‘ Makrocyclus gefunden werden, also zu stabileren Mesophasen.<sup>73</sup> Dagegen weisen die mononuklearen Verbindungen **35a – g** durchgehend niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen auf. Alle Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Die Verbindungen **35a – c** mit zwei, drei und vier Alkylketten zeigen montrope (**35a**) bzw. enantiotrope smektische A Phasen (**35b, c**), charakterisiert durch die Ausbildung von Fächer-Texturen mit ausgedehnten homöotrop orientierten Bereichen. Während die Verbindungen **35a** und **b** beim Abkühlen unterhalb des Existenzbereiches der smektischen A Phasen relativ rasch auskristallisieren, kann bei **35c**, in der die vier Alkylketten symmetrisch über die beiden

<sup>ii</sup> Das *cis/trans*-Verhältnis wird durch Ausmessen der Integrale folgender Protonenresonanzen ermittelt: Proton an C2 (IUPAC) der 1,3-Propandionat-Einheit (H-Atom Nr. 15 in Abbildung 3-6); Proton an C4 und C6 (IUPAC) des Pyrimidinrings (H-Atome Nr. 1 und Nr. 2 in Abbildung 3-6). Diese Signale erscheinen bei symmetrischen Diketonaten als Singulett (C2) bzw. Duplett (C4, C6) und bei unsymmetrischen als 2 Singuletts (C2) bzw. 2 Dupletts (C4, C6). Je nach Substitutionsmuster im Diketon ist dieses Verhältnis auch noch bei weiteren Signalen messbar. Die Zuordnung der entsprechenden Signale konnte zusätzlich durch zweidimensionale NMR-Experimente (gmnhc,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  cosy) bestätigt werden (siehe Anhang).

aromatischen Ringe des Diketonates verteilt sind, der Übergang zu einer weiteren, getilteten Phase mit einer Schlieren-Textur beobachtet werden (SmC).

**Tabelle 3-1: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] der mononuklearen *ortho*-palladierten Verbindungen 35a - g.**



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	T [°C]
<b>35a</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H	K 144 (SmA 142) Iso
<b>35b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	K 110 SmA 143 Iso
<b>35c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	K 126 (SmC 116) SmA 139 Iso
<b>35d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 85 Col <sub>h</sub> 92 Iso
<b>35e</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 100 Col <sub>h</sub> 104 Iso
<b>35f</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 94 Iso
<b>35g</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 97 Col <sub>h</sub> 118 Iso				

Wird nun die Anzahl der Alkylketten noch weiter erhöht (**35e, g**), so zeigen die Verbindungen zwischen gekreuzten Polarisatoren im angegebenen Temperaturbereich sphärolithische Texturen, wie sie häufig für kolumnare Phasen beschrieben werden. Wird also die Anzahl der lateral fixierten OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-Alkylketten in diesem System schrittweise von zwei auf sechs erhöht, so beobachtet man einen diskontinuierlichen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle in deren Mesophasen, ohne die Ausbildung von kubischen Phasen, die für eine Reihe von polycatenaren<sup>12</sup> und amphiphilen Verbindungen<sup>74</sup> als intermediäre Phasen zwischen lamellaren und kolumnaren Phasen gefunden werden. Bei den Verbindungen **35d** und **f** sollte nun versucht werden, einerseits durch Umverteilung der Alkylketten (Verteilung 3:1 auf die beiden aromatischen Ringe des Diketonates, **35d**) und andererseits durch Verkürzung der Alkylketten eines Derivates mit kolumnarer Phase den Übergang zwischen smektischen und kolumnaren Phasen zu untersuchen. Während die Umverteilung in **35d** wiederum zur Ausbildung einer kolumnaren Phase führt, verschwinden die flüssigkristallinen Eigenschaften bei Verkürzung eines Teiles der Alkylketten von zehn auf sechs C-Atome (**35f**).

Während man bei der Fixierung von langkettigen lateralen Alkylresten direkt am Paracyclophan keine Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen beobachtet, können über eine Kombination verschiedener molekularer Architekturen durch *ortho*-Palladierung und Ligandenaustausch mit 1,3-Diphenylpropan-1,3-dionaten mit unterschiedlicher Anzahl an fixierten Alkylketten flüssigkristalline Materialien erzeugt werden. Die Natur der ausgebildeten Mesophasen wird durch die Anzahl an Alkylketten bestimmt. So handelt es sich bei den Verbindungen **35d, e** und **g** mit vier, fünf bzw. sechs OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-Alkylketten am 1,3-

Diketonat um die ersten Paracyclophanderivate, die kolumnare flüssigkristalline Phasen aufweisen.

Ein Versuch, die gewonnen Erkenntnisse auf ein Paracyclophan mit lateral fixierten Alkylketten zu übertragen, gelang jedoch nicht. So zeigt weder das dinuklear *ortho*-palladierte Derivat **36** noch das entsprechende mononuklear *ortho*-palladierte Derivat **37** des Cyclophans **33** flüssigkristalline Eigenschaften.

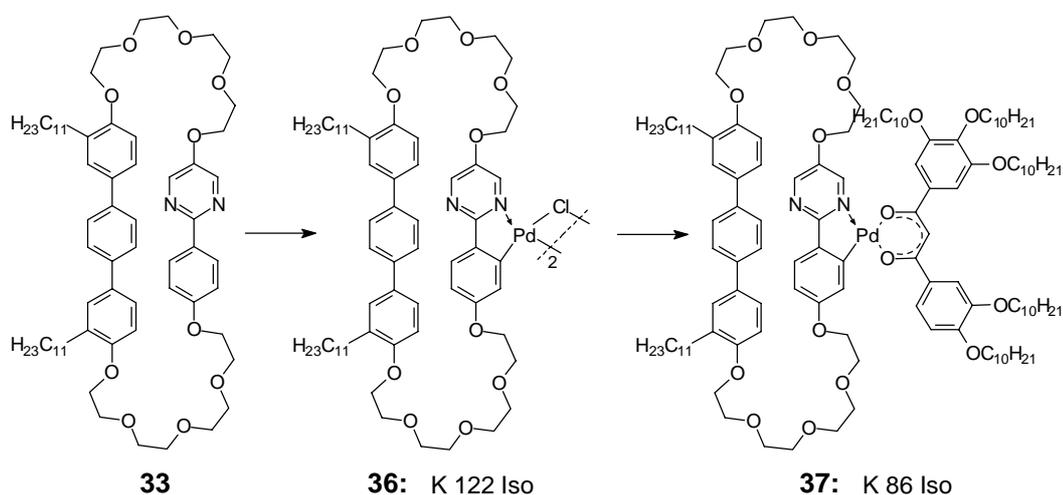


Abbildung 3-7: Synthese und Eigenschaften eines di- (**36**) bzw. mononuklear *ortho*-palladierten Paracyclophans (**37**) mit lateral fixierten Undecylketten.

In wie weit sich dieses Prinzip auch auf andere Systeme übertragen lässt, wird in den folgenden Kapiteln eingehend untersucht. So sollen Makrocyclen mit mehreren cyclometallisierbaren Einheiten und auch verschiedene cyclometallisierbare, konventionelle calamitische Strukturen in ähnlicher Weise mit 1,3-Diphenylpropan-1,3-dionat-Einheiten verknüpft werden.

### 3.3 Kombination einer makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- mit einer tetracatenaren 2,2'-Bipyridin-Einheit

Neben den bisher besprochenen 1,3-Diketonaten, die über den Ligandenaustausch zu neutralen mononuklearen Pd-Verbindungen führen, können auch weitere zweizählige Liganden mit den dinuklearen,  $\mu$ -chloro-verbrückten Organometallverbindungen zur Reaktion gebracht werden. Wie von GHEDINI beschrieben, lassen sich so 2,2'-Bipyridine in diese *ortho*-palladierten Systeme einführen. Als Resultat einer solchen Reaktion entstehen positiv geladene Komplexe, die in Abhängigkeit vom Gegenion flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen können.<sup>30a</sup>

So wurde ein, in Anlehnung an die von BRUCE vorgestellten polycatenaren 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylate,<sup>75</sup> tetracatenares 2,2'-Bipyridinderivat synthetisiert und durch Ligandenaustausch mit dem dinuklear *ortho*-palladierten Paracyclophanderivat **34** umgesetzt (Abbildung 3-8).

Zur Darstellung der tetracatenaren Bipyridinverbindung wird zunächst ausgehend von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd durch WILLIAMSON-Veretherung<sup>76</sup> und eine anschließende BAEYER-VILLIGER-Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure<sup>77</sup> das Phenol **39** erzeugt. Die 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure **41** wird durch eine reduktive Kupplung von 3-Picolin<sup>78</sup> und anschließender Oxidation mit Kaliumpermanganat hergestellt. Die Veresterung mit dem

Phenol **39** zum Diester **42** erfolgte über das intermediär erzeugte Dicarbonsäuredichlorid, jedoch nur in mäßigen Ausbeuten.<sup>75b</sup>

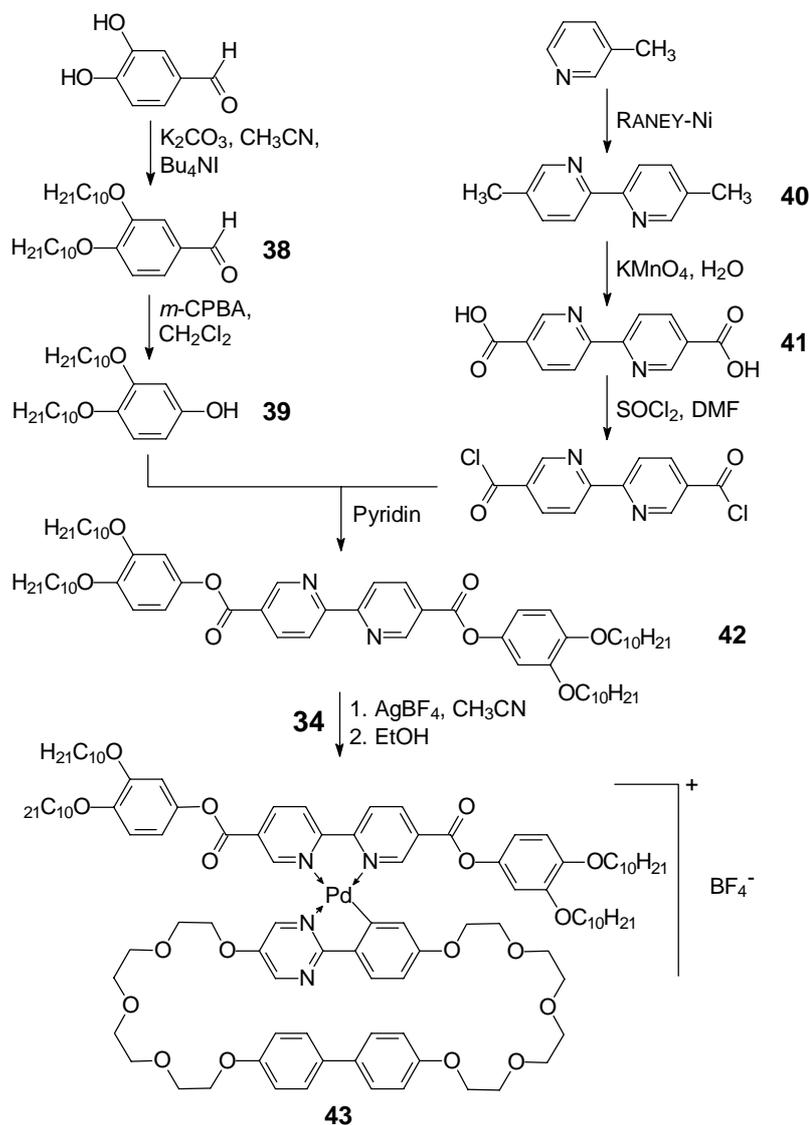


Abbildung 3-8: Synthese der mononuklearen palladiumorganischen Verbindung **43**.

Wie in Tabelle 3-2 zu sehen ist, resultiert aus der Kombination des monotrop nematischen Paracyclophans **32** mit der nicht-mesogenen tetracatenaren Verbindung **42** ein Metallo-mesogen **43**, das eine smektische A Phase aufweist, die zwischen gekreuzten Polarisatoren durch eine Fächertextur gekennzeichnet ist.

Tabelle 3-2: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der palladiumorganischen Verbindung **43**, des Paracyclophans **32** und des tetracatenaren Bipyridinderivates **42**.

		$T$ [°C]
Paracyclophan	<b>32</b>	K 171 (N 141) Iso
tetracatenares 2,2'-Bipyridinderivat	<b>42</b>	K 127 Iso
mononukleare palladiumorganische Verbindung	<b>43</b>	K 221 SmA 253 Iso (Zers.)

So führt die positiv geladene palladiumorganische Zentraleinheit nicht nur zu recht hohen Umwandlungstemperaturen, sondern auch zur Ausbildung einer Mesophase mit Schichtstruktur. Damit gehört die Verbindung **43** zu den wenigen, in denen, im Unterschied zu vielen früheren Versuchen mit Bipyridinderivaten, flüssigkristalline Eigenschaften durch die Koordination mit einem Metallion hervorgerufen werden können.<sup>79</sup> So wurde erst kürzlich von ZIESEL und DOUCE eine palladiumorganische Verbindung mit einer nicht-mesomorphen, von Alkylketten flankierten Bipyridineinheit vorgestellt, die über einen relativ breiten Temperaturbereich flüssigkristalline Phasen aufwies.<sup>21b</sup>

### 3.4 **Dinukleare palladiumorganische Verbindungen mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und 1,3-Diketonat Einheiten**<sup>80</sup>

Analog zu den mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen mit einer makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und einer 1,3-Diketonat-Einheit (**35a - g**) sollte es möglich sein, entsprechende Makrocyclen, die zwei cyclopalladierbare 2-Phenylpyrimidin-Einheiten aufweisen, auf beiden Seiten des Cyclophans mit halbscheibenförmigen 1,3-Diketonat-Einheiten zu verknüpfen.

So ergibt die *ortho*-Palladierung der symmetrischen Bis(2-phenylpyrimidin)paracyclophane, die von NEUMANN eingehend untersucht wurden,<sup>51</sup> unlösliche, blassgelbe polymere Verbindungen<sup>81</sup> aus lateral über Pd-Cl-Brücken verknüpften Makrocyclen, die sich, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen über 360 °C zersetzen. Setzt man diese Polymere nun wiederum mit den Tl(I)-salzen der entsprechenden 1,3-Diphenylpropan-1,3-dione um, so entstehen intensiv gelb gefärbte Verbindungen, deren Identität spektroskopisch und mittels Elementaranalyse gesichert ist (Abbildung 3-9).

Neben dem Einfluss der Anzahl fixierter Alkylketten am Diketonat wurde auch der Einfluss der Länge der Polyetherspacer untersucht, die die beiden 2-Phenylpyrimidin-Einheiten im Makrocyclus über deren terminale Enden miteinander verbinden. Jedoch wurden diese Untersuchungen auf symmetrische 1,3-Diketonate beschränkt, da beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Diketonate ein Produktgemisch von drei Isomeren zu erwarten war (*cis-cis*, *trans-trans*, *cis-trans*), was eine Analyse und Absicherung der Struktur mittels NMR-Spektroskopie äußerst schwer erscheinen ließ.

Alle Verbindungen wurden zunächst polarisationsmikroskopisch untersucht und deren Umwandlungstemperaturen und -enthalpien weitestgehend durch Differenzthermoanalyse bestimmt. Die Phasenumwandlungstemperaturen und die zugehörigen Umwandlungsenthalpien sind zusammen mit den ausgebildeten Phasentypen in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Während die ‚freien‘ Paracyclophanderivate **A4 - A6** monotrope nematische Phasen ausbilden,<sup>51</sup> zeigt die Textur der Verbindung **47a** mit vier Decyloxyketten charakteristische Eigenschaften einer smektischen A Phase. So beobachtet man zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Fächertextur, die durch Scherung unter Ausbildung optisch isotroper Domänen leicht homöotrop orientiert werden kann.

Abbildung 3-9: Synthese der dinuklearen palladiumorganischen Verbindungen mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin- und 1,3-Diketonat-Einheiten **47a – c**, **48**, **49**: (i)  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ , EtOH; (ii)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

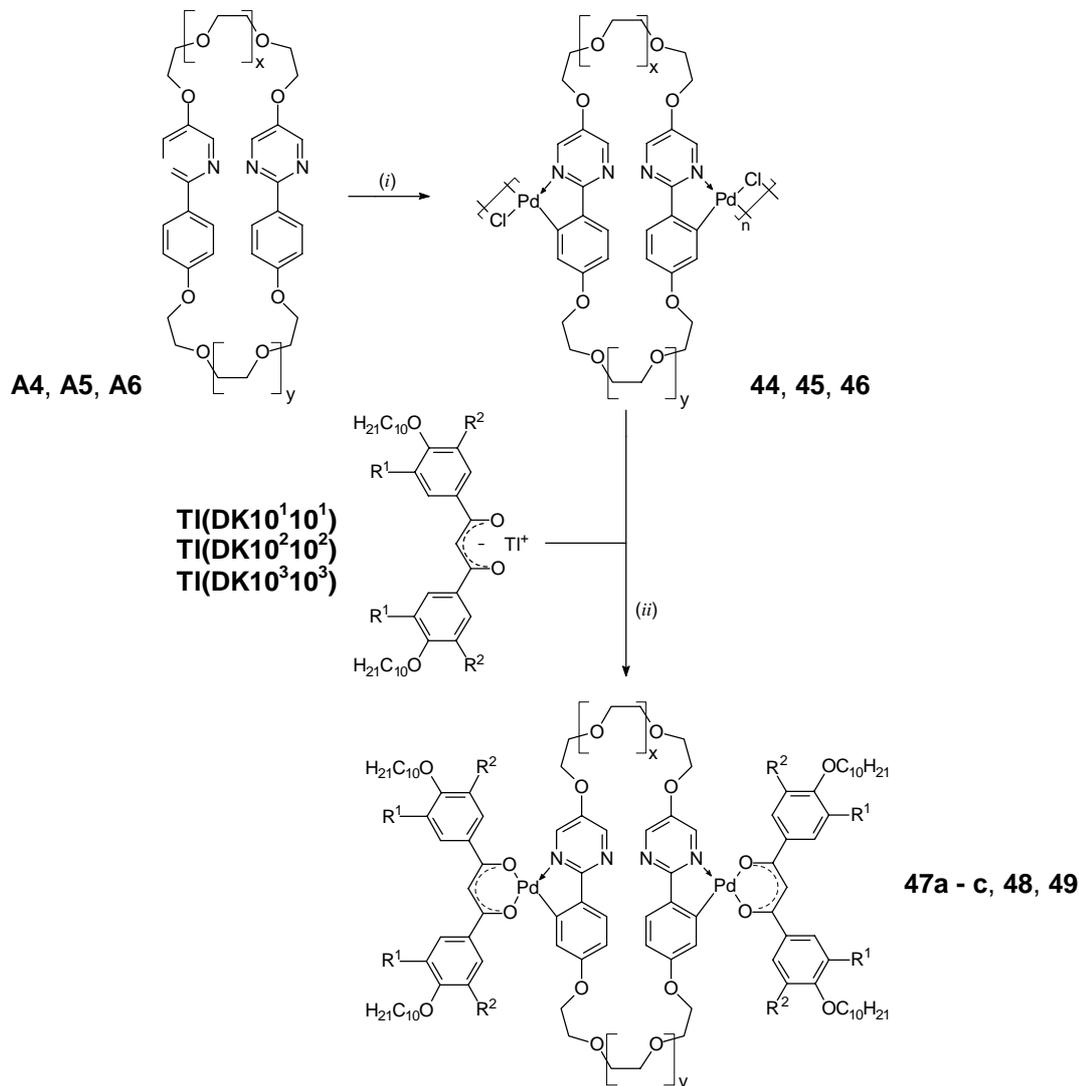


Tabelle 3-3: Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien (untere Reihe in eckigen Klammern).

Verbindung	x	y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T [°C]	
					$\Delta H [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]^a$	
<b>47a</b>	3	1	H	H	K 197 SmA	207 Iso
<b>47b</b>	3	1	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	K 137 Iso	
<b>47c</b>	3	1	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 110 Col <sub>h</sub>	178 Iso
					[4.5]	[6.2]
<b>48</b>	1	2	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 108 Col <sub>h</sub>	211 Iso
					[2.4]	[6.3]
<b>49</b>	1	3	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 110 Col <sub>h</sub>	208 Iso
					[1.4]	[4.6]

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten Heizkurve entnommen. Auftretende Kristall-Kristall-Umwandlungen sind hier nicht aufgeführt (siehe dazu den Experimentellen Teil).

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze der Verbindung **47c** bildet sich dagegen eine Mosaiktextur aus, wie sie häufig für kolumnare Phasen gefunden wird (Abbildung 3-10). Die gleiche Textur wird auch bei den anderen beiden Verbindungen mit insgesamt zwölf Alkylketten gefunden, die im Vergleich zu **47c** eine veränderte Position der Polyetherspacer (**49**) bzw. kürzere Spacer besitzen (**48**).

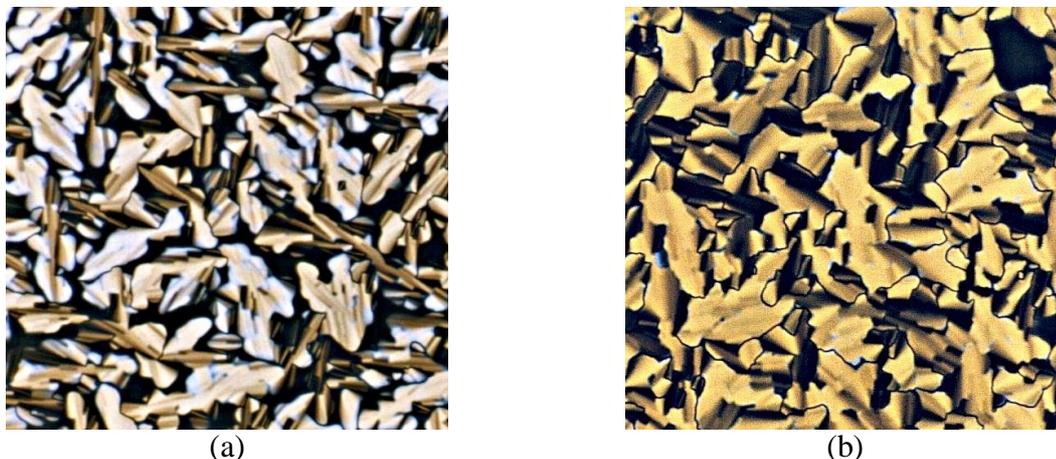
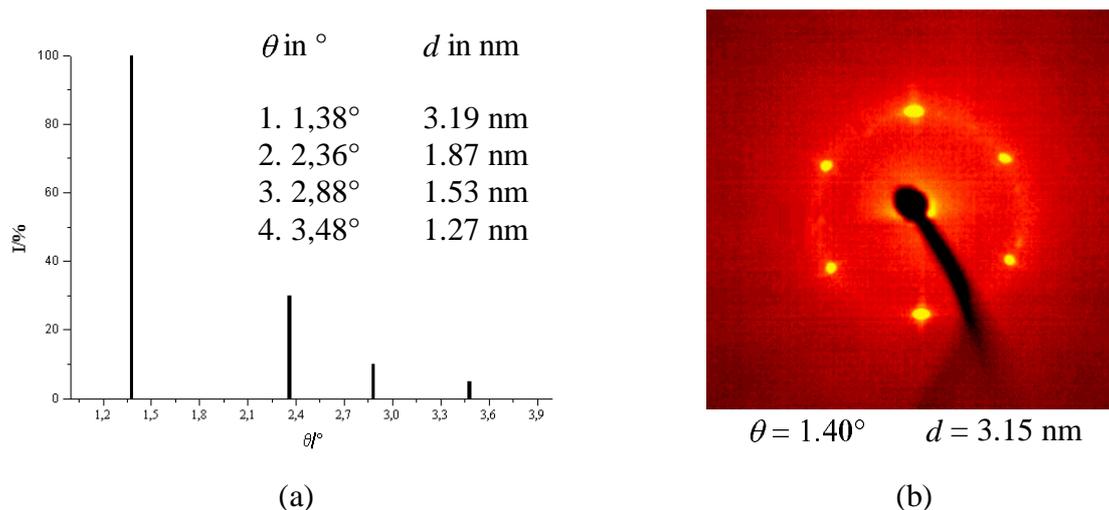


Abbildung 3-10: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **47c** beim Abkühlen der isotropen Schmelze: (a) bei 175 °C; (b) bei 103 °C.

Überraschenderweise zeigt die Verbindung **47b**, in der jede 1,3-Diketon-Einheit von vier Alkylketten flankiert ist, keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Auch beim Abkühlen unterhalb des Schmelzpunktes wird nur die Kristallisation der Substanz beobachtet. Die flüssigkristallinen Eigenschaften sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst und zeigen, dass auch für diese Verbindungsgruppe, wie schon bei den analogen mononuklearen palladiumorganischen Paracyclophanderivaten **35a – g**, ein diskontinuierlicher Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle gefunden wird.

Um die kolumnare Struktur der Mesophasen der Verbindungen **47c**, **48** und **49** zusätzlich zu bestätigen, wurden am Beispiel der Verbindung **48** Röntgenstreuexperimente durchgeführt.

So wird im Weitwinkelbereich eine breite diffuse Streuung geringer Intensität gefunden, die für flüssigkristalline Phasen charakteristisch ist. Diese diffuse Streuung ist der flüssigkristallinen Unordnung der Alkylketten zuzuordnen. Das Fehlen eines scharfen Reflexes im Weitwinkelbereich zeigt zusätzlich, dass innerhalb der säulenförmigen Aggregate keine Periodizität, also keine Fernordnung existiert. Vielmehr spricht die, im Vergleich zu kolumnaren Phasen anderer scheibenförmiger Moleküle, ungewöhnlich breite Streuung für einen hohen Grad der Unordnung in den Säulen. Im Kleinwinkelbereich belegen drei scharfe Reflexe mit einem Verhältnis ihrer Position von  $1 : \sqrt{3} : 2$  (GUINIER Film-Kamera, 110 °C) ein hexagonales Gitter mit einem Gitterparameter von  $a_{\text{hex}} = 3.72 \text{ nm}$  (Abbildung 3-11a). Ein Ergebnis, dass auch durch 2D-Röntgenstreuexperimente an einer orientierten Monodomäne der Mesophase von **48** bestätigt wird (Abbildung 3-11b). Folglich sollten die Moleküle in dieser Phase in nahezu zylindrischen Säulen aggregiert sein.



**Abbildung 3-11:** Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung der Verbindung 48: (a) Schematische Darstellung der Streumaxima – GUINIER-Film-Methode, bei 110 °C; (b) Orientierte Monodomäne, 2D-Detektor.

Benutzt man nun Gleichung (1), um zu berechnen, wieviele Moleküle sich in einem hypothetischen Scheibensegment der Dicke 0.45 nm befinden, so erhält man als Ergebnis, dass genau ein Molekül ein solches Segment bildet ( $n = 1$ ).

$$n = \frac{a_{hex}^2}{2} \sqrt{3} h \frac{N_A}{M} \rho \quad (1)$$

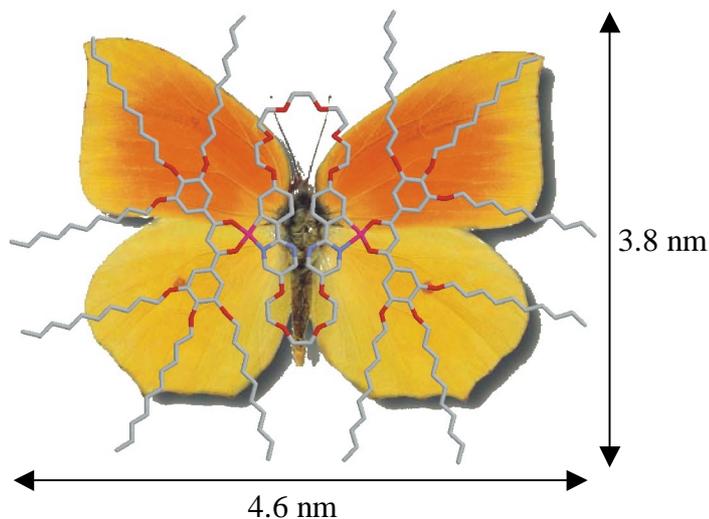
**Gleichung 1:**  $N_A$  = AVOGADRO'sche Konstante,  $M$  = molare Masse,  $h = 0.45$  nm entspricht der Dicke eines hypothetischen Scheibensegments, dass durch den von den Alkylketten benötigten Platz bestimmt wird, die Dichte  $\rho = 1$  wurde angenommen.

Dieses Ergebnis ist auch in guter Übereinstimmung mit den mittels Raumausfüllungsmodellen bestimmten molekularen Abmessungen (Abbildung 3-12). So sollte jedes Molekül, hervorgerufen durch die quadratisch planare Koordinationsgeometrie der Pd(II)-Atome, aus zwei nahezu planaren<sup>iii,82</sup> metallorganischen Einheiten aufgebaut sein. Es scheint daher gerechtfertigt, anzunehmen, dass die Moleküle aus zwei halbscheibenförmigen Hälften zusammengesetzt sind, die eine Anordnung der Moleküle in Säulen erleichtern. Zusätzlich sind diese beiden Halbscheiben über mehr oder weniger flexible Polyetherketten miteinander verbunden, wonach mehrere verschiedene Anordnungen beider Halbscheiben zueinander zu diskutieren sind. Eine idealisierte planare Konformation, die an einen Schmetterling erinnert (Abbildung 3-10), eine Anordnung in der beide Halbscheiben ‚sandwich‘-artig übereinander liegen (Schmetterling mit geschlossenen Flügeln) und auch eine gestaffelte Anordnung, in der beide Halbscheiben nicht in einer Ebene liegen, ist möglich. In diesem Sinne könnten diese verschiedenen möglichen Konformationen zu der im Röntgenstreuexperiment gefundenen starken Unordnung innerhalb der Säulen führen.

Da die Zentraleinheiten der Moleküle **47** – **49**, aufgebaut aus Pd-1,3-diketonaten, heterocyclischen und Ether-funktionalisierten aromatischen Einheiten sowie Polyetherketten,

<sup>iii</sup> In Röntgenkristallstrukturen von aromatischen Pd(II)-diketonaten findet man, dass die Phenylringe nur geringfügig aus der Ebene herausgedreht sind (3-12°).[82]

relativ polare Einheiten darstellen, sollte die Mikrophasenseparation dieser polaren Regionen von den unpolaren lipophilen Alkylketten sehr effektiv sein. Demzufolge könnte die räumliche Trennung von polaren Zentren und lipophiler Umgebung die Organisation dieser flexiblen Moleküle in ihren flüssigkristallinen Phasen unterstützen. Eine gewisse Anzahl an Alkylketten ist jedoch notwendig, um die polaren Zentren zylindrisch zu umschließen, andernfalls gehen die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren oder eine Anordnung der Moleküle in Schichten resultiert. In diesem Fall sind die polaren Zentraleinheiten statistisch in polaren Schichten verteilt, die durch Schichten flexibler Alkylketten voneinander getrennt sind.



**Abbildung 3-12:** Molekulare Abmessungen der Verbindung 49 in planarer Konformation mit *all-trans* Konformation der Alkylketten (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) und Vergleich der Molekülform mit einem Schmetterling (*Gonepteryx cleopatra L.-pieridae*)<sup>83</sup>.

## 4 Palladiumorganische Verbindungen calamitischer Phenylpyrimidin- und Phenylpyridinderivate

### 4.1 Einführung

Gegenstand weiterer Untersuchungen war nun, in wie weit sich die bisher gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere, mehr konventionelle calamitische, cyclopalladierbare Systeme übertragen lassen. So sollen verschiedene mononukleare Palladiumorganyle durch *ortho*-Palladierung und Ligandenaustausch mit den Tl(I)-1,3-diketonaten  $Tl(DKm^x n^y)$  synthetisiert und untersucht werden, die sich strukturell von 2-Phenylpyrimidinen, 2,5-Diphenylpyrimidinen und 2-Phenylpyridinen ableiten. Betrachtet man die schematische Molekülform, so führt die schrittweise Erhöhung der Anzahl an Alkylketten in der Diketonat-Einheit zu einem Übergang von einer K-förmigen<sup>39</sup> zu einer halbscheibenförmigen Molekülgestalt (Abbildung 4-1).

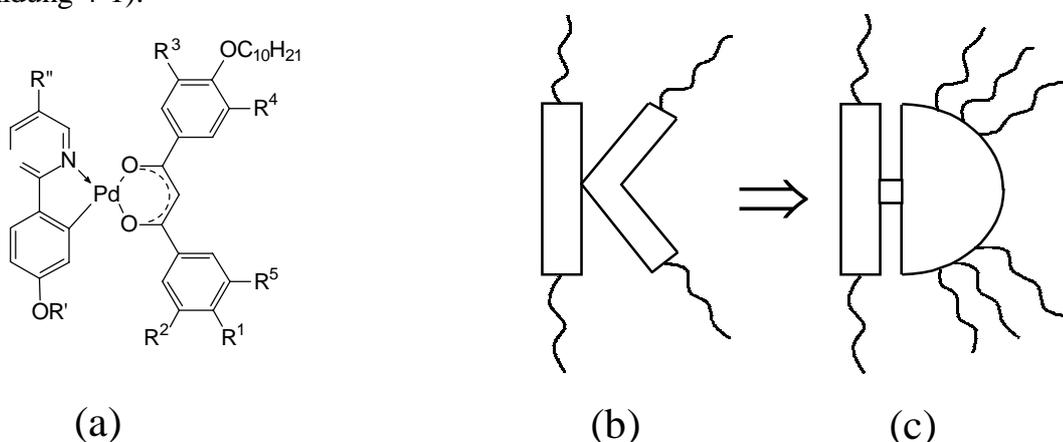


Abbildung 4-1: (a) Struktur der Zielmoleküle; schematische Molekülgestalt: (b) K-Form; (c) Kombination einer calamitischen mit einer halbscheibenförmigen Einheit.

### 4.2 Synthese

Die Synthese der mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen erfolgte in Analogie zu den bisher besprochenen mononuklearen makrocyclischen Palladiumverbindungen durch *ortho*-Palladierung und Ligandenaustausch.

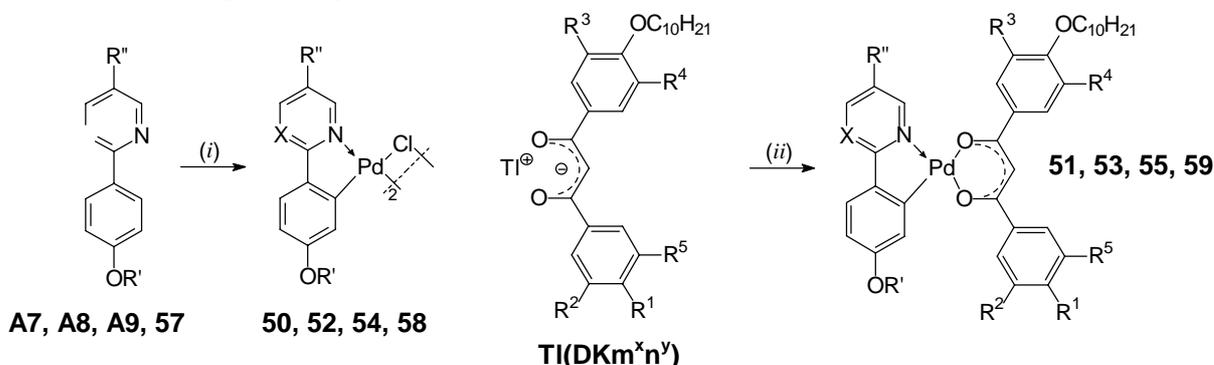


Abbildung 4-2: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der mononuklearen *ortho*-palladierten Pyrimidine (X = N) 51, 53, 55 und Pyridine (X = CH) 59: (i) [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], EtOH; (ii) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (A7 – A9)<sup>84,85</sup>

### 4.3 Mononukleare 2-Phenylpyrimidinderivate

Zunächst sollen verschiedene 2-Phenylpyrimidine **A7**, **A8**<sup>84</sup> untersucht werden, die sich strukturell nur geringfügig voneinander unterscheiden. So soll der Einfluss der am Phenylpyrimidin terminal fixierten Alkylketten auf das flüssigkristalline Verhalten der mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen untersucht werden, in dem man die Länge der beiden Alkylsubstituenten ( $R'$ ,  $R''$  in Abbildung 4-2) variiert.

K-förmige Metallomesogene mit smektischen Phasen, die in analoger Weise aus 1,3-Diphenyl-1,3-diketonaten und Schiff-Basen aufgebaut sind, wurden bereits von SERRANO beschrieben.<sup>39</sup> Versuche, durch eine Erhöhung der Anzahl an Alkylketten in der Diketonat-Einheit zu scheibenförmigen flüssigkristallinen Materialien zu gelangen, führten jedoch zu nicht-mesomorphen Verbindungen, die nur in binären Mischungen mit Elektronenakzeptoren wie TNF smektische und kolumnare Phasen zeigten.<sup>86</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch untersucht und die Phasenumwandlungstemperaturen mittels Differenzthermoanalyse ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Bei den jeweiligen Verbindungen **51** bzw. **52b, d, e, f** mit unsymmetrisch substituierten 1,3-Diketonat-Einheiten handelt es sich, wie bei den mononuklearen palladiumorganischen Paracyclophanderivaten, um 1:1-Gemische aus *cis*- und *trans*-Pd(II)-verbindung.

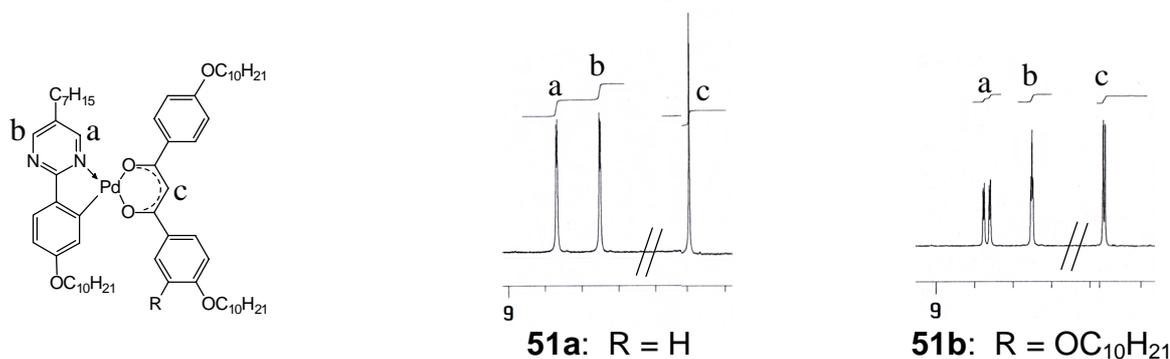
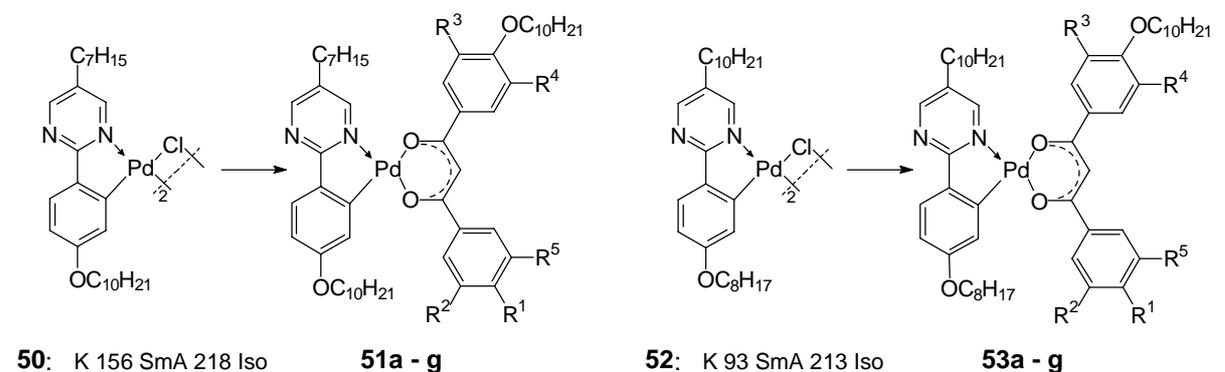


Abbildung 4-3: <sup>1</sup>H NMR-Spektren (Ausschnitte) von **51a** und **51b** (*cis:trans* = 1:1).

Analog zu den von GHEDINI beschriebenen dinuklear *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidinen zeigen die Verbindungen **50** und **52** breite smektische A Phasen.<sup>30</sup> Während die Verbindung **51a** eine enantiotrope smektische A Phase (Fächer-Textur) und bei weiterem Abkühlen eine smektische C Phase (Schlieren-Textur) aufweist, zeigt die Verbindung **53a** ausschließlich eine enantiotrope smektische A Phase. Die Derivate **51b** und **53b** mit einer weiteren  $OC_{10}H_{21}$ -Alkylkette zeigen beide eine monotrope smektische A Phase (Fächer-Textur). Erhöht man nun die Anzahl der Alkylketten schrittweise weiter um je eine, so zeigen die Derivate **51c** und **53c** mit vier Alkylketten am Diketon wie die Verbindung **47b**, in der die Diketonat-Einheiten eine identische Alkylkettenanzahl aufweisen, keine mesomorphen Eigenschaften, während eine weitere Erhöhung der Anzahl der Alkylketten in **51d – g**, **53d – g** zur Ausbildung von kolumnaren Phasen führt, die meist durch eine sphärolithische Textur gekennzeichnet sind (Abbildung 4-4a). Bei einem Vergleich der Verbindungen **51** und **53** fällt zunächst auf, dass in Abhängigkeit von der Anzahl der Alkylketten die gleichen Mesophasentypen ausgebildet werden. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch fest, dass selbst eine kleine Veränderung der Längen der am Phenylpyrimidin terminal fixierten Alkylketten (beide Vertreter unterscheiden sich insgesamt nur um eine  $CH_2$ -Einheit) zum einen in **53** zu einer leichten Stabilisierung der smektischen A Phasen und mit Ausnahme der Verbindung **53d** auch der kolumnaren Phasen führt. Des Weiteren kann bei **53a** die smektische C Phase unterhalb der smektischen A Phase nicht beobachtet werden.

**Tabelle 4-1: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] und –enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (untere Reihe kursiv) der mononuklearen *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidinderivate **51a – g**<sup>87</sup>, **53a – g**.**



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	T [°C]	
						$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	
<b>51a</b> <sup>87</sup>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H	K 113 SmC 117 SmA 133 Iso	[31.1] - [5.2]
<b>51b</b> <sup>87</sup>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	K 117 (SmA 101) Iso	[112.6]
<b>51c</b> <sup>87</sup>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	K 115 Iso	[56.8]
<b>51d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 59 Col <sub>h</sub> 76 Iso	[27.3] [4.4]
<b>51e</b> <sup>87</sup>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	K 72 Col <sub>h</sub> 134 Iso	[66.9] [3.4]			
<b>51f</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 75 Col <sub>h</sub> 116 Iso	[45.3] [1.4]
<b>51g</b> <sup>87</sup>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 79 Col <sub>h</sub> 163 Iso	[38.4] [4.2]				
<b>53a</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H	K 129 SmA 136 Iso	[18.1] [4.8]
<b>53b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	K 114 (SmA 103) Iso	[48.1]
<b>53c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	K 117 Iso	[80.7]
<b>53d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 61 Col <sub>h</sub> 64 Iso	[22.3] <sup>b</sup> [1.5] <sup>b</sup>
<b>53e</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	K 78 Col <sub>h</sub> 146 Iso	[61.4] [2.6]			
<b>53f</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 74 Col <sub>h</sub> 143 Iso	[54.0] [2.9]
<b>53g</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 79 Col <sub>h</sub> 169 Iso	[47.2] [5.8]				

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten (<sup>b</sup> zweiten) Heizkurve entnommen. Auftretende Kristall-Kristall-Umwandlungen sind hier nicht aufgeführt (siehe dazu den Experimentellen Teil).

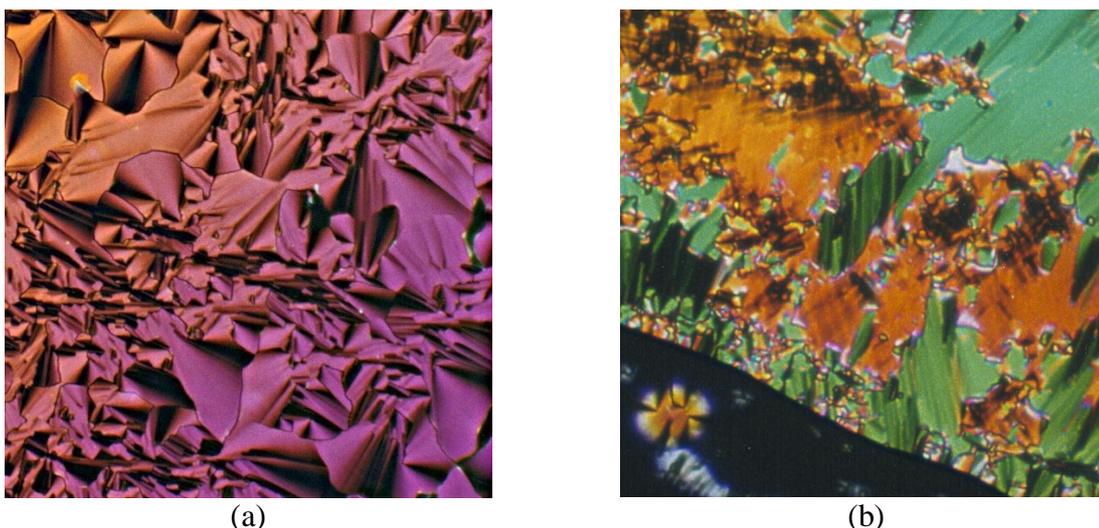


Abbildung 4-4: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze: (a) sphärolithische Textur der Col<sub>h</sub>-Phase von 51g bei 95 °C; (b) Textur der Col<sub>h</sub>-Phase von 51d bei 61 °C.

Um die Anordnung der Moleküle speziell in den kolumnaren Phasen eingehender zu untersuchen, wurden ausgewählte Mesophasen der Verbindungen röntgenographisch (GUINIER-Film-Methode) untersucht.

So findet man für die smektischen Phasen der Verbindungen **51a** und **53a** scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich und einen diffusen Weitwinkelreflex geringer Intensität, der den fluiden Alkylketten zugeordnet werden kann. Hierbei beobachtet man für **51a** eine Vergrößerung des Schichtabstandes beim Übergang von der SmA zur SmC Phase.<sup>iv,88</sup> Die Schichtabstände  $d$  sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Schichtabstände  $d$  [nm] der smektischen Phasen (GUINIER-Film-Methode).

Verbindung	Phasentyp	$d$ [nm] ( $T$ [°C])
<b>51a</b>	SmC	3.04 nm (112 °C)
	SmA	2.94 nm (130 °C)
<b>53a</b>	SmA	2.82 nm (130 °C)

In den kolumnaren Phasen findet man für alle untersuchten Verbindungen drei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich mit einem Verhältnis ihrer Position von  $1 : \sqrt{3} : 2$  (Abbildung 4-5a). Das bedeutet, dass die kolumnaren Phasen ein hexagonales Gitter aufweisen. Die entsprechenden Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  sind weitgehend temperaturunabhängig und zeigen einen Anstieg mit zunehmender Anzahl an Alkylketten (Tabelle 4-3). Zusätzlich findet man im Weitwinkelbereich zwei weitere diffuse Reflexe, einer entspricht 0.45 nm, typisch für fluide Alkylketten, ein weiterer, der dem *face-to-face* Abstand der polaren aromatischen Zentraleinheiten zuzuordnen ist, entspricht 0.36 nm (Abbildung 4-5b). Das bedeutet, dass in den säulenförmigen Aggregaten der kolumnaren Phasen die organometallischen Zentraleinheiten

<sup>iv</sup> Normalerweise findet man aufgrund der Neigung der Moleküle in SmC Phasen eine Abnahme des Schichtabstandes. Es sind jedoch Beispiele bekannt, in denen bei Temperaturabnahme eine Änderungen der Molekülkonformation (Vergrößerung der Moleküllänge) die Abnahme des Schichtabstandes kompensiert.[88]

relativ dicht beieinander liegen, und zwar in einem Abstand in dem Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pd(II)-Atome möglich werden ( $d^8$ - $d^8$  closed shell interaction).<sup>89</sup>

Tabelle 4-3: Gitterparameter der hexagonal kolumnaren Phasen  $a_{\text{hex}}$  [nm] (GUINIER-Film-Methode).

Verbindung	$a_{\text{hex}}$ [nm]
<b>51d</b>	2.74
<b>51e</b>	2.84
<b>51f</b>	2.67
<b>51g</b>	2.87
<b>53e</b>	2.86
<b>53f</b>	2.67
<b>53g</b>	2.87

Röntgenstreuexperimente an orientierten Monodomänen der hexagonal kolumnaren Phasen (2D-Detektor) bestätigen die Ergebnisse der GUINIER-Film-Experimente (z.B.: 2D-Aufnahme für **51g** bei 120 °C, Abbildung 4-5c).

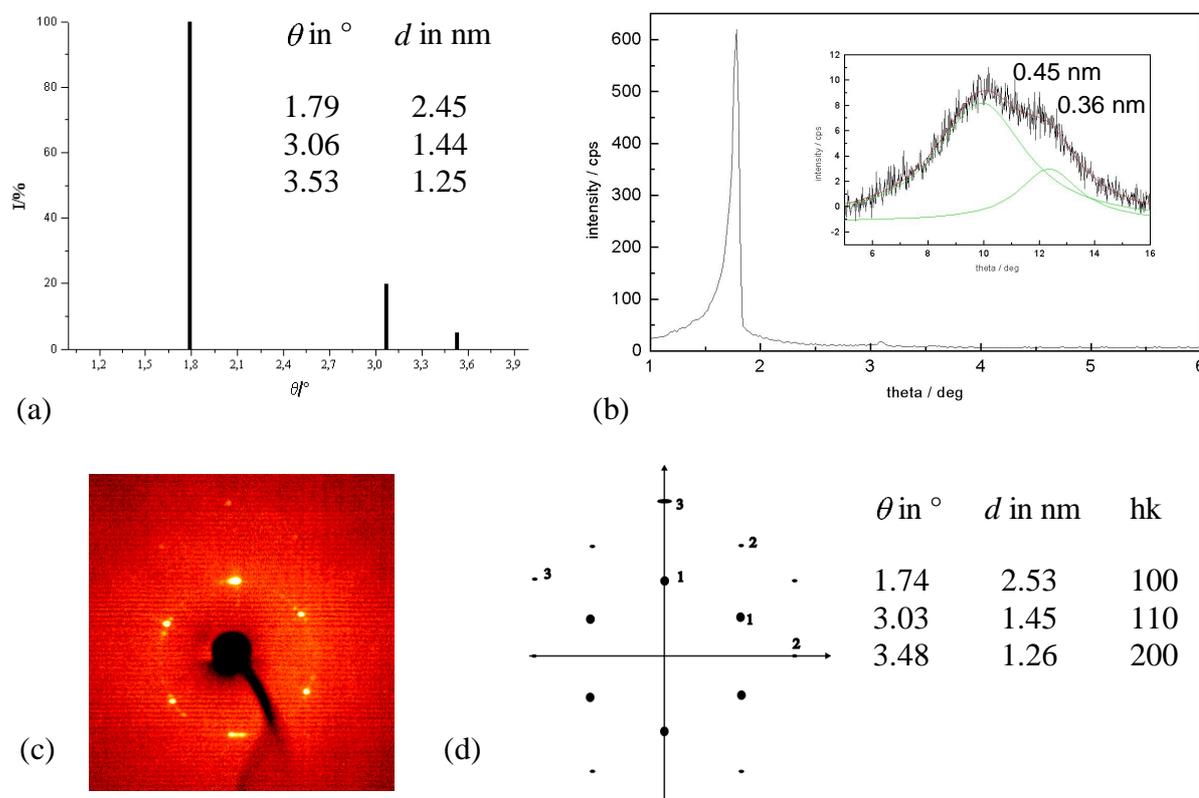


Abbildung 4-5: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen am Beispiel der Verbindung **51g**: (a) geschätzte Intensitätslagen bei 120 °C (GUINIER-Film); (b) Streukurve (Goniometer); (c) Kleinwinkel Aufnahme (2D-Detektor); (d) Skizze zum Röntgenbild.

Berücksichtigt man die molekularen Dimensionen der Verbindungen (CPK-Modelle und auch die berechnete Raumauffüllung), so scheint das folgende Modell für die hexagonal kolumnaren Phasen am plausibelsten. Die nahezu flachen Zentraleinheiten, hervorgerufen durch die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Pd(II)-Atoms, liegen übereinander, wobei die Metallatome kettenförmig die Zentren der Säulen bilden. Damit die Alkylketten den Raum effizient ausfüllen können, bedarf es einer antiparallelen Anordnung der jeweils direkt benachbarten halbscheibenförmigen Moleküle (Abbildung 4-6b). Eine entsprechende Anordnung wurde für andere halbscheibenförmige Metallomesogene schon beschrieben.<sup>90</sup>

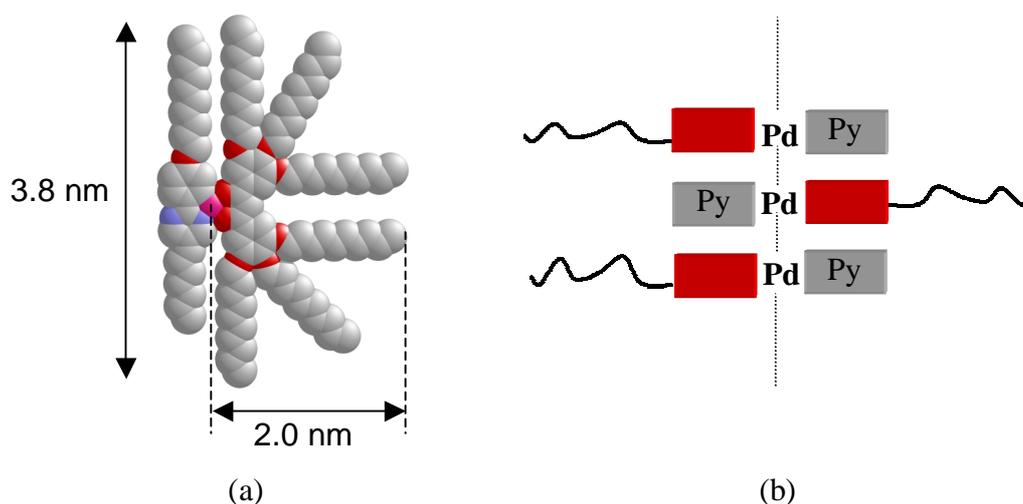


Abbildung 4-6: (a) 3D-Modell der Verbindung 51g mit all-trans-Konformation der Alkylketten (H-Atome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen); (b) Modellvorschlag für die hexagonal kolumnaren Phasen der Verbindungen 51d – g, 53d – g.

So findet man für die mononuklear *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidine ebenfalls einen diskontinuierlichen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle, wie schon für die bisher untersuchten palladiumorganischen makrocyclischen Phenylpyrimidinderivate. Eine Möglichkeit diesen Übergang genauer zu studieren, besteht darin, den Kontaktbereich einer binären Mischung eines Vertreters dieser Reihe mit lamellarer Phasenstruktur mit einem weiteren mit kolumnarer Phasenstruktur zu untersuchen. In diesem Zusammenhang beobachtet man in Kontaktpräparaten im Kontaktbereich zwischen der monotropen smektischen A Phase der Verbindung 51b und der kolumnaren Phase der Verbindung 51e eine Destabilisierung der Mesophasen der beiden reinen Komponenten und die Induktion einer neuen, stark doppelbrechenden Mesophase X mit einer unspezifischen Textur, die nicht homöotrop orientiert werden kann (Abbildung 4-7). Es handelt sich demnach nicht um eine kubische Phase. Die Struktur dieser Phase ist jedoch bisher noch ungeklärt.<sup>87</sup>

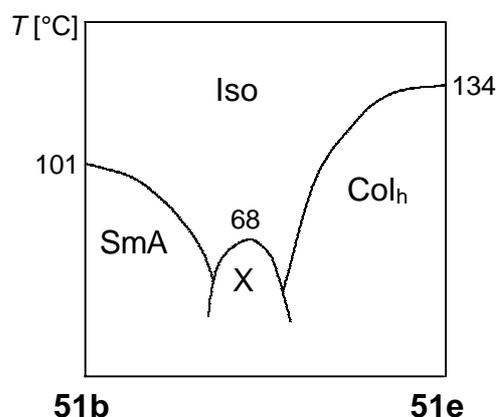
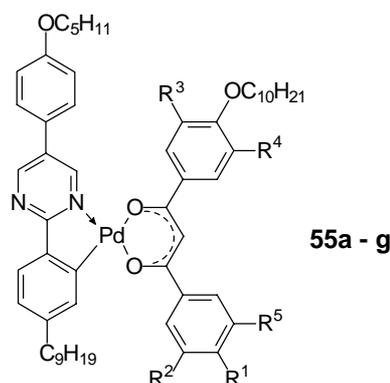


Abbildung 4-7: Schematisches Phasendiagramm des binären Systems 51b/51e; X = nicht identifizierte Mesophase.

#### 4.4 Mononukleare 2,5-Diphenylpyrimidinderivate

Gewöhnlich führt eine Verlängerung von rigiden aromatischen Einheiten bei calamitischen Flüssigkristallen zu einer Stabilisierung der zumeist ausgebildeten smektischen und/oder nematischen Phasen. Mit diesem Gedanken im Hintergrund wurden mononuklear *ortho*-palladierte 2,5-Diphenylpyrimidine synthetisiert und untersucht, die im Vergleich zu den 2-Phenylpyrimidinen um einen aromatischen Ring erweitert sind. Bisher wurden in der Literatur noch keine *ortho*-metallierten 2,5-Diphenylpyrimidine beschrieben. Die Synthese erfolgte in analoger Weise durch Umsetzung mit  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  und verläuft wie auch die anschließenden Ligandenaustauschreaktionen mit den  $\text{Ti}(\text{I})$ -1,3-diketonaten  $\text{Ti}(\text{DKm}^{\text{x}}\text{n}^{\text{y}})$  glatt und in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den ausgebildeten Mesophasen und den zugehörigen Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

**Tabelle 4-4:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] und –enthalpien  $\Delta H$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] (untere Reihe kursiv) der mononuklearen *ortho*-palladierten 2,5-Diphenylpyrimidinderivate 55a – g; X = nicht identifizierte Mesophase.



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	
						$\Delta H$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	
<b>55a</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H	K 178 SmA 196 Iso	[14.8] <sup>b</sup> [2.6] <sup>b</sup>
<b>55b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	K 113 SmC 122 SmA 147 Iso	[35.5] [0.5] <sup>b</sup> [1.0]
<b>55c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	K 126 (SmC 114) Iso	[66.7]
<b>55d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 108 Col <sub>h</sub> 123 Iso	[14.7] [1.0]
<b>55e</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	K 82 X 103 Iso	[6.1] [5.8]			
<b>55f</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 112 Col <sub>h</sub> 131 Iso	[42.7] [1.5]
<b>55g</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 125 Col <sub>h</sub> 166 Iso	[26.6] [4.3]				

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten (<sup>b</sup> zweiten) Heizkurve entnommen. Auftretende Kristall-Kristall-Umwandlungen sind hier nicht aufgeführt (siehe dazu den Experimentellen Teil).

Während das dinuklear *ortho*-palladierte 2,5-Diphenylpyrimidinderivat **54**, aus dem die mononuklearen palladiumorganischen Verbindungen **55a** – **g** durch Ligandenaustausch hervorgehen, keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweist (Zersetzung >310 °C), zeigen diese durchgehend flüssigkristallines Verhalten.

Beide Verbindung **55a** und **b** mit zwei bzw. drei Alkylketten am Diketonat zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine für smektische A Phasen typische Fächertextur. Unterhalb der smektischen A Phase der Verbindung **55b** kann man bei weiterem Abkühlen die Ausbildung einer SmC Phase beobachten, die durch die Ausbildung einer Schlieren-Textur gekennzeichnet ist, die nicht homöotrop orientiert werden kann. Beide Mesophasen dieser Verbindung wurden röntgenographisch untersucht (GUINIER-Film-Methode). Der experimentell bestimmte Schichtabstand der smektischen A Phase beträgt  $d_{\text{SmA}} = 2.93$  nm bei 140 °C und zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit. Aus den Schichtabständen der beiden Phasen ( $d_{\text{SmC}} = 2.77$  nm) lässt sich ein Tiltwinkel von 18° für diese smektische C Phase berechnen.

Bei den Verbindungen **55c** und **55d**, die beide je vier  $OC_{10}H_{21}$ -Alkylketten am 1,3-Diketonat tragen, wird der Einfluss der Stellung dieser Alkylsubstituenten besonders deutlich. So zeigt die Verbindung **55c**, in der diese Substituenten symmetrisch verteilt sind, im Gegensatz zu den nicht-mesomorphen 2-Phenylpyrimidinderivaten **51c** und **53c** eine monotrope SmC Phase (Schlieren-Textur). Sind diese Alkylsubstituenten jedoch unsymmetrisch verteilt, wie in Verbindung **55d**, so beobachtet man die Ausbildung einer kolumnaren Phase, die durch die Ausbildung einer sphärolithischen Textur gekennzeichnet ist. Bei einem Vergleich dieser Textur mit den Texturen der kolumnaren Phasen der 2-Phenylpyrimidinderivate liegt die Vermutung nahe, dass es sich ebenfalls um eine hexagonal kolumnare Phase handelt. Die gleichen Texturen zeigen auch die Verbindung **55f** mit zum Teil verkürzten Alkylketten und **55g** mit sechs Alkylketten am Diketonat. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die vom Derivat **55e** ausgebildete Textur von den Texturen der kolumnaren Phasen der anderen Vertreter dieser Verbindungsreihe. So beobachtet man bei dieser Verbindung mit fünf  $OC_{10}H_{21}$ -Alkylketten am 1,3-Diketonat beim Abkühlen der isotropen Schmelze die Ausbildung einer Textur mit kleeblattartigen Domänen und Bereichen mit homöotroper Orientierung, die an Texturen erinnert, wie sie für *mesh*-Phasen<sup>v,9</sup> gefunden wurden (Abbildung 4-8).<sup>91</sup>

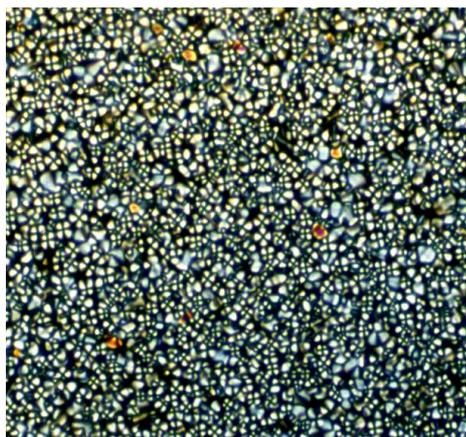
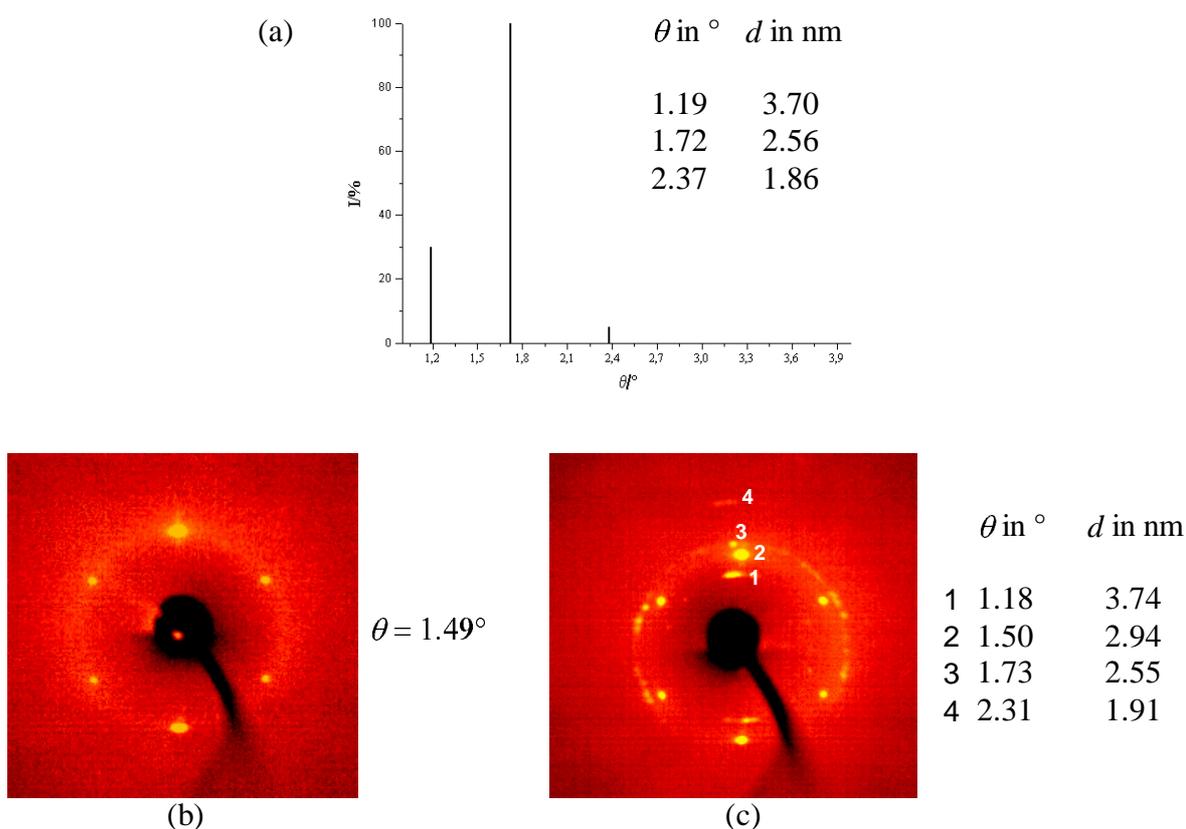


Abbildung 4-8:

Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **55e** bei 85 °C beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze.

<sup>v</sup> *Mesh*-Phasen sind intermediäre Phasen zwischen lamellaren und hexagonalen Phasen. Sie stellen lamellare Phasen dar, in denen kontinuierliche Schichten eines inkompatiblen Molekülteils (in **55e** z.B. die aromatische Zentraleinheiten) durch Defekte unterbrochen werden, die mit den anderen inkompatiblen Molekülteilen (in **55e** z.B. die Alkylketten) aufgefüllt sind (siehe Abbildung 1-1). Diese Defekte können nun von einer Schicht zur nächsten Schicht korrelieren (rhomboedrische und hexagonale *mesh*-Phase) oder nicht (*random mesh*-Phase).[9]

So werfen auch die Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente Fragen bezüglich der Struktur dieser Phase auf. So findet man in den GUINIER-Filmaufnahmen der Verbindung **55e** im Kleinwinkelbereich drei Reflexe, die zunächst ein hexagonales Gitter ausschließen, da diese Reflexe nicht das für hexagonale Phasen charakteristische Verhältnis der Positionen von  $1 : \sqrt{3} : 2$  aufweisen (Abbildung 4-9a). Bei Aufnahmen an orientierten Monodomänen dieser Phase findet man beim Abkühlen bei  $99\text{ °C}$  und bei weiterem Abkühlen bei  $98\text{ °C}$  zwei unterschiedliche Streumuster (Abbildung 4-9b, c), obwohl weder polarisationsmikroskopisch noch mittels Differenzthermoanalyse eine Phasenumwandlung detektiert werden kann. In Anbetracht dieser Ergebnisse kann die Frage, wie sich die Moleküle in dieser Phase anordnen, nicht ausreichend beantwortet werden.



**Abbildung 4-9:** Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente der Verbindung **55e**: (a) geschätzte Intensitätslagen bei  $90\text{ °C}$  (GUINIER-Film). Kleinwinkelaufnahmen (2D-Detektor): (b) bei  $99\text{ °C}$ ; (c) bei  $98\text{ °C}$ .

Prinzipiell führt also die Verlängerung der heterocyclischen calamitischen Einheit zu einer Stabilisierung der smektischen Phasen und zu einer Einschränkung der Existenzbereiche der kolumnaren Phasen. Jedoch beobachtet man auch für diese Reihe der mononuklear *ortho*-palladierten 2,5-Diphenylpyrimidine einen diskontinuierlichen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle, kontrolliert durch die Anzahl der fixierten Alkylketten, ohne die Ausbildung von kubischen Phasen als intermediäre Phase zwischen diesen beiden Organisationsformen.

#### 4.5 Mononukleare 2-Phenylpyridinderivate

Bisher handelte es sich bei allen hier untersuchten Verbindungen um Pyrimidinderivate. Neben einigen anderen Stickstoff-enthaltenden Verbindungen (siehe Einleitung) lassen sich aber auch Phenylpyridine *ortho*-palladieren. In analoger Weise existiert durch Umsetzung mit  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  und anschließender Ligandenaustauschreaktion ein synthetischer Zugang zu entsprechenden mononuklear *ortho*-palladierten Phenylpyridinderivaten, der bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurde.

Zunächst musste ein Syntheseweg zu einem den 2-Phenylpyrimidinen analogen 2-Phenylpyridinderivat erarbeitet werden. Im ersten Schritt wird 2-Iodpyridinol **A10**<sup>92</sup> mit Octyliodid verethert, und anschließend wird in einer SUZUKI-Kupplung<sup>61</sup> mit 4-Decyloxyphenylboronsäure **A11** das entsprechend substituierte 2-Phenylpyridin **57** aufgebaut (Abbildung 4-10).

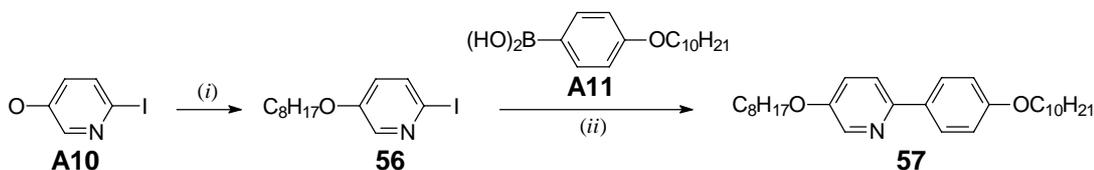


Abbildung 4-10: Synthese des 2-Phenylpyridins **57**: (i)  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{I}$ , KOH, DMSO; (ii)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , Benzen, 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg..

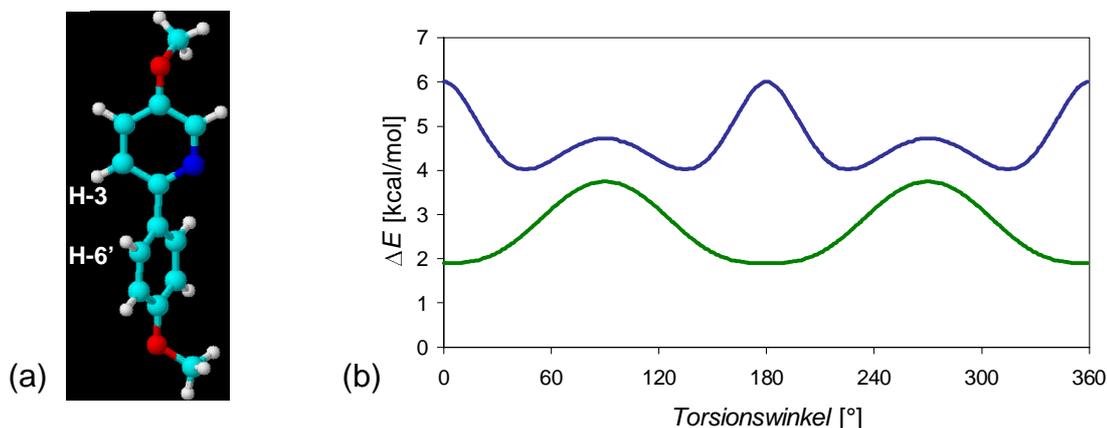
Die *ortho*-Palladierung des 2-Phenylpyridins **57** und die anschließende Ligandenaustauschreaktion mit den  $\text{Ti}(\text{I})$ -salzen der 1,3-Diketone  $\text{Ti}(\text{DK}10^x10^y)$  führt zu blassgelben Verbindungen (**59a – e**), deren thermisches Verhalten in der Tabelle 4-5 zusammengestellt ist.

Tabelle 4-5: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] und -enthalpien  $\Delta H$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] (untere Reihe kursiv) der mononuklearen *ortho*-palladierten 2-Phenylpyridinderivate **59a – e**.

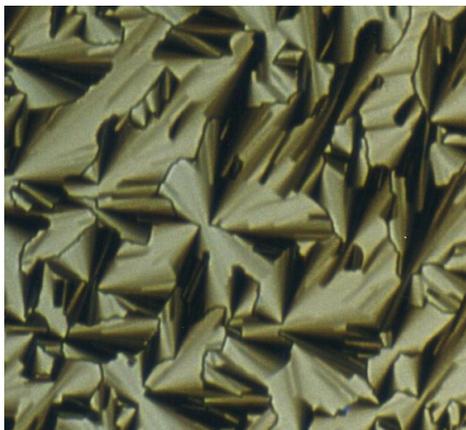
Verb.	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	
					$\Delta H$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	
<b>59a</b>	H	H	H	H	K 99	Iso
<b>59b</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H	H	H	K 58	Iso
<b>59c</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H	K 65	Iso
<b>59d</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	H	K 47	Iso
<b>59e</b>	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	K 47	Col <sub>h</sub> 121 Iso
					[38.0]	[2.8]

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten Heizkurve entnommen.

Wie zu sehen ist, zeigen alle Verbindungen mit insgesamt vier bis sieben Alkylketten (**59a – d**) keine flüssigkristallinen Phasen. Zwar lassen sich die Substanzen beim Abkühlen der isotropen Schmelzen unter ihren Schmelzpunkt unterkühlen, jedoch kristallisieren diese ohne die Ausbildung von Mesophasen rasch wieder aus. Sehr wahrscheinlich sind sterische Einflüsse der Grund für dieses Verhalten. So könnte, hervorgerufen durch eine sterische Hinderung zwischen H-3 am Pyridinring und H-6' am benachbarten Phenylring, eine Verdrehung der beiden aromatischen Ringe der cyclopalladierten Phenylpyridin-Einheit resultieren, wodurch die idealisierte planare Konformation der organometallischen Zentraleinheit gestört würde (Abbildung 4-11a). Diese Annahme wird durch Kraftfeldrechnungen (Sybyl) bekräftigt, die zeigen, dass für eine unsubstituierte, nicht komplexierte 2-Phenylpyridin-Einheit eine planare Konformation (Torsionswinkel  $0^\circ$ ) im Gegensatz zu einer 2-Phenylpyrimidin-Einheit energetisch um ca. 4 kcal/mol ungünstiger ist (Abbildung 4-11b). Die Energieminima findet man für die 2-Phenylpyridin-Einheit bei einem Torsionswinkel von ca.  $47^\circ$ . So sollten die sterischen Wechselwirkungen im 2-Phenylpyridin-System auch bei den *ortho*-palladierten bzw. *ortho*-platinierten Verbindungen zu einer gewissen Abweichung der aromatischen Zentraleinheit von einer ideal planaren Geometrie führen. Eine derartige Abweichung von der Planarität könnte die Ausbildung von Mesophasen in den cyclopalladierten Verbindungen **59a – 59d** durch Schwächung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der aromatischen Segmente erschweren.



**Abbildung 4-11:** a) 3D-Modell der 2-Phenylpyridineinheit. Der Platzbedarf der H-Atome H-3 im Pyridinring und H-6' im benachbarten Phenylring sollte in den *ortho*-metallierten Strukturen zu einer Verdrehung der beiden aromatischen Ringe gegeneinander führen. b) Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen (Sybyl); 2-Phenylpyrimidineinheit (—); die planare Konformation ist energetisch begünstigt (Torsionswinkel  $0^\circ$ ); 2-Phenylpyridineinheit (—); die Konformationen mit einem Torsionswinkel von ca.  $47^\circ$  repräsentieren energetische Minima.



Letztlich führt nur eine vollständige Separation der starren Zentraleinheiten, also ein Einschluss der organometallischen Zentren durch acht lipophile Ketten, zur Ausbildung einer hexagonal kolumnaren Phase (sphärolithische Textur, Abbildung 4-12) in **59e**.

**Abbildung 4-12:**

Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **59e** bei  $98^\circ\text{C}$  beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze.

## 5 Platinorganische Phenylpyrimidin- und Phenylpyridinderivate

### 5.1 Einführung

Metallomesogene basierend auf di- und mononuklearen *ortho*-palladierten Verbindungen gehören zu einer großen und intensiv untersuchten Klasse von flüssigkristallinen Materialien. Auch von anderen Metallen, wie Hg<sup>93</sup> und Mn<sup>94</sup>, sind *ortho*-metallierte mesomorphe Verbindungen beschrieben worden. Neben den Arbeiten zu di- und tetranuklearen, *ortho*-platinierten diskotischen Metallomesogenen von PRAEFCKE und Arbeiten über zumeist dinuklear *ortho*-platinierte Iminderivate von ESPINET wurden derartige platinorganische Verbindungen nicht in dem Umfang untersucht wie die verwandten palladiumorganischen Verbindungen. So wurde bisher nur über einige wenige mononukleare Metallomesogene berichtet, die sich strukturell von *ortho*-platinierten Schiff-Base/Acetylacetonato bzw. aromatischen 1,3-Diketonato-Komplexen mit chiralen Seitenketten ableiten (analog zu VIII, Abschnitt 1.1).<sup>95</sup>

Nach den strukturellen Variationen sowohl der N-heterocyclischen Einheit als auch der molekularen Gestalt der Diketonat-Gruppierung durch Änderung der Anzahl und Länge der fixierten Alkylketten soll im Folgenden der Einfluss des Metalls in diesen mononuklearen Verbindungen genauer untersucht werden. So könnte der formale Austausch des Palladiums durch Platin, hervorgerufen durch die im Vergleich höhere Polarisierbarkeit des Platins, zu stabileren, höhergeordneten Mesophasen führen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, und dies ist von quadratisch planaren Pt(II)-Komplexen bekannt, dass neben den flüssigkristallinen Eigenschaften weitere Eigenschaften zu beobachten sind, wie z.B. Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit, was in den, im Vergleich zum Pd(II)-Atom, stärkeren Metal-Metal-Wechselwirkungen d<sup>8</sup>-konfigurierter Pt(II)-Atome begründet ist.<sup>96</sup>

### 5.2 Synthese

Die Synthese der mononuklear *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidine **62** und 2-Phenylpyridine **64** erfolgte in Analogie zu Literaturvorschriften durch Umsetzung der freien Liganden mit Di- $\mu$ -chlorbis( $\eta^3$ -2-methallyl)diplatin [Pt( $\mu$ -Cl)( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub> **60**<sup>97</sup> und anschließende Ligandenaustauschreaktion mit den Tl(I)-1,3-diketonaten **Tl(DK<sup>m</sup><sub>x</sub><sup>n</sup><sub>y</sub>)**.<sup>34a</sup> Bei den so synthetisierten Substanzen handelt es sich zumeist um intensiv gelb gefärbte Verbindungen. Die Identität der synthetisierten Verbindungen ist durch <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse gesichert. Die NMR-Spektren der Platin- **62** sowie der analogen Palladiumverbindungen **51** sind nahezu identisch, nur für einige Signale, speziell im Bereich der aromatischen Protonen im <sup>1</sup>H NMR, werden geringfügige Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen gefunden. Ebenfalls aus den Protonenspektren ist, wie schon bei den besprochenen palladiumorganischen Derivaten, für Verbindungen mit unsymmetrisch substituierten 1,3-Diketonat-Einheiten ein Verhältnis der *cis/trans*-Isomere (Abbildung 5-1) von ca. 1:1 abzulesen.

Ein Problem, das bei der Synthese der Platinorganyle auftritt, ist die zunehmende Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen. Zeigt bei den Phenylpyrimidinderivaten nur die Verbindung **62g** mit der höchsten Anzahl an Alkylketten am Diketonat erste Anzeichen von Oxidation in Lösung, ersichtlich an einer charakteristischen grünen Färbung der Reaktionslösung und der darauf zurückzuführenden geringen Ausbeute (4 % d. Th.), so versagt die Ligandenaustauschreaktion bei den Phenylpyridinderivaten **64** mit mehr als vier Alkylketten am 1,3-Diketonat völlig, da sich diese in Lösung durch Oxidation sofort zersetzen. Auch bei Verwendung entgaster Lösungsmittel, einer Inertgasatmosphäre und

extrem kurzen Reaktionszeiten konnten die gewünschten Produkte nicht erhalten werden. Wahrscheinlich führt die steigende Anzahl an O-Alkyl-Substituenten an den aromatischen Ringen der Verbindungen zu einer Oxidation des Pt(II) evtl. zu Pt(IV). Die höhere Stabilität der Oxidationsstufe +IV beim Platin könnte ein Grund dafür sein, dass solche oxidativen Zersetzungsprozesse bei den Palladiumanalogen nicht beobachtet wurden.

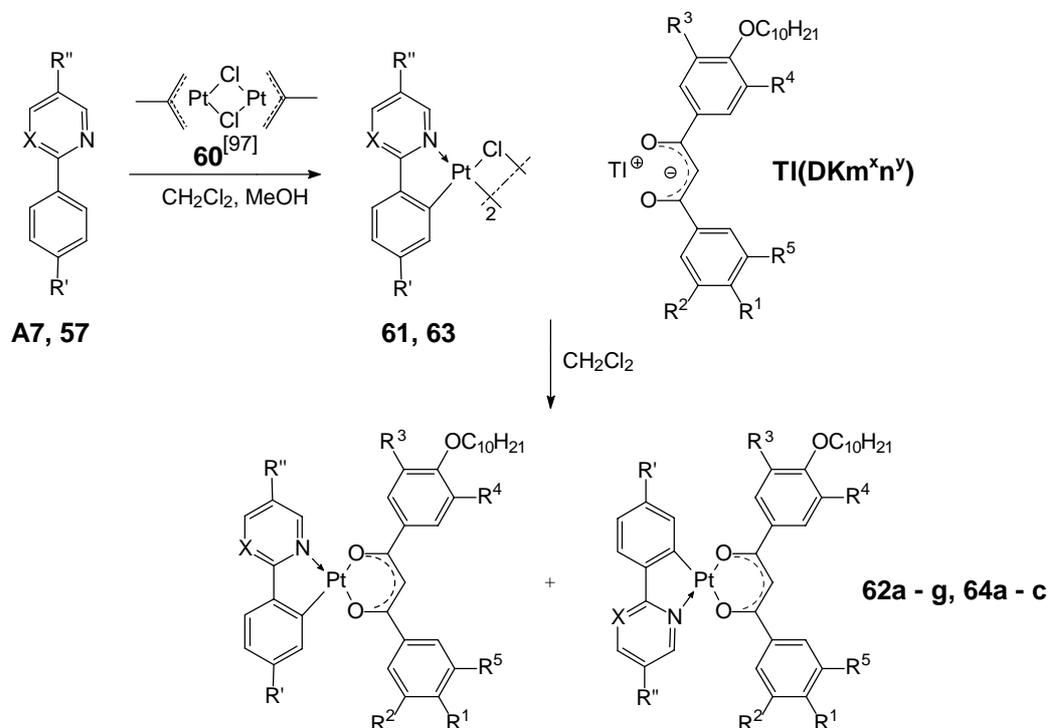


Abbildung 5-1: Synthese der mononuklear *ortho*-platinierten Phenylpyrimidin- **62** ( $\text{X} = \text{N}$ ,  $\text{R}' = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{R}'' = \text{C}_7\text{H}_{15}$ ) und Phenylpyridinderivate **64** ( $\text{X} = \text{CH}$ ,  $\text{R}' = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{R}'' = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ ).

## 5.3 Flüssigkristalline Eigenschaften

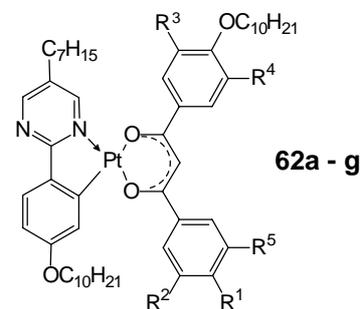
### 5.3.1 2-Phenylpyrimidinderivate

Alle Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der beobachteten Mesophasen sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Zunächst fällt auf, dass bei den *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidinen **62** im Gegensatz zu den analogen *ortho*-palladierten Verbindungen **51** die Tendenz zur Ausbildung mehrerer kristalliner Modifikationen wesentlich ausgeprägter ist. Abgesehen davon verhalten sich die platinorganischen Derivate **62** in Hinsicht auf die flüssigkristallinen Eigenschaften nahezu analog zu den palladiumorganischen Vertretern. So findet man mit Ausnahme der Verbindung **62a**, die unterhalb der smektischen A Phase keine smektische C Phase ausbildet wie das analoge Pd-derivat **51a**, in beiden Verbindungsreihen in Abhängigkeit von der Anzahl fixierter Alkylketten die gleichen Mesophasen. Wie erwartet, führt die höhere Polarisierbarkeit des Pt-Atoms in den Platinverbindungen zu einer höheren Stabilität der flüssigkristallinen Phasen. So findet man für die *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidin/1,3-diketonato-Verbindungen, wie schon für alle bisher besprochenen Verbindungsreihen, einen diskontinuierlichen Übergang von lamellaren zu kolumnaren Mesophasen mit zunehmender Anzahl an Alkylketten im Molekül.

Tabelle 5-1: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] und -enthalpien  $\Delta H$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] (kursiv) der mononuklearen *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidinderivate 62a – g.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>62a</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H	H
<b>62b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	H
<b>62c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H
<b>62d</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
<b>62e</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H			
<b>62f</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
<b>62g</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				



Verbindung	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] ( $\Delta H$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]) <sup>a</sup>
<b>62a</b>	$\begin{array}{ccccc} & 125 [6.1] & & 137 [33.2] & & 145 [5.2] & & \\ & \leftarrow & & \leftarrow & & \leftarrow & & \\ K_1 & & K_2 & & \text{SmA} & & \text{Iso} & \\ & 90 [-5.2] & & 128 [-31.9] & & 142 [-5.7] & & \end{array}$
<b>62b</b>	$\begin{array}{ccc} & 126 [53.9] & \\ & \leftarrow & \text{Iso} \\ K & & \\ & 94 [-33.5] & \leftarrow \\ & & \text{SmA} & \leftarrow & 106 [-2.1] \end{array}$
<b>62c</b>	$\begin{array}{ccc} & 117 [80.7] & \\ & \leftarrow & \text{Iso} \\ K & & \\ & 82 [-67.7] & \leftarrow \end{array}$
<b>62d</b>	$\begin{array}{ccccccc} & 47 [24.2] & & 62 [22.2] & & 78 [4.6] & & \\ & \leftarrow & & \leftarrow & & \leftarrow & & \\ K_1 & & K_2 & & \text{Col}_h & & \text{Iso} & \\ & & & & & 68 [-2.9] & & \end{array}$
<b>62e</b>	$\begin{array}{ccccccc} & 69 [4.6] & & 74 [11.1] & & 151 [3.3] & & \\ & \leftarrow & & \leftarrow & & \leftarrow & & \\ K_1 & & K_2 & & \text{Col}_h & & \text{Iso} & \\ & 64 [-1.0] & & 68 [-8.5] & & 146 [-2.7] & & \end{array}$
<b>62f</b>	$\begin{array}{ccccccc} & 67 [3.1] & & 78 [47.8] & & 134 [2.0] & & \\ & \leftarrow & & \leftarrow & & \leftarrow & & \\ K_1 & & K_2 & & \text{Col}_h & & \text{Iso} & \\ & 65 [-2.7] & & 72 [-3.6] & & 129 [-1.9] & & \end{array}$
<b>62g</b>	$\begin{array}{ccc} & 76^b & & 170^b & & \\ & \leftarrow & & \leftarrow & & \\ K & & \text{Col}_h & & \text{Iso} & \end{array}$

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen.<sup>b</sup> Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen erfolgte ausschließlich polarisationsmikroskopisch.

Ein Vergleich der ausgebildeten Texturen der kolumnaren Phasen der Verbindungen **62d – f** (sphärolithische Textur, Abbildung 5-2) mit den Texturen der analogen Pd-Verbindungen spricht dafür, dass es sich hier ebenfalls um hexagonal kolumnare Phasen handelt.



Abbildung 5-2:

Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Textur der Verbindung **62f** bei 78 °C beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die kolumnare Phase der Verbindung **62e** röntgenographisch untersucht, wobei ein hexagonales Gitter mit einem Gitterparameter  $a_{\text{hex}} = 2.80$  nm gefunden wurde. Zum Vergleich, der Gitterparameter des Pd-analogen **51e** beträgt  $a_{\text{hex}} = 2.84$  nm. Die Anordnung der Moleküle in den hexagonal kolumnaren Phasen sollte also für beide, die palladium- und die platinorganischen Derivate, identisch sein. Betrachtet man das Modell für die kolumnaren Phasen (siehe Abbildung 4-6b), in dem die Metalle kettenartig die Zentren der Säulen bilden, so sind die im Vergleich zum Palladium stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen ( $d^8-d^8$ -closed shell interactions) und die höhere Polarisierbarkeit des Platins verantwortlich dafür, dass die kolumnaren Phasen der Pt-derivate stabiler sind als die der analogen Pd-Verbindungen (Abbildung 5-3). Eine Bestätigung der genannten Ursachen zeigen auch die röntgenographisch gefundenen *face-to-face* Abstände der platinorganischen aromatischen Zentraleinheiten von 0.35 nm, die in der Größenordnung von Pt··Pt-Abständen liegen, wie sie für eindimensional leitende anorganische Platinverbindungen gefunden wurden (z. B.: Magnus'sche Salze, Pt··Pt: 0.33 nm).<sup>98</sup> Auch für Pt-phthalocyanine mit kolumnaren Mesophasen fand man, im Vergleich zu anderen Metall-Phthalocyaninkomplexen, aufgrund der Pt··Pt-Wechselwirkungen kürzere intrakolumnare Abstände der Zentraleinheiten (0.33 nm).<sup>99</sup>

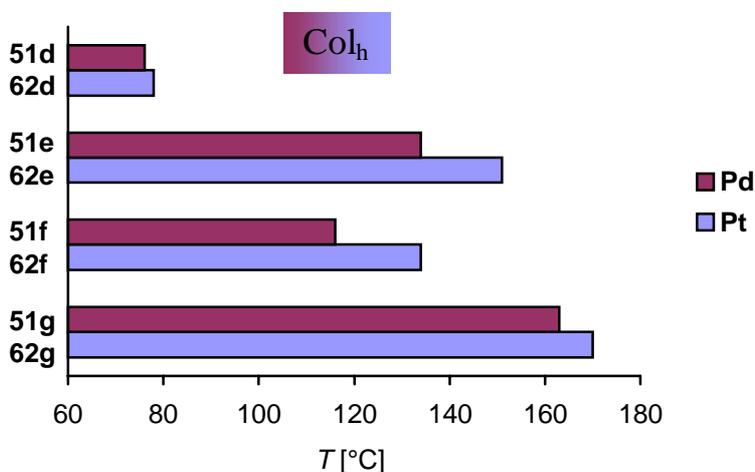


Abbildung 5-3: Vergleich der Stabilität der hexagonal kolumnaren Phasen der mononuklearen Palladiumorganyle **51d – g** und der analogen Platinverbindungen **62d – g**.

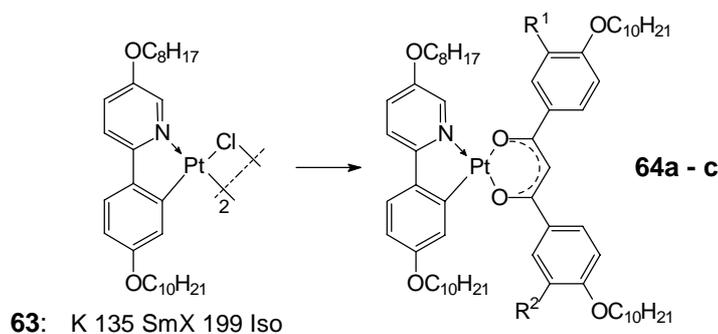
## 5.3.2 2-Phenylpyridinderivate

Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der *ortho*-platinerten 2-Phenylpyridinderivate **64** sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Schon bei Betrachtung der Mesophaseneigenschaften des dinuklear *ortho*-platinerten 2-Phenylpyridins **63** im Vergleich zur analogen dinuklearen Pd-Verbindung **58** fällt auf, dass ein formaler Ersatz des Pd-Atoms durch ein Pt-Atom zu einer Mesophasenstabilisierung führt. So zeigt das Pt-Derivat im Gegensatz zum monotrop flüssigkristallinen Pd-Analogen eine enantiotrope smektische Phase (SmX). Erstaunlicherweise führt dieser formale Austausch der Metalle zu mononuklearen Platinorganen **64**, die auch bei geringerer Anzahl an Alkylketten flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, was bei den analogen Pd-Verbindungen **59** einen kompletten Einschluss der polaren Zentraleinheiten durch mindestens acht Alkylketten bedarf. Die Verbindung **64a** mit insgesamt vier Alkylketten schmilzt zunächst bei 100 °C, wonach beim Abkühlen auf 85 °C die Ausbildung einer Fächer-Textur mit großen pseudoisotropen Bereichen zu beobachten ist, was auf eine smektische A Phase hindeutet. Die beiden Homologen **64b** und **c** mit drei bzw. vier  $OC_{10}H_{21}$ -Alkylketten zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren die Ausbildung einer noch nicht genauer charakterisierten Mesophase X mit einer recht unspezifischen Textur.

So scheinen die stärkeren attraktiven Metall-Metall-Wechselwirkungen des Platins den sterischen Einfluss der Phenylpyridin-Einheit, hervorgerufen durch sterische Hinderung der *ortho*-ständigen H-Atome (Abbildung 4-11a), so zu kompensieren, dass die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen möglich wird. Welchen Einfluss eine eventuell geringfügig unterschiedliche Koordinationsgeometrie (Winkel, Bindungslängen, usw.) der beiden Metalle haben, kann aufgrund nicht bekannter Kristalldaten hier nicht abgeschätzt werden.

**Tabelle 5-2: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] und -enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv) der mononuklearen *ortho*-platinerten 2-Phenylpyridinderivate **64a – c**; X = nicht identifizierte Mesophase.**



Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T [°C]	
			$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	
<b>64a</b>	H	H	K 100 (SmA 85) Iso	[77.2]
<b>64b</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	K 77 X 99 Iso	[71.6] [3.4]
<b>64c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 67 X 92 Iso	[60.4] [0.3]

<sup>a</sup> Die Werte sind der ersten Heizkurve entnommen.

## 5.4 Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit

Da Materialien, die nach elektronischer Anregung Licht emittieren, Anwendungen für die Entwicklung von z.B. (O)LED's (organic light emitting diodes) und auch Displays versprechen, werden diese intensiv untersucht. Viele verschiedene Materialien mit unterschiedlichsten chemischen Strukturen sind schon in der Anwendung oder werden in aktuellen Forschungen entwickelt. Zu nennen wären hier zum Beispiel 8-Hydroxychinolin-Al(III) (ALQ<sub>3</sub>)<sup>100</sup>, *p*-Phenylvinyl Monomere<sup>100</sup> oder Polymere (BSA, PPV)<sup>101,102,103</sup>, Poly(thiophen-2,5-diyl)derivate (PTh)<sup>103,104</sup>, Poly(*p*-phenylethynyl)derivate (PPE)<sup>103,105</sup>, Tris(bipyridyl)-<sup>106</sup> und Bis(terpyridyl)metallkomplexe<sup>107</sup>, Porphyrine<sup>108</sup> und Phthalocyanine sowie deren Metallkomplexe<sup>109</sup>.

Bei den hier synthetisierten Pt(II)-organylen handelt es sich, wie bereits erwähnt, um intensiv gelb gefärbte Verbindungen. Es war nun von Interesse, die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen und der analogen Pd(II)-derivate mittels Elektronenspektroskopie zu untersuchen und miteinander zu vergleichen. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob es einen strukturellen Einfluss der Anzahl an fixierten Alkylketten auf die elektronischen Eigenschaften in diesen Materialien gibt.

### 5.4.1 UV-VIS Absorption und Fluoreszenz in Lösung

Die Lösungsspektren der Verbindungen **62a** – **g** in 1,2-Dichlorethan zeigen drei separate Absorptionspeaks und eine Schulter bei ca. 400 nm. Zwei dieser Banden sollten dem erlaubten  $\pi$ - $\pi^*$  (238nm – 272 nm) und dem zugehörigen  $n$ - $\pi^*$ -Übergang (353 nm – 375 nm) der Platin-1,3-diketonat-Einheit zuzuordnen sein. Die mittlere Absorptionsbande bei 297 nm – 316 nm wird demnach durch den energieärmsten Ligandenfeld Singulett-Triplett-Übergang des Pt(II)-komplexes hervorgerufen.<sup>110,111</sup> Es kann jedoch nicht genau festgelegt werden, welche Absorptionbande die Anregungswellenlänge für die gefundene Fluoreszenz beinhaltet.

So zeigen alle Substanzen mindestens ein Fluoreszenzmaximum ( $\lambda^2_{\text{max}}$ ) zwischen 420 nm – 436 nm. Die Verbindungen **62a**, **d**, und **f** zeigen zusätzlich ein weiteres, längerwelliges Fluoreszenzmaximum ( $\lambda^1_{\text{max}}$ ) über 500 nm. Dies sind all jene Verbindungen, die einerseits kürzere Alkylketten und andererseits an einem der beiden aromatischen Ringe der Diketonat-Einheit nur eine OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-Alkylkette tragen (Verb. **62b** bildet hier eine Ausnahme). Diese Verbindungen scheinen demnach besonders dazu befähigt zu sein, in Lösung Aggregate zu bilden, was zu einem geringeren Abstand der polaren Zentraleinheiten, also der Pt(II)-Atome, führt. Die Bildung von Aggregaten und die dadurch möglichen Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pt(II)-Atome sollten also die Ursache für die beobachtete langwellige Fluoreszenz in Lösung sein. Ein Fakt, der auch dadurch gestützt wird, dass die analogen Pd(II)-derivate **51** keine Fluoreszenz in Lösung zeigen, da die Metall-Metall-Wechselwirkungen des Pd(II) wesentlich schwächer sind.<sup>112</sup> Des Weiteren wird dadurch ausgeschlossen, dass das Auftreten von Fluoreszenz bei diesen Pt(II)-organylen lediglich auf die ausgedehnten aromatischen Zentraleinheiten zurückzuführen ist.

Bei den 2-Phenylpyridinplatin(II)organylen **64a** – **c** gibt es zu den 2-Phenylpyrimidin-derivaten **62** gewisse Unterschiede. Die mittlere Absorptionsbande  $\lambda^2$  wird nicht beobachtet, und die Absorption  $\lambda^3$  ist zu längeren Wellenlängen verschoben ( $\geq 280$  nm).

Analog zu den Pyrimidinderivaten **62** findet man für die Pyridinplatin(II)verbindungen **64a**, **b** (hier auch für den Vertreter **64b**), die an einem der beiden aromatischen Ringe der Diketonat-Einheit nur eine Alkylkette tragen, die Fluoreszenzmaxima bei höheren Wellenlängen sowie eine weitere Fluoreszenzbande. Speziell Verbindung **64a** (zwei Fluoreszenzbanden über 500 nm) und Verbindung **64b** (eine Fluoreszenz bei 514 nm, eine Schulter bei 544 nm,

eine kurzwellige Fluoreszenz bei 425 nm) zeigen die längstwelligsten Fluoreszenzmaxima aller hier untersuchten Verbindungen (Tabelle 5-3). Prinzipiell findet man aber in beiden Serien (**62**, **64**) eine analoge Abhängigkeit der Lage der Fluoreszenzbanden bei gleichem Substitutionsmuster.

**Tabelle 5-3: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 62a – f und 64a – c in 1,2-Dichlorethan (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc.}} = 350$  nm); <sup>s</sup> Schulter, <sup>#</sup> Bande mit geringer Intensität detektierbar.**

	<i>c</i> [mol·l <sup>-1</sup> ] × 10 <sup>-6</sup>	Absorption			Schulter bei ≈ 400 nm $\epsilon_{400 \text{ nm}}$ [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Fluoreszenz	
		$\lambda^1$ [nm] $\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda^2$ [nm] $\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda^3$ [nm] $\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]		$\lambda^1_{\text{max}}$ [nm] $I_{\text{fluor.}}^{(\text{rel})}$	$\lambda^2_{\text{max}}$ [nm] $I_{\text{fluor.}}^{(\text{rel})}$
<b>62a</b>	8.768	353 (34215)	298 (37294)	272 (31021)	(13229)	530 <sup>s</sup> (140) 496 (158)	420 (-) <sup>#</sup>
<b>62b</b>	6.863	372 (42692)	297 (26227)	241 (32930)	(18213)		426 (86.3)
<b>62c</b>	4.749	375 (43588)	314 (32849)	237.5 (43798)	(27163)		423 (114.5)
<b>62d</b>	6.538	367 (24778)	312.5 (25237)	268.5 (28755)	(12848)	523 (42.3)	436 (13)
<b>62e</b>	5.503	374 (91586)	316 (60875)	249 (64328)	(54152)		433 (200)
<b>62f</b>	6.315	360.5 (28503)	313 (30720)	260 (25970)	(17418)	512 (191)	436 (38)
<b>64a</b>		342	-	286		541 (-) <sup>#</sup> 515 (-) <sup>#</sup>	
<b>64b</b>		371	-	285		544 <sup>s</sup> 514 (15)	425 (25)
<b>64c</b>		373	-	280 <sup>s</sup>			420 (70)

#### 5.4.2 Fluoreszenz im Festkörper

Im Festkörper zeigen alle Verbindungen nach elektronischer Anregung die Emission von (Fluoreszenz)-Licht. Man beobachtet in allen Fällen zwei separate Emissionsbanden von nahezu gleicher Intensität, eine zwischen 505 nm und 525 nm und eine zweite zwischen 525 nm und 560 nm (Abbildung 5-4).

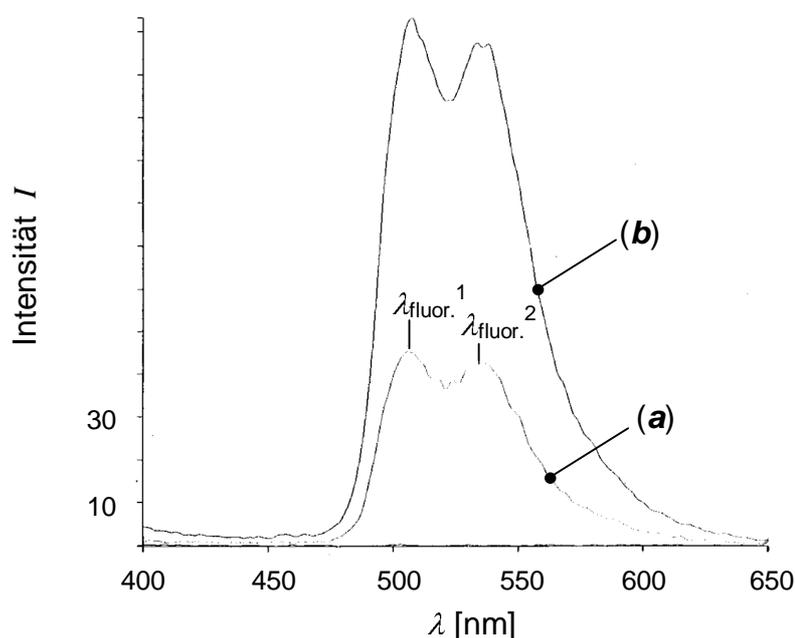
Wie aus Tabelle 5-4 ersichtlich ist, gibt es hier, wesentlich ausgeprägter als in den Lösungsspektren, eine Abhängigkeit von Lage und Intensität der Fluoreszenzbanden vom jeweiligen Substitutionsmuster der Verbindungen. Generell sinken die Intensitäten des gemessenen Fluoreszenzlichtes mit einer ansteigenden Anzahl an fixierten Alkylketten. Bei genauerer Betrachtung gibt es hier eine ähnliche Abhängigkeit, die schon bei den Lösungsspektren gefunden wurde. Ist an einem der beiden aromatischen Ringe des Diketonates nur eine Alkylkette bzw. sind kürzere Alkylketten fixiert, so scheint im Kristall eine Anordnung

der Moleküle zu resultieren, in der die Zentraleinheiten, also die Pt(II)-Atome, einen geringeren Abstand zueinander haben. Als Ergebnis der stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen in Zusammenhang mit ausgeprägteren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beobachtet man eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden zu höheren Wellenlängen und eine Zunahme der Intensität des emittierten Lichtes (Verbindungen **62a**, **62d** und **62f**).

**Tabelle 5-4:** Ergebnisse der Festkörperfluoreszenz-Messungen von **62a – f** und **64a – c** (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ , Spaltbreiten 2.5/5).

Verbindung	$I_{\text{fluor.}}^{(\text{rel})}$	$\lambda_{\text{fluor.}}^1$ [nm]	$\lambda_{\text{fluor.}}^2$ [nm]
<b>62a</b>	225	525	560
<b>62b</b>	408 <sup>#</sup>	500	525
<b>62c</b>	160 <sup>#</sup>	509	530
<b>62d</b>	165	507	534
<b>62e</b>	<10 <sup>#</sup>	505	527
<b>62f</b>	45	506	536
<b>64a</b>	300 <sup>#</sup>	517	549
<b>64b</b>	25	515	540
<b>64c</b>	25 <sup>#</sup>	514	540

<sup>#</sup> ohne 2%-Filter (alle anderen Intensitätswerte  $\times 50$ ).



**Abbildung 5-4:** Festkörper-Fluoreszenzspektren des Pt(II)-organyls **62f** (mit 2%-Filter, Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ): Spaltbreiten (a) 2.5/5; (b) 2.5/7.5.

Dass die Pt $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen die Ursache für die gefundenen Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper und in Lösung sind, wird wiederum dadurch bestätigt, dass für die analogen Pd(II)verbindungen (**51**) wie auch in Lösung keine Festkörperlumineszenz beobachtet wird. So sind also prinzipiell die wesentlich stärkeren d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>-Wechselwirkungen der quadratisch planar koordinierten Pt(II)-Atome für die Emission von Fluoreszenzlicht der Verbindungen

**62** und **64** verantwortlich.<sup>vi</sup> Dies bedarf allerdings eines Minimalabstandes der Pt-Atome<sup>112</sup> zueinander, der im Festkörper als auch in Lösung durch Aggregation der Moleküle besteht. Eine Möglichkeit des Nachweises dieser Pt···Pt-Wechselwirkungen besteht in der Messung der Photo-EMK nach Pulsbelichtung, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

## 5.5 Photoleitfähigkeit – Messung der Photo-EMK

### 5.5.1 $d^8$ - $d^8$ -Wechselwirkungen in quadratisch planaren Pt(II)-Komplexen

In vielen quadratisch planaren Platin(II)-komplexen treten Pt···Pt-Wechselwirkungen auf,<sup>113</sup> die erstmals von KROGMANN<sup>114</sup> eingehend beschrieben worden sind.

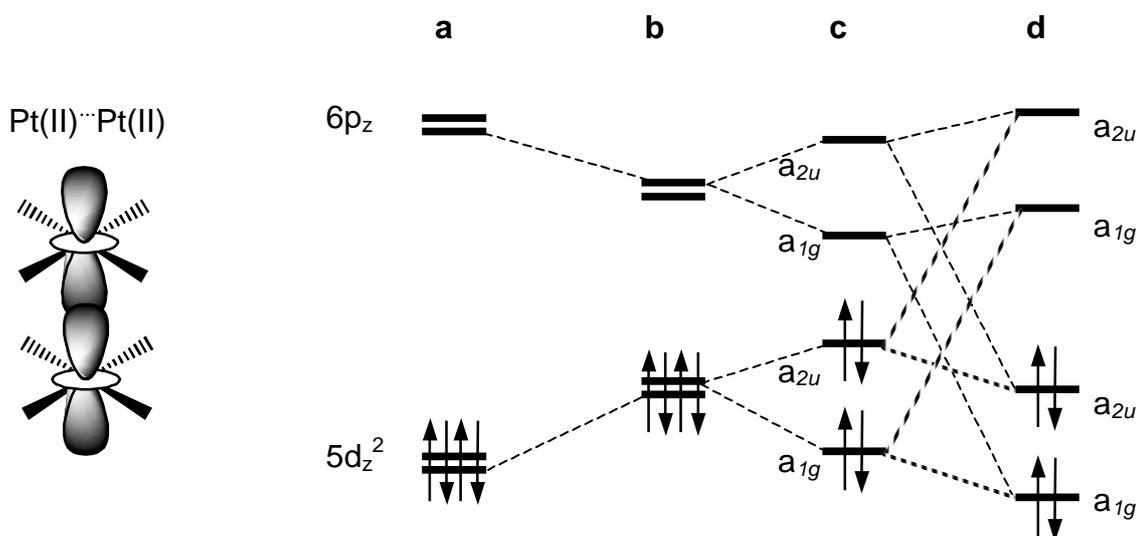


Abbildung 5-5: Pt(II) $d^8$ ···Pt(II) $d^8$ -Wechselwirkungen (closed shell interactions).

Qualitativ ergibt sich nun folgendes Bild: Betrachtet man die Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Platinzentren, so tritt infolge relativistischer Effekte<sup>96</sup>, die beim Platin und Gold am deutlichsten ausgeprägt sind, eine Annäherung des  $5d_z^2$ - und des  $6p_z$ -Atomorbitals auf (Abb. 5-5, a→b). Beim ‚Einschalten‘ der Wechselwirkungen zwischen den beiden Pt-Zentren spalten die beiden  $5d_z^2$ -Atomorbitale in ein antibindendes und ein bindendes Molekülorbital der Symmetrie  $a_{2u}$  bzw.  $a_{1g}$  auf (Abb. 5-5, b→c). Dasselbe geschieht mit den  $6p_z$ -Atomorbitalen. Wird nun auch noch die Konfigurationswechselwirkung, die einer ‚Abstoßung‘ symmetriegleicher Molekülorbitale entspricht, berücksichtigt (Abb. 5-5, c→d), führt dies zu einer Stabilisierung der beiden energetisch tiefer liegenden Orbitale und zu einer Destabilisierung der beiden energetisch höher liegenden Orbitale.

Da vier Elektronen unterzubringen sind, werden die beiden unteren Niveaus besetzt, ein bindendes und ein antibindendes. Dies ergibt ‚normalerweise‘ (Abb. 5-5, c) eine nicht-bindende Situation. Bedingt durch die *starke* Konfigurationswechselwirkung, die maßgeblich auf die Annäherung der  $5d_z^2/6p_z$ -Orbitale durch relativistische Effekte zurückzuführen ist, werden beide besetzten Orbitale energetisch abgesenkt. Das führt insgesamt zu einem

<sup>vi</sup> Für die Komplex-Anionen  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  und  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  wird ein ähnliches Verhalten gefunden. Die Palladiumkomplexe sind mit den meisten Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen farblose, nicht fluoreszierende Substanzen, während die Platinkomplexe, abhängig vom Gegenion, intensiv gelb bis violett gefärbte, fluoreszierende Verbindungen sind, in denen die Pt-Pt-Abstände beim Übergang ‚gelb → violett‘ abnehmen. [112]

Energiegewinn bei der Wechselwirkung zweier doppelt besetzter  $d_z^2$ -Orbitale. Durch Aggregation mehrerer Pt(II)-Zentren im Festkörper mit engeren Pt··Pt-Wechselwirkungen (molekulare Drähte) können durch Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge Elektronen vom HOMO ins LUMO überführt werden. Dadurch entstehen teilweise besetzte Energiebänder, was zu beweglichen Ladungsträgern (Excitonen) führt.

### 5.5.2 Messung der Photo-EMK

Pulsbelichtung generiert in festen Photoleitern einen Konzentrationsgradienten an Elektron-Loch-Paaren, der eine Diffusion der Ladungsträger  $h^+$  und  $e^-$  ins Innere des Festkörpers auslöst. Bei unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern kommt es zur räumlichen Trennung der Ladungsschwerpunkte. Ein inneres elektrisches Feld baut sich zwischen belichteter und unbelichteter Seite des Kristalls auf. Diese temporäre Potentialdifferenz tritt nach außen als Photo-EMK (PEMK) oder DEMBER-Spannung<sup>115</sup> in Erscheinung. Sie kann in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Die Größe  $U(t)$  ist im Normalfall proportional zur Zahl der getrennten Ladungsträger. Wird bei einer aktinischen Belichtung keine Spannung gemessen, dann besitzt diese Probe in der Regel keine Halbleiter-Eigenschaften.

Die Abbildung 5-6 zeigt das Prinzip der Entstehung einer PEMK in Kombination mit dem Messprinzip.<sup>116</sup>

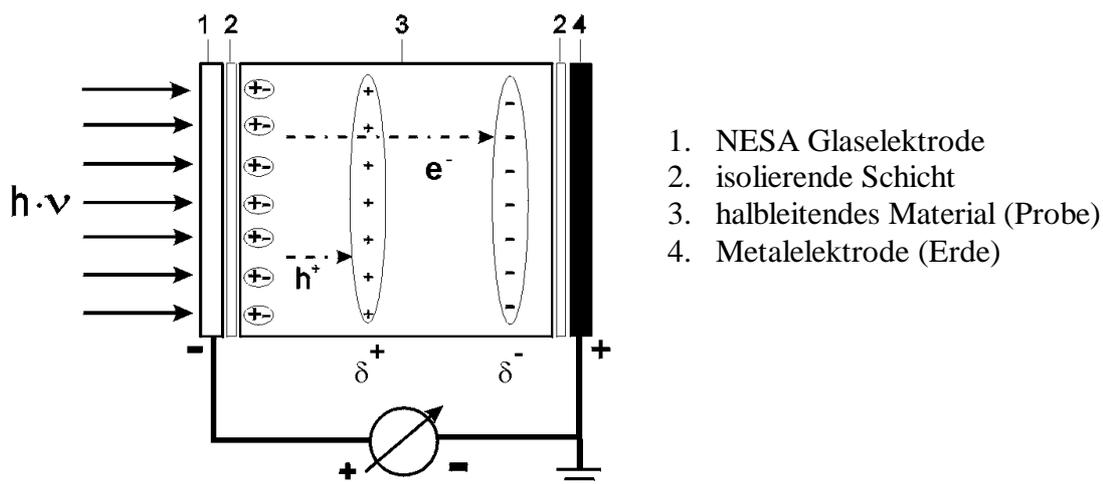


Abbildung 5-6: Entstehung einer Photo-EMK in Kombination mit dem Messprinzip.

PEMK-Messungen laufen ohne äußere elektrische Felder ab. Man erhält damit Aussagen über das natürliche Verhalten der Ladungsträger in der Probe. Deswegen ist diese Methode sehr empfindlich gegenüber Änderungen der chemischen und/oder der Festkörperstruktur. Darüber hinaus bestimmt die Oberfläche der Photoleiter die PEMK-Parameter ganz wesentlich. Das zeigen Arbeiten sowohl an Silberhalogeniden<sup>116,117</sup> und Metalloxiden<sup>118</sup> als auch an organischen Pigmenten<sup>119</sup>.

Bei einer Pulsbelichtung wächst die PEMK bis zu einem Maximalwert  $U_{MAX}$  und klingt infolge Rekombination oder Reaktion der Ladungsträger mit Fallen auf Null ab. Zur Beschreibung des Abklingprozesses erwies sich in der Mehrzahl der Fälle ein biexponentielles Zeitgesetz (Gl. (1)) als geeignet:

$$U(t) = U_1^0 \cdot \exp(-k_1 t) + U_2^0 \cdot \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

$$U_{MAX} = U_1^0 + U_2^0 \quad (2)$$

Die Summe der Teil-PEMK  $U_1^0$  und  $U_2^0$  entspricht dem Maximalwert  $U_{MAX}$  der PEMK.

Da die Vorzeichen von  $U_1^0$  und  $U_2^0$  in (1) und (2) beliebig sein können, beschreibt Gl.(1) sowohl einfach abklingende PEMK-Signale als auch solche mit Nulldurchgang mit dem gleichen Satz der vier Parameter.

Per Definition ist der Prozeß Nr. 1 immer der schneller abklingende Prozeß ( $k_1 > k_2$ ). Spezielle Untersuchungen zum Einfluß der Verteilung der Fallen in Oberflächennähe und im Volumen organischer Photoleiter auf die PEMK-Parameter zeigen, dass der schneller abklingende Prozess (Parameter  $U_1^0$ ,  $k_1$ ) einer in oberflächennahen Bereichen befindlichen PEMK zugeordnet werden kann.<sup>119</sup>

Die *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidine **62a – g** und 2-Phenylpyridine **64a – c** können wegen ihrer geordneten Struktur und möglicher Pt··Pt-Wechselwirkungen als potentielle Photoleiter angesehen werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Photo-EMK der Verbindungen **62c** und **62d** gemessen (je eine intensiv und eine weniger intensiv fluoreszierende Substanz). Dazu wurden jeweils die pulverförmigen Proben ohne vorherige thermische Behandlung in Polyethylenfolie eingeschweißt und mit einem Stickstofflaser bei 337 nm (ca.  $2.7 \times 10^{13}$  Quanten pro Blitz, Halbwertzeit 0.5 ns) und einer Mittelung über 4 Messungen im Abstand von je 60 Sekunden gemessen. Die Verbindung **62d** ergab keine nennenswerte Maximalspannung, für die Verbindung **62c** wurden dagegen deutliche transiente Spannungen gemessen (Abbildung 5-7 (1), Tabelle 5-5).

Die Maximalspannungen und die dazu gehörigen Lebensdauern liegen in einem für organische Festkörper typischen Bereich. Aus den sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,2}$  für die Desaktivierung der PEMK folgt, dass nur eine geringe Differenzierung zwischen oberflächennahen und inneren Bereichen der Festkörper existiert.

Tabelle 5-5: Parameter der in Abbildung 5-7 dargestellten Photo-EMK-Signale der Verbindung **62c**.

Probe	$U_{max}$ [mV]	$U_1^0$ [mV]	$U_2^0$ [mV]	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]
<b>62c</b> / Akq.	+0.70	+51.2	-50.5	41.1	40.5

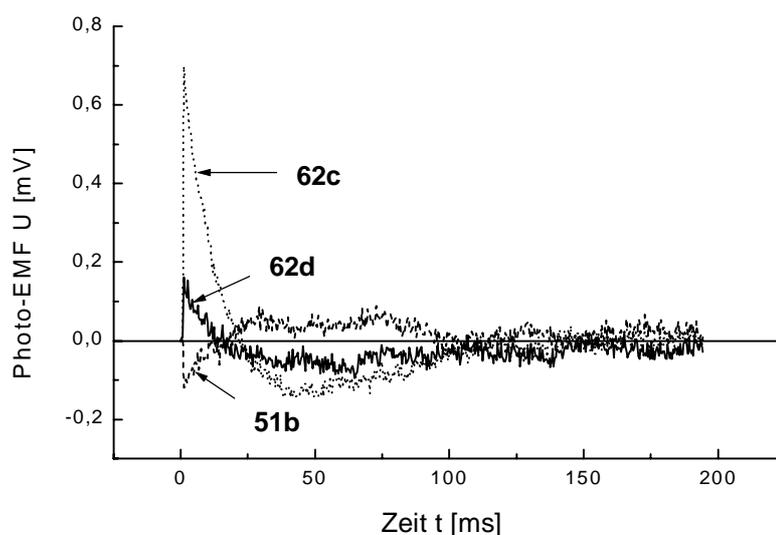


Abbildung 5-7: Photo-EMK-Signale der pulverförmigen Proben: (1) **62c**; (2) **62d**; (3) **51b**.

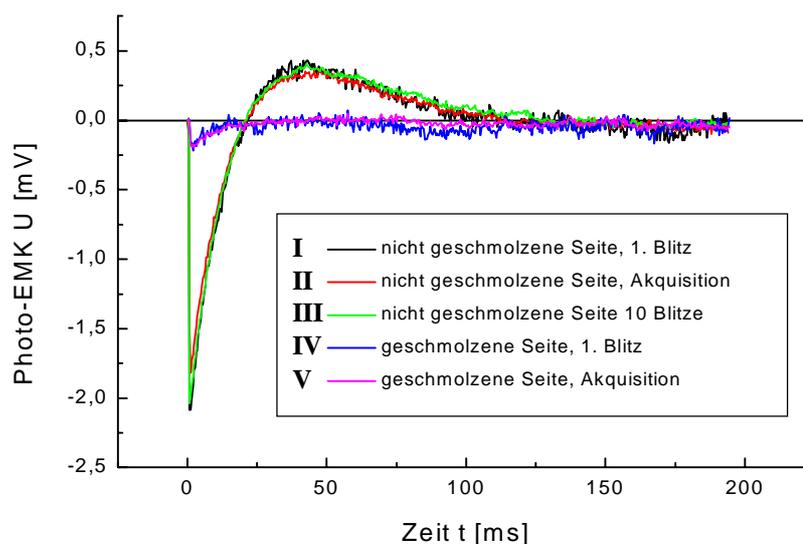
Aus den Befunden folgt, dass sich die Verbindung **62c** wie ein typischer organischer Photoleiter verhält. Im Gegensatz dazu sind im Falle von Verbindung **62d** im Zeitfenster der

Apparatur ( $t_{1/2} > 50$  ns) keine nennenswerten Mengen an freien Ladungsträgern nachweisbar. Offensichtlich hat die im Bereich  $> 500$  nm gut fluoreszierende Verbindung **62d** genügend schnelle strahlende Desaktivierungskanäle. Die deutlich schlechter fluoreszierende Verbindung **62c** besitzt diese Konkurrenzkanäle nicht, vgl. Tabelle 5-4.

Für das *ortho*-platinierte 2-Phenylpyridinderivat **64c**, das in der Reihe der Verbindungen **64** die am schlechtesten fluoreszierende Verbindung darstellt, wurde die vergleichsweise höchste Maximalspannung gefunden. Weiterhin wird eine Abhängigkeit der gemessenen Maximalspannung von der Vorbehandlung der Probe gefunden. So zeigen die thermisch nicht behandelten Seiten höhere transiente Spannungen als die thermisch behandelten (geschmolzenen) Seiten des Präparates (Abbildung 5-8, Tabelle 5-6).

**Tabelle 5-6: Parameter der in Abbildung 5-8 dargestellten Photo-EMK-Signale der Verbindung 64c.**

Probe	$U_{\max}$ [mV]	$U_1^0$ [mV]	$U_2^0$ [mV]	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]
<b>64c</b> (Kurve I)/ 1. Blitz	-2.1	-447	445	45.4	45.2
<b>64c</b> (Kurve II)/ Akq.	-1.8	-388	386	45.4	45.2
<b>64c</b> (Kurve III)/ 10 Blitze	-2.0	-292	290	44.3	44.0
<b>64c</b> (Kurve IV)/ 1. Blitz	ca. -0.2	-	-	-	-
<b>64c</b> (Kurve V)/ Akq.	ca. -0.2	-	-	-	-



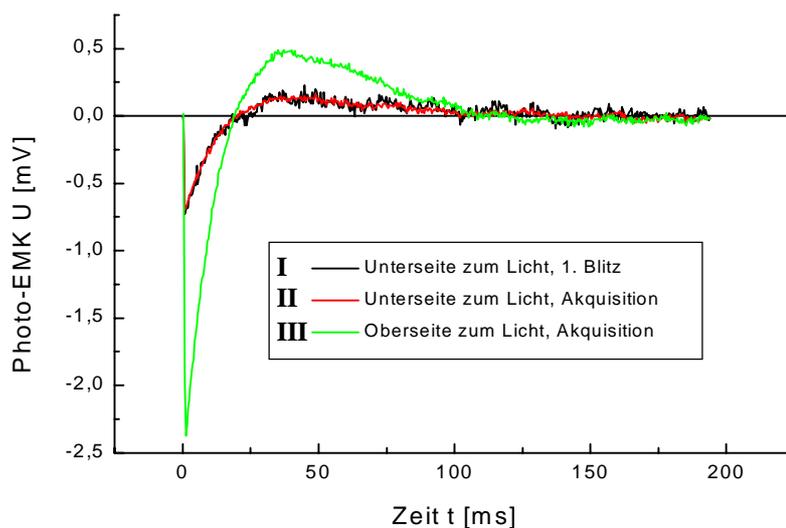
**Abbildung 5-8: Photo-EMK-Signale der pulverförmigen Proben der Verbindung 64c in Abhängigkeit von der Behandlung der Probenseiten.**

Wird jedoch eine Probe der Verbindung **64c** vollständig über ihren Klärpunkt erwärmt und anschließend abgekühlt, so findet man, wiederum seitenabhängig, eine leichte Erhöhung der Maximalspannung (Abbildung 5-9, Tabelle 5-7).

Die analogen Pd-Verbindungen **51a – g** wurden ebenfalls untersucht und zeigen nachweislich keine Photo-EMK (Abbildung 5-7 (3), z.B. **51b**) und, wie bereits besprochen, auch keine langwellige Fluoreszenz. Daraus kann gefolgert werden, dass die  $d^8$ - $d^8$ -Wechselwirkung der Pt(II)-Atome in den *ortho*-platinierten Verbindungen **62** und **64** sowohl für das Auftreten einer Photospannung wie auch für die langwellige Festkörperlumineszenz essentiell ist.

**Tabelle 5-7: Parameter der in Abbildung 5-9 dargestellten Photo-EMK-Signale der Verbindung 64c nach Erwärmen über den Klärpunkt.**

Probe	$U_{\max}$ [mV]	$U_1^0$ [mV]	$U_2^0$ [mV]	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]
<b>64c</b> (Kurve I)/ 1. Blitz	-0.7	-1.1	0.4	71.6	21.5
<b>64c</b> (Kurve II)/ Akq.	-0.7	-79.3	78.6	45.7	45.3
<b>64c</b> (Kurve III)/ Akq.	-2.4	-420	418	47.5	47.2



**Abbildung 5-9: Photo-EMK-Signale einer über den Klärpunkt erwärmten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlten Probe der Verbindung 64c. Als ‚Unterseite‘ wird die Probenseite bezeichnet, die sich auf der Heizplatte befand.**

Tiefergehende Untersuchungen zum Struktureinfluss und zum Einfluss der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen auf die PEMK können aufgrund einer nur bis maximal 60 °C beheizbaren Messzelle bis zum jetzigen Zeitpunkt im Arbeitskreis von Dr. G. Israel nicht vorgenommen werden und müssen demnach Bestandteil späterer Studien sein. Möglicherweise findet man aber auch für die hier besprochenen *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidin- und 2-Phenylpyridinderivate ein Absinken der Photoleitfähigkeit beim Übergang vom Kristall zur Flüssigkristallphase, wie man sie bei Leitfähigkeitsmessungen an Porphyrinderivaten gefunden hat. In den dort untersuchten Systemen führt die erhöhte Positionsunordnung der Porphyrin-Einheiten in den Säulen der kolumnaren Phasen im Vergleich zum Kristall zu einem Absinken der Beweglichkeit der Ladungsträger und demzufolge zu einer geringeren Leitfähigkeit.<sup>120</sup> Ebenfalls für metallfreie Porphyrinderivate fand man Photoleitfähigkeitseigenschaften in der kristallinen Phase, die beim Übergang in eine diskotisch lamellare Phase komplett verloren gingen.<sup>121</sup> Parallel zu diesen Arbeiten fand man jedoch für metallfreie Phthalocyanine bei Untergrund-Mikrowellen-Leitfähigkeitsmessungen, wobei keine Ladungen induziert werden, einen Anstieg der Leitfähigkeit beim Übergang von der kristallinen zur hexagonal kolumnaren Phase aufgrund der Dipolrelaxation.<sup>122</sup>

Für potentielle technologische Anwendungen könnte jedoch die Kombination von flüssigkristallinen Eigenschaften, Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit von Nutzen sein, da die ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen zur Präparation von großflächigen, hochgeordneten dünnen Filmen herangezogen werden können, was z.B. für die Herstellung von Solarzellen und anderen optischen Anzeigen genutzt wird.<sup>26,123</sup>

## 6 Wechselwirkungen mit Elektronenakzeptoren

### 6.1 Einführung

Die Ausbildung von kolumnaren und kolumnar nematischen ( $N_{Col}$ ) Phasen durch Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA) Wechselwirkungen<sup>124</sup> zwischen elektronenreichen diskotischen Flüssigkristallen und dem Elektronenakzeptor 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on (TNF) ist ein bekanntes und intensiv untersuchtes Phänomen.<sup>125</sup> Auch die Induktion von kubischen, smektischen und kolumnaren Phasen in Doppelschwabenschwanz- und polycatenaren Verbindungen wurde in binären Mischungen mit TNF beschrieben. In diesen Systemen füllt das kleine TNF-Molekül die Hohlräume zwischen den aromatischen Segmenten der anisometrischen Moleküle, so dass neben den EDA-Wechselwirkungen hauptsächlich die sterischen Effekte zur Induktion dieser Phasen führen.<sup>126,vii</sup> Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch für binäre Systeme von polycatenaren oder phasmidischen Verbindungen, wenn die zugemischte calamitische Komponente vergleichsweise starke Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt.<sup>126,127</sup> Häufig wird auch die Induktion von smektischen A Phasen in binären Systemen, bestehend aus konventionellen calamitischen Molekülen und TNF, hervorgerufen durch EDA-Wechselwirkungen, beobachtet.<sup>128,129</sup> Des Weiteren wurde erst kürzlich die Induktion von smektischen A Phasen in kolumnare Phasen bildende 1,3,5-Triazinderivate in binären Mischungen mit TNF beschrieben.<sup>130</sup> So spielen neben den genannten EDA-Wechselwirkungen meist auch anisotrope sterische<sup>126a</sup> und Quadrupol-Wechselwirkungen<sup>131</sup> eine entscheidende Rolle.

Zu Untersuchungen des Einflusses von EDA-Wechselwirkungen auf die molekulare Organisation wurden in eine Reihe von Arbeiten neben dem TNF auch strukturell verwandte Elektronenakzeptoren wie das (2,4,7-Trinitrofluoren-9-yliden)malondinitril (TMD)<sup>130</sup> und die chirale 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidaminoxy)propionsäure (( $\pm$ )-TAPA) eingesetzt (Abbildung 6-1). So fand man in ternären Mischungen, bestehend aus diskotischen Tetraplatinorganen, (+)-TAPA und apolaren organischen Lösungsmitteln, die Induktion von (lyotropen) cholesterinischen kolumnar nematischen Phasen ( $N^*_{Col}$ ).

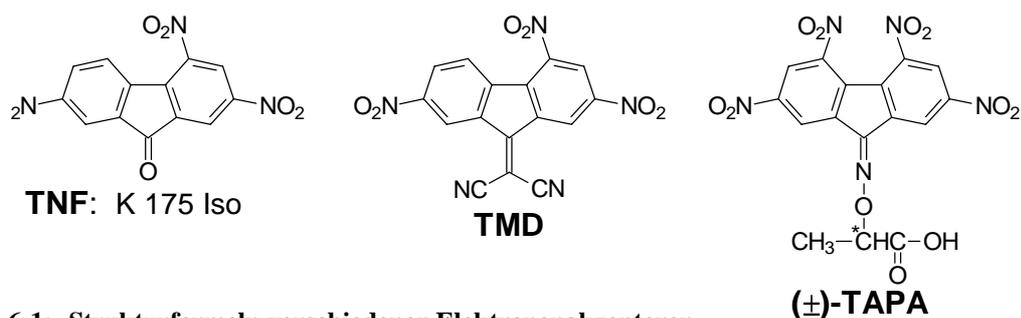


Abbildung 6-1: Strukturformeln verschiedener Elektronenakzeptoren.

### 6.2 Binäre Mischungen: Mononukleare Metallorganyle / TNF

Mit diesem Wissen im Hintergrund war nun von Interesse, wie das flüssigkristalline Verhalten der hier vorgestellten Verbindungen, bestehend aus einer elektronenreichen aromatischen, metallorganischen Zentraleinheit und einer variablen Anzahl an unpolaren Alkylketten, bei Zumischung von Elektronenakzeptoren wie TNF beeinflusst werden kann. Bei den meisten

<sup>vii</sup> Der Einfluss sterischer Effekte wurde auch für binäre Mischungen diskotischer Multi(phenylethynylaren)verbindungen und TNF beschrieben.[125d]

der hier vorgestellten Systeme wird in Abhängigkeit von der Anzahl an fixierten Alkylketten ein diskontinuierlicher Übergang von lamellaren zu kolumnaren Phasen beobachtet. So ergibt sich die Möglichkeit, in binären Systemen Metallomesogen/TNF den Einfluss auf das Mesophasenverhalten der reinen Verbindungen bei einer schrittweisen Änderung der molekularen Gestalt (in Form der Änderung der Anzahl an Alkylketten) bei prinzipieller Beibehaltung der strukturellen Parameter eingehend zu untersuchen und untereinander zu vergleichen.

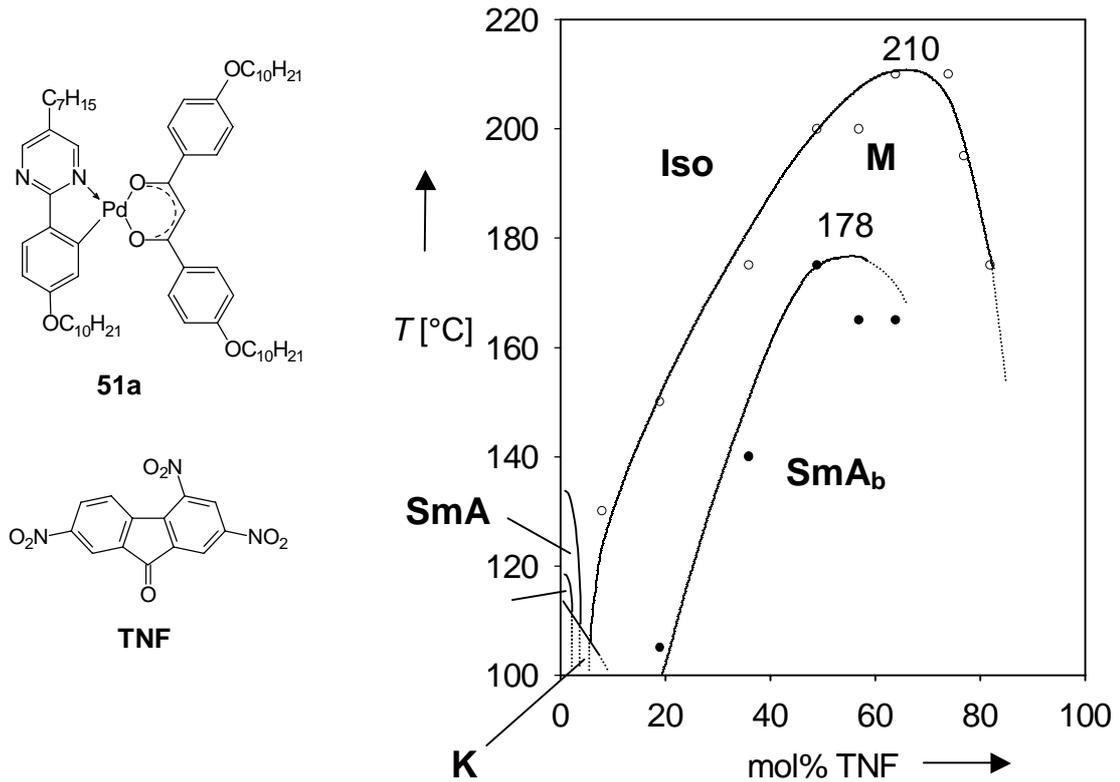
Besonderes Augenmerk lag hierbei auf den Verbindungen, in denen konventionelle calamitische N-heterocyclische Strukturen über Palladium- bzw. Platinatome mit den 1,3-Diketonat-Einheiten verknüpft sind (Kapitel 4, 5). Zu diesem Zweck wurden zunächst Kontaktpräparate der einzelnen Verbindungen mit dem Elektronenakzeptor TNF angefertigt und polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Existenz von Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA)-Wechselwirkungen in diesen Systemen wird in den Kontaktpräparaten sofort durch die Bildung eines intensiv rot gefärbten CT (charge transfer) Komplexes in der Kontaktzone der metallorganischen Verbindungen mit dem TNF sichtbar. Auffällig ist hierbei, dass in allen untersuchten Systemen die Intensität der Färbung der CT-Komplexe mit abnehmender Anzahl an Alkylketten im Molekül zunimmt, was auf einen näheren Lateralkontakt der aromatischen  $\pi$ -Systeme der Moleküle mit weniger Alkylketten und dem flachen TNF Molekül zurückzuführen sein sollte.

Da die Klasse der mononuklear *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidin/1,3-Diketonat-Derivate **51** am eingehendsten untersucht wurde, sollen diese Ergebnisse hier exemplarisch genauer vorgestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen der anderen Verbindungsreihen werden im Anschluss zusammenfassend dargestellt.

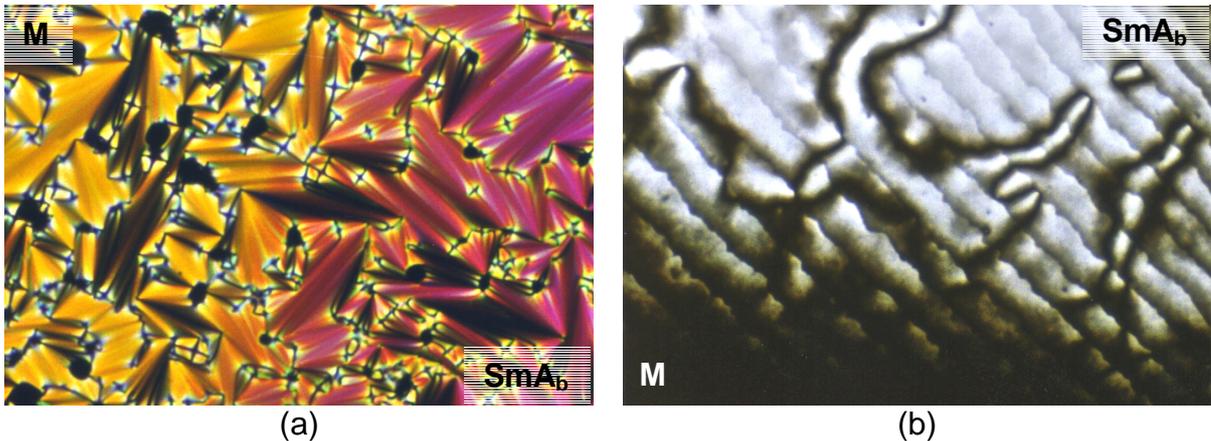
### 6.2.1 Binäre Mischungen: Palladiumorganyle **51**/TNF – Die MCMILLAN<sup>20</sup> Phase

Im Kontaktbereich zwischen **51a** und TNF beobachtet man zunächst eine drastische Destabilisierung der smektischen C und der smektischen A Phase der reinen Verbindung. Bei einer TNF-Konzentration von ca. 4-6 mol% wird eine neue Phase M induziert. Bis zu einer TNF-Konzentration von ca. 60 mol% wird diese Phase kontinuierlich stabilisiert, bei weiterer Erhöhung der TNF-Konzentration nimmt die Stabilität rasch wieder ab (Abbildung 6-2). Zwischen gekreuzten Polarisatoren findet man für diese Phase eine typische Fächer-Textur (Abbildung 6-3a, links), die von ausgedehnten Bereichen mit homöotroper Orientierung der Moleküle unterbrochen wird. Diese Regionen sind optisch isotrop und erscheinen vollkommen schwarz im linear polarisierten Licht. Das bedeutet, dass diese Phase die Textureigenschaften einer gewöhnlichen smektischen A Phase aufweist. Nun ist diese Phase von der smektischen A Phase der reinen Verbindung **51a** durch einen isotropen flüssigen Bereich getrennt, sie sind also miteinander nicht mischbar. Aufgrund der Inkompatibilität der beiden Phasen kann für die induzierte Phase M eine andere Struktur angenommen werden. Unterhalb der induzierten M Phase beobachtet man bei einer TNF-Konzentration von ca. 20 mol% die Induktion einer weiteren Phase. Sie wird ebenfalls bei zunehmender TNF-Konzentration bis ca. 55 mol% TNF drastisch stabilisiert und anschließend ebenso stark destabilisiert. Bei der Umwandlung von der induzierten Hochtemperaturphase in diese Phase beobachtet man in Bereichen mit Fächer-Textur eine Änderung der Doppelbrechung (Abbildung 6-3a, rechts). In den Bereichen mit homöotroper Orientierung sieht man die Ausbildung eines Streifenmusters (Abbildung 6-3b)<sup>viii</sup>, das sich sofort in eine Schlieren-Textur umwandelt. Es handelt sich um eine biaxiale smektische Phase, da weder die Fächer- noch die Schlieren-Textur homöotrop orientiert werden kann. So sind beide, die smektische C Phase der reinen Verbindung und die induzierte Tieftemperaturphase, optisch biaxial, und beide zeigen Schlieren-Texturen.

<sup>viii</sup> Der Grund für die Ausbildung dieses Streifenmusters direkt am Umwandlungspunkt ist bisher noch unklar.



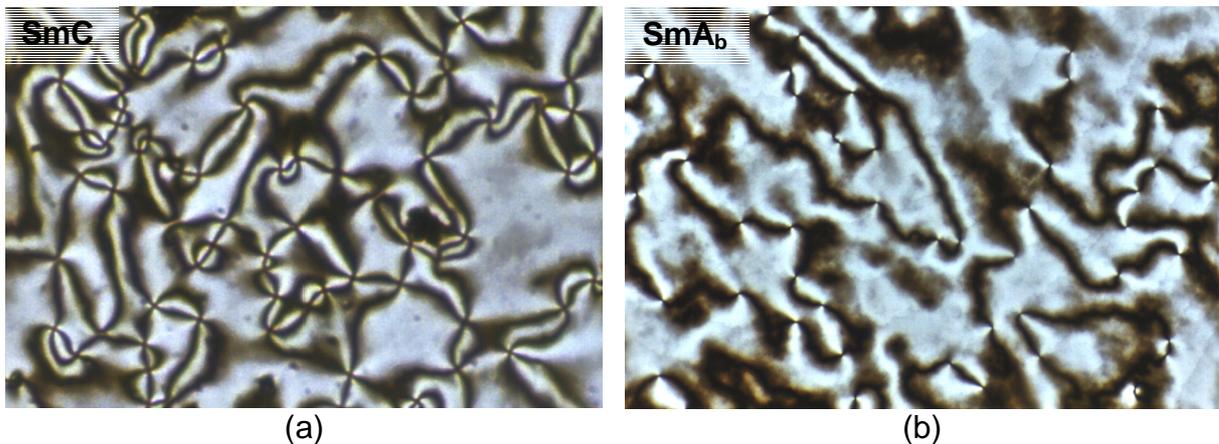
**Abbildung 6-2:** Vereinfachtes binäres Phasendiagramm des Systems 51a/TNF. Breite zweiphasige Bereiche (ca. 20 K) findet man bei der Umwandlung von der induzierten Phase M zur isotropen Flüssigkeit. Nur die maximalen Klärtemperaturen dieser zweiphasigen Bereiche sind im Phasendiagramm dargestellt.



**Abbildung 6-3:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Texturen bei der Umwandlung von der induzierten Hochtemperaturmesophasenphase M zur SmAb Phase in der Mischung 51a/TNF bei 140  $^{\circ}\text{C}$ : a) Regionen mit Fächer-Textur (M: gelbe Fächer links; SmAb: rote Fächer rechts); b) in den homöotrop orientierten Bereichen der induzierten M Phase (schwarze Bereiche links unten = M Phase; doppelbrechende Textur mit dem typischen Streifenmuster direkt bei der Umwandlung oben rechts = SmAb Phase).

Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Schlieren-Textur der smektischen C Phase von 51a nur  $\pi/4$ -Disklinationen (Defekte der Stärke  $S = \pm 1$ ) zeigt (Abbildung 6-4a),

während man in der Schlieren-Textur der Mischung ausschließlich  $\pi/2$ -Disklinationen (Defekte der Stärke  $S = \pm 1/2$ ) findet (Abbildung 6-4b).<sup>132</sup>



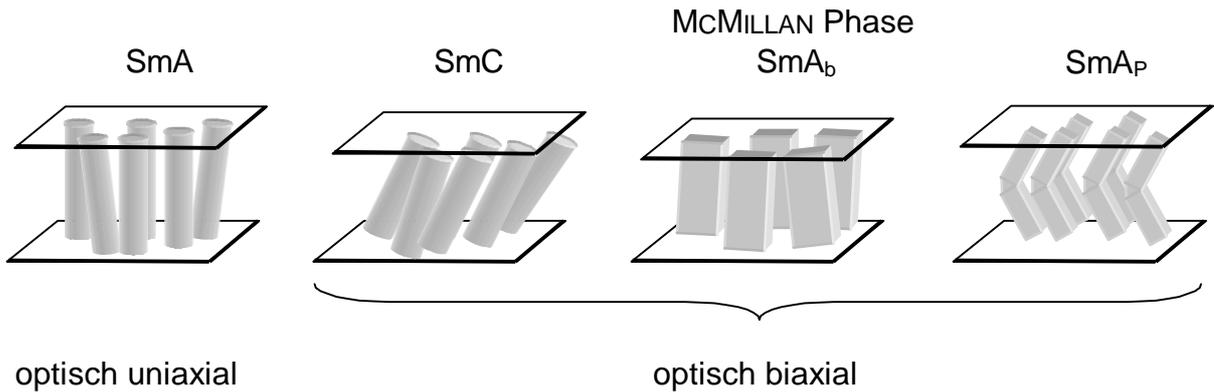
**Abbildung 6-4:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Schlieren-Texturen: a) der SmC Phase der reinen Verbindung 51a bei 108 °C (nur  $\pi/4$ -Disklinationen); b) der SmA<sub>b</sub>-Phase der Mischung 51a/TNF ( $x_{\text{TNF}} = 0.18$ ) bei 120 °C in den vorher homöotrop orientierten Bereichen der Fächer-Textur (gekreuzte Polarisatoren).

#### Die McMillan Phase SmC<sub>M</sub> – eine biaxiale smektische A Phase SmA<sub>b</sub>

Vor nahezu drei Jahrzehnten wurde die Existenz einer neuen und ungewöhnlichen Schichtstruktur theoretisch vorausgesagt.<sup>20</sup> Neben den bekannten Schichtstrukturen smektischer Phasen sollte eine biaxiale smektische Phase existieren, in der die Moleküle in den Schichten orthogonal ausgerichtet sind. Im Gegensatz zur smektischen A Phase, in der sich die Moleküle frei um ihre Moleküllängsachse drehen können, und die deshalb optisch uniaxial ist, sollen in dieser neuen Phase die Moleküle innerhalb der Schichten eine Vorzugsrichtung besitzen, was zur optischen Biaxialität in dieser orthogonalen Phase führt.<sup>ix</sup> Dies ist verbunden mit einer Reduzierung der Symmetrie von  $D_{\infty h}$  (SmA) zu  $D_{2h}$  (SmA<sub>b</sub>). Die makroskopischen Eigenschaften dieser Phase sollten sich demnach qualitativ von denen der smektischen A Phase und von denen der klassischen smektischen C Phase, in der die Moleküle in den Schichten geneigt sind, und die eine lokale  $C_{2h}$ -Symmetrie aufweist, unterscheiden. Eine weitere Möglichkeit der Packung in Schichten beobachtet man bei gewinkelten Molekülen, die dort zu einer Polarisation innerhalb der Schichten führt.<sup>133</sup>

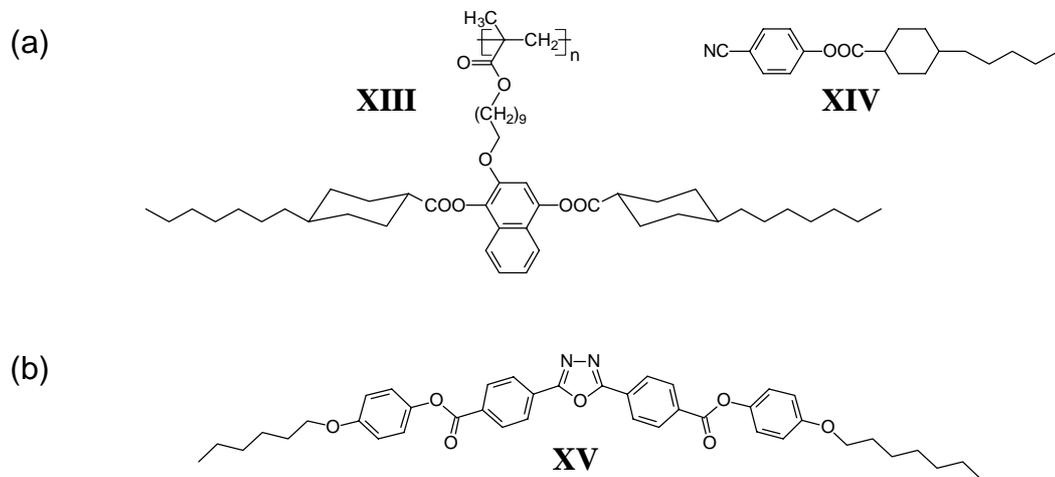
De GENNES empfahl, diese biaxiale smektische A Phase (SmA<sub>b</sub>) als C<sub>M</sub> Phase zu bezeichnen, wobei M hier für MCMILLAN steht.<sup>20</sup> BRAND, CLADIS und PLEINER haben die hydrodynamischen und elektrohydrodynamischen Eigenschaften dieser speziellen Phase und auch die Defekte, die man polarisationsmikroskopisch beobachten kann, theoretisch vorausgesagt.<sup>134</sup> So sollte man mikroskopisch zwischen gekreuzten Polarisatoren Schlieren-Texturen, die ausschließlich Defekte der Stärke  $S = \pm 1/2$  ( $\pi/2$ -Disklinationen;  $\pi$ -Rotationen) aufweisen, und nicht-gebrochene Fächer-Texturen beobachten, da die Moleküle in den Schichten nicht geneigt sind. Das Auftreten einer solchen biaxialen smektischen A Phase kann für Moleküle erwartet werden, die eine ausgesprochen brettartige (sanidische) molekulare Gestalt haben.

<sup>ix</sup> Wenn sich die Dipolmomente solcher Moleküle spontan parallel orientieren, werden zusätzlich polare Mesophasen möglich (z.B.: SmA<sub>p</sub>, Abbildung 6-5): makroskopisch polare Mesophasen wurden für gewinkelte Moleküle beschrieben. In diesen polaren smektischen Phasen sind die Moleküle in den Schichten geneigt, d.h. sie repräsentieren SmC-Subtypen.[133]



**Abbildung 6-5:** Schematische Darstellung eines Ausschnittes einer Schicht einer smektischen A Phase, einer smektischen C Phase (Subtypen SmC: Neigungsrichtung in benachbarten Schichten ist identisch - synklin, SmC<sub>A</sub>: Neigungsrichtung alterniert - antiklin), einer biaxialen smektische Phase von orthogonal ausgerichteten brettartigen Molekülen (MCMILLAN Phase) und einer polaren smektischen A Phase (Polarisation in den Schichten).

Bisher erschienen jedoch nur zwei Arbeiten, in denen eine solche SmA<sub>b</sub> Phase konoskopisch nach Orientierung der Materialien in einem magnetischen<sup>135</sup> bzw. elektrischen Feld<sup>136</sup> beobachtet wurde. Zum Einen handelte es sich hierbei um ein binäres System bestehend aus einem *side-on*-fixierten flüssigkristallinen Seitenkettenpolymer **XIII** und einem konventionellen calamitischen Flüssigkristall **XIV** (Abbildung 6-6a).<sup>135</sup> Im zweiten Fall diskutierte man das Auftreten dieser Phase für das gewinkelte Oxadiazolderivat **XV** (Abbildung 6-6b).<sup>136</sup>



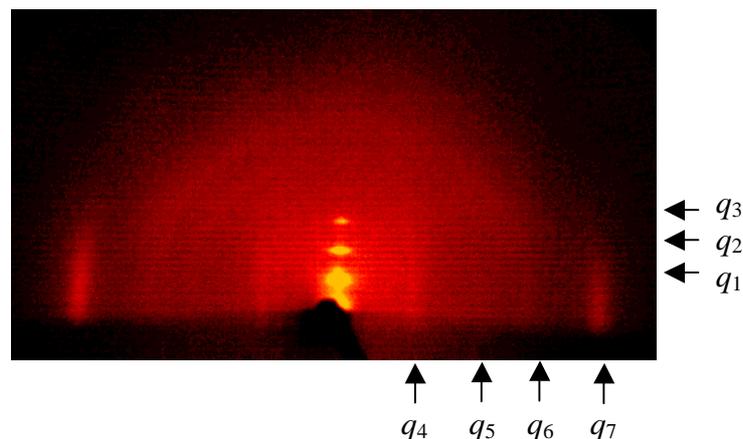
**Abbildung 6-6:** Systeme, in denen die SmA<sub>b</sub> Phase nach Orientierung a) in einem magnetischen bzw. b) in einem elektrischen Feld konoskopisch gefunden wurde.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Tieftemperaturphase der binären Mischung **51a**/TNF, so stellt man fest, dass die Textureigenschaften dieser induzierten Phase mit denen, die für die biaxiale smektische A Phase theoretisch vorausgesagt worden sind,<sup>134</sup> exakt übereinstimmen. Zur detaillierten Untersuchung der Struktur der induzierten Phasen im System **51a**/TNF wurde eine definierte Mischung (**51a**/TNF = 2/1; Phasensequenz SmA<sub>b</sub> 140 M 180 Iso) röntgenographisch zunächst mit Hilfe der GUINIER-Film-Methode analysiert. Des Weiteren erfolgten Untersuchungen an orientierten Monodomänen der induzierten Phasen mittels eines 2D-Detektors.

Die Röntgenstreuexperimente an den Mesophasen der reinen Verbindung **51a** zeigen, wie bereits besprochen (Abschnitt 4.3), für smektische A bzw. C Phasen typische Reflexlagen. So findet man im Kleinwinkelbereich einen scharfen Reflex und für beide Phasen eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich.

Im Gegensatz dazu stellt sich das Beugungsmuster der induzierten Mesophasen der binären Mischung **51a**/TNF komplizierter dar. Die nicht-orientierten Proben der Tieftemperaturphasen zeigen jeweils drei scharfe Reflexe mit instrumentell limitierter Linienschärfe bei  $q_1 = 2\pi/2.8 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_2 = 2q_1$  und  $q_3 = 3q_1$  ( $T = 130 \text{ °C}$ , SmA<sub>b</sub> Phase), was auf eine wohldefinierte Schichtstruktur mit einer Schichtdicke von  $d = 2.8 \text{ nm}$  bei  $130 \text{ °C}$  in der Tieftemperaturphase bzw.  $d = 2.7 \text{ nm}$  bei  $170 \text{ °C}$  in der Hochtemperaturphase (M Phase) hindeutet.

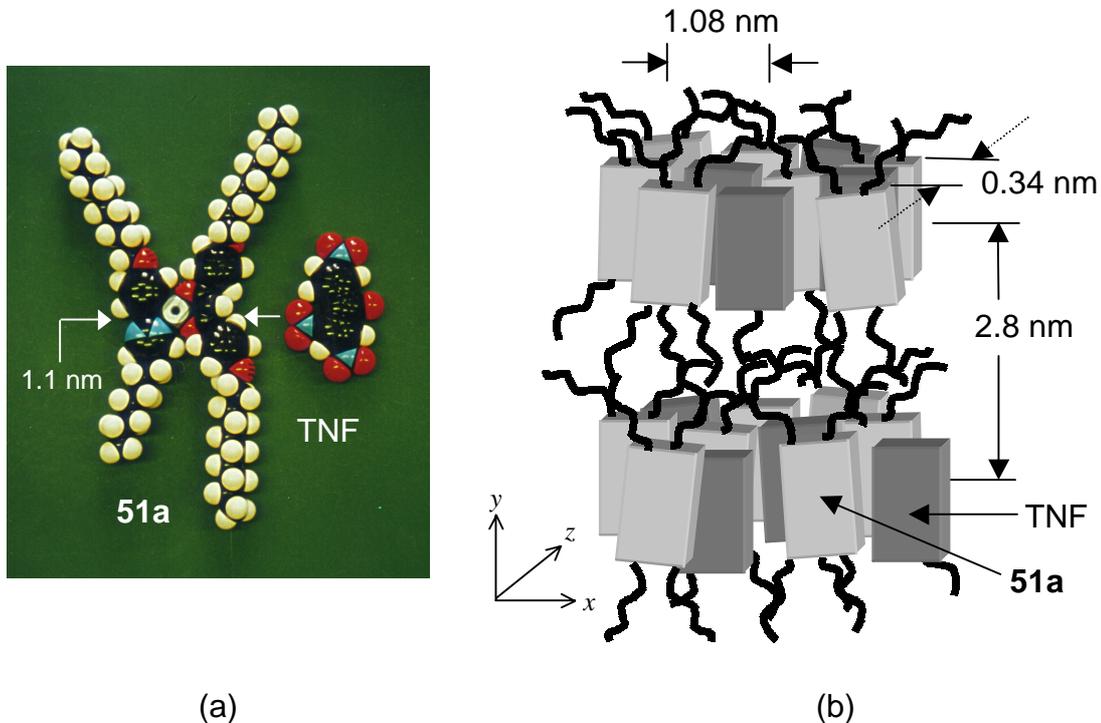
In der Tieftemperaturphase findet man neben den Schichtreflexen vier weitere diffuse Streumaxima von geringer Intensität bei  $q_4 = 2\pi/1.08 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_5 = 2\pi/0.68 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_6 = 2\pi/0.47 \text{ nm}^{-1}$  und  $q_7 = 2\pi/0.34 \text{ nm}^{-1}$ . Die Untersuchung an orientierten Monodomänen dieser Phase zeigen, dass diese Streuungen eine Vorzugsrichtung besitzen (Abbildung 6-7). Die Streuungen mit  $q_1$ ,  $q_2$  und  $q_3$  liegen im Meridian. Die Streuungen mit  $q_4$  und  $q_7$  findet man senkrecht dazu, links und rechts auf der äquatorialen Achse, was zeigt, dass senkrecht zur Schichtnormalen eine zusätzliche Elektronendichteverteilung existiert. Die Streuung bei  $q_7$  entspricht mit  $0.34 \text{ nm}$  einem Abstand, der für parallel zueinander ausgerichtete  $\pi$ -Stabelsysteme typisch ist. Die relativ schmale Halbwertsbreite beim halben Maximum deutet darauf hin, dass eine wohldefinierte Parallelausrichtung der nahezu flachen Moleküle vorliegt. Die Lage dieser Streuung im Äquator des zweidimensionalen Streubildes beweist, dass die aromatischen Segmente der Moleküle parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet sind, weshalb man für diese Phase optische Biaxialität findet. Die Streuung bei  $q_4 = 2\pi/1.08 \text{ nm}^{-1}$  kann der Breite der aromatischen Zentraleinheit zugeordnet werden, wie ein Vergleich mit den molekularen Dimensionen der aromatischen Segmente der Moleküle ( $1.1 \text{ nm}$ ), erhalten aus dem CPK-Modell, zeigt (Abbildung 6-8a). Hierbei deutet die starke Diffusität der Streuung auf eine Nahordnung dieser Elektronendichteverteilung hin. Die Streuung bei  $q_6$  besitzt keine Vorzugsrichtung und kann einem gemittelten Abstand ( $0.47 \text{ nm}$ ) zwischen stark ungeordneten (flüssiganalogen) Alkylketten zugeordnet werden. Letztlich beobachtet man noch die Streuung bei  $q_5$ , die wegen ihrer sehr geringen Intensität nur mit Hilfe der GUINIER-Film-Methode detektiert werden konnte. Diese Streuung könnte einem mittleren Abstand nahegeordneter fluktuierender Cluster, bestehend aus **51a** und TNF-Molekülen ( $0.68 \text{ nm}$ ), zugeordnet werden.



**Abbildung 6-7:** Zweidimensionales Röntgenbeugungsmuster einer orientierten Monodomäne der Tieftemperaturphase der binären Mischung **51a**/TNF bei  $30 \text{ °C}$  (siehe Anhang).

Berücksichtigt man die experimentellen röntgenographischen Daten, sollte die Tieftemperaturphase der binären Mischung **51a**/TNF die in Abbildung 6-8 gezeigte Struktur aufweisen.

Es handelt sich hierbei um eine Schichtstruktur, die aus orthogonal zu den Schichten und parallel zueinander ausgerichteten flachen Molekülen aufgebaut ist. Innerhalb der Schichten haben die Moleküle zwei unterschiedliche Grade der Positionsordnung. In einer Richtung (z-Richtung) findet man eine relativ wohldefinierte (hochgeordnete) Parallelausrichtung der sanidischen Moleküle (*face-to-face* Anordnung) und in der anderen Richtung, senkrecht dazu (x-Richtung), nur eine Nahordnung. Mit anderen Worten, diese Phase zeichnet sich genau durch die Struktur aus, die für die MCMILLAN Phase theoretisch vorausgesagt wurde. Subtypen der smektischen C Phase, wie z.B. die antikline  $SmC_A$  Phase, können aufgrund der Lage der äußeren diffusen Streuung im Äquator des zweidimensionalen Beugungsbildes ausgeschlossen werden. Des Weiteren schließt die Schlieren-Textur mit ausschließlich  $\pi/2$ -Disklinationen (Abbildung 6-4b) eine polare smektische A Phase  $SmA_P$  aus.<sup>134</sup> Prinzipiell könnte man diese Phase auch als einen Spezialfall der diskotisch lamellaren Phase  $L_D$  verstehen, doch weisen alle bisher beschriebenen  $L_D$  Phasen eine Struktur auf, in der die scheibenförmigen Moleküle in den Schichten geneigt sind.<sup>137</sup> Erstaunlicherweise, bedenkt man den relativ hohen Ordnungsgrad, besitzt diese Phase eine relativ hohe Fluidität (geringe Viskosität), wie sie gewöhnlich für konventionelle smektische A bzw. C Phasen gefunden wird.

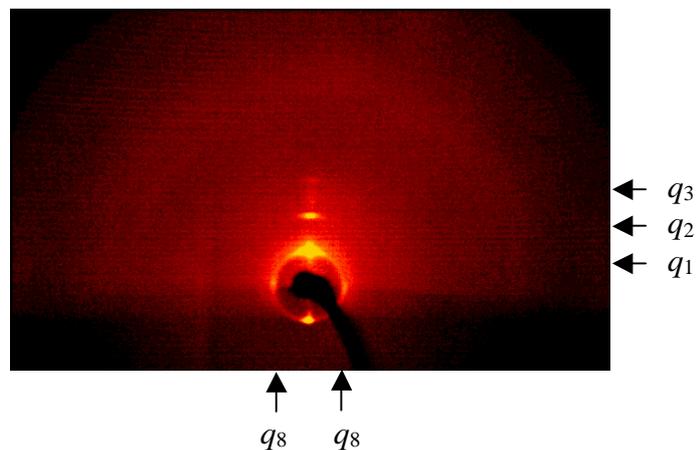


**Abbildung 6-8:** Anordnung der Moleküle in der  $SmA_b$  Phase im binären System 51a/TNF: a) CPK-Modelle von 51a und TNF; b) mögliches Modell für die Organisation der Moleküle in der  $SmA_b$  Phase.

Zusammenfassend kann man also festhalten, dass sowohl die polarisationsmikroskopischen als auch die röntgenographischen Untersuchungen erstmalig die theoretisch vorausgesagte biaxiale smektische A Phase (MCMILLAN Phase) experimentell bestätigen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen  $SmA_b$  Phasen<sup>135,136</sup> wird diese spezielle molekulare Organisation hier spontan ohne vorherige Orientierung in einem externen Feld gefunden. Die ausgebildete Fächer-Textur zeigt die Schichtstruktur dieser Phase an. Die Existenz einer Schlieren-Textur beweist die Biaxialität der Phase und das zweidimensionale Beugungsbild orientierter Proben die orthogonale Anordnung der Moleküle in den Schichten. Die röntgenographisch gefundene Elektronendichtefunktion senkrecht zur Schichtnormalen, die durch die attraktive *face-to-face* Packung der Moleküle in den Schichten hervorgerufen wird, bestätigt zusätzlich die Biaxiali-

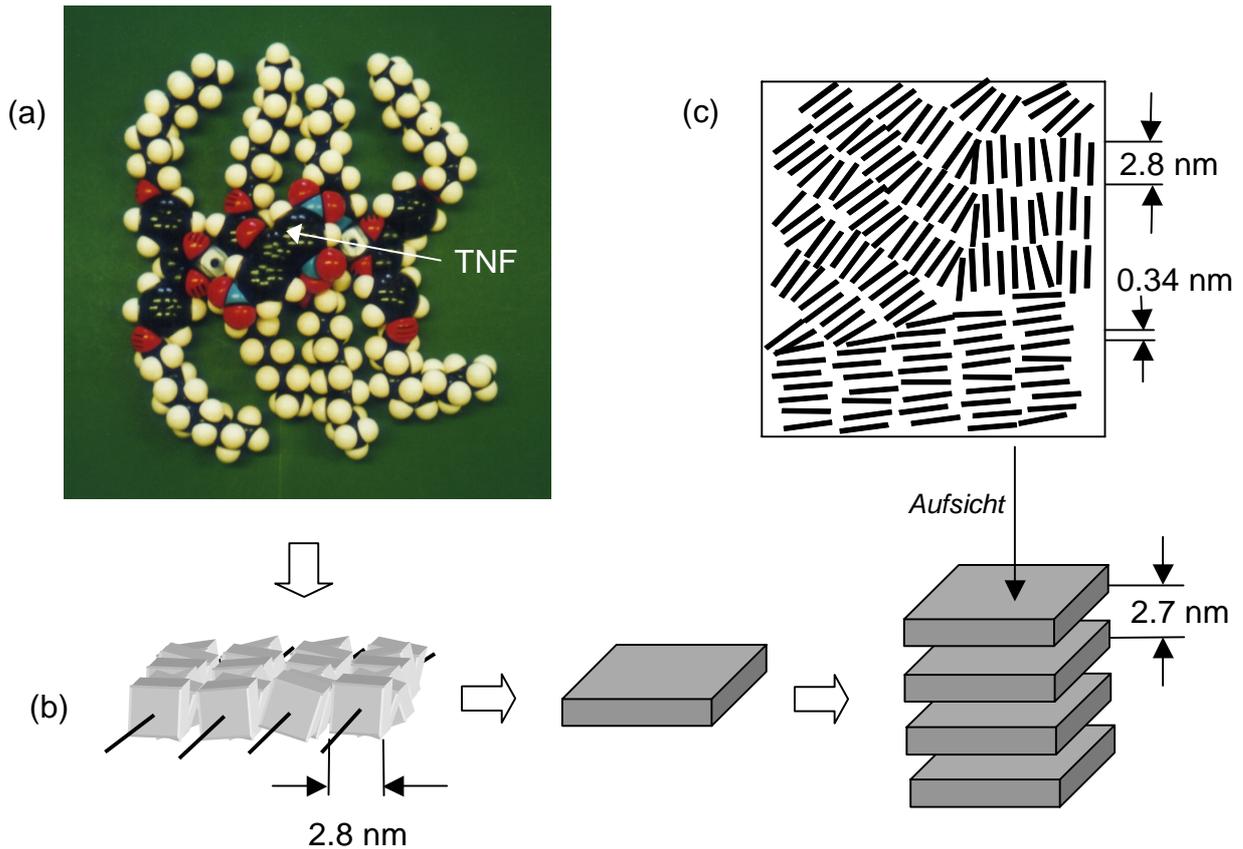
tät der Phase. Eine weitere Möglichkeit des Nachweises der Biaxialität dieser Phase besteht in der von LUCKHURST für den Nachweis von biaxialen nematischen Phasen etablierten Deuterium-Festkörper-NMR-Methode, in der die Symmetrie eines gemittelten Deuterium-Quadrupol-Tensors frei von Oberflächeneffekten bestimmt werden kann.<sup>19</sup> Eine Kollaboration mit dem Arbeitskreis um LUCKHURST zur Untersuchung der Biaxialität der gefundenen Phase mittels dieser Deuterium-NMR-Methode wurde angestrebt und startet demnächst.

In der Hochtemperaturphase ändert sich das zweidimensionale Beugungsbild geringfügig. Die Schichtreflexe bei  $q_1 - q_3$  im Meridian bleiben ebenso wie die diffuse Streuung bei  $q_6$ , die von den ungeordneten Alkylketten herrührt, erhalten (Abbildung 6-9). Die Intensitäten der diffusen Streuungen bei  $q_4$ ,  $q_5$  und  $q_7$  sinken mit steigender Temperatur innerhalb der M Phase und konnten deshalb mit dem zweidimensionalen Detektor nicht registriert werden. Eine Detektion der sehr schwachen und äußerst diffusen Streuungen bei  $q_4$  und  $q_7$  gelang aber dennoch mit Hilfe der Film-Methode und entsprechend langen Bestrahlungszeiten. Dieser Intensitätsabfall bei steigender Temperatur erinnert stark an sogenannte  $D_{ho} - D_{hd}$  Umwandlungen (,ordered' hexagonal kolumnar – ,disordered' hexagonal kolumnar),<sup>138</sup> wobei dort die parallele Packung von scheibenförmigen Molekülen in den Säulen mit steigender Temperatur verloren geht. Im hier betrachteten Fall entspricht der Abfall der Intensität einem Ansteigen der Rotationsunordnung innerhalb der Schichten um eine parallel zur Schichtnormalen ausgerichteten Achse (Abbildung 6-10b), d.h. die Orientierungsordnung der Moleküle in den Schichten ist reduziert, was mit einem Verlust der optischen Biaxialität einhergeht (die Texturen der M Phase sind homöotrop orientierbar). Beim Übergang von der Tief- zur Hochtemperaturphase beobachtet man zusätzlich das reproduzierbare Auftreten eines punktförmigen Reflexes bei  $q_8$  nahezu senkrecht zur Schichtnormalen (Abbildung 6-9). Da Reflexe mit höheren und gemischten MILLER'schen Indices [(20) oder (11)] nicht auftreten und weil der  $d$ -Wert dieses zusätzlichen Reflexes mit der Länge der Moleküle (CPK-Modell, Abbildung 6-10a) in Übereinstimmung ist (identisch mit der Periode entlang des Meridians), kann man annehmen, dass dieser Reflex durch eine molekulare Rotationsunordnung um eine zur Ebene der flachen Moleküle senkrecht ausgerichteten Achse hervorgerufen wird.



**Abbildung 6-9:** Zweidimensionales Röntgenbeugungsmuster einer orientierten Monodomäne der Hochtemperaturphase der binären Mischung 51a/TNF bei 175 °C (siehe Anhang).

Diese Faktoren deuten auf eine lamello-kolumnare Struktur dieser Phase hin. Jedoch zeigt die polarisationsmikroskopisch gefundene Uniaxialität, dass die Säulen dieser lamello-kolumnaren Phase keine Vorzugsorientierung über größere Bereiche hinweg besitzen (Abbildung 6-10c). Dieser Gegensatz wurde auch für andere Mesophasen gefunden, für die eine lamello-kolumnare Struktur vorgeschlagen wurde,<sup>139</sup> und kann bisher noch nicht befriedigend geklärt werden.



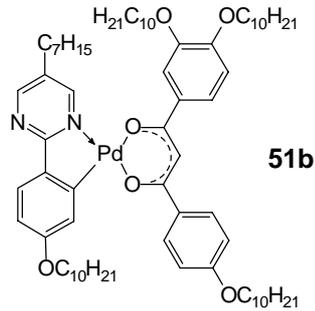
**Abbildung 6-10:** Mögliche Anordnung der Moleküle in der Hochtemperaturphase im binären System **51a/TNF**: a) CPK-Modelle von **51a** und **TNF**; b,c) mögliches Modell für die Organisation der Moleküle in der M Phase mit lamello-kolumnarer Struktur.

Die binären Mischungen der beiden nächsten Homologen dieser Verbindungsreihe mit drei **51b** bzw. vier (symmetrisch verteilten) Alkylketten am Diketonat **51c** und **TNF** zeigen ein ähnliches Phasenverhalten. Auch bei diesen Verbindungen werden im Kontaktbereich mit **TNF** die Phasen der reinen Substanzen destabilisiert. Bei zunehmender **TNF**-Konzentration beobachtet man, wie im System **51a/TNF**, die Induktion der biaxialen smektischen A Phase ( $\text{SmA}_b$ ) und der Hochtemperaturphase (M). Ein Vergleich der drei nahezu identischen Phasendiagramme von **51a/TNF** – **51c/TNF** zeigt, dass in allen drei Systemen die maximale Phasenumwandlungstemperatur der induzierten  $\text{SmA}_b$  Phase bei niedrigeren **TNF**-Konzentrationen liegt als der maximale Klärpunkt der induzierten M Phase (Typ A, Abbildung 6-11).

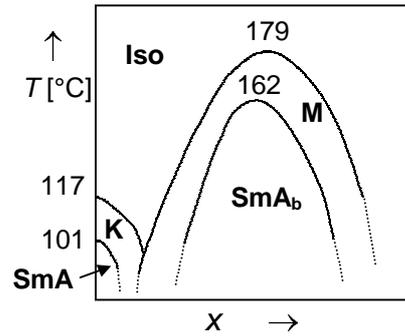
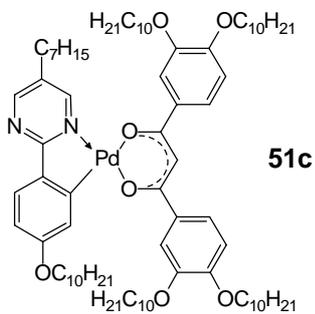
Einen wesentlichen Unterschied zum Phasenverhalten der binären Mischungen der Derivate mit lamellaren Phasen beobachtet man in den binären Systemen der Verbindungen, die kolumnare Phasen ausbilden (**51d** – **51g**). Prinzipiell lässt sich das Phasenverhalten dieser binären Mischungen mit dem Elektronenakzeptor **TNF** in zwei allgemeine Typen unterteilen (Typ B bzw. Typ C, Abbildung 6-11). Während man im Kontaktbereich der Verbindungen **51e** und **51g** mit fünf bzw. sechs  $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ -Alkylketten am Diketonat und **TNF** die Induktion einer kolumnaren Phase, die mit der kolumnaren Phase der reinen Verbindung nicht mischbar ist (Abbildung 6-13), beobachtet, findet man für die Verbindungen **51d** mit vier un-symmetrisch verteilten und **51f** mit zum Teil verkürzten Alkylketten am Diketonat neben der Induktion der kolumnaren Phase wiederum die Induktion der  $\text{SmA}_b$  (Schlieren-Textur mit  $\pi/2$ -Disklinationen) und der M Phase (homöotrop orientiert, Abbildung 6-12).

reine Verbindung  $T$  [°C]

binäre Mischungen 51/TNF

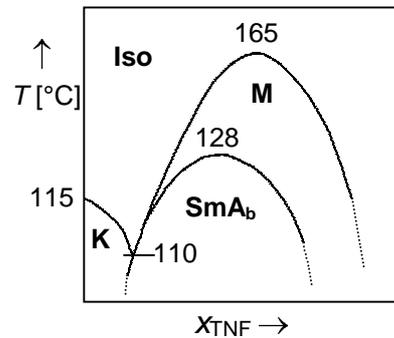
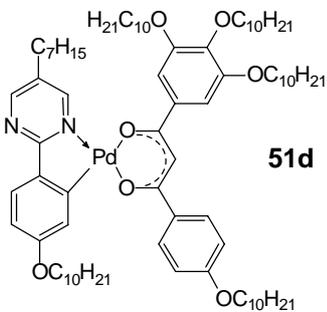


Typ A

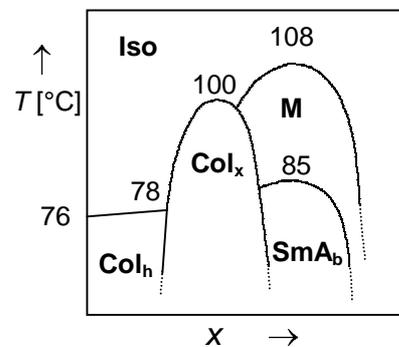
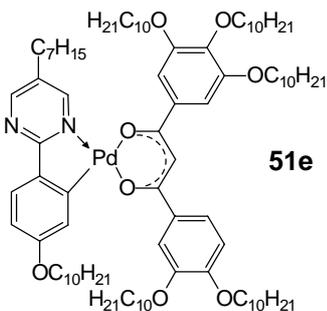
K<sub>1</sub> 110 K<sub>2</sub> 117 (SmA 101) Iso51b/TNF: SmA<sub>b</sub> 162 M 179 Iso

Typ A

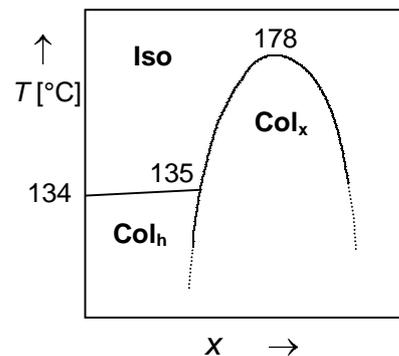
K 115 Iso

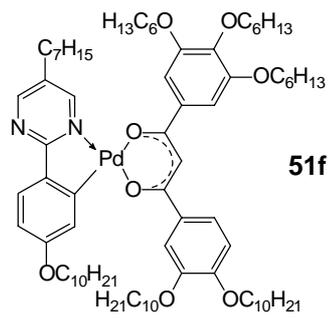
51c/TNF: SmA<sub>b</sub> 128 M 165 Iso

Typ B

K 59 Col<sub>h</sub> 76 Iso51d/TNF: Col<sub>x</sub> 100 Iso  
SmA<sub>b</sub> 85 M 108 Iso

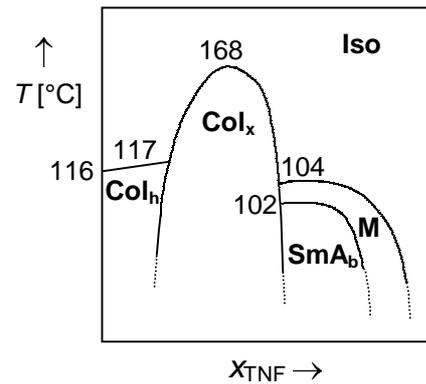
Typ C

K 72 Col<sub>h</sub> 134 Iso51e/TNF: Col<sub>x</sub> 178 Iso

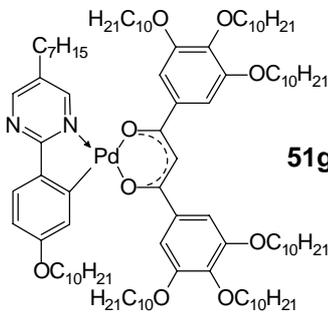


Typ B

K 75 Col<sub>h</sub> 116 Iso

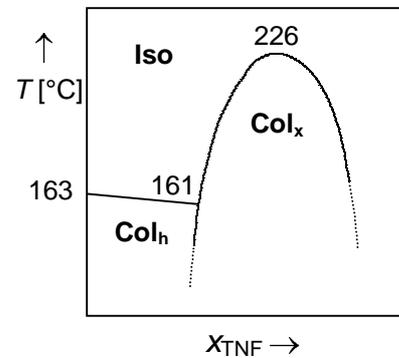


51f/TNF: Col<sub>x</sub> 168 Iso  
SmA<sub>b</sub> 102 M 104 Iso



Typ C

K 79 Col<sub>h</sub> 163 Iso



51g/TNF: Col<sub>x</sub> 226 Iso

Abbildung 6-11: Schematische Phasendiagramme der binären Systeme 51b – g/TNF, abgeleitet aus den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Kontaktpräparate.

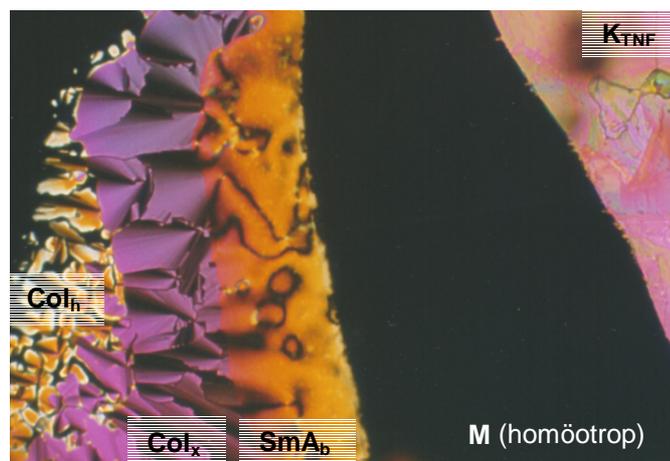
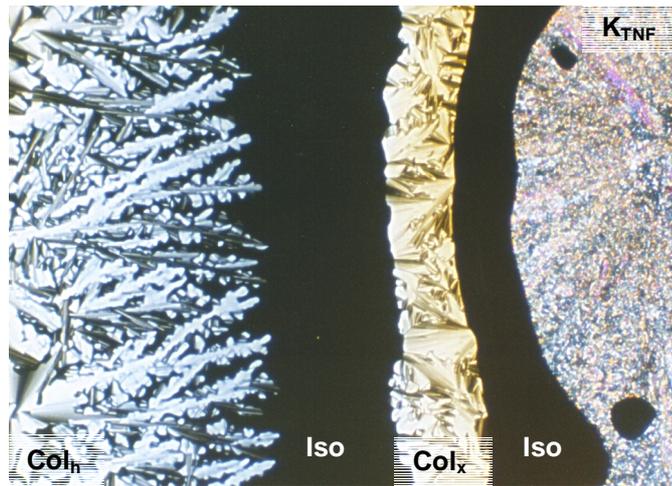


Abbildung 6-12: Polarisationmikroskopische Aufnahme (gekreuzte Polarisatoren) eines Ausschnittes der Kontaktzone der binären Mischung 51f/TNF bei 97 °C (allgemeiner Typ B). Zunehmende TNF-Konzentration von links nach rechts.



**Abbildung 6-13:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme (gekreuzte Polarisatoren) eines Ausschnittes der Kontaktzone der binären Mischung 51g/TNF bei 162 °C (allgemeiner Typ C). Zunehmende TNF-Konzentration von links nach rechts.

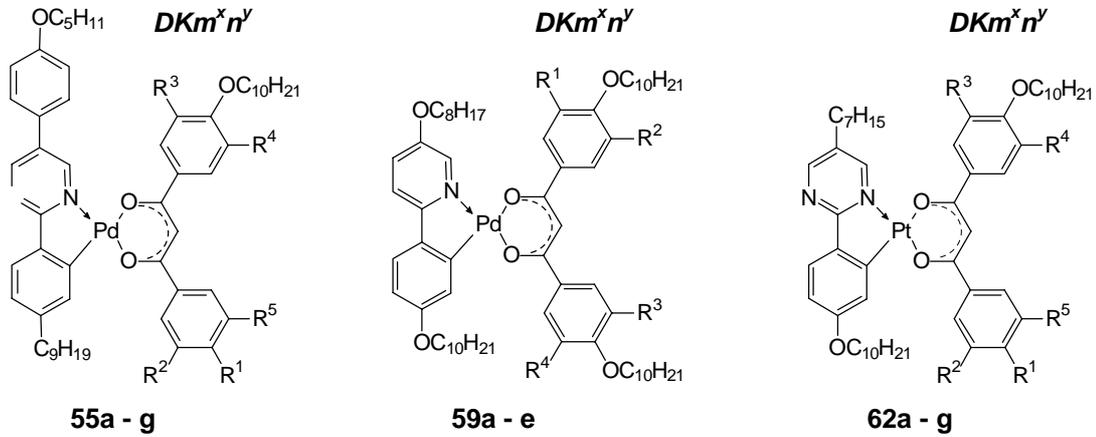
Hierbei erfolgt in den Systemen **51d**/TNF und **51f**/TNF die Induktion der lamellaren ( $SmA_b$ ) bzw. lamello-kolumnaren Phasen (M) bei höheren TNF-Konzentrationen als die Induktion der kolumnaren Phasen ( $Col_x$ ). Eine analoge Phasenabfolge findet man auch für andere Systeme, so z.B. in binären Mischungen polycatenarer Verbindungen mit kolumnaren Phasen und TNF.<sup>126</sup> So scheinen auch in den binären Systemen **51**/TNF neben EDA-Wechselwirkungen besonders sterische und Raumausfüllungseffekte einen entscheidenden Einfluss auf das Mesophasenverhalten dieser binären Systeme zu besitzen. So führt der Einbau von TNF-Molekülen in die säulenförmigen Aggregate der kolumnaren Phasen der reinen Verbindungen bei geringeren TNF-Konzentrationen zur Induktion weiterer kolumnarer Phasen ( $Col_x$ ). Genauere Aussagen über die Struktur der induzierten kolumnaren Phasen  $Col_x$  können bisher aufgrund fehlender Röntgenbeugungsdaten nicht gemacht werden.

Wie aus den Abbildungen der CPK-Modelle (Abbildung 6-8a) ersichtlich ist, entsprechen die molekularen Dimensionen des TNF-Moleküls fast exakt den Abmessungen der aromatischen Zentraleinheit der Palladiumorganyle. So sinkt bei ansteigender TNF-Konzentration die durchschnittliche Anzahl an peripheren Alkylketten pro „Molekül“ (TNF + **51**). Dies führt dazu, dass die säulenförmigen Aggregate aufbrechen, da die polaren Zentraleinheiten von einer verringerten Anzahl an Alkylketten im System nur ungenügend zylindrisch separiert werden können. Die attraktiven *face-to-face*-Wechselwirkungen in diesen Clustern reduzieren die Rotation der Moleküle um deren Längsachse so stark, dass auch in diesen Systemen eine biaxiale smektische A Phase bei tieferen Temperaturen induziert wird, in der die Moleküle in Schichten orthogonal ausgerichtet sind.

### 6.2.2 Binäre Mischungen weiterer Palladium- und Platinorganyle mit TNF

Im Weiteren sollen nun die Mesophaseneigenschaften der mononuklearen *ortho*-palladierten 2,5-Diphenylpyrimidine **55a – g**, 2-Phenylpyridine **59a – e** und *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidine **62a – g** in binären Mischungen mit dem Elektronenakzeptor TNF vorgestellt werden. Die ausgebildeten Phasen sowie deren Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt. Die angegebenen Typen beziehen sich auf einen Vergleich mit den schematischen Phasendiagrammen der binären Mischungen der *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidinderivate **51a – g** und TNF (Abbildung 6-11).

**Tabelle 6-1:** Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C] der reinen Verbindungen mit denen der binären Mischungen mit TNF (angegeben sind jeweils die maximalen Klärtemperaturen der induzierten Phasen in der Reihenfolge steigender TNF-Konzentrationen). M = Phase mit Fächertextur und homöotropen Bereichen, wahrscheinlich lamello-kolumnarer Struktur (siehe Abbildung 6-10); Col<sub>x</sub>, Col<sub>y</sub> = verschiedene kolumnare Phasen mit unbekannter Struktur; X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> = nicht identifizierte Mesophasen.



Verb.	$m^x n^y$	reine Verbindung, $T$ [°C]	$T_{max}$ [°C] <sup>a</sup> mit TNF	Typ
<b>55a</b>	$10^1 10^1$	K 178 SmA 196 Iso	SmA <sub>b</sub> 182 M 235 Iso	A
<b>55b</b>	$10^2 10^1$	K 113 SmC 122 SmA 147 Iso	SmA <sub>b</sub> 163 M 207 Iso	A
<b>55c</b>	$10^2 10^2$	K 126 (SmC 114) Iso	SmA <sub>b</sub> 156 M 190 Iso	A
<b>55d</b>	$10^3 10^1$	K 108 Col <sub>h</sub> 123 Iso	Col <sub>x</sub> 156 Iso	B
			SmA <sub>b</sub> 139 M 143 Iso	
<b>55e</b>	$10^3 10^2$	K 82 X 103 Iso	Col <sub>h</sub> 126 Iso	C
			Col <sub>x</sub> 163 Iso	
<b>55f</b>	$6^3 10^2$	K 112 Col <sub>h</sub> 131 Iso	Col <sub>x</sub> 163 Iso	C
<b>55g</b>	$10^3 10^3$	K 125 Col <sub>h</sub> 166 Iso	Col <sub>x</sub> 215 Iso	C
<b>59a</b>	$10^1 10^1$	K 99 Iso	X <sub>2</sub> 177 Iso	
			Col <sub>x</sub> 135 Iso	
<b>59b</b>	$10^2 10^1$	K 58 Iso	X <sub>2</sub> 147 Iso	
			Col <sub>x</sub> 111 Iso	
<b>59c</b>	$10^2 10^2$	K 65 Iso	Col <sub>x</sub> 146 Iso	C
<b>59d</b>	$10^3 10^2$	K 47 Iso	Col <sub>x</sub> 158 Iso	C
			Col <sub>x</sub> 121 Iso	
<b>59e</b>	$10^3 10^3$	K 47 Col <sub>h</sub> 121 Iso	Col <sub>x</sub> 230 Iso	C
<b>62a</b>	$10^1 10^1$	K 137 SmA 145 Iso	SmA <sub>b</sub> 202 M 216 Iso	A
<b>62b</b>	$10^2 10^1$	K 126 (SmA 106) Iso	SmA <sub>b</sub> 170 M 207 Iso	A
<b>62c</b>	$10^2 10^2$	K 117 Iso	SmA <sub>b</sub> 154 M 163 Iso	A
<b>62d</b>	$10^3 10^1$	K 62 Col <sub>h</sub> 78 Iso	SmA <sub>b</sub> 98 M 112 Iso	A
<b>62e</b>	$10^3 10^2$	K 74 Col <sub>h</sub> 151 Iso	Col <sub>x</sub> 203 Iso	B
			SmA <sub>b</sub> 100 M 106 Iso	
<b>62f</b>	$6^3 10^2$	K 78 Col <sub>h</sub> 134 Iso	Col <sub>x</sub> 193 Iso	B
			SmA <sub>b</sub> 103 M 117 Iso	
<b>62g</b>	$10^3 10^3$	K 76 Col <sub>h</sub> 170 Iso	Col <sub>x</sub> 238 Iso	C

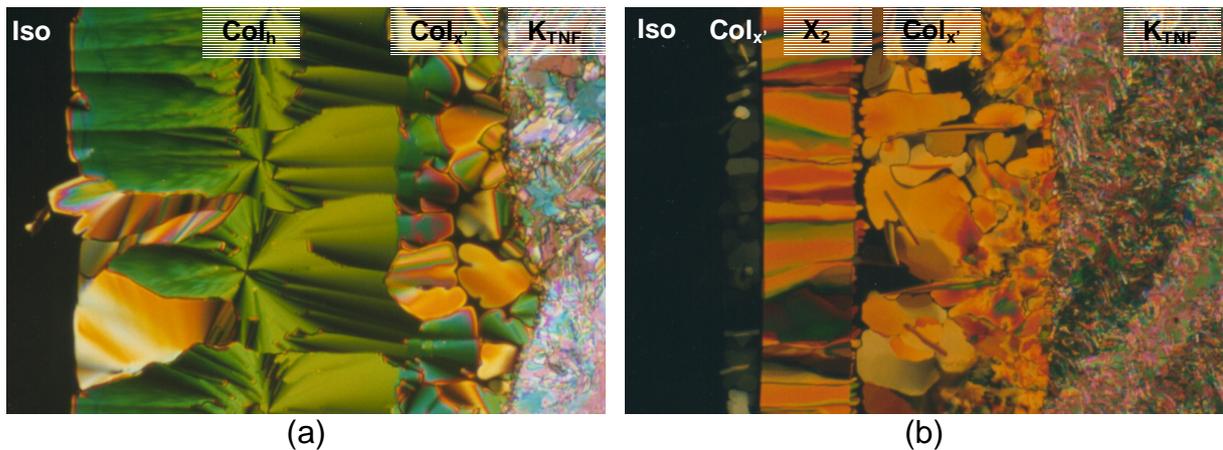
<sup>a</sup> Die Umwandlungstemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch bestimmt.

Auch bei den induzierten Mesophasen der binären Mischungen sind ähnliche Trends wie bei den reinen Verbindungen feststellbar. Das Phasenverhalten der binären Systeme der *ortho*-palladierten 2,5-Diphenylpyrimidin- **55** bzw. der *ortho*-platinierten 2-Phenylpyrimidinderivate **62** und TNF ist nahezu identisch mit dem Phasenverhalten der binären Systeme **51a** – **g**/TNF.

Vergleicht man die Phasenumwandlungstemperaturen der binären Mischungen der 2,5-Diphenylpyrimidin- **55** und der 2-Phenylpyrimidin-Palladiumorganyle **51**, so beobachtet man analog zu den Reinverbindungen aufgrund des längeren *rigid core* der Diphenylpyrimidin-Einheit eine höhere Stabilität der lamellaren ( $SmA_b$ ), lamello-kolumnaren (M) und eine geringere Stabilität der kolumnaren Phasen ( $Col_x$ ) der Diphenylpyrimidinderivate. Eine Ausnahme bildet hierbei das binäre System **55e**/TNF, in dem bei zunehmender TNF-Konzentration neben der geringfügig destabilisierten Phase  $X_1$  der Reinsubstanz noch zwei weitere kolumnare Phasen induziert werden. Die bei niedrigerer TNF-Konzentration induzierte kolumnare Phase zeigt die hier für eine Reihe von Substanzen mit hexagonal kolumnaren Phasen beobachtete sphärolithische Textur, während die Mesophase ( $Col_x$ ), die bei weiterer Erhöhung der TNF-Konzentration im Kontaktbereich beobachtet wird, eine Mosaik-Textur vorweist. Beide induzierten Phasen sind durch eine scharfe Phasengrenze voneinander getrennt und besitzen demnach eine unterschiedliche Struktur (Abbildung 6-14a).

Die Pt-derivate **62a** – **g** zeigen auch in den binären Systemen ein fast identisches Phasenverhalten zu den analogen Pd-Verbindungen **51a** – **g**. Die Maximalwerte der Umwandlungstemperaturen der induzierten Phasen sind hierbei ausschließlich aufgrund der höheren Polarisierbarkeit des Pt-Atoms in Analogie zu den Reinverbindungen bei den Platinderivaten etwas höher (Pt-Pt-Wechselwirkungen existieren durch den Einbau von TNF-Molekülen in den binären Mischungen nicht). Die Stabilität der induzierten Phasen in den binären Systemen kann also durch den formalen Ersatz des Pd-Atoms in **51** durch ein Pt-Atom in **62** erhöht werden.

Entscheidend beeinflusst wird das Mesophasenverhalten der *ortho*-palladierten 2-Phenylpyrimidinderivate **59a** – **e** in den binären Systemen mit TNF. So beobachtet man beim Abkühlen der isotropen Schmelze im Kontaktbereich zwischen den Derivaten **59a** bzw. **59b** und TNF die Induktion einer Mesophase  $X_2$  (Tabelle 6-1) mit einer unspezifischen Textur. Bei weiterem Abkühlen bildet sich in der Kontaktzone links und recht neben der  $X_2$  Phase eine weitere Phase aus, die durch eine Mosaiktextur gekennzeichnet ist, die der Textur der  $Col_x$  Phase des binären Systems **55e**/TNF in gewisser Weise ähnlich sieht (Abbildung 6-14b).



**Abbildung 6-14:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme (gekreuzte Polarisatoren) eines Ausschnittes der Kontaktzone der binären Mischung: a) **55e**/TNF bei 127 °C; b) **59a**/TNF bei 138 °C. Zunehmende TNF-Konzentration von links nach rechts.

In den binären Systemen der weiteren Homologen dieser Reihe mit vier, fünf und sechs  $OC_{10}H_{21}$ -Alkylketten am Diketonat kommt es mit Ausnahme des Systems **59d**/TNF, in dem zwei verschiedene kolumnare Phasen ( $Col_x$ ,  $Col_x'$ ) induziert werden, zur Induktion einer kolumnaren Phase ( $Col_x$ ), die alle durch eine sphärolithische Textur gekennzeichnet sind. Erstaunlicherweise zeigen die binären Mischungen der 2-Phenylpyridinderivate **59** eine Induktion von kolumnaren Phasen auch bei geringerer Anzahl an Alkylketten im Molekül. Auch hierfür scheinen aber die sterischen Einflüsse der Phenylpyridin-Einheit verantwortlich zu sein, da die sterische Hinderung der beiden *ortho*-ständigen H-Atome sehr wahrscheinlich zu einer Abweichung von der planaren Geometrie der Zentraleinheit führt (siehe Abbildung 4-11). Bei der Packung der Moleküle in Säulen wird dieser Einfluss der sterischen Hinderung durch den Einbau der TNF Moleküle offensichtlich genügend kompensiert, was zur Ausbildung von kolumnaren Mesophasen führt. Eine Anordnung der Moleküle, wie sie für die  $SmA_b$  Phase beschrieben ist, setzt eine nahezu planare molekulare Gestalt der Moleküle voraus. Demzufolge beobachtet man für die mononuklear *ortho*-palladierten 2-Phenylpyridine die Induktion dieser speziellen Mesophase in den binären Mischungen mit TNF nicht.

## 7 Zusammenfassung

Ionische und nichtionische Amphiphile, Blockcopolymerer und niedermolekulare Blockmoleküle sind wichtige Verbindungsklassen, die flüssigkristallines Verhalten aufweisen können. Die Flexibilität dieser Systeme führt zur Ausbildung vielfältiger Mesophasen, wie lamellarer, kolumnarer und verschiedener intermediärer Phasen, so z.B. kubischer Phasen, in Abhängigkeit vom Raumbedarf der inkompatiblen Segmente.<sup>2</sup>

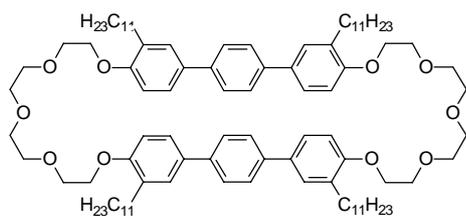
Durch starre, zumeist aromatische Segmente lässt sich die Struktur von Mesophasen modifizieren. Hierbei begünstigen stäbchenförmige (calamitische) rigide Einheiten die Ausbildung von Schichtstrukturen (smektische Mesophasen) und scheibenförmige (diskotische) rigide Einheiten die Ausbildung säulenförmiger Stapelstrukturen (kolumnare Mesophasen).

Prinzipiell vollzieht sich der Übergang von lamellarer zu kolumnarer Organisation, wenn man von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülgestalt übergeht – also durch eine Modifikation der molekularen Gestalt. In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien zur Synthese von Molekülen verfolgt, die einen Übergang calamitisch – diskotisch darstellen. Hierzu wurde die Anzahl terminal verknüpfter Alkylketten bei calamitischen Strukturen erhöht (polycatenare Verbindungen)<sup>11</sup> und bei diskotischen Strukturen systematisch reduziert,<sup>14,15</sup> diskotische Strukturen wurden zu brettartigen Strukturen ausgedehnt<sup>14,17</sup> und in einem weiteren Ansatz mit calamitischen Strukturen kombiniert.<sup>22,23</sup> Derartige Materialien erwecken aus materialwissenschaftlicher und aus akademischer Sicht besonderes Interesse, da die Ausbildung interessanter flüssigkristalliner Phasen, wie kubischer Phasen,<sup>12</sup> diskotisch lamellarer Phasen,<sup>14,16</sup> lamello-kolumnarer<sup>21</sup> bzw. biaxial nematischer<sup>18</sup> und biaxial smektischer A Phasen,<sup>20</sup> eventuell neuartige Anwendungsgebiete eröffnet.

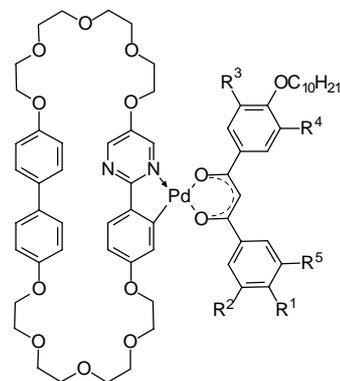
Ziel dieser Arbeit sollte es sein, neue Konzepte für Übergänge von einer calamitischen zu einer diskotischen Molekülgestalt und somit für einen Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation in flüssigkristallinen Systemen zu erarbeiten.

Zur Umsetzung dieses Vorhabens wurden verschiedene Strategien verfolgt:

- Es wurden Polyethermakrocyclen synthetisiert, in denen zwei calamitische Einheiten über deren terminale Enden durch Polyetherbrücken miteinander verknüpft sind. Durch Verknüpfung mit lateralen Alkylketten (Verb. **19**) sollte geprüft werden, ob Polyethercyclophane mit kolumnaren Mesophasen zugänglich sind. Der Einbau heterocyclischer calamitischer Einheiten (Phenylpyrimidineinheiten) in diese Polyethercyclophane ermöglicht den Zugang zu neuartigen Metallomesogenen. Diese Makrocyclen mit N-Donorgruppen können über Cyclometallierungsreaktionen und anschließenden Ligandenaustausch mit einem (Verb. **35**) oder zwei (Verb. **48**) halbscheibenförmigen 1,3-Diketonatliganden verknüpft werden. Eine schrittweise Veränderung der Anzahl der Alkylketten an den 1,3-Diketonatliganden erlaubt eine schrittweise Änderung der Molekülgestalt.



**19:** K 146 Iso

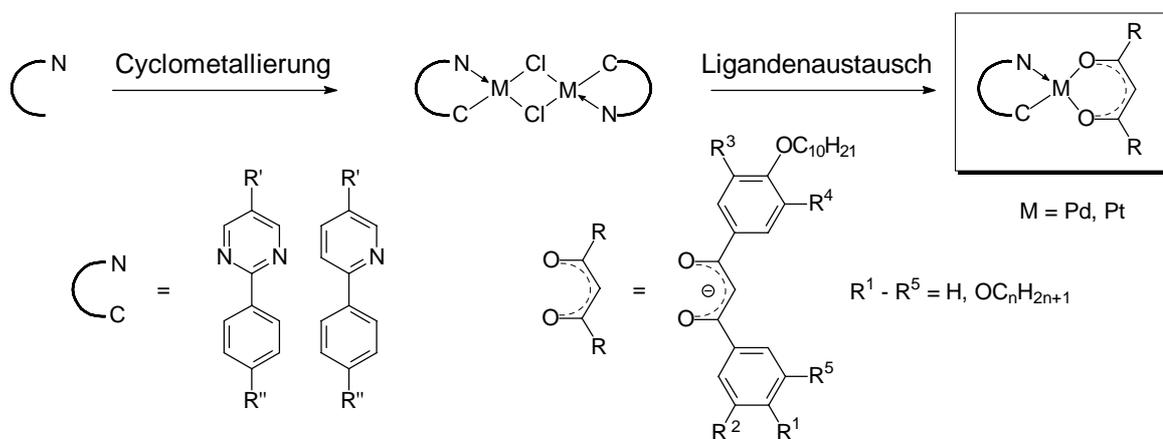


**35a – g:** R<sup>1</sup> – R<sup>5</sup> = H, OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

- Schließlich können durch Cyclometallierung von heteroaromatischen Mesogenen, gefolgt von Ligandenaustauschreaktionen mit 1,3-Diketonaten, nicht-cyclische Modellverbindungen der metallorganischen Paracyclophanderivate erhalten werden. Hier kann durch Vergrößerung der Anzahl der Alkylketten ein schrittweiser Übergang von einer K-förmigen zu einer halbscheibenförmigen Molekülgestalt realisiert werden.

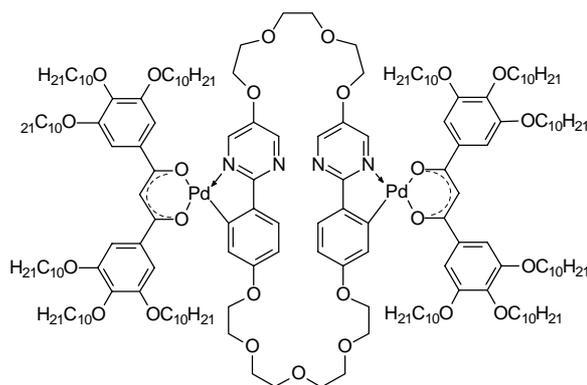
Die Darstellung der Cyclophane erfolgte durch *template*-gesteuerte Makrocyclisierungsreaktionen.<sup>68</sup> Die *ortho*-Metallierungsreaktionen (*ortho*-Palladierung,<sup>30</sup> *ortho*-Platinierung<sup>34</sup>) zu den  $\mu$ -chloro-verbrückten Zwillingstrukturen und die Ligandenaustauschreaktionen mit den entsprechend substituierten Thallium-1,3-diphenylpropan-1,3-dionaten<sup>30</sup> waren die Schlüsselschritte der Synthesen der neuen Metallomesogene.

Die Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften erfolgten durch Polarisationsmikroskopie, Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugungsexperimente.



Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Eine direkte Anbindung von flexiblen Alkylketten an die rigiden aromatischen Einheiten der Paracyclophanderivate führt zu Verbindungen, die keine thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen (z.B. Verbindung **19**).



**48:** K 108 Col<sub>h</sub> 208 Iso

- In beiden Serien der makrocyclischen Metallomesogene, den mononuklearen Verbindungen mit einer Diketonateinheit (Verbindungen **35a** – **g**) und den dinuklearen Verbindungen mit zwei Diketonateinheiten („Schmetterlings“-Mesogene, z.B. Verbindung **48**)<sup>80</sup>, bestimmt die Anzahl der am 1,3-Diketonat fixierten Alkylketten den Mesophasentyp. Sind je zwei bzw. drei Alkylketten an den Diketonateinheiten fixiert, beobachtet man smektische Phasen (SmA, SmC), sind fünf bzw. sechs Alkylketten fixiert, werden kolumnare Phasen

ausgebildet ( $\text{Col}_h$ ). Bei einer Anzahl von vier Alkylketten je Diketonateinheit bestimmt die Verteilung der Ketten den Mesophasentyp. Bei den hier vorgestellten mono- bzw. dinuklearen palladiumorganischen Verbindungen handelt es sich um die ersten Paracyclophanderivate, die thermotrope kolumnare Mesophasen aufweisen.

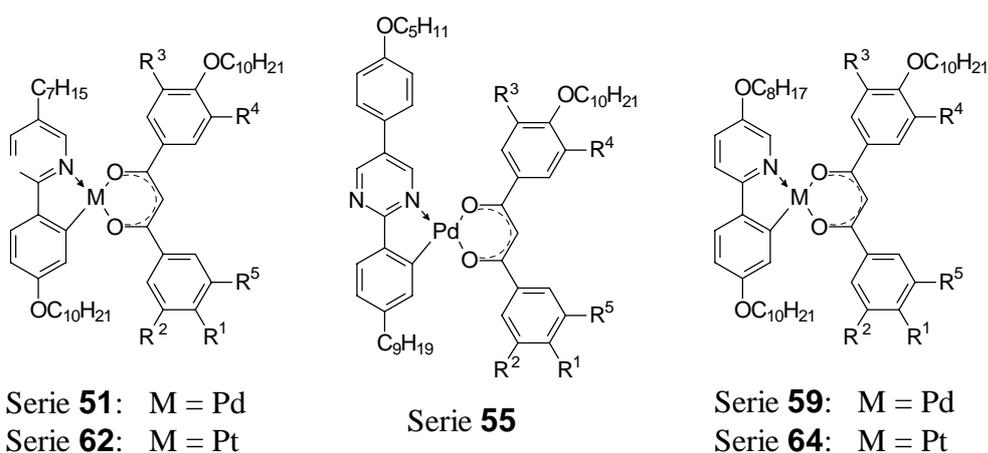
– Für die Verbindungsreihen der 2-Phenylpyrimidin/1,3-Bis(*n*-alkoxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladiumderivate (Serie **51** und **53**) findet man in Analogie zu den palladiumorganischen Verbindungen mit Paracyclophan-Einheiten für die Derivate mit insgesamt vier und fünf Alkylketten smektische Phasen (SmA, SmC) und für die Derivate mit sechs bis acht Alkylketten hexagonal kolumnare Phasen. Bei zunehmender Alkylkettenzahl verlieren die smektischen Phasen an Stabilität, und die kolumnaren Phasen werden stabilisiert.

– Eine Verlängerung der rigiden aromatischen Einheit durch den Ersatz der 2-Phenylpyrimidin- mit einer 2,5-Diphenylpyrimidin-Einheit (Serie **55**) führt zu einer deutlichen Stabilisierung der smektischen Phasen bei den Derivaten mit geringerer Anzahl an Alkylketten und zu einer Einschränkung der Existenzbereiche der kolumnaren Phasen bei den Derivaten mit einer höheren Anzahl an Alkylketten.

– Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig potentielle Metallomesogene mit *ortho*-palladierten 2-Phenylpyridin-Einheiten synthetisiert (Serie **59**). Diese Verbindungen sind nicht flüssigkristallin, wenn die Zentraleinheit von weniger als acht Alkylketten umgeben ist. Hierfür scheint u.a. die Abweichung der Zentraleinheit von der ideal planaren Konformation, hervorgerufen durch eine sterische Hinderung der *ortho*-ständigen H-Atome der 2-Phenylpyridin-Einheit, verantwortlich zu sein.

– Durch Ersatz des Pd-Atom durch ein Pt-Atom in diesem System wurden erste mononuklear *ortho*-platinerte 2-Phenylpyridin/1,3-Diketonatverbindungen (Serie **64**) erhalten, die durchgehend auch bei geringerer Anzahl fixierter Alkylketten flüssigkristallines Verhalten aufweisen. Hiermit konnte eindeutig festgestellt werden, dass die höhere Polarisierbarkeit und die wesentlich stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen der  $d^8$ -konfigurierten Pt(II)-Atome<sup>112,114</sup> in diesen Verbindungen zu einer Mesophaseninduktion führen.

– Aus den gleichen Gründen beobachtet man für die mononuklear *ortho*-platinerten 2-Phenylpyrimidin/1,3-Diketonatverbindungen (Serie **62**) unter Beibehaltung des Mesophasentyps eine Stabilisierung der Mesophasen im Vergleich zu den strukturell verwandten Pd-Verbindungen (Serie **51**).



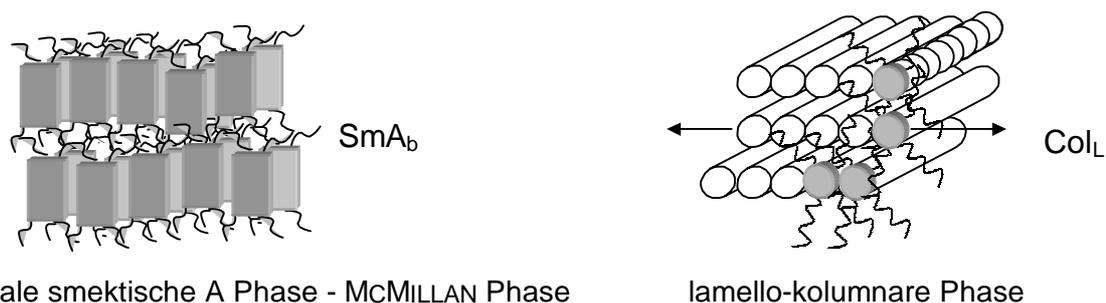
Prinzipiell wird auch bei diesen Verbindungen das Mesophasenverhalten entscheidend durch die Anzahl der fixierten Alkylketten beeinflusst, und man findet einen direkten Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation der Moleküle bei Vergrößerung der

Anzahl der Alkylketten. Die Ausbildung von kubischen oder anderen intermediären Phasen, wie sie für polycatenare Moleküle<sup>12</sup> und amphiphile Verbindungen<sup>74</sup> beschrieben wurden, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die intensiv gelb gefärbten Platinverbindungen **62** und **64** zeigen weiterhin aufgrund der Pt...Pt-Wechselwirkungen Fluoreszenzeigenschaften in Lösung und im Festkörper. Die analogen Palladiumverbindungen **51** zeigen weder in Lösung noch im Festkörper Fluoreszenzeigenschaften aufgrund der deutlich schwächeren Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pd(II)-Atome. Zusätzlich findet man für eine Reihe der Platinverbindungen nach Pulsbelichtung eine Photo-EMK, sie sind also photoleitend. Hierbei wird deutlich, dass Photoleitfähigkeit und Fluoreszenz als Konkurrenzreaktionen verstanden werden können. Die im Bereich >500 nm gut fluoreszierenden Verbindungen besitzen demnach genügend schnelle Desaktivierungskanäle, und die vergleichsweise schlechter fluoreszierenden Verbindungen, die diese Konkurrenzkanäle nicht besitzen, zeigen nach Pulsbelichtung deutlich transiente Spannungen mit Maximalwerten bis zu 2.4 mV.

Angeregt durch zahlreiche Arbeiten über den Einfluss von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen auf das mesomorphe Verhalten von Flüssigkristallen<sup>125-131</sup> wurden binäre Mischungen der synthetisierten metallorganischen Verbindungen mit dem Elektronenakzeptor TNF studiert:

– In allen untersuchten binären Mischungen beobachtet man die Induktion von Mesophasen. Hierbei findet man für die Phenylpyrimidinderivate mit geringerer Anzahl an fixierten Alkylketten die Induktion einer biaxialen smektischen A Phase (MCMILLAN Phase). Die ausgebildete Fächer-Textur zeigt die Schichtstruktur an. Die Existenz einer Schlieren-Textur beweist die Biaxialität der Phase, und das zweidimensionale Beugungsbild orientierter Proben belegt die orthogonale Anordnung der Moleküle in den Schichten. Somit stellt dies den ersten experimentellen Beweis der von DE GENNES theoretisch vorausgesagten MCMILLAN Phase<sup>20</sup> dar, deren Eigenschaften von BRAND, CLADIS und PLEINER theoretisch vorausgesagt<sup>134</sup> und hier experimentell nachgewiesen wurden.<sup>132</sup> Bei weiterer Erhöhung der Temperatur findet man in diesen Mischungen oberhalb der biaxialen smektischen A Phase (SmA<sub>b</sub>) die Induktion einer weiteren Phase, die wahrscheinlich eine lamello-kolumnare Struktur (Co<sub>L</sub>) besitzt, in der die flachen Moleküle in den Säulen nicht geneigt sind.



– In den binären Mischungen mit TNF, in denen die metallorganischen Moleküle eine höhere Anzahl an fixierten Alkylketten tragen, beobachtet man die Induktion verschiedener kolumnarer Phasen, deren Struktur bisher noch nicht röntgenographisch eindeutig aufgeklärt werden konnte. Hier könnten weitere detaillierte röntgenographische Untersuchungen helfen, das Mesophasenverhalten und die molekulare Organisation in diesen binären Mischungen der palladium- und platinorganischen Verbindungen mit dem Elektronenakzeptor TNF zu verstehen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch die Kombination von verschiedenen molekularen Architekturen in diesen mononuklearen metallorganischen Verbindungen eine

Reihe von flüssigkristallinen Verbindungen synthetisiert werden konnte, die in Reinsubstanz oder in binären Mischungen mit Elektronenakzeptoren eine Vielfalt von unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen ausbilden, die durch gezielte Änderungen der molekularen Gestalt beeinflusst werden können. In den hier betrachteten Systemen vollzieht sich der Übergang von einer lamellaren zu einer kolumnaren Organisation in den Mesophasen ohne die Ausbildung von kubischen Phasen. Nach Zusatz von TNF beobachtet man die Ausbildung einer biaxialen smektischen A Phase und einer Mesophase mit wahrscheinlich lamello-kolumnarer Struktur. Möglicherweise können diese Mesophasen als Zwischenphasen des Übergangs zwischen lamellarer und kolumnarer Organisation bei rigiden, flächigen Molekülen angesehen werden.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet<sup>140</sup> und z.T. vor der Verwendung mit Hilfe der KARL-FISCHER-Methode<sup>141</sup> auf ihren Wassergehalt geprüft. Toluol-4-sulfonylchlorid wurde mehrfach aus *n*-Heptan umkristallisiert und unter Argon gelagert. Das eingesetzte Kaliumtosylat KOTos wurde durch Zugabe einer Lösung von KOH in MeOH zu einer gesättigten Lösung von 4-Toluensulfonsäure in MeOH, Filtration und anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum hergestellt. Die entsprechenden Oligoethylenglykole wurden im Vakuum destilliert und über Molekularsieb 4Å aufbewahrt. Die Halogenalkane wurden zumeist ohne vorherige Reinigung (Destillation), sondern wie kommerziell erhalten, eingesetzt.

Kieselgel [ $d = 0.040 - 0.036 \mu\text{m}$ ,  $0.036 - 0.200 \mu\text{m}$  (*Merck*)] wurde für die Säulenchromatographie verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> bzw. neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Aluminiumfolien (*Merck*) verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht (254 und 366 nm), durch Besprühen des Dünnschichtchromatogramms mit alkalischer Bromthymolblau-Lösung und anschließender Einwirkung von Ammoniak, Kaliumpermanganat- oder Cerammoniumnitrat-Lösung oder mit DRAGENDORFF's Reagenz<sup>142</sup>. Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie (*Varian Gemini 200*, *Varian VXR 400*, *Varian Unity 500*) mit Tetramethylsilan als innerem Standard, EI-Massenspektrometrie EI-MS (*Intectra GmbH*, AMD 402, 70 eV) und Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie ESI-MS (*Finnigan MAT LCQ*), IR-Spektroskopie (*Spectrum 1000*, *Perkin-Elmer*) sowie mittels Elementaranalyse (CHNS-932, *Leco Co.*) nachgewiesen.

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

Phasenumwandlungstemperaturen werden in Grad Celsius angegeben und sind nicht korrigiert. Die Umwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop nach KOFLER oder mit einem *Mettler FP 82 HT* bzw. *Linkam LTS 350* Heiztisch in Verbindung mit einem *Nikon Optiphot 2* Polarisationsmikroskop bestimmt und mit den Ergebnissen der DSC-Messungen mit einem *Perkin-Elmer DSC-7* (Heiz- und Kühlrate 10 K·min<sup>-1</sup>) abgestimmt.

Die Röntgenstreuungsexperimente wurden mit Hilfe eines GUINIER-Diffraktometers (*Huber*, Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) durchgeführt und mit einer Filmkamera aufgezeichnet. Orientierte Phasen der einzelnen Proben wurden mit einem zweidimensionalen Detektor (HI-STAR, *Siemens*) untersucht.

Absorptionsspektren wurden mittels eines *Shimadzu 3101 PC* UV-VIS-NIR Spektrophotometers erhalten. Die Emissionsspektren wurden an einem *Perkin-Elmer LS 50B* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Für die Photo-EMK Messungen wurde eine Messapparatur aus folgenden Bestandteilen benutzt: Farbstofflaser UDL 210 (Fa. *Lasertechnik Berlin*), Pulsleistung >30  $\mu\text{J}$ , gepumpt durch N<sub>2</sub>-Pumplaser MSG 800 (Fa. *Lasertechnik Berlin*),  $\lambda_{\text{exc.}} = 337 \text{ nm}$ ,  $2.7 \cdot 10^{13}$  Quanten/Blitz,  $t_{1/2} = 0.5 \text{ ns}$ ; Registrierung mittels Digitaloszilloskop (*Philips PM3394*). Die Probenpräparation erfolgte durch Einschweißen der mikrokristallinen bzw. amorphen Feststoffe (nach Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln) zwischen zwei Polyethylen-Folien ohne vorherige thermische Behandlung.

Folgende Chemikalien und Reagenzien wurden kommerziell erworben:

- 4,4'-Dihydroxybiphenyl (*Merck*)
- 4-Bromphenol (*Aldrich*)
- 1,4-Phenyldiboronsäure (*Lancaster*)
- 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (*Janssen Chimica*)
- 3,4-Dibromthiophen (*Lancaster*)
- Methyllithium (1.6M Lösung in Diethylether) (*Fluka*)
- 1,3-Bis(diphenylphosphino)propannickel(II)chlorid [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] (*Aldrich*)
- Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (*Lancaster*)
- 5-Benzyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin
- 3-Picolin (*Aldrich*)
- β-Methallylchlorid (*Fluka*)
- Bortribromid (*Merck*)
- Thallium(I)ethanolat (*Aldrich*)
- Kaliumtetrachloroplatinat K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (*Alfa*)

Alle anderen Chemikalien und Reagenzien waren im Arbeitskreis vorhanden oder wurden, wie die hier nachstehend genannten, im Rahmen anderer Projekte von weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises synthetisiert:

- 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **A1**
- 4-Decyloxyacetophenon **A3**
- 2-(4-decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**<sup>84</sup>
- 2-(4-octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin **A8**<sup>84</sup>
- 5-(4-pentyloxyphenyl)-2-(4-nonylphenyl)pyrimidin **A9**<sup>85</sup>
- 6-Iodo-3-pyridinol **A10**<sup>92</sup>
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]-pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**<sup>51</sup>
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36-Nonaoxa-3,18,44,47-tetraazapentacyclo[35.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]-heptatetraconta-1(39),2,4,16,18,20,22,37,40,42,46-undecaen **A5**<sup>51</sup>
- 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]-pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A6**<sup>51</sup>
- 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **A2**
- 4-Decyloxyphenylboronsäure **A11**

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil dient lediglich der Vereinfachung und Übersichtlichkeit und folgt nicht konsequent der IUPAC-Nomenklatur.

## 8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 8.2.1 WILLIAMSON-Veretherung

#### *Methode A:*

Zu einer Suspension von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10 Äquivalente) und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid (katalytische Menge, 3 - 5 mg) in Acetonitril ( $1 - 5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) werden in einer Argonatmosphäre das Phenol (1 Äquivalent) und das entsprechende Tosylat oder Halogenid (1.1 Äquivalente je phenolischer OH-Gruppe) zugegeben und unter Rühren am Rückfluss erwärmt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Sobald kein Phenol mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Diethylether und destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch einmal mit dem entsprechenden organischen Lösungsmittel extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 5M HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt oder aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

#### *Methode B:*

Zu einer Suspension von gepulvertem KOH (1 Äquivalent) in DMSO ( $1.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) werden nacheinander die heteroaromatische Hydroxyverbindung und das entsprechende Iodalkan (je 1 Äquivalent) auf einmal zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung ca. 30 min bei Raumtemperatur rühren, gießt auf destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  ( $10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) und lässt über Nacht stehen. Die wässrige Phase wird nun dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt. In manchen Fällen fällt das Produkt so rein an, dass es ohne weitere Reinigungsschritte für Folgereaktionen eingesetzt werden kann.

### 8.2.2 Tosylierung

#### *Methode A:*

Der entsprechende Alkohol (1 Äquivalent) wird in einem Gemisches aus gleichen Teilen THF und 20%iger wässriger NaOH-Lösung ( $5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) vorgelegt und auf  $0 - 5^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird unter starkem Rühren über einen Zeitraum von ca. 2 h Toluol-4-sulfonylchlorid (1.2 Äquivalente je OH-Funktion) in THF ( $2.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) mittels einer automatischen Dosierpumpe zugegeben. Man lässt weitere 2 h bei dieser Temperatur rühren und versetzt die Reaktionsmischung anschließend mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Gemisch wird dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

#### *Methode B:*

Zu einer Lösung von Triethylamin (3.7 Äquivalente), 4-Dimethylaminopyridin DMAP (0.05 Äquivalente) und dem entsprechenden Alkohol (1 Äquivalent) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $16 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) wird über einen Zeitraum von 3 h bei einer Temperatur von  $0 - 5^\circ\text{C}$  eine Lösung

von Toluen-4-sulfonylchlorid (4 Äquivalente) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $0.5 \text{ ml} \cdot (\text{mmol}_{\text{TosCl}})^{-1}$ ] mit Hilfe einer automatischen Dosierpumpe zugetropft. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, und dampft die Lösung anschließend auf ein Drittel ihres Volumens ein, wäscht je zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, 1M wässriger Citronensäure-Lösung und einmal mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt.

#### *Methode C:*

Eine Lösung von Toluen-4-sulfonylchlorid (2.2 Äquivalente) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $5 \text{ ml} \cdot (\text{mmol}_{\text{TosCl}})^{-1}$ ] wird zu einer Lösung des entsprechenden Alkohols (1 Äquivalent) und Pyridin (4 Äquivalente) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Man lässt noch 5 h bei dieser Temperatur weiterrühren und anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Sobald kein freier Alkohol mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), versetzt man mit eisgekühlter 5%iger  $\text{HCl}$  ( $10 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt.

### 8.2.3 Synthese der Paracyclophanderivate – Makrocyclisierung *via* WILLIAMSON-Veretherung

Zum Ausschluss von  $\text{O}_2$  und Luftfeuchtigkeit wird die gesamte Apparatur vor Reaktionsbeginn unter Vakuum ausgeheizt um anschließend unter einer Argonatmosphäre auf Raumtemperatur abzukühlen. Diese Prozedur wird gegebenenfalls mehrfach wiederholt.

Das Tosylat /Bistosylat/ und das entsprechende Phenol /Bisphenol/ (je 1 Äquivalent) werden gemeinsam in absolutem DMF ( $300 - 700 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$  – Hochverdünnung) gelöst und über einen Zeitraum von ca. 24 h mit Hilfe einer automatischen Dosierpumpe zu einer auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmten Suspension von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Kaliumtosylat (KOTos) (je 10 Äquivalente) und katalytischen Mengen an Tetrabutylammoniumiodid in absolutem DMF ( $3 - 7 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 150 bis 300 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und destilliertem Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit 5M  $\text{HCl}$ , gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). 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.

### 8.2.4 SUZUKI-Kreuzkupplung<sup>61</sup>

#### *Methode A:*

In einem Gemisch aus Benzen ( $5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) und einer 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) wird die Halogenarenverbindung (1 Äquivalent) und die entsprechende Phenylboronsäure (1.3 Äquivalente) suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom wird nun Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ] (5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung unter ständigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), lässt man auf Raum-

temperatur abkühlen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in einer Mischung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (ca. 2/1) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Zur Entfernung der Katalysatorreste wird die Lösung durch eine mit Kieselgel 60 gefüllte Glasfritte filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen oder chromatographisch gereinigt werden.

#### *Methode B:*

In leichter Abwandlung zur Methode A wird hier das Halogenaren (1 Äquivalent) in Benzen ( $3 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) vorgelegt und im Argongegenstrom der Katalysator (5 mol-%) zugeben. Anschließend gibt man zu dieser Mischung eine gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $3 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) und die entsprechende Phenylboronsäure (1.3 Äquivalente) in EtOH ( $1.5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) gelöst (suspendiert) zu. Die folgenden Arbeitsschritte verlaufen wie in Methode A besprochen.

#### *Methode C:*

Die Phenylboronsäure (1 Äquivalent) und die entsprechende Halogenarenverbindung (1.1 Äquivalente) werden in einem Gemisch aus Dimethoxyethan ( $8 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) und einer 1M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $5 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird sorgfältig sekuriert. Im Argongegenstrom wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ] (5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren am Rückfluß erwärmt. Sobald keine Halogenarenverbindung mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt. Die so erhaltene Suspension wird dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen oder chromatographisch gereinigt werden.

### 8.2.5 KUMADA-Kupplung<sup>58</sup>

Zu einer Mischung aus 1,3-Bis(diphenylphosphino)propannickel(II)chlorid [ $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ] (0.7 - 0.8 mol-%) und dem entsprechenden Halogenaren oder -hetaren (1 Äquivalent) in wasserfreiem Diethylether oder THF ( $1 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) wird unter einer Argonatmosphäre bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von 10 min das entsprechende frisch bereitete GRIGNARD-Reagenz<sup>143</sup> {1 - 1.13 Äquivalente je Halogenatom am Aromaten (Mg, primäres Bromalkan je 1 - 1.13 Äquivalente in wasserfreiem Diethylether oder THF ( $1 \text{ ml} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ))} unter Rühren zugegeben. Die resultierende dunkelbraune bis schwarze Reaktionsmischung wird anschließend solange unter Rückfluss erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle). Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt mit 5%iger HCl. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend getrocknet ( $\text{CaCl}_2$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch verschiedene chromatographische Methoden oder Vakuumdestillation gereinigt, bzw. aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

### 8.2.6 Etherspaltung

Unter einer Argonatmosphäre wird zu einer Suspension der entsprechenden aromatischen Alkyloxyverbindung (1 Äquivalent) in wasserfreiem Benzen bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7 - 8 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) Bortribromid  $\text{BBr}_3$  (1.15 Äquivalente je Alkyloxyfunktion) mit einer Spritze langsam zugegeben. Die Mischung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle). Die Reaktionsmischung wird mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Feststoff wird durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

### 8.2.7 Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren mit Methyllithium – Darstellung substituierter Acetophenone<sup>71</sup>

Das entsprechende Benzoesäurederivat (1 Äquivalent) wird in frisch destilliertem wasserfreien THF (5 - 7 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit einer 1.6M Lösung von Methyllithium in Diethylether (2 Äquivalente) versetzt (stark exotherme Reaktion!). Die klare Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz der freien Säure (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer kleinen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird nochmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt.

### 8.2.8 CLAISEN-Kondensation<sup>69</sup>

Unter einer Argonatmosphäre wird NaH (80%ig in Mineralöl, 1.6 - 2 Äquivalente) in Dimethoxyethan (1 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung des entsprechenden Acetophenons (1 Äquivalent) in Dimethoxyethan (2 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) lässt man 10 min rühren und tropft anschließend eine Lösung des entsprechenden Benzoesäureethyl oder -methylesters (1 Äquivalent) in Dimethoxyethan (2 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) langsam zu. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, und nach vollständiger Umsetzung der Edukte (DC-Kontrolle) lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Die tieforange Suspension wird nun vorsichtig mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und durch Zugabe von 10%iger HCl angesäuert (pH = 2). Das Dimethoxyethan wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen, zweimal mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach Eindampfen der Lösung wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder durch chromatographische Methoden gereinigt.

### 8.2.9 Umsetzung von 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionen mit Thallium(I)ethanolat – Darstellung der Tl(I)-salze<sup>72</sup>

Zu einer Lösung des entsprechenden 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dions (1 Äquivalent) in wasserfreiem Toluol (3 - 4 ml·  $\text{mmol}^{-1}$ ) wird unter ständigem Rühren Thallium(I)-ethanolat (1 Äquivalent) mit einer Mikroliterspritze langsam zugetropft. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis das 1,3-Diketon vollständig umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert

und der verbleibende Rückstand in *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wird filtriert und zur Ausfällung des Produktes über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

### 8.2.10 *ortho*-Palladierung<sup>30</sup>

Der Ligand und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (je 1 Äquivalent) werden bei Raumtemperatur in EtOH (ca. 20 - 40 ml· mmol<sup>-1</sup>) suspendiert<sup>x</sup> und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein freier Ligand mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle) bzw. kein weiteres Produkt mehr ausfällt. Der zumeist gelbliche Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit EtOH, Aceton und Petrolether gewaschen und aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH-Mischungen umkristallisiert.

### 8.2.11 *ortho*-Platinierung<sup>34,36</sup>

Unter einer Argonatmosphäre wird eine Lösung des Liganden (1 Äquivalent) in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 - 20 ml· mmol<sup>-1</sup>) mit einer Lösung von Di- $\mu$ -chlorobis( $\eta^3$ -2-methylallyl)diplatin [Pt( $\mu$ -Cl)( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] (0.5 Äquivalente) in absolutem MeOH (20 - 40 ml· mmol<sup>-1</sup>) versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis kein freier Ligand mehr detektiert werden kann (DC-Kontrolle). Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und der ausfallende Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und aus einer Mischung von Aceton und MeOH umkristallisiert.

### 8.2.12 Ligandenaustauschreaktion<sup>39</sup>

Die  $\mu$ -chloro-verbrückte palladium- bzw. platinorganische Verbindung (1 Äquivalent) und die entsprechende 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I)-Verbindung (2 - 2.06 Äquivalente) werden in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 150 ml· mmol<sup>-1</sup>) gelöst, und die resultierende Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz der Edukte (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und das Rohprodukt wird durch verschiedene chromatographische Methoden gereinigt und anschließend bis zur Konstanz der Phasenumwandlungstemperaturen aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

---

<sup>x</sup> In wenigen Fällen wird bei schwer löslichen Liganden soviel CHCl<sub>3</sub> tropfenweise zugegeben, bis eine zunächst klare Lösung entsteht.

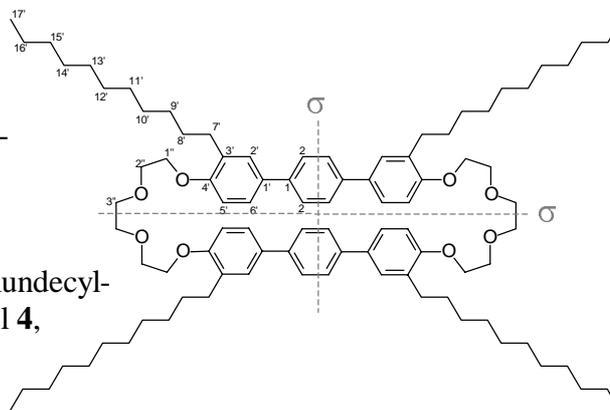
### 8.3 Experimentelle Daten der Zielstrukturen

#### 8.3.1 Synthese der Paracyclophanderivate

##### 8.3.1.1 8,21,30,43-Tetraundecyl-10,13,16,19,32,35,38,41-octaoxaheptacyclo[40.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>20,23</sup>.2<sup>24,27</sup>.2<sup>28,31</sup>]hexapentaconta-1,2,4,6,8,20,22,24,26,28,30,42,45,47,49,51,53,55-octadecaen **18**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 0.44 mmol (0.5 g) 4,4''-Bis[9-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7-trioxanonyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **9**,  
0.44 mmol (0.25 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,  
4.4 mmol (0.61 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
4.4 mmol (0.92 g) KOTos,  
200 ml DMF (abs.),  
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 196 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1 – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 0.11 g (18 % d. Th.)

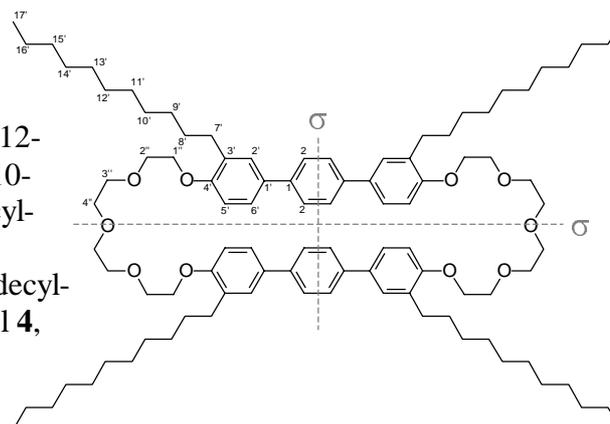
**Analytik:** C<sub>92</sub>H<sub>136</sub>O<sub>8</sub> M<sub>r</sub> = 1370.09 K 175 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.39 (s, 8H, H<sup>2</sup>), 7.33 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 6.71 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H<sup>5</sup>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H<sup>17</sup>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 8H, H<sup>27</sup>), 3.79 (s, 8H, H<sup>37</sup>), 2.60 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 8H, H<sup>7</sup>), 1.59-1.54 (m, 8H, H<sup>8</sup>), 1.31-1.21 (m, 64H, H<sup>9-16</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 157.49 (C<sup>4</sup>), 139.87 (C<sup>1</sup>), 133.85 (C<sup>1</sup>), 132.94 (C<sup>3</sup>), 129.14 (C<sup>2</sup>), 127.81 (C<sup>2</sup>), 126.19 (C<sup>6</sup>), 113.12 (C<sup>5</sup>), 72.41 (C<sup>17</sup>), 71.16 (C<sup>27</sup>), 68.88 (C<sup>37</sup>), 32.85, 31.29, 30.81, 30.65 (C<sup>7-10</sup>), 30.59 (C<sup>11-13</sup>), 30.49, 30.28, 23.58 (C<sup>14-16</sup>), 14.98 (C<sup>17</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1376.0 (100) [MLi]<sup>+</sup>, 1370.0 (20), [M]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 80.55 (80.65), H 10.02 (10.00). – R<sub>f</sub> = 0.8 (CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 10/0.5).

##### 8.3.1.2 8,24,33,49-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxaheptacyclo[46.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>.2<sup>31,34</sup>]dohexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,55,57,59,61-octadecaen **19**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 0.78 mmol (0.96 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,  
0.78 mmol (0.5 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,  
7.8 mmol (1.09 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
7.8 mmol (1.64 g) KOTos,



230 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

**Reaktionszeit:** 309 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1 – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 0.26 g (23 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>96</sub>H<sub>144</sub>O<sub>10</sub> M<sub>r</sub> = 1458.19 K 146 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.41 (s, 8H, H<sup>2</sup>), 7.33 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 6.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H<sup>5</sup>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H<sup>1''</sup>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 8H, H<sup>2''</sup>), 3.77-3.68 (m, 16H, H<sup>3'',4''</sup>), 2.61 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 8H, H<sup>7</sup>), 1.61-1.54 (m, 8H, H<sup>8</sup>), 1.31-1.20 (m, 64H, H<sup>9'-16'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 156.38 (C<sup>4</sup>), 138.96 (C<sup>1</sup>), 132.89 (C<sup>1'</sup>), 131.88 (C<sup>3'</sup>), 128.25 (C<sup>2'</sup>), 126.83 (C<sup>2</sup>), 125.18 (C<sup>6</sup>), 111.67 (C<sup>5</sup>), 71.05 (C<sup>1''</sup>), 70.83 (C<sup>2''</sup>), 69.90 (C<sup>3''</sup>), 67.79 (C<sup>4''</sup>), 31.82, 30.32, 29.81, 29.63 (C<sup>7'-10'</sup>), 29.58 (C<sup>11',12'</sup>), 29.57, 29.48, 29.26, 22.56 (C<sup>13'-16'</sup>), 13.96 (C<sup>17</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1571.0 (55) [M<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 1464.1 (60) [MLi]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 78.38 (79.07), H 10.27 (9.95). – R<sub>f</sub> = 0.36 (CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 10/0.3).

### 8.3.1.3 3,4,28,29-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxa-55,60-dithiaheptacyclo[46.2.2.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>31,34</sup>.1<sup>2,5</sup>.1<sup>27,30</sup>]hexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,56,58-hexadecaen **20**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner

Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 0.15 mmol (0.19 g) 2,5-Bis{4-[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-3,4-diundecylthiophen **17**,  
0.15 mmol (86.4 mg) 2,5-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **15**,  
1.5 mmol (0.21 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
1.5 mmol (0.32 g) KOTos,  
100 ml DMF (abs.),  
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

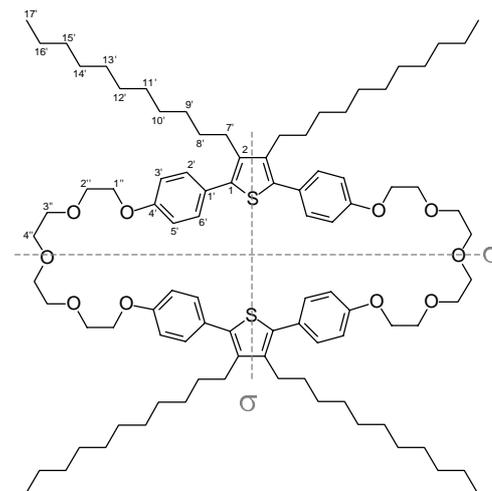
**Reaktionszeit:** 193 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus MeOH – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 52 mg (24 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>92</sub>H<sub>140</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1468.98 K 71 Iso

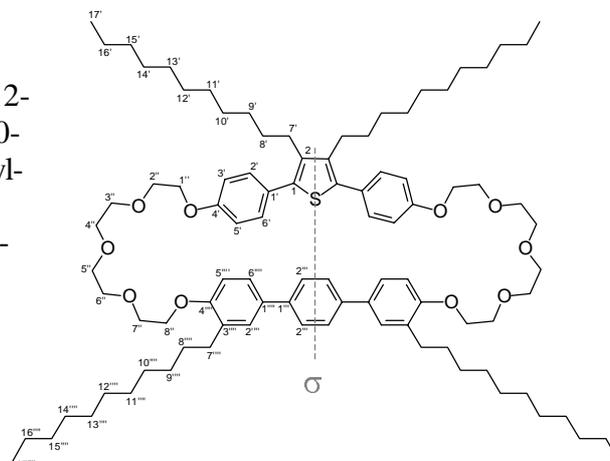
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 8H, H<sup>2',6'</sup>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 8H, H<sup>3',5'</sup>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.5 Hz, 8H, H<sup>1''</sup>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.5 Hz, 8H, H<sup>2''</sup>), 3.73-3.69 (m, 16H, H<sup>3'',4''</sup>), 2.49 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8H, H<sup>7</sup>), 1.45-1.38 (m, 8H, H<sup>8</sup>), 1.27-1.20 (m, 64H, H<sup>9'-16'</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 158.18 (C<sup>4</sup>), 138.35 (C<sup>2,5</sup>), 136.46 (C<sup>3,4</sup>), 130.48 (C<sup>2',6'</sup>), 128.05 (C<sup>1</sup>), 114.60 (C<sup>3',5'</sup>), 70.90 (C<sup>1''</sup>), 70.86 (C<sup>2''</sup>), 69.74 (C<sup>3''</sup>), 67.56 (C<sup>4''</sup>), 31.84, 30.88, 29.85 (C<sup>7'-9'</sup>), 29.58 (C<sup>10',11'</sup>), 29.53, 29.28, 29.17, 27.61, 22.58 (C<sup>12'-16'</sup>), 13.97 (C<sup>17</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1583.3 (20) [MLi<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>, 1475.9 (30) [MLi]<sup>+</sup>, 1469.8 (5) [MH]<sup>+</sup>, 741.9 (100) [MLi<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 74.48 (75.19), H 9.37 (9.61), S 4.18 (4.36). – R<sub>f</sub> = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1).



8.3.1.4 8,28,29,49-Tetraundecyl-10,13,16,19,22,35,38,41,44,47-decaoxa-55-thiaheptacyclo[46.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>31,34</sup>.1<sup>27,30</sup>]henhexaconta-1(50),2,4,6,8,23,25,27,29,31,33,48,51,53,56,58,60-heptadecaen **21**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 0.35 mmol (0.43 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,  
0.35 mmol (0.201 g) 2,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **15**,  
3.5 mmol (0.49 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
3.5 mmol (0.74 g) KOTos,  
180 ml DMF (abs.),  
Tetrabutylammoniumiodid  
(3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 239 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 10/0.5),  
Umkristallisation aus EtOH – weißer Feststoff

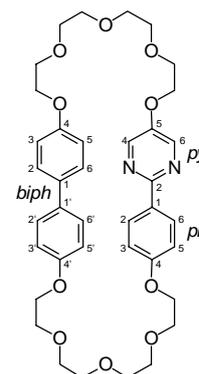
**Ausbeute:** 0.108 g (21 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>94</sub>H<sub>142</sub>O<sub>10</sub>S M<sub>r</sub> = 1464.19 K 62 Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.47 (s, 4H, H<sup>2''''</sup>), 7.34 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H<sup>2''''</sup>), 7.29 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H<sup>6''''</sup>), 7.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H<sup>5''''</sup>), 6.79 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.5 Hz, 4H, H<sup>1''</sup>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.3 Hz, 4H, H<sup>8''</sup>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H<sup>2''</sup>), 3.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 4H, H<sup>7''</sup>), 3.79-3.69 (m, 16H, H<sup>3''-6''</sup>), 2.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H<sup>7''''</sup>), 2.51 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 4H, H<sup>7''</sup>), 1.65-1.61 (m, 4H, H<sup>8''''</sup>), 1.59-1.46 (m, 4H, H<sup>8''</sup>), 1.44-1.24 (m, 64H, H<sup>9'-16',9''''-16''''</sup>), 0.90-0.87 (m, 12H, H<sup>17',17''''</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 159.15 (C<sup>4'</sup>), 157.41 (C<sup>4''''</sup>), 139.37 (C<sup>1''''</sup>), 137.41 (C<sup>2',5'</sup>), 134.29 (C<sup>3',4'</sup>), 131.42 (C<sup>1''''</sup>), 129.52 (C<sup>3''''</sup>), 128.93 (C<sup>2',6'</sup>), 128.05 (C<sup>2''''</sup>), 128.02 (C<sup>1'</sup>), 126.83 (C<sup>2''''</sup>), 126.33 (C<sup>6''''</sup>), 115.46 (C<sup>3',5'</sup>), 112.88 (C<sup>5''''</sup>), 72.04, 71.95, 71.90, 71.77, 70.89, 70.77, 68.99, 68.43 (C<sup>1''-8''</sup>), 32.85, 31.89, 31.36, 30.89, 30.66, 30.59, 30.53, 30.29, 30.20, 28.62, 23.59 (C<sup>7'-16',7''''-16''''</sup>), 14.99 (C<sup>17',17''''</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1576.3 (37) [M<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 1469.9 (50) [MLi]<sup>+</sup>, 1463.8 (14) [MH]<sup>+</sup>, 738.8 (100) [MLi<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 735.4 (2) [MHLi]<sup>2+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 77.10 (77.11), H 9.67 (9.77), S 2.16 (2.19). – R<sub>f</sub> = 0.7 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/0.5).

8.3.1.5 6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diazapentacyclo-[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen **32**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 1.86 mmol (1.58 g) 4,4'-Bis[12-(toluol-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl **30**,  
1.86 mmol (0.35 g) 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**,  
18.6 mmol (2.6 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
18.6 mmol (3.93 g) KOTos,  
250 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 160 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3...0.5),  
Umkristallisation aus Toluol – farblose Nadeln

**Ausbeute:** 0.76 g (59 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> M<sub>r</sub> = 690.79 K 171 (N 141) Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 8.32 (s, 2H, H<sup>4,6</sup> py), 8.17 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> ph), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6'</sup> biph), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> ph), 6.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5'</sup> biph), 4.07-4.11 (m, 6H, arOCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, arOCH<sub>2</sub>), 3.86-3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.76 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>). – MS (EI), m/z (%): 690 (100) [M]<sup>+</sup>, 660 (4), 646 (10), 479 (8), 215 (12), 186 (11), 120 (11). – R<sub>f</sub> = 0.5 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

### 8.3.1.6 8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza-hexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen **33**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.3

**Ansatz:** 0.73 mmol (0.9 g) 4,4''-Bis[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodeyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**,

0.73 mmol (0.14 g) 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**,

7.3 mmol (1.02 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

7.3 mmol (1.54 g) KOTos,

100 ml DMF (abs.), Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

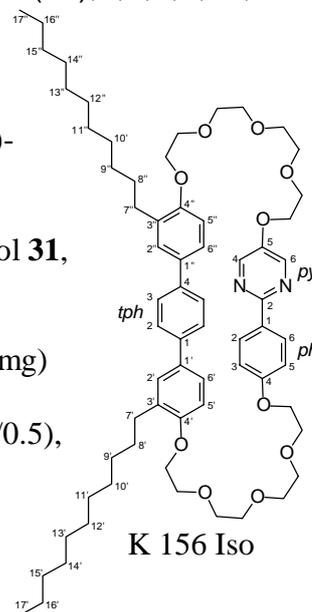
**Reaktionszeit:** 207 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5),  
Umkristallisation aus Toluol – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 0.16 g (20 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>66</sub>H<sub>94</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> M<sub>r</sub> = 1075.48

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.10 (s, 2H, H<sup>4,6</sup> py), 7.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> ph), 7.44 (s, 4H, H<sup>2,3</sup> tph), 7.38-7.32 (m, 3H, H<sup>2',6',2''</sup> tph), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>6''</sup> tph), 6.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>5</sup> tph), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>5''</sup> tph), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> ph), 4.19-4.10 (m, 4H, arOCH<sub>2</sub>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, tphOCH<sub>2</sub>), 3.87-3.61 (br m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.67-2.62 (m, 4H, H<sup>7,7''</sup>), 1.65-1.54 (m, 4H, H<sup>8,8''</sup>), 1.32-1.24 (m, 32H, H<sup>9'-16',9''-16''</sup>), 0.87-0.80 (m, 6H, H<sup>17,17''</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 160.34 (C<sup>4</sup> ph), 157.82 (C<sup>2</sup> py), 156.42 (C<sup>4',4''</sup> tph), 150.82 (C<sup>5</sup> py), 143.64 (C<sup>4,6</sup> py), 139.11 (C<sup>4</sup> tph), 138.80 (C<sup>1</sup> tph), 133.31 (C<sup>1''</sup> tph), 133.11 (C<sup>1'</sup> tph), 132.04 (C<sup>3',3''</sup> tph), 130.30 (C<sup>1</sup> ph), 129.11 (C<sup>2,3</sup> tph), 128.41 (C<sup>2,6</sup> ph), 126.92 (C<sup>2''</sup> tph), 126.82 (C<sup>2'</sup> tph), 125.19 (C<sup>6',6''</sup> tph), 114.25 (C<sup>3,5</sup> ph), 112.03 (C<sup>4''</sup> tph), 111.93 (C<sup>4'</sup> tph), 71.30, 71.15, 70.96, 70.86, 70.79, 70.64, 70.61, 69.89, 69.79, 69.58, 68.20, 68.13, 68.04, 67.26 (OCH<sub>2</sub>), 31.82, 30.38, 30.34, 29.91, 29.88, 29.62, 29.57, 29.56, 29.48, 29.25, 22.56 (C<sup>7'-16',7''-16''</sup>), 13.96 (C<sup>17,17''</sup>). – MS (EI), m/z (%): 1075 (100) [M]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 73.76 (73.71), H 8.72 (8.81), N 2.51 (2.60). – R<sub>f</sub> = 0.37 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



8.3.2 Dinukleare Di- $\mu$ -chlorodipalladium und -diplatin Verbindungen8.3.2.1 Di- $\mu$ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- $\kappa N^3$ -pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- $\kappa C^{42}$ }dipalladium **34** [73]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 0.43 mmol (0.3 g) 6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen **32**, 0.43 mmol (0.17 g) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 80 ml EtOH, 20 ml CHCl<sub>3</sub>

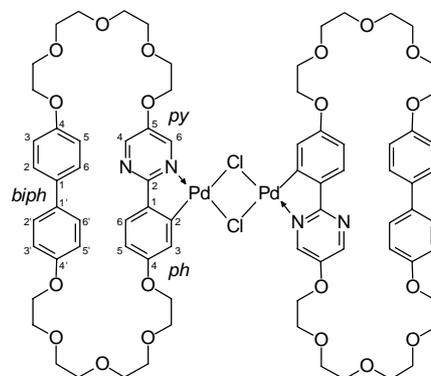
**Reaktionszeit:** 2 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> = 5/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.3 g (83 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>76</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1663.27 K 168 SmA 208 N 226 Iso (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.32 (br s, 2H, H<sup>6</sup> py), 8.25 (br s, 2H, H<sup>4</sup> py), 7.36 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.32 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H<sup>6</sup> ph), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>2,6'</sup> biph), 6.92 (br s, 2H, H<sup>3</sup> ph), 6.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup> biph), 6.58 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H<sup>5</sup> ph), 4.08-4.12 (m, 16H, arOCH<sub>2</sub>), 3.81-3.94 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.73 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>).

8.3.2.2 Di- $\mu$ -chlorobis{8,45-diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- $\kappa N^{25}$ -hexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- $\kappa C^{28}$ }dipalladium **36**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 0.12 mmol (0.13 g) 8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diazahexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen **33**, 0.12 mmol (46 mg) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 60 ml EtOH, 20 ml CHCl<sub>3</sub>

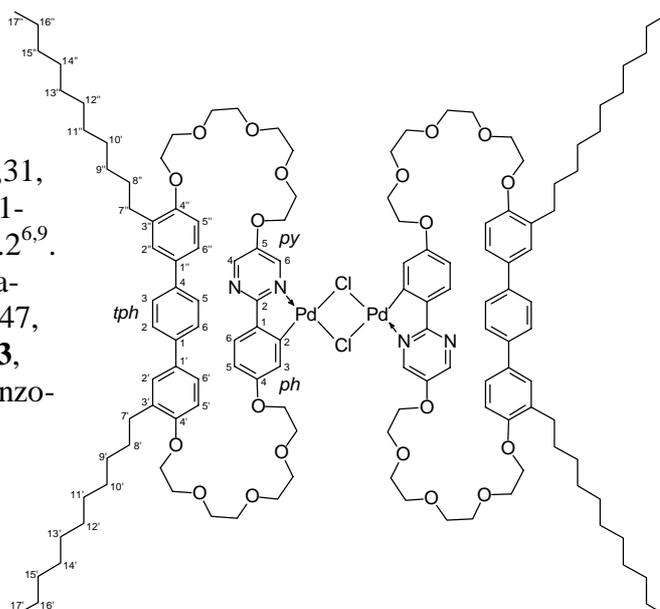
**Reaktionszeit:** 141 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> = 5/1 – olivgrüner Feststoff

**Ausbeute:** 0.1 g (70 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>132</sub>H<sub>186</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 2432.65

K 122 Iso



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans  $\sim$  1:1)  $\delta$  = 8.27, 8.19 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz jeweils, 2H,  $\text{H}^6$  py), 8.01, 7.98 (2br s, 2H,  $\text{H}^4$  py), 7.58-7.49 (m, 2H,  $\text{H}^6$  ph), 7.44 (br s, 8H,  $\text{H}^{2,3}$  tph), 7.38-7.25 (m, 8H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$  tph), 6.93-6.83 (m, 4H,  $\text{H}^{5',5''}$  tph), 6.83-6.79 (m, 2H,  $\text{H}^3$  ph), 6.32 (br d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  ph), 4.16-4.13 (m, 8H,  $\text{arOCH}_2$ ), 3.90-3.87 (m, 8H,  $\text{tphOCH}_2$ ), 3.84-3.77 (m, 4H,  $\text{pyOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.75-3.65 (m, 44H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.65-2.58 (m, 8H,  $\text{H}^{7',7''}$ ), 1.64-1.53 (m, 8H,  $\text{H}^{8',8''}$ ), 1.38-1.23 (m, 64H,  $\text{H}^{9'-16',9''-16''}$ ), 0.87-0.83 (m, 12H,  $\text{H}^{17',17''}$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 64.17 (65.17), H 7.70 (7.71), N 2.16 (2.30).

### 8.3.2.3 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **50**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 2.04 mmol (0.86 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**,  
2.04 mmol (0.59 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [ $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ],  
80 ml EtOH

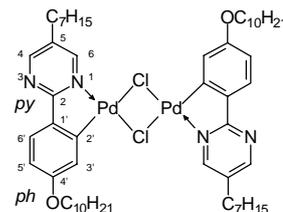
**Reaktionszeit:** 4 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/ $\text{CHCl}_3 = 5/1$  (120 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.1 g (95 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$   $M_r = 1102.98$   $K_1$  125  $K_2$  156 SmA 218 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.58 (br s, 2H,  $\text{H}^6$  py), 8.52 (br s, 2H,  $\text{H}^4$  py), 7.59 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$  ph), 6.97 (br s, 2H,  $\text{H}^3$  ph), 6.66 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  ph), 4.01 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.58 (m, 4H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.80-1.76 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.62-1.26 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87-0.84 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 58.61 (58.80), H 6.91 (7.49), N 5.11 (5.08).



### 8.3.2.4 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **52**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 3.06 mmol (1.3 g) 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin **A8**,  
3.06 mmol (0.89 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [ $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ],  
80 ml EtOH

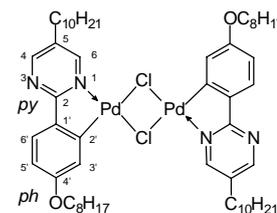
**Reaktionszeit:** 28 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/ $\text{CHCl}_3 = 5/1$  (120 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.0 g (58 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}_2$   $M_r = 1131.04$   $K$  92 SmA 213 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.56 (br s, 2H,  $\text{H}^6$  py), 8.49 (br s, 2H,  $\text{H}^4$  py), 7.56 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$  ph), 6.94 (br s, 2H,  $\text{H}^3$  ph), 6.63 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  ph), 4.00 (br s, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.56 (m, 4H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.77 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.20 (m, 52H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87-0.83 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 169.83, 160.16 (C), 158.56 (CH), 149.64, 134.42, 131.86 (C), 128.02, 118.86, 111.95 (CH), 68.12, 58.40, 31.77, 31.74, 30.54, 30.16, 29.45, 29.43, 29.30, 29.22, 29.19, 29.14, 29.00, 25.97, 22.54 ( $\text{CH}_2$ ), 18.29, 13.94 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 59.32 (59.47), H 7.69 (7.66), N 4.63 (4.95).



### 8.3.2.5 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl)- $\kappa$ C<sup>2</sup>]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa$ N]dipalladium **54**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 2.25 mmol (1.0 g) 2-(4-Nonylphenyl)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin **A9**,  
2.25 mmol (0.86 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>],  
80 ml EtOH, 20 ml CHCl<sub>3</sub>

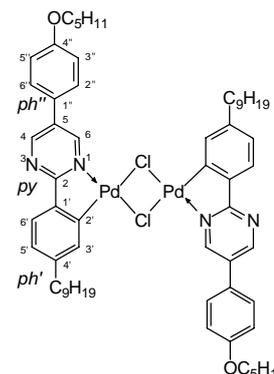
**Reaktionszeit:** 1 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> = 1/1 (200 ml) –  
blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.16 g (89 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>60</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1171.02 > 310 °C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.97 (br s, 2H, H<sup>6</sup> py), 8.81 (br s, 2H, H<sup>4</sup> py), 7.56 (br s, 2H, H<sup>6'</sup> ph'), 7.48 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, 4H, H<sup>2'',6''</sup> ph''), 7.24 (br s, 2H, H<sup>3'</sup> ph'), 7.00 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 4H, H<sup>3'',5''</sup> ph''), 6.90 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.5 Hz, 2H, H<sup>5'</sup> ph'), 3.99-3.98 (m, 4H, ph''OCH<sub>2</sub>), 2.54 (br s, 4H, ph'CH<sub>2</sub>), 1.79 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, 4H, ph''OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (br s, 4H, ph'CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44-1.25 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 169.91, 160.39 (C), 155.84 (CH), 148.71, 147.07 (C), 145.31 (CH), 139.29 (C), 133.44 (CH), 130.82 (C), 128.08, 127.03, 125.76 (CH), 125.18 (C), 115.66 (CH), 68.23, 37.84, 36.51, 31.82, 31.15, 29.51, 29.48, 29.43, 29.25, 28.82, 28.09, 22.57, 22.36 (CH<sub>2</sub>), 13.97, 13.87 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 60.48 (61.54), H 6.77 (6.71), N 4.74 (4.78), Cl 7.12 (6.06).



### 8.3.2.6 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl)- $\kappa$ C<sup>2</sup>]-5-octyloxy- $\kappa$ N]dipalladium **58**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.10

**Ansatz:** 2.27 mmol (1.0 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-  
pyridin **57**,  
2.27 mmol (0.87 g) Bis(benzonitril)palladium(II)-  
chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>],  
80 ml EtOH

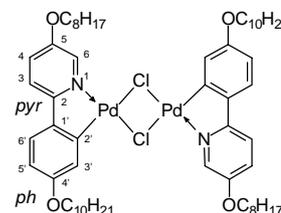
**Reaktionszeit:** 1 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> = 3/1 (80 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.7 g (53 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>58</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1161.06 K 196 (SmE 154) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 8.43 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.4 Hz, 2H, H<sup>6</sup> pyr), 8.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>6'</sup> ph), 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H<sup>3</sup> pyr), 7.07 (br s, 2H, H<sup>3'</sup> ph), 6.97 (m, 2H, H<sup>4</sup> pyr), 6.58 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H<sup>5'</sup> ph), 4.08 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, 4H, pyrOCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2 Hz, 4H, phOCH<sub>2</sub>), 1.94-1.88 (m, 4H, pyrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.79-1.76 (m, 4H, phOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.42 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.24 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 59.70 (60.00), H 7.45 (7.64), N 2.31 (2.41).



8.3.2.7 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa$ C<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin- $\kappa$ N]diplatin **61**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.11

**Ansatz:** 2.44 mmol (1.0 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin **A7**,  
1.22 mmol (0.7 g) Di- $\mu$ -chlorobis( $\eta^3$ -2-methallyl)-  
diplatin [Pt( $\mu$ -Cl)( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub> **60**,  
50 ml MeOH (abs.), 20 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

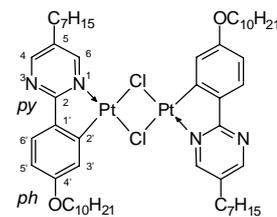
**Reaktionszeit:** 140 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Aceton/MeOH = 1/1 – orangefarbener Feststoff

**Ausbeute:** 1.2 g (77 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1280.38 > 265 °C (Zers.)

Das so erhaltene Produkt enthielt in geringem Maße Verunreinigungen, die auch durch mehrfache Umkristallisation nicht abgetrennt werden konnten, fiel aber für die Umsetzung mit den entsprechenden Thallium-1,3-diketonen rein genug an.

8.3.2.8 Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa$ C<sup>2</sup>)-5-octyloxy- $\kappa$ N]diplatin **63**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.11

**Ansatz:** 2.73 mmol (1.2 g) 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-  
pyridin **57**,  
1.37 mmol (0.78 g) Di- $\mu$ -chlorobis( $\eta^3$ -2-methallyl)-  
diplatin [Pt( $\mu$ -Cl)( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub> **60**,  
80 ml MeOH (abs.), 70 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

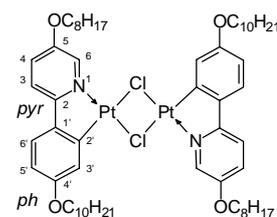
**Reaktionszeit:** 119 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Aceton/MeOH = 1/1 – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.71 g (39 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>58</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1338.46 K 135 SmX 199 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.50 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.7 Hz, 2H, H<sup>6</sup> pyr), 8.03 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 7.2 Hz, 2H, H<sup>6</sup> ph), 7.29-7.26 (m, 2H, H<sup>3</sup> pyr), 6.99 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H<sup>3</sup> ph), 6.97-6.92 (m, 2H, H<sup>4</sup> pyr), 6.60 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>5</sup> ph), 4.08 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 4H, pyrOCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 4H, phOCH<sub>2</sub>), 1.93-1.91 (m, 4H, pyrOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.89-1.78 (m, 4H, phOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.27 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 51.90 (52.05), H 6.54 (6.63), N 1.78 (2.09).



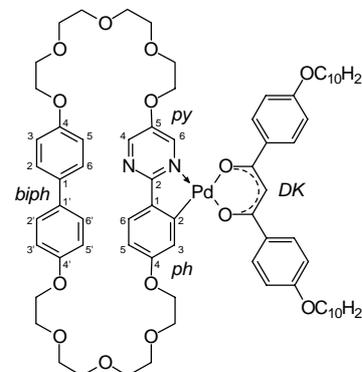
- Die experimentellen Ergebnisse der Synthesen der 1,3-Bis(*n*-alkoxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I)-Verbindungen **Tl(DKm<sup>x</sup>n<sup>y</sup>)**, die in den Ligandenaustauschreaktionen mit den dinuklearen  $\mu$ -chloro-verbrückten Palladium- bzw. Platinverbindungen umgesetzt werden, sind im Anhang beschrieben.

### 8.3.3 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten

#### 8.3.3.1 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 12 μmol (20 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-dipalladium **34**,  
25 μmol (18.4 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**,  
2 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 7 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 28 mg (86 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>73</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1331.97 K 144 (SmA 142.5) Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.45 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.30 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.96, 7.89 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.21 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>3</sup> ph), 7.18 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 6.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, DK-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.65 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.20 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 4H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 3.94-3.87 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.85-3.80 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.78-3.66 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.77 (m, 4H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.41 (m, 4H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36-1.22 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.57, 181.05 (C), 179.41 (CH), 161.62, 161.51, 159.56, 157.97, 157.72, 153.51, 149.44, 134.87, 133.48, 132.40 (C), 129.14, 129.05, 127.49, 127.29, 126.74, 114.87, 114.66, 114.19, 114.13, 112.39, 94.07 (CH), 71.22, 71.12, 70.92, 70.81, 70.75, 70.69, 70.58, 69.78, 69.64, 69.50, 68.79, 68.20, 67.51, 67.31, 31.80, 29.50, 29.47, 29.33, 29.22, 29.18, 25.97, 22.55 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 66.36 (65.83), H 7.13 (7.27), N 1.70 (2.10). – R<sub>f</sub> = 0.5 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5)

8.3.3.2 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κ<sup>N</sup><sup>3</sup>-pentacyclo [38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49dodecaen-κ<sup>C</sup><sup>42</sup>}-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

**Ansatz:** 9 μmol (15 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κ<sup>N</sup><sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κ<sup>C</sup><sup>42</sup>}-dipalladium **34**,

18.6 μmol (16.6 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**,

2 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 7 h

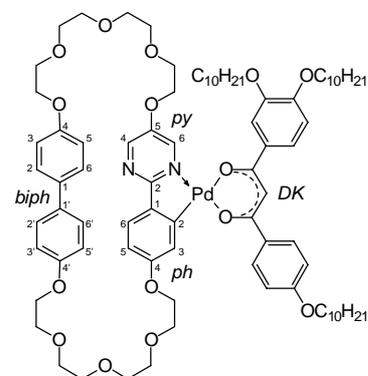
**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 22 mg (82 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>83</sub>H<sub>116</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1488.24

K 110 SmA 143 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.47, 8.44 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.32, 8.29 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.1 Hz, 3.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.96, 7.90 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.59-7.57 (m, 1H, DK-H), 7.55, 7.53 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 1.8 Hz, 1H, DK-H), 7.47 (br d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.27-7.21 (m, 3H, H<sup>2,6</sup> biph, H<sup>3</sup> ph), 7.20, 7.19 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 8.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 6.935, 6.930 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 6.90, 6.89 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.66 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.58, 6.57 (2s, 1H, CH), 4.21-4.16 (m, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.09-4.00 (m, 6H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.99-3.96 (m, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 3.94-3.88 (m, 4H, biphOCH<sub>2</sub>), 3.87-3.81 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.64 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 6H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.44 (m, 6H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36-1.27 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.87, 181.61, 181.32, 181.14, 166.35, 161.65, 161.55, 159.60, 157.99, 157.75, 153.45, 153.33, 151.95, 149.47, 148.83 (C), 146.34, 141.08 (CH), 134.95, 133.46, 133.04, 132.80, 132.41 (C), 129.15, 129.06, 127.49, 127.29, 126.81, 121.08, 115.34, 114.89, 114.65, 114.22, 114.17, 113.76, 112.65, 112.45, 112.07, 94.34 (CH), 71.25, 71.13, 70.92, 70.77, 70.70, 70.59, 69.79, 69.72, 69.63, 69.51, 69.14, 68.80, 68.20, 67.50, 67.32, 31.82, 31.80, 29.60, 29.56, 29.53, 29.50, 29.47, 29.41, 29.36, 29.32, 29.25, 29.22, 26.12, 26.08, 25.97, 22.56 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 67.55 (66.99), H 7.66 (7.86), N 1.50 (1.88). – R<sub>f</sub> = 0.58 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

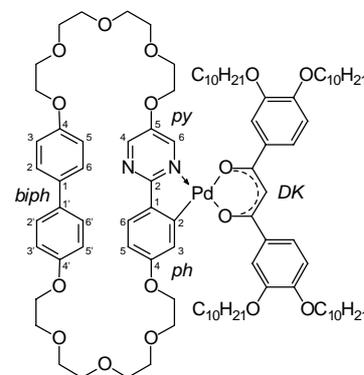


8.3.3.3 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

**Ansatz:** 3.7 μmol (6.1 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-dipalladium **34**,  
7.4 μmol (14 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**,  
2 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 3 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 10 mg (83 % d. Th.)

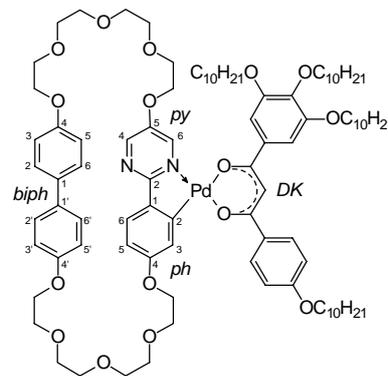
**Analytik:** C<sub>93</sub>H<sub>136</sub>N<sub>2</sub>O<sub>16</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1644.51 K 126 (SmC 116) SmA 139 Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.47 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.33 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.60-7.51 (m, 4H, DK-H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.23 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>3</sup> ph), 7.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 6.92, 6.89 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.4 Hz, 8.6 Hz, 2H, DK-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.70 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.18 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.09-4.04 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.8 Hz, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 3.91-3.80 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.79-3.67 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.79 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.41 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34-1.26 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – MS (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH + LiClO<sub>4</sub>), m/z (%): 1704 (50) [(M<sub>DK</sub>)<sub>2</sub>Li]<sup>+</sup>. – MS (ESI, CHCl<sub>3</sub>/MeOH + LiClO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>CN), m/z (%): 837 (100) [(M<sub>cyc+Pd</sub>)H + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>, 795.3 (34) [M<sub>cyc+Pd</sub>]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 67.96 (67.92), H 8.06 (8.34), N 1.37 (1.70). – R<sub>f</sub> = 0.57 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

8.3.3.4 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

**Ansatz:** 13.2 μmol (22 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}dipalladium **34**,  
27.2 μmol (29 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>)**,



4 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 24 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 30 mg (68 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>93</sub>H<sub>136</sub>N<sub>2</sub>O<sub>16</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1644.51

K 85 Col<sub>h</sub> 92 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.48, 8.40 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 3.1 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.34, 8.32 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 3.1 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.97, 7.91 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 8.8 Hz, 2H, DK-H), 7.49, 7.48 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 8.4 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup> biph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 7.20-7.15 (m, 1H, H<sup>3</sup> ph), 6.95, 6.94 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup> biph), 6.70-6.65 (m, ü, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.54, 6.53 (2s, 1H, CH), 4.21, 4.15 (2t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.5 Hz jeweils, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.06-3.99 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.97-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.88-3.81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.80-3.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.64 (m, 18H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.75 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.45 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.26 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 182.38, 182.03, 181.77, 181.66, 166.38, 161.77, 161.68, 159.65, 158.04, 157.77, 153.26, 153.08, 152.98, 149.51, 149.44 (C), 146.38 (CH), 141.12, 136.14, 135.60, 134.96, 134.83, 133.53, 132.69, 132.53, 132.29 (C), 129.20, 129.11, 127.52, 127.49, 127.28, 126.88, 115.56, 114.90, 114.71, 114.62, 114.28, 114.23, 112.48, 111.99, 106.67, 106.36, 94.92 (CH), 73.55, 71.35, 71.28, 71.16, 70.92, 70.78, 70.69, 70.58, 69.77, 69.70, 69.53, 69.47, 68.79, 68.24, 67.50, 67.33, 31.85, 31.82, 30.34, 29.67, 29.69, 29.52, 29.49, 29.46, 29.30, 29.26, 29.22, 29.18, 26.17, 26.14, 26.05, 25.96, 22.56 (CH<sub>2</sub>), 13.95 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 68.94 (68.92), H 8.35 (8.34), N 1.29 (1.69). – R<sub>f</sub> = 0.48 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3).

8.3.3.5 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 7.2 μmol (12 mg) Di-μ-chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}dipalladium **34**,  
14.8 μmol (18 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
2 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 72 h

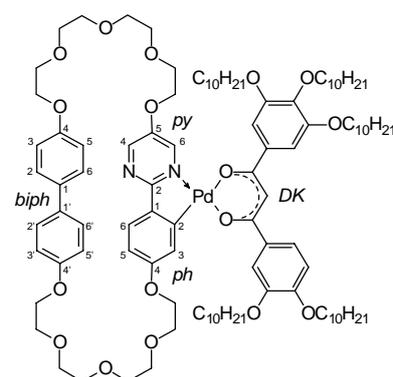
**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 8 mg (31 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>103</sub>H<sub>156</sub>N<sub>2</sub>O<sub>17</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1800.78

K 100 Col<sub>h</sub> 104 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.47, 8.42 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.34, 8.33 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.1 Hz, 3.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.60-7.48 (m, 3H, DK-H, H<sup>6</sup> ph), 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.22-7.18 (m, ü, 3H, H<sup>2',6'</sup> biph, H<sup>3</sup> ph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 6.92, 6.90 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7 Hz, 9.0 Hz, 1H, DK-H), 6.74 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.72-6.68 (m, 3H, H<sup>3',5'</sup> biph, H<sup>5</sup> ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.19,



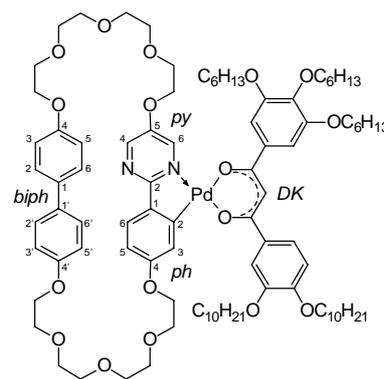
4.15 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 4.1$  Hz jeweils, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.09-3.91 (m, 12H, arOCH<sub>2</sub>), 3.88-3.71 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.73 (m, 10H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.44 (m, 10H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.26 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.84 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 69.00 (68.70), H 8.55 (8.73), N 1.20 (1.56). –  $R_f = 0.55$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.4).

8.3.3.6 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza- $\kappa N^3$ -pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- $\kappa C^{42}$ }-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift

8.2.12

**Ansatz:** 15  $\mu\text{mol}$  (25 mg) Di- $\mu$ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- $\kappa N^3$ -pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- $\kappa C^{42}$ }dipalladium **34**,  
31  $\mu\text{mol}$  (32 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
5 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 24 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.15) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 30 mg (62 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>91</sub>H<sub>132</sub>N<sub>2</sub>O<sub>17</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1632.45

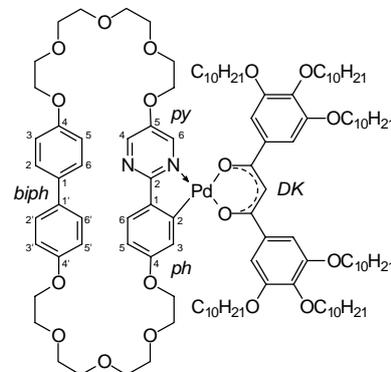
K 94 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta = 8.47, 8.42$  (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.33, 8.32 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz jeweils, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.60-7.47 (m, 3H, DK-H, H<sup>6</sup> ph), 7.27 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.22-7.16 (m,  $\ddot{u}$ , 3H, H<sup>2',6'</sup> biph, H<sup>3</sup> ph), 7.21, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 6.92, 6.90 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.74 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.72-6.65 (m, 3H, H<sup>3',5'</sup> biph, H<sup>5</sup> ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.18, 4.15 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 4.3$  Hz jeweils, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.09-3.96 (m, 12H, arOCH<sub>2</sub>), 3.93-3.71 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.70 (m, 10H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57-1.48 (m, 10H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.26 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.84 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 166.39, 159.67, 158.04, 153.07, 152.97, 149.48, 148.88, 136.13, 134.90, 132.56$  (C), 127.51, 127.28, 126.90, 121.06, 115.54, 114.90, 114.64, 111.99, 106.63, 95.14 (CH), 73.55, 71.28, 71.16, 70.91, 70.68, 70.58, 69.79, 69.68, 69.53, 69.42, 69.16, 67.52, 38.69, 31.82, 31.68, 31.57, 30.27, 29.59, 29.52, 29.39, 29.25, 29.18, 25.97, 25.77, 25.67, 22.56 (CH<sub>2</sub>), 13.95, 13.89 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 66.68 (66.95), H 8.17 (8.15), N 1.36 (1.72). –  $R_f = 0.27$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3).

8.3.3.7 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza- $\kappa N^3$ -pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- $\kappa C^{42}$ }-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **35g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 7.2  $\mu$ mol (12 mg) Di- $\mu$ -chlorobis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza- $\kappa N^3$ -pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen- $\kappa C^{42}$ }dipalladium **34**,  
14.8  $\mu$ mol (20 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatolithium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**,  
2 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 4 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.4) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 9 mg (32 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>113</sub>H<sub>176</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1957.75

K 97 Col<sub>h</sub> 118 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.42 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.33 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.49 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup> biph), 7.19 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H<sup>3</sup> ph), 7.18 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup> biph), 7.19, 7.13 (2s, 2H, DK-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> biph), 6.69 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3,5'</sup> biph), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.47 (s, 1H, CH), 4.15 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.06-4.01 (m, 12H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.5 Hz, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 3.96-3.74 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.66 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.75 (m, 12H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.44 (m, 12H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38-1.20 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 69.94 (69.33), H 9.09 (9.06), N 0.90 (1.43). – R<sub>f</sub> = 0.43 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.4).

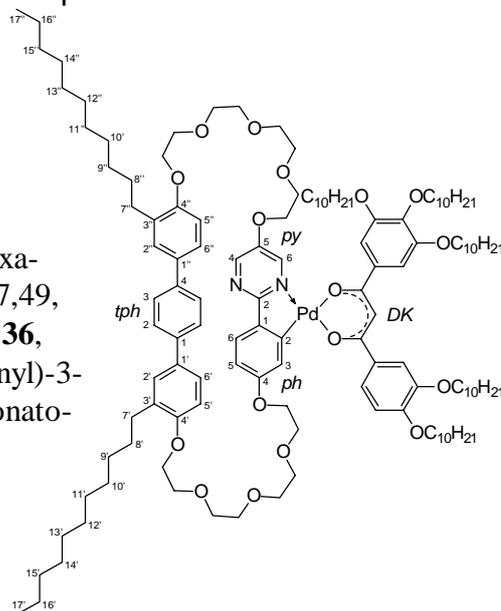
8.3.3.8 {8,45-Diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- $\kappa N^{25}$ -hexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- $\kappa C^{28}$ }-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **37**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 25.5  $\mu$ mol (62 mg) Di- $\mu$ -chlorobis {8,45-diundecyl-10,13,16,19,22,31,34,37,40,43-decaoxa-25,51-diaza- $\kappa N^{25}$ -hexacyclo[42.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>6,9</sup>.2<sup>23,26</sup>.2<sup>27,30</sup>]hexapentaconta-1(46),2,4,6,8,23,25,27,29,47,49,51,53,55-tetradecaen- $\kappa C^{28}$ }dipalladium **36**,  
51  $\mu$ mol (62 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatolithium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
7 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 23 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie



(SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 31 mg (28 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>131</sub>H<sub>203</sub>N<sub>2</sub>O<sub>17</sub>Pd M<sub>r</sub> = 2184.46

K 86 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.37, 8.32 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 3.5 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.15, 8.14 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 4.1 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.58, 7.57 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.55-7.49 (m, 2H, DK-H), 7.36 (s, 4H, H<sup>2,3</sup> tph), 7.33, 7.31 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.3 Hz jeweils, 2H, H<sup>2,2''</sup> tph), 7.28-7.26 (m, 2H, H<sup>6,6''</sup> tph), 7.21, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 7.07, 7.05 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 2H, H<sup>3</sup> ph), 6.92, 6.89 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.76-6.69 (m, 2H, H<sup>5,5''</sup> tph), 6.52 (br s, 1H, CH), 6.51-6.47 (m, 1H, H<sup>5</sup> ph), 4.10-3.92 (br m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 3.85-3.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.68-3.62 (m, 22H, OCH<sub>2</sub>), 2.62-2.54 (m, 4H, H<sup>7,7''</sup>), 1.84-1.75 (m, 14H, H<sup>8,8''</sup>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53-1.47 (m, 14H, H<sup>9,9''</sup>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.11 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 21H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 182.28, 181.71, 174.20 (C), 169.05 (CH), 166.35, 159.53, 156.37, 153.07, 152.96, 149.19, 148.88 (C), 148.22, 145.77 (CH), 139.06, 138.10, 136.23, 135.59, 134.71, 132.68, 131.86, 131.79 (C), 128.01, 126.84, 126.46, 125.27, 125.15, 121.02, 111.96 (CH), 108.21 (C), 106.64, 106.31, 95.10, 92.20 (CH), 73.57, 71.37, 71.32, 71.06, 70.97, 70.86, 70.78, 70.61, 69.94, 69.63, 69.42, 69.16, 68.11, 67.95, 31.83, 30.37, 29.93, 29.85, 29.66, 29.61, 29.54, 29.46, 29.37, 29.31, 29.28, 26.18, 26.15, 26.07, 25.98, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 72.04 (72.03), H 9.65 (9.37), N 1.19 (1.28). – R<sub>f</sub> = 0.75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

8.3.3.9 {6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>}-5,5'-bis[(3,4-didecyloxyphenyl)oxycarbonyl]-2,2'-bipyridin-κN,κN'-palladiumtetrafluorborat **43**

In eine Lösung von Silbertetrafluorborat AgBF<sub>4</sub> (72.2 μmol, 14.2 mg) in Acetonitril (2 ml) wird Di-μ-chloro-bis{6,9,12,15,18,27,30,33,36,39-decaoxa-3,50-diaza-κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]pentaconta-1(42),2,4,19,21,23,25,40,43,45,47,49-dodecaen-κC<sup>42</sup>} dipalladium **34** (18 μmol, 30 mg) portionsweise eingetragen. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 2 h gerührt und anschließend vom ausfallenden AgCl abfiltriert. Man dampft zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit einer Suspension von Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylat **42** (36 μmol, 36.8 mg) in wasserfreiem EtOH. Die Mischung wird über Nacht gerührt und filtriert. Das Rohprodukt wird nacheinander mit EtOH, Diethylether und Petrol-ether gewaschen und umkristallisiert.<sup>xi</sup>

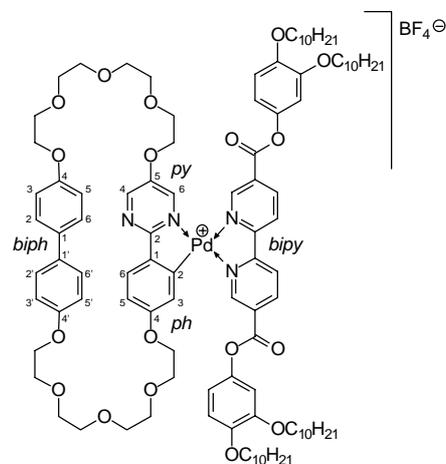
**Reinigung:** Umkristallisation aus Essigsäureethylester – orangegelber Feststoff

**Ausbeute:** 9 mg (14 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>102</sub>H<sub>141</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>18</sub>F<sub>4</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1904.46

K 221 SmA 253 Iso (Zers.)

Das Produkt lässt sich in den gängigen Lösungsmitteln nur suspendieren, was eine NMR-spektroskopische Untersuchung erschwerte. – EA (%): gef. (ber.) C 64.35 (64.33), H 7.39 (7.46), N 2.44 (2.94).



<sup>xi</sup> Die Synthese erfolgte in Analogie zu einer Literaturvorschrift, M. Ghedini et al. [30a]

### 8.3.4 Synthese der dinuklearen Palladiumorganyle mit makrocyclischen 2-Phenylpyrimidin-Einheiten – „Schmetterlings“-Mesogene

#### 8.3.4.1 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1κN<sup>42</sup>,2κN<sup>21</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC<sup>3</sup>,2κC<sup>39</sup>}-bis[1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47a**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

**Ansatz:** 22 μmol (15.4 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**, 44 μmol (17 mg) Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 44 μmol (33 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml EtOH, 25 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

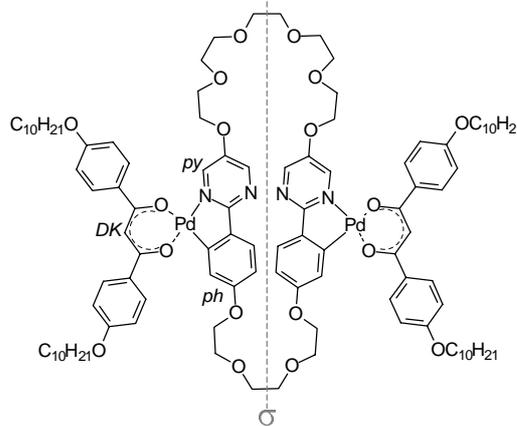
**Reaktionszeit:** 100 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2...0.5), Umkristallisation aus *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 12 mg (28 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>106</sub>H<sub>144</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1975.13 K 197 SmA 207 Iso

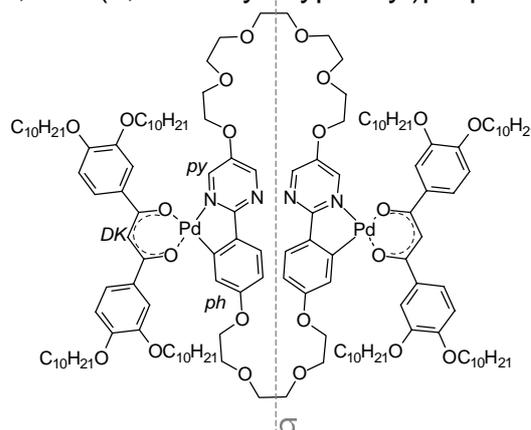
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.39 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 2H, py-H), 8.16 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 7.75, 7.66 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8, 9.0 Hz, 8H, DK-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, ph-H), 7.00 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.81, 6.78 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0, 8.8 Hz, 8H, DK-H), 6.41 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.27 (s, 2H, CH), 4.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.05 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.5 Hz, 4H, phOCH<sub>2</sub>), 3.98, 3.94 (2t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6, 6.8 Hz, 8H, DKOCH<sub>2</sub>), 3.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, pyOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83-3.80 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.75-3.43 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.76 (m, 8H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.17 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 64.83 (64.46), H 7.96 (7.35), N 2.34 (2.84). – R<sub>f</sub> = 0.23 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2).



#### 8.3.4.2 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1κN<sup>42</sup>,2κN<sup>21</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC<sup>3</sup>,2κC<sup>39</sup>}-bis[1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47b**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

**Ansatz:** 11 μmol (7.7 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**,



22  $\mu\text{mol}$  (8.5 mg) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid [ $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ],  
 22  $\mu\text{mol}$  (23.2 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato-  
 thallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**,  
 8 ml EtOH, 20 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 19 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2\dots 0.5$ ),  
 Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 9.5 mg (33 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{146}\text{H}_{224}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Pd}_2$   $M_r = 2600.20$  K 137 Iso  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.36$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz, 2H, py-H), 8.24 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz, 2H, py-H), 7.43 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$  Hz, 4H, DK-H), 7.34-7.32 (m, 4H, DK-H), 7.25 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 2H, ph-H), 6.99 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 2H, ph-H), 6.83-6.78 (m, 4H, DK-H), 6.46 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 2H, ph-H), 6.32 (s, 2H, CH), 4.05-3.97 (m, 24H, arOCH<sub>2</sub>), 3.83-3.65 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 1.90-1.80 (m, 16H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59-1.27 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.84 (m, 24H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 180.85$ , 180.38, 159.46, 153.89, 151.72, 148.97, 148.68, 134.36, 132.89 (C), 126.51, 121.39, 121.03, 115.13, 113.39, 112.47, 112.07, 94.20 (CH), 71.45, 71.08, 70.92, 69.85, 69.56, 69.40, 69.06, 68.43, 67.02, 31.85, 29.62, 29.56, 29.53, 29.48, 29.46, 29.29, 29.25, 29.04, 26.13, 26.07, 26.05, 25.93, 25.89, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 68.23 (67.44), H 8.85 (8.68), N 1.93 (2.15). –  $R_f = 0.6$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$ ).

### 8.3.4.3 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraaza-1 $\kappa$ N<sup>42</sup>,2 $\kappa$ N<sup>21</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1 $\kappa$ C<sup>3</sup>,2 $\kappa$ C<sup>39</sup>}-bis[1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **47c**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

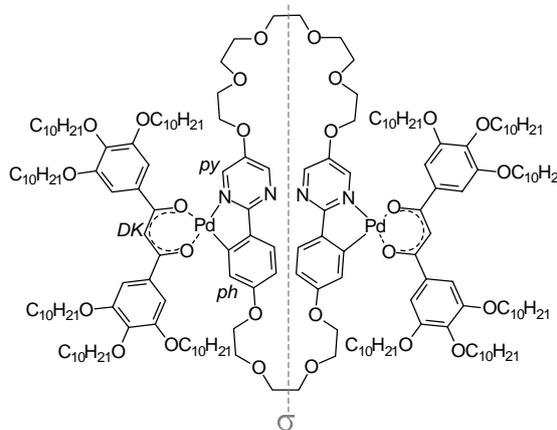
**Ansatz:** 28.6  $\mu\text{mol}$  (20 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-21,42,43,46-tetraazapentacyclo-[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A4**,  
 57.0  $\mu\text{mol}$  (22.2 mg) Bis-(benzonitril)palladium(II)-chlorid [ $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ],  
 43.0  $\mu\text{mol}$  (59 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato-thallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**,  
 6 ml EtOH, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 120 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ),  
 Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 5/2 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 28 mg (41 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{186}\text{H}_{304}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Pd}_2$   $M_r = 3225.28$  K 110 Col<sub>h</sub> 178 Iso  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.40$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz, 2H, py-H), 8.24 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 3.3$  Hz, 2H, py-H), 7.33 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 2H, ph-H), 7.10 (s, 4H, DK-H), 7.03 (s, 4H, DK-H), 6.97 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 2H, ph-H), 6.49 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 2H, ph-H), 6.33 (s, 2H, CH), 4.07-4.00 (m, 32H, arOCH<sub>2</sub>), 3.75 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 4.7$  Hz, 4H, phOCH<sub>2</sub>), 3.72-3.64 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 24H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 24H,





8.3.4.5 {6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraaza-1κN<sup>18</sup>,2κN<sup>3</sup>-pentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen-1κC<sup>21</sup>,2κC<sup>42</sup>}-bis[1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato]dipalladium **49**

Die Darstellung erfolgte analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften 8.2.10 + 8.2.12

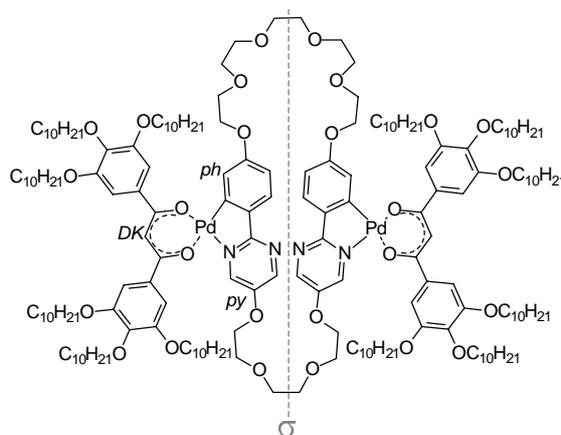
**Ansatz:** 50.5 μmol (35.3 mg) 6,9,12,15,24,27,30,33,36,39-Decaoxa-3,18,47,50-tetraazapentacyclo[38.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]pentaconta-1(42),2,4,16,18,20,22,40,43,45,47,49-dodecaen **A6**, 0.101 mmol (39.3 mg) Bis-(benzonnitril)palladium(II)-chlorid [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 90.8 μmol (124.7 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**, 11 ml EtOH, 11 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 137 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1...0.3), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 2/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 26 mg (32 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>186</sub>H<sub>304</sub>N<sub>4</sub>O<sub>26</sub>Pd<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 3225.28 K 110 Col<sub>h</sub> 208 Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.44 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 8.16 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, 2H, py-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, ph-H), 7.13 (s, 4H, DK-H), 7.07 (s, 4H, DK-H), 6.94 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.55 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, ph-H), 6.39 (s, 2H, CH), 4.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, pyOCH<sub>2</sub>), 4.05-3.99 (m, 30H, OCH<sub>2</sub>), 3.74-3.66 (m, 22H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.72 (m, 24H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.43 (m, 24H, DKOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.25 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.84 (m, 36H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 182.78, 167.50, 160.57, 154.30, 153.94, 153.89, 153.81, 150.38 (C), 147.37, 143.11 (CH), 142.10, 142.01, 136.81, 136.21, 135.60 (C), 127.84, 116.36, 112.94, 107.52, 107.22, 96.26 (CH), 74.63, 74.56, 74.53, 72.11, 71.92, 71.86, 71.83, 70.73, 70.67, 70.30, 69.84, 68.01, 32.86, 32.84, 32.82, 31.39, 31.35, 30.69, 30.65, 30.61, 30.57, 30.54, 30.50, 30.46, 30.31, 30.29, 30.27, 27.24, 27.13, 27.07, 23.57 (CH<sub>2</sub>), 14.95 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 68.75 (69.26), H 9.70 (9.50), N 1.95 (1.74). – R<sub>f</sub> = 0.36 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3).



### 8.3.5 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins

#### 8.3.5.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

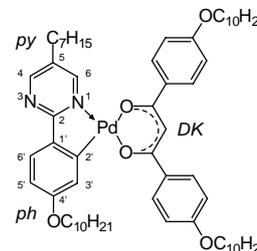
**Ansatz:** 72.6  $\mu\text{mol}$  (80 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **50**, 0.149 mmol (111 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 22 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ), Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigsäureethylester = 5/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 102 mg (67 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_5\text{Pd}$   $M_r = 1051.83$   $K_1$  64  $K_2$  113 SmC 117 SmA 133 Iso  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.71$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.47 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.96, 7.87 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 9.0 Hz, 4H, DK-H), 7.61 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.26 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 6.88 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 4H, DK-H), 6.65 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.07 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{phOCH}_2$ ), 4.00-3.96 (m, 4H,  $\text{DKOCH}_2$ ), 2.58 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.86-1.75 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.60 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.12 (m, 50H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93-0.82 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 181.66, 180.90, 170.96, 161.62, 161.50, 160.51$  (C), 158.33 (CH), 155.26 (C), 154.25 (CH), 134.65, 132.67, 132.34, 130.95 (C), 129.13, 129.02, 127.24, 114.62, 114.12, 114.02, 112.89, 93.93 (CH), 68.14 ( $\text{CH}_2$ ), 67.97, 31.81, 31.63, 30.03, 29.88, 29.59, 29.50, 29.48, 29.39, 29.33, 29.27, 29.23, 29.19, 29.17, 29.00, 28.95, 26.02, 25.98, 25.95, 22.57, 22.54 ( $\text{CH}_2$ ), 13.96, 13.93 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 70.65 (70.80), H 8.55 (8.82), N 2.35 (2.66). –  $R_f = 0.85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ).



#### 8.3.5.2 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

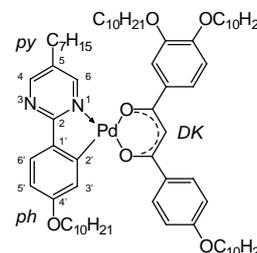
**Ansatz:** 63.5  $\mu\text{mol}$  (70 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **50**, 0.131 mmol (117 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 22 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ), Umkristallisation aus *n*-Hexan/*n*-Pentan = 2/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 96 mg (63 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$   $M_r = 1208.10$   $K_1$  64  $K_2$  117 (SmA 101) Iso  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta = 8.75, 8.72$  (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7$  Hz, 2.5 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.56, 8.54 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 2.4 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.97, 7.92 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.65, 7.64 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 8.6 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.63-7.50 (m, 2H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 6.91, 6.90 (2d,  $^3J(\text{H,H})$

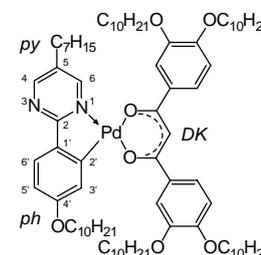


= 8.9 Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 6.86 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 3.5$  Hz, 1H, DK-H), 6.69- 6.66 (m, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.58, 6.57 (2s, 1H, CH), 4.11-3.98 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.62-2.55 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.87-1.75 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.65 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.46 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35-1.20 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.82 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.79, 181.68, 181.26, 181.03, 171.07, 170.99, 161.65, 161.55, 160.64, 160.59 (C), 158.40, 158.33 (CH), 155.20, 154.86 (C), 154.40 (CH), 151.98, 151.88, 148.84, 134.76, 134.59, 133.19, 132.99, 132.71, 132.34, 130.98, 130.86 (C), 129.13, 129.00, 127.33, 120.87, 115.58, 114.64, 113.67, 112.97, 112.51, 112.08, 94.27, 94.12 (CH), 69.59, 69.40, 69.15, 68.17, 67.99, 67.88, 31.83, 31.66, 31.60, 30.35, 30.27, 30.04, 29.96, 29.63, 29.58, 29.55, 29.49, 29.43, 29.36, 29.34, 29.26, 29.22, 29.17, 28.97, 28.92, 26.14, 26.11, 26.01, 25.97, 25.95, 22.57, 22.51 (CH<sub>2</sub>), 13.96, 13.91 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 71.18 (71.58), H 9.10 (9.34), N 2.17 (2.32). – R<sub>f</sub> = 0.81 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2).

### 8.3.5.3 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato palladium **51c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 9.2 μmol (10.2 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]dipalladium **50**, 19 μmol (20 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**, 8 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 48 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5), Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 21 mg (84 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>82</sub>H<sub>132</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1364.37 K 115 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.79 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.56 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7$  Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.70 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.64 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H, DK-H), 7.59-7.53 (m, 3H, DK-H), 7.29 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.89 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 1H, DK-H), 6.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H, DK-H), 6.70 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.60 (s, 1H, CH), 4.11-4.03 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.61 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.87-1.75 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.65 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35-1.21 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.80, 181.36, 171.10, 160.72 (C), 158.40 (CH), 154.83 (C), 154.41 (CH), 152.00, 151.92, 148.91, 134.72, 133.20, 132.97, 130.92 (C), 127.40, 120.85, 115.62, 113.65, 113.12, 112.60, 112.53, 112.14, 94.43 (CH), 69.57, 69.41, 69.16, 67.90, 31.83, 31.65, 30.39, 30.27, 29.62, 29.59, 29.57, 29.54, 29.49, 29.42, 29.35, 29.33, 29.29, 29.25, 29.19, 29.16, 28.96, 26.13, 26.11, 26.09, 25.96, 25.94, 22.57, 22.51 (CH<sub>2</sub>), 13.95, 13.90 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 72.20 (72.18), H 9.43 (9.75), N 1.84 (2.05). – R<sub>f</sub> = 0.85 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3).

### 8.3.5.4 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12  
**Ansatz:** 53.9  $\mu\text{mol}$  (60 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **50**, 0.108 mmol (113.4 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 20 h

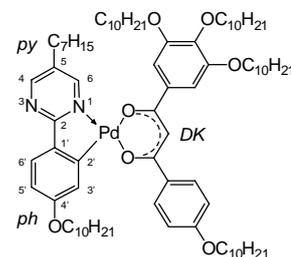
**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 1/1$  – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 71 mg (49 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{82}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$   $M_r = 1364.37$

K 59 Col<sub>h</sub> 76 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans  $\sim 1:1$ )  $\delta = 8.75, 8.70$  (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7$  Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.51, 8.50 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.97, 7.88 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 7.66, 7.65 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 8.6 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.27, 7.22 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^3$  ph), 7.22, 7.14 (2s, 2H, DK-H), 6.92, 6.91 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.68, 6.66 (2dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz jeweils,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.54, 6.53 (2s, 1H, CH), 4.11-3.99 (m, 10H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.61, 2.55 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 7.4 Hz, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.85-1.71 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.47 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35-1.20 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.85 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 182.06, 181.65, 181.52, 171.09, 170.99, 161.67, 160.69, 160.62$  (C), 158.44, 158.34 (CH), 155.05, 154.60 (C), 154.45, 154.24 (CH), 152.98, 152.94, 141.13, 135.64, 135.48, 134.80, 134.56, 132.56, 132.22, 131.02, 130.85 (C), 129.17, 129.03, 127.38, 115.98, 114.65, 114.20, 114.11, 112.99, 111.74, 106.69, 106.33, 94.77, 94.51 (CH), 73.56, 73.54, 69.44, 69.32, 68.18, 67.99, 67.82, 31.85, 31.82, 31.80, 31.68, 31.65, 31.60, 30.54, 30.36, 30.31, 30.04, 29.96, 29.66, 29.61, 29.59, 29.56, 29.54, 29.53, 29.49, 29.46, 29.41, 29.36, 29.32, 29.27, 29.26, 29.21, 29.16, 29.14, 29.02, 28.95, 28.90, 26.17, 26.15, 26.10, 26.04, 26.01, 25.95, 25.93, 22.56, 22.53, 22.48 ( $\text{CH}_2$ ), 13.94, 13.90, 13.88 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.05 (72.19), H 9.50 (9.75), N 2.07 (2.05). –  $R_f = 0.86$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.3$ ).



### 8.3.5.5 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12  
**Ansatz:** 72.6  $\mu\text{mol}$  (80 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **50**, 0.145 mmol (175 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**, 14 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

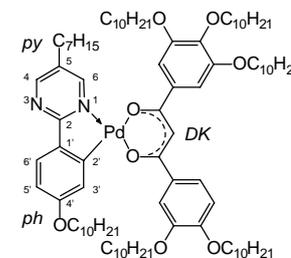
**Reaktionszeit:** 72 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$ ), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 5/1$  – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 173 mg (78 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{92}\text{H}_{152}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$   $M_r = 1520.63$

K 72 Col<sub>h</sub> 134 Iso



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans  $\sim$  1:1)  $\delta$  = 8.78, 8.76 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.56 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.5 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.70 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.6 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.66-7.56 (m, 1H, DK-H), 7.55-7.53 (m, 1H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.3 Hz, 2.5 Hz, 1H,  $\text{H}^3$  ph), 7.24, 7.17 (2s, 2H, DK-H), 6.92-6.88 (m, 1H, DK-H), 6.73-6.69 (m, 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.56, 6.55 (2s, 1H, CH), 4.13-4.02 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.63-2.57 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 2.04-1.74 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.64 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58-1.21 (m, 94H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.86 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ) –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 183.2, 183.1, 182.8, 182.7, 172.1, 161.7 (C), 159.4 (CH), 155.6 (C), 155.5 (CH), 154.0, 153.9, 153.0, 149.9, 142.1, 136.7, 136.4, 135.7, 134.0, 133.8, 132.0, 131.9 (C), 128.4, 121.8, 116.9, 116.6, 114.6, 114.0, 113.6, 113.1, 112.8, 107.7, 107.3, 95.9, 95.8 (CH), 74.6, 70.4, 70.3, 70.1, 68.8, 61.3, 32.8, 32.7, 32.6, 31.6, 31.4, 31.3, 31.2, 30.7, 30.6, 30.59, 30.54, 30.49, 30.45, 30.40, 30.32, 30.30, 30.27, 30.14, 30.0, 29.9, 27.2, 27.14, 27.10, 27.05, 26.9, 23.6, 23.5, 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 15.06, 14.95, 14.90 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.78 (72.67), H 10.09 (10.07), N 1.64 (1.84). –  $R_f$  = 0.63 (*n*-Pentan/Essigsäureethylester = 6/0.75).

### 8.3.5.6 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 45  $\mu\text{mol}$  (50 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **50**, 90  $\mu\text{mol}$  (93.5 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

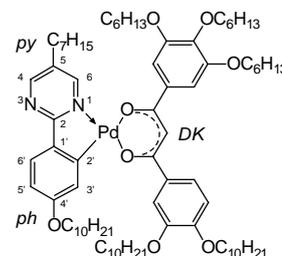
**Reaktionszeit:** 18 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60; *n*-Pentan/Essigsäureethylester = 6/0.75), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 100 mg (82 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{80}\text{H}_{128}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$   $M_r$  = 1352.31 K 75 Col<sub>h</sub> 116 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans  $\sim$  1:1)  $\delta$  = 8.75, 8.72 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.5 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.52 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.67 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.64-7.51 (m, 2H, DK-H), 7.25, 7.22 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.5 Hz, 2.3 Hz, 1H,  $\text{H}^3$  ph), 7.22, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 6.88, 6.87 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.8 Hz, 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.69, 6.67 (2dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.6 Hz jeweils,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.0 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.54, 6.53 (2s, 1H, CH), 4.13-4.00 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.60-2.54 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.87-1.72 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.66-1.61 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56-1.42 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36-1.22 (m, 58H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92-0.84 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ) –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 182.16, 182.05, 181.79, 181.70, 171.08, 160.73 (C), 158.39 (CH), 154.67, 154.56, 153.00, 152.97, 148.97, 135.66, 135.47, 134.77, 134.71, 133.07, 130.95, 130.91 (C), 127.44, 120.87, 116.03, 115.66, 113.66, 113.11, 112.55, 112.11, 111.79, 106.72, 106.34, 94.91, 94.80 (CH), 73.57, 73.54, 69.57, 69.45, 69.33, 69.18, 67.91, 67.85, 60.30, 31.82, 31.68, 31.59, 31.55, 30.54, 30.37, 30.25, 29.61, 29.53, 29.42, 29.34, 29.24, 29.18, 29.00, 28.96, 26.09, 25.94, 25.81, 25.79, 25.67, 22.56, 22.54, 22.52, 22.46 ( $\text{CH}_2$ ), 14.05, 13.93, 13.87 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 71.28 (71.05), H 9.29 (9.54), N 1.62 (2.07). –  $R_f$  = 0.84 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0.5).



### 8.3.5.7 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **51g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 36  $\mu\text{mol}$  (40.1 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **50**, 72  $\mu\text{mol}$  (100 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Ti(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**, 9 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

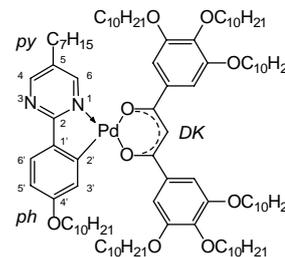
**Reaktionszeit:** 27 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether = 2/1), Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 3/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 69 mg (58 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{102}\text{H}_{172}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pd}$   $M_r = 1660.90$  K 79 Col<sub>h</sub> 163 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.77$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.58 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.72 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.25 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 7.24, 7.17 (2s, 4H, DK-H), 6.72 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.09-4.02 (m, 14H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.61 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.85-1.74 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.65 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.52-1.42 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33-1.28 (m, 94H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89-0.86 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 183.55$ , 183.28, 172.15, 161.81 (C), 159.51, 155.47 (CH), 155.37, 154.04, 153.99, 142.28, 136.57, 136.33, 135.70, 131.95 (C), 128.51, 116.99, 112.92, 107.68, 107.31, 96.43 (CH), 74.59, 70.45, 70.34, 68.86, 32.82, 32.66, 31.60, 31.31, 30.65, 30.58, 30.53, 30.47, 30.43, 30.38, 30.26, 29.99, 29.94, 27.13, 27.03, 23.57, 23.48 ( $\text{CH}_2$ ), 14.95, 14.88 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.80 (73.76), H 9.96 (10.44), N 1.58 (1.69). –  $R_f = 0.68$  ( $\text{CHCl}_3$ /Petrolether = 2/1).



### 8.3.6 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-decylpyrimidins

#### 8.3.6.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]palladium **53a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 67.5  $\mu\text{mol}$  (76.4 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **52**, 0.135 mmol (100 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Ti(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

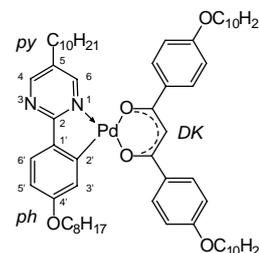
**Reaktionszeit:** 72 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan/EtOH = 5.5/4.4/0.1), Umkristallisation aus *n*-Hexan – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 118 mg (82 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{63}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_5\text{Pd}$   $M_r = 1065.85$  K<sub>1</sub> 82 K<sub>2</sub> 129 SmA 136 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.74$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.50 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.97, 7.89 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 9.0 Hz, 4H, DK-H), 7.64 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.28 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 6.90, 6.89 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.68 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.09 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{phOCH}_2$ ), 4.02-3.98 (m, 4H,  $\text{DKOCH}_2$ ), 2.60 (t,  $^3J(\text{H,H})$



= 7.6 Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.63 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.27 (m, 50H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.76, 161.65, 161.53 (C), 158.38 (CH), 155.19 (C), 154.28 (CH), 134.64, 132.71, 132.36, 130.94 (C), 129.13, 129.01, 127.27, 114.66, 114.14, 114.04, 112.94, 94.02 (CH), 68.18, 67.99, 31.81, 31.75, 30.04, 29.98, 29.52, 29.50, 29.48, 29.44, 29.33, 29.22, 29.17, 28.95, 26.01, 25.96, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 71.45 (70.99), H 8.53 (8.89), N 2.45 (2.63). – R<sub>f</sub> = 0.68 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

### 8.3.6.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 55.8 μmol (63.1 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**, 0.112 mmol (100 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**,

10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 72 h

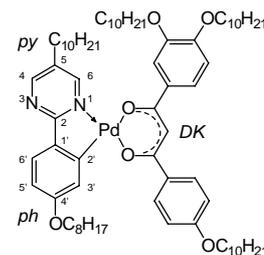
**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus *n*-Hexan – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 102 mg (75 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>73</sub>H<sub>114</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1222.12

K 114 (SmA 103) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.77, 8.74 (2br s, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.56 (br s, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.98, 7.90 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.67, 7.66 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8.2 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.63-7.52 (m, 2H, DK-H), 7.29, 7.26 (2br s, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.91-6.85 (m, 3H, DK-H), 6.70-6.68 (m, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.60, 6.59 (2s, 1H, CH), 4.10-3.99 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.61-2.58 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.83-1.80 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.66 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.46 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.21 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.85 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.82, 181.30, 181.07, 171.09, 161.67, 161.56, 160.66 (C), 158.42 (CH), 155.19, 154.86 (C), 154.27 (CH), 151.99, 151.89, 148.86, 134.77, 134.60, 133.20, 133.01, 132.71, 132.36, 130.99, 130.86 (C), 129.14, 129.01, 127.34, 120.88, 115.60, 114.66, 114.17, 114.07, 113.69, 113.14, 112.98, 112.53, 112.09, 94.29, 94.13 (CH), 69.59, 69.40, 69.16, 68.18, 67.99, 67.89, 31.83, 31.80, 31.76, 30.77, 30.36, 30.27, 30.04, 29.98, 29.61, 29.55, 29.49, 29.44, 29.33, 29.28, 29.26, 29.23, 29.18, 29.03, 28.95, 26.13, 26.02, 25.96, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 70.72 (70.74), H 8.83 (9.40), N 2.23 (2.29). – R<sub>f</sub> = 0.83 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

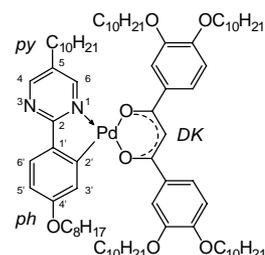


### 8.3.6.3 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 21.4 μmol (24.2 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**, 42.8 μmol (45 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**, 4 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 42 h



**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 50 mg (86 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>83</sub>H<sub>134</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1378.39 K 117 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.76 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.53 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.64 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.58-7.52 (m, 3H, DK-H), 7.27 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>3</sup> ph), 6.88, 6.87 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H) 6.69 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.59 (s, 1H, CH), 4.11-4.03 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.57 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.87-1.77 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67-1.64 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41-1.26 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 182.77, 182.34, 172.08, 161.70 (C), 159.40 (CH), 155.81 (C), 155.40 (CH), 152.98, 152.88, 149.87, 135.70, 134.15, 133.95, 131.91 (C), 128.39, 121.84, 116.60, 114.64, 114.09, 113.53, 113.12, 95.43 (CH), 70.56, 70.38, 70.15, 68.89, 32.83, 32.78, 31.39, 31.27, 30.61, 30.54, 30.49, 30.44, 30.41, 30.33, 30.28, 30.25, 30.22, 30.17, 30.01, 27.12, 27.08, 26.95, 23.57 (CH<sub>2</sub>), 14.95 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 71.53 (72.32), H 9.42 (9.80), N 1.95 (2.03). – R<sub>f</sub> = 0.88 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

#### 8.3.6.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]palladium **53d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 52.4 μmol (60 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-decylpyrimidin-κN]dipalladium **52**,  
0.105 mmol (110 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>4</sup>)**,  
10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

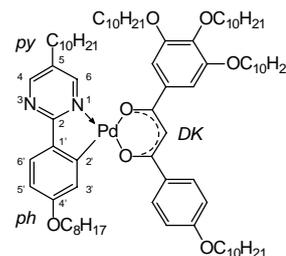
**Reaktionszeit:** 22 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2...0.5),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 57 mg (40 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>83</sub>H<sub>134</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1378.39 K 61 Col<sub>h</sub> 64 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (“cis:trans” ~ 2:1) δ = 8.78, 8.74 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.54 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.98, 7.90 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.69, 7.68 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.30, 7.24 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz jeweils, 1H, H<sup>3</sup> ph), 7.22, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 6.93, 6.91 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.70 - 6.66 (m, 1H, H<sup>5</sup> ph), 6.55, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.13-3.97 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.63, 2.57 (2t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz jeweils, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.87-1.72 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.60 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.24 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.79 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 183.15, 182.66, 162.69, 161.68 (C), 159.45, 155.49 (CH), 154.02, 136.71, 133.22, 132.03, 131.88 (C), 130.18, 130.03, 128.41, 115.70, 115.23, 115.13, 114.04, 112.83, 107.69, 107.34, 95.62 (CH), 74.58, 70.46, 70.35, 69.19, 69.01, 68.83, 32.82, 32.79, 31.60, 31.31, 31.06, 30.65, 30.59, 30.52, 30.48, 30.40, 30.30, 30.27, 30.21, 30.05, 29.90, 27.15, 27.03, 26.94, 23.56 (CH<sub>2</sub>), 14.95 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 70.94 (72.32), H 9.49 (9.80), N 2.30 (2.03). – R<sub>f</sub> = 0.87 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



### 8.3.6.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]palladium **53e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 57.1  $\mu$ mol (64.6 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **52**, 0.114 mmol (138 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**, 8 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

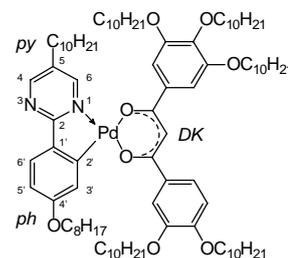
**Reaktionszeit:** 24 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.25), Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 106 mg (61 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>93</sub>H<sub>154</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1534.66 K<sub>1</sub> 45 K<sub>2</sub> 78 Col<sub>h</sub> 146 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 8.79, 8.77 (2d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.7 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.57 (d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.71 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.66-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.29, 7.26 (2d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.24, 7.17 (2s, 2H, DK-H), 6.91, 6.90 (2d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 9.0 Hz, 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.73-6.71 (2dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.4 Hz, 2.2 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.565, 6.560 (2s, 1H, CH), 4.13-4.02 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 2.64-2.58 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.89-1.74 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.70-1.64 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55-1.44 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.28-1.14 (m, 82H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.86 (m, 21H, CH<sub>3</sub>) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 183.19, 183.11, 182.87, 172.11, 161.76 (C), 159.44 (CH), 155.64, 155.54, 154.01, 153.96, 153.10, 149.90, 142.13, 136.68, 136.48, 135.69, 131.95 (C), 128.46, 121.87, 116.97, 116.66, 114.59, 113.50, 113.14, 112.86, 107.64, 107.29, 95.98, 95.88 (CH), 74.55, 70.43, 70.32, 70.15, 68.91, 32.82, 32.78, 31.60, 31.44, 31.30, 30.65, 30.59, 30.53, 30.48, 30.44, 30.40, 30.31, 30.27, 30.25, 30.22, 30.05, 29.99, 27.16, 27.14, 27.10, 27.04, 26.95, 23.56 (CH<sub>2</sub>), 14.95 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 73.45 (72.79), H 10.19 (10.11), N 1.69 (1.82). – R<sub>f</sub> = 0.5 (*n*-Hexan/Essigsäureethylester = 6/1).



### 8.3.6.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]palladium **53f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 38.5  $\mu$ mol (43.6 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **52**, 77  $\mu$ mol (80 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**, 6 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

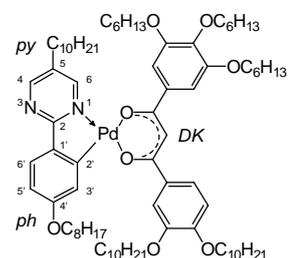
**Reaktionszeit:** 94 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 81 mg (78 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>81</sub>H<sub>130</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1366.34 K 74 Col<sub>h</sub> 143 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 8.78, 8.76 (2d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.56 (d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.70 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.65-7.52 (m, 2H, DK-H), 7.28, 7.25 (2d, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.22, 7.16



(2s, 2H, DK-H), 6.90, 6.88 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$ , 8.4 Hz, 1H, DK-H), 6.72, 6.69 (2dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$  jeweils,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$  jeweils, 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph), 6.55, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.11-4.00 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.63-2.57 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.85-1.72 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.67-1.63 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.42 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39-1.23 (m, 58H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.83 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ) –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 182.25, 182.17, 181.93, 181.84, 171.14, 160.79$  (C), 158.50 (CH), 154.64, 154.53 (C), 154.42 (CH), 153.31, 153.03, 152.98, 152.12, 152.04, 148.93, 141.23, 135.73, 135.50, 134.69, 133.09, 132.85, 130.96, 130.93 (C), 127.47, 120.87, 116.02, 115.68, 113.63, 113.09, 112.60, 112.19, 111.88, 106.68, 106.32, 95.02, 94.92 (CH), 73.59, 73.55, 69.56, 69.45, 69.34, 69.17, 67.92, 67.86, 31.83, 31.77, 31.69, 31.64, 31.59, 31.55, 31.49, 30.61, 30.45, 30.37, 30.35, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.42, 29.36, 29.32, 29.28, 29.25, 29.21, 29.18, 29.05, 29.00, 26.08, 25.94, 25.81, 25.79, 25.66, 22.57, 22.54 ( $\text{CH}_2$ ), 13.95, 13.88 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 71.66 (71.20), H 9.78 (9.59), N 1.81 (2.05). –  $R_f = 0.86$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.3$ ).

### 8.3.6.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]palladium **53g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

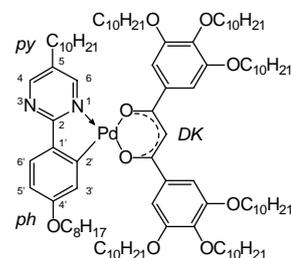
**Ansatz:** 36  $\mu\text{mol}$  (41.2 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-octyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-decylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **52**,  
72  $\mu\text{mol}$  (100 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**,  
7 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 23 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CHCl}_3/\text{Petrolether} = 2/1$ ),  
Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOH = 1/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 39 mg (33 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{103}\text{H}_{174}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pd}$   $M_r = 1674.93$



K 79 Col<sub>h</sub> 169 Iso

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.78$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.58 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.72 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^{6'}$  ph), 7.25 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 7.24, 7.17 (2s, 4H, DK-H), 6.72 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph), 6.52 (s, 1H, CH), 4.09-4.02 (m, 14H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.61 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{pyCH}_2$ ), 1.88-1.74 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.63 (m, 2H,  $\text{pyCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53-1.42 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.32-1.27 (m, 94H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.86 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 183.55, 183.32, 172.14, 161.81$  (C), 159.52, 155.46 (CH), 155.37, 154.04, 153.99, 142.26, 136.56, 136.33, 135.69, 131.95 (C), 128.51, 116.98, 112.92, 107.67, 107.28, 96.44 (CH), 74.61, 70.45, 70.33, 68.85, 42.79, 32.84, 32.82, 32.77, 31.61, 31.30, 30.64, 30.58, 30.52, 30.47, 30.42, 30.38, 30.29, 30.26, 30.21, 30.18, 30.03, 27.14, 27.08, 27.03, 23.55 ( $\text{CH}_2$ ), 14.94 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.58 (73.86), H 9.90 (10.47), N 1.54 (1.67). –  $R_f = 0.29$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

### 8.3.7 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Nonylphenyl)-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidins

#### 8.3.7.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl)-κC<sup>2</sup>]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]palladium **55a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 85.4 μmol (100 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-nonylphenyl)-κC<sup>2</sup>]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]dipalladium **54**,

0.171 mmol (126.4 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**,  
10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

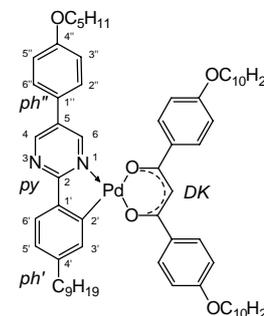
**Reaktionszeit:** 43 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5),  
Umkristallisation aus EtOH – gelbe Plättchen

**Ausbeute:** 136 mg (74 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>65</sub>H<sub>91</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1086.85 K 178 SmA 196 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9.20 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.89 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.99, 7.91 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 8.8 Hz, 4H, DK-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph'), 7.57 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph'), 7.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2'',6''</sup> ph''), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3'',5''</sup> ph''), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.92, 6.89 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.60 (s, 1H, CH), 4.05-4.00 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, ph'<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.75 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.72-1.66 (m, 2H, ph'<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.27 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91-0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 181.60, 181.21, 171.21, 161.63, 161.54, 160.32 (C), 155.55 (CH), 153.09 (C), 152.32 (CH), 146.38, 139.63, 132.71, 132.38 (C), 130.70 (CH), 130.17 (C), 129.23, 129.15, 129.02, 127.72, 126.12 (CH), 125.66 (C), 125.54, 115.68, 114.50, 114.14, 114.10, 93.98 (CH), 68.28, 68.21, 68.16, 36.54, 31.84, 31.81, 30.87, 29.58, 29.50, 29.48, 29.40, 29.34, 29.22, 29.19, 29.05, 28.85, 28.12, 25.97, 22.57, 22.37 (CH<sub>2</sub>), 13.96, 13.88 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 71.55 (71.83), H 8.50 (8.44), N 2.36 (2.58). – R<sub>f</sub> = 0.96 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



#### 8.3.7.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl)-κC<sup>2</sup>]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]palladium **55b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 85.4 μmol (100 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-nonylphenyl)-κC<sup>2</sup>]-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin-κN]dipalladium **54**,

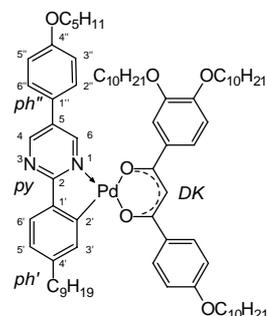
0.171 mmol (153.1 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**,  
10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 45 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5),  
Umkristallisation aus EtOH – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 201 mg (95 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>75</sub>H<sub>111</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1243.12 K<sub>1</sub> 83 K<sub>2</sub> 113 SmC 122 SmA 147 Iso



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta = 9.20, 9.18$  (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.4$  Hz, 2.9 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.89, 8.87 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.98, 7.91 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 9.0 Hz, 2H, DK-H), 7.70-7.50 (m, 6H, *ar*-H), 7.02 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{3''}, 5''$  ph''), 6.99-6.84 (m, 4H, *ar*-H), 6.61, 6.59 (2s, 1H, CH), 4.13-3.90 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.66-2.59 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.75 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.73-1.64 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.20 (m, 58H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93-0.84 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 181.80, 181.54, 181.13, 171.18, 161.64, 161.56, 160.33$  (C), 155.72 (CH), 153.06 (C), 152.30 (CH), 151.92, 151.70, 148.98, 146.41, 146.27, 139.76, 139.61, 133.32, 132.69, 132.36 (C), 130.93, 130.65 (CH), 130.33, 130.20 (C), 129.24, 129.02, 127.80, 127.72, 126.16 (CH), 125.64 (C), 125.56, 125.40, 120.79, 120.65, 115.67, 115.62, 114.51, 114.12, 113.19, 113.00, 112.48, 94.20, 94.03 (CH), 69.34, 69.18, 68.27, 68.22, 36.87, 36.54, 31.85, 31.28, 30.85, 29.62, 29.58, 29.55, 29.50, 29.47, 29.40, 29.36, 29.34, 29.30, 29.26, 29.23, 29.19, 29.04, 28.85, 28.12, 26.17, 25.96, 22.57, 22.37 ( $\text{CH}_2$ ), 13.96, 13.88 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 71.67 (72.46), H 9.26 (9.64), N 2.16 (2.25). –  $R_f = 0.9$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$ ).

### 8.3.7.3 1,3-Bis(3,4-Didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]palladium **55c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 47.5  $\mu\text{mol}$  (55.6 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **54**,

95  $\mu\text{mol}$  (100 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**,  
7 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

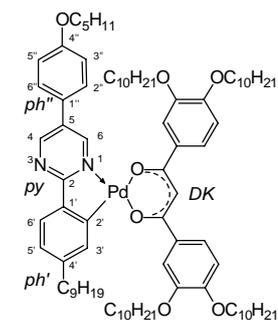
**Reaktionszeit:** 23 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ),

Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 98 mg (74 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{85}\text{H}_{131}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$   $M_r = 1399.39$



K 126 (SmC 114) Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9.22$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.92 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.74 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph'), 7.72-7.52 (m, 7H, *ar*-H), 7.01 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$  ph'), 7.00 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{3''}, 5''$  ph''), 6.88 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H, DK-H), 6.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz, 1H, DK-H), 6.64 (s, 1H, CH), 4.14 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz, 2H, ph' $\text{OCH}_2$ ), 4.07-4.03 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.99 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{DKOCH}_2$ ), 3.94 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{DKOCH}_2$ ), 2.64 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 2H, ph' $\text{CH}_2$ ), 1.88-1.74 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72-1.66 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.24 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87-0.84 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 181.88, 181.27, 171.31, 160.39$  (C), 155.86 (CH), 153.00 (C), 152.42 (CH), 151.98, 149.03, 146.46, 139.73, 133.32 (C), 130.94 (CH), 130.47 (C), 127.84, 126.28 (CH), 125.67 (C), 125.53, 120.76, 115.67, 113.01, 112.49, 105.05, 94.32 (CH), 69.38, 69.21, 68.26, 36.90, 31.84, 31.31, 29.60, 29.54, 29.49, 29.46, 29.35, 29.29, 29.25, 29.18, 28.86, 28.23, 26.16, 26.00, 25.95, 22.57, 22.37, 19.87 ( $\text{CH}_2$ ), 13.96, 13.87 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 73.79 (72.96), H 9.20 (9.44), N 1.97 (2.00). –  $R_f = 0.86$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ).

### 8.3.7.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]palladium **55d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 47.5  $\mu\text{mol}$  (55.6 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **54**,  
95  $\mu\text{mol}$  (100 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>)**,  
7 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

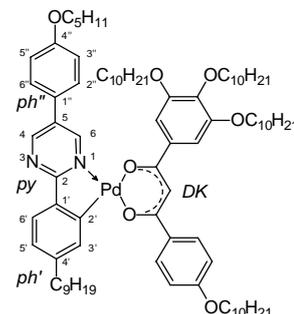
**Reaktionszeit:** 72 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 1/1$  – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 45 mg (34 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{85}\text{H}_{131}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$   $M_r = 1399.39$   $K_1$  94  $K_2$  108  $\text{Col}_h$  123 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans  $\sim 1:1$ )  $\delta = 9.20, 9.16$  (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.90, 8.88 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.98, 7.91 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.70 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph'), 7.58-7.49 (m, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph', 2H,  $\text{H}^{2'',6''}$  ph''), 7.26, 7.14 (2s, 4H, DK-H), 7.03-6.90 (m, 5H,  $\text{H}^{5'}$  ph',  $\text{H}^{3'',5''}$  ph''), DK-H), 6.56, 6.54 (2s, 1H, CH), 4.09- 3.93 (m, 10H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.65, 2.59 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 7.5 Hz, 2H, ph'CH<sub>2</sub>), 1.85-1.73 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72-1.62 (m, 2H, ph'CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.25 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.97-0.93 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88-0.82 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 182.01, 181.70, 181.31, 171.19, 165.60, 161.76, 161.68, 160.37, 153.03, 152.94$  (C), 152.42 (CH), 146.48, 146.29, 139.78, 139.62, 135.80, 135.14, 132.28 (C), 131.02, 130.65 (CH), 130.42, 130.27 (C), 129.28, 129.06, 128.11, 127.82, 127.73, 126.24, 125.41, 115.70, 115.60, 114.19, 106.60, 106.31, 94.63, 94.43 (CH), 73.55, 69.34, 68.24, 36.98, 36.55, 34.60, 31.85, 31.81, 31.49, 31.41, 30.87, 30.34, 29.67, 29.62, 29.61, 29.55, 29.50, 29.47, 29.45, 29.39, 29.33, 29.31, 29.29, 29.23, 29.18, 28.97, 28.86, 26.19, 26.10, 26.07, 25.97, 25.18, 22.58, 22.53, 22.38 (CH<sub>2</sub>), 13.95, 13.87 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 72.94 (72.96), H 9.37 (9.44), N 1.87 (2.00). –  $R_f = 0.9$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ).



### 8.3.7.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]palladium **55e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

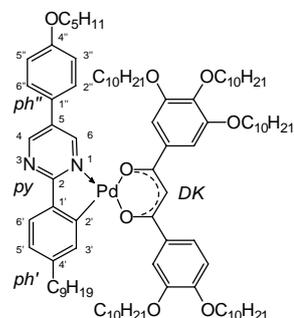
**Ansatz:** 51.2  $\mu\text{mol}$  (60 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **54**,  
0.102 mmol (123.8 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
7 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 19 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 5/1$  – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 99 mg (63 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{95}\text{H}_{151}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$   $M_r = 1555.66$



$K$  82  $X$  103 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 9.20, 9.18 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.92, 8.91 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 2.9 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.735, 7.730 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 Hz, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^{6'}$  ph'), 7.59, 7.57 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 1.4 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph'), 7.54-7.50 (m, 4H,  $\text{H}^{2''}, 6''$  ph'', DK-H), 7.28, 7.15 (2s, 2H, DK-H), 7.01-6.96 (m, 3H,  $\text{H}^{5'}$  ph',  $\text{H}^{3''}, 5''$  ph''), 6.88, 6.87 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.6 Hz, 8.8 Hz, 1H, DK-H), 6.58, 6.57 (2s, 1H, CH), 4.15-3.92 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.65-2.60 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2$ ), 1.90-1.70 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.62 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.22 (m, 86H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87-0.84 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 182.17, 181.35, 180.34 (C), 171.25, 160.38, 155.89 (CH), 153.03, 152.94, 152.86 (C), 152.44 (CH), 152.06, 149.02, 146.45, 139.73, 135.78, 135.12, 132.66 (C), 130.91 (CH), 130.49 (C), 127.83, 126.30 (CH), 125.62 (C), 125.52, 120.77, 115.65, 113.14, 112.47, 106.57, 106.25, 94.70 (CH), 73.56, 69.31, 69.18, 68.24, 36.90, 31.84, 31.43, 31.31, 30.32, 29.60, 29.53, 29.49, 29.43, 29.28, 28.86, 28.12, 26.17, 26.08, 25.94, 22.57, 22.37 ( $\text{CH}_2$ ), 13.96, 13.87 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 73.33 (73.35), H 9.59 (9.78), N 1.65 (1.80). –  $R_f$  = 0.85 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0.5).

### 8.3.7.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]palladium **55f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

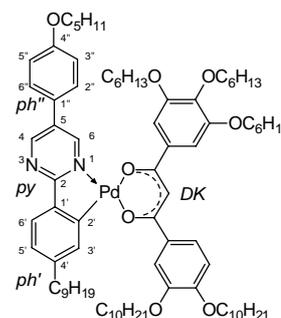
**Ansatz:** 57.8  $\mu\text{mol}$  (67.7 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]dipalladium **54**,  
0.116 mmol (120 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK6 $^3$ 10 $^2$ )**,  
10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Reaktionszeit:** 21 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0.5),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 113 mg (71 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{82}\text{H}_{127}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$   $M_r$  = 1375.32



K 112 Col<sub>h</sub> 131 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 9.21, 9.19 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 2.9 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  py), 8.93, 8.92 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^4$  py), 7.74, 7.73 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^{6'}$  ph'), 7.60, 7.58 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 1.4 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph'), 7.56-7.50 (m, 4H,  $\text{H}^{2''}, 6''$  ph'', DK-H), 7.28, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 7.02-6.97 (m, 3H,  $\text{H}^{5'}$  ph',  $\text{H}^{3''}, 5''$  ph''), 6.89, 6.88 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.6 Hz, 9.2 Hz, 1H, DK-H), 6.59, 6.58 (2s, 1H, CH), 4.15-3.92 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.66-2.61 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2$ ), 1.88-1.70 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.68-1.64 (m, 2H, ph' $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.21 (m, 62H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91-0.84 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 71.61 (71.61), H 9.04 (9.31), N 1.91 (2.04). –  $R_f$  = 0.83 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0.3).

### 8.3.7.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionato[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **55g**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 21.8  $\mu$ mol (25.5 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-nonylphenyl- $\kappa C^2$ )-5-(4-pentyloxyphenyl)pyrimidin- $\kappa N$ ]dipalladium **54**,  
43.6  $\mu$ mol (60 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**,  
10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

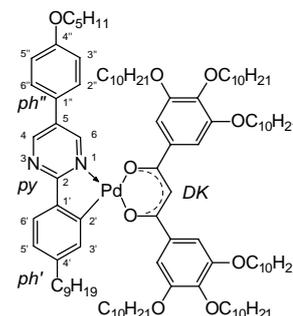
**Reaktionszeit:** 24 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 4/1 – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 42 mg (57 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>105</sub>H<sub>171</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1711.93 K<sub>1</sub> 86 K<sub>2</sub> 125 Col<sub>h</sub> 166 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 9.18 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.93 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.74 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph'), 7.57 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph'), 7.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2''</sup>, 6'' ph''), 7.27, 7.15 (2s, 4H, DK-H), 7.02 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph'), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>3''</sup>, 5'' ph''), 6.54 (s, 1H, CH), 4.09-3.94 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>), 2.63 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, ph'CH<sub>2</sub>), 1.87-1.72 (m, 14H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2H, ph'CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.24 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87-0.84 (m, 21H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 183.62, 182.89 (C), 155.55 (CH), 154.06, 153.96, 147.49, 140.72, 136.65, 135.98 (C), 135.18, 131.96 (CH), 131.54 (C), 128.81, 127.33, 116.62, 107.25 (CH), 74.57, 70.32, 69.23, 37.98, 32.81, 32.42, 31.31, 30.64, 30.58, 30.51, 30.47, 30.40, 30.26, 29.84, 29.11, 27.15, 27.06, 27.02, 23.55, 23.35 (CH<sub>2</sub>), 14.93, 14.84 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 73.88 (73.67), H 10.00 (10.07), N 1.59 (1.64). – R<sub>f</sub> = 0.88 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



### 8.3.8 Synthese der mononuklearen Palladiumorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyridins

#### 8.3.8.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 68.9  $\mu$ mol (80 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]dipalladium **58**,  
0.138 mmol (102 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**,  
15 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

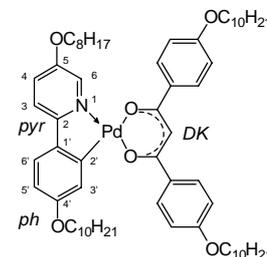
**Reaktionszeit:** 23 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2),  
Umkristallisation aus EtOH – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 133 mg (90 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>64</sub>H<sub>95</sub>NO<sub>6</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1080.87 K 99 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.58 (dd, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.5 Hz, <sup>5</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H<sup>6</sup> pyr), 8.10 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 8.01, 7.95 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.38 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H<sup>3</sup> pyr), 7.03 (dd,

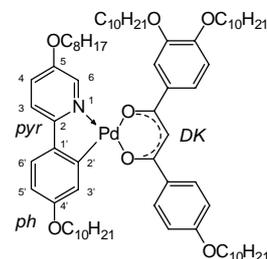


$^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>4</sup> pyr), 6.92, 6.90 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2 \text{ Hz}$ , 9.0 Hz, 4H, DK-H), 6.64 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.61 (s, 1H, CH), 4.12 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H, pyrOCH<sub>2</sub>), 4.08 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, phOCH<sub>2</sub>), 4.01, 4.00 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$  jeweils, 4H, DKOCH<sub>2</sub>), 1.96-1.76 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.27 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 182.12, 181.20, 161.54, 161.41, 158.24, 156.92, 155.61, 152.43 \text{ (C)}, 139.91 \text{ (CH)}, 138.45, 133.01, 132.67 \text{ (C)}, 129.14, 129.08, 129.00, 120.51, 119.99, 114.70, 114.50, 114.13, 114.01, 111.95, 93.96 \text{ (CH)}, 69.05, 68.16, 68.13, 67.83, 31.81, 31.68, 29.59, 29.48, 29.38, 29.33, 29.31, 29.26, 29.22, 29.18, 29.13, 29.08, 28.94, 26.05, 25.96, 25.94, 25.89, 22.56, 22.53 \text{ (CH}_2\text{)}, 13.96 \text{ (CH}_3\text{)}$ . – EA (%): gef. (ber.) C 71.05 (71.12), H 8.69 (8.86), N 1.18 (1.30). – R<sub>f</sub> = 0.85 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ EtOH = 10/0.5).

### 8.3.8.2 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 68.9 μmol (80 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 0.138 mmol (123.5 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Ti(DK10<sup>2</sup>10<sup>4</sup>)**, 15 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 41 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 10/1 – blassgelber  
Feststoff

**Ausbeute:** 87 mg (51 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>74</sub>H<sub>115</sub>NO<sub>7</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1237.13 K 58 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta = 8.60, 8.58 \text{ (2d, } ^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$  jeweils, 1H, H<sup>6</sup> pyr), 8.12, 8.11 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$ , 8.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 8.00, 7.94 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$  jeweils, 2H, DK-H), 7.65-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.38, 7.34 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$ , 2.5 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.28, 7.27 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$ , 7.4 Hz, 1H, H<sup>3</sup> pyr), 7.04, 6.99 (2dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$ , 8.4 Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$ , 5.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> pyr), 6.95-6.85 (m, 3H, DK-H), 6.64, 6.63 (2dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$  jeweils,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$  jeweils, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.590, 6.587 (2s, 1H, CH), 4.14-3.98 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 1.99-1.88 (m, 2H, pyrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.75 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.26 (m, 66H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.84 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 182.27, 182.08, 181.51, 181.32, 161.55, 161.45, 158.37, 156.94, 156.63, 155.63, 152.48, 151.95, 151.76, 148.89, 148.75 \text{ (C)}, 139.92 \text{ (CH)}, 138.58, 138.42, 133.61, 133.36, 133.03, 132.68 \text{ (C)}, 129.09, 129.04, 121.00, 120.81, 120.49, 120.00, 119.85, 115.86, 114.75, 114.52, 114.15, 114.04, 113.68, 112.74, 112.58, 111.98, 110.94, 94.25, 94.15 \text{ (CH)}, 69.69, 69.63, 69.15, 69.07, 68.17, 67.83, 67.76, 31.83, 31.81, 31.68, 29.62, 29.58, 29.54, 29.49, 29.43, 29.36, 29.33, 29.26, 29.21, 29.13, 29.07, 28.95, 26.12, 26.09, 26.05, 26.01, 25.96, 25.94, 22.57, 22.53 \text{ (CH}_2\text{)}, 13.96 \text{ (CH}_3\text{)}$ . – EA (%): gef. (ber.) C 71.94 (71.84), H 9.48 (9.37), N 1.11 (1.13). – R<sub>f</sub> = 0.93 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1).

### 8.3.8.3 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 47.5 μmol (55.1 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 95 μmol (100 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**, 7 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 22 h

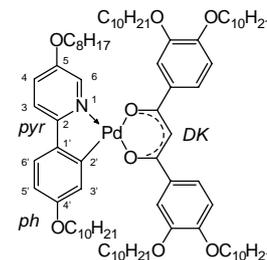
**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus EtOH/Essigsäureethylester = 3/1 – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 111 mg (85 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>84</sub>H<sub>135</sub>NO<sub>8</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1393.40

K 65 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.61 (dd, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.5 Hz, <sup>5</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H<sup>6</sup> pyr), 8.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.65 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.59-7.52 (m, 3H, DK-H), 7.34 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.29 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H<sup>3</sup> pyr), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.7 Hz, 1H, H<sup>4</sup> pyr), 6.90, 6.86 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 8.4 Hz, 2H, DK-H), 6.64 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.57 (s, 1H, CH), 4.12-4.02 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.90 (m, 2H, pyrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88-1.75 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57-1.26 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 182.21, 181.60, 158.41, 156.65, 155.74, 152.50, 151.95, 151.78, 148.91, 148.76 (C), 139.87 (CH), 138.54, 133.62, 133.34 (C), 129.06, 120.97, 120.79, 120.49, 119.85, 115.89, 113.64, 112.75, 112.58, 110.96, 94.44 (CH), 69.68, 69.60, 69.17, 67.76, 31.83, 31.68, 29.62, 29.58, 29.54, 29.52, 29.50, 29.49, 29.43, 29.39, 29.36, 29.32, 29.29, 29.26, 29.20, 29.14, 29.07, 28.95, 26.12, 26.09, 26.05, 26.01, 25.96, 25.94, 22.57, 22.53 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 72.57 (72.41), H 9.78 (9.77), N 0.95 (1.00). – R<sub>f</sub> = 0.87 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2).



### 8.3.8.4 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 62 μmol (72 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-octyloxy-pyridin-κN]dipalladium **58**, 0.124 mmol (150 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**, 16 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 28 h

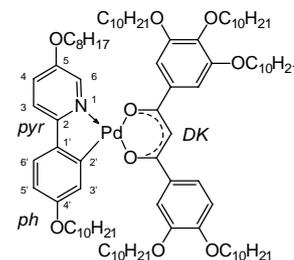
**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 129 mg (68 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>94</sub>H<sub>155</sub>NO<sub>9</sub>Pd M<sub>r</sub> = 1549.67

K 47 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.61, 8.58 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.5 Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> pyr), 8.12, 8.11 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 8.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.65-7.53 (m, 2H, DK-H), 7.33, 7.30 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 2.5 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.29-7.28 (m, 1H, H<sup>3</sup> pyr), 7.23, 7.16 (2s, 2H, DK-H), 7.01, 6.98 (2dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.5 Hz jeweils, 1H, H<sup>4</sup>



pyr), 6.90, 6.87 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$ , 8.6 Hz, 1H, DK-H), 6.65-6.62 (m, 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.51 (s, 1H, CH), 4.12-3.97 (m, 14H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.97-1.81 (m, 2H,  $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.79-1.72 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.25 (m, 94H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88-0.84 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 182.54, 182.00, 158.41, 156.39, 155.71, 152.94, 152.50, 148.78$  (C), 139.84 (CH), 138.58, 136.17, 135.83, 133.46 (C), 129.08, 120.98, 120.51, 119.87, 116.37, 115.95, 113.55, 112.51, 110.52, 106.59, 94.91 (CH), 73.57, 69.45, 69.12, 67.68, 31.83, 31.68, 30.27, 29.57, 29.54, 29.44, 29.37, 29.26, 29.19, 29.06, 28.94, 26.16, 26.05, 24.54, 22.57 ( $\text{CH}_2$ ), 13.96 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.66 (72.85), H 10.13 (10.08), N 0.68 (0.90). –  $R_f = 0.88$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.1$ ).

### 8.3.8.5 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-octyloxy- $\text{pyridin-}\kappa\text{N}$ ]-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium **59e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 21.8  $\mu\text{mol}$  (25.3 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-octyloxy- $\text{pyridin-}\kappa\text{N}$ ]dipalladium **58**, 43.6  $\mu\text{mol}$  (60 mg) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatopalladium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**, 5 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

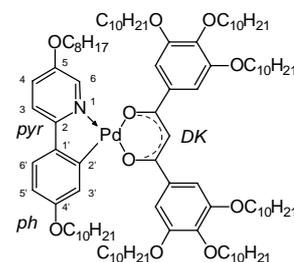
**Reaktionszeit:** 21 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.2$ ), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH} = 10/1$  – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 54 mg (73 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{104}\text{H}_{175}\text{NO}_{10}\text{Pd}$   $M_r = 1705.94$  K 47 Col<sub>h</sub> 121 Iso

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.57$  (d,  $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^6$  pyr), 8.14 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.292 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^{3'}$  ph), 7.290 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^3$  pyr), 7.22, 7.16 (2s, 4H, DK-H), 6.99 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$  pyr), 6.63 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.46 (s, 1H, CH), 4.11 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{pyrOCH}_2$ ), 4.01-3.99 (m, 14H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.98-1.91 (m, 2H,  $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86-1.72 (m, 14H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.25 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.84 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 183.97, 183.41, 159.45, 157.25, 153.95, 153.50, 142.22$  (C), 140.80 (CH), 139.54, 137.02, 136.65 (C), 130.10, 121.51, 120.83, 117.38, 111.54, 107.56, 96.42 (CH), 74.58, 74.54, 70.44, 70.11, 68.68, 32.82, 32.67, 31.31, 31.27, 30.64, 30.60, 30.57, 30.53, 30.51, 30.43, 30.36, 30.27, 30.25, 30.18, 30.05, 29.92, 27.15, 27.04, 27.01, 23.56, 23.52 ( $\text{CH}_2$ ), 14.94 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 73.42 (73.22), H 10.40 (10.34), N 0.82 (0.82). –  $R_f = 0.89$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10/0.5$ ).

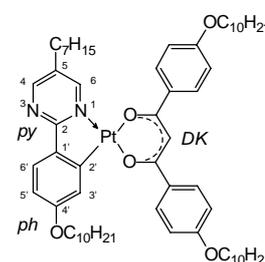


### 8.3.9 Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidins

#### 8.3.9.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]-1,3-bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 31.3  $\mu\text{mol}$  (40 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa\text{N}$ ]diplatin **61**, 62.6  $\mu\text{mol}$  (46.3 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**,



8 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 19 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 5/1 – intensiv gelber  
Feststoff

**Ausbeute:** 52 mg (73 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1140.53 K<sub>1</sub> 125 K<sub>2</sub> 137 SmA 145 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9.00 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.56 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 8.03, 7.97 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.70 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.29 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.88 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.67 (s, 1H, CH), 4.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 4.03-3.99 (m, 4H, DKOCH<sub>2</sub>), 2.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.72-1.68 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.26 (m, 50H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 65.30 (65.29), H 8.04 (8.13), N 2.27 (2.46). – R<sub>f</sub> = 0.89 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

### 8.3.9.2 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 62.5 μmol (80 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,  
0.125 mmol (112 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**,

10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

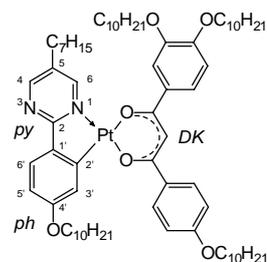
**Reaktionszeit:** 19 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 8/1 – intensiv gelber  
Feststoff

**Ausbeute:** 129 mg (80 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>72</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1296.80 K 126 (SmA 106) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.97, 8.94 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.52, 8.51 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 2.3 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 8.00, 7.93 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.67, 7.66 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, 1H, H<sup>6</sup> ph), 7.65-7.54 (m, 2H, DK-H), 7.26, 7.24 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 2.7 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.92, 6.91 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.87 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1H, DK-H), 6.69-6.67 (m, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.63, 6.62 (2s, 1H, CH), 4.12-3.99 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.63-2.56 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69-1.63 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35-1.27 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.84 (m, 15H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 178.70, 178.55, 177.59, 161.45, 161.17, 161.12, 151.94, 151.80, 148.94, 148.96, 133.65, 132.77, 132.31, 132.03, 131.42, 130.04 (C), 128.83, 128.71, 127.90, 120.61, 114.86, 114.37, 114.27, 113.95, 113.29, 112.81, 112.67, 112.58, 111.77, 110.90, 95.92 (CH), 69.62, 69.49, 69.15, 68.23, 67.92, 31.92, 31.75, 31.71, 30.49, 30.25, 30.06, 30.01, 29.72, 29.68, 29.65, 29.60, 29.54, 29.43, 29.36, 29.32, 29.25, 29.08, 29.01, 26.22, 26.14, 26.07, 22.69, 22.62 (CH<sub>2</sub>), 14.09, 14.05 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 66.75 (66.69), H 8.48 (8.71), N 2.10 (2.16). – R<sub>f</sub> = 0.87 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



### 8.3.9.3 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1,3-bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 61.7  $\mu$ mol (79.1 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]diplatin **61**, 0.123 mmol (130 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**, 10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

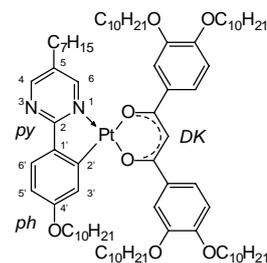
**Reaktionszeit:** 42 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 8/1 – intensiv gelber Feststoff

**Ausbeute:** 139 mg (78 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>82</sub>H<sub>132</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1453.07 K 117 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.99 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.55 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.71 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.67 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.61-7.56 (m, 3H, DK-H), 7.26 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.90, 6.87 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 8.6 Hz, 2H, DK-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.64 (s, 1H, CH), 4.12-4.03 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.61 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.88-1.75 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.63 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34-1.26 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 178.92, 178.15, 174.27, 161.42 (C), 157.93, 152.96 (CH), 152.09, 151.97, 149.11, 140.39, 133.89, 132.90, 132.11, 130.07 (C), 128.08, 120.66, 120.57, 114.95, 113.33, 112.86, 112.74, 112.64, 111.06, 96.17 (CH), 69.58, 69.47, 69.14, 67.79, 31.83, 31.65, 30.47, 30.17, 29.62, 29.58, 29.54, 29.49, 29.42, 29.35, 29.26, 29.15, 29.13, 28.96, 28.94, 26.11, 25.95, 22.57, 22.50 (CH<sub>2</sub>), 13.96, 13.90 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 68.07 (67.78), H 8.99 (9.16), N 1.80 (1.93). – R<sub>f</sub> = 0.90 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2).



### 8.3.9.4 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62d**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 61.7  $\mu$ mol (79.1 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-heptylpyrimidin- $\kappa N$ ]diplatin **61**, 0.123 mmol (130 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>4</sup>)**, 10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

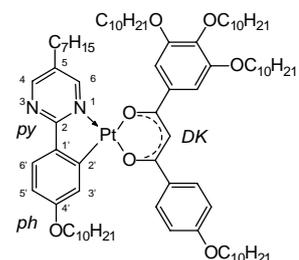
**Reaktionszeit:** 24 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3), Umkristallisation aus EtOH/Essigsäureethylester = 10/1.5 – intensiv gelber Feststoff

**Ausbeute:** 61 mg (35 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>82</sub>H<sub>132</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1453.07 K<sub>1</sub> 47 K<sub>2</sub> 62 Col<sub>h</sub> 78 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 9.00, 8.95 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz 2.5 Hz, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.56 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 8.02, 7.96 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.72, 7.71 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz jeweils, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.28, 7.22 (2d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz jeweils, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.25, 7.20 (2s, 2H, DK-H), 6.95, 6.93 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 9.2

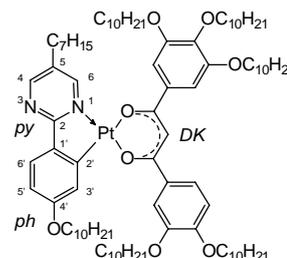


Hz, 2H, DK-H), 6.71, 6.69 (2dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz jeweils,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz jeweils, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.61, 6.60 (2s, 1H, CH), 4.14-4.00 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 2.65, 2.59 (2t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 7.6 Hz, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.84-1.70 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68-1.65 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.43 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.13 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.80 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 67.70 (67.78), H 9.31 (9.16), N 2.11 (1.93). – R<sub>f</sub> = 0.86 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3).

### 8.3.9.5 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62e**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 49.6 μmol (63.5 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,  
99.2 μmol (120 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
12 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 41 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.1),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – orangegelber  
Feststoff

**Ausbeute:** 110 mg (69 % d. Th.)

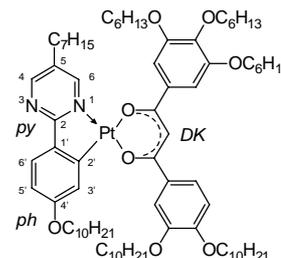
**Analytik:** C<sub>92</sub>H<sub>152</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1609.33 K<sub>1</sub> 69 K<sub>2</sub> 74 Col<sub>h</sub> 151 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1) δ = 8.98, 8.95 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz jeweils, 1H, H<sup>6</sup> py), 8.55 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H, H<sup>4</sup> py), 7.71 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 7.67-7.56 (m, 2H, DK-H), 7.25, 7.20 (2s, 2H, DK-H), 7.24 ü, 7.22 (2d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 6.90, 6.87 (2d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz jeweils, 1H, DK-H), 6.71-6.68 (m, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 6.59 (2s, 1H, CH), 4.12-4.01 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 2.63-2.56 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>), 1.86-1.73 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.66-1.62 (m, 2H, pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.26 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.84 (m, 21H, CH<sub>3</sub>) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 178.96, 174.10, 161.28, 153.12, 153.04, 152.05, 151.94, 149.02, 141.15, 135.31, 133.79, 131.89, 130.01 (C), 128.02, 120.60, 120.49, 113.23, 112.75, 112.57, 111.01, 106.36, 106.04 (CH), 73.54, 69.60, 69.53, 69.42, 69.17, 67.84, 39.50, 31.93, 31.77, 30.76, 30.58, 30.42, 30.28, 29.76, 29.72, 29.69, 29.64, 29.63, 29.59, 29.55, 29.51, 29.37, 29.25, 29.07, 29.05, 26.28, 26.26, 26.15, 26.05, 22.69, 22.61 (CH<sub>2</sub>), 14.09, 14.04 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 68.80 (68.66), H 9.52 (9.52), N 1.70 (1.74). – R<sub>f</sub> = 0.88 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2).

### 8.3.9.6 [2-(4-Decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]-1-(3,4-didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **62f**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 35.6 μmol (45.6 mg) Di-μ-chlorobis[2-(4-decyloxyphenyl-κC<sup>2</sup>)-5-heptylpyrimidin-κN]diplatin **61**,  
71.2 μmol (73.9 mg) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **Tl(DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**,  
5 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 45 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.2),



### 8.3.10 Synthese der mononuklearen Platinorganyle des 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyridins

#### 8.3.10.1 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]-1,3-bis(4-decyloxy-phenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64a**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 68.9  $\mu$ mol (92 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxy-phenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]diplatin **63**, 0.138 mmol (102 mg) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)-propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

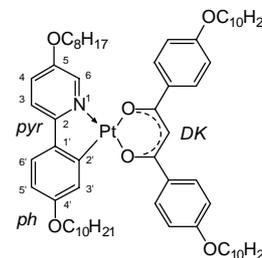
**Reaktionszeit:** 4 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH = 1/1 – intensiv gelber Feststoff

**Ausbeute:** 111 mg (69 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>64</sub>H<sub>95</sub>NO<sub>6</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1169.57 K 100 (SmA 85) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.81 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.7 Hz, 1H, H<sup>6</sup> pyr), 8.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> ph), 8.04, 8.00 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz jeweils, 4H, DK-H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> ph), 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>3</sup> pyr), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 1H, H<sup>4</sup> pyr), 6.94, 6.90 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz jeweils, 4H, DK-H), 6.66 (s, 1H, CH), 6.64 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H<sup>5'</sup> ph), 4.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, pyrOCH<sub>2</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3 Hz, 2H, phOCH<sub>2</sub>), 4.01-3.99 (m, 4H, DKOCH<sub>2</sub>), 1.96-1.93 (m, 2H, pyrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.78 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.46 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.26 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 179.19, 177.99, 161.61, 161.47, 158.85, 158.45, 152.53, 142.15 (C), 139.30 (CH), 137.99, 132.78, 131.88 (C), 129.64, 128.89, 120.31, 119.58, 114.43, 114.30, 114.06, 110.92, 95.74 (CH), 69.13, 68.22, 68.17, 67.74, 31.81, 31.68, 29.59, 29.51, 29.48, 29.39, 29.33, 29.30, 29.26, 29.22, 29.16, 29.12, 29.07, 28.94, 26.06, 25.96, 25.94, 22.56, 22.53 (CH<sub>2</sub>), 13.96 (CH<sub>3</sub>). – EA (%): gef. (ber.) C 65.83 (65.73), H 8.22 (8.19), N 1.01 (1.20). – R<sub>f</sub> = 0.81 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



#### 8.3.10.2 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]-1-(4-decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64b**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

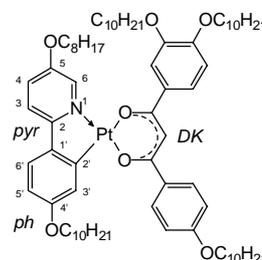
**Ansatz:** 61.4  $\mu$ mol (82 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxy-phenyl- $\kappa C^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa N$ ]diplatin **63**, 0.123 mmol (110 mg) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**, 10 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 49 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Umkristallisation aus Essigsäureethylester – intensiv gelber Feststoff

**Ausbeute:** 124 mg (76 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>74</sub>H<sub>115</sub>NO<sub>7</sub>Pt M<sub>r</sub> = 1325.83 K 77 X 99 Iso



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): (cis:trans ~ 1:1)  $\delta$  = 8.82, 8.81 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 5.5 Hz, 4.7 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  pyr), 8.21, 8.19 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.8 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 8.03, 7.99 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 9.0 Hz jeweils, 2H, DK-H), 7.68, 7.59 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.0 Hz jeweils, 1H, DK-H), 7.63, 7.61 (2dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz, 8.6 Hz,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.1 Hz jeweils, 1H, DK-H), 7.35, 7.32 (2d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz jeweils, 1H,  $\text{H}^3$  ph), 7.27, 7.26 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 Hz, 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^3$  pyr), 7.00-6.85 (m, 4H,  $\text{H}^4$  pyr, DK-H), 6.66-6.62 (m,  $\ddot{\text{u}}$ , 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.64, 6.63 (2s, 1H, CH), 4.15-3.99 (m, 10H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.02-1.91 (m, 2H,  $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87-1.77 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.43 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35-1.26 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.84 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 181.55, 181.34, 180.12, 180.10, 162.60, 159.95, 153.56, 153.01, 149.98, 143.18, 142.84 (C), 140.30 (CH), 139.14, 134.30 (C), 133.98, 133.76, 130.66, 129.89, 121.79, 121.53, 121.28, 120.59, 120.43, 116.15, 115.43, 115.31, 114.47, 113.92, 113.72, 111.91, 110.90, 97.01 (CH), 70.14, 69.18, 68.65, 32.82, 32.67, 30.58, 30.53, 30.47, 30.38, 30.31, 30.25, 30.20, 30.11, 30.06, 29.92, 27.11, 27.05, 27.00, 26.94, 23.56, 23.52 ( $\text{CH}_2$ ), 14.95 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 67.34 (67.04), H 8.50 (8.74), N 0.81 (1.06). –  $R_f$  = 0.78 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### 8.3.10.3 [2-(4-Decyloxyphenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa\text{N}$ ]-1,3-bis(3,4-didecyloxy-phenyl)propan-1,3-dionatoplatin **64c**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.12

**Ansatz:** 59.8  $\mu\text{mol}$  (80 mg) Di- $\mu$ -chlorobis[2-(4-decyloxy-phenyl- $\kappa\text{C}^2$ )-5-octyloxy-pyridin- $\kappa\text{N}$ ]diplatin **63**,  
0.120 mmol (110 mg) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-propan-1,3-dionatoplatin(I) **Tl(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**,  
10 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

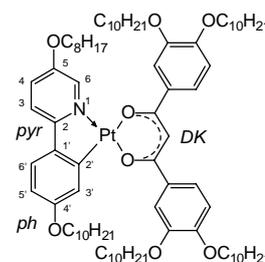
**Reaktionszeit:** 46 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0...0.05),  
Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ $\text{EtOH}$  = 10/1 – intensiv gelber  
Feststoff

**Ausbeute:** 145 mg (82 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{84}\text{H}_{135}\text{NO}_8\text{Pt}$   $M_r$  = 1482.10 K 67 X 92 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.82 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 5.7 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  pyr), 8.21 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.8 Hz, 1H,  $\text{H}^6$  ph), 7.68 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.0 Hz, 1H, DK-H), 7.63-7.59 (m, 3H, DK-H), 7.32 (d,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^3$  ph), 7.27 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}^3$  pyr), 6.94 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz,  $^4J(\text{H,H})$  = 5.9 Hz, 1H,  $\text{H}^4$  pyr), 6.91, 6.86 (2d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz jeweils, 2H, DK-H), 6.64 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.8 Hz,  $^4J(\text{H,H})$  = 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}^5$  ph), 6.62 (s, 1H, CH), 4.13-4.03 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.97-1.93 (m, 2H,  $\text{pyrOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87-1.77 (m, 10H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56-1.44 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35-1.21 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.84 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 180.16, 179.26, 159.98, 153.55, 152.96, 152.79, 150.09, 149.96, 142.85 (C), 140.16 (CH), 139.10, 134.27, 133.45 (C), 130.67, 121.75, 121.49, 121.23, 120.43, 116.17, 114.99, 114.32, 113.84, 113.67, 110.87, 97.17 (CH), 70.67, 70.60, 70.13, 68.64, 32.82, 32.67, 30.61, 30.57, 30.54, 30.48, 30.43, 30.38, 30.34, 30.31, 30.25, 30.19, 30.16, 30.10, 30.06, 29.92, 27.11, 27.04, 27.00, 26.94, 26.92, 23.57 ( $\text{CH}_2$ ), 14.95 ( $\text{CH}_3$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 68.13 (68.07), H 8.91 (9.18), N 0.74 (0.94). –  $R_f$  = 0.9 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  = 10/0.5).



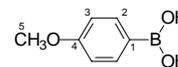
## 9 Anhang

### 9.1 Vorstufen – Intermediate

#### 9.1.1 Substituierte Phenyl-, Biphenyl- und Terphenyllderivate

##### 9.1.1.1 4-Methoxyphenylboronsäure **13**

Eine auf ca. 10 °C gekühlte Lösung des frisch bereiteten GRIGNARD-Reagenzes [hergestellt aus: 4-Bromanisol (0.4 mol, 74.8 g); Mg (0.4 g-Atom, 9.6 g); 180 ml wasserfreies THF]<sup>143</sup> wird unter einer Argonatmosphäre zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von Borsäuretrimethylester (0.4 mol, 98 ml) in wasserfreiem THF (100 ml) über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Hydrolyse mit 10%iger HCl (600 ml) wird die entstehende Suspension mit CHCl<sub>3</sub> zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff nacheinander mit *n*-Heptan und Essigsäureethylester gewaschen.



**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 31 g (51 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>r</sub> = 151.95 Smp.: 214 °C (208 °C)<sup>144</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 8.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2</sup>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3</sup>), 3.89 (s, 3H, H<sup>5</sup>). – R<sub>f</sub> = 0.6 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

##### 9.1.1.2 8-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6-dioxaoctan-1-ol (Triethylglykolmonotosylat) **5**<sup>145</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

**Ansatz:** 0.303 mol (45.5 g) Triethylglykol (abs.),  
58.1 mmol (11.1 g) Toluen-4-sulfonylchlorid,  
0.213 mol (22.1 g) Triethylamin (abs.),  
2.9 mmol (0.36 g) 4-Dimethylaminopyridin,  
1.4 l wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

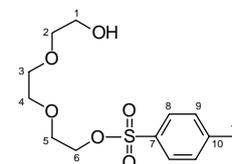
**Reaktionszeit:** 3 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 9/1)

**Ausbeute:** 11.9 g (68 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S M<sub>r</sub> = 304.36 farbloses Öl

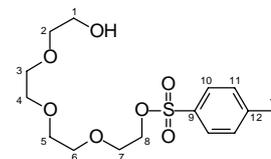
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H<sup>8</sup>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H<sup>9</sup>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, H<sup>6</sup>), 3.64-3.44 (m, 10H, H<sup>1-5</sup>), 2.61 (br s, 1H, OH), 2.37 (s, 3H, H<sup>11</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 144.86 (C<sup>7</sup>), 132.89 (C<sup>10</sup>), 129.79 (C<sup>8</sup>), 127.85 (C<sup>9</sup>), 72.32, 70.53, 70.06, 69.04, 68.46, 61.45 (C<sup>1-6</sup>), 21.31 (C<sup>11</sup>).



### 9.1.1.3 11-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol (Tetraäthylenglykolmonotosylat) **6**<sup>145</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

**Ansatz:** 0.424 mol (82.3 g) Tetraäthylenglykol (abs.),  
0.105 mol (20.0 g) Toluen-4-sulfonylchlorid,  
0.385 mol (39.9 g) Triethylamin (abs.),  
5.3 mmol (0.65 g) 4-Dimethylaminopyridin,  
1.9 l wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Reaktionszeit:** 3 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 9/1)

**Ausbeute:** 21.4 g (59 % d. Th.)

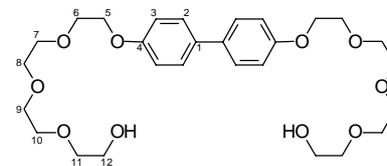
**Analytik:** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>S M<sub>r</sub> = 348.4 farbloses Öl

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.71 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H<sup>10</sup>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H<sup>11</sup>), 4.08 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, H<sup>8</sup>), 3.63-3.51 (m, 14H, H<sup>1-7</sup>), 2.72 (br s, 1H, OH), 2.36 (s, 3H, H<sup>13</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 144.77 (C<sup>9</sup>), 132.92 (C<sup>12</sup>), 129.74 (C<sup>10</sup>), 127.82 (C<sup>11</sup>), 72.27, 70.45, 70.39, 70.20, 70.07, 69.08, 68.43 (C<sup>2-8</sup>), 61.40 (C<sup>1</sup>), 21.27 (C<sup>13</sup>). – MS (EI), m/z (%): 348 (5) [M]<sup>+</sup>, 199 (100), 155 (60), 91 (85). – EA (%): gef. (ber.) C 51.34 (51.71), H 7.26 (6.94), S 9.11 (9.20).

### 9.1.1.4 4,4'-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **29**<sup>145</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 9.3 mmol (1.73 g) 4,4'-Dihydroxybiphenyl,  
20.4 mmol (7.12 g) 11-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol **6**,  
0.19 mol (25.6 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
280 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 13 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5...1) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 3.32 g (67 % d. Th.)

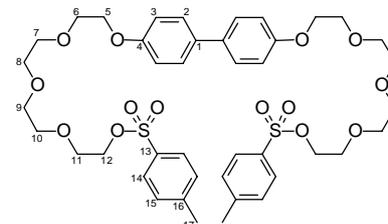
**Analytik:** C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub> M<sub>r</sub> = 538.63 K 74 Iso (K 77 Iso)<sup>145</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3</sup>), 4.15 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H<sup>5</sup>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 3.74-3.59 (m, 20H, H<sup>7-11</sup>), 3.58 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, H<sup>12</sup>), 2.30 (br s, 2H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 158.07 (C<sup>1</sup>), 133.76 (C<sup>4</sup>), 127.76 (C<sup>2</sup>), 115.01 (C<sup>3</sup>), 72.48, 70.82, 70.67, 70.61, 70.37, 69.78, 67.54, 61.72 (C<sup>5-12</sup>). – MS (EI), m/z (%): 538 (100) [M]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 62.17 (62.44), H 7.62 (7.86). – R<sub>f</sub> = 0.36 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

9.1.1.5 4,4'-Bis[12-(toluol-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl **30**<sup>145</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

**Ansatz:** 5.7 mmol (3.07 g) 4,4'-Bis(12-hydroxy-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)biphenyl **29**,  
12.54 mmol (2.39 g) Toluol-4-sulfonylchlorid,  
13 ml THF, 26 ml THF/20%ige NaOH-Lösung (1/1:v/v)



**Reaktionszeit:** 5 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.3) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 3.57 g (74 % d. Th.)

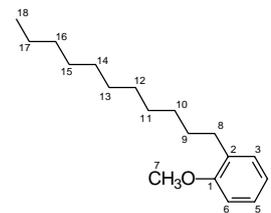
**Analytik:** C<sub>42</sub>H<sub>56</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 849.02 K 35 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>14</sup>), 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 7.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H<sup>15</sup>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3</sup>), 4.14-4.11 (m, 8H, H<sup>5,12</sup>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 3.71-3.61 (m, 12H, H<sup>7,10,11</sup>), 3.59-3.54 (m, 8H, H<sup>8,9</sup>), 2.40 (s, 6H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 158.06 (C<sup>1</sup>), 144.84 (C<sup>13</sup>), 133.66 (C<sup>4</sup>), 133.20 (C<sup>16</sup>), 129.86 (C<sup>14</sup>), 128.01 (C<sup>15</sup>), 127.70 (C<sup>2</sup>), 114.96 (C<sup>3</sup>), 70.77, 70.71, 70.62, 70.52, 69.72, 69.17, 68.63, 67.51 (C<sup>5-12</sup>), 21.44 (C<sup>17</sup>). – R<sub>f</sub> = 0.7 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).

9.1.1.6 2-Undecylanisol **1**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.5

**Ansatz:** 0.35 mol (50 g) 2-Chloranisol,  
0.35 mol (88.9 g) 1-Bromundecan,  
0.35 g-Atom (8.5 g) Mg,  
2.5 mmol (1.35 g) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propandickel(II)chlorid  
[Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>],  
325 ml wasserfreier Diethylether



**Reaktionszeit:** 20 h

**Reinigung:** Vakuumdestillation – farblose Flüssigkeit

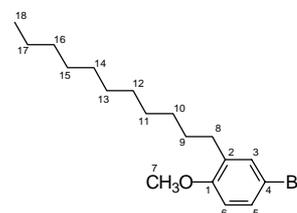
**Ausbeute:** 21.2 g (23 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O M<sub>r</sub> = 262.44 Sdp.<sub>0.1</sub>: 140-141 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.22-7.16 (m, 2H, H<sup>3,5</sup>), 6.94-6.86 (m, 2H, H<sup>4,6</sup>), 3.85 (s, 3H, H<sup>7</sup>), 2.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, H<sup>8</sup>), 1.64-1.58 (m, 2H, H<sup>9</sup>), 1.40-1.25 (m, 16H, H<sup>10-17</sup>), 0.93 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 3H, H<sup>18</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 158.65 (C<sup>1</sup>), 132.53 (C<sup>2</sup>), 130.84 (C<sup>3</sup>), 127.83 (C<sup>5</sup>), 121.42 (C<sup>4</sup>), 111.32 (C<sup>6</sup>), 56.19 (C<sup>7</sup>), 32.88, 31.07, 30.82, 30.65, 30.61, 30.59, 30.57, 30.51, 30.31, 23.62 (C<sup>8-17</sup>), 15.00 (C<sup>18</sup>). – MS (EI), m/z (%): 262 (45) [M]<sup>+</sup>, 121 (100) [M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]<sup>+</sup>, 91 (25), 85 (28), 71 (40). – R<sub>f</sub> = 0.72 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

9.1.1.7 4-Brom-2-undecylanisol **2**

Unter einer Argonatmosphäre werden 2-Undecylanisol **1** (78.3 mmol, 20.6 g) und N-Bromsuccinimid NBS (86.1 mmol, 15.3 g) in Acetonitril (350 ml) vorgelegt, und die resultierende Reaktionsmischung wird 71 h bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle).



Das Acetonitril wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert, und die verbleibende Lösung wird eingedampft.

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/MeOH = 1/1 (150 ml) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 25.3 g (95 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{OBr}$   $M_r = 341.33$  Smp.: 25 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.17$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.16 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.63 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 3.72 (s, 3H,  $\text{H}^7$ ), 2.48 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^8$ ), 1.48-1.46 (m, 2H,  $\text{H}^9$ ), 1.24-1.16 (m, 16H,  $\text{H}^{10-17}$ ), 0.82 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^{18}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 156.64$  ( $\text{C}^1$ ), 133.80 ( $\text{C}^2$ ), 132.30 ( $\text{C}^5$ ), 129.26 ( $\text{C}^3$ ), 112.50 ( $\text{C}^4$ ), 111.88 ( $\text{C}^6$ ), 55.32 ( $\text{C}^7$ ), 31.70, 29.68, 29.45, 29.42, 29.39, 29.36, 29.26, 29.25, 29.12, 22.44 ( $\text{C}^{8-17}$ ), 13.80 ( $\text{C}^{18}$ ). – MS (EI),  $m/z$  (%): 341 (15) [ $\text{M}]^+$ , 229 (100), 199 (40). – GC: Reinheit > 96 %. –  $R_f = 0.78$  ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/1$ ).

### 9.1.1.8 4,4''-Dimethoxy-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **3**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.4

**Ansatz:** 35.1 mmol (12 g) 4-Brom-2-undecylanisol **2**,  
15.9 mmol (2.64 g) 1,4-Phenyldiboronsäure,

680 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ],  
150 ml Dimethoxyethan, 93 ml 1M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung

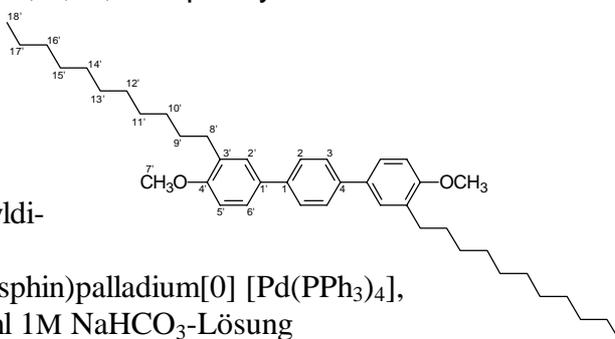
**Reaktionszeit:** 5 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Essigsäureethylester – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 6.8 g (71 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_2$   $M_r = 598.91$  Smp.: 143 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.60$  (s, 4H,  $\text{H}^{2,3}$ ), 7.45-7.41 (m, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 6.91 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 3.86 (s, 6H,  $\text{H}^7$ ), 2.67 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{H}^8$ ), 1.63-1.52 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ), 1.33-1.26 (m, 32H,  $\text{H}^{10'-17'}$ ), 0.88 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.1$  Hz, 6H,  $\text{H}^{18}$ ). –  $R_f = 0.82$  ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/1$ ).



### 9.1.1.9 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.6

**Ansatz:** 9.7 mmol (5.8 g) 4,4''-Dimethoxy-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **3**,  
22.2 mmol (5.6 g) Bortribromid  $\text{BBr}_3$ ,  
80 ml wasserfreies Benzen

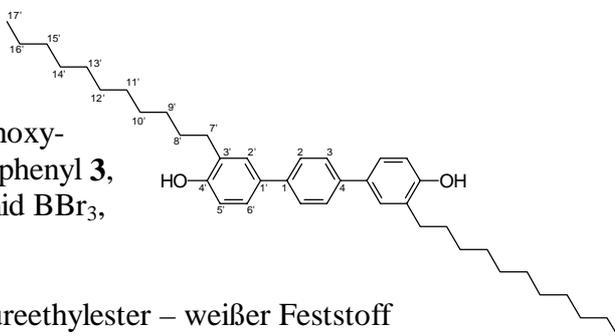
**Reaktionszeit:** 20 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Essigsäureethylester – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 4.2 g (77 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_2$   $M_r = 570.86$  Smp.: 115 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.58$  (s, 4H,  $\text{H}^{2,3}$ ), 7.38 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^{2'}$ ), 7.33 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 2H,  $\text{H}^{6'}$ ), 6.83 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 4.75 (br s, 2H, OH), 2.65 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^7$ ), 1.70-1.62 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ), 1.41-1.25 (m, 32H,  $\text{H}^{9'-16'}$ ), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{H}^{17}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 153.19$

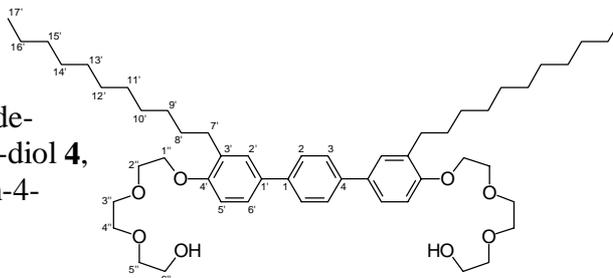


(C<sup>4'</sup>), 139.43 (C<sup>1</sup>), 133.67 (C<sup>1'</sup>), 129.05 (C<sup>2'</sup>), 128.93 (C<sup>3'</sup>), 127.08 (C<sup>2,3</sup>), 125.62 (C<sup>6'</sup>), 115.68 (C<sup>5'</sup>), 31.83, 30.07, 29.77, 29.59, 29.54, 29.52, 29.50, 29.46, 29.25, 22.58 (C<sup>7'-16'</sup>), 13.98 (C<sup>17'</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 570 (18) [M]<sup>+</sup>, 400 (100) [M-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 259 (60) [M-2C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber. für C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O) C 82.56 (82.85), H 10.04 (10.25). – R<sub>f</sub> = 0.23 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

### 9.1.1.10 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diylbis(3,6,9-trioxanonan-1-ol) **7**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 2.63 mmol (1.5 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,  
5.78 mmol (1.76 g) 8-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6-dioxaoctan-1-ol **5**,



52.56 mmol (7.26 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

80 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg),

**Reaktionszeit:** 18 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CHCl<sub>3</sub>/Essigsäureethylester/EtOH = 10/1/1) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 1.64 g (75 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> M<sub>r</sub> = 835.22

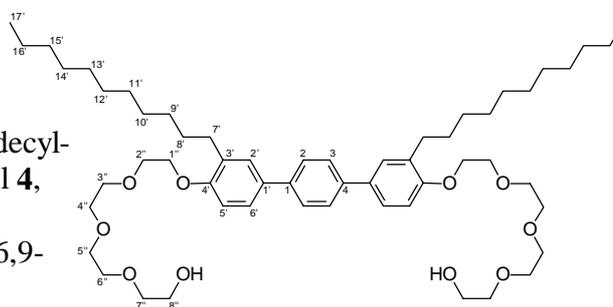
Smp.: 55 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.57 (s, 4H, H<sup>2,3</sup>), 7.40-7.37 (m, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.2 Hz, 2H, H<sup>5</sup>), 4.17 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, H<sup>1''</sup>), 3.89 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H<sup>2''</sup>), 3.77-3.67 (m, 12H, H<sup>3''-5''</sup>), 3.62-3.59 (m, 4H, H<sup>6''</sup>), 2.66 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H<sup>7''</sup>), 1.65-1.58 (m, 4H, H<sup>8</sup>), 1.32-1.24 (m, 32H, H<sup>9'-16'</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>17'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 156.32 (C<sup>4'</sup>), 139.41 (C<sup>1</sup>), 133.42 (C<sup>1'</sup>), 132.08 (C<sup>3'</sup>), 128.68 (C<sup>2'</sup>), 127.07 (C<sup>2,3</sup>), 125.25 (C<sup>6'</sup>), 111.85 (C<sup>5'</sup>), 72.54, 70.95, 70.46, 69.91, 67.83, 61.75 (C<sup>1''-6''</sup>), 31.81, 30.31, 29.87, 29.61, 29.56, 29.49, 29.24, 22.55 (C<sup>7'-16'</sup>), 13.95 (C<sup>17'</sup>). – R<sub>f</sub> = 0.5 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

### 9.1.1.11 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diylbis(3,6,9,12-tetraoxadodecan-1-ol) **8**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 2.63 mmol (1.5 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diol **4**,  
5.78 mmol (2.01 g)  
11-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol **6**,



52.56 mmol (7.26 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

80 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg),

**Reaktionszeit:** 18 h

**Reinigung:** Das Produkt fällt nahezu rein an und kann ohne weitere chromatographische Reinigung bei der folgenden Tosylierung der freien OH-Gruppen eingesetzt werden – weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 2.4 g (98 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>10</sub> M<sub>r</sub> = 923.33

Smp.: 53 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.59$  (s, 4H,  $\text{H}^{2,3}$ ), 7.42-7.39 (m, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 6.91 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 4.18 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 4.9$  Hz, 4H,  $\text{H}^{1''}$ ), 3.90 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{H}^{2''}$ ), 3.78-3.60 (m, 24H,  $\text{H}^{3''-8''}$ ), 2.67 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{H}^7$ ), 1.65-1.61 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ), 1.34-1.21 (m, 32H,  $\text{H}^{9'-16'}$ ), 0.88 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{H}^{17'}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 157.41$  ( $\text{C}^4$ ), 140.44 ( $\text{C}^1$ ), 134.35 ( $\text{C}^1$ ), 133.08 ( $\text{C}^3$ ), 129.66 ( $\text{C}^2$ ), 128.07 ( $\text{C}^{2,3}$ ), 126.25 ( $\text{C}^6$ ), 112.86 ( $\text{C}^5$ ), 73.49 ( $\text{C}^{1''}$ ), 71.92 ( $\text{C}^{2''}$ ), 71.69 ( $\text{C}^{3''-4''}$ ), 71.37, 70.92, 68.85, 62.75 ( $\text{C}^{5''-8''}$ ), 32.82, 31.34, 30.87, 30.63, 30.57, 30.51, 30.26, 23.57 ( $\text{C}^{7'-16'}$ ), 14.96 ( $\text{C}^{17'}$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 72.34 (72.85), H 9.90 (9.83). –  $R_f = 0.36$  ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/1$ ).

#### 9.1.1.12 4,4''-Bis[9- (toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7-trioxanonyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **9**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

**Ansatz:** 1.96 mmol (1.64 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diylbis(3,6,9-trioxanonan-1-ol) **7**,  
4.32 mmol (0.82 g) Toluensulfonylchlorid,  
5 ml THF, 10 ml THF/20%ige NaOH-Lösung (1/1:v/v)

**Reaktionszeit:** 2 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60; Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 1.1 g (49 % d Th.)

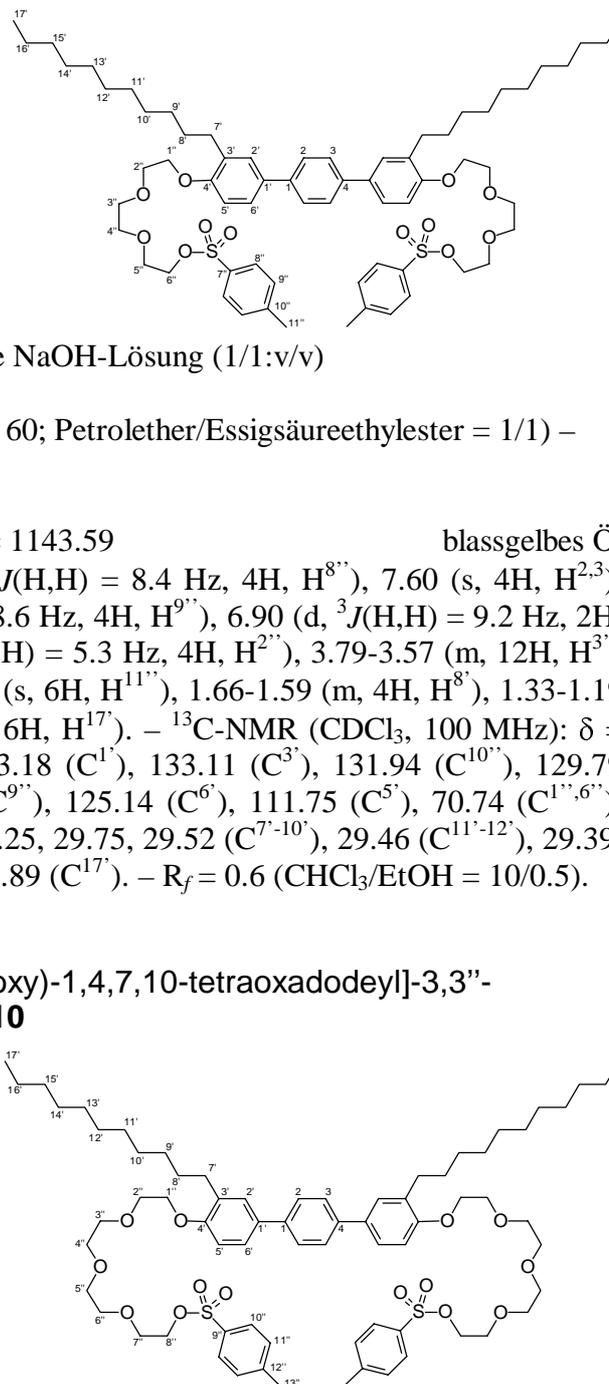
**Analytik:**  $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{O}_{12}\text{S}_2$   $M_r = 1143.59$  blaugelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.79$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 4H,  $\text{H}^{8''}$ ), 7.60 (s, 4H,  $\text{H}^{2,3}$ ), 7.43-7.39 (m, 4H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 7.30 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^{9''}$ ), 6.90 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 4.17-4.12 (m, 8H,  $\text{H}^{1''-6''}$ ), 3.85 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{H}^{2''}$ ), 3.79-3.57 (m, 12H,  $\text{H}^{3''-5''}$ ), 2.67 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{H}^7$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{H}^{11''}$ ), 1.66-1.59 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ), 1.33-1.19 (m, 32H,  $\text{H}^{9'-16'}$ ), 0.88 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{H}^{17'}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 156.32$  ( $\text{C}^4$ ), 144.77 ( $\text{C}^{7''}$ ), 139.28 ( $\text{C}^1$ ), 133.18 ( $\text{C}^1$ ), 133.11 ( $\text{C}^3$ ), 131.94 ( $\text{C}^{10''}$ ), 129.79 ( $\text{C}^{8''}$ ), 128.51 ( $\text{C}^2$ ), 127.93 ( $\text{C}^{2,3}$ ), 126.95 ( $\text{C}^{9''}$ ), 125.14 ( $\text{C}^6$ ), 111.75 ( $\text{C}^5$ ), 70.74 ( $\text{C}^{1''-6''}$ ), 69.83, 69.10, 68.63, 67.72 ( $\text{C}^{2''-5''}$ ), 31.72, 30.25, 29.75, 29.52 ( $\text{C}^{7'-10'}$ ), 29.46 ( $\text{C}^{11'-12'}$ ), 29.39, 29.15, 24.26, 22.46 ( $\text{C}^{13'-16'}$ ), 21.36 ( $\text{C}^{11''}$ ), 13.89 ( $\text{C}^{17'}$ ). –  $R_f = 0.6$  ( $\text{CHCl}_3/\text{EtOH} = 10/0.5$ ).

#### 9.1.1.13 4,4''-Bis[12- (toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]-3,3''-diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl **10**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

**Ansatz:** 2.6 mmol (2.4 g) 3,3''-Diundecyl-1,1',1'',4'-terphenyl-4,4''-diylbis(3,6,9,12-tetraoxadodecan-1-ol) **8**,  
5.72 mmol (1.09 g) Toluensulfonylchlorid,  
6 ml THF, 12 ml THF/  
20%ige NaOH-Lösung (1/1:v/v)



**Reaktionszeit:** 2 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/0.3) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 2.73 g (86 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>70</sub>H<sub>102</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 1231.69 Smp.: 38 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H<sup>10''</sup>), 7.59 (s, 4H, H<sup>2,3</sup>), 7.40-7.38 (m, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H<sup>11''</sup>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.2 Hz, 2H, H<sup>5</sup>), 4.16-4.12 (m, 8H, H<sup>1'',8''</sup>), 3.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H<sup>2''</sup>), 3.73-3.54 (m, 20H, H<sup>3''-7''</sup>), 2.66 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H<sup>7</sup>), 2.40 (s, 6H, H<sup>13''</sup>), 1.66-1.58 (m, 4H, H<sup>8</sup>), 1.32-1.25 (m, 32H, H<sup>9'-16'</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, 6H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 156.35 (C<sup>4</sup>), 144.76 (C<sup>9''</sup>), 139.30 (C<sup>1</sup>), 133.17 (C<sup>1',3'</sup>), 131.96 (C<sup>12''</sup>), 129.80 (C<sup>10''</sup>), 128.51 (C<sup>2'</sup>), 127.94 (C<sup>2,3</sup>), 126.95 (C<sup>11''</sup>), 125.13 (C<sup>6'</sup>), 111.77 (C<sup>5</sup>), 70.78 (C<sup>1''</sup>), 70.63 (C<sup>2'',8''</sup>), 70.47, 69.79, 69.10, 68.57, 67.76 (C<sup>3''-7''</sup>), 31.72, 30.25, 29.76, 29.52 (C<sup>7'-10'</sup>), 29.46 (C<sup>11'-13'</sup>), 29.40, 29.15, 22.46 (C<sup>14'-16'</sup>), 21.36 (C<sup>13''</sup>), 13.88 (C<sup>17</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1237.6 (100) [MLi]<sup>+</sup>, 622.6 (50) [MLi<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. – R<sub>f</sub> = 0.82 (CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 10/1).

## 9.1.2 Thiophenderivate

### 9.1.2.1 3,4-Diundecylthiophen **11**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.5

**Ansatz:** 25.5 mmol (6.16 g) 3,4-Dibromthiophen,  
56.7 mmol (13.3 g) 1-Bromundecan,  
56.7 · 10<sup>-3</sup> g-Atom (1.38 g) Mg,  
0.184 mmol (98.3 mg) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propandnickel(II)chlorid [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>],  
50 ml wasserfreier Diethylether

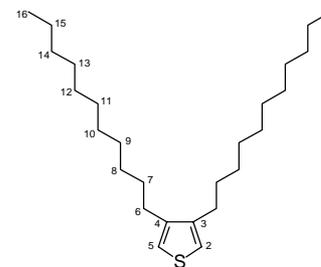
**Reaktionszeit:** 17 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; Diethylether) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 8.45 g (85 % d Th.)

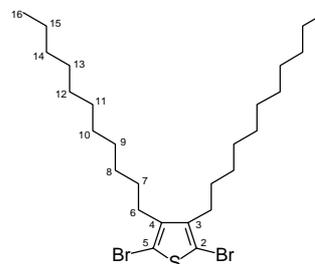
**Analytik:** C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>S M<sub>r</sub> = 392.73 Smp.: 25 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 6.97 (s, 2H, H<sup>2,5</sup>), 2.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 1.80-1.72 (m, 4H, H<sup>7</sup>), 1.53-1.35 (m, 32H, H<sup>8-15</sup>), 1.03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 6H, H<sup>16</sup>). – MS (EI), m/z (%): 392 (100) [M]<sup>+</sup>, 252 (65) [M-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 111 (40), 98 (20). – EA (%): gef. (ber.) C 79.63 (79.52), H 12.08 (12.32), S 7.34 (8.16). – R<sub>f</sub> = 0.71 (Diethylether).



### 9.1.2.2 2,5-Dibrom-3,4-diundecylthiophen **12**

Zu einer Lösung von 3,4-Diundecylthiophen **11** (16.8 mmol, 6.6 g) in CHCl<sub>3</sub> (60 ml) wird Br<sub>2</sub> (33.6 mmol, 5.38 g) gelöst in CHCl<sub>3</sub> (30 ml) bei 0 °C unter Rühren langsam zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung noch weitere 5 h bei dieser Temperatur rühren und lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Entfernung des Br<sub>2</sub>-Überschusses wird bis zur Entfärbung der Lösung eine verdünnte wässrige NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird nacheinander mit einer 10%igen NaOH-Lösung und mit destilliertem H<sub>2</sub>O gewaschen und dann getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert.



**Reinigung:** Das Produkt fällt nahezu rein an und kann ohne weitere chromatographische Reinigung bei der folgenden SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt werden.

**Ausbeute:** 9.0 g (97 % d Th.)

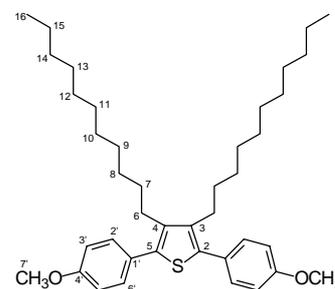
**Analytik:**  $C_{26}H_{46}SBr_2$   $M_r = 550.51$  blassbraunes Öl

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.51$  (t,  $^3J(H,H) = 7.8$  Hz, 4H,  $H^6$ ), 1.49-1.43 (m, 4H,  $H^7$ ), 1.33-1.26 (m, 32H,  $H^{8-15}$ ), 0.88 (t,  $^3J(H,H) = 6.4$  Hz, 6H,  $H^{16}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta = 141.54$  ( $C^{3,4}$ ), 107.91 ( $C^{2,5}$ ), 31.86, 29.65, 29.60, 29.59, 29.50, 29.48, 29.45, 29.29, 28.89, 22.61 ( $C^{6-15}$ ), 13.99 ( $C^{16}$ ). – MS (EI),  $m/z$  (%): 550 (75)  $[M]^+$ , 471 (100)  $[M-Br]^+$ , 392 (20)  $[M-2Br]^+$ , 331 (90)  $[M-C_{10}H_{20}-Br]^+$ , 191 (70)  $[M-2C_{10}H_{20}-Br]^+$ . – EA (%): gef. (ber.) C 55.64 (56.73), H 8.44 (8.42), S 5.44 (5.82), Br 31.58 (29.03). –  $R_f = 0.38$  (Diethyl-ether).

### 9.1.2.3 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **14**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.4

**Ansatz:** 16.35 mmol (9.0 g) 2,5-Dibrom-3,4-diundecylthiophen **12**,  
39.24 mmol (5.96 g) 4-Methoxyphenylboronsäure **13**,  
700 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0]  $[Pd(PPh_3)_4]$ ,  
50 ml Benzen, 25 ml EtOH, 50 ml gesättigte  $Na_2CO_3$ -Lösung



**Reaktionszeit:** 5 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $SiO_2$  60;  $CHCl_3/MeOH = 10/1$ ) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 4.85 g (49 % d Th.)

**Analytik:**  $C_{40}H_{60}O_2S$   $M_r = 604.92$  Smp.: 52 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.36$  (d,  $^3J(H,H) = 8.8$  Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 6.92 (d,  $^3J(H,H) = 8.8$  Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 3.83 (s, 6H,  $H^7$ ), 2.55 (t,  $^3J(H,H) = 7.6$  Hz, 4H,  $H^6$ ), 1.48-1.41 (m, 4H,  $H^7$ ), 1.38-1.22 (m, 32H,  $H^{8-15}$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 5.9$  Hz, 6H,  $H^{16}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta = 159.03$  ( $C^4$ ), 138.47 ( $C^{2,5}$ ), 136.50 ( $C^{3,4}$ ), 130.60 ( $C^{2',6'}$ ), 127.91 ( $C^1$ ), 113.91 ( $C^{3',5'}$ ), 55.24 ( $C^7$ ), 31.83, 30.87, 29.75, 29.56, 29.47, 29.27, 29.15, 27.54, 26.82, 22.57 ( $C^{6-15}$ ), 13.96 ( $C^{16}$ ).

### 9.1.2.4 3,4-Diundecylthien-2,5-diylbis(4-phenol) **15**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.6

**Ansatz:** 8.02 mmol (4.85 g) 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **14**,  
18.4 mmol (4.65 g) Bortribromid  $BBr_3$ ,  
70 ml wasserfreies  $CH_2Cl_2$

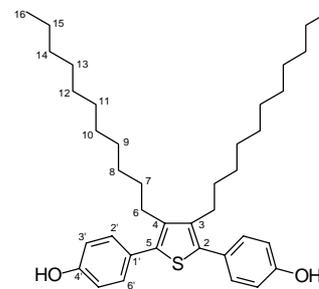
**Reaktionszeit:** 48 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie ( $SiO_2$  60;  $CHCl_3/MeOH = 10/1$ ) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 2.82 g (61 % d Th.)

**Analytik:**  $C_{38}H_{56}O_2S$   $M_r = 576.86$  Smp.: 119 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.31$  (d,  $^3J(H,H) = 8.8$  Hz, 4H,  $H^{2',6'}$ ), 6.84 (d,  $^3J(H,H) = 8.8$  Hz, 4H,  $H^{3',5'}$ ), 2.54 (t,  $^3J(H,H) = 7.6$  Hz, 4H,  $H^6$ ), 1.49-1.41 (m, 4H,  $H^7$ ), 1.39-1.23 (m, 32H,  $H^{8-15}$ ), 0.88 (t,  $^3J(H,H) = 6.6$  Hz, 6H,  $H^{16}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta = 154.96$  ( $C^4$ ),



138.50 (C<sup>2,5</sup>), 136.35 (C<sup>3,4</sup>), 130.82 (C<sup>2',6'</sup>), 128.08 (C<sup>1'</sup>), 115.36 (C<sup>3',5'</sup>), 31.84, 30.87, 29.76, 29.57, 29.48, 29.27, 29.16, 27.54, 22.58 (C<sup>6-15</sup>), 13.99 (C<sup>16</sup>).

### 9.1.2.5 3,4-Diundecylthien-2,5-diylbis[4-phenyl(3,6,9,12-tetraoxadodecan-1-ol)] **16**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift  
8.2.1

**Ansatz:** 0.607 mmol (0.35 g) 3,4-Diundecylthien-2,5-diylbis(4-phenol) **15**,  
1.34 mmol (0.47 g) 11-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol (Tetraethylglykolmonotosylat) **6**,  
12.14 mmol (1.68 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
20 ml Acetonitril,  
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

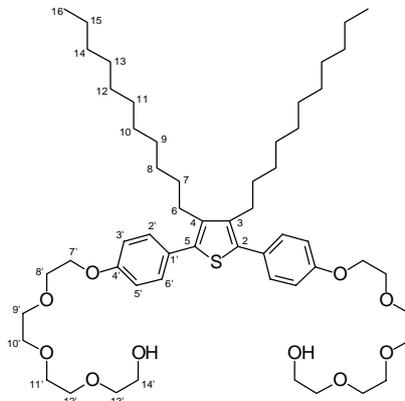
**Reaktionszeit:** 21 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60;  
CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/0.5)

**Ausbeute:** 0.56 g (99 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>54</sub>H<sub>88</sub>O<sub>10</sub>S M<sub>r</sub> = 929.35 gelbes Öl

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.33 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H<sup>7'</sup>), 3.84 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H<sup>8'</sup>), 3.73-3.61 (m, 20H, H<sup>9'-13'</sup>), 3.57 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, H<sup>14'</sup>), 2.53 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 4H, H<sup>6'</sup>), 1.47-1.41 (m, 4H, H<sup>7</sup>), 1.28-1.21 (m, 32H, H<sup>8-15</sup>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>16</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 159.19 (C<sup>4'</sup>), 139.47 (C<sup>2,5</sup>), 137.45 (C<sup>3,4</sup>), 131.54 (C<sup>2',6'</sup>), 129.09 (C<sup>1'</sup>), 115.61 (C<sup>3',5'</sup>), 73.57, 71.80, 71.67, 71.59, 71.31, 70.75, 68.45, 62.68 (C<sup>7'-14'</sup>), 32.81, 31.87, 30.76, 30.54, 30.47, 30.24, 30.16, 28.56, 23.55 (C<sup>6-15</sup>), 14.96 (C<sup>16</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 935.7 (100) [MLi]<sup>+</sup>, 929.7 (46) [MH]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 69.46 (69.79), H 9.58 (9.54), S 3.60 (3.45). – R<sub>f</sub> = 0.43 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.6).



### 9.1.2.6 2,5-Bis{4-[12-(toluen-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]phenyl}-3,4-diundecylthiophen **17**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift  
8.2.2

**Ansatz:** 0.49 mmol (0.45 g) 3,4-Diundecylthien-2,5-diylbis[4-phenyl(3,6,9,12-tetraoxadodecan-1-ol)] **16**,  
1.07 mmol (0.21 g) Toluen-4-sulfonylchlorid,  
1.95 mmol (0.154 g) Pyridin,  
10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (abs.)

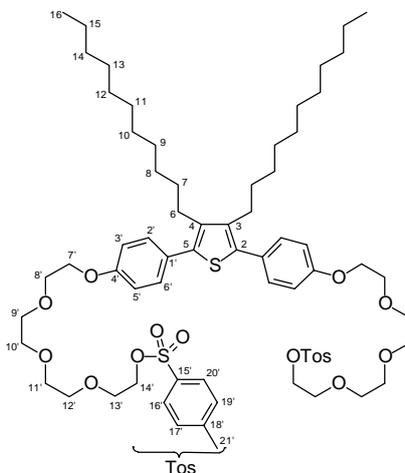
**Reaktionszeit:** 5 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie  
(SiO<sub>2</sub> 60; n-Pentan/Essigsäureethylester/EtOH = 5/5/1)

**Ausbeute:** 0.19 g (31 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>68</sub>H<sub>100</sub>O<sub>14</sub>S<sub>3</sub> M<sub>r</sub> = 1237.71 farbloses Öl

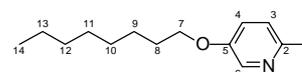
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H<sup>16',20'</sup>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H<sup>17',19'</sup>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H,



H<sup>3',5'</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H<sup>7',14'</sup>), 3.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 8H, H<sup>8'</sup>), 3.72-3.62 (m, 12H, H<sup>11',13'</sup>), 3.59-3.56 (m, 8H, H<sup>9',10'</sup>), 2.54 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 4H, H<sup>6'</sup>), 2.41 (s, 6H, H<sup>21'</sup>), 1.48-1.44 (m, 4H, H<sup>7'</sup>), 1.29-1.21 (m, 32H, H<sup>8-15</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>16'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 158.21 (C<sup>4'</sup>), 144.85 (C<sup>18'</sup>), 138.46 (C<sup>2,5,15'</sup>), 136.43 (C<sup>3,4'</sup>), 133.22 (C<sup>1'</sup>), 130.52 (C<sup>2',6'</sup>), 129.88 (C<sup>16',20'</sup>), 128.04 (C<sup>17',19'</sup>), 114.58 (C<sup>3',5'</sup>), 70.80, 70.74, 70.66, 70.55, 69.72, 69.18, 68.66, 67.45 (C<sup>7'-14'</sup>), 31.79, 30.86, 29.75, 29.53, 29.45, 29.22, 29.15, 27.54, 22.54 (C<sup>6-15</sup>), 21.46 (C<sup>21'</sup>), 13.94 (C<sup>16'</sup>). – MS (ESI), m/z (%): 1349 (5) [MLi<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 1243.6 (100) [MLi]<sup>+</sup>, 625.4 (32) [MLi<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. – R<sub>f</sub> = 0.5 (n-Pentan/Essigsäureethyl-ester/EtOH = 5/5/1).

### 9.1.3 N-Heterocyclen (Pyridin-, Pyrimidin-, 2,2'-Bipyridinderivate)

#### 9.1.3.1 2-Iodo-5-octyloxyypyridin **56**



Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 8.14 mmol (1.8 g) 6-Iodo-3-pyridinol **A10**,  
8.14 mmol (1.96 g) 1-Iodoctan,  
32.6 mmol (1.63 g) KOH,  
12 ml Dimethylsulfoxid DMSO

**Reaktionszeit:** 30 min

**Reinigung:** Das Produkt fällt nahezu rein an und kann ohne weitere chromatographische Reinigung bei der folgenden SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt werden.

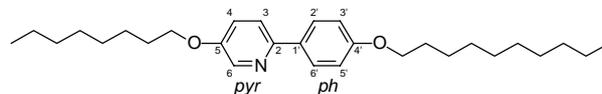
**Ausbeute:** 2.2 g (82 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NOI M<sub>r</sub> = 333.21 blassgrüne Flüssigkeit

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.94 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H<sup>6'</sup>), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H<sup>4'</sup>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H<sup>3'</sup>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2 Hz, 2H, H<sup>7'</sup>), 1.86-1.77 (m, 2H, H<sup>8'</sup>), 1.54-1.46 (m, 2H, H<sup>9'</sup>), 1.34-1.27 (m, 8H, H<sup>10-13</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3 Hz, 3H, H<sup>14'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 154.90 (C<sup>5'</sup>), 142.43 (C<sup>3'</sup>), 123.39 (C<sup>6'</sup>), 117.77 (C<sup>4'</sup>), 112.41 (C<sup>2'</sup>), 69.39 (C<sup>7'</sup>), 31.62, 29.05, 29.02, 28.75, 25.84, 22.47 (C<sup>8-13</sup>), 13.90 (C<sup>14'</sup>). – MS (EI), m/z (%): 333 (60) [M]<sup>+</sup>, 222 (100) [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, 204 (10), 94 (33), 57 (34). – R<sub>f</sub> = 0.73 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/1).

#### 9.1.3.2 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxyypyridin **57**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.4



**Ansatz:** 6.6 mmol (2.2 g) 2-Iodo-5-octyloxyypyridin **56**,  
8.58 mmol (2.39 g) 4-Decyloxyphenylboronsäure **A11**,  
500 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>],  
50 ml Benzen, 50 ml 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung

**Reaktionszeit:** 4 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60; Petrolether/Essigsäureethylester = 2/1)

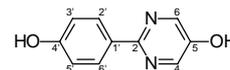
**Ausbeute:** 2.3 g (80 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 439.68 farbloses Öl

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.24 (dd, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, <sup>5</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>6'</sup> pyr), 7.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup> ph), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, <sup>5</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H<sup>3'</sup> pyr), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H<sup>4'</sup> pyr), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup> ph), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 2H, pyrOCH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 2H,

phOCH<sub>2</sub>), 1.82-1.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.39 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36-1.27 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 159.40 (C<sup>4'</sup>), 153.05 (C<sup>2</sup>), 148.08 (C<sup>5</sup>), 141.12 (C<sup>6</sup>), 130.78 (C<sup>2',6'</sup>), 130.21 (C<sup>1'</sup>), 122.18 (C<sup>3</sup>), 119.55 (C<sup>4</sup>), 113.87 (C<sup>3',5'</sup>), 68.55 (OCH<sub>2</sub>), 67.95 (phOCH<sub>2</sub>), 31.77, 31.63, 29.46, 29.43, 29.30, 29.19, 29.09, 29.06, 28.99, 25.97, 25.94, 22.53, 22.50 (CH<sub>2</sub>), 13.92 (CH<sub>3</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 439 (65) [M]<sup>+</sup>, 340 (8), 299 (20), 250 (25), 187 (40), 110 (100), 94 (30). – R<sub>f</sub> = 0.80 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/1).

### 9.1.3.3 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**<sup>51</sup>



In einem Hydriergefäß wird 5-Benzyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)pyrimidin (4.5 mmol, 1.25 g) in Essigsäureethylester (60 ml) gelöst. Anschließend werden 10 mol-% Palladium (10 % auf Aktivkohle) (0.3 g) zugegeben, und die Apparatur wird 10 Minuten mit Wasserstoff gespült und danach in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bis kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (DC-Kontrolle). Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

**Reaktionszeit:** 22 h

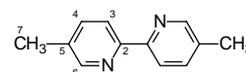
**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigsäureethylester = 1/1 (250 ml) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 0.8 g (95 % d Th.)

**Analytik:** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 188.19 K 243 Iso (K 243 Iso)<sup>51</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 10.24 (br s, 1H, OH), 9.74 (br s, 1H, OH), 8.35 (s, 2H, H<sup>4,6</sup>), 8.08 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 159.00 (C<sup>4'</sup>), 155.73 (C<sup>2</sup>), 149.87 (C<sup>5</sup>), 144.53 (C<sup>4,6</sup>), 128.71 (C<sup>1'</sup>), 128.52 (C<sup>2',6'</sup>), 115.34 (C<sup>3',5'</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 188 (100) [M]<sup>+</sup>, 119 (53). – R<sub>f</sub> = 0.1 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 10/1).

### 9.1.3.4 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **40**<sup>78</sup>



Trockenes, frisch destilliertes 3-Picolin<sup>xii</sup> (1.54 mol, 150 ml) wird unter Eiskühlung innerhalb von 30 min zu trockenem, neutralem RANEY-Nickel [Präparation von neutralem RANEY-Nickel aus: Ni/Al-Legierung (125 g), NaOH (4 mol, 150 g)]<sup>146</sup> zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 41 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Nicht umgesetztes 3-Picolin wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wird durch Umkristallisation gereinigt.

**Reinigung:** Umkristallisation aus Ethanol – farblose Nadeln

**Ausbeute:** 23.6 g (17 % d Th.)

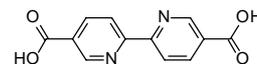
**Analytik:** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 184.12 Smp.: 113 °C (113 °C)<sup>78c</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 8.48 (dd, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J(H,H) = 0.7 Hz, 2H, H<sup>6</sup>), 8.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H<sup>3</sup>), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H<sup>4</sup>), 2.36 (s, 6H, H<sup>7</sup>).

<sup>xii</sup> Das 3-Picolin wird 24 h über KOH getrocknet und sofort fraktioniert destilliert (Fraktion Sdp.: 144 °C).

9.1.3.5 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure **41**<sup>75</sup>

Zu einer Lösung von Kaliumpermanganat (0.175 mol, 27.5 g) in H<sub>2</sub>O (475 ml) wird auf einmal 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **40** (25 mmol, 5.0 g) zugegeben. Die resultierende Lösung wird anschließend bis zum Verschwinden der violetten Färbung am Rückfluß erhitzt (ca. 6 h). Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert vom ausgefallenen Mangandioxid ab, wäscht dreimal mit je 200 ml Diethylether und versetzt die wässrige Phase zur Ausfällung des Produktes mit konz. HCl (63 ml). Der weiße Feststoff wird abgesaugt, mit einer Mischung aus Methanol/H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.



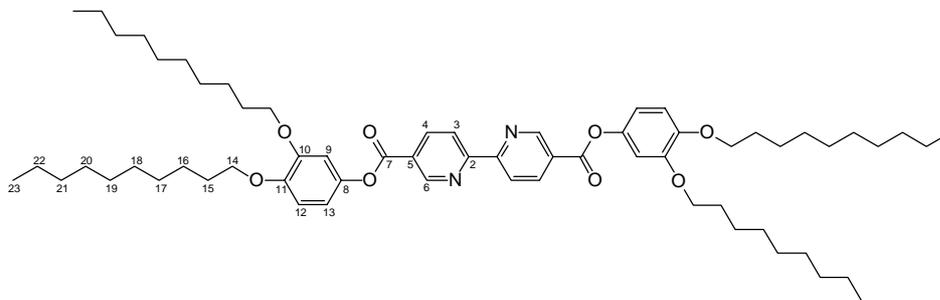
**Ausbeute:** 5.31 g (87 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

M<sub>r</sub> = 244.19

Smp.: >270 °C

Das Produkt ist in nahezu allen Lösungsmitteln unlöslich, was eine Identifizierung mittels NMR-Spektroskopie verhindert.<sup>75a</sup> – MS (EI), m/z: 244 (100) [M]<sup>+</sup>.

9.1.3.6 Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylat **42**

Das Reaktionsgefäß wird zunächst sorgfältig sekuriert. Anschließend wird 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure **41** (8.0 mmol, 1.95 g) in absolutem Pyridin (30 ml) vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird nun unter Rühren Thionylchlorid (60 ml) zugetropft. Nach Zugabe einer katalytischen Menge Dimethylformamid (ca. 2 ml) lässt man solange bei dieser Temperatur weiterrühren, bis die ungelöste Säure vollständig umgesetzt bzw. die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bei 40 °C im Vakuum (10 Torr) verbleibt ein tief rot gefärbter Feststoff, zu dem auf einmal eine Lösung von 3,4-Didecyloxyphenol (16 mmol, 6.5 g) in absolutem Pyridin (50 ml) zugegeben wird. Man läßt anschließend 5 h bei Raumtemperatur rühren und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird in einer Mischung aus 10%iger wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1/1 aufgenommen, die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 100 ml) gewaschen. Man destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und nimmt den Rückstand in Essigsäureethylester auf, aus dem das Produkt beim Stehenlassen nach kurzer Zeit ausfällt.

**Reinigung:** Umkristallisation aus 1,4-Dioxan – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.35 g (17 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>64</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

M<sub>r</sub> = 1020.84

Smp.: 126-127 °C

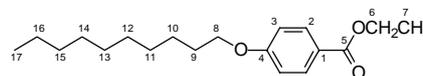
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9.44 (br s, 2H, H<sup>6</sup>), 8.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H<sup>3</sup>), 8.57 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H<sup>4</sup>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>12</sup>), 6.78-6.75 (m, 4H, H<sup>9,13</sup>), 4.00-3.98 (m, 8H, H<sup>14</sup>), 1.86-1.75 (m, 8H, H<sup>15</sup>), 1.53-1.20 (m, 56H, H<sup>16-22</sup>), 0.87-0.86 (m, 12H, H<sup>23</sup>). – MS (EI), m/z (%): 1020.2 (10) [M]<sup>+</sup>, 753.0 (4), 615.0 (10), 406.2 (17), 265.9 (20), 125.9 (100), 90.8 (23). – R<sub>f</sub> = 0.4 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

## 9.1.4 Alkyloxy-substituierte Aromaten

9.1.4.1 4-Decyloxybenzoesäureethylester **26**<sup>147</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 0.06 mol (10.0 g) 4-Hydroxybenzoesäureethylester,  
0.662 mol (14.7 g) 1-Bromdecan,  
0.072 mol (10.11 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
100 ml Acetonitril,  
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 11 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Essigsäureethylester (100 ml) – farblose Kristalle

**Ausbeute:** 14.5 g (79 % d. Th.)

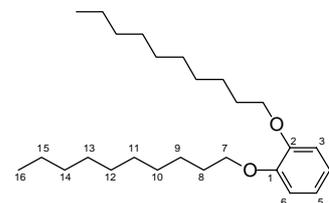
**Analytik:** C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> M<sub>r</sub> = 306.45 Smp.: 25 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.96 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>2</sup>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H<sup>3</sup>), 4.32 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, H<sup>6</sup>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 2H, H<sup>8</sup>), 1.80-1.73 (m, 2H, H<sup>9</sup>), 1.46-1.41 (m, 2H, H<sup>10</sup>), 1.35 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H<sup>7</sup>), 1.32-1.25 (m, 12H, H<sup>11-16</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 3H, H<sup>17</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 166.52 (C<sup>5</sup>), 163.02 (C<sup>1</sup>), 131.55 (C<sup>2</sup>), 122.76 (C<sup>4</sup>), 114.04 (C<sup>3</sup>), 68.12 (C<sup>6</sup>), 60.44 (C<sup>8</sup>), 31.75, 29.41, 29.40, 29.22, 29.16, 28.99, 25.84, 22.51 (C<sup>9-16</sup>), 14.19 (C<sup>7</sup>), 13.89 (C<sup>17</sup>). – MS (EI), m/z (%): 306 (90) [M]<sup>+</sup>, 261 (20) [M-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 166 (95), 138 (100), 121 (70). – R<sub>f</sub> = 0.7 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

9.1.4.2 1,2-Didecyloxybenzen **22**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 0.091 mol (10.0 g) Brenzkatechin,  
0.2 mol (44.4 g) 1-Bromdecan,  
0.2 mol (28.0 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
300 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



**Reaktionszeit:** 21 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Dimethoxyethan/MeOH = 5/1 (80 ml) – farblose Nadeln

**Ausbeute:** 20.0 g (57 % d. Th.)

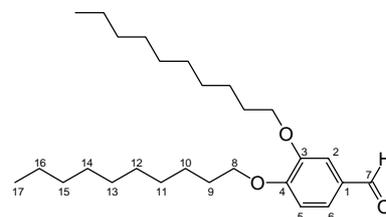
**Analytik:** C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> M<sub>r</sub> = 390.65 Smp.: 32 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 6.86 (s, 4H, H<sup>3-6</sup>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, H<sup>7</sup>), 1.82-1.75 (m, 4H, H<sup>8</sup>), 1.48-1.40 (m, 4H, H<sup>9</sup>), 1.34-1.25 (m, 24H, H<sup>10-15</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>16</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 149.47 (C<sup>1,2</sup>), 121.13 (C<sup>3,6</sup>), 114.39 (C<sup>4,5</sup>), 69.35 (C<sup>7</sup>), 31.81, 29.53, 29.48, 29.34, 29.28, 29.24, 25.95, 22.56 (C<sup>8-15</sup>), 13.94 (C<sup>16</sup>). – MS (EI), m/z (%): 390 (60) [M]<sup>+</sup>, 250 (25) [M-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 110 (100). – EA (%): gef. (ber.) C 79.88 (79.94), H 11.26 (11.87). – R<sub>f</sub> = 0.6 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

9.1.4.3 3,4-Didecyloxybenzaldehyd **38**<sup>76</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 0.1 mol (13.81 g) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd,  
0.21 mol (46.7 g) 1-Bromdecan,



0.22 mol (30.8 g)  $K_2CO_3$ ,  
300 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

**Reaktionszeit:** 23 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus Acetonitril (400 ml) – blaßgelber Feststoff

**Ausbeute:** 30.9 g (74 % d. Th.)

**Analytik:**  $C_{27}H_{46}O_3$   $M_r = 418.66$  Smp.: 63 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 9.84$  (s, 1H,  $H^7$ ), 7.40-7.45 (m, 2H,  $H^{2,6}$ ), 6.95 (d,  $^3J(H,H) = 8.4$  Hz, 1H,  $H^5$ ), 4.07 (q,  $^3J(H,H) = 6.5$  Hz, 4H,  $H^8$ ), 1.80-1.90 (m, 4H,  $H^9$ ), 1.28-1.58 (m, 28H,  $H^{10-16}$ ), 0.88 (t,  $^3J(H,H) = 6.2$  Hz, 6H,  $H^{17}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz): 190.98 ( $C^7$ ), 154.71 ( $C^1$ ), 149.47 ( $C^3$ ), 129.90 ( $C^4$ ), 126.55 ( $C^6$ ), 111.81 ( $C^2$ ), 111.06 ( $C^5$ ), 69.14 ( $2C^8$ ), 31.89, 29.55, 29.33, 29.07, 28.99, 25.98, 25.93, 22.67 (je 2  $C^9$ - $C^{16}$ ), 14.09 ( $2C^{17}$ ). –  $R_f = 0.76$  ( $CHCl_3/MeOH = 10/1$ ).

#### 9.1.4.4 3,4-Didecyloxyphenol **39**<sup>77</sup>

via BAEYER-VILLIGER-Oxidation:

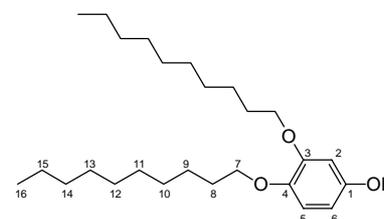
Unter einer Argonatmosphäre werden 3,4-Didecyloxybenzaldehyd **38** (23.9 mmol, 10 g) und 3-Chlorperbenzoesäure (35 mmol, 6.02 g) in  $CH_2Cl_2$  (100 ml) so lange unter Rückfluss erwärmt, bis dünnschichtchromatographisch kein Aldehyd mehr nachweisbar ist (ca. 72 h). Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen und nacheinander mit einer gesättigten  $NaHCO_3$ -Lösung und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel ab und dampft zur Trockne ein. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird nun in einer Inertgasatmosphäre in Methanol (350 ml) gelöst und durch Zugabe einer Lösung von KOH (35 mmol, 1.96 g) in  $H_2O$  (10 ml) hydrolysiert. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer, nimmt wieder in Essigsäureethylester auf wiederholt die Aufarbeitungsschritte des Zwischenproduktes.

**Reinigung:** Umkristallisation aus Acetonitril – beigefarbener Feststoff

**Ausbeute:** 6.6 g (68 % d. Th.)

**Analytik:**  $C_{26}H_{46}O_3$   $M_r = 406.65$  Smp.: 72 °C

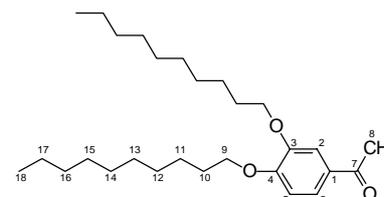
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta = 6.73$  (d,  $^3J(H,H) = 8.6$  Hz, 1H,  $H^5$ ), 6.42 (d,  $^4J(H,H) = 2.8$  Hz, 1H,  $H^2$ ), 6.27 (dd,  $^3J(H,H) = 8.6$  Hz,  $^4J(H,H) = 2.8$  Hz, 1H,  $H^6$ ), 3.88-3.93 (m, 4H,  $H^7$ ), 1.70-1.80 (m, 4H,  $H^8$ ), 1.11-1.56 (m, 28H,  $H^{9-15}$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.5$  Hz, 6H,  $H^{16}$ ). –  $R_f = 0.42$  ( $n$ -Heptan/Essigsäureethylester = 8/2).



#### 9.1.4.5 3,4-Didecyloxyacetophenon **23**

via FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung:

Unter Eiskühlung wird zu einer Lösung von wasserfreiem  $AlCl_3$  (30.7 mmol, 4.1 g) in  $CH_2Cl_2$  (50 ml) Acetylchlorid (26.9 mmol, 2.11 g) unter Rühren langsam zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von 1,2-Didecyloxybenzen **22** (25.6 mmol, 10.0 g) in  $CH_2Cl_2$  (80 ml) so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur 20 °C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung lässt man bei dieser Temperatur eine Stunde weiterrühren und lässt über Nacht stehen. Man gießt auf Eis und bringt durch Zugabe von konz. HCl ausfallendes  $Al(OH)_3$  wieder in Lösung. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch



zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit  $\text{H}_2\text{O}$  und 2%iger Natronlauge gewaschen und dann getrocknet ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert.

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 6.4 g (58 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_3$   $M_r = 432.69$  Smp.: 47 - 49 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.52$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.49 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.84 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.05-4.01 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ), 2.53 (s, 3H,  $\text{H}^8$ ), 1.84-1.75 (m, 4H,  $\text{H}^{10}$ ), 1.46-1.41 (m, 4H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.32-1.25 (m, 24H,  $\text{H}^{12-17}$ ), 0.88-0.84 (m, 6H,  $\text{H}^{18}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 197.07$  ( $\text{C}^7$ ), 149.49 ( $\text{C}^4$ ), 149.06 ( $\text{C}^3$ ), 123.25 ( $\text{C}^6$ ), 121.13 ( $\text{C}^2$ ), 114.40 ( $\text{C}^5$ ), 69.36, 69.07 ( $\text{C}^9$ ), 31.82, 29.54, 29.49, 29.35, 29.29, 29.24 ( $\text{C}^{10-15}$ ), 26.08 ( $\text{C}^8$ ), 25.96, 22.57 ( $\text{C}^{16,17}$ ), 13.96 ( $\text{C}^{18}$ ). – MS (EI),  $m/z$  (%): 432 (100)  $[\text{M}]^+$ , 390 (40)  $[\text{M-COCH}_3]^+$ , 292 (20), 152 (40), 110 (20). – EA (%): gef. (ber.) C 78.33 (77.72), H 10.42 (11.18). –  $R_f = 0.25$  (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

#### 9.1.4.6 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 58.0 mmol (10.6 g) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester,

0.127 mol (28.22 g) 1-Bromdecan,

0.139 mol (19.55 g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

100 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

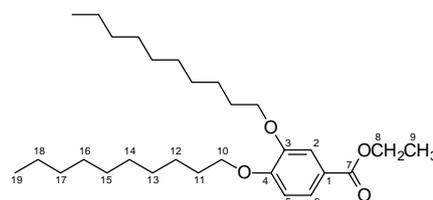
**Reaktionszeit:** 15 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus MeOH (150 ml) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 25.5 g (87 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_4$   $M_r = 462.72$  Smp.: 51 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.62$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.52 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.84 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.32 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^8$ ), 4.02 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^{10}$ ), 1.88-1.75 (m, 4H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.44-1.25 (m, 28H,  $\text{H}^{12-18}$ ), 1.36 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{H}^9$ ), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.1$  Hz, 6H,  $\text{H}^{19}$ ). – MS (EI),  $m/z$  (%): 462 (30)  $[\text{M}]^+$ , 322 (20)  $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{20}]^+$ , 182 (100)  $[\text{M-2C}_{10}\text{H}_{20}]^+$ , 154 (15), 137 (12), 57 (28). –  $R_f = 0.4$  (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).



#### 9.1.4.7 3,4,5-Trihexyloxyacetophenon **24**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.7

**Ansatz:** 18.8 mmol (8.0 g) 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **A1**,

37.5 mmol (23.4 ml) Methyllithium (1.6M in Diethylether),

100 ml THF

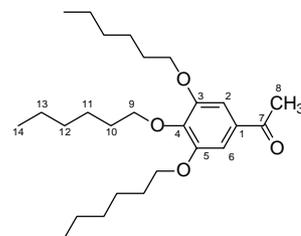
**Reaktionszeit:** 20 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/MeOH - Mischung (100 ml) in der Kälte (-30 °C)

**Ausbeute:** 7.7 g (98 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4$   $M_r = 420.63$  farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.11$  (s, 2H,  $\text{H}^{2,6}$ ), 3.98-3.91 (m, 6H,  $\text{H}^9$ ), 2.49 (s, 3H,  $\text{H}^8$ ), 1.78-1.64 (m, 6H,  $\text{H}^{10}$ ), 1.43-1.32 (m, 6H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.30-1.22 (m, 12H,  $\text{H}^{12,13}$ ), 0.85-0.82 (m, 9H,



H<sup>14</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 197.67 (C<sup>7</sup>), 152.95 (C<sup>3,5</sup>), 143.09 (C<sup>4</sup>), 132.09 (C<sup>1</sup>), 107.31 (C<sup>2,6</sup>), 73.49, 69.28 (C<sup>9</sup>), 31.33, 30.03 (C<sup>10</sup>), 26.11 (C<sup>8</sup>), 25.50, 25.43, 22.35 (C<sup>11-13</sup>), 13.69 (C<sup>14</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 420 (75) [M]<sup>+</sup>, 336 (50) [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 252 (25) [M-2C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 168 (100) [M-3C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>. – GC: Reinheit > 97 %. – R<sub>f</sub> = 0.3 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

#### 9.1.4.8 3,4,5-Tridecyloxyacetophenon **25**<sup>71</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.7

**Ansatz:** 16.9 mmol (10.0 g) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **A2**,  
33.8 mmol (21.2 ml) Methyllithium (1.6M in Diethylether),  
100 ml THF

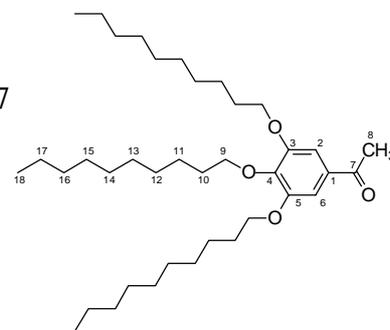
**Reaktionszeit:** 17 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH/MeOH - Mischung (100 ml) – weißer Feststoff

**Ausbeute:** 7.4 g (74 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>38</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub> M<sub>r</sub> = 588.96 Smp.: 34 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.17 (s, 2H, H<sup>2,6</sup>), 4.04-4.00 (m, 6H, H<sup>9</sup>), 2.55 (s, 3H, H<sup>8</sup>), 1.85-1.71 (m, 6H, H<sup>10</sup>), 1.49-1.44 (m, 6H, H<sup>11</sup>), 1.32-1.27 (m, 36H, H<sup>12-17</sup>), 0.90-0.86 (m, 9H, H<sup>18</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 197.55 (C<sup>7</sup>), 153.02 (C<sup>3,5</sup>), 143.14 (C<sup>4</sup>), 132.16 (C<sup>1</sup>), 107.36 (C<sup>2,6</sup>), 73.55, 69.35 (C<sup>9</sup>), 31.78, 31.76, 30.17, 29.56, 29.50, 29.47, 29.42, 29.39, 29.24, 29.20, 29.18 (C<sup>10-14</sup>), 26.21 (C<sup>8</sup>), 25.92, 25.88, 22.50 (C<sup>15-17</sup>), 13.89 (C<sup>18</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 588 (100) [M]<sup>+</sup>, 448 (70) [M-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 308 (15) [M-2C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 168 (45) [M-3C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>. – EA (%): gef. (ber.) C 77.43 (77.50), H 10.92 (11.64). – R<sub>f</sub> = 0.4 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).



#### 9.1.4.9 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester **28**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.1

**Ansatz:** 50.4 mmol (10.0 g) Gallussäureethylester,  
0.167 mol (36.98 g) 1-Bromdecan,  
0.167 mol (23.38 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
240 ml Acetonitril,  
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

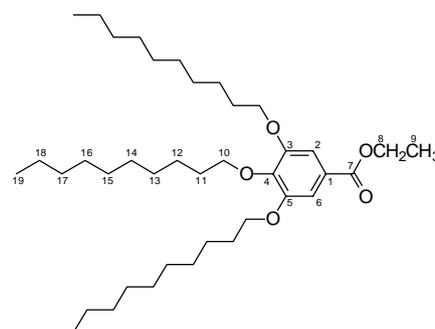
**Reaktionszeit:** 26 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus MeOH (250 ml) – weiße Kristalle

**Ausbeute:** 25.3 g (82 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>39</sub>H<sub>70</sub>O<sub>5</sub> M<sub>r</sub> = 618.98 Smp.: 23 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.23 (s, 2H, H<sup>2,6</sup>), 4.33 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H, H<sup>8</sup>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 6H, H<sup>10</sup>), 1.82-1.68 (m, 6H, H<sup>11</sup>), 1.49-1.42 (m, 6H, H<sup>12</sup>), 1.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H<sup>9</sup>), 1.33-1.20 (m, 36H, H<sup>13-18</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 9H, H<sup>19</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 166.76 (C<sup>7</sup>), 152.83 (C<sup>1</sup>), 125.03 (C<sup>3-5</sup>), 108.06 (C<sup>2,6</sup>), 69.13 (C<sup>8</sup>), 60.93 (C<sup>10</sup>), 31.72, 31.70, 30.08, 29.50, 29.44, 29.41, 29.36, 19.12, 25.87, 22.44 (C<sup>11-18</sup>), 14.09 (C<sup>9</sup>), 13.80 (C<sup>19</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 618 (100) [M]<sup>+</sup>, 478 (50) [M-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 338 (29) [M-2C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 198 (65) [M-3C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 57 (40). – EA (%): gef. (ber.) C 74.66 (75.68), H 10.83 (11.40). – R<sub>f</sub> = 0.6 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).



9.1.5 1,3-Bis(*n*-alkyloxyphenyl)propan-1,3-dionderivate9.1.5.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>** [69]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner  
Arbeitsvorschrift 8.2.8

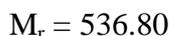
**Ansatz:** 22.8 mmol (7.0 g) 4-Decyloxybenzoesäureethylester **26**,  
22.8 mmol (6.31 g) 4-Decyloxyacetophenon **A3**,  
36.5 mmol (1.1 g) NaH (80% ig in Mineralöl),  
100 ml Dimethoxyethan

**Reaktionszeit:** 6 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (250 ml) – blassgelber Feststoff

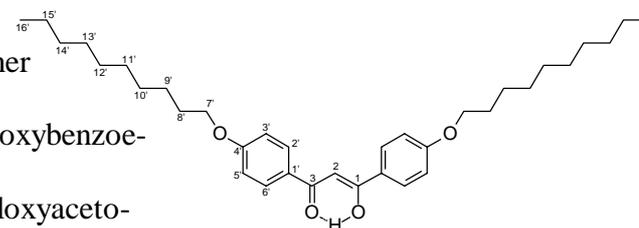
**Ausbeute:** 3.5 g (29 % d. Th.)

**Analytik:**



K 37 SmE 91 Iso  
(K 36 SmE 93 Iso)<sup>69c</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 17.12 (s, 1H, enol-OH), 7.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 6.70 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.49 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 4H, H<sup>7'</sup>), 1.82-1.75 (m, 4H, H<sup>8'</sup>), 1.46-1.41 (m, 4H, H<sup>9'</sup>), 1.35-1.26 (m, 24H, H<sup>10'-15'</sup>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>16'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 184.82 (C<sup>1,3</sup>), 162.83 (C<sup>4'</sup>), 129.14 (C<sup>2',6'</sup>), 128.11 (C<sup>1'</sup>), 114.49 (C<sup>3',5'</sup>), 91.43 (C<sup>2</sup>), 68.26 (C<sup>7'</sup>), 31.79, 29.45, 29.44, 29.27, 29.20, 29.05, 25.89, 22.55 (C<sup>8'-15'</sup>), 13.95 (C<sup>16'</sup>). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3439 s (-OH), 2955 s (arC-H), 1606 s (C=O), 1259 s (arO-C). – MS (EI), *m/z* (%): 536 (75) [M]<sup>+</sup>, 261 (100), 121 (30). – EA (%): gef. (ber.) C 78.18 (78.31), H 9.43 (9.76). – R<sub>f</sub> = 0.51 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

9.1.5.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner  
Arbeitsvorschrift 8.2.8

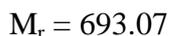
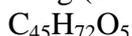
**Ansatz:** 18.1 mmol (8.37 g) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**,  
18.1 mmol (5.0 g) 4-Decyloxyacetophenon **A3**,  
28.9 mmol (0.87 g) NaH (80% ig in Mineralöl),  
100 ml Dimethoxyethan

**Reaktionszeit:** 7 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (150 ml) – blassgelber Feststoff

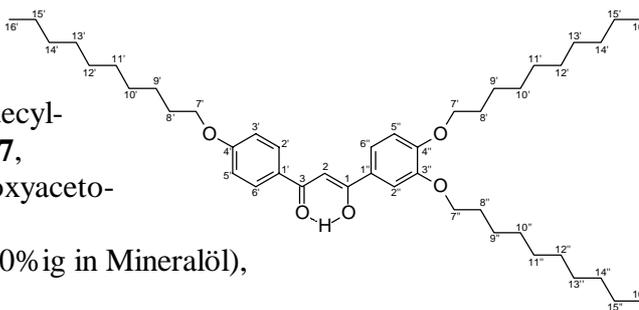
**Ausbeute:** 3.6 g (28 % d. Th.)

**Analytik:**



K 71 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 17.12 (s, 1H, enol-OH), 7.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 7.56-7.51 (m, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H<sup>5''</sup>), 6.69 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.49 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 4H, H<sup>7'</sup>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, H<sup>7''</sup>), 1.86-1.75 (m, 6H, H<sup>8',8''</sup>), 1.52-1.41 (m, 6H, H<sup>9',9''</sup>), 1.40-1.25 (m, 36H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.87-0.84 (m, 9H, H<sup>16',16''</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 185.44, 184.19 (C<sup>1,3</sup>), 162.81 (C<sup>4'</sup>), 153.18 (C<sup>3''</sup>), 149.17 (C<sup>4''</sup>), 129.10 (C<sup>2',6'</sup>), 128.58 (C<sup>1'</sup>), 127.96 (C<sup>1''</sup>), 121.19 (C<sup>6''</sup>), 114.51 (C<sup>3',5',5''</sup>), 112.40 (C<sup>2''</sup>), 91.57 (C<sup>2</sup>), 69.49 (C<sup>7''</sup>), 69.12, 68.27 (C<sup>7'</sup>), 31.82, 31.79, 29.53, 29.50, 29.48, 29.46, 29.32, 29.29, 29.23, 29.20, 29.04, 25.93,

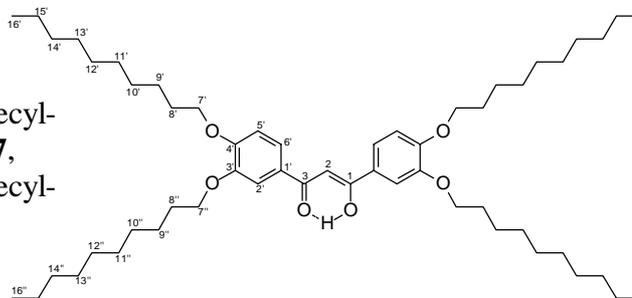


25.89, 22.56 (C<sup>8',15',8''-15''</sup>), 13.95 (C<sup>16',16''</sup>). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3433 s (-OH), 2922 s (arC-H), 1606 m (C=O), 1262 s (arO-C). – EA (%): gef. (ber.) C 78.28 (77.99), H 10.04 (10.47). – R<sub>f</sub> = 0.84 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

### 9.1.5.3 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>** [69]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.8

**Ansatz:** 7.38 mmol (3.41 g) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**,  
7.38 mmol (3.19 g) 3,4-Didecyloxyacetophenon **23**,  
11.8 mmol (0.35 g) NaH  
(80% ig in Mineralöl),  
80 ml Dimethoxyethan



**Reaktionszeit:** 7 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (150 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.5 g (24 % d. Th.)

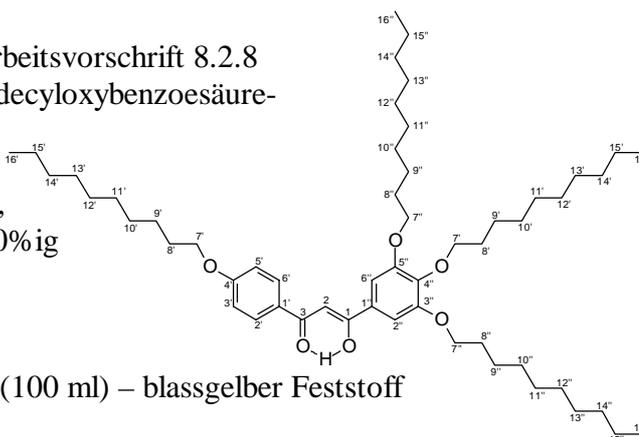
**Analytik:** C<sub>55</sub>H<sub>92</sub>O<sub>6</sub> M<sub>r</sub> = 849.34 K 73 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 17.11 (s, 1H, enol-OH), 7.56-7.52 (m, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, H<sup>5'</sup>), 6.69 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.46 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 4.06 (br s, 8H, H<sup>7',7''</sup>), 1.83-1.80 (m, 8H, H<sup>8',8''</sup>), 1.52-1.26 (m, 56H, H<sup>9'-15',9''-15''</sup>), 0.86-0.83 (m, 12H, H<sup>16',16''</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 184.79 (C<sup>1,3</sup>), 153.66, 153.18 (C<sup>3'</sup>), 149.17, 149.07 (C<sup>4'</sup>), 130.25, 128.45 (C<sup>1'</sup>), 124.10 (C<sup>6'</sup>), 122.97 (C<sup>5'</sup>), 121.15 (C<sup>2'</sup>), 91.73 (C<sup>2</sup>), 69.53, 69.28, 69.14, 69.07 (C<sup>7',7''</sup>), 31.83, 29.54, 29.52, 29.50, 29.48, 29.34, 29.30, 29.26, 29.20, 29.14, 29.05, 29.00, 25.94, 25.91, 25.89, 22.58 (C<sup>8'-15',8''-15''</sup>), 13.97 (C<sup>16',16''</sup>). – R<sub>f</sub> = 0.85 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH = 10/1).

### 9.1.5.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>** [69d]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.8

**Ansatz:** 9.05 mmol (5.6 g) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester **28**,  
9.05 mmol (2.5 g) 4-Decyloxyacetophenon **A3**,  
18.1 mmol (0.51 g) NaH (80% ig in Mineralöl),  
60 ml Dimethoxyethan



**Reaktionszeit:** 6 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (100 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 2.3 g (30 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>55</sub>H<sub>92</sub>O<sub>6</sub> M<sub>r</sub> = 849.34 K 46 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 17.10 (s, 1H, enol-OH), 7.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 7.18 (s, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9 Hz, 2H, H<sup>3',5'</sup>), 6.68 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.51 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 4.07-3.82 (m, 8H, H<sup>7',7''</sup>), 1.87-1.69 (m, 8H, H<sup>8',8''</sup>), 1.49-1.41 (m, 8H, H<sup>9',9''</sup>), 1.27-1.10 (m, 48H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, 12H, H<sup>16',16''</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 185.20, 184.97 (C<sup>1,3</sup>), 162.98 (C<sup>4'</sup>), 153.30 (C<sup>3'',5''</sup>), 142.51 (C<sup>4''</sup>), 130.79 (C<sup>1''</sup>), 129.24 (C<sup>2',6'</sup>), 127.93 (C<sup>1'</sup>), 114.55 (C<sup>3',5'</sup>), 106.21 (C<sup>2'',6''</sup>), 92.01 (C<sup>2</sup>),

73.61, 69.50, 69.26, 68.31 (C<sup>4</sup>, 3''-5''), 31.82, 31.79, 30.27, 29.63, 29.54, 29.49, 29.45, 29.33, 29.29, 29.25, 29.20, 29.04, 26.01, 25.98, 25.89, 22.56 (C<sup>7</sup>-15', 7''-15''), 13.95 (C<sup>16</sup>, 16''). – MS (EI), *m/z* (%): 848 (75) [M]<sup>+</sup>, 708 (12) [M-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>]<sup>+</sup>, 590 (43), 450 (25), 261 (70), 170 (55), 121 (51). – R<sub>f</sub> = 0.80 (CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 10/1).

### 9.1.5.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup> [69d]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.8

**Ansatz:** 6.8 mmol (3.04 g) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**,

6.8 mmol (4.0 g) 3,4,5-Tridecyloxyacetophenon **25**,  
13.6 mmol (0.38 g) NaH (80% ig in Mineralöl),

120 ml Dimethoxyethan

**Reaktionszeit:** 6 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (100 ml) – gelber Feststoff

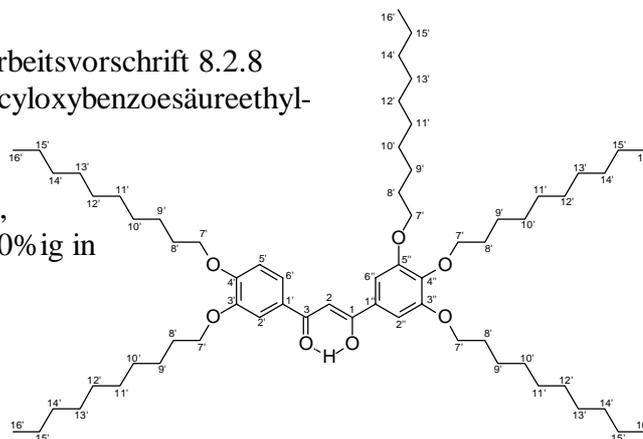
**Ausbeute:** 2.1 g (31 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>65</sub>H<sub>111</sub>O<sub>7</sub>

M<sub>r</sub> = 1004.60

K 35 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 17.10 (s, 1H, enol-OH), 7.57-7.55 (m, 2H, H<sup>2</sup>, 6'), 7.17 (s, 2H, H<sup>2''</sup>, 6''), 6.92 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H<sup>5</sup>), 6.67 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.51 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 4.10-4.01 (m, 10H, H<sup>7</sup>), 1.87-1.71 (m, 10H, H<sup>8</sup>), 1.58-1.27 (m, 70H, H<sup>9</sup>-15'), 0.90-0.86 (m, 15H, H<sup>16</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 185.65, 184.49 (C<sup>1,3</sup>), 153.37 (C<sup>4</sup>), 153.30 (C<sup>3''</sup>, 5''), 149.22 (C<sup>3'</sup>), 142.50 (C<sup>4''</sup>), 130.65 (C<sup>1''</sup>), 128.42 (C<sup>1'</sup>), 121.33 (C<sup>6'</sup>), 112.55 (C<sup>2'</sup>), 112.40 (C<sup>5'</sup>), 106.20 (C<sup>2''</sup>, 6''), 92.20 (C<sup>2</sup>), 73.61, 69.51, 69.13 (C<sup>7'</sup>), 31.84, 31.82, 30.77, 30.26, 29.54, 29.49, 29.32, 29.28, 29.25, 29.18, 29.02, 26.00, 25.97, 25.92, 25.89, 22.56 (C<sup>8</sup>-15'), 14.94 (C<sup>16</sup>). – MS (EI), *m/z* (%): 1004 (56) [M]<sup>+</sup>, 865 (23) [M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]<sup>+</sup>, 433 (25), 417 (33), 277 (34), 168 (38). – EA (%): gef. (ber.) C 77.67 (77.71), H 10.89 (11.14). – R<sub>f</sub> = 0.88 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 10/0.5).



### 9.1.5.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dion DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.8

**Ansatz:** 11.9 mmol (5.5 g) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**,  
11.9 mmol (5.0 g) 3,4,5-Trihexyloxyacetophenon **24**,

23.8 mmol (0.71 g) NaH (80% ig in Mineralöl),

70 ml Dimethoxyethan

**Reaktionszeit:** 6 h

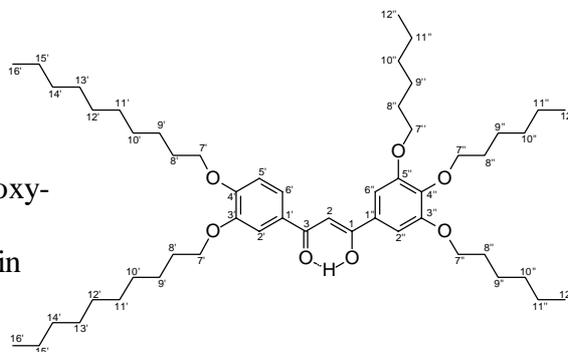
**Reinigung:** Umkristallisation aus EtOH (100 ml) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.1 g (11 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>53</sub>H<sub>88</sub>O<sub>7</sub>

M<sub>r</sub> = 837.28

K 45 Iso



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 17.10$  (s, 1H, enol-OH), 7.58-7.55 (m, 2H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 7.17 (s, 2H,  $\text{H}^{2'',6''}$ ), 6.91 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^5$ ), 6.67 (s, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.51 (s, Spuren, keto- $\text{CH}^2$ ), 4.09-4.01 (m, 10H,  $\text{H}^{7',7''}$ ), 1.88-1.71 (m, 10H,  $\text{H}^{8',8''}$ ), 1.54-1.46 (m, 10H,  $\text{H}^{9',9''}$ ), 1.38-1.22 (m, 36H,  $\text{H}^{10'-15',10'',11''}$ ), 0.93-0.82 (m, 15H,  $\text{H}^{16',12''}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 185.64$ , 184.48 ( $\text{C}^{1,3}$ ), 153.37 ( $\text{C}^4$ ), 153.28 ( $\text{C}^{3'',5''}$ ), 149.21 ( $\text{C}^{3'}$ ), 142.48 ( $\text{C}^{4''}$ ), 130.65 ( $\text{C}^{1''}$ ), 128.40 ( $\text{C}^1$ ), 121.37 ( $\text{C}^6$ ), 112.54 ( $\text{C}^{2'}$ ), 112.40 ( $\text{C}^{5'}$ ), 106.18 ( $\text{C}^{2'',6''}$ ), 92.20 ( $\text{C}^2$ ), 73.60, 69.56, 69.50, 69.13 ( $\text{C}^{7',7''}$ ), 31.81, 31.63, 31.48, 30.19, 29.52, 29.50, 29.48, 29.46, 29.32, 29.27, 29.24, 29.17, 29.02, 25.92, 25.88, 25.65, 25.60, 22.55, 22.50 ( $\text{C}^{8'-15',8'',11''}$ ), 13.94, 13.92, 13.87 ( $\text{C}^{16',12''}$ ). – MS (EI),  $m/z$  (%): 836 (100)  $[\text{M}]^+$ , 752 (22)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$ , 417 (22), 321 (25), 277 (28), 137 (30). –  $R_f = 0.62$  ( $\text{CHCl}_3/\text{EtOH} = 10/1$ ).

### 9.1.5.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.8

**Ansatz:** 6.8 mmol (4.2 g)  
3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester **28**,  
6.8 mmol (4.0 g) 3,4,5-Tridecyl-  
oxyacetophenon **25**,  
13.6 mmol (0.33 g) NaH (80%ig in  
Mineralöl),  
60 ml Dimethoxyethan

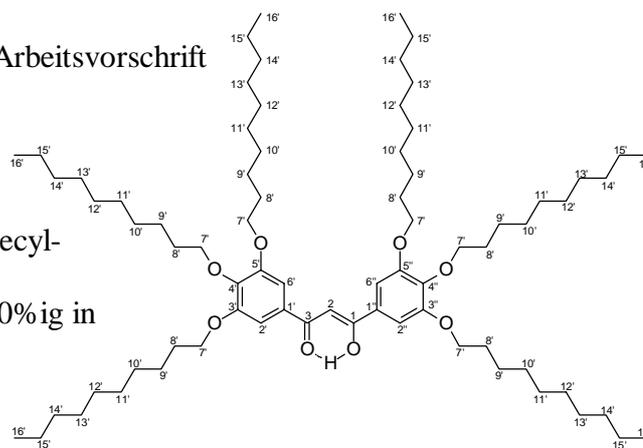
**Reaktionszeit:** 7 h

**Reinigung:** Säulenchromatographie  
( $\text{SiO}_2$  60;  $n$ -Hexan/Essigsäureethylester = 18/1)

**Ausbeute:** 1.4 g (19 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{75}\text{H}_{141}\text{O}_8$   $M_r = 1139.04$  blassgelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 17.04$  (s, 1H, enol-OH), 7.16 (s, 4H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ ), 6.62 (s, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.48 (s, Spuren, keto- $\text{CH}^2$ ), 4.05-3.94 (m, 12H,  $\text{H}^{7'}$ ), 1.85-1.61 (m, 12H,  $\text{H}^{8'}$ ), 1.48-1.15 (m, 84H,  $\text{H}^{9'-15'}$ ), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz, 18H,  $\text{H}^{16'}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 185.34$  ( $\text{C}^{1,3}$ ), 153.26 ( $\text{C}^{3',5',3'',5''}$ ), 153.04 ( $\text{C}^{4',4''}$ ), 130.60 ( $\text{C}^{1',1''}$ ), 106.42 ( $\text{C}^{2',6',2'',6''}$ ), 92.63 ( $\text{C}^2$ ), 73.56, 69.55 ( $\text{C}^{7'}$ ), 31.81, 31.78, 29.50, 29.45, 29.28, 29.25, 29.21, 25.97, 22.54, 22.52 ( $\text{C}^{8'-15'}$ ), 13.89 ( $\text{C}^{16'}$ ). –  $R_f = 0.55$  ( $n$ -Hexan/Essigsäureethylester = 18/1).



### 9.1.6 Thallium(I)-salze der 1,3-Diketonderivate

#### 9.1.6.1 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **Tl(DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>)<sup>72</sup>**

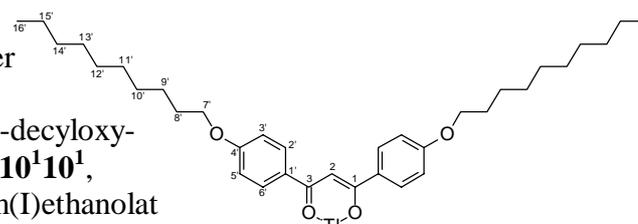
Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 1.86 mmol (1.0 g) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>1</sup>10<sup>1</sup>**,  
1.86 mmol (0.47 g) Thallium(I)ethanolat  
 $\text{TlOC}_2\text{H}_5$ ,  
6 ml wasserfreies Toluol

**Reaktionszeit:** 1 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus  $n$ -Hexan (50 ml) – blassgelber Feststoff

**Ausbeute:** 1.1 g (78 % d. Th.)

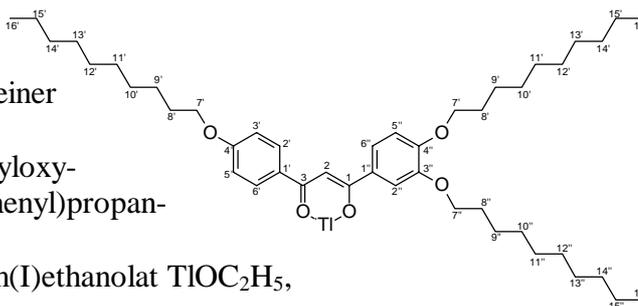


**Analytik:**  $C_{35}H_{51}O_4Tl$   $M_r = 740.17$  K 85 Iso (K 85 Iso)<sup>72</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 7.82$  (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H<sup>3',5'</sup>), 6.39 (br s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.49 (s, Spuren, keto-CH<sup>2</sup>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 4H, H<sup>7</sup>), 1.81-1.74 (m, 4H, H<sup>8</sup>), 1.48-1.40 (m, 4H, H<sup>9</sup>), 1.35-1.26 (m, 24H, H<sup>10'-15'</sup>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H<sup>16'</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 183.89$  (C<sup>1,3</sup>), 129.12 (C<sup>2',6'</sup>), 114.10 (C<sup>3',5'</sup>), 68.11 (C<sup>7</sup>), 31.80, 29.48, 29.46, 29.31, 29.22, 29.15, 25.94, 22.56 (C<sup>8'-15'</sup>), 13.96 (C<sup>16'</sup>). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 2921 s, 2852 m (arC-H), 1538 s (C=O···Tl), 1254 s (arO-C). – EA (%): gef. (ber.) C 55.92 (56.80), H 6.60 (6.95).

### 9.1.6.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **TI(DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>)**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 1.44 mmol (1.0 g) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>2</sup>10<sup>1</sup>**,  
 1.44 mmol (0.36 g) Thallium(I)ethanolat TlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 4 ml wasserfreies Toluol



**Reaktionszeit:** 3 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (90 ml) – gelber Feststoff

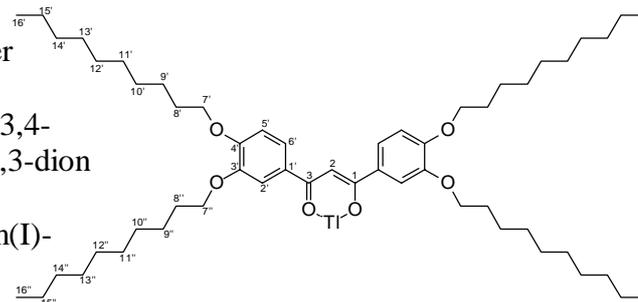
**Ausbeute:** 1.2 g (94 % d. Th.)

**Analytik:**  $C_{45}H_{71}O_5Tl$   $M_r = 896.44$  K 115 Iso  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 7.82$  (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 7.49-7.44 (m, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 6.94 (m, 3H, H<sup>3',5',5''</sup>), 6.39 (br s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.04-3.91 (m, 6H, H<sup>7',7''</sup>), 1.85-1.74 (m, 6H, H<sup>8',8''</sup>), 1.45-1.44 (m, 6H, H<sup>9',9''</sup>), 1.40-1.26 (m, 26H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.88-0.84 (m, 9H, H<sup>16',16''</sup>). – IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 2923 s, 2852 m (arC-H), 1490 s (C=O···Tl). – EA (%): gef. (ber.) C 60.19 (60.29), H 7.12 (7.98).

### 9.1.6.3 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **TI(DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>)**<sup>72</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 1.24 mmol (1.05 g) 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-propan-1,3-dion **DK10<sup>2</sup>10<sup>2</sup>**,  
 1.24 mmol (0.31 g) Thallium(I)-ethanolat TlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 6 ml wasserfreies Toluol



**Reaktionszeit:** 18 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (70 ml) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.5 g (39 % d. Th.)

**Analytik:**  $C_{55}H_{91}O_6Tl$   $M_r = 1052.71$  K 98 (Col<sub>hd</sub> 83) Iso  
 [K 94.4 (Col<sub>hd</sub> 75.4) Iso]<sup>72</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 7.45$  (br s, 4H, H<sup>2',6'</sup>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9 Hz, 2H, H<sup>5</sup>), 6.37 (br s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.05-4.00 (m, 8H, H<sup>7',7''</sup>), 1.82-1.79 (m, 8H, H<sup>8',8''</sup>), 1.47-1.42 (m, 8H, H<sup>9',9''</sup>), 1.39-1.25 (m, 48H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.87-0.84 (m, 12H, H<sup>16',16''</sup>). – EA (%): gef. (ber.) C 61.68 (62.75), H 8.79 (8.71).

9.1.6.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **TI(DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>)**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 1.35 mmol (1.14 g) 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>3</sup>10<sup>1</sup>**,  
1.35 mmol (0.34 g)  
Thallium(I)ethanolat TIOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
5 ml wasserfreies Toluol

**Reaktionszeit:** 3 h

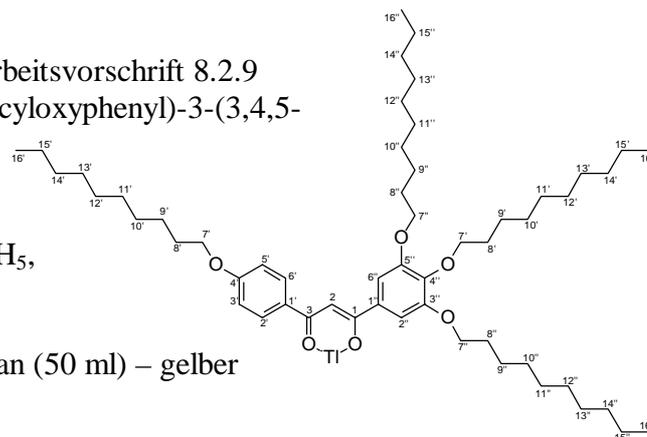
**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (50 ml) – gelber wachsartiger Feststoff

**Ausbeute:** 0.7 g (38 % d. Th.)

**Analytik:** C<sub>55</sub>H<sub>91</sub>O<sub>6</sub>Tl M<sub>r</sub> = 1052.71

K 48 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.85 (br s, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 7.18 (br s, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 6.91 (br s, 2H, H<sup>3',5'</sup>), 6.39 (br s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.04-3.94 (m, 8H, H<sup>7',7''</sup>), 1.82-1.72 (m, 8H, H<sup>8',8''</sup>), 1.48-1.44 (m, 8H, H<sup>9',9''</sup>), 1.41-1.28 (m, 48H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H<sup>16',16''</sup>).



9.1.6.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **TI(DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**<sup>72</sup>

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 1.0 mmol (1.0 g) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>3</sup>10<sup>2</sup>**,  
1.0 mmol (0.25 g) Thallium(I)ethanolat TIOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
4 ml wasserfreies Toluol

**Reaktionszeit:** 6 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (40 ml) – gelber Feststoff

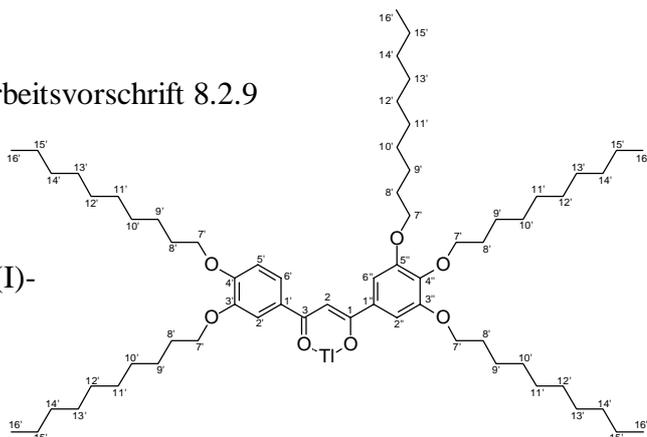
**Ausbeute:** 0.82 g (69 % d. Th.)

**Analytik:**

C<sub>65</sub>H<sub>111</sub>O<sub>7</sub>Tl M<sub>r</sub> = 1208.98

K 78 (Col<sub>hd</sub> 77) Iso  
[K 75 (Col<sub>hd</sub> 69) Iso]<sup>72</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.44 (br s, 2H, H<sup>2',6'</sup>), 7.07 (br s, 2H, H<sup>2'',6''</sup>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 1H, H<sup>5'</sup>), 6.31 (br s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.04-3.95 (m, 10H, H<sup>7',7''</sup>), 1.85-1.69 (m, 10H, H<sup>8',8''</sup>), 1.45-1.43 (m, 10H, H<sup>9',9''</sup>), 1.42-1.25 (m, 60H, H<sup>10'-15',10''-15''</sup>), 0.87-0.84 (m, 15H, H<sup>16',16''</sup>).



### 9.1.6.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionatthallium(I) **TI(DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>)**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 0.6 mmol (0.5 g) 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK6<sup>3</sup>10<sup>2</sup>**,  
0.6 mmol (0.15 g) Thallium(I)ethanolat  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$ ,  
2 ml wasserfreies Toluol

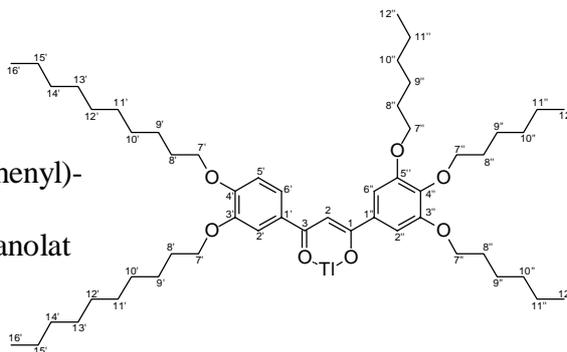
**Reaktionszeit:** 3 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (40 ml) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.35 g (57 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{87}\text{O}_7\text{Tl}$   $M_r = 1040.65$  K 75 (Col<sub>h</sub> 45) Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.46\text{--}7.43$  (m, 2H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 7.06 (s, 2H,  $\text{H}^{2'',6''}$ ), 6.83 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^{5'}$ ), 6.31 (br s, 1H,  $\text{H}^{2'}$ ), 4.03–3.95 (m, 10H,  $\text{H}^{7',7''}$ ), 1.83–1.69 (m, 10H,  $\text{H}^{8',8''}$ ), 1.49–1.41 (m, 10H,  $\text{H}^{9',9''}$ ), 1.32–1.25 (m, 36H,  $\text{H}^{10'-15',10'',11''}$ ), 0.89–0.84 (m, 15H,  $\text{H}^{16',12''}$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 61.26 (61.29), H 8.22 (8.25).



### 9.1.6.7 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatthallium(I) **TI(DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>)**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

**Ansatz:** 0.76 mmol (0.86 g) 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10<sup>3</sup>10<sup>3</sup>**,  
0.76 mmol (0.19 g) Thallium(I)ethanolat  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$ ,  
10 ml wasserfreies Toluol

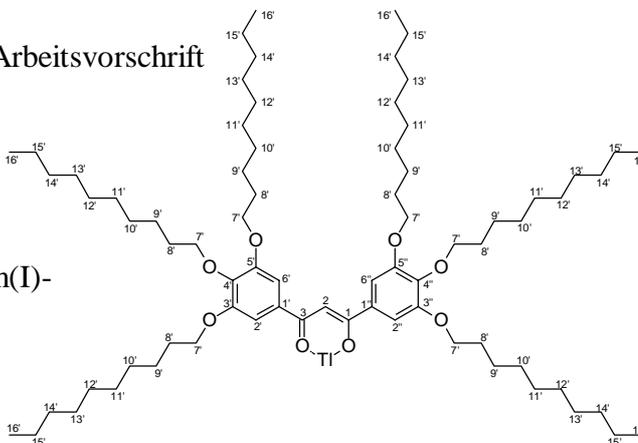
**Reaktionszeit:** 4 h

**Reinigung:** Umkristallisation aus *n*-Hexan (20 ml) – gelber Feststoff

**Ausbeute:** 0.62 g (60 % d. Th.)

**Analytik:**  $\text{C}_{75}\text{H}_{131}\text{O}_8\text{Tl}$   $M_r = 1365.25$  K 22 Iso

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.16$  (s, 4H,  $\text{H}^{2',6',2'',6''}$ ), 6.58 (s, 1H,  $\text{H}^{2'}$ ), 4.06–3.92 (m, 12H,  $\text{H}^{7'}$ ), 1.83–1.67 (m, 12H,  $\text{H}^{8'}$ ), 1.45–1.39 (m, 12H,  $\text{H}^{9'}$ ), 1.38–1.25 (m, 72H,  $\text{H}^{10'-15'}$ ), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.4$  Hz, 18H,  $\text{H}^{16'}$ ). – EA (%): gef. (ber.) C 65.24 (65.98), H 8.99 (9.67).



## 9.1.7 Andere Reagenzien

9.1.7.1 Di- $\mu$ -chlorobis( $\eta^3$ -2-methallyl)diplatin  $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)]_2$  **60** <sup>[97]</sup>

Zu einer siedenden Lösung von 3-Chlor-2-methyl-1-propen ( $\beta$ -Methallylchlorid) (0.27 mol, 24.1 g) und suspendierten Natriumacetat (0.237 mol, 18.42 g) in EtOH (400 ml) wird auf einmal eine heiße Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat(II)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (12 mmol, 5.0 g) in  $\text{H}_2\text{O}$  (53 ml) zugegeben. Man erhitzt solange unter Rückfluss, bis die Farbe von rot nach blassgelb umschlägt (ca. 2 - 3 h) und lässt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und der feste Rückstand wird dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach Eindampfen der Lösung wird der Feststoff mit Petrolether gewaschen und an der Luft getrocknet.

**Ausbeute:** 3.13 g (92 % d. Th.) – sandfarbener Feststoff

**Analytik:**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Pt}_2$   $M_r = 571.31$

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 109.72$  ( $\text{C}^2$ ), 44.88 ( $\text{C}^1$ ,  $J = 282$  Hz), 22.23 ( $\text{CH}_3$ ,  $J = 56$  Hz).

## 9.2 Zweidimensionale NMR-Spektren

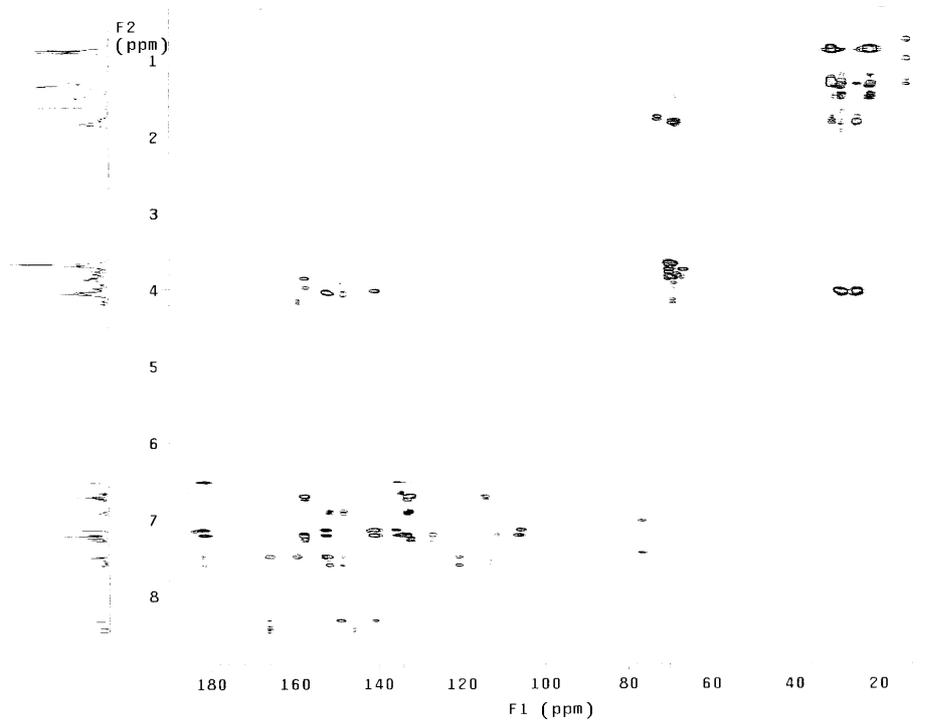


Abbildung 9-1: *ghmhc*-Spektrum der Verbindung 35e:  $^1\text{H}$  (500 MHz), 30 °C,  $\text{CDCl}_3$ .

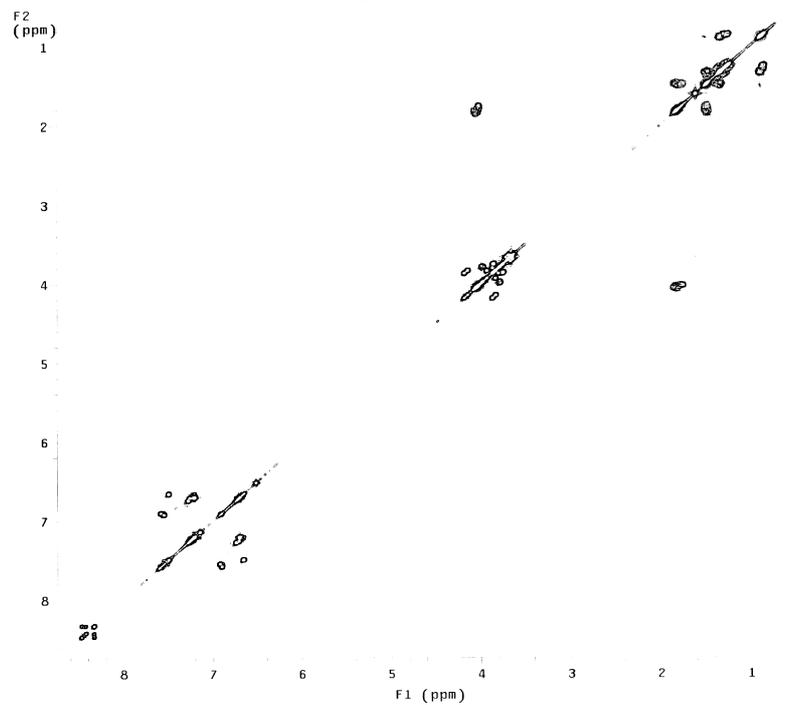


Abbildung 9-2:  $^1\text{H}$  -  $^1\text{H}$  COSY-Spektrum der Verbindung 35e:  $^1\text{H}$  (500 MHz), 30 °C,  $\text{CDCl}_3$ .

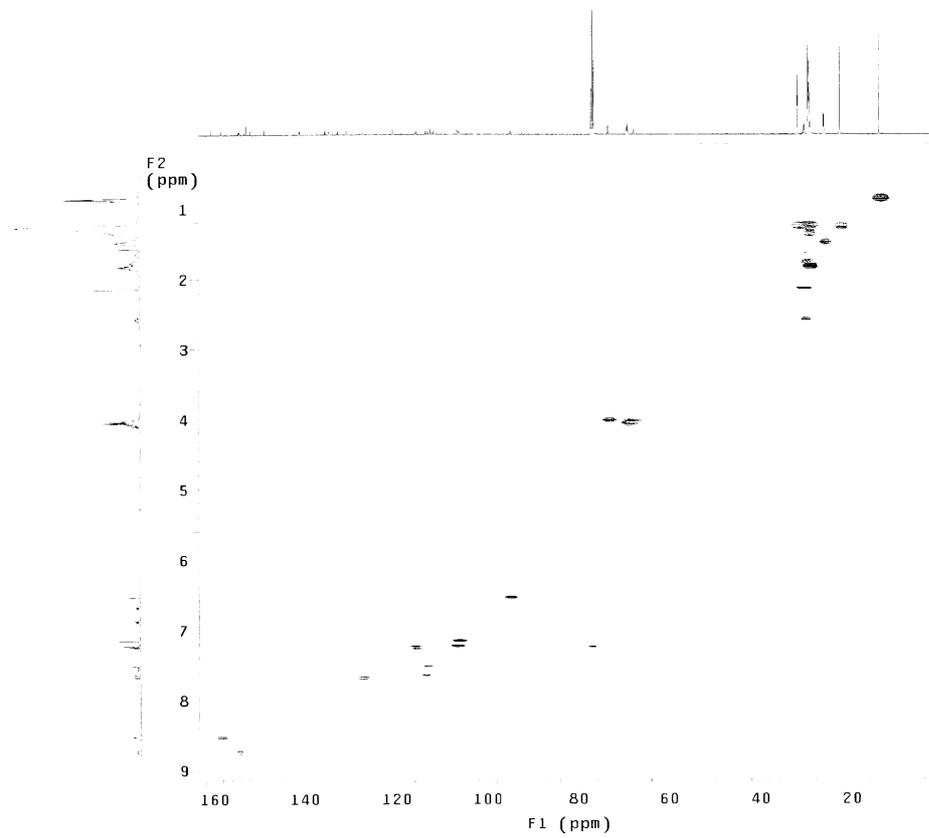


Abbildung 9-3: *ghmqc*-Spektrum der Verbindung 51e:  $^1\text{H}$  (500 MHz),  $^{13}\text{C}$  (125 MHz), 30 °C,  $\text{CDCl}_3$ .

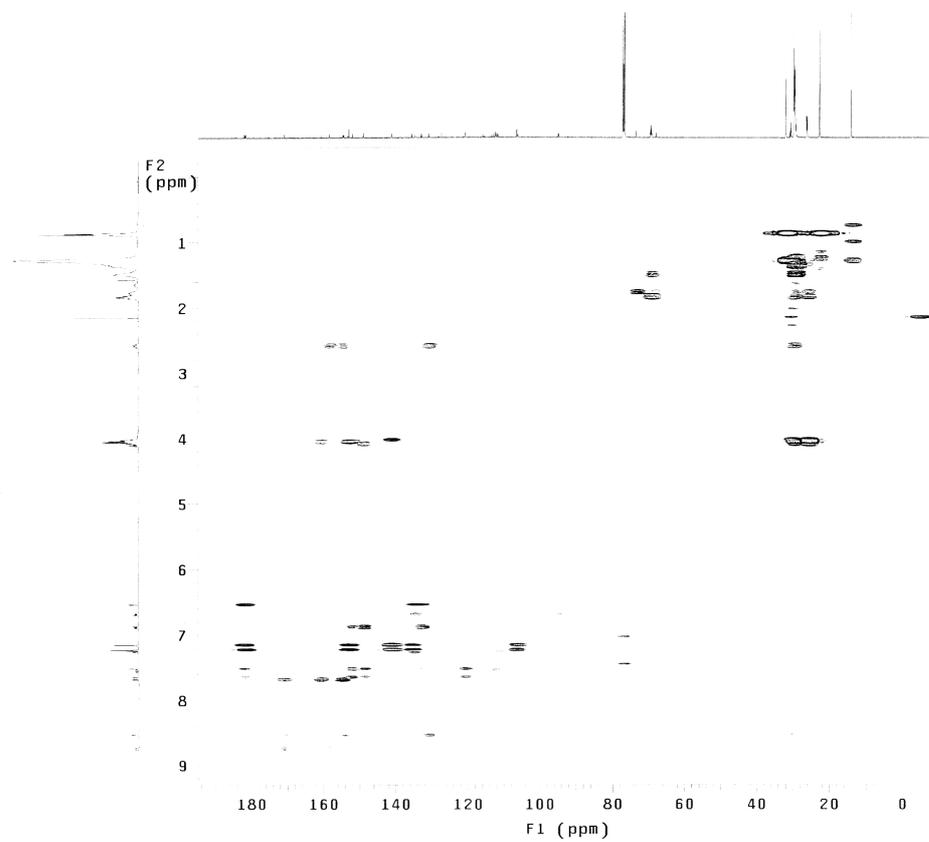


Abbildung 9-4: *ghmBC*-Spektrum der Verbindung 51e:  $^1\text{H}$  (500 MHz), 30 °C,  $\text{CDCl}_3$ .



## 10 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> a) B. Bahadur, *Liquid Crystal – Applications and Uses vol. 1-3*, (Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.) **1990 – 1992**; b) T. J. Bunning, F. W. Kreuzer, *Trends Polym. Sci.* **1995**, 3, 318.
- <sup>2</sup> Siehe hierzu folgenden Übersichtsartikel: C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- <sup>3</sup> F. Schambil, S. Paasch, M. J. Schwuger, *Fette Öle Fettderivate Folgeprodukte* **1988**, 114, 295.
- <sup>4</sup> H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117.
- <sup>5</sup> F. Livolant, A. Leforestier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 215, 47.
- <sup>6</sup> Siehe hierzu folgende Übersichtsartikel: a) G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* **1988**, 57, 1; b) J. M. Seddon, R. H. Templer, *Handbook of Biological Physics vol. 1*, (ed.) R. Lipowsky, E. Sackmann, (Amsterdam: Elsevier) **1995**, 97.
- <sup>7</sup> Siehe hierzu folgende Übersichtsartikel: a) M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 243, 159; b) C. Tschierske, *Progr. Polym. Sci.* **1996**, 21, 775.
- <sup>8</sup> P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals vol. 1*, (ed.) G. W. Gray, P. A. Winsor, (Chichester: Horwood) **1974**, 48.
- <sup>9</sup> a) V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, *Nature* **1968**, 217, 1028; b) C. E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M. C. Holmes, G. J. T. Tiddy, *Handbook of Liquid Crystals Vol. 3*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 356.
- <sup>10</sup> a) G. W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 393; b) S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 17, 163; c) H. Schubert, J. Hausschild, D. Demus, S. Hoffmann, *Z. Chem.* **1978**, 18, 256; d) D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Raptel, A. Wiegeleben, *Krist. Tech.* **1981**, 16, 1445.
- <sup>11</sup> H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Handbook of Liquid Crystals vol. 2B*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 866.
- <sup>12</sup> P. Göring, S. Diele, *Handbook of Liquid Crystals vol. 2B*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 887.
- <sup>13</sup> a) A. M. Levelut, Y. Fang, *Coll. Phys. C7* **1990**, 51, 229; b) B. Donnio, B. Heinrich, T. Gulik-Krzywicki, H. Delöacroix, D. Guillon, D. W. Bruce, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2951; c) A. M. Levelut, M. Clerc, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 105.
- <sup>14</sup> K. Ohta, N. Yamaguchi, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2637.
- <sup>15</sup> K. Ohta, R. Higashi, M. Ikejima, I. Yamamoto, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1979.
- <sup>16</sup> H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 163, 211.
- <sup>17</sup> W. D. J. A. Norbert, J. W. Goodby, M. Hird, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 631.
- <sup>18</sup> a) S. Chandrasekhar, G. G. Nair, K. Praefcke, D. Singer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 288, 7; b) S. Chandrasekhar, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, K. Praefcke, D. Blunk, *Current Science* **1998**, 75, 1042; c) B. K. Sadashiva, *Handbook of Liquid Crystals vol. 2B*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 933.
- <sup>19</sup> a) S. M. Fan, I. D. Fletcher, B. Gündogan, N. J. Heaton, G. Kothe, G. R. Luckhurst, K. Praefcke, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 517; b) A. Ferrarini, P. L. Nordio, E. Spolaore, G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, 3177; c) J. R. Hughes, G.

- Kothe, G. R. Luckhurst, J. Malthête, M. E. Neubert, I. Shenouda, B. A. Timini, M. Tittelbach, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9252.
- 20 P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals 3<sup>rd</sup> Ed.*, (Oxford: Clarendon Press) **1982**.
- 21 a) G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30; b) A. El-Ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1303; c) R. Ziessel, L. Douce, A. El-Ghayoury, A. Harriman, A. Skoulios, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1549.
- 22 a) I. D. Fletcher, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 175; b) D. Janietz, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 265.
- 23 a) W. Kreuder, H. Ringsdorf, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1249; b) H. Budig, S. Diele, P. Göring, R. Paschke, C. Sauer, C. Tschierske, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1995**, 767.
- 24 J. L. Serrano, *Metallomesogens*, (Weinheim-VCH) **1996**.
- 25 Siehe hierzu auch folgende Übersichtsartikel: a) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215; b) A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 291; c) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861; d) R. Deschenaux, J. W. Goodby, *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, material science, chap. 9*, (ed.) A. Togni, T. Hayashi, (Weinheim-VCH) **1995**; e) D. W. Bruce, *Inorganic materials 2nd. Edn., chap. 8*, (ed.) D. W. Bruce, D. O'Hare, (Weinheim: Wiley-VCH) **1996**; f) B. Donnio, D. W. Bruce, *Structure and Bonding 95 : Liquid Crystals II*, p. 193, (ed.) D. M. P. Mingos, (Berlin: Springer) **1999**.
- 26 J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol, W. Drenth, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 581.
- 27 Siehe hierzu folgenden Übersichtsartikel: E. Dalcanale, *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, *10*, 583 und dort zitierte Referenzen.
- 28 A. C. Cope, R. W. Siekmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.
- 29 a) J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 833; b) P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; c) P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Pérez, J. L. Serrano, *Organometallics* **1990**, *9*, 555 ; d) P. Espinet, J. Pérez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barberá, A. M. Levelut, *Organometallics* **1990**, *9*, 2028; e) M. B. Ros, N. Ruiz, J. L. Serrano, P. Espinet, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 77; f) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, A. Ezcurra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1260.
- 30 a) M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 105; b) M. Ghedini, D. Pucci, G. de Munno, D. Viterbo, F. Neve, S. Armentano, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 65; c) M. Ghedini, D. Pucci, E. Cesarotti, O. Francescangeli, R. Bartolino, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 331; d) M. Ghedini, D. Pucci, S. Armentano, R. Bartolino, C. Versace, G. Cipparrone, N. N. Scaramazza, *Italien Patent VE92A000 003*, **1992**.
- 31 M. Ghedini, D. Pucci, R. Bartolino, O. Francescangeli, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 255.
- 32 M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1238.
- 33 J. Buey, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 137.
- 34 a) J. Buey, L. Diez, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, J. A. Miguel, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2375; b) J. Buey, L. Diez, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, J. A. Miguel, *Appl. Phys.* **1998**, *66*, 355.
- 35 a) K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *223*, 181; b) K. Praefcke, B. Bilgin, J. Pickardt, M. Borowski, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1543.

- 36 a) K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, K. Gutbier, M. Langner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1358; b) K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, K. Gutbier, M. Langner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 98, 118; c) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **1994**, 16, 601; d) K. Praefcke, S. Diele, J. Pickardt, B. Gündogan, U. Nütz, D. Singer, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 857; e) K. Praefcke, B. Bilgin, N. Usol'tseva, B. Heinrich, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2257; f) B. Heinrich, K. Praefcke, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1363.
- 37 a) N. Usol'tseva, G. Hauck, H. D. Koswig, K. Praefcke, B. Heinrich, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 731; b) K. Praefcke, J. D. Holbrey, N. Usol'tseva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 288, 189.
- 38 a) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **1994**, 16, 617 ; b) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Mol. Mater.* **1994**, 4, 253; c) K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recog. Chem.* **1996**, 24, 19.
- 39 N. J. Thompson, J. L. Serrano, M. J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 214.
- 40 M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, 105.
- 41 M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 716.
- 42 D. P. Lydon, G. W. V. Cave, J. P. Rourke, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 403.
- 43 M. Ghedini, S. Morrone, F. Neve, D. Pucci, *Gazz. Chim. It.* **1996**, 126, 511.
- 44 M. Ghedini, D. Pucci, F. Neve, *Chem. Commun.* **1996**, 137.
- 45 a) N. J. Thompson, R. Iglesias, J. L. Serrano, M. J. Baena, P. Espinet, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1741; b) N. Usol'tseva, P. Espinet, J. Buey, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 215.
- 46 a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471 ; b) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 121; c) D. Guillon, *Liq. Cryst.* **1999**, 95, 41.
- 47 a) J. M. Lehn, J. Malthête, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794; b) A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivi, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1375; c) G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 30.
- 48 a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *Introduction to Molecular Electronics*, Edward Arnold (London) **1995**; b) N. Boden, B. Movaghar, *Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 781.
- 49 a) R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2093, b) R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1271.
- 50 a) 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; b) D. Joachimi, P. R. Ashton, C. Sauer, N. Spencer, C. Tschierske, K. Zab, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 337.
- 51 B. Neumann, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle, **1998**
- 52 V. Percec, M. Kawasumi, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 573; b) V. Percec, A. D. Asandei, P. Chu, *Macromolecules* **1996**, 29, 3736.
- 53 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**, P30.
- 54 a) T. Hegmann, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle, **1996**; b) B. Neumann, T. Hegmann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Proceedings 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg **1997**, P59.

- 55 Siehe hierzu folgenden Übersichtsartikel: K. Praefcke, D. Singer, *Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B*, (ed.) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, (Weinheim: Wiley-VCH) **1998**, 945.
- 56 M. Kölbl, T. Beyersdorff, I. Sletvold, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1146.
- 57 In Analogie zu supramolekularen Strukturen von Dreiblock-Copolymeren: a) C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2171; b) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, (Oxford: Oxford University Press) **1998**, 24.
- 58 K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 4374.
- 59 M. Kölbl, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle, **1998**
- 60 a) Melles, Bacher, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1953**, *72*, 314; b) A. Minato, K. Tamao, K. Suzuki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4017.
- 61 a) N. Mayaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437; b) N. Mayaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 62 J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth., Coll. Vol. V* **1973**, 412.
- 63 M. Oichi, Y. Inoue, Y. Lin, S. Nagamue, K. Wada, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1260.
- 64 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**, *2*, 15.
- 65 A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 550, 67.
- 66 R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389.
- 67 C. F. H. Allen, J. W. Gates jr., *Org. Syntheses, Col. Vol. III* **1955**, 140.
- 68 P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiwicz, 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.
- 69 a) K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *147*, 61; b) J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 887; c) S. N. Poelsma, A. H. Servante, F. P. Fanizzi, P. M. Maitlis, *Liq. Cryst.* **1994**, *4*, 675; d) H. Zheng, C. H. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2067.
- 70 H. G. O. Becker + Autorenkollektiv, *Organikum – organisch chemisches Grundpraktikum*, (Heidelberg, Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag) **1996**, 355.
- 71 C. K. Lai, F.-J. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans I* **1997**, 17.
- 72 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602.
- 73 B. Neumann, T. Hegmann, R. Wolf, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1998**, 105.
- 74 K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 529.
- 75 a) D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 161; b) D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 183; c) K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3913; d) K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 331.
- 76 M. Matsumoto, H. Kobayashi, Y. Hotta, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4741.
- 77 I. M. Godfrey, M. V. Sargent, J. A. Elix, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 1353.
- 78 a) G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616; b) W. H. F. Sasse, C. P. Whittle, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1347; c) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725.
- 79 Siehe dazu folgenden Übersichtsartikel: C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2547.

- 80 T. Hegmann, B. Neumann, J. Kain, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2244.
- 81 Polymere acetatverbrückte cyclometallierte Strukturen mit zwei Schiff-Base-Einheiten wurden vorgestellt: D. P. Lyndon, J. P. Rourke, *Chem. Commun.* **1997**, 1741.
- 82 K. Usha, B. K. Sadashiva, K. Vijayan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *241*, 91.
- 83 [http://www.thais.it/entomologia/farfalle/schede/sc\\_72.htm](http://www.thais.it/entomologia/farfalle/schede/sc_72.htm).
- 84 a) H. Zschke, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 617; b) G. Pelzl et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *53*, 167.
- 85 a) G. Kraus, H. Zschke, *J. Prakt. Chem.* **1981**, *323*, 199; b) A. Wiegeleben, L. Richter, J. Deresch, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *59*, 329; c) A. Biering, D. Demus, L. Richter, H. Sackmann, A. Wiegeleben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *62*, 1.
- 86 J. Barberá, C. Larrosa, M. B. Ros, J. L. Serrano, *5th International Symposium on Metallomesogens* **1997**, Neuchâtel, Schweiz.
- 87 T. Hegmann, F. Peidis, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1261.
- 88 W. Weissflog, L. Kovalenko, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 677.
- 89 Siehe hierzu folgenden Übersichtsartikel: P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 697.
- 90 a) H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 101; b) H. Zheng, B. Xu, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 907.
- 91 M. C. Holmes, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1998**, *13*, 485.
- 92 a) K. J. Edgar, S. N. Falling, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5287.
- 93 A. Omenat, M. Ghedini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1309.
- 94 D. W. Bruce, X. H. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 729.
- 95 J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, M. B. Ros, J. A. Miguel, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 285.
- 96 N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1.
- 97 D. J. Mabott, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 294.
- 98 M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3017.
- 99 J. Vacus, P. Doppelt, J. Simon, G. Memetzidis, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1065.
- 100 S. Saito, T. Tsutsui, M. Era, N. Takada, E.-I. Aminaka, T. Wakimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *253*, 125.
- 101 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- 102 D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 756, und dort zitierte Referenzen.
- 103 J. Tian, C.-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, M. J. Marsella, T. M. Swager, *Polym. Prepr.* **1994**, *35*, 275.
- 104 R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- 105 Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593.
- 106 a) J. M. Lehn et al., *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 7798; b) R. Grigg, J. M. Holmes, S. K. Jones, W. D. J. Amilaprasadh Norbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 185.
- 107 Barigelletti et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692.
- 108 a) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054; b) J. S. Lindsey et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.
- 109 J. Vacus, J. Simon, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 797.
- 110 V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1529.
- 111 D. Steinborn, M. Gerisch, T. Hoffmann, C. Bruhn, G. Israel, F. W. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 286.
- 112 T. W. Thomas, A. E. Underhill, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 99.
- 113 a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *20*, 1; b) J. M. Williams, *Adv.*

- Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 235; c) W. B. Connick, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 913.
- 114 K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 10.
- 115 H. Dember, *Physik. Zeitschr.* **1932**, 32, 207, 554, 856.
- 116 G. Israel, F. W. Müller, C. Damm, J. Harenburg, *J. Inf. Recording* **1997**, 23, 559.
- 117 J. Harenburg, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle, **1996**.
- 118 a) S. Witzleben, M. Lorenz, G. Israel, *Journal of Material Science* **1994**, 29, 389; b) S. Witzleben, M. Lorenz, G. Israel, *J. Inf. Rec. Mats.* **1994**, 21, 701.
- 119 a) C. Damm, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle, **1999**; b) C. Damm, F. W. Müller, G. Israel, *J. Inf. Rec.* **2000**, im Druck.
- 120 P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, H.-L. Pan, *Nature* **1991**, 353, 736.
- 121 Y. Shimizu, A. Ishikawa, S. Kusubayashi, M. Miya, A. Nagata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 656.
- 122 a) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9028; b) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, H.-L. Pan, M. A. Fox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 235, 115.
- 123 C.-Y. Liu, H.-L. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, *Science* **1993**, 261, 897.
- 124 G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, (Heidelberg: Springer Verlag), **1961**.
- 125 a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 934; b) H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 41; c) K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 147; d) K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 445; e) K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Incl. Phenom. Molec. Rec. Chem.* **1996**, 24, 19.
- 126 a) I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1995**, 19, 643; b) I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 171.
- 127 a) N. K. Sharma, G. Pelzl, D. Demus, W. Weissflog, *Z. Phys. Chem.* **1980**, 261, 579; b) N. Homura, Y. Matsunaga, M. Suzuki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 131, 273; c) W. H. De Jeu, L. Longa, D. Demus, *J. Phys. Chem.* **1986**, 84, 6410.
- 128 a) B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 241; b) B. Neumann, D. Joachimi, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 509; c) R. Lunkwitz, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1998**, 25, 403.
- 129 I. D. Fletcher, D. Guillon, B. Heinrich, A. Omenat, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 51.
- 130 D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1922.
- 131 M. A. Bates, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 229.
- 132 T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 911.
- 133 a) T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231; b) G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 707; c) G. Heppke, D. Moro, *Science* **1998**, 279, 1872; d) D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Körblová, D. M. Walba, *Science* **1997**, 278, 1924; e) D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1593.
- 134 H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Macromolecules* **1992**, 25, 7223.
- 135 H. Leube, H. Finkelmann, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1317.
- 136 K. J. Semmler, T. J. Dingemans, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 799.
- 137 a) K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K.-I. Hatada, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 140, 131; b) Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, A. Matsumura, I. Yamamoto, S. Kusubayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 25.

- <sup>138</sup> U. Nütz, S. Diele, G. Pelzl, H. Ringsdorf, W. Paulus, G. Willson, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 699.
- <sup>139</sup> a) P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecka, V. Gionis, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L-823; b) D. Haristoy, S. Mery, B. Heinrich, L. Mager, J. F. Nicoud, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 321.
- <sup>140</sup> H. G. O. Becker + Autorenkollektiv, *Organikum – organisch chemisches Grundpraktikum*, (Heidelberg, Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag) **1996**, 685.
- <sup>141</sup> K. Fischer, *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 394.
- <sup>142</sup> L. Trézel, P. Bakó, L. Fenichel, I. Rusznák, *Journal of Chromatography* **1983**, *269*, 40.
- <sup>143</sup> Die Darstellung erfolgte analog zu: H. G. O. Becker + Autorenkollektiv, *Organikum – organisch chemisches Grundpraktikum*, (Heidelberg, Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag) **1996**, 543.
- <sup>144</sup> F. R. Bean, J. R. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5068.
- <sup>145</sup> 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.
- <sup>146</sup> H. G. O. Becker + Autorenkollektiv, *Organikum – organisch chemisches Grundpraktikum*, (Heidelberg, Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag) **1996**, 703.
- <sup>147</sup> S. Tautrawong, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1209.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

<i>Name</i>	Hegmann
<i>Vorname</i>	Torsten
<i>geb. am</i>	25. Mai 1972
<i>in</i>	Erfurt
<i>Staatsangehörigkeit</i>	Deutschland
<i>Familienstand</i>	ledig

## Schulbildung:

<i>09/1978 – 08/1988</i>	Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule „Wladimir Majakowski“ Chemnitz, Oberschulabschluss, 1988, Prädikat 1,3 „sehr gut“.
<i>09/1988 – 08/1990</i>	Institut zur Vorbereitung auf das Auslandsstudium – IVA Halle, Abitur, 1990, Prädikat 1,6 „gut“.

## Wehrdienst:

<i>09/1990 – 09/1991</i>	Erzgebirgskaserne Marienberg (Erzg.), Grundwehrdienst.
--------------------------	--

## Studium:

<i>10/1991 – 09/1996</i>	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Chemie-Diplom, 1996, Prädikat 1,5 „sehr gut“.
--------------------------	--

## Promotionsstudium:

<i>10/1996 – 04/1999</i>	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Promotionsstudent im Graduiertenkolleg „Synthese und Reaktionsverhalten von Organometallverbindungen und Metallkomplexen“, Sprecher der Graduierten von 09/1996 – 04/2000.
<i>seit 05/1999</i>	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie,

## Auslandserfahrung:

<i>10/1997 – 11/1997</i>	University of Birmingham, AK Dr. Jon A. Preece, Kooperation innerhalb eines NATO-Projektes.
--------------------------	--

Salzmünde, im November 2000

Torsten Hegmann

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Salzmünde, im November 2000

Torsten Hegmann