

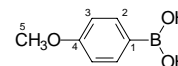
9 Anhang

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]¹⁴³ 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 CHCl₃ zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). 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: C₇H₉BO₃ M_r = 151.95 Smp.: 214 °C (208 °C)¹⁴⁴

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.16 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H²), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H³), 3.89 (s, 3H, H⁵). – R_f = 0.6 (CHCl₃/MeOH = 10/1).

9.1.1.2 8-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6-dioxaoctan-1-ol (Triethylenglykolmonotosylat) **5**¹⁴⁵

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

Ansatz: 0.303 mol (45.5 g) Triethylenglykol (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 CH₂Cl₂

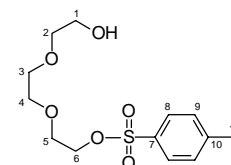
Reaktionszeit: 3 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/MeOH = 9/1)

Ausbeute: 11.9 g (68 % d. Th.)

Analytik: C₁₃H₂₀O₆S M_r = 304.36 farbloses Öl

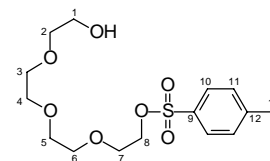
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.72 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H⁸), 7.27 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, H⁹), 4.09 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, H⁶), 3.64-3.44 (m, 10H, H¹⁻⁵), 2.61 (br s, 1H, OH), 2.37 (s, 3H, H¹¹). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 144.86 (C⁷), 132.89 (C¹⁰), 129.79 (C⁸), 127.85 (C⁹), 72.32, 70.53, 70.06, 69.04, 68.46, 61.45 (C¹⁻⁶), 21.31 (C¹¹).



9.1.1.3 11-(Toluen-4-sulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecan-1-ol (Tetraethylenglykolmonotosylat) **6**¹⁴⁵

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.2

Ansatz: 0.424 mol (82.3 g) Tetraethylenglykol (abs.),
0.105 mol (20.0 g) Toluol-4-sulfonylchlorid,
0.385 mol (39.9 g) Triethylamin (abs.),
5.3 mmol (0.65 g) 4-Dimethylaminopyridin,
1.9 l wasserfreies CH₂Cl₂



Reaktionszeit: 3 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/MeOH = 9/1)

Ausbeute: 21.4 g (59 % d. Th.)

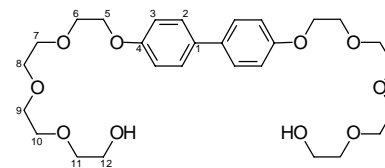
Analytik: C₁₅H₂₄O₇S M_r = 348.4 farbloses Öl

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.71 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H¹⁰), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, H¹¹), 4.08 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 2H, H⁸), 3.63-3.51 (m, 14H, H¹⁻⁷), 2.72 (br s, 1H, OH), 2.36 (s, 3H, H¹³). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 144.77 (C⁹), 132.92 (C¹²), 129.74 (C¹⁰), 127.82 (C¹¹), 72.27, 70.45, 70.39, 70.20, 70.07, 69.08, 68.43 (C²⁻⁸), 61.40 (C¹), 21.27 (C¹³). – MS (EI), m/z (%): 348 (5) [M]⁺, 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**¹⁴⁵

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) K₂CO₃,
280 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)



Reaktionszeit: 13 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5...1) – weißer Feststoff

Ausbeute: 3.32 g (67 % d. Th.)

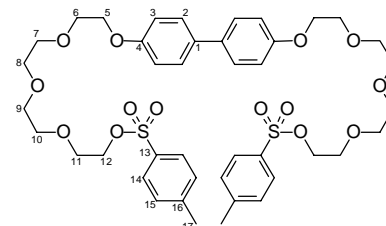
Analytik: C₂₈H₄₂O₁₀ M_r = 538.63 K 74 Iso (K 77 Iso)¹⁴⁵

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H²), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H³), 4.15 (t, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H⁵), 3.85 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H⁶), 3.74-3.59 (m, 20H, H⁷⁻¹¹), 3.58 (t, ³J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, H¹²), 2.30 (br s, 2H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 158.07 (C¹), 133.76 (C⁴), 127.76 (C²), 115.01 (C³), 72.48, 70.82, 70.67, 70.61, 70.37, 69.78, 67.54, 61.72 (C⁵⁻¹²). – MS (EI), m/z (%): 538 (100) [M]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 62.17 (62.44), H 7.62 (7.86). – R_f = 0.36 (CHCl₃/MeOH = 10/1).

9.1.1.5 4,4'-Bis[12-(toluol-4-sulfonyloxy)-1,4,7,10-tetraoxadodecyl]biphenyl **30**¹⁴⁵

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 (SiO₂ 60; CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.3) – weißer Feststoff

Ausbeute: 3.57 g (74 % d. Th.)

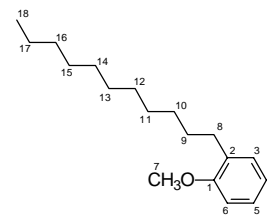
Analytik: C₄₂H₅₆O₁₄S₂ M_r = 849.02 K 35 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.76 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H¹⁴), 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H²), 7.76 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H, H¹⁵), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H³), 4.14-4.11 (m, 8H, H^{5,12}), 3.84 (t, ³J(H,H) = 3.9 Hz, 4H, H⁶), 3.71-3.61 (m, 12H, H^{7,10,11}), 3.59-3.54 (m, 8H, H^{8,9}), 2.40 (s, 6H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 158.06 (C¹), 144.84 (C¹³), 133.66 (C⁴), 133.20 (C¹⁶), 129.86 (C¹⁴), 128.01 (C¹⁵), 127.70 (C²), 114.96 (C³), 70.77, 70.71, 70.62, 70.52, 69.72, 69.17, 68.63, 67.51 (C⁵⁻¹²), 21.44 (C¹⁷). – R_f = 0.7 (CH₂Cl₂/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)Cl₂],
325 ml wasserfreier Diethylether



Reaktionszeit: 20 h

Reinigung: Vakuumdestillation – farblose Flüssigkeit

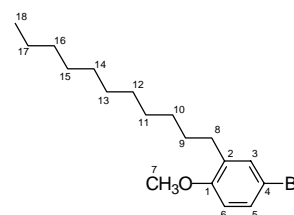
Ausbeute: 21.2 g (23 % d. Th.)

Analytik: C₁₈H₃₀O M_r = 262.44 Sdp._{0.1}: 140-141 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.22-7.16 (m, 2H, H^{3,5}), 6.94-6.86 (m, 2H, H^{4,6}), 3.85 (s, 3H, H⁷), 2.65 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, H⁸), 1.64-1.58 (m, 2H, H⁹), 1.40-1.25 (m, 16H, H¹⁰⁻¹⁷), 0.93 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3H, H¹⁸). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 158.65 (C¹), 132.53 (C²), 130.84 (C³), 127.83 (C⁵), 121.42 (C⁴), 111.32 (C⁶), 56.19 (C⁷), 32.88, 31.07, 30.82, 30.65, 30.61, 30.59, 30.57, 30.51, 30.31, 23.62 (C⁸⁻¹⁷), 15.00 (C¹⁸). – MS (EI), m/z (%): 262 (45) [M]⁺, 121 (100) [M-C₁₀H₂₁]⁺, 91 (25), 85 (28), 71 (40). – R_f = 0.72 (CHCl₃/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 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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.17$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, H^5), 7.16 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1H, H^3), 6.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1H, H^6), 3.72 (s, 3H, H^7), 2.48 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, H^8), 1.48-1.46 (m, 2H, H^9), 1.24-1.16 (m, 16H, H^{10-17}), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, H^{18}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 156.64$ (C^1), 133.80 (C^2), 132.30 (C^5), 129.26 (C^3), 112.50 (C^4), 111.88 (C^6), 55.32 (C^7), 31.70, 29.68, 29.45, 29.42, 29.39, 29.36, 29.26, 29.25, 29.12, 22.44 (C^{8-17}), 13.80 (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 NaHCO_3 -Lösung

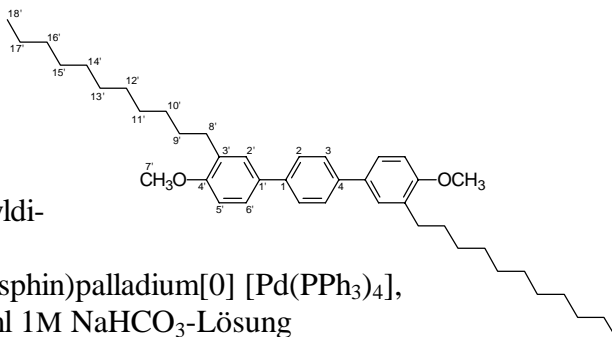
Reaktionszeit: 5 h

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

$^1\text{H-NMR}$ (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, H^5), 3.86 (s, 6H, H^7), 2.67 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 4H, H^8), 1.63-1.52 (m, 4H, H^9), 1.33-1.26 (m, 32H, $\text{H}^{10'-17'}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 6H, 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 BBr_3 ,
80 ml wasserfreies Benzen

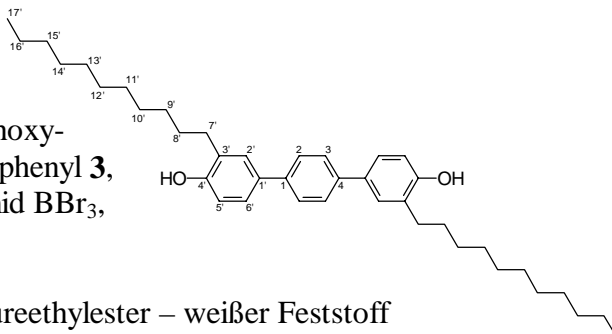
Reaktionszeit: 20 h

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

$^1\text{H-NMR}$ (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, H^5), 4.75 (br s, 2H, OH), 2.65 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 4H, H^7), 1.70-1.62 (m, 4H, H^8), 1.41-1.25 (m, 32H, $\text{H}^{9'-16'}$), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6H, H^{17}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 153.19$

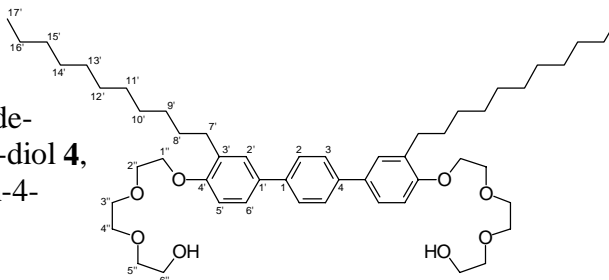


(C^{4'}), 139.43 (C¹), 133.67 (C^{1'}), 129.05 (C^{2'}), 128.93 (C^{3'}), 127.08 (C^{2,3}), 125.62 (C^{6'}), 115.68 (C^{5'}), 31.83, 30.07, 29.77, 29.59, 29.54, 29.52, 29.50, 29.46, 29.25, 22.58 (C^{7'-16'}), 13.98 (C^{17'}). – MS (EI), *m/z* (%): 570 (18) [M]⁺, 400 (100) [M-C₁₁H₂₃-CH₃]⁺, 259 (60) [M-2C₁₁H₂₃]⁺. – EA (%): gef. (ber. für C₄₀H₆₈O₂ · 0.5 H₂O) C 82.56 (82.85), H 10.04 (10.25). – R_f = 0.23 (CHCl₃/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) K₂CO₃,

80 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg),

Reaktionszeit: 18 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; CHCl₃/Essigsäureethylester/EtOH = 10/1/1) – weißer Feststoff

Ausbeute: 1.64 g (75 % d Th.)

Analytik: C₅₂H₈₂O₈ M_r = 835.22

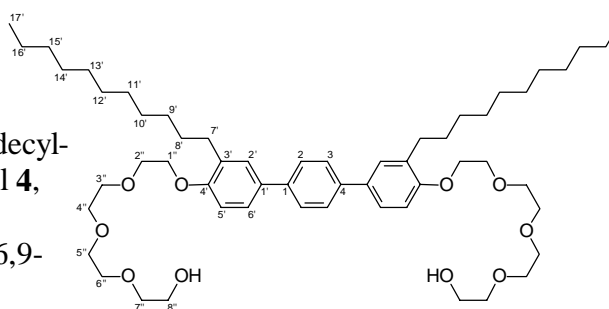
Smp.: 55 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.57 (s, 4H, H^{2,3}), 7.40-7.37 (m, 4H, H^{2',6'}), 6.89 (d, ³J(H,H) = 9.2 Hz, 2H, H⁵), 4.17 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, H^{1''}), 3.89 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H^{2''}), 3.77-3.67 (m, 12H, H^{3''-5''}), 3.62-3.59 (m, 4H, H^{6''}), 2.66 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H^{7'}), 1.65-1.58 (m, 4H, H⁸), 1.32-1.24 (m, 32H, H^{9'-16'}), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H^{17'}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156.32 (C^{4'}), 139.41 (C¹), 133.42 (C^{1'}), 132.08 (C^{3'}), 128.68 (C^{2'}), 127.07 (C^{2,3}), 125.25 (C^{6'}), 111.85 (C^{5'}), 72.54, 70.95, 70.46, 69.91, 67.83, 61.75 (C^{1''-6''}), 31.81, 30.31, 29.87, 29.61, 29.56, 29.49, 29.24, 22.55 (C^{7'-16'}), 13.95 (C^{17'}). – R_f = 0.5 (CHCl₃/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) K₂CO₃,

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: C₅₆H₉₀O₁₀ M_r = 923.33

Smp.: 53 °C

$^1\text{H-NMR}$ (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, 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, H^7), 1.65-1.61 (m, 4H, H^8), 1.34-1.21 (m, 32H, $\text{H}^{9'-16'}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6H, $\text{H}^{17'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 157.41$ (C^4), 140.44 (C^1), 134.35 (C^1), 133.08 (C^3), 129.66 (C^2), 128.07 ($\text{C}^{2,3}$), 126.25 (C^6), 112.86 (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 (SiO_2 60; Petrolether/Essigsäureethylester = 1/1) – weißer Feststoff

Ausbeute: 1.1 g (49 % d Th.)

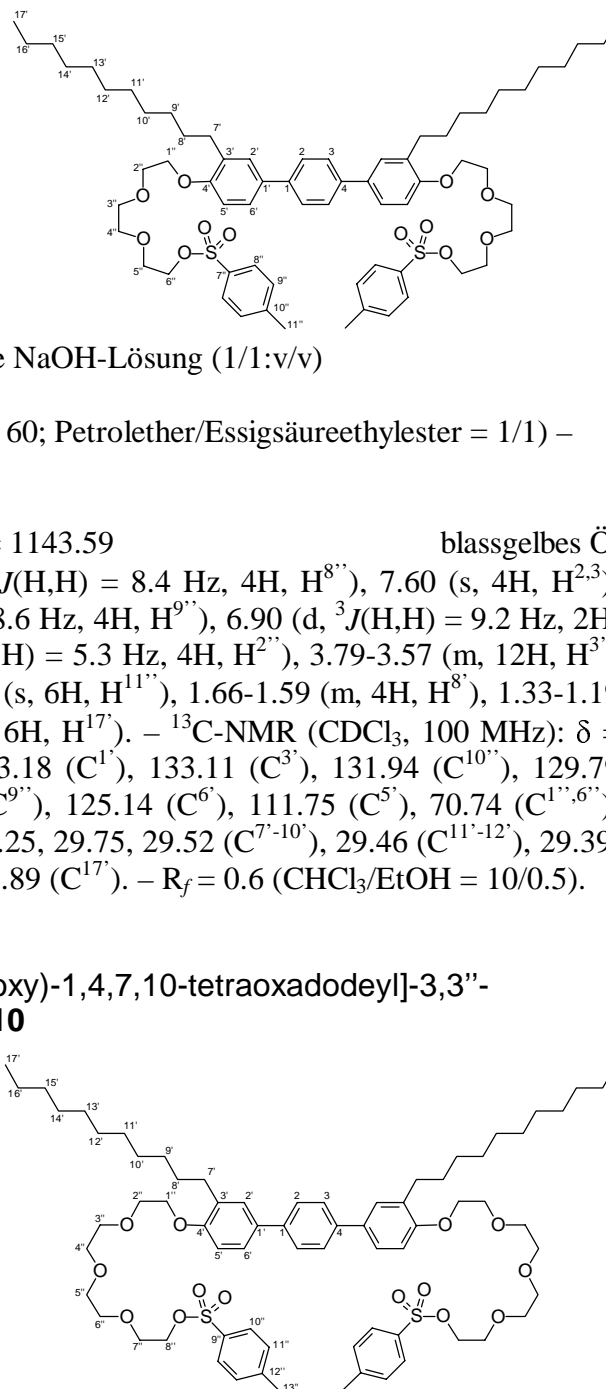
Analytik: $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{O}_{12}\text{S}_2$ $M_r = 1143.59$ blaugelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (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, 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, H^7), 2.42 (s, 6H, $\text{H}^{11''}$), 1.66-1.59 (m, 4H, H^8), 1.33-1.19 (m, 32H, $\text{H}^{9'-16'}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6H, $\text{H}^{17'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 156.32$ (C^4), 144.77 ($\text{C}^{7''}$), 139.28 (C^1), 133.18 (C^1), 133.11 (C^3), 131.94 ($\text{C}^{10''}$), 129.79 ($\text{C}^{8''}$), 128.51 (C^2), 127.93 ($\text{C}^{2,3}$), 126.95 ($\text{C}^{9''}$), 125.14 (C^6), 111.75 (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 (SiO₂ 60; CHCl₃/MeOH = 10/0.3) – weißer Feststoff

Ausbeute: 2.73 g (86 % d Th.)

Analytik: C₇₀H₁₀₂O₁₄S₂ M_r = 1231.69 Smp.: 38 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.77 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, H^{10''}), 7.59 (s, 4H, H^{2,3}), 7.40-7.38 (m, 4H, H^{2',6'}), 7.30 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H^{11''}), 6.89 (d, ³J(H,H) = 9.2 Hz, 2H, H⁵), 4.16-4.12 (m, 8H, H^{1'',8''}), 3.87 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, H^{2''}), 3.73-3.54 (m, 20H, H^{3''-7''}), 2.66 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H⁷), 2.40 (s, 6H, H^{13''}), 1.66-1.58 (m, 4H, H⁸), 1.32-1.25 (m, 32H, H^{9'-16'}), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 6H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156.35 (C⁴), 144.76 (C^{9''}), 139.30 (C¹), 133.17 (C^{1',3'}), 131.96 (C^{12''}), 129.80 (C^{10''}), 128.51 (C^{2'}), 127.94 (C^{2,3}), 126.95 (C^{11''}), 125.13 (C^{6'}), 111.77 (C⁵), 70.78 (C^{1''}), 70.63 (C^{2'',8''}), 70.47, 69.79, 69.10, 68.57, 67.76 (C^{3''-7''}), 31.72, 30.25, 29.76, 29.52 (C^{7'-10'}), 29.46 (C^{11'-13'}), 29.40, 29.15, 22.46 (C^{14'-16'}), 21.36 (C^{13''}), 13.88 (C¹⁷). – MS (ESI), m/z (%): 1237.6 (100) [MLi]⁺, 622.6 (50) [MLi₂]²⁺. – R_f = 0.82 (CHCl₃/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 · 10⁻³ g-Atom (1.38 g) Mg,
0.184 mmol (98.3 mg) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propandnickel(II)chlorid [Ni(dppp)Cl₂],
50 ml wasserfreier Diethylether

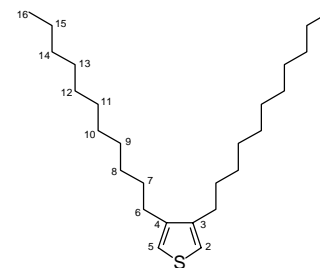
Reaktionszeit: 17 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; Diethylether) – weißer Feststoff

Ausbeute: 8.45 g (85 % d Th.)

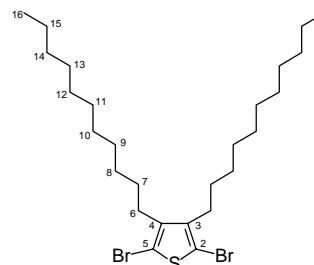
Analytik: C₂₆H₄₈S M_r = 392.73 Smp.: 25 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.97 (s, 2H, H^{2,5}), 2.64 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, H⁶), 1.80-1.72 (m, 4H, H⁷), 1.53-1.35 (m, 32H, H⁸⁻¹⁵), 1.03 (t, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 6H, H¹⁶). – MS (EI), m/z (%): 392 (100) [M]⁺, 252 (65) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 111 (40), 98 (20). – EA (%): gef. (ber.) C 79.63 (79.52), H 12.08 (12.32), S 7.34 (8.16). – R_f = 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 CHCl₃ (60 ml) wird Br₂ (33.6 mmol, 5.38 g) gelöst in CHCl₃ (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 Br₂-Überschusses wird bis zur Entfärbung der Lösung eine verdünnte wässrige NaHSO₃-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird nacheinander mit einer 10%igen NaOH-Lösung und mit destilliertem H₂O gewaschen und dann getrocknet (Na₂SO₄). 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.

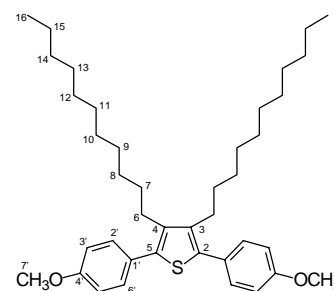
Ausbeute: 9.0 g (97 % d Th.)

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

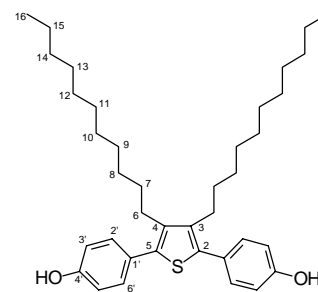
Ansatz: 8.02 mmol (4.85 g) 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4-diundecylthiophen **14**,
 18.4 mmol (4.65 g) Bortribromid BBr_3 ,
 70 ml wasserfreies CH_2Cl_2

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^{2,5}), 136.35 (C^{3,4}), 130.82 (C^{2',6'}), 128.08 (C^{1'}), 115.36 (C^{3',5'}), 31.84, 30.87, 29.76, 29.57, 29.48, 29.27, 29.16, 27.54, 22.58 (C⁶⁻¹⁵), 13.99 (C¹⁶).

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) K₂CO₃,
20 ml Acetonitril,
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

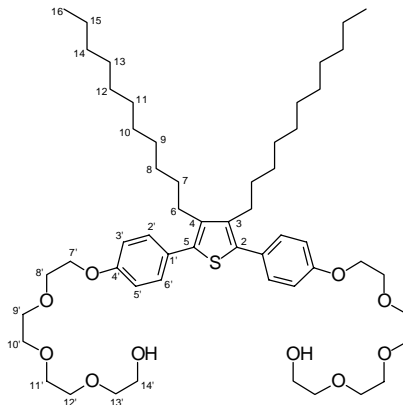
Reaktionszeit: 21 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60;
CHCl₃/MeOH = 10/0.5)

Ausbeute: 0.56 g (99 % d Th.)

Analytik: C₅₄H₈₈O₁₀S M_r = 929.35 gelbes Öl

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.33 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{2',6'}), 6.91 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{3',5'}), 4.13 (t, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H^{7'}), 3.84 (t, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 4H, H^{8'}), 3.73-3.61 (m, 20H, H^{9'-13'}), 3.57 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 4H, H^{14'}), 2.53 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 4H, H^{6'}), 1.47-1.41 (m, 4H, H⁷), 1.28-1.21 (m, 32H, H⁸⁻¹⁵), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H¹⁶). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.19 (C^{4'}), 139.47 (C^{2,5}), 137.45 (C^{3,4}), 131.54 (C^{2',6'}), 129.09 (C^{1'}), 115.61 (C^{3',5'}), 73.57, 71.80, 71.67, 71.59, 71.31, 70.75, 68.45, 62.68 (C^{7'-14'}), 32.81, 31.87, 30.76, 30.54, 30.47, 30.24, 30.16, 28.56, 23.55 (C⁶⁻¹⁵), 14.96 (C¹⁶). – MS (ESI), m/z (%): 935.7 (100) [MLi]⁺, 929.7 (46) [MH]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 69.46 (69.79), H 9.58 (9.54), S 3.60 (3.45). – R_f = 0.43 (CH₂Cl₂/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 CH₂Cl₂ (abs.)

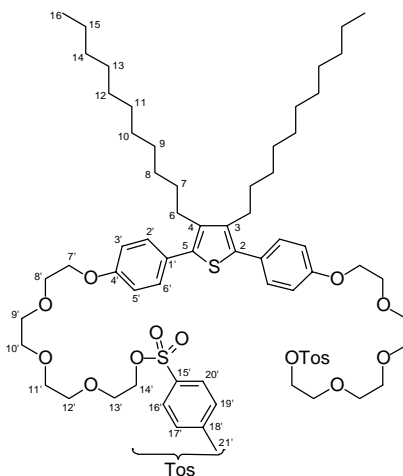
Reaktionszeit: 5 h

Reinigung: Säulenchromatographie
(SiO₂ 60; n-Pentan/Essigsäureethylester/EtOH = 5/5/1)

Ausbeute: 0.19 g (31 % d Th.)

Analytik: C₆₈H₁₀₀O₁₄S₃ M_r = 1237.71 farbloses Öl

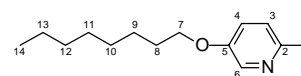
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.78 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H^{16',20'}), 7.34 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{2',6'}), 7.30 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H, H^{17',19'}), 6.92 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H,



H^{3',5'}), 4.14 (t, ³J(H,H) = 4.7 Hz, 8H, H^{7',14'}), 3.85 (t, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 8H, H^{8'}), 3.72-3.62 (m, 12H, H^{11',13'}), 3.59-3.56 (m, 8H, H^{9',10'}), 2.54 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 4H, H^{6'}), 2.41 (s, 6H, H^{21'}), 1.48-1.44 (m, 4H, H^{7'}), 1.29-1.21 (m, 32H, H⁸⁻¹⁵), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H^{16'}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 158.21 (C^{4'}), 144.85 (C^{18'}), 138.46 (C^{2,5,15'}), 136.43 (C^{3,4'}), 133.22 (C^{1'}), 130.52 (C^{2',6'}), 129.88 (C^{16',20'}), 128.04 (C^{17',19'}), 114.58 (C^{3',5'}), 70.80, 70.74, 70.66, 70.55, 69.72, 69.18, 68.66, 67.45 (C^{7'-14'}), 31.79, 30.86, 29.75, 29.53, 29.45, 29.22, 29.15, 27.54, 22.54 (C⁶⁻¹⁵), 21.46 (C^{21'}), 13.94 (C^{16'}). – MS (ESI), m/z (%): 1349 (5) [MLi₂ClO₄]⁺, 1243.6 (100) [MLi]⁺, 625.4 (32) [MLi₂]²⁺. – R_f = 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.

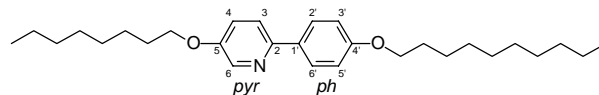
Ausbeute: 2.2 g (82 % d Th.)

Analytik: C₁₃H₂₀NOI M_r = 333.21 blassgrüne Flüssigkeit

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.94 (d, ⁴J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H^{6'}), 7.13 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H^{4'}), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H^{3'}), 3.99 (t, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 2H, H^{7'}), 1.86-1.77 (m, 2H, H^{8'}), 1.54-1.46 (m, 2H, H^{9'}), 1.34-1.27 (m, 8H, H¹⁰⁻¹³), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 3H, H^{14'}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 154.90 (C^{5'}), 142.43 (C^{3'}), 123.39 (C^{6'}), 117.77 (C^{4'}), 112.41 (C^{2'}), 69.39 (C^{7'}), 31.62, 29.05, 29.02, 28.75, 25.84, 22.47 (C⁸⁻¹³), 13.90 (C^{14'}). – MS (EI), m/z (%): 333 (60) [M]⁺, 222 (100) [M-C₈H₁₇]⁺, 204 (10), 94 (33), 57 (34). – R_f = 0.73 (CH₂Cl₂/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(PPh₃)₄],
50 ml Benzen, 50 ml 2M Na₂CO₃-Lösung

Reaktionszeit: 4 h

Reinigung: Säulenchromatographie (SiO₂ 60; Petrolether/Essigsäureethylester = 2/1)

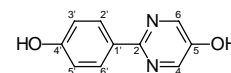
Ausbeute: 2.3 g (80 % d Th.)

Analytik: C₂₉H₄₅NO₂ M_r = 439.68 farbloses Öl

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.24 (dd, ⁴J(H,H) = 4.7 Hz, ⁵J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{6'} pyr), 7.91 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{2',6'} ph), 7.21 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁵J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{3'} pyr), 7.12 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 4.7 Hz, 1H, H^{4'} pyr), 6.93 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{3',5'} ph), 3.99 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H, pyrOCH₂), 3.96 (t, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 2H,

phOCH₂), 1.82-1.74 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.49-1.39 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.36-1.27 (m, 20H, CH₂), 0.90-0.86 (m, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.40 (C^{4'}), 153.05 (C²), 148.08 (C⁵), 141.12 (C⁶), 130.78 (C^{2',6'}), 130.21 (C^{1'}), 122.18 (C³), 119.55 (C⁴), 113.87 (C^{3',5'}), 68.55 (OCH₂), 67.95 (phOCH₂), 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 (CH₂), 13.92 (CH₃). – MS (EI), *m/z* (%): 439 (65) [M]⁺, 340 (8), 299 (20), 250 (25), 187 (40), 110 (100), 94 (30). – R_f = 0.80 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/1).

9.1.3.3 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-pyrimidinol **31**⁵¹



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

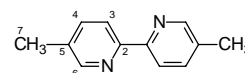
Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigsäureethylester = 1/1 (250 ml) – weißer Feststoff

Ausbeute: 0.8 g (95 % d Th.)

Analytik: C₁₀H₈N₂O₂ M_r = 188.19 K 243 Iso (K 243 Iso)⁵¹

¹H-NMR (DMSO d₆, 400 MHz): δ = 10.24 (br s, 1H, OH), 9.74 (br s, 1H, OH), 8.35 (s, 2H, H^{4,6}), 8.08 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H^{2',6'}), 6.81 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{3',5'}). – ¹³C-NMR (DMSO d₆, 400 MHz): δ = 159.00 (C^{4'}), 155.73 (C²), 149.87 (C⁵), 144.53 (C^{4,6}), 128.71 (C^{1'}), 128.52 (C^{2',6'}), 115.34 (C^{3',5'}). – MS (EI), *m/z* (%): 188 (100) [M]⁺, 119 (53). – R_f = 0.1 (CH₂Cl₂/MeOH = 10/1).

9.1.3.4 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **40**⁷⁸



Trockenes, frisch destilliertes 3-Picolin^{xii} (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)]¹⁴⁶ 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.)

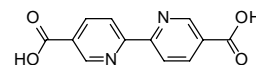
Analytik: C₁₂H₁₂N₂ M_r = 184.12 Smp.: 113 °C (113 °C)^{78c}

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.48 (dd, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, ⁵J(H,H) = 0.7 Hz, 2H, H⁶), 8.23 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H³), 7.59 (dd, ³J(H,H) = 8.1 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, H⁴), 2.36 (s, 6H, H⁷).

^{xii} 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**⁷⁵

Zu einer Lösung von Kaliumpermanganat (0.175 mol, 27.5 g) in H₂O (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/H₂O gewaschen und anschließend bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.



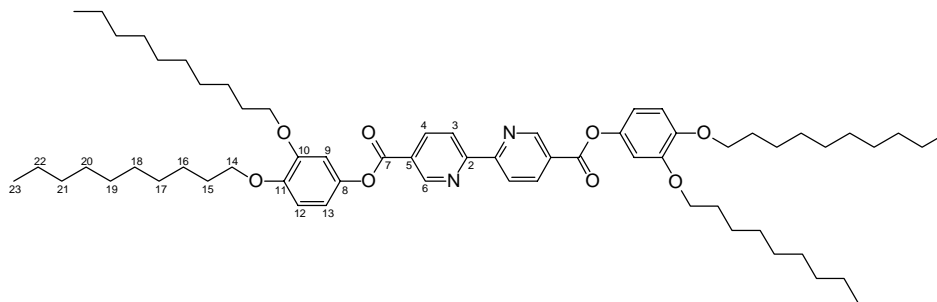
Ausbeute: 5.31 g (87 % d. Th.)

Analytik: C₁₂H₈N₂O₄

M_r = 244.19

Smp.: >270 °C

Das Produkt ist in nahezu allen Lösungsmitteln unlöslich, was eine Identifizierung mittels NMR-Spektroskopie verhindert.^{75a} – MS (EI), m/z: 244 (100) [M]⁺.

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 NH₃-Lösung/CH₂Cl₂ = 1/1 aufgenommen, die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird noch dreimal mit CH₂Cl₂ (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: C₆₄H₉₆N₂O₈

M_r = 1020.84

Smp.: 126-127 °C

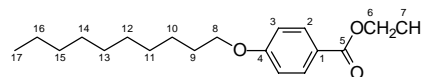
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.44 (br s, 2H, H⁶), 8.67 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H³), 8.57 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, H⁴), 6.91 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H¹²), 6.78-6.75 (m, 4H, H^{9,13}), 4.00-3.98 (m, 8H, H¹⁴), 1.86-1.75 (m, 8H, H¹⁵), 1.53-1.20 (m, 56H, H¹⁶⁻²²), 0.87-0.86 (m, 12H, H²³). – MS (EI), m/z (%): 1020.2 (10) [M]⁺, 753.0 (4), 615.0 (10), 406.2 (17), 265.9 (20), 125.9 (100), 90.8 (23). – R_f = 0.4 (CHCl₃/MeOH = 10/1).

9.1.4 Alkyloxy-substituierte Aromaten

9.1.4.1 4-Decyloxybenzoesäureethylester **26**¹⁴⁷

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) K₂CO₃,
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: C₁₉H₃₀O₃ M_r = 306.45 Smp.: 25 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.96 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H²), 6.87 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H³), 4.32 (q, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, H⁶), 3.96 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H, H⁸), 1.80-1.73 (m, 2H, H⁹), 1.46-1.41 (m, 2H, H¹⁰), 1.35 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H⁷), 1.32-1.25 (m, 12H, H¹¹⁻¹⁶), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3H, H¹⁷). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 166.52 (C⁵), 163.02 (C¹), 131.55 (C²), 122.76 (C⁴), 114.04 (C³), 68.12 (C⁶), 60.44 (C⁸), 31.75, 29.41, 29.40, 29.22, 29.16, 28.99, 25.84, 22.51 (C⁹⁻¹⁶), 14.19 (C⁷), 13.89 (C¹⁷). – MS (EI), m/z (%): 306 (90) [M]⁺, 261 (20) [M-OC₂H₅]⁺, 166 (95), 138 (100), 121 (70). – R_f = 0.7 (CHCl₃/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) K₂CO₃,
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.)

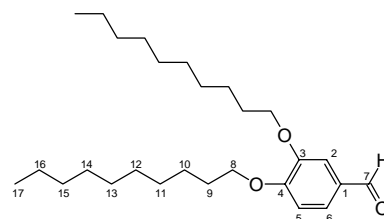
Analytik: C₂₆H₄₆O₂ M_r = 390.65 Smp.: 32 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.86 (s, 4H, H³⁻⁶), 3.97 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, H⁷), 1.82-1.75 (m, 4H, H⁸), 1.48-1.40 (m, 4H, H⁹), 1.34-1.25 (m, 24H, H¹⁰⁻¹⁵), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H¹⁶). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 149.47 (C^{1,2}), 121.13 (C^{3,6}), 114.39 (C^{4,5}), 69.35 (C⁷), 31.81, 29.53, 29.48, 29.34, 29.28, 29.24, 25.95, 22.56 (C⁸⁻¹⁵), 13.94 (C¹⁶). – MS (EI), m/z (%): 390 (60) [M]⁺, 250 (25) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 110 (100). – EA (%): gef. (ber.) C 79.88 (79.94), H 11.26 (11.87). – R_f = 0.6 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

9.1.4.3 3,4-Didecyloxybenzaldehyd **38**⁷⁶

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**⁷⁷

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.)

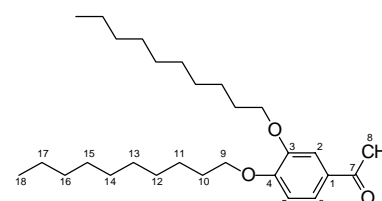
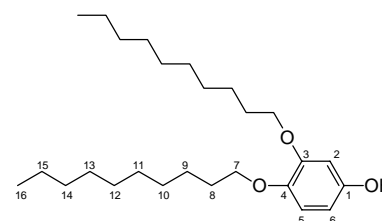
Analytik: $C_{26}H_{46}O_3$ $M_r = 406.65$ Smp.: 72 °C

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 CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit H_2O und 2%iger Natronlauge gewaschen und dann getrocknet (K_2CO_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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.52$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, H^6), 7.49 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, H^2), 6.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1H, H^5), 4.05-4.01 (m, 4H, H^9), 2.53 (s, 3H, H^8), 1.84-1.75 (m, 4H, H^{10}), 1.46-1.41 (m, 4H, H^{11}), 1.32-1.25 (m, 24H, H^{12-17}), 0.88-0.84 (m, 6H, H^{18}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 197.07$ (C^7), 149.49 (C^4), 149.06 (C^3), 123.25 (C^6), 121.13 (C^2), 114.40 (C^5), 69.36, 69.07 (C^9), 31.82, 29.54, 29.49, 29.35, 29.29, 29.24 (C^{10-15}), 26.08 (C^8), 25.96, 22.57 ($\text{C}^{16,17}$), 13.96 (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) K_2CO_3 ,

100 ml Acetonitril, Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

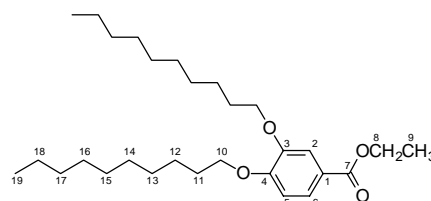
Reaktionszeit: 15 h

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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 7.62$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, H^6), 7.52 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, H^2), 6.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, H^5), 4.32 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, H^8), 4.02 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 4H, H^{10}), 1.88-1.75 (m, 4H, H^{11}), 1.44-1.25 (m, 28H, H^{12-18}), 1.36 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 3H, H^9), 0.86 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 6H, 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

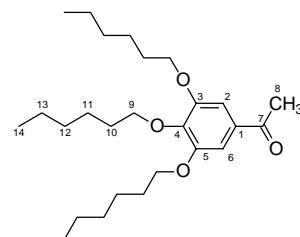
Reaktionszeit: 20 h

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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.11$ (s, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 3.98-3.91 (m, 6H, H^9), 2.49 (s, 3H, H^8), 1.78-1.64 (m, 6H, H^{10}), 1.43-1.32 (m, 6H, H^{11}), 1.30-1.22 (m, 12H, $\text{H}^{12,13}$), 0.85-0.82 (m, 9H,



H¹⁴). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 197.67 (C⁷), 152.95 (C^{3,5}), 143.09 (C⁴), 132.09 (C¹), 107.31 (C^{2,6}), 73.49, 69.28 (C⁹), 31.33, 30.03 (C¹⁰), 26.11 (C⁸), 25.50, 25.43, 22.35 (C¹¹⁻¹³), 13.69 (C¹⁴). – MS (EI), *m/z* (%): 420 (75) [M]⁺, 336 (50) [M-C₆H₁₂]⁺, 252 (25) [M-2C₆H₁₂]⁺, 168 (100) [M-3C₆H₁₂]⁺. – GC: Reinheit > 97 %. – R_f = 0.3 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

9.1.4.8 3,4,5-Tridecyloxyacetophenon **25**⁷¹

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

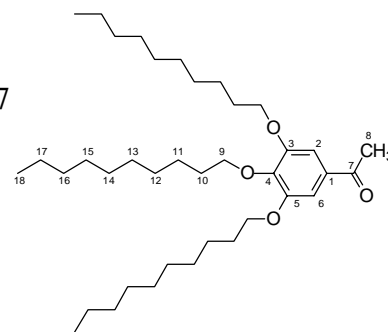
Reaktionszeit: 17 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH/MeOH - Mischung (100 ml) – weißer Feststoff

Ausbeute: 7.4 g (74 % d. Th.)

Analytik: C₃₈H₆₈O₄ M_r = 588.96 Smp.: 34 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.17 (s, 2H, H^{2,6}), 4.04-4.00 (m, 6H, H⁹), 2.55 (s, 3H, H⁸), 1.85-1.71 (m, 6H, H¹⁰), 1.49-1.44 (m, 6H, H¹¹), 1.32-1.27 (m, 36H, H¹²⁻¹⁷), 0.90-0.86 (m, 9H, H¹⁸). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 197.55 (C⁷), 153.02 (C^{3,5}), 143.14 (C⁴), 132.16 (C¹), 107.36 (C^{2,6}), 73.55, 69.35 (C⁹), 31.78, 31.76, 30.17, 29.56, 29.50, 29.47, 29.42, 29.39, 29.24, 29.20, 29.18 (C¹⁰⁻¹⁴), 26.21 (C⁸), 25.92, 25.88, 22.50 (C¹⁵⁻¹⁷), 13.89 (C¹⁸). – MS (EI), *m/z* (%): 588 (100) [M]⁺, 448 (70) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 308 (15) [M-2C₁₀H₂₀]⁺, 168 (45) [M-3C₁₀H₂₀]⁺. – EA (%): gef. (ber.) C 77.43 (77.50), H 10.92 (11.64). – R_f = 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) K₂CO₃,
240 ml Acetonitril,
Tetrabutylammoniumiodid (3 - 5 mg)

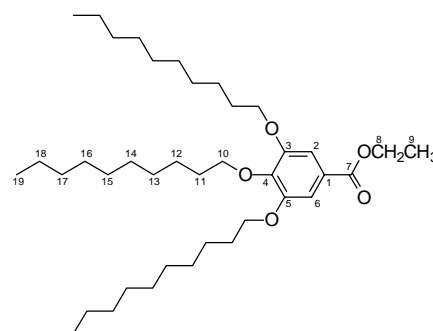
Reaktionszeit: 26 h

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH (250 ml) – weiße Kristalle

Ausbeute: 25.3 g (82 % d. Th.)

Analytik: C₃₉H₇₀O₅ M_r = 618.98 Smp.: 23 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.23 (s, 2H, H^{2,6}), 4.33 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2H, H⁸), 3.99 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 6H, H¹⁰), 1.82-1.68 (m, 6H, H¹¹), 1.49-1.42 (m, 6H, H¹²), 1.36 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H⁹), 1.33-1.20 (m, 36H, H¹³⁻¹⁸), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 9H, H¹⁹). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 166.76 (C⁷), 152.83 (C¹), 125.03 (C³⁻⁵), 108.06 (C^{2,6}), 69.13 (C⁸), 60.93 (C¹⁰), 31.72, 31.70, 30.08, 29.50, 29.44, 29.41, 29.36, 19.12, 25.87, 22.44 (C¹¹⁻¹⁸), 14.09 (C⁹), 13.80 (C¹⁹). – MS (EI), *m/z* (%): 618 (100) [M]⁺, 478 (50) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 338 (29) [M-2C₁₀H₂₀]⁺, 198 (65) [M-3C₁₀H₂₀]⁺, 57 (40). – EA (%): gef. (ber.) C 74.66 (75.68), H 10.83 (11.40). – R_f = 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 **DK10¹10¹** [69]

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner
Arbeitsvorschrift 8.2.8

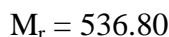
Ansatz: 22.8 mmol (7.0 g) 4-Decyloxybenzoesäureethylester **26**,
22.8 mmol (6.31 g) 4-Decyloxyacetophenon **A3**,
36.5 mmol (1.1 g) NaH (80% ig in Mineralöl),
100 ml Dimethoxyethan

Reaktionszeit: 6 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH (250 ml) – blassgelber Feststoff

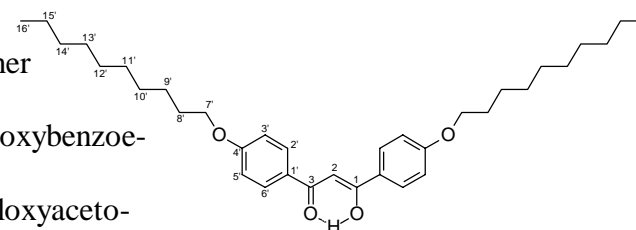
Ausbeute: 3.5 g (29 % d. Th.)

Analytik:



K 37 SmE 91 Iso
(K 36 SmE 93 Iso)^{69c}

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 17.12 (s, 1H, enol-OH), 7.92 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{2',6'}), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, H^{3',5'}), 6.70 (s, 1H, H²), 4.49 (s, Spuren, keto-CH²), 4.00 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 4H, H^{7'}), 1.82-1.75 (m, 4H, H^{8'}), 1.46-1.41 (m, 4H, H^{9'}), 1.35-1.26 (m, 24H, H^{10'-15'}), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, H^{16'}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 184.82 (C^{1,3}), 162.83 (C^{4'}), 129.14 (C^{2',6'}), 128.11 (C^{1'}), 114.49 (C^{3',5'}), 91.43 (C²), 68.26 (C^{7'}), 31.79, 29.45, 29.44, 29.27, 29.20, 29.05, 25.89, 22.55 (C^{8'-15'}), 13.95 (C^{16'}). – IR (KBr), $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3439 s (-OH), 2955 s (arC-H), 1606 s (C=O), 1259 s (arO-C). – MS (EI), *m/z* (%): 536 (75) [M]⁺, 261 (100), 121 (30). – EA (%): gef. (ber.) C 78.18 (78.31), H 9.43 (9.76). – R_f = 0.51 (Petrolether/Essigsäureethylester = 10/1).

9.1.5.2 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10²10¹**

Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner
Arbeitsvorschrift 8.2.8

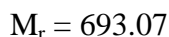
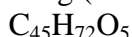
Ansatz: 18.1 mmol (8.37 g) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester **27**,
18.1 mmol (5.0 g) 4-Decyloxyacetophenon **A3**,
28.9 mmol (0.87 g) NaH (80% ig in Mineralöl),
100 ml Dimethoxyethan

Reaktionszeit: 7 h

Reinigung: Umkristallisation aus EtOH (150 ml) – blassgelber Feststoff

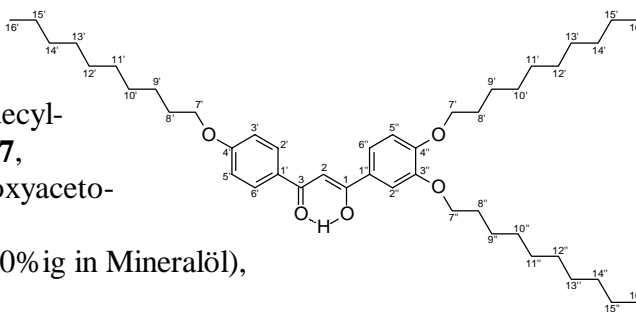
Ausbeute: 3.6 g (28 % d. Th.)

Analytik:



K 71 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 17.12 (s, 1H, enol-OH), 7.92 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{2',6'}), 7.56-7.51 (m, 2H, H^{2'',6''}), 6.94 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H, H^{3',5'}), 6.89 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H^{5''}), 6.69 (s, 1H, H²), 4.49 (s, Spuren, keto-CH²), 4.06 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 4H, H^{7'}), 4.02 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, H^{7''}), 1.86-1.75 (m, 6H, H^{8',8''}), 1.52-1.41 (m, 6H, H^{9',9''}), 1.40-1.25 (m, 36H, H^{10'-15',10''-15''}), 0.87-0.84 (m, 9H, H^{16',16''}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 185.44, 184.19 (C^{1,3}), 162.81 (C^{4'}), 153.18 (C^{3''}), 149.17 (C^{4''}), 129.10 (C^{2',6'}), 128.58 (C^{1'}), 127.96 (C^{1''}), 121.19 (C^{6''}), 114.51 (C^{3',5',5''}), 112.40 (C^{2''}), 91.57 (C²), 69.49 (C^{7''}), 69.12, 68.27 (C^{7'}), 31.82, 31.79, 29.53, 29.50, 29.48, 29.46, 29.32, 29.29, 29.23, 29.20, 29.04, 25.93,

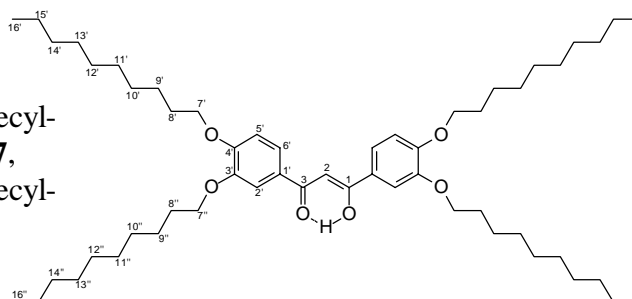


25.89, 22.56 ($C^{8',15',8''-15''}$), 13.95 ($C^{16',16''}$). – IR (KBr), $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3433 s (-OH), 2922 s (arC-H), 1606 m (C=O), 1262 s (arO-C). – EA (%): gef. (ber.) C 78.28 (77.99), H 10.04 (10.47). – $R_f = 0.84$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/1$).

9.1.5.3 1,3-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10²10²** [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.)

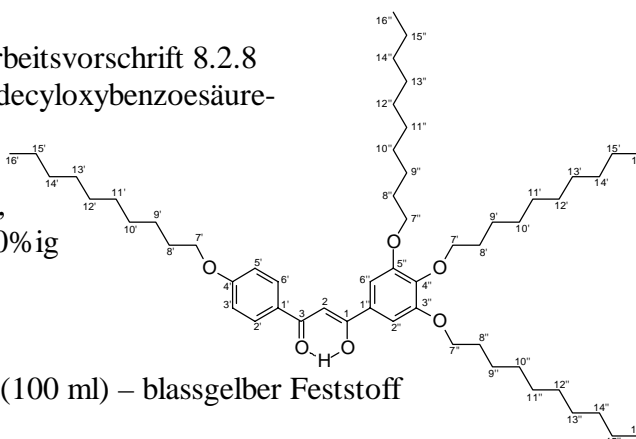
Analytik: $C_{55}H_{92}O_6$ $M_r = 849.34$ K 73 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 17.11$ (s, 1H, enol-OH), 7.56-7.52 (m, 4H, $H^{2',6'}$), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H, $H^{5'}$), 6.69 (s, 1H, $H^{2'}$), 4.46 (s, Spuren, keto- CH^2), 4.06 (br s, 8H, $H^{7',7''}$), 1.83-1.80 (m, 8H, $H^{8',8''}$), 1.52-1.26 (m, 56H, $H^{9'-15',9''-15''}$), 0.86-0.83 (m, 12H, $H^{16',16''}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 184.79$ ($C^{1,3}$), 153.66, 153.18 ($C^{3'}$), 149.17, 149.07 ($C^{4'}$), 130.25, 128.45 ($C^{1'}$), 124.10 ($C^{6'}$), 122.97 ($C^{5'}$), 121.15 ($C^{2'}$), 91.73 (C^2), 69.53, 69.28, 69.14, 69.07 ($C^{7',7''}$), 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 ($C^{8'-15',8''-15''}$), 13.97 ($C^{16',16''}$). – $R_f = 0.85$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/1$).

9.1.5.4 1-(4-Decyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10³10¹** [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: $C_{55}H_{92}O_6$ $M_r = 849.34$ K 46 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 17.10$ (s, 1H, enol-OH), 7.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H, $H^{2',6'}$), 7.18 (s, 2H, $H^{2'',6''}$), 6.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H, $H^{3',5'}$), 6.68 (s, 1H, $H^{2'}$), 4.51 (s, Spuren, keto- CH^2), 4.07-3.82 (m, 8H, $H^{7',7''}$), 1.87-1.69 (m, 8H, $H^{8',8''}$), 1.49-1.41 (m, 8H, $H^{9',9''}$), 1.27-1.10 (m, 48H, $H^{10'-15',10''-15''}$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 12H, $H^{16',16''}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 185.20$, 184.97 ($C^{1,3}$), 162.98 ($C^{4'}$), 153.30 ($C^{3'',5''}$), 142.51 ($C^{4''}$), 130.79 ($C^{1''}$), 129.24 ($C^{2',6'}$), 127.93 ($C^{1'}$), 114.55 ($C^{3',5'}$), 106.21 ($C^{2'',6''}$), 92.01 (C^2),

73.61, 69.50, 69.26, 68.31 (C⁴, 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 (C⁷-15', 7''-15''), 13.95 (C¹⁶, 16''). – MS (EI), *m/z* (%): 848 (75) [M]⁺, 708 (12) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 590 (43), 450 (25), 261 (70), 170 (55), 121 (51). – R_f = 0.80 (CHCl₃/EtOH = 10/1).

9.1.5.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dion DK10³10² [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

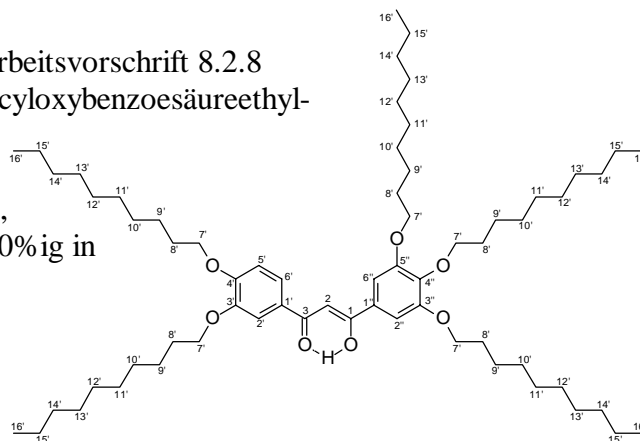
Ausbeute: 2.1 g (31 % d. Th.)

Analytik: C₆₅H₁₁₁O₇

M_r = 1004.60

K 35 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 17.10 (s, 1H, enol-OH), 7.57-7.55 (m, 2H, H², 6'), 7.17 (s, 2H, H^{2''}, 6''), 6.92 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, H⁵), 6.67 (s, 1H, H²), 4.51 (s, Spuren, keto-CH²), 4.10-4.01 (m, 10H, H⁷), 1.87-1.71 (m, 10H, H⁸), 1.58-1.27 (m, 70H, H⁹-15'), 0.90-0.86 (m, 15H, H¹⁶). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 185.65, 184.49 (C^{1,3}), 153.37 (C⁴), 153.30 (C^{3''}, 5''), 149.22 (C^{3'}), 142.50 (C^{4''}), 130.65 (C^{1''}), 128.42 (C^{1'}), 121.33 (C^{6'}), 112.55 (C^{2'}), 112.40 (C^{5'}), 106.20 (C^{2''}, 6''), 92.20 (C²), 73.61, 69.51, 69.13 (C^{7'}), 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 (C⁸-15'), 14.94 (C¹⁶). – MS (EI), *m/z* (%): 1004 (56) [M]⁺, 865 (23) [M-C₁₀H₂₁]⁺, 433 (25), 417 (33), 277 (34), 168 (38). – EA (%): gef. (ber.) C 77.67 (77.71), H 10.89 (11.14). – R_f = 0.88 (CH₂Cl₂/EtOH = 10/0.5).



9.1.5.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dion DK6³10²

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

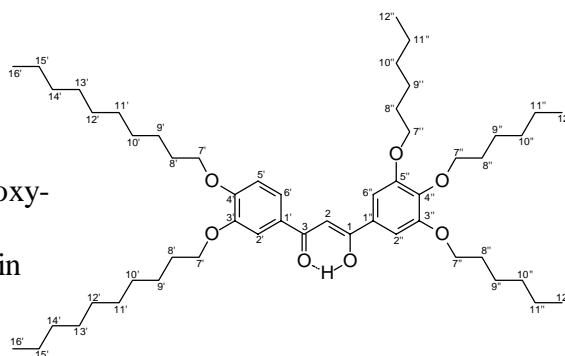
Reinigung: Umkristallisation aus EtOH (100 ml) – gelber Feststoff

Ausbeute: 1.1 g (11 % d. Th.)

Analytik: C₅₃H₈₈O₇

M_r = 837.28

K 45 Iso



$^1\text{H-NMR}$ (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, H^5), 6.67 (s, 1H, H^2), 4.51 (s, Spuren, keto- 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, $\text{H}^{16',12''}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 185.64$, 184.48 ($\text{C}^{1,3}$), 153.37 (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 (C^1), 121.37 (C^6), 112.54 ($\text{C}^{2'}$), 112.40 ($\text{C}^{5'}$), 106.18 ($\text{C}^{2'',6''}$), 92.20 (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 **DK10³10³**

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

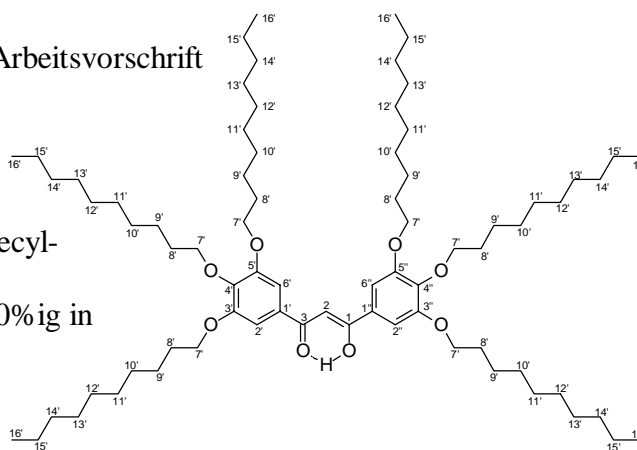
Reaktionszeit: 7 h

Reinigung: Säulenchromatographie
(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

$^1\text{H-NMR}$ (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, H^2), 4.48 (s, Spuren, keto- 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, $\text{H}^{16'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (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 (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-dionatthallium(I) **Tl(DK10¹10¹)⁷²**

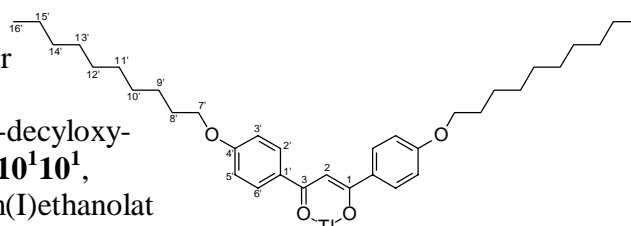
Die Darstellung erfolgte nach allgemeiner Arbeitsvorschrift 8.2.9

Ansatz: 1.86 mmol (1.0 g) 1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)propan-1,3-dion **DK10¹10¹**,
1.86 mmol (0.47 g) Thallium(I)ethanolat
 TlOC_2H_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)⁷²
 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 7.82$ (d, $^3J(H,H) = 8.8$ Hz, 4H, $H^{2',6'}$), 6.86 (d, $^3J(H,H) = 8.8$ Hz, 4H, $H^{3',5'}$), 6.39 (br s, 1H, H^2), 4.49 (s, Spuren, keto- CH^2), 3.96 (t, $^3J(H,H) = 6.6$ Hz, 4H, H^7), 1.81-1.74 (m, 4H, H^8), 1.48-1.40 (m, 4H, H^9), 1.35-1.26 (m, 24H, $H^{10'-15'}$), 0.87 (t, $^3J(H,H) = 6.6$ Hz, 6H, $H^{16'}$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): $\delta = 183.89$ ($C^{1,3}$), 129.12 ($C^{2',6'}$), 114.10 ($C^{3',5'}$), 68.11 (C^7), 31.80, 29.48, 29.46, 29.31, 29.22, 29.15, 25.94, 22.56 ($C^{8'-15'}$), 13.96 ($C^{16'}$). – IR (KBr), $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2921 s, 2852 m (arC-H), 1538 s ($C=O \cdots Tl$), 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-dionatthallium(I) **TI(DK10²10¹)**

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 **DK10²10¹**,
 1.44 mmol (0.36 g) Thallium(I)ethanolat $TlOC_2H_5$,
 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
 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 7.82$ (d, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, 2H, $H^{2',6'}$), 7.49-7.44 (m, 2H, $H^{2'',6''}$), 6.94 (m, 3H, $H^{3',5',5''}$), 6.39 (br s, 1H, H^2), 4.04-3.91 (m, 6H, $H^{7',7''}$), 1.85-1.74 (m, 6H, $H^{8',8''}$), 1.45-1.44 (m, 6H, $H^{9',9''}$), 1.40-1.26 (m, 26H, $H^{10'-15',10''-15''}$), 0.88-0.84 (m, 9H, $H^{16',16''}$). – IR (KBr), $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2923 s, 2852 m (arC-H), 1490 s ($C=O \cdots Tl$). – 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-dionatthallium(I) **TI(DK10²10²)**

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 **DK10²10²**,
 1.24 mmol (0.31 g) Thallium(I)-ethanolat $TlOC_2H_5$,
 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_{hd} 83) Iso
 [K 94.4 (Col_{hd} 75.4) Iso]⁷²
 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 7.45$ (br s, 4H, $H^{2',6'}$), 6.85 (d, $^3J(H,H) = 8.9$ Hz, 2H, H^5), 6.37 (br s, 1H, H^2), 4.05-4.00 (m, 8H, $H^{7',7''}$), 1.82-1.79 (m, 8H, $H^{8',8''}$), 1.47-1.42 (m, 8H, $H^{9',9''}$), 1.39-1.25 (m, 48H, $H^{10'-15',10''-15''}$), 0.87-0.84 (m, 12H, $H^{16',16''}$). – 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(DK10³10¹)**

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 **DK10³10¹**,
1.35 mmol (0.34 g)
Thallium(I)ethanolat TlOC₂H₅,
5 ml wasserfreies Toluol

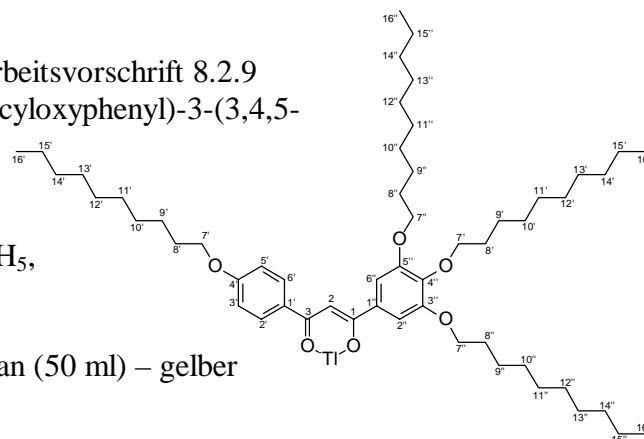
Reaktionszeit: 3 h

Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Hexan (50 ml) – gelber wachsartiger Feststoff

Ausbeute: 0.7 g (38 % d. Th.)

Analytik: C₅₅H₉₁O₆Tl M_r = 1052.71 K 48 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.85 (br s, 2H, H^{2',6'}), 7.18 (br s, 2H, H^{2'',6''}), 6.91 (br s, 2H, H^{3',5'}), 6.39 (br s, 1H, H²), 4.04-3.94 (m, 8H, H^{7',7''}), 1.82-1.72 (m, 8H, H^{8',8''}), 1.48-1.44 (m, 8H, H^{9',9''}), 1.41-1.28 (m, 48H, H^{10'-15',10''-15''}), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12H, H^{16',16''}).



9.1.6.5 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)propan-1,3-dionatothallium(I) **TI(DK10³10²)**⁷²

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 **DK10³10²**,
1.0 mmol (0.25 g) Thallium(I)ethanolat TlOC₂H₅,
4 ml wasserfreies Toluol

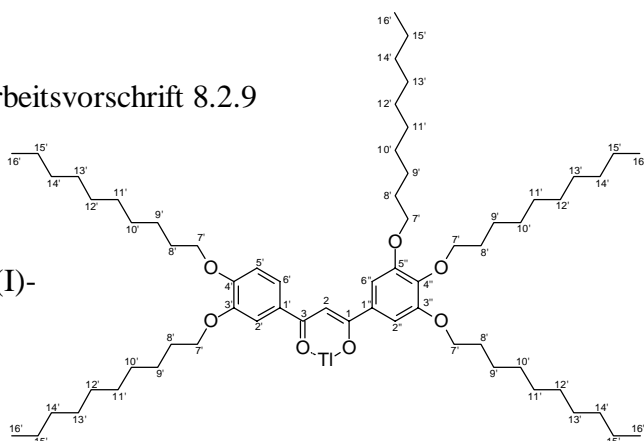
Reaktionszeit: 6 h

Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Hexan (40 ml) – gelber Feststoff

Ausbeute: 0.82 g (69 % d. Th.)

Analytik: C₆₅H₁₁₁O₇Tl M_r = 1208.98 K 78 (Col_{hd} 77) Iso

[K 75 (Col_{hd} 69) Iso]⁷²
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.44 (br s, 2H, H^{2',6'}), 7.07 (br s, 2H, H^{2'',6''}), 6.84 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1H, H^{5'}), 6.31 (br s, 1H, H²), 4.04-3.95 (m, 10H, H^{7',7''}), 1.85-1.69 (m, 10H, H^{8',8''}), 1.45-1.43 (m, 10H, H^{9',9''}), 1.42-1.25 (m, 60H, H^{10'-15',10''-15''}), 0.87-0.84 (m, 15H, H^{16',16''}).



9.1.6.6 1-(3,4-Didecyloxyphenyl)-3-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)propan-1,3-dionat-thallium(I) **TI(DK6³10²)**

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 **DK6³10²**,
0.6 mmol (0.15 g) Thallium(I)ethanolat TlOC_2H_5 ,
2 ml wasserfreies Toluol

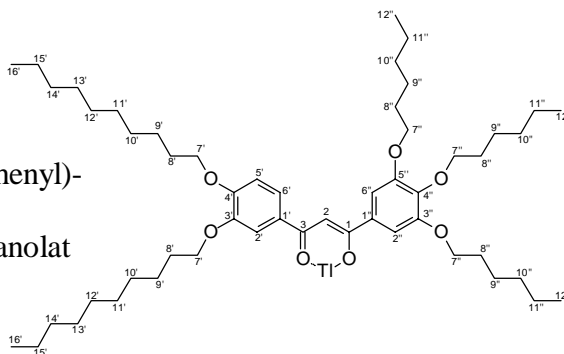
Reaktionszeit: 3 h

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_h 45) Iso

$^1\text{H-NMR}$ (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(DK10³10³)**

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 **DK10³10³**,
0.76 mmol (0.19 g) Thallium(I)ethanolat TlOC_2H_5 ,
10 ml wasserfreies Toluol

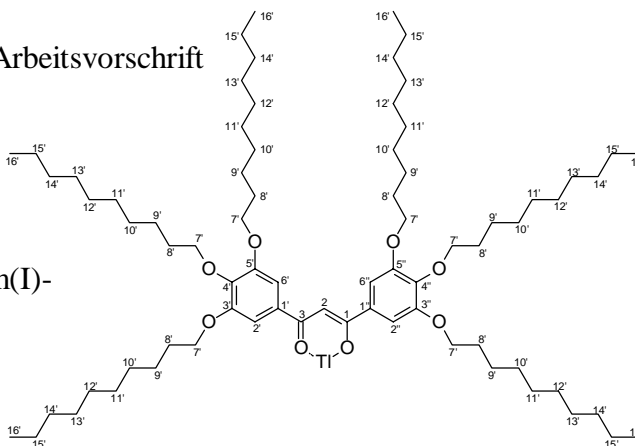
Reaktionszeit: 4 h

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

$^1\text{H-NMR}$ (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- μ -chlorobis(η^3 -2-methallyl)diplatin $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)]_2$ **60** ^[97]

Zu einer siedenden Lösung von 3-Chlor-2-methyl-1-propen (β -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) K_2PtCl_4 (12 mmol, 5.0 g) in H_2O (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 CH_2Cl_2 extrahiert und getrocknet (Na_2SO_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}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 109.72$ (C^2), 44.88 (C^1 , $J = 282$ Hz), 22.23 (CH_3 , $J = 56$ Hz).

9.2 Zweidimensionale NMR-Spektren

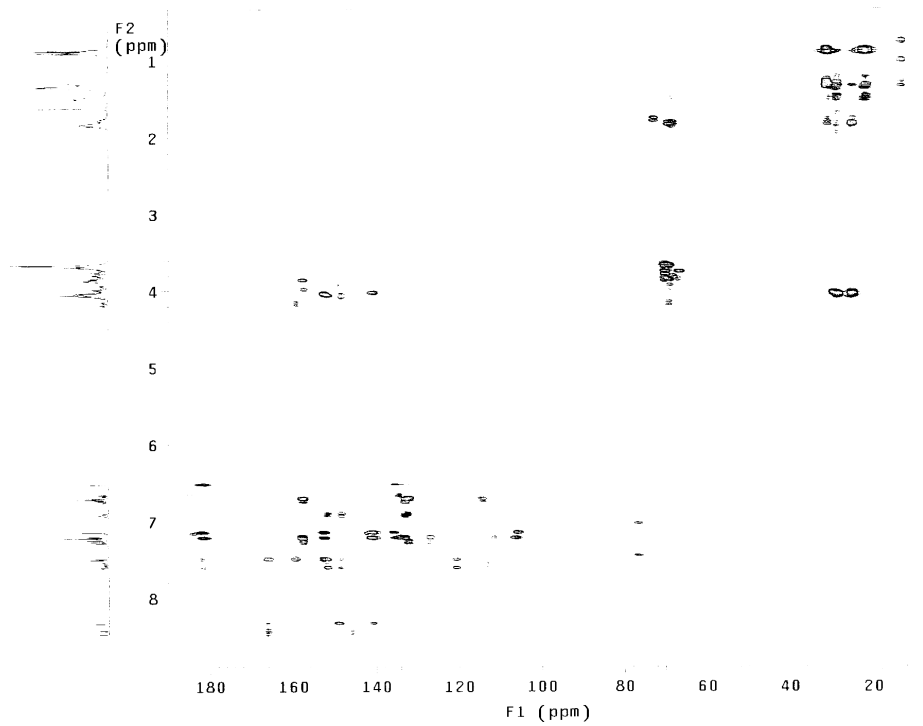


Abbildung 9-1: *ghmhc*-Spektrum der Verbindung 35e: ^1H (500 MHz), 30 °C, CDCl_3 .

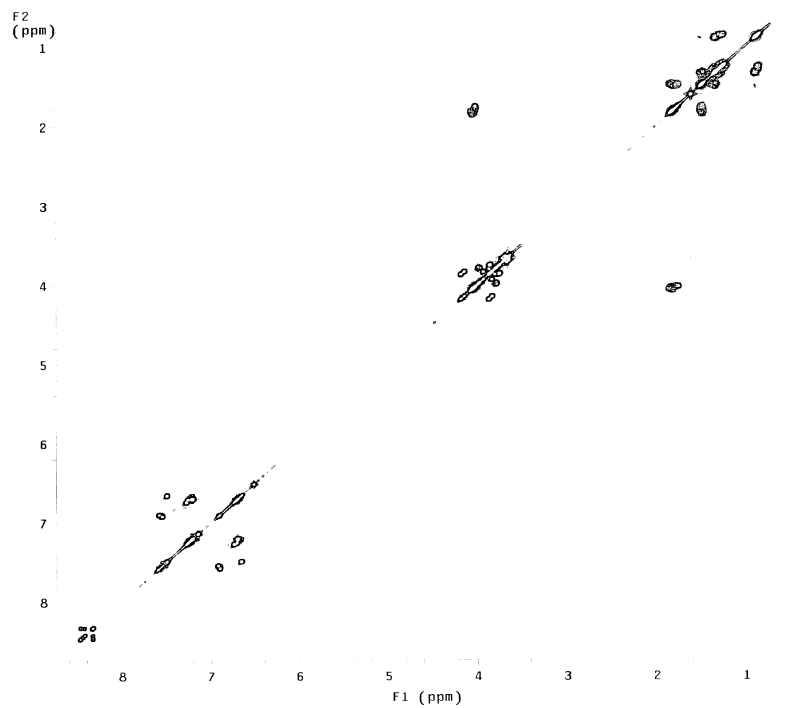


Abbildung 9-2: ^1H - ^1H COSY-Spektrum der Verbindung 35e: ^1H (500 MHz), 30 °C, CDCl_3 .

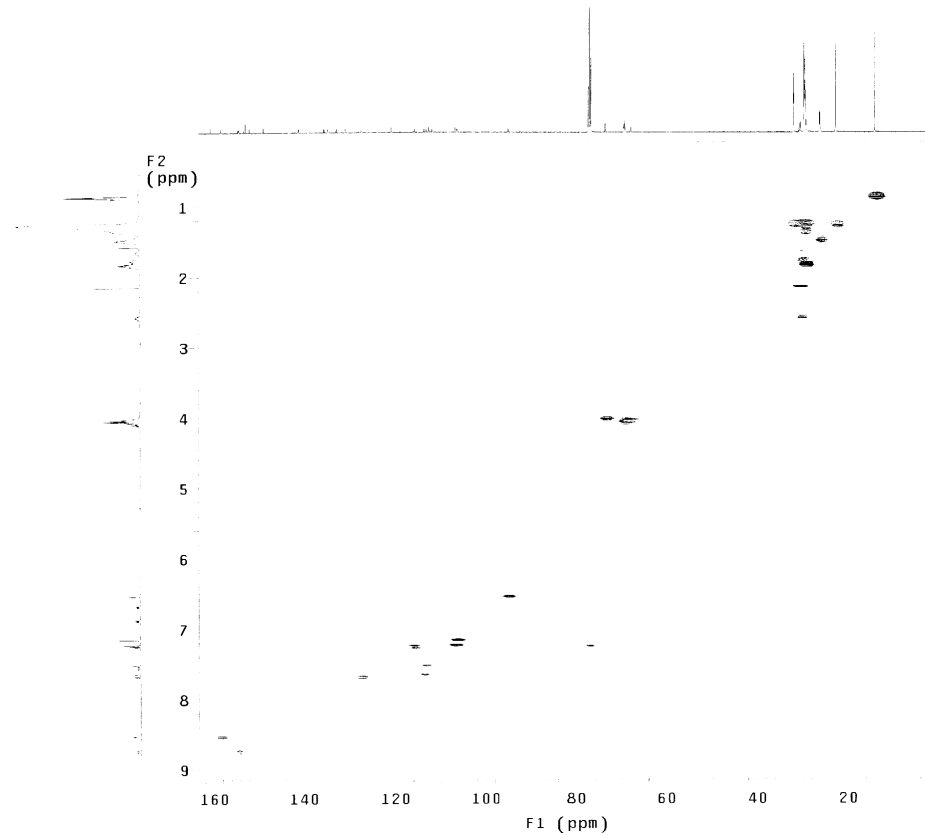


Abbildung 9-3: *ghmqc*-Spektrum der Verbindung 51e: ^1H (500 MHz), ^{13}C (125 MHz), 30 °C, CDCl_3 .

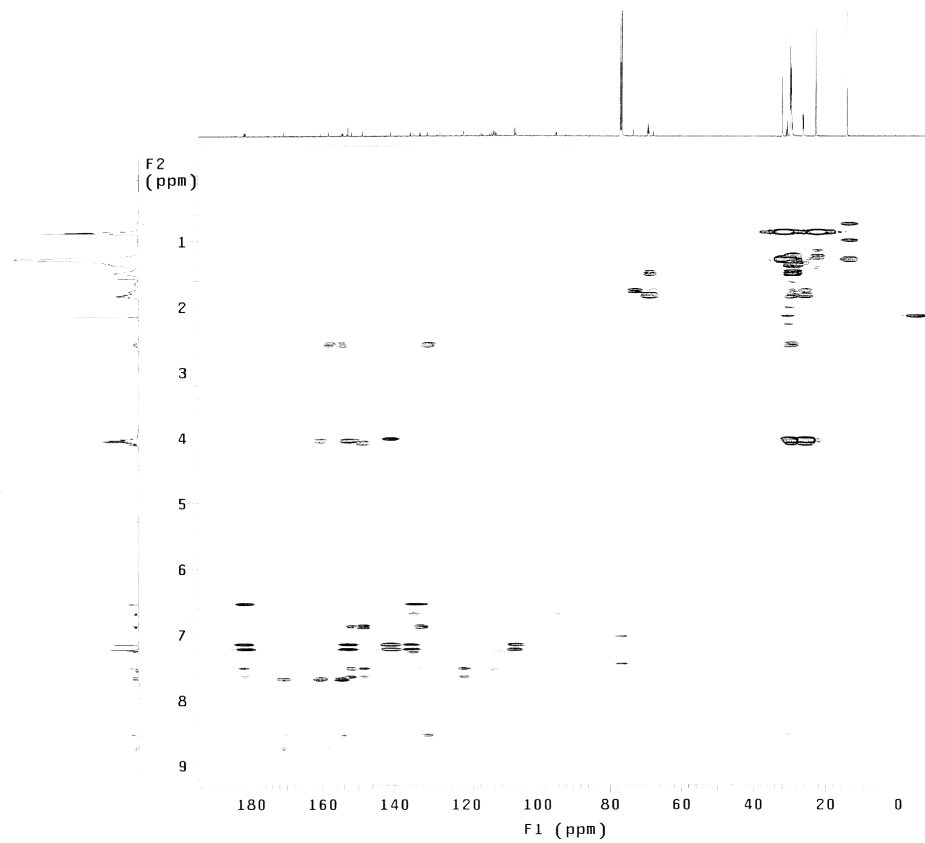


Abbildung 9-4: *ghmbc*-Spektrum der Verbindung 51e: ^1H (500 MHz), 30 °C, CDCl_3 .

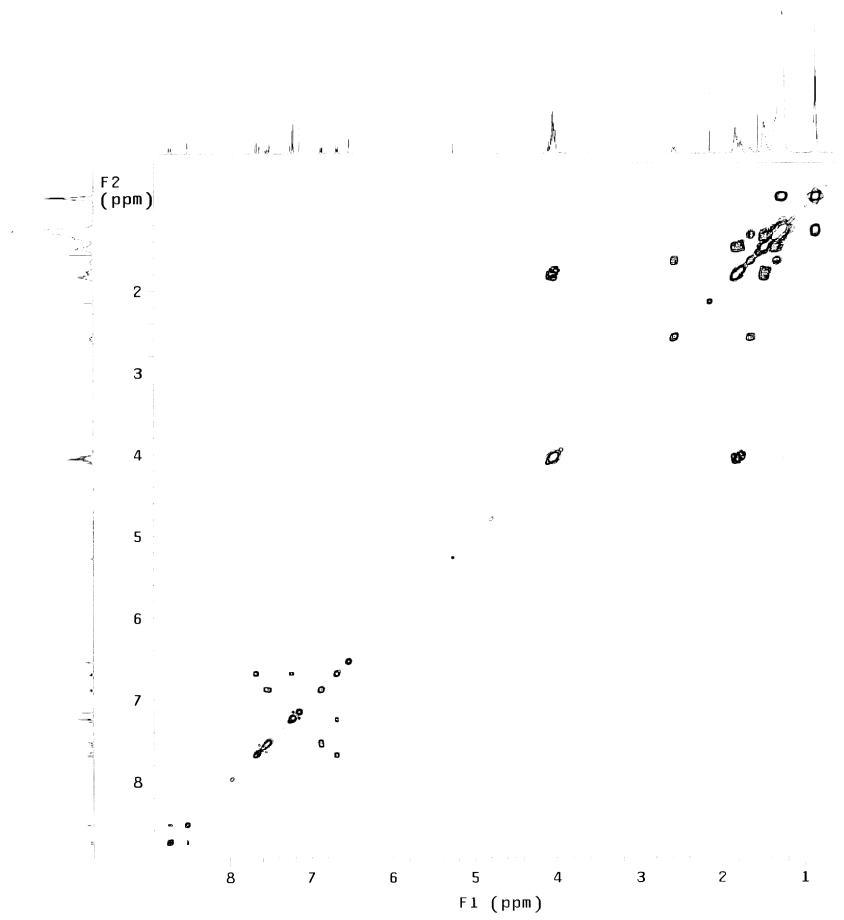


Abbildung 9-5: ^1H - ^1H COSY-Spektrum der Verbindung 35e: ^1H (500 MHz), 30 °C, CDCl_3 .