

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Bemerkungen

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 μm bzw. 0.063-0.200 μm) (Merck) und für die fließkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie mit einem Chromatotron der Firma Harrison Research Europe (Muttentz) Kieselgel 60 PF₂₅₄ (gipshaltig) (Merck) verwendet. Mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Aluminiumfolien (0.2 mm) (Merck) wurden für die Dünnschichtchromatographie genutzt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht (254 und 354 nm), Einwirken von Ioddämpfen und Besprühen mit alkalischer Bromthymolblau-Lösung und nachfolgender Ammoniakwirkung.

Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert und beziehen sich auf die rein erhaltenen Produkte.

Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch nachfolgende spektroskopische Methoden überprüft. Die Aufnahme der ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren erfolgte an einem VARIAN Gemini 200, einem VARIAN Gemini 2000 und einem VARIAN Unity 500 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die NMR-Signale sind in ppm der δ -Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quadruplett), m (Multipllett). Die Numerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern soll der Vereinfachung und Übersichtlichkeit dienen. Die EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer AMD 402 der Firma Intectra GmbH (Stoßionisation 70 eV) aufgenommen. Weitere massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit dem LD-TOF-System G2025A der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Als Matrix wurden DHB (2,5-Dihydroxybenzoesäure in Acetonitril/Wasser (30 mg/ml), 0.1 % Trifluoressigsäure) und DHAP (2,6-Dihydroxyacetophenon in Acetonitril/Wasser (30 mg/ml), 0.1 % Trifluoressigsäure, 44 mg Diammoniumhydrogencitrat) eingesetzt. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer Spektrum 1000 der Firma Perkin-Elmer angefertigt. Die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden mit einem Polarimeter 341 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die elementaranalytischen Untersuchungen erfolgten mit einem LECO CHNS-932 Analysengerät (LECO Corporation).

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop oder mit einem Heiztisch FP 82 (Mettler) in Verbindung mit einem Polarisationsmikroskop Optiphot 2 (Nikon) bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die DSC Messungen wurde ein Perkin-Elmer DSC 7 verwendet.

10.2 Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet [90] und bei Notwendigkeit vor der Verwendung auf den Wassergehalt mit Hilfe der Karl-Fischer-Methode geprüft [91].

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung für die Synthese eingesetzt:

Adonitol (Acros)	4-(Dimethylamino)pyridin (Merck)
1-Amino-1-deoxy-D-sorbitol (Aldrich)	Dipentaerythritol (Aldrich)
2-Amino-1,3-propandiol (Aldrich)	meso-Erythritol (Acros)
3-Amino-1,2-propandiol (Merck)	2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propan- diol (Merck)
Borsäuretrimethylester (Merck)	2-(Hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Aldrich)
Bortribromid (Aldrich)	D-Mannitol (Merck)
Brenzcatechin (VEB Laborchemie Apolda)	Orthoessigsäuretriethylester (Acros)
1-Bromalkane (Merck)	Pentaerythritol (Merck)
4-Brombenzoesäureethylester (Aldrich)	Phosphortribromid (Merck)
n-BuLi (1.6 M in Hexan) (Aldrich)	Pyridinium-4-toluolsulfonat (Merck)
N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)car- bodiimid-methyl-p-toluolsulfonat (Fluka)	Tetrabutylammoniumiodid (Merck)
Diethylazodicarboxylat (Merck)	Tetraphenylmethan (Lancaster)
3,4-Dihydroxybenzaldehyd (Janssen)	4-Toluolsulfonsäure (Chemapol)
3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester (Aldrich)	D-Threitol (Fluka)
3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (Aldrich)	Trifluoressigsäure (Merck)
3,4-Dimethoxybrombenzol (Aldrich)	3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester (Fluka)
	Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Serva)

Natriumhydrid (Merck, 80 % in Mineralöl) wurde erst nach Abtrennung des Mineralöls durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem n-Hexan verwendet. Glycerol (Ferak Berlin) wurde frisch destilliert zur Reaktion eingesetzt. Triphenylphosphin wurde vor Gebrauch zweimal aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

In der Forschungsgruppe synthetisierte Verbindungen:

5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester	4-Decyloxybenzoesäure
3,4-Diundecyloxybenzoesäure	4-Hexadecyloxybenzoesäure
2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol	Pd(PPh ₃) ₄ [92]
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -Perfluorodecan-1-ol [83]	
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Perfluorodecan-1-ol [83]	

10.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

10.3.1 Veretherung von Phenolen mit Alkylbromiden

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 10 mmol Phenol in 100 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Man gibt 3 Äquivalente K_2CO_3 , 1.1 Äquivalente des entsprechenden n-Alkylbromids und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid hinzu und erwärmt unter kräftigem Rühren am Rückfluß. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: $CHCl_3$). Wenn kein Phenol mehr nachweisbar ist (15...20 h), wird die Reaktionslösung heiß filtriert und der Rückstand mit 50 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene ölige Rückstand durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt oder als Rohprodukt weiter umgesetzt.

10.3.2 Verseifung der substituierten Benzoessäureester

Zu einer Suspension von 10 mmol des substituierten Benzoessäureesters in 100 ml Ethanol gibt man 1.1 g (20 mmol) KOH, gelöst in 20 ml Wasser, und erhitzt unter kräftigem Rühren am Rückfluß. Dabei entsteht eine klare Lösung. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: $CHCl_3$). Sobald kein Ester mehr nachweisbar ist (3...5 h), wird vorsichtig zu der noch heißen Reaktionslösung so lange konzentrierte HCl zuge tropft, bis $pH = 1$ erreicht wird. Man kühlt dann auf 0...5 °C und saugt den entstandenen weißen Niederschlag ab, der durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt wird.

10.3.3 Acylierung von Polyhydroxyverbindungen und Aminoalkoholen²⁴

Zu einer Suspension des entsprechenden Alkohols bzw. Aminoalkohols in wasser- und alkoholfreiem CH_2Cl_2 werden 1 Äquivalent der substituierten Benzoessäure, 1.2 Äquivalente CMC und eine Spatelspitze DMAP gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gibt man nochmals 1 Äquivalent der substituierten Benzoessäure, 1.2 Äquivalente CMC und eine Spatelspitze DMAP zu und rührt weitere 48 h bei Raumtemperatur. Man versetzt die Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen an Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige einmal mit $CHCl_3$. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie, mehrfache fließkraftvermittelte Chromatographie oder durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt.

²⁴ Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen (Abwesenheit von $\tilde{\nu}_{OH}$).

Bei der Veresterung von Pentaerythritol mit Benzoesäuren mit teilfluorierten Ketten wird in einem 1:1-Gemisch aus CH_2Cl_2 und Freon 113 gearbeitet, und nach 48 h werden wie bei der Synthese von Verbindung **7** nur 0.5 Äquivalente der entsprechenden Benzoesäure und 0.6 Äquivalente CMC zugegeben.

10.3.4 Veretherung nach MITSUNOBU

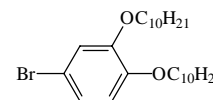
Unter einer Inertgasatmosphäre werden zu einer auf 0...5 °C gekühlten Lösung des jeweiligen Phenols in wasserfreiem THF 1.5 Äquivalente des entsprechenden Perfluoralkohols und 1.5 Äquivalente Triphenylphosphin zugegeben und unter Rühren 1.5 Äquivalente DEAD innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 0...5 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch mehrfache fließkraftvermittelte Chromatographie gereinigt.

10.4 Synthese des Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methans **3**

10.4.1 3,4-Didecyloxybrombenzol **1**

Variante A:

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 10.8 g (0.05 mol) 3,4-Dimethoxybrombenzol in 100 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst. Zu der auf 0...5 °C gekühlten Lösung werden unter kräftigem Rühren 10.2 ml (0.11 mol) BBr_3 langsam über eine Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam erwärmt, 2 h am Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur tropfenweise mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit 30 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wird abgetrennt, zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene braune Öl (9.9 g) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 weiter umgesetzt und aus Methanol umkristallisiert.



Ansatz: 9.9 g (0.05 mol) 3,4-Dihydroxybrombenzol
 23 ml (0.11 mol) 1-Bromdecan
 41.4 g (0.3 mol) K_2CO_3
 500 ml Acetonitril

Ausbeute: 19.5 g (83 % d. Th.)	Fp.: 42 °C		
$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Br}$	ber.: C 66.52	H 9.59	Br 17.05
469.5 g/mol	gef.: C 66.69	H 9.70	Br 17.24

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H; CH_3), 1.25-1.42 (m, 28H; CH_2), 1.73-1.82 (m, 4H; OCH_2CH_2), 3.90-3.97 (m, 4H; OCH_2), 6.71 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.2$ Hz, 1H; Ar-H), 6.93-6.99 (m, 2H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 470 (M^+ , 43), 328 (32), 188 (100), 85 (11), 71 (11), 57 (23), 43 (27).

Variante B:

Brenzcatechin wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 zum 1,2-Didecyloxybenzol umgesetzt und aus Methanol umkristallisiert.

Ansatz: 5.5 g (0.05 mol) Brenzcatechin
23 ml (0.11 mol) 1-Bromdecan
41.4 g (0.3 mol) K_2CO_3
500 ml Acetonitril

Ausbeute: 16,1 g (83 % d. Th.) Fp.: 40...42 °C (Ref. [93]; Fp.: 41 °C)

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 390.6 g/mol

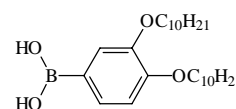
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 6H; CH_3), 1.25-1.48 (m, 28H; CH_2), 1.72-1.82 (m, 4H; OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 4H; OCH_2), 6.87 (s, 4H; Ar-H).

Anschließend werden 11.5 g (29 mmol) 1,2-Didecyloxybenzol unter einer Argonatmosphäre in 120 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und auf 0...5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 1.5 ml (29 mmol) Brom, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , über eine Spritze langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung grün färbt. Anschließend wird noch 4 h bei 0...5 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g (87 % d. Th.).

10.4.2 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure 2

Zu einer auf -30...-35 °C gekühlten Lösung von 6.8 g (14.5 mmol) 3,4-Didecyloxybrombenzol in 250 ml wasserfreiem THF werden unter Rühren 14 ml (22.4 mmol) n-Butyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan)



über eine Spritze langsam zugegeben. Dabei wird die Reaktionsmischung schrittweise auf -45 °C abgekühlt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend eine auf -30 °C gekühlte Lösung von 5 ml (43.8 mmol) Borsäuretrimethylester innerhalb von 20 min zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 5 h bei dieser Temperatur und hydrolysiert bei 0...5 °C mit 20 ml 10%iger Salzsäure. Die Lösung wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter

NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.7 g (43 % d. Th.)

Fp.: 112...115 °C

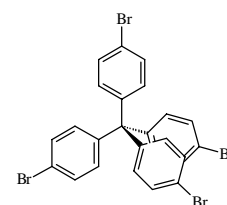
C₂₆H₄₇O₄B

434.4 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.83-0.89 (m, 6H; CH₃), 1.26-1.49 (m, 28H; CH₂), 1.78-1.89 (m, 4H; OCH₂CH₂), 3.98-4.14 (m, 4H; OCH₂), 6.98 (d, ³J(H, H) = 8.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.67 (d, ⁴J(H, H) = 1.4 Hz, 1H; Ar-H), 7.79 (dd, ³J(H, H) = 8.2 Hz, ⁴J(H, H) = 1.4 Hz, 1H; Ar-H).

10.4.3 Tetrakis(4-bromphenyl)methan

In 40 ml CCl₄ werden 2.5 g (7.8 mmol) Tetraphenylmethan und 0.08 g Eisenspäne unter Rühren auf 30...35 °C erwärmt und 1.7 ml (33.2 mmol) Brom langsam zugetropft. Es wird 8 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 20 h am Rückfluß erwärmt. Die Reaktionsmischung wird auf 0...5 °C gekühlt und die ausgefallenen rotbraunen Kristalle abgesaugt und aus CHCl₃ umkristallisiert.



Ausbeute: 3.4 g (81 % d. Th.)

Fp.: 313...314 °C (Ref.[39]: Fp.: 312...313 °C)

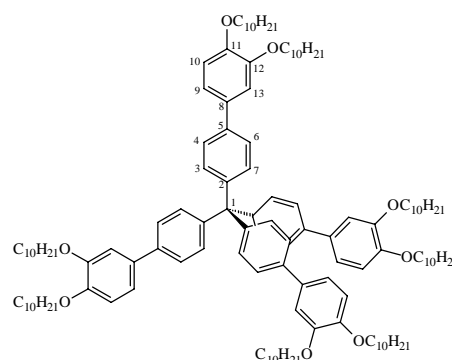
C₂₅H₁₆Br₄

636.0 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 8H; Ar-H), 7.37 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 8H; Ar-H).

10.4.4 Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methan 3

0.16 g (0.25 mmol) Tetrakis(4-bromphenyl)methan und 35 mg (0.03 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden unter einer Inertgasatmosphäre in 20 ml Glyme 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei dieser Temperatur werden 0.6 g (1.38 mmol) 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure, gelöst in 30 ml Glyme, und anschließend 5 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren am Rückfluß erwärmt, bis laut TLC (Elutionsmittel: CHCl₃) die



Reaktion vollständig abgelaufen ist (5...10 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 40 ml CHCl₃ und 40 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird unter

vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch fließkraftvermittelte Chromatographie [Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/CHCl₃ (2 : 0.5...2)] gereinigt.

Ausbeute: 0.04 g (8 % d. Th.)

Fp.: 74 °C

C₁₂₉H₁₉₆O₈

ber.: C 82.64

H 10.53

1874.7 g/mol

gef.: C 82.32

H 10.40

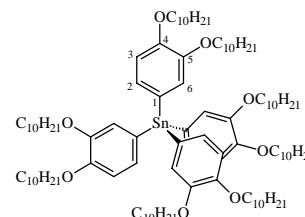
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.88 (m, 24H; CH₃), 1.25-1.34 (m, 96H; CH₂), 1.43-1.47 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.78-1.84 (m, 16H; OCH₂CH₂), 4.01 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 8H; OCH₂), 4.02 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 8H; OCH₂), 6.91 (d, ³J(H, H) = 8.3 Hz, 4H; Ar-H), 7.10-7.12 (m, 8H; Ar-H), 7.33 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 8H; Ar-H), 7.46 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.11 (CH₃); 22.68, 26.04, 27.00, 29.31, 29.34, 29.43, 29.58, 29.63, 30.94, 31.90 (CH₂); 41.94 (C1); 69.37, 69.43 (ArOCH₂); 112.92 (C9); 114.05 (C12); 119.44 (C13); 125.78 (C4, C6); 131.42 (C3, C7); 133.64 (C8); 138.44 (C5); 145.32 (C2); 148.72 (C11); 149.22 (C10).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1873.3 [M]⁺; 1897.0 [M+Na]⁺.

10.5 Tetrakis(3,4-didecyloxyphenyl)stannan 4

Unter einer Inertgasatmosphäre werden zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 5.2 g (11 mmol) 3,4-Didecyloxybrombenzol in 100 ml wasserfreiem Diethylether unter Rühren 6.8 ml (11 mmol) n-Butyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan) über eine Spritze langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 2 h bei -20 °C gerührt und anschließend auf -10 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0.3 ml (2.5 mmol) Zinntetrachlorid in 20 ml wasserfreiem Benzol langsam zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 5 h am Rückfluß. Bei 0...5 °C wird mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird separiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester 10 : 1.5) und durch Umkristallisieren aus Petrolether/Essigsäureethylester 10 : 1.5 und anschließend aus Aceton gereinigt.



Ausbeute: 170 mg (4 % d. Th.)

Fp.: 53 °C

C₁₀₄H₁₈₀O₈Sn

ber.: C 74.48

H 13.16

1677.1 g/mol

gef.: C 74.42

H 10.57

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 12H; CH₃), 0.92 (t, ³J(H, H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃), 1.27-1.44 (m, 112H; CH₂), 1.64-1.74 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.82 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH₂), 3.86 (t, ³J(H, H) = 6.2 Hz, 8H; OCH₂), 6.98 (d, ³J(H, H) = 7.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.60 (d, ³J(H, H) = 7.6 Hz,

4H; Ar-H), 7.65 (s, 4H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 14.47 (CH_3); 23.22, 26.67, 29.96, 30.04, 30.16, 32.45, (CH₂); 69.06, 69.41 (OCH₂); 114.94 (C2); 122.70 (C5); 130.04 (C6); 131.10 (C1); 150.80 (C3); 151.42 (4).

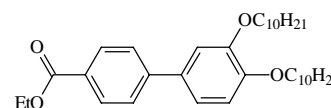
^{119}Sn NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = -108.12.

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z : 1677.8 [M]⁺.

10.6 Synthese des 1,3-Bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxy]-2,2-bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxymethyl]propans 7

10.6.1 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäureethylester 5

2.5 g (11.5 mmol) 4-Brombenzoesäureethylester und 0.4 g (35 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ werden unter einer Inertgasatmosphäre in 25 ml Glyme 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei die-



ser Temperatur werden 4.0 g (9.2 mmol) 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure, gelöst in 100 ml Glyme, und anschließend 35 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren am Rückfluß erwärmt, bis laut TLC (Elutionsmittel: CHCl_3) die Reaktion vollständig abgelaufen ist (5-10 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 100 ml CHCl_3 und 50 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.2 g (65 % d. Th.)

Fp.: 63...65 °C

$\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_4$

ber.: C 78.03

H 10.09

538.7 g/mol

gef.: C 78.15

H 10.29

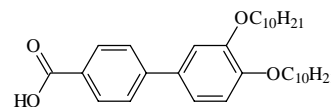
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.92 (m, 6H; CH_3), 1.28-1.52 (m, 31H; CH_2 , OCH_2CH_3), 1.81-1.88 (m, 4H; OCH_2CH_2), 4.01-4.11 (m, 4H; OCH_2CH_2), 4.40 (q, 2H; OCH_2CH_3), 6.96 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$ Hz, 1H; Ar-H), 7.15-7.19 (m, 2H; Ar-H), 7.61 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.08 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, 2H; Ar-H).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1706 (C=O).

MS m/z (rel. Intensität, %): 538 (M^+ , 58), 398 (15), 258 (60), 213 (10), 57 (20), 43 (100).

10.6.2 (3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäure **6**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2;
umkristallisiert aus Aceton.



Ansatz: 3.0 g (5.5 mmol) 4-(3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäureethylester **5**
0.7 g (11 mmol) KOH
100 ml Ethanol

Ausbeute: 2.6 g (93 % d. Th.)

Fp: 153 °C

C₃₃H₅₀O₄

ber.: C 77.61

H 9.86

510.7 g/mol

gef.: C 77.80

H 10.00

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87-0.90 (m, 6H; CH₃), 1.28-1.37 (m, 24H; CH₂), 1.46-1.51 (m, 4H; O(CH₂)₂CH₂), 1.81-1.89 (m, 4H; OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH₂), 4.08 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH₂), 6.97 (d, ³J(H, H) = 8.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.16-7.20 (m, 2H; Ar-H), 7.65 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H), 8.14 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H).

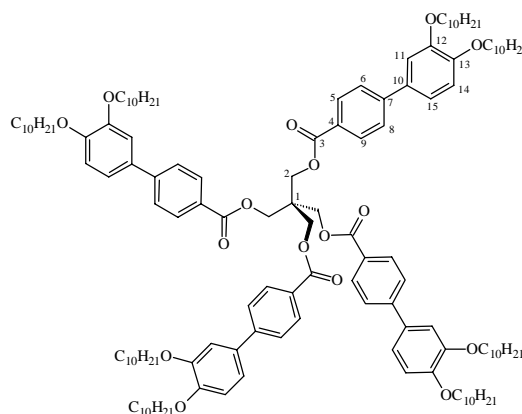
IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3250 (OH), 1841 (C=O).

MS m/z (rel. Intensität, %): 510 (M⁺, 63), 370 (18), 230 (100), 71 (15), 57 (40), 43 (68).

10.6.3 1,3-Bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxy]-2,2-bis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)benzoyloxymethyl]propan **7**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl₃/Methanol (1 : 0...0.05).

Ansatz: 0.068 g (0.5 mmol) Pentaerythritol
2.04 g (4 mmol) 4-(3,4-Didecyloxyphenyl)benzoesäure **6**
2.1 g (4.8 mmol) CMC
40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.52 g (49 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 92 (M 72) is

C₁₃₇H₂₀₄O₁₆

ber.: C 78.10

H 9.75

2106.9 g/mol

gef.: C 78.13

H 9.87

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.88 (m, 24H; CH₃), 1.25-1.34 (m, 96H; CH₂), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.77-1.85 (m, 16H; OCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.01 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH₂), 4.74 (s,

8H; CCH₂), 6.89 (d, ³J(H, H) = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.06-7.09 (m, 8H; Ar-H), 7.54 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 8H; Ar-H), 8.02 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.94 (CH₃); 22.56, 25.95, 29.24, 29.28, 29.34, 29.48, 29.54, 31.81 (CH₂); 43.20 (C1); 63.62 (C2); 69.31, 69.54 (ArOCH₂); 113.21 (C11); 114.08 (C14); 120.07 (C15); 126.75 (C6,C8); 127.59 (4); 130.28 (C5,C9); 132.72 (C10); 146.08 (C7); 149.63 (C13); 149.90 (C12); 166.20 (C3).

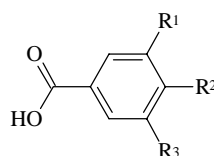
IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1712 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2108.5 [M+H]⁺.

10.7 Synthese der Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13

10.7.1 Substituierte Benzoessäuren 9a-k

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1 wurden die jeweiligen 3,4-Dialkyoxybenzoessäureethylester und 3,4,5-Trialkoxybenzoessäureethylester dargestellt, die als Rohprodukte zur Verseifung (Arbeitsvorschrift 10.3.2) eingesetzt wurden.



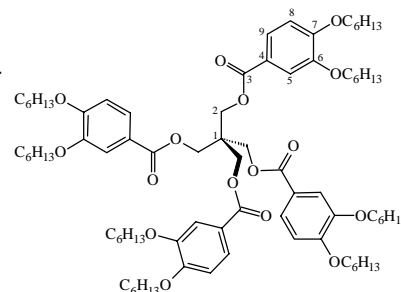
Nr.	R ¹	R ²	R ³	Fp./°C	
9a	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	128	Ref. Fp.: 130 °C [50b]
9b	OC ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	123-124	Ref. Fp.: 125 °C [94]
9c	OC ₉ H ₁₉	OC ₉ H ₁₉	H	124-125	Ref. Fp.: 124 °C [94]
9d	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	H	127	Ref. Fp.: 127 °C [50b]
9f	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	122	Ref. Fp.: 121 °C [94]
9g	OC ₁₆ H ₃₃	OC ₁₆ H ₃₃	H	119	Ref. Fp.: 121 °C [95]
9h	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	37-39	Ref. Fp.: 39 °C [50b]
9j	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	56	Ref. Fp.: 51 °C [50b]
9k	OC ₁₆ H ₃₃	OC ₁₆ H ₃₃	OC ₁₆ H ₃₃	79-80	
9l	OC ₁₀ H ₂₁	H	OC ₁₀ H ₂₁	57	

10.7.2 Pentaerythritoltetrabenzoate 10-13

10.7.2.1 1,3-Bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/ Essigsäureethyl-
ester (10 : 1.5...2).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol
2.6 g (8 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzoesäure **9a**
4.1 g (9.6 mmol) CMC
70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.27 g (20 % d. Th.)

Fp.: 45 °C

C₈₁H₁₂₄O₁₆

ber.: C 71.87 H 9.22

1353,7 g/mol

gef.: C 71.91 H 9.33

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86-0.90 (m, 24H; CH₃), 1.31-1.36 (m, 32H; CH₂), 1.43-1.47 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.76-1.84 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.60 (s, 8H; CCH₂), 6.77 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.56 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 13.96 (CH₃); 22.56, 25.61, 25.66, 29.00, 29.13, 31.56 (CH₂); 43.15 (C1); 63.30 (C2); 69.00, 69.25 (ArOCH₂); 111.91 (C8); 114.26 (C5); 121.66 (C4); 123.65 (C9); 148.65 (C6); 153.52 (C7); 165.93 (C3).

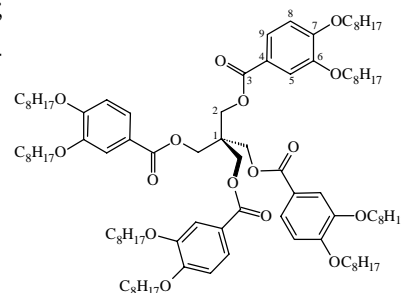
IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1701 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1375.5 [M+Na]⁺, 1392.1 [M+K]⁺.

10.7.2.2 1,3-Bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dioctyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-
ester (10 : 1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol
3.1 g (8 mmol) 3,4-Dioctyloxybenzoesäure **9b**
4.1 g (9.6 mmol) CMC
70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.46 g (29 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 55 (Col_h 31) is

$C_{97}H_{156}O_{16}$ ber.: C 73.82 H 9.95

1578.1 g/mol gef.: C 73.81 H 9.96

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J(H, H) = 7.0$ Hz, 12H; CH_3), 0.87 (t, $^3J(H, H) = 7.0$ Hz, 12H; CH_3), 1.26-1.34 (m, 64H; CH_2), 1.42-1.48 (m, 16H; $O(CH_2)_2CH_2$), 1.76-1.84 (m, 16H; OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J(H, H) = 7.0$ Hz, 8H; OCH_2), 4.00 (t, $^3J(H, H) = 7.0$ Hz, 8H; OCH_2), 4.60 (s, 8H; CCH_2), 6.77 (d, $^3J(H, H) = 8.6$ Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd, $^3J(H, H) = 8.6$ Hz, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 4H; Ar-H).

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.07 (CH_3); 22.65, 25.97, 26.02, 28.97, 29.07, 29.20, 29.25, 29.34, 29.38, 29.51, 31.81 (CH_2); 43.17 (C1); 63.31 (C2); 69.03, 69.28 (ArOCH₂); 111.94 (C8); 114.30 (C5); 121.68 (C4); 123.66 (C9); 148.68 (C6); 153.53 (C7); 165.95 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 1721$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1579.3 $[M+H]^+$, 1602.2 $[M+Na]^+$, 1618.7 $[M+K]^+$.

10.7.2.3 1,3-Bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dinonyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10c**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.2 g (8 mmol) 3,4-Dinonyloxybenzoesäure **9c**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.39 g (23 % d. Th.)

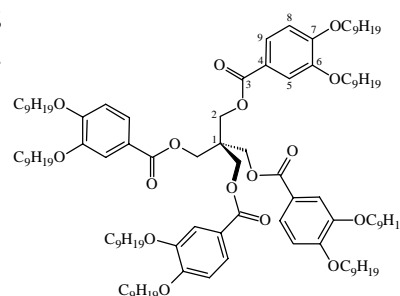
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 55 (Col_h 42) is

$C_{105}H_{172}O_{16}$ ber.: C 74.61 H 10.25

1690.3 g/mol gef.: C 74.42 H 10.20

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J(H, H) = 7.1$ Hz, 12H; CH_3), 0.87 (t, $^3J(H, H) = 6.8$ Hz, 12H; CH_3), 1.25-1.34 (m, 80H; CH_2), 1.42-1.47 (m, 16H; $O(CH_2)_2CH_2$), 1.76-1.84 (m, 16H; OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J(H, H) = 6.6$ Hz, 8H; OCH_2), 4.00 (t, $^3J(H, H) = 6.6$ Hz, 8H; CH_2), 4.60 (s, 8H; CCH_2), 6.76 (d, $^3J(H, H) = 8.6$ Hz, 4H; Ar-H), 7.47 (d, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd, $^3J(H, H) = 8.6$ Hz, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.07 (CH_3); 22.67, 25.99, 26.04, 29.10, 29.24, 29.26, 29.28, 29.35, 29.40, 29.45, 29.56, 29.59, 31.89, 31.90 (CH_2); 43.21 (C1); 63.33 (C2); 69.06, 69.32 (ArOCH₂); 112.02 (C8); 114.39 (C5); 121.72 (C4); 123.66 (C9); 148.70 (C6); 153.56 (C7); 165.93 (C3).



IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1701 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1712.0 [M+Na]⁺, 1728.2 [M+K]⁺.

10.7.2.4 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-propan **10d**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.7...1.5).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.405 g (22 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 54 (Col_h 47) is

C₁₁₃H₁₈₈O₁₆ ber.: C 75.30 H 10.50

1802.5 g/mol gef.: C 75.19 H 10.41

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.87 (m, 24H; CH₃), 1.25-1.34 (m, 96H; CH₂), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.76-1.83 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.60 (s, 8H; CCH₂), 6.77 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.67, 25.99, 26.05, 29.11, 29.25, 29.34, 29.35, 29.40, 29.45, 29.56, 29.59, 29.61, 29.64, 31.91 (CH₂); 43.23 (C1); 63.34 (C2); 69.08, 69.35 (ArOCH₂); 112.06 (C8); 114.44 (C5); 121.75 (C4); 123.68 (C9); 148.73 (C6); 153.58 (C7); 165.94 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1721 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1803.5 [M+H]⁺, 1826.3 [M+Na]⁺, 1843.2 [M+K]⁺.

10.7.2.5 1,3-Bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-diundecyloxybenzoyloxymethyl)propan **10e**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃, Petrolether/CHCl₃ (1 : 1...2).

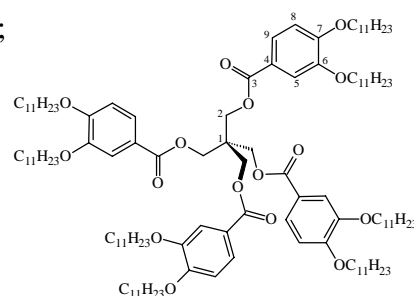
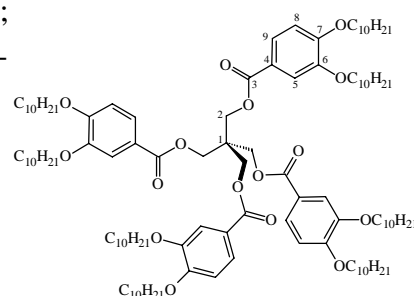
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.7 g (8 mmol) 3,4-Diundecyloxybenzoesäure

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.59 g (31 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 14 Col_h 53 is

C₁₂₁H₂₀₄O₁₆ ber.: C 75.90 H 10.73

1914.7 g/mol gef.: C 75.96 H 10.85

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J(H, H) = 7.1 Hz, 12H; CH₃), 0.88 (t, ³J(H, H) = 7.3 Hz, 12H; CH₃), 1.26-1.33 (m, 112H; CH₂), 1.42-1.48 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.77-1.86 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.99 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.02 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH₂), 4.62 (s, 8H; CCH₂), 6.78 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.68, 25.99, 26.05, 29.10, 29.24, 29.35, 29.40, 29.46, 29.62, 29.64, 31.92 (CH₂); 43.22 (C1); 63.34 (C2); 69.06, 69.33 (ArOCH₂); 112.01 (C8); 114.38 (C5); 121.72 (C4); 123.67 (C9); 148.70 (C6); 153.56 (C7); 165.93 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1914.5 [M+H]⁺, 1936.1 [M+Na]⁺, 1952.7 [M+K]⁺.

10.7.2.6 1,3-Bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didodecyloxybenzoyloxy-methyl)propan **10f**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-
ester (10 : 0.7...1.5).

Ansatz: 0.102 g (0.75 mmol) Pentaerythritol

2.9 g (6 mmol) 3,4-Didodecyloxybenzoesäure **9f**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.18 g (12 % d. Th.)

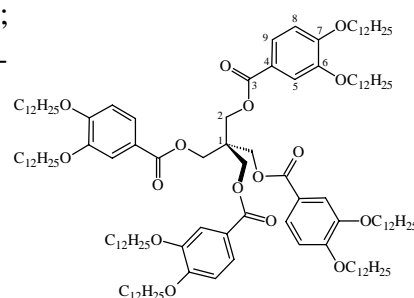
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 24 Col_h 53 is

C₁₂₉H₂₂₀O₁₆ ber.: C 76.44 H 10.93

2026.9 g/mol gef.: C 76.15 H 10.94

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 24H; CH₃), 1.24-1.33 (m, 128H; CH₂), 1.42-1.47 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.76-1.83 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH₂), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH₂), 4.60 (s, 8H; CCH₂), 6.76 (d, ³J(H, H) = 8.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.55 (dd, ³J(H, H) = 8.6 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.67, 25.98, 26.04, 29.08, 29.22, 29.35, 29.40, 29.45, 29.62, 29.64, 29.71, 31.92 (CH₂); 43.16 (C1); 63.33 (C2); 69.02, 69.28 (ArOCH₂); 111.91 (C8); 114.27 (C5); 121.66 (C4); 123.65 (C9); 148.66



(C6); 153.52 (C7); 165.93 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2049.7 [M+Na]⁺, 2066.5 [M+K]⁺.

10.7.2.7 1,3-Bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan **10g**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃; umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.102 g (0.75 mmol) Pentaerythritol

3.6 g (6 mmol) 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **9g**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.15 g (8 % d. Th.)

Fp.: 58 °C

C₁₆₁H₂₈₄O₁₆

ber.: C 78.10

H 11.55

2475.7 g/mol

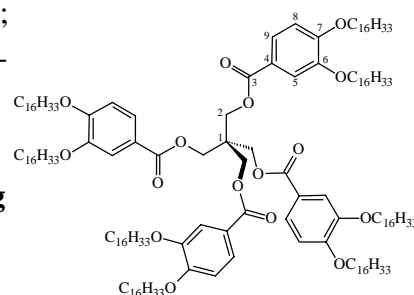
gef.: C 77.75

H 11.35

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 24H; CH₃), 1.21-1.46 (m, 208H; CH₂), 1.76-1.86 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; CH₂), 4.01 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; CH₂), 4.61 (s, 8H; CCH₂), 6.78 (d, ³J(H, H) = 8.6 Hz, 4H; Ar-H), 7.48 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.57 (dd, ³J(H, H) = 8.6 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 4H; Ar-H).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2475.7 [M+H]⁺, 2496.3 [M+Na]⁺, 2512.8 [M+K]⁺.



10.7.2.8 1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-decyloxybenzoyloxymethyl)propan **11a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.2...1).

Ansatz: 0.204 g (1.5 mmol) Pentaerythritol

3.4 g (12 mmol) 4-Decyloxybenzoesäure

6.1 g (14.4 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.31 g (18 % d. Th.)

Fp.: 42 °C

C₇₃H₁₀₈O₁₂

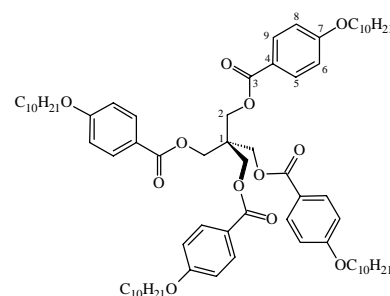
ber.: C 74.46

H 9.24

1177.5 g/mol

gef.: C 74.08

H 9.18



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 12H; CH_3), 1.26-1.40 (m, 48H; CH_2), 1.42-1.46 (m, 8H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.74-1.80 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.96 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 8H; OCH_2), 4.62 (s, 8H; CCH_2), 6.82 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$ Hz, 8H; Ar-H), 7.91 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$ Hz, 8H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 14.08 (CH_3); 22.66, 25.97, 29.08, 29.29, 29.35, 29.54, 31.87 (CH_2); 42.99 (C1); 63.41 (C2); 68.23 (ArOCH_2); 114.18 (C6, C8); 121.57 (C4); 131.70 (C5, C9); 163.24 (C7); 165.87 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1719$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1199.5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1216.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

10.7.2.9 1,3-Bis(4-hexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(4-hexadecyloxybenzoyloxymethyl)-propan **11b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 1); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

2.9 g (8 mmol) 4-Hexadecyloxybenzoesäure

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.33 g (22 % d. Th.)

Fp.: 72 °C

$\text{C}_{97}\text{H}_{156}\text{O}_{12}$

ber.: C 76.94

H 10.37

1514.1 g/mol

gef.: C 76.74

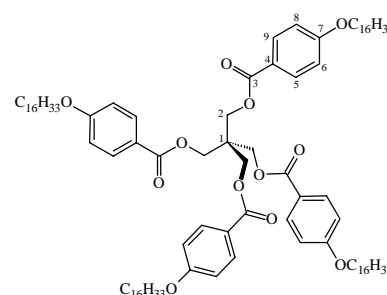
H 10.20

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 12H; CH_3), 1.24-1.40 (m, 96H; CH_2), 1.42-1.46 (m, 8H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.74-1.80 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.96 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 8H; OCH_2), 4.62 (s, 8H; CCH_2), 6.83 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$ Hz, 8H; Ar-H), 7.91 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.8$ Hz, 8H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.09 (CH_3); 22.69, 26.00, 29.12, 29.36, 29.39, 29.57, 29.60, 29.66, 29.70, 31.93 (CH_2); 43.05 (C1); 63.44 (C2); 68.28 (ArOCH_2); 114.22 (C6, C8); 121.61 (C4); 131.71 (C5, C9); 163.25 (C7); 165.87 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1714$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1536.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1552.9 $[\text{M}+\text{K}]^+$.



10.7.2.10 1,3-Bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexyloxybenzoyloxy-methyl)propan **12a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-
ester (10 : 1).

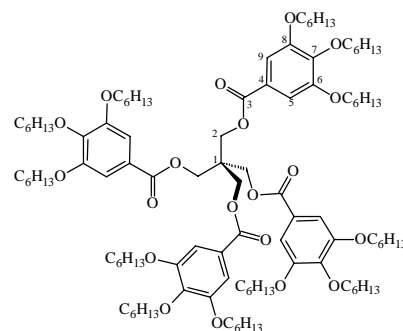
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.4 g (8 mmol) 3,4,5-Trihexyloxybenzoesäure **9h**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.55 g (31 % d. Th.)

Fp: < -20 °C

C₁₀₅H₁₇₂O₂₀

ber.: C 71.89

H 9.87

1754.3 g/mol

gef.: C 72.82

H 10.07

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.89 (m, 36H; CH₃), 1.27-1.35 (m, 48H; CH₂), 1.42-1.48 (m, 24H; O(CH₂)₂CH₂), 1.68-1.80 (m, 24H; OCH₂CH₂), 3.94 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 16H; OCH₂), 3.98 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.58 (s, 8H; CCH₂), 7.19 (s, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.84 (CH₃); 22.48, 22.54, 25.59, 25.67, 29.24 29.59, 30.21, 31.50 (CH₂); 43.39 (C1); 63.02 (C2); 69.27, 73.52 (ArOCH₂); 108.33 (C5,C9); 123.99 (C4); 143.18 (C7); 153.11 (C6,C8); 165.98 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1720 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1755.0 [M]⁺, 1777.1 [M+Na]⁺, 1794.1 [M+K]⁺.

10.7.2.11 1,3-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy-methyl)propan **12b**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethyl-
ester (10 : 0.7).

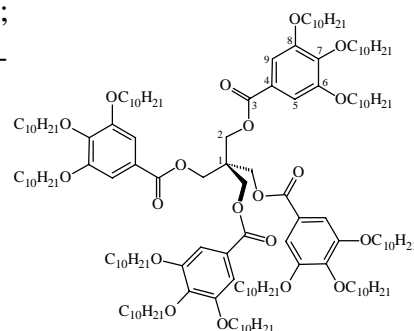
Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

4.7 g (8 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **9j**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.43 g (18 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 41 (Col_h 8) is

C₁₅₃H₂₆₈O₂₀

ber.: C 75.70

H 11.12

2427.5 g/mol

gef.: C 75.93

H 11.18

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 7.1 Hz, 24H; CH₃), 0.87 (t, ³J(H, H)

= 7.1 Hz, 12H; CH₃), 1.25-1.33 (m, 144H; CH₂), 1.42-1.48 (m, 24H; O(CH₂)₂CH₂), 1.68-1.79 (m, 24H; OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 16H; OCH₂), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH₂), 4.58 (s, 8H; CCH₂), 7.18 (s, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 13.93 (CH₃); 22.56, 25.98, 26.06, 29.26, 29.29, 29.32, 29.38, 29.50, 29.51, 29.56, 29.58, 29.64, 30.29, 31.83, 31.84 (CH₂); 43.40 (C1); 63.02 (C2); 69.26, 73.53 (ArOCH₂); 108.28 (C5,C9); 123.98 (C4); 143.14 (C7); 153.10 (C6,C8); 165.98 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1723 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 2449.0 [M+Na]⁺, 2465.7 [M+K]⁺.

10.7.2.12 1,3-Bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxymethyl)propan **12c**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Benzin (Kp.: 80...110 °C)

(6 : 10...0); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

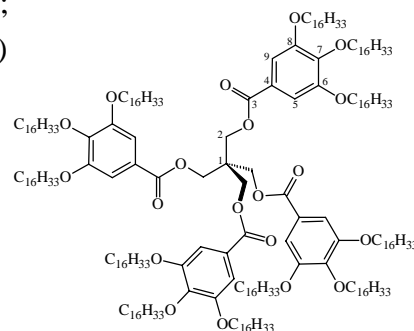
Ansatz: 0.068 g (0.5 mmol) Pentaerythritol

3.7 g (4 mmol) 3,4,5-Trihexadecyloxybenzoesäure **9k**

2.1 g (4.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.47 g (27 % d. Th.)

Fp: 50 °C

C₂₂₅H₄₁₂O₂₀

ber.: C 78.62

H 12.07

3437.3 g/mol

gef.: C 78.72

H 12.24

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 36H; CH₃), 1.24-1.31 (m, 288H; CH₂), 1.41-1.50 (m, 24H; O(CH₂)₂CH₂), 1.68-1.79 (m, 24H; OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 16H; OCH₂), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.57 (s, 8H; CCH₂), 7.18 (s, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃); 22.69, 26.11, 26.18, 29.37, 29.43, 29.52, 29.63, 29.68, 29.70, 29.74, 29.76, 30.40, 31.94 (CH₂); 43.45 (C1); 63.08 (C2); 69.26, 73.53 (ArOCH₂); 108.17 (C5,C9); 123.87 (C4); 142.97 (C7); 152.94 (C6,C8); 165.79 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1722 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 3457.6 [M+Na]⁺.

10.7.2.13 1,3-Bis(3,5-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,5-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan **13**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: Benzin (Kp.: 80...110 °C)/Essigsäureethylester (10 : 0.4...0.6).

Ansatz: 0.136 g (1 mmol) Pentaerythritol

3.5 g (8 mmol) 3,5-Didecyloxybenzoesäure **9i**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.74 g (41 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 35 (Col_h 7) is

C₁₁₃H₁₈₈O₁₆ ber.: C 75.30 H 10.50

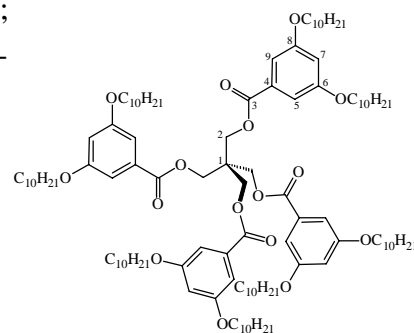
1802.5 g/mol gef.: C 75.24 H 10.63

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H;H) = 7.1 Hz, 24H; CH₃), 1.24-1.38 (m, 96H; CH₂), 1.40-1.43 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.71-1.76 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.89 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 16H; OCH₂), 4.60 (s, 8H; CCH₂), 6.58 (t, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.06 (d, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 8H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14.12 (CH₃); 22.71, 26.07, 29.24, 29.36, 29.46, 29.61, 31.93 (CH₂); 43.21 (C1); 63.44 (C2); 69.36 (ArOCH₂); 106,80 (C7); 107.72 (C5,C9); 131.10 (C4); 160.24 (C6,C8); 165.96 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1725 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1801.9 [M]⁺, 1824.2 [M+Na]⁺, 1840.6 [M+K]⁺.



10.8 Synthese des Bis[3-(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propyl]ethers **14**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl₃/Petrol-ether (1 : 1...0)

Ansatz: 0.19 g (0.75 mmol) Dipentaerythritol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

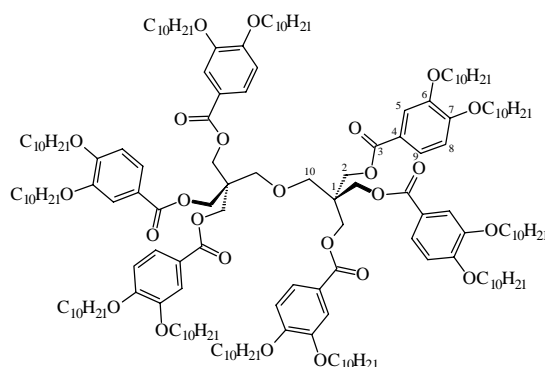
50 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.27 g (13 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col_h 79 is

C₁₇₂H₂₈₆O₂₅ ber.: C 75.02 H 10.46



2753.8 g/mol

gef.: C 75.07

H 10.59

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 18H; CH_3), 0.87 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, 18H; CH_3), 1.25-1.34 (m, 144H; CH_2), 1.40-1.47 (m, 24H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.74-1.82 (m, 24H; OCH_2CH_2), 3.67 (s, 4H; CH_2OCH_2), 3.94 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.7$ Hz, 12H; OCH_2), 3.95 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.5$ Hz, 12H; OCH_2), 4.50 (s, 12H; CCH_2), 6.68 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, 6H; Ar-H), 7.42 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.1$ Hz, 6H; Ar-H), 7.46 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.1$ Hz, 6H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.01 (CH_3); 22.62, 25.96, 26.01, 29.10, 29.22, 29.30, 29.32, 29.41, 29.45, 29.55, 29.57, 29.59, 29.61, 31.87 (CH_2); 44.01 (C1); 63.24 (C2); 68.99, 69.24 (Ar OCH_2); 70.57 (C10); 111.94 (C8); 114.38 (C5); 122.00 (C4); 123.55 (C9); 148.77 (C6); 153.50 (C7); 166.02 (C3).

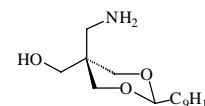
IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 2776.8 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 2791.7 [$\text{M}+\text{K}$] $^+$.

10.9 Synthese des 2-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propans 18

10.9.1 5-Aminomethyl-5-hydroxymethyl-2-nonyl-1,3-dioxan 15

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 0.9 g (23.6 mmol) LiAlH_4 in 40 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden 6.2 g (0.02 mol) 5-Cyan-2-nonyl-1,3-dioxan-5-carbonsäureethylester, gelöst in 50 ml wasserfreiem Diethylether, langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0...5 °C wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird (Blasenzähler). Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether aufgeschlämmt und nochmals abgesaugt. Die organische Phase wird separiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäureethylester/Benzin (Kp.: 80...110 °C) 10 : 1 umkristallisiert.



Ausbeute: 3.2 g (51 % d. Th.)

Fp.: 148 °C

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_3$

273.3 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3H; CH_3), 1.24-1.37 (m, 14H; CH_2), 1.56-1.60 (m, 2H; CH_2CH), 3.24 (s, 2H; CH_2NH_2), 3.46 (s, 2H; CH_2OH), 3.47 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$ Hz, 2H; CH-4,6_{ax}), 3.93 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$ Hz, 2H; CH-4,6_{eq}), 4.42 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.1$ Hz, 1H; CH_2CH).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3283$ (OH), 3134 (NH).

MS m/z (rel. Intensität, %): 273 (M^+ , 6), 230 (40), 146 (56), 115 (37), 100 (30), 88 (44), 82 (46), 70 (78), 57 (100).

10.9.2 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-5-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nonyl-1,3-dioxan **16**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10 : 0.5).

Ansatz: 0.82 g (3 mmol) 5-Aminomethyl-5-hydroxymethyl-2-nonyl-1,3-dioxan **15**

5.2 g (12 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

6.1 g (14.4 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 1.54 g (46 % d. Th.)

Fp.: 15°C

$\text{C}_{69}\text{H}_{119}\text{NO}_9$

ber.: C 74.89

H 10.82

N 1.26

1106.5 g/mol

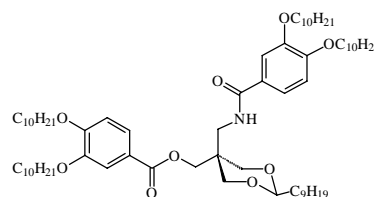
gef.: C 74.75

H 10.52

N 1.25

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-0.89 (m, 15H; CH_3), 1.27-1.49 (m, 70H; CH_2), 1.62-1.68 (m, 2H; CH_2CH), 1.79-1.88 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.15 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 2H; CH_2NH), 3.73 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$ Hz, 2H; $\text{CH-4,6}_{\text{ax}}$), 3.98 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 11.9$ Hz, 2H; $\text{CH-4,6}_{\text{eq}}$), 4.01-4.08 (m, 8H; OCH_2CH_2), 4.50 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.1$ Hz, 1H; CH_2CH), 4.77 (s, 2H; CH_2OOC), 6.86 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, 1H; Ar-H), 6.89 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, 1H; Ar-H), 7.24 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 1H; N-H), 7.37 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.2$ Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.2$ Hz, 1H; Ar-H), 7.56 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 1H; Ar-H), 7.69 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel.Intensität, %): 1105 (M^+ , 8), 487 (25), 447 (17), 434 (25), 417 (100), 277 (43), 154 (47), 137 (30), 71 (17), 57 (37).

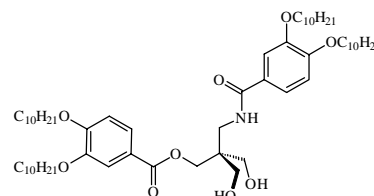


10.9.3 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-1,3-propandiol **17**

1.24 g (1.12 mmol) 5-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-5-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nonyl-1,3-dioxan **16** werden in 70 ml Ethanol aufgenommen und nach Zugabe von einer Spatelspitze Pyridinium-4-toluolsulfonat und 3 Tropfen Wasser unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10 : 0.05). Sobald kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (3...5 h), kühlt man die Reaktionsmischung auf 0...5 °C ab. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.84 g (77 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 72 Col 97 is



$C_{59}H_{101}NO_9$

968.3 g/mol

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84-0.88 (m, 12H; CH_3), 1.25-1.34 (m, 48H; CH_2), 1.42-1.46 (m, 8H; $O(CH_2)_2CH_2$), 1.79-1.86 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.48 (d, $^3J(H, H) = 6.4$ Hz, 2H; CH_2NH), 3.53 (s, 4H; CH_2OH), 4.00-4.06 (m, 8H; OCH_2CH_2), 4.23 (s, 2H; CH_2OOC), 6.85 (d, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, 1H; Ar-H), 7.14 (t, br, $^3J(H, H) = 6.4$ Hz, 1H; N-H), 7.35 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (d, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 1H; Ar-H), 7.52 (d, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 1H; Ar-H), 7.64 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 2.1$ Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 967 (M^+ , 12), 840 (32), 533 (31), 343 (45), 417 (88), 294 (28), 277 (42), 154 (100), 137 (34), 57 (29).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3389 (NH, OH), 1698 (C=O), 1576 (NH).

10.9.4 (3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan 18

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: $CHCl_3$ /Methanol (10 : 0...0.1).

Ansatz: 0.29 g (0.3 mmol) 2-(3,4-Didecyloxybenzoylaminomethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-1,3-propan diol **17**

0.52 g (1.2 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.61 g (1.44 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.46 g (85 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}C$): cr ? Col_h 72 is

$C_{113}H_{189}NO_{15}$

ber.: C 75.35

H 10.57

N 0.78

1801.2 g/mol

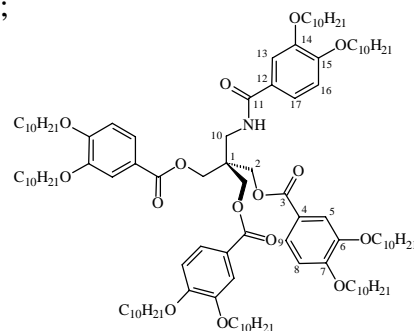
gef.: C 75.25

H 10.47

N 0.79

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84-0.88 (m, 24H; CH_3), 1.25-1.46 (m, 112H; CH_2), 1.75-1.84 (m, 16H; OCH_2CH_2), 3.70 (d, $^3J(H, H) = 6.4$ Hz, 2H; CH_2NH), 3.97-4.03 (m, 16H; OCH_2CH_2), 4.54 (s, 6H; CH_2O), 6.78 (d, $^3J(H, H) = 8.7$ Hz, 3H; Ar-H), 6.84 (d, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, 1H; Ar-H), 7.23 (t, $^3J(H, H) = 6.4$ Hz, 1H; N-H), 7.35 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 2.3$ Hz, 1H; Ar-H), 7.45 (d, $^4J(H, H) = 2.3$ Hz, 1H; Ar-H), 7.51 (d, $^4J(H, H) = 1.9$ Hz, 3H; Ar-H), 7.60 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 1.9$ Hz, 3H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.96 (CH_3); 22.57, 25.88, 25.92, 25.94, 28.98, 29.09, 29.14, 29.24, 29.26, 29.30, 29.35, 29.47, 29.50, 29.52, 29.54, 31.82 (CH_2); 39.18 (C1); 63.68 (C2); 69.02, 69.16, 69.20 (ArOCH₂); 112.05 (C8); 112.48 (C16); 112.84 (C13); 114.47 (C5); 119.62 (C12); 121.64 (C4); 123.90 (C9);



126.65 (C17); 148.84 (C6); 149.13 (C14); 152.08 (C15); 153.77 (C7); 166.52 (C3); 167.20 (C11).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3400 (N-H), 1716 (C=O), 1660 (C=O), 1512 (N-H).

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1801.6 [M]⁺.

10.10 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propan 19

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/ Methanol (10 : 0...0.5).

Ansatz: 0.12 g (1 mmol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.3 g (17 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 47 Col_h 66 is

C₁₁₂H₁₈₇NO₁₅

ber.: C 75.26

H 10.53

N 0.78

1887.5 g/mol

gef.: C 75.30

H 10.70

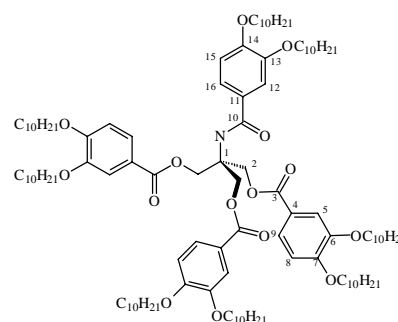
N 0.76

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 24H; CH₃), 1.26-1.40 (m, 96H; CH₂), 1.42-1.45 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.73-1.82 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.91 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; OCH₂), 3.98-4.02 (m, 10H; OCH₂), 4.94 (s, 6H; CCH₂), 6.76 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 3H; Ar-H), 6.83 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.31 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H) 7.36 (s, 1H; NH) 7.38 (d, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H) 7.46 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.56 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃); 22.67, 25.97, 26.07, 29.08, 29.22, 29.37, 29.48, 29.57, 29.62, 31.91 (CH₂); 59.94 (C1); 63.94 (C2); 69.05, 69.20 (ArOCH₂); 111.93 (C8); 112.29 (C15); 114.30 (C5, C12); 119.76 (16); 121.52 (C4); 123.80 (C9); 126.53 (11); 148.64 (C6); 148.98 (13); 152.09 (14); 153.63 (C7); 166.51 (C3); 167.17 (10).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3375 (N-H), 1714 (C=O), 1667 (C=O), 1513 (N-H).

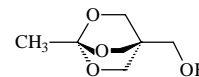
MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1788.7 [M+H]⁺.



10.11 Synthese des 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)propans 21

10.11.1 (Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan

Zu einer Suspension von 28.6 g (0.21 mol) Pentaerythritol in 20 ml wasserfreiem Toluol werden 38.5 ml (0.21 mol) frisch destilliertes Triethylorthoacetat und 500 mg 4-Toluolsulfonsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird allmählich erhitzt und das entstandene Ethanol innerhalb von 3-4 h langsam abdestilliert. Danach wird die Reaktionsmischung weiter erwärmt, bis ca. 5 ml Toluol abdestilliert sind. Die nun klare Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird durch Sublimieren (0.1 mbar/110 °C) gereinigt.



Ausbeute: 24.6 g (73 % d. Th.)

Fp.: 108...110 °C (Ref.[63]; Fp.: 112 °C)

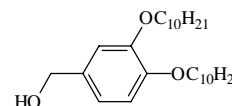
C₇H₁₂O₄

160.1 g/mol

¹H NMR (200 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.28 (s, 3H; CH₃), 3.21 (d, ³J(H, H) = 5.5 Hz, 2H; CH₂OH), 3.84 (s, 6H; CCH₂), 4.76 (t, ³J(H, H) = 5.5 Hz, 1H; CH₂OH).

10.11.2 3,4-Didecyloxybenzylalkohol

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 0.5 g (13 mmol) LiAlH₄ in 30 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden 9.6 g (20.8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäureethylester, gelöst in 100 ml wasserfreiem Diethylether, langsam zutropft. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0...5 °C wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird (Blasenzähler). Der entstandene Niederschlag wird mit 30 ml 10%iger Schwefelsäure aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert.



Ausbeute: 8.1 g (93 % d. Th.)

Fp.: 36...38 °C

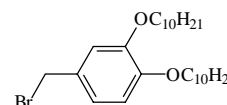
C₂₇H₄₈O₃

420.6 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; CH₃), 1.25-1.48 (m, 28H; CH₂), 1.75-1.82 (m, 4H; OCH₂CH₂), 3.93-4.01 (m, 4H; OCH₂), 4.58 (s, 2H; CH₂OH), 6.83-6.90 (m, 3H; Ar-H).

10.11.3 3,4-Didecyloxybenzylbromid

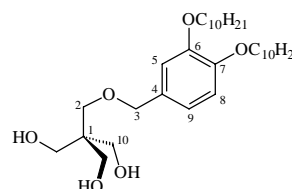
Unter einer Inertgasatmosphäre werden 4.2 g (10 mmol) 3,4-Didecyloxybenzylalkohol in 150 ml wasserfreiem Benzol aufgenommen und auf 0...5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 0.32 ml (3.33 mmol) Phosphortribromid über eine Spritze zugetropft.



Die Reaktionsmischung wird bei 0...5 °C und bei Raumtemperatur jeweils 30 min nachgerührt, anschließend schrittweise erwärmt und schließlich 3 h am Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf 150 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in DMF aufgenommen und sofort weiter umgesetzt.

10.11.4 (3,4-Didecyloxybenzyloxymethyl)-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol 20

In 30 ml wasserfreiem DMF werden 0.19 g (7.9 mmol) NaH (mineralölfrei) und 1.12 g (7 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-1-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan unter einer Inertgasatmosphäre 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dazu tropft man eine Lösung von 10 mmol frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid in 70 ml



DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 50 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 100 ml destilliertem Ethanol aufgenommen, mit 20 ml 0.01 M Salzsäure versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.7 g NaHCO₃ wird nochmals 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (4.5 g) wird durch fliehkraftvermittelte Chromatographie (Elutionsmittel: CHCl₃/MeOH 10 : 0.2...50) gereinigt.

Ausbeute: 0.3 g (8 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 64 Col_h 79 is

C₃₂H₅₈O₆ ber.: C 71.34 H 10.84

538.7 g/mol gef.: C 71.13 H 10.82

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 6H; CH₃), 1.25-1.44 (m, 28H; CH₂), 1.75-1.82 (m, 4H; OCH₂CH₂), 3.46 (s, 2H; CH₂OCH₂Ph), 3.70 (s, 6H; CH₂OH), 3.96 (t, ³J(H, H) = 6.5 Hz, 4H; OCH₂CH₂), 4.40 (s, 2H; CH₂Ph), 6.77-6.83 (m, 3H; Ar-H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.66, 26.05, 26.06, 29.34, 29.37, 29.43, 29.44, 29.57, 29.63, 31.90 (CH₂); 44.96 (C1); 64.82 (C10); 69.41, 69.44

(ArOCH₂); 71.99 (C2); 73.73 (C3); 113.78 (C5); 113.83 (C8); 120.55 (C9);
130.25 (C4); 149.09 (C7); 149.33 (C6).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3345 (OH).

MS m/z (rel. Intensität, %): 538 (M⁺, 100), 419 (33), 404 (12), 279 (64), 263 (13), 139
(37), 123 (53), 111 (10), 83 (16), 71 (14), 57 (26).

10.11.5 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 21

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.134 g (0.25 mmol) 2-(3,4-Didecyloxybenzyloxy-
methyl)-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol **20**

0.65 g (1.5 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.76 g (1.8 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.165 g (37 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 7 Col_h 32 is

C₁₁₃H₁₉₀O₁₅ ber.: C 75.88 H 10.69

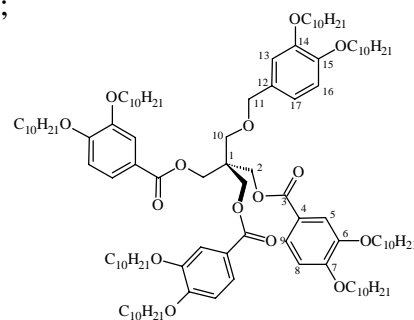
1788.5 g/mol gef.: C 75.79 H 10.76

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 24H; CH₃), 1.25-1.44 (m, 112H; CH₂),
1.70-1.84 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.64 (s, 2H; CH₂OCH₂Ph), 3.84 (t, ³J(H, H) =
6.6 Hz, 2H; CH₂OCH₂Ph), 3.85 (t, ³J(H, H) = 6.5 Hz, 2H; CH₂OCH₂Ph), 3.96
(t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 6H; CH₂OCH₂COO), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 6H;
CH₂OCH₂COO), 4.40 (s, 2H; PhCH₂), 4.51 (s, 6H; CH₂OOC), 6.67 (d, ³J(H, H)
= 8.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.73-6.77 (m, 5H; Ar-H), 7.45 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H;
Ar-H), 7.49 (dd, ³J(H, H) = 8.6 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.94 (CH₃); 22.57, 25.91, 25.96, 29.05, 29.17, 29.24,
29.26, 29.32, 29.37, 29.41, 29.48, 29.50, 29.52, 29.55, 29.58, 31.83 (CH₂);
43.65 (C1); 63.58 (C2); 68.65 (C10); 69.06, 69.16, 69.33, 69.40 (ArOCH₂);
73.62 (C11); 112.13 (C8); 113.65 (C13); 113.90 (C16); 114.53 (C5); 120.40
(C17); 122.18 (C4); 123.66 (C9); 130.62 (12); 148.83 (C6); 148.97 (C15);
149.47 (C14); 153.60 (C7); 166.20 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, CHC) m/z: 1810.8 [M+Na]⁺, 1827.4 [M+K]⁺.

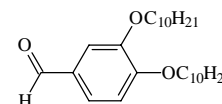


10.12 Synthese der Pentaerythritoldiether 24a-e

10.12.1 3,4-Didecyloxybenzaldehyd

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.1; umkristallisiert aus Methanol.

Ansatz: 9.7 g (0.07 mol) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd
 31.8 ml (0.154 mol) 1-Bromdecan
 31.9 58 g (0.42 mol) K_2CO_3
 700 ml Acetonitril



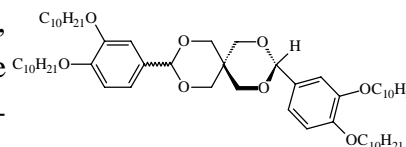
Ausbeute: 25.1 g (86 % d. Th.) Fp.: 61 °C (Ref. [94]); Fp.: 65 °C

$C_{27}H_{46}O_3$ 418.6 g/mol

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J(H, H) = 6.1$ Hz, 6H; CH_3), 1.25-1.49 (m, 28H; CH_2), 1.78-1.88 (m, 4H; OCH_2CH_2), 4.00-4.09 (m, 4H; OCH_2), 6.93 (d, $^3J(H, H) = 8.4$ Hz, 1H; Ar-H), 7.37 (s, 1H; Ar-H), 7.42 (d, $^4J(H, H) = 1.9$ Hz, 1H; Ar-H), 9.81 (s, 1H; $HC=O$)

10.12.2 3,9-Bis(3,4-didecyloxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan 22

In 70 ml Benzol werden 1.36 g (0.01 mol) Pentaerythritol, 8.4 g (0.02 mol) 3,4-Didecyloxybenzaldehyd und eine Spatelspitze Pyridinium-4-toluolsulfonat am Wasserabscheider am Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Elutionsmittel: $CHCl_3/MeOH$ 10 : 0...0.15). Sobald kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist (10...15 h), wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt, mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausbeute: 6.5 g (69 % d. Th.)



Phasenumwandlungstemperaturen (° C): cr 40 S_A 48 is

$C_{59}H_{100}O_8$ ber.: C 75.60 H 10.74

937.3 g/mol gef.: C 75.68 H 10.51

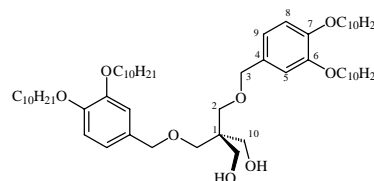
1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J(H, H) = 6.4$ Hz, 12H; CH_3), 1.25-1.43 (m, 56H; CH_2), 1.70-1.83 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.61 (d, $^2J(H, H) = 11.5$ Hz, 2H; $CH-5_{ax}$, $CH-11_{ax}$), 3.78 (d, br, $^2J(H, H) = 11.5$ Hz, 2H; $CH-5_{eq}$, $CH-11_{eq}$), 3.80 (d, $^2J(H, H) = 11.7$ Hz, 2H; $CH-1_{ax}$, $CH-7_{ax}$), 3.96 (t, $^3J(H, H) = 6.8$ Hz, 4H; OCH_2), 3.98 (t, $^3J(H, H) = 6.6$ Hz, 4H; OCH_2), 4.84 (d, broad, $^2J(H, H) = 10.2$ Hz, 2H; $CH-1_{eq}$, $CH-7_{eq}$), 5.37 (s, 2H; Ph-CH), 6.84 (d, $^3J(H, H) = 8.2$ Hz, 2H; Ar-H), 6.98 (dd, $^3J(H, H) = 8.2$ Hz, $^4J(H, H) = 1.8$ Hz, 2H; Ar-H), 7.01 (d,

$${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8 \text{ Hz, 2H; Ar-H}).$$

MS m/z (rel. Intensität, %): 936 (M^+ , 100), 796 (10), 138 (15), 85 (16), 71 (18), 57 (38).

10.12.3 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

Unter einer Inertgasatmosphäre werden 2 g (52 mmol) Natriumborhydrid und 4.7 g (5 mmol) **22** in 100 ml wasserfreiem THF suspendiert. Bei 0.. 5 °C werden innerhalb von 90 min 40 ml (52 mmol) Trifluoressigsäure, gelöst in 50 ml wasserfreiem THF, zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung in einem Zeitraum von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen und gießt diese dann in 300 ml 10%ige wäßrige KOH. Das Gemisch wird dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 70 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Ethanol und anschließend durch fließkraftvermittelte Chromatographie gereinigt. Ausbeute: 3,7 g (79 % d. Th.)



Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 40 Col_h 51 is

$\text{C}_{59}\text{H}_{104}\text{O}_8$ 941.3 g/mol

${}^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 12H; CH_3), 1.25-1.29 (m, 48H; CH_2), 1.40-1.45 (m, 8H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.75-1.82 (m, 8H; OCH_2CH_2), 3.49 (s, 4H; CCH_2), 3.64 (s, 4H; CH_2OH), 3.95 (t, ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 8H; OCH_2CH_2), 4.38 (s, 4H; OCH_2Ph), 6.76 (dd, ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Hz, ${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8$ Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, ${}^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8$ Hz, 2H; Ar-H), 6.80 (d, ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Hz, 2H; Ar-H).

${}^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.08$ (CH_3); 22.67, 26.06, 26.08, 29.35, 29.38, 29.44, 29.46, 29.58, 29.64, 31.91 (CH_2); 44.84 (C1); 65.08 (C10); 69.38, 69.41 (ArOCH_2); 71.84 (C2); 73.68 (C3); 113.66 (C5); 113.80 (C8); 120.41 (C9); 130.49 (C4); 148.98 (C7); 149.30 (C6).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3362$ (OH).

10.12.4 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexyloxybenzoyloxy)-propan **24a**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

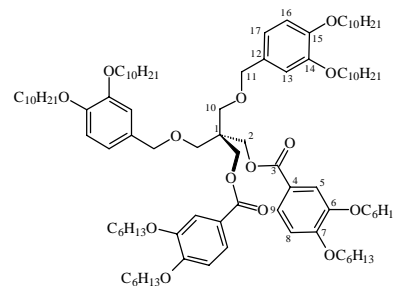
Elutionsmittel: CHCl_3 .

Ansatz: 0.38 g (0.4 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.52 g (1.61 mmol) 3,4-Dihexyloxybenzoesäure **9a**

0.82 g (1.93 mmol) CMC

40 ml wasser- und alkoholfreies CH_2Cl_2



Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.29 g (46 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col_h5 isC₉₇H₁₆₀O₁₄ ber.: C 75.16 H 10.39

1550.1 g/mol gef.: C 74.84 H 10.19

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86-0.92 (m, 24H; CH₃), 1.26-1.49 (m, 80H; CH₂), 1.70-1.87 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.61 (s, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.88 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.90 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.02 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.40 (s, 4H; PhCH₂), 4.45 (s, 4H; CH₂OOC), 6.72 (d, ³J(H, H) = 8.1 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (dd, ³J(H, H) = 8.1 Hz, ⁴J(H, H) = 1.7 Hz, 2H; Ar-H), 6.78 (d, ³J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, ⁴J(H, H) = 1.7 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (dd, ³J(H, H) = 8.3 Hz, ⁴J(H, H) = 2.1 Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H, H) = 2.1 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.82, 13.84 (CH₃); 22.46, 22.48, 22.56, 25.57, 25.59, 25.96, 25.99, 29.01, 29.10, 29.24, 29.26, 29.33, 29.39, 29.41, 29.50, 29.52, 29.56, 31.48, 31.51, 31.82 (CH₂); 44.20 (C1); 63.84 (C2); 68.92 (C10); 69.03, 69.19, 69.28, 69.42 (ArOCH₂); 73.50 (C11); 112.10 (C8); 113.64 (C13); 113.92 (C16); 114.51 (C5); 120.26 (C17); 122.50 (C4); 123.55 (C9); 131.04 (12); 148.77 (C6); 148.87 (C15); 149.42 (C14); 153.46 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1715 (C=O).MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1571.7 [M+Na]⁺, 1588.3 [M+K]⁺.

10.12.5 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-propan 24b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Methanol (10 : 0...0.2).Ansatz: 0.28 g (0.3 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-dihydroxypropan **23**0.52 g (1.2 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.61 g (1.44 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

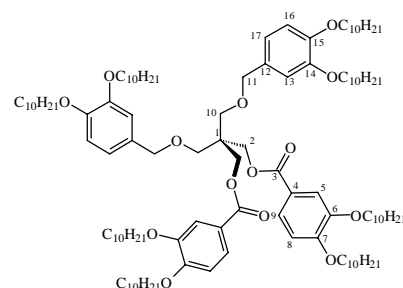
Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.42 g (79 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 10 Col_h 24 isC₁₁₃H₁₉₂O₁₄ ber.: C 76.48 H 10.89

1774.5 g/mol gef.: C 76.33 H 10.82

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 12H; CH₃), 0.88 (t, ³J(H, H) = 7.1 Hz, 12H; CH₃), 1.27-1.49 (m, 112H; CH₂), 1.70-1.86 (m, 16H;



OCH₂CH₂), 3.61 (s, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.88 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.89 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.97 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.02 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.40 (s, 4H; PhCH₂), 4.45 (s, 4H; CH₂OOC), 6.71 (d, ³J(H, H) = 8.2 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (dd, ³J(H, H) = 8.2 Hz, ⁴J(H, H) = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, ⁴J(H, H) = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 7.44 (dd, ³J(H, H) = 8.4 Hz, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.94 (CH₃); 22.56, 25.93, 25.96, 26.00, 29.08, 29.17, 29.26, 29.34, 29.38, 29.40, 29.42, 29.49, 29.52, 29.53, 29.57, 31.83 (CH₂); 44.20 (C1); 63.85 (C2); 68.91 (C10); 69.04, 69.18, 69.30, 69.41 (ArOCH₂); 73.50 (C11); 112.11 (C8); 113.63 (C13); 113.91 (C16); 114.52 (C5); 120.27 (C17); 122.50 (C4); 123.55 (C9); 131.04 (C12); 148.77 (C6); 148.87 (C15); 149.42 (C14); 153.46 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1714 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1797.0 [M+Na]⁺, 1813.7 [M+K]⁺.

10.12.6 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4-dihexadecyloxybenzoyloxy)propan 24c

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.31 g (0.33 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyl-oxymethyl)-1,3-dihydroxypropan **23**

0.8 g (1.33 mmol) 3,4-Dihexadecyloxybenzoesäure **9g**

0.68 g (1.6 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.37 g (53 % d. Th.)

Fp.: 42 °C

C₁₃₇H₂₄₀O₁₄

ber.: C 77.94

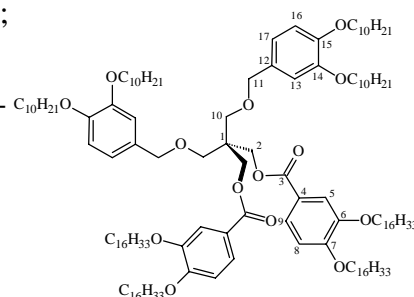
H 11.45

2111.1 g/mol

gef.: C 77.92

H 11.42

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.88 (m, 24H; CH₃), 1.24-1.47 (m, 160H; CH₂), 1.70-1.83 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.59 (s, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.86 (t, ³J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.88 (t, ³J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.95 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; CH₂OCH₂COO), 4.38 (s, 4H; PhCH₂), 4.43 (s, 4H; CH₂OOC), 6.70 (d, ³J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.73 (dd, ³J(H, H) = 8.3 Hz, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.75 (d, ³J(H, H) = 8.6 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.43 (dd, ³J(H, H) = 8.6 Hz, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (d,



$^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.95$ (CH_3); 22.56, 25.94, 25.97, 29.07, 29.17, 29.26, 29.32, 29.36, 29.40, 29.53, 29.57, 29.62, 31.83 (CH_2); 44.18 (C1); 63.83 (C2); 68.87 (C10); 69.02, 69.15, 69.28, 69.38 (ArOCH_2); 73.49 (C11); 112.04 (C8); 113.58 (C13); 113.84 (C16); 114.46 (C5); 120.26 (C17); 122.46 (C4); 123.54 (C9); 131.00 (C12); 148.74 (C6); 148.84 (C15); 149.38 (C14); 153.43 (C7); 166.26 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1718$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 2132.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 2149.1 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

10.12.7 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-bis(3,4,5-tridecyloxybenzoyloxy)-propan **24d**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl_3 /Petrolether (1 : 2...0).

Ansatz: 0.29 g (0.31 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyl-oxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.73 g (1.24 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **9k**

0.63 g (1.49 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.56 g (87 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ($^\circ\text{C}$): cr -8 Col_h 14 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{232}\text{O}_{16}$ ber.: C 76.54 H 11.19

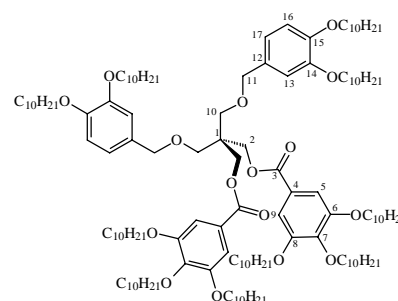
2087.0 g/mol gef.: C 76.56 H 11.34

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ -0.87 (m, 30H; CH_3), 1.25-1.43 (m, 140H; CH_2), 1.68-1.79 (m, 20H; OCH_2CH_2), 3.59 (s, 4H; $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$), 3.84-3.91 (m, 16H; CH_2OPhCOO , $\text{CH}_2\text{OPhCH}_2$), 3.97 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 4H; CH_2OPhCOO), 4.38 (s, 4H; PhCH_2), 4.45 (s, 4H; CH_2OOC), 6.69 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 6.72 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 6.76 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 7.15 (s, 4H; Ar-H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.94$ (CH_3); 22.56, 25.97, 25.98, 26.00, 26.05, 29.26, 29.29, 29.34, 29.39, 29.43, 29.52, 29.57, 29.65, 30.29, 31.83 (CH_2); 44.26 (C1); 63.99 (C2); 69.11, 69.18, 69.20, 69.35 (ArOCH_2); 73.49 (C10); 73.56 (C11); 108.16 (C9, C5); 113.45 (C13); 113.76 (C16); 120.06 (C17); 124.66 (C4); 130.88 (C12); 142.78 (C7); 148.91 (C15); 149.40 (C14); 152.97 (C6, C8); 166.17 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1716$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 2108.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 2125.5 $[\text{M}+\text{K}]^+$.



10.12.8 1,3-Bis(4-decyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-propan 24e

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.376 g (0.4 mmol) 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23**

0.45 g (1.6 mmol) 4-Decyloxybenzoesäure

0.81 g (1.92 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.36 g (62 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 0 Col_h 2 is

C₉₃H₁₅₂O₁₂ ber.: C 76.40 H 10.47

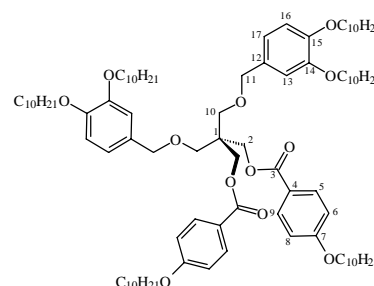
1462.1 g/mol gef.: C 76.22 H 10.44

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.88 (m, 18H; CH₃), 1.25-1.47 (m, 84H; CH₂), 1.69-1.80 (m, 12H; OCH₂CH₂), 3.58 (s, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.86 (t, ³J(H, H) = 6.5 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.88 (t, ³J(H, H) = 6.7 Hz, 4H; CH₂OCH₂Ph), 3.96 (t, ³J(H, H) = 6.5 Hz, 2H; CH₂OCH₂COO), 4.38 (s, 4H; PhCH₂), 4.43 (s, 4H; CH₂OOC), 6.69 (d, ³J(H, H) = 8.3 Hz, 2H; Ar-H), 6.74 (dd, ³J(H, H) = 8.3 Hz, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.77 (d, ⁴J(H, H) = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 6.81 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 4H; Ar-H), 7.81 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.68, 26.03, 26.06, 29.17, 29.31, 29.35, 29.37, 29.40, 29.49, 29.56, 29.57, 29.60, 29.66, 31.89, 31.92 (CH₂); 44.18 (C1); 63.80 (C2); 68.21 (OOCArOCH₂); 68.75 (C10); 69.16, 69.40 (ArOCH₂); 73.45 (C11); 113.59 (C13); 113.79 (C16); 114.06 (C6, C8); 120.27 (C17); 122.25 (C4); 130.90 (C12); 131.51 (C5, C9); 148.68 (C14); 149.22 (C15); 162.95 (C7); 165.98 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1484.1 [M+Na]⁺, 1500.8 [M+K]⁺.



10.13 Synthese der Pentaerythritolether 25 und 27

10.13.1 Veretherung von 2,2-Bis-(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23** mit 3,4-Didecyloxybenzylbromid

In 15 ml wasserfreiem DMF werden 53 mg (2.2 mmol) NaH (mineralölfrei) und 0.94 g (1 mmol) 2,2-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-1,3-propandiol **23** unter einer Inertgasatmosphäre 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dazu tropft man eine Lösung von 2 mmol

frisch dargestelltem 3,4-Didecyloxybenzylbromid in 40 ml DMF. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 50 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Aus dem Rückstand konnten durch fliehkraftvermittelte Chromatographie Verbindung **25** und Alkohol **26** isoliert werden.

10.13.2 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)-propan **25**

Elutionsmittel: Petrolether/Essigsäureethylester (10 : 0.05).

Ausbeute: 90 mg (5 % d. Th.)

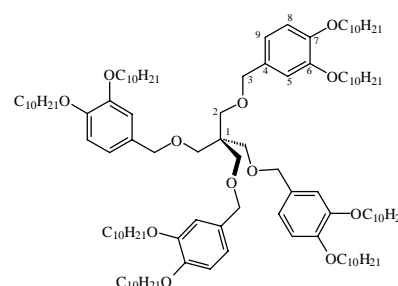
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 14 Col_h 21 is

C₁₁₃H₁₉₆O₁₂

1746.6 g/mol

ber.: C 77.71 H 11.30

gef.: C 77.60 H 11.22



¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.91-0.96 (m, 24H; CH₃), 1.29-1.34 (m, 96H; CH₂), 1.44-1.48 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.71-1.78 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.84 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH₂), 3.87 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 8H; OCH₂), 3.97 (s, 8H; CCH₂), 4.54 (s, 8H; CH₂Ph), 6.81 (d, ³J(H; H) = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 6.98 (dd, ³J(H; H) = 8.2 Hz, ⁴J(H; H) = 1.8 Hz, 4H; Ar-H), 7.03 (d, ⁴J(H; H) = 1.8 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 14.11 (CH₃); 22.89, 26.42, 26.45, 29.61, 29.64, 29.73, 29.76, 29.84, 29.87, 29.89, 29.93, 29.96, 32.14, 32.16 (CH₂); 46.26 (C1); 69.17, 69.27 (ArOCH₂); 69.90 (C2); 73.72 (C3); 114.04 (C5); 114.26 (C8); 120.45 (C9); 132.22 (C4); 149.54 (C7); 150.15 (C6).

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1745.8 [M]⁺.

10.13.3 (3,4-Didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propanol **26**

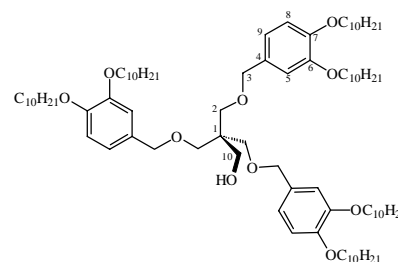
Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1.0).

Ausbeute: 0.33 g (24 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 11 Col_h 29 is

C₈₆H₁₅₀O₁₀

1343.9 g/mol



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH₃), 1.25-1.40 (m, 72H; CH₂),

1.42-1.45 (m, 12 H; O(CH₂)₂CH₂), 1.73-1.81 (m, 12H; OCH₂CH₂), 3.50 (s, 6H; CH₂OCH₂Ph), 3.72 (s, 2H; CH₂OH), 3.93 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH₂), 3.94 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH₂), 4.36 (s, 6H; CH₂Ph), 6.75 (dd, ³J(H, H) = 8.2 Hz, ⁴J(H, H) = 1.6 Hz, 3H; Ar-H), 6.78 (d, ³J(H, H) = 8.2 Hz, 3H; Ar-H), 6.79 (d, ⁴J(H, H) = 1.6 Hz, 3H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.94 (CH₃); 22.56, 25.97, 26.00, 29.24, 29.25, 29.31, 29.36, 29.38, 29.50, 29.49, 29.54, 31.82 (CH₂); 44.96 (C1); 66.19 (C10); 69.34, 69.44 (ArOCH₂); 70.84 (C2); 73.50 (C3); 113.71 (C5); 113.95 (C8); 120.27 (C9); 131.21 (C4); 148.94 (C7); 149.39 (C6).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3454 (OH).

10.13.4 (3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-3-(3,4-didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propan 27

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (10 : 2...0).

Ansatz: 0.21 g (0.16 mmol) 3-(3,4-Didecyloxybenzyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzyloxymethyl)propanol **26**

0.13 g (0.31 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

0.16 g (0.37 mmol) CMC

40 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.198 g (75 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 10 Col_h 23 is

C₁₁₃H₁₉₄O₁₃

ber.: C 77.09

H 11.10

1760.5 g/mol

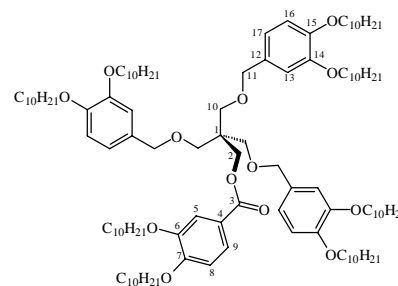
gef.: C 76.98

H 11.03

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 24H; CH₃), 1.25-1.42 (m, 112H; CH₂), 1.70-1.85 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.54 (s, 6H; CH₂OCH₂Ph), 3.88 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 6H; CH₂OPhCH₂), 3.90 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 6H; CH₂OPhCH₂), 3.95 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CH₂OPhCOO), 4.00 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CH₂OPhCOO), 4.36 (s, 8H; CH₂OOC, PhCH₂), 6.71-6.78 (m, 10H; Ar-H), 7.36 (dd, ³J(H, H) = 8.4 Hz, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 1H; Ar-H), 7.45 (d, ⁴J(H, H) = 1.9 Hz, 1H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.97 (CH₃); 22.58, 25.98, 26.01, 29.10, 29.17, 29.27, 29.33, 29.37, 29.40, 29.42, 29.52, 29.58, 31.84 (CH₂); 44.84 (C1); 64.13 (C2); 68.99 (C10); 69.18, 69.39 (ArOCH₂); 73.38 (C11); 111.98 (C8); 113.53 (C13); 113.82 (C16); 114.40 (C5); 120.12 (C17); 122.74 (C4); 123.42 (C9); 131.38 (C12); 148.64 (C7); 148.72 (C14); 149.29 (C15); 153.26 (C6); 166.28 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1713 (C=O).



MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 1782.4 $[M+Na]^+$, 1798.7 $[M+K]^+$.

10.14 Synthese der peracylierten Verbindungen 28-35

10.14.1 Tetrakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)erythritol **28**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: $CHCl_3$ / Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.122 g (1 mmol) m-Erythritol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.42 g (24 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ($^{\circ}C$): cr 57 (Col_h 39) is

$C_{112}H_{186}O_{16}$

ber.: C 75.21

H 10.48

1788.5 g/mol

gef.: C 75.48

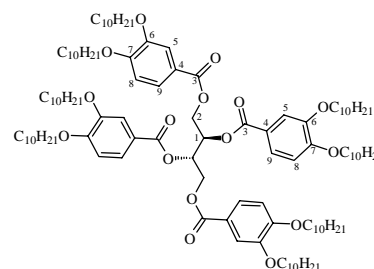
H 10.43

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83-0.88 (m, 24H; CH_3), 1.26-1.34 (m, 96H; CH_2), 1.40-1.47 (m, 16H; $O(CH_2)_2CH_2$), 1.74-1.84 (m, 16H; OCH_2CH_2), 3.91-3.96 (m, 8H; OCH_2), 3.97-4.02 (m, 8H; OCH_2), 4.52 (dd, $^2J(H, H) = 12.1$ Hz, $^3J(H, H) = 5.8$ Hz, 2H; $CHCH_AH_B$), 4.82 (dd, $^2J(H, H) = 11.8$ Hz, $^3J(H, H) = 2.9$ Hz, 2H; $CHCH_AH_B$), 5.85-5.87 (m, 2H; CH), 6.79 (d, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, 2H; Ar-H), 6.80 (d, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (d, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.58 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.60 (dd, $^3J(H, H) = 8.5$ Hz, $^4J(H, H) = 2.0$ Hz, 2H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.05 (CH_3); 22.66, 22.68, 25.99, 26.08, 29.12, 29.27, 29.33, 29.37, 29.39, 29.48, 29.56, 29.60, 29.66, 31.90, 31.93 (CH_2); 62.61 (C2); 69.08, 69.12, 69.20, 69.34 ($ArOCH_2$); 70.11 (C1); 112.14 (C8); 114.38, 114.62 (C5); 121.64, 121.85 (C4); 123.75, 123.96 (C9); 148.67, 148.78 (C6); 153.46, 153.77 (C7); 165.20, 165.90 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} /cm^{-1} = 1727$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 1789.4 $[M+H]^+$, 1812.0 $[M+Na]^+$, 1828.3 $[M+K]^+$.



10.14.2 Tetrakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)-*D*-threitol **29**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/ Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.122 g (1 mmol) *D*-Threitol

3.5 g (8 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.1 g (9.6 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.35 g (20 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 44 (Col_h 40) is

C₁₁₂H₁₈₆O₁₆

ber.: C 75.21

H 10.48

1788.5 g/mol

gef.: C 75.05

H 10.31

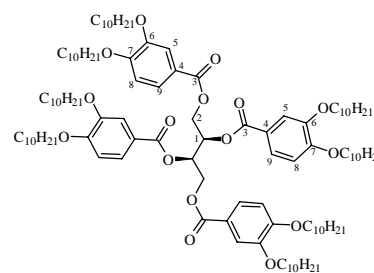
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.1 Hz, 24H; CH₃), 1.25-1.33 (m, 96H; CH₂), 1.40-1.45 (m, 16H; O(CH₂)₂CH₂), 1.73-1.83 (m, 16H; OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J(H, H) = 7.1 Hz, 4H; OCH₂), 3.95 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 4H; OCH₂), 3.99 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 8H; OCH₂), 4.59 (dd, ²J(H, H) = 12.0 Hz, ³J(H, H) = 6.1 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 4.68 (dd, ²J(H, H) = 11.8 Hz, ³J(H, H) = 3.9 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 5.84-5.88 (m, 2H; CH), 6.78 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.45 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.49 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.56 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.61 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (CH₃); 22.67, 25.97, 26.07, 29.08, 29.25, 29.34, 29.37, 29.48, 29.57, 29.62, 29.66, 31.90 (CH₂); 62.69 (C2); 69.00, 69.23 (ArOCH₂); 69.92 (C1) 111.93 (C8); 114.18, 114.46 (C5); 121.52, 121.66 (C4); 123.71, 123.81 (C9); 148.57, 148.64 (C6); 153.40, 153.63 (C7); 165.36, 165.89 (3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1720 (C=O).

[α]_D²⁰ (11 mg/1ml; CHCl₃): 2.1 °.

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1790.9 [M+H]⁺, 1812.9 [M+Na]⁺, 1829.5 [M+K]⁺.



10.14.3 Pentakis-*O*-(3,4-didecyloxybenzoyl)adonitol **30**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

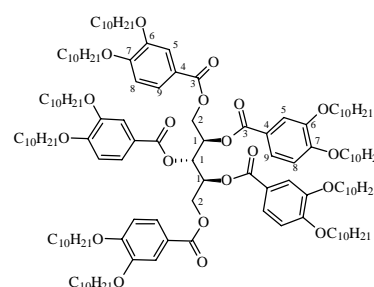
Elutionsmittel: CHCl₃/ Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.076 g (0.5 mmol) Adonitol

2.2 g (5 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

2.5 g (6 mmol) CMC

50ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂



Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.09 g (8 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 54 (Col_h 36) isC₁₄₀H₂₃₂O₂₀ ber.: C 75.23 H 10.45

2235.1g/mol gef.: C 75.31 H 10.44

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.82-0.88 (m, 30H; CH₃), 1.24-1.38 (m, 120H; CH₂), 1.42-1.44 (m, 20H; O(CH₂)₂CH₂), 1.71-1.83 (m, 20H; OCH₂CH₂), 3.89-3.93 (m, 10H; OCH₂), 3.95-4.02 (m, 10H; OCH₂), 4.49 (dd, ²J(H, H) = 12.0 Hz, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 4.85 (dd, ²J(H, H) = 12.1 Hz, ³J(H, H) = 3.9 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 5.91-5.94 (m, 2H; CHCHCH), 6.04 (t, ³J(H, H) = 5.4 Hz, 1H; CHCHCH), 6.72 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 6.79 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 6.80 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.43 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.53 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.59 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.61 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃); 22.66, 25.97, 26.06, 29.09, 29.22, 29.32, 29.38, 29.48, 29.55, 29.60, 31.91 (CH₂); 62.64 (C2); 69.02, (ArOCH₂); 70.29 (C1) 111.85, 111.96 (C8); 114.10, 114.20, 114.38 (C5); 121.21; 121.43, 121.73 (C4); 123.68, 123.97 (C9); 148.51, 148.66 (C6); 153.26, 153.58, 153.78 (C7); 164.81, 165.18, 165.86 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1721 (C=O).MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2234.9 [M]⁺, 2257.7 [M+Na]⁺, 2273.0 [M+K]⁺.**10.14.4 Hexakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-mannitol 31**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/ Petrolether (1,5 : 1).

Ansatz: 0.091 g (0.5 mmol) D-Mannitol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

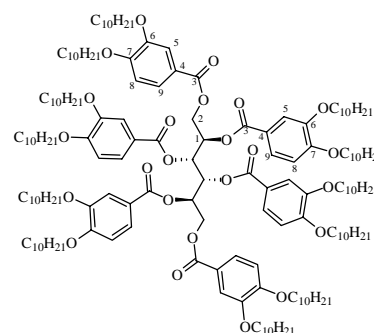
Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.35 g (26 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col_h 55 isC₁₆₈H₂₇₈O₂₄ ber.: C 75.24 H 10.44

2681.7g/mol gef.: C 74.86 H 10.21

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.88 (m, 36H; CH₃), 1.25-1.48 (m, 168H; CH₂), 1.67-1.83 (m, 24H; OCH₂CH₂), 3.82-3.93 (m, 20H; OCH₂), 3.98 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 4H; OCH₂), 4.45 (dd, ²J(H, H) = 12.3 Hz, ³J(H, H) = 5.7 Hz, 2H;



CHCH_AH_B), 4.86 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.4 \text{ Hz}$, 2H; CHCH_AH_B), 5.75-5.77 (m, 2H; CHCHCHCH), 6.10 (virt. d, 2H; CHCHCHCH), 6.59 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 6.60 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 6.73 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 7.38 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 7.42 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 4H; Ar-H), 7.45 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 7.49 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H), 7.56 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 2H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.08$ (CH_3); 22.68, 26.03, 26.07, 26.09, 26.13, 29.15, 29.18, 29.26, 29.30, 29.33, 29.36, 29.40, 29.44, 29.46, 29.48, 29.53, 29.55, 29.60, 29.61, 29.64, 29.68, 31.92, 31.94 (CH_2); 62.35 (C2); 68.92, 68.96, 69.05, 69.07, 69.18 (ArOCH_2); 70.22 (C1) 111.82, 111.93 (C8); 114.12, 114.29, 114.49 (C5); 121.36; 121.64, 121.71 (C4); 123.68, 123.81, 123.94 (C9); 148.47, 148.56, 148.67 (C6); 153.20, 153.42, 153.64 (C7); 164.91, 165.21, 165.84 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1715$ (C=O).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (9 mg/1ml; CHCl_3): 28.1 °.

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z : 2682.2 $[\text{M}]^+$, 2705.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

10.14.5 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1-deoxypentakis-O-(3,4-didecyloxybenzoyl)-D-sorbitol 32

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl_3 / Petrolether (1,5 : 1)

Ansatz: 0.135 g (0.75 mmol) 1-Amino-1-deoxy- D-sorbitol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

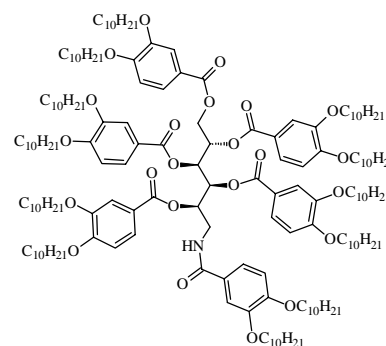
Ausbeute: 0.71 g (35 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col_h 78 is

$\text{C}_{168}\text{H}_{279}\text{NO}_{23}$ ber.: C 75.27 H 10.48 N 0.52

2680.7g/mol gef.: C 75.15 H 10.50 N 0.50.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ -0.89 (m, 36H; CH_3), 1.27-1.53 (m, 168H; CH_2), 1.70-1.86 (m, 24H; OCH_2CH_2), 3.63-3.66 (m, 1H; CH_AH_BNH), 3.84-4.02 (m, 24H; OCH_2), 4.16-4.23 (m, 1H; CH_AH_BNH), 4.42 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1H; CH_AH_BCH), 4.78 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.5 \text{ Hz}$, 1H; CH_AH_BCH), 5.62-5.64 (m, 1H; CH), 5.74-5.78 (m, 1H; CH), 5.96 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.9 \text{ Hz}$, 1H; CH), 6.18 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.7 \text{ Hz}$, 1H; CH), 6.52 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$, 1H; Ar-H), 6.60 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$, 1H; Ar-H), 6.71-6.77 (m, 5H; Ar-H), 7.16-7.19 (m, 1H; NH), 7.37-7.60 (m, 11H; Ar-H).



IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3369 (NH), 1722 (C=O), 1651 (C=O), 1514 (NH).

$[\alpha]_D^{20}$ (21.6 mg/2ml; CHCl₃): 3.6 °.

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 2683.5 [M]⁺; 2705.3 [M+Na]⁺.

10.14.6 1,2,3-Tris(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 33

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃; umkristallisiert aus Essigsäureethylester

Ansatz: 0.138 g (1.5 mmol) frisch destilliertes Glycerol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.55 g (27 % d. Th.)

Fp: 98 °C

C₈₄H₁₄₀O₁₂

ber.: C 75.19

H 10.51

1341.8 g/mol

gef.: C 75.19

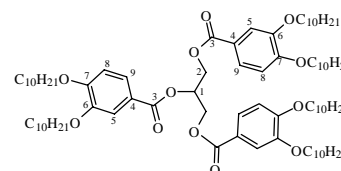
H 10.52

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 18H; CH₃), 1.25-1.33 (m, 72H; CH₂), 1.40-1.45 (m, 12H; O(CH₂)₂CH₂), 1.74-1.84 (m, 12H; OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; OCH₂), 3.96 (t, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 4H; OCH₂), 3.99-4.02 (m, 6H; OCH₂), 4.57 (dd, ²J(H, H) = 11.7 Hz, ³J(H, H) = 6.1 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 4.67 (dd, ²J(H, H) = 11.7 Hz, ³J(H, H) = 4.6 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 5.71-5.76 (m, 1H; CH), 6.81 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 3H; Ar-H), 7.49 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.50 (d, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.60 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.62 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.2 Hz, 1H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (CH₃); 22.68, 25.95, 26.03, 29.04, 29.18, 29.33, 29.36, 29.44, 29.55, 29.59, 29.64, 31.89, 31.90 (CH₂); 62.80 (C2); 68.99, 69.17, 69.19 (ArOCH₂); 69.57 (C1); 111.83, 111.85 (C8); 114.19, 114.30 (C5); 121.69, 121.72 (C4); 123.70, 123.82 (C9); 148.54, 149.00 (C6); 153.42, 153.50 (C7); 165.52, 165.94 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1724 (C=O).

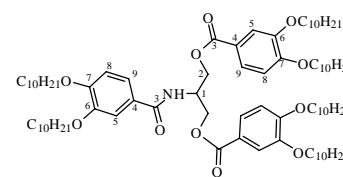
MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1363.8 [M+Na]⁺, 1380.4 [M+K]⁺.



10.14.7 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,3-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 34

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: CHCl₃/Methanol (10 : 0...0.05); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1.5 mmol) 2-Amino-1,3-propan diol
3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**
4.6 g (10.8 mmol) CMC
70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂
Spatelspitze DMAP



Ausbeute: 0.47 g (23 % d. Th.)

Fp: 94 °C

C₈₄H₁₄₁NO₁₁

ber.: C 75.24

H 10.59

N 1.04

1340.9 g/mol

gef.: C 75.24

H 10.58

N 0.89

¹H NMR (400 MHz, Aceton-D₆): δ = 0.88 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 18H; CH₃), 1.30-1.41 (m, 72H; CH₂), 1.47-1.51 (m, 12H; O(CH₂)₂CH₂), 1.73-1.83 (m, 12H; OCH₂CH₂), 3.95-3.98 (m, 6H; OCH₂), 4.04 (t, ³J(H, H) = 6.4 Hz, 2H; OCH₂), 4.07 (t, ³J(H, H) = 6.3 Hz, 4H; OCH₂), 4.55 (dd, ²J(H, H) = 11.2 Hz, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 4.62 (dd, ²J(H, H) = 11.4 Hz, ³J(H, H) = 5.6 Hz, 2H; CHCH_AH_B), 4.91-4.92 (m, 1H; CH), 6.95 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 1H; Ar-H), 6.97 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.46 (s, 1H; Ar-H), 7.47 (d, ³J(H, H) = 2 Hz, 1H; N-H), 7.54 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.62 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.68 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 1H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.66, 25.97, 26.04, 29.09, 29.15, 29.24, 29.32, 29.35, 29.37, 29.44, 29.56, 29.59, 29.64, 29.68, 31.90, 31.91 (CH₂); 49.12 (C1); 63.48 (C2); 69.07, 69.18, 69.28, 69.35 (ArOCH₂); 112.02, 112.44 (C8); 112.74, 114.49 (C5); 119.63, 121.69 (C4); 123.78, 126.49 (C9); 148.68, 149.05 (C6); 152.15, 153.66 (C7); 166.64, 166.96 (C3).

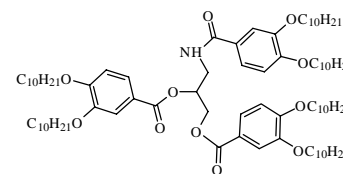
IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3250 (N-H), 1723 (C=O), 1670 (C=O), 1632 (N-H), 1551 (N-H).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1343.3 [M+H]⁺, 1364.9 [M+Na]⁺, 1381.3 [M+K]⁺.

10.14.8 (3,4-Didecyloxybenzoylamino)-1,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)propan 35

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;
Elutionsmittel: CHCl₃/Methanol (10 : 0...0.05); umkristallisiert aus Essigsäureethylester.

Ansatz: 0.136 g (1.5 mmol) 1-Amino-2,3-propan diol
3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**
4.6 g (10.8 mmol) CMC
70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂



Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.22 g (11 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen: cr 97 (M 65) is

C₈₄H₁₄₁NO₁₁ ber.: C 75.24 H 10.59 N 1.04

1340.9 g/mol gef.: C 75.45 H 10.58 N 0.95

¹H NMR (400 MHz, Aceton-D₆): δ = 0.85-0.88 (m, 18H; CH₃), 1.28-1.36 (m, 72H; CH₂), 1.45-1.53 (m, 12H; O(CH₂)₂CH₂), 1.71-1.82 (m, 12H; OCH₂CH₂), 3.82-3.99 (m, 8H; OCH₂, CH₂NH), 4.01-4.06 (m, 6H; OCH₂), 4.48 (dd, ²J(H, H) = 12.0 Hz, ³J(H, H) = 6.6 Hz, 1H; CHCH_AH_B), 4.71 (dd, ²J(H, H) = 12.0 Hz, ³J(H, H) = 3.7 Hz, 1H; CHCH_AH_B), 5.55-5.60 (m, 1H; CH), 6.93 (d, ³J(H, H) = 9.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.96 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 6.98 (d, ³J(H, H) = 8.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (d, ⁴J(H, H) = 2 Hz, 1H; Ar-H), 7.44 (dd, ³J(H, H) = 9.0 Hz, ⁴J(H, H) = 2 Hz, 1H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.51 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.58 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.62 (dd, ³J(H, H) = 8.5 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.97 (t, ³J(H, H) = 6.1 Hz, 1H; N-H).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3388 (N-H), 1721 (C=O), 1691 (C=O), 1637 (N-H), 1544 (N-H).MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 1340.8 [M]⁺.

10.15 Synthese der Tribenzoate 36-39

10.15.1 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-propan 36

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.16 g (1.5 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-1,3-propan-diol

3.9 g (9 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

4.6 g (10.8 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.56 g (28 % d. Th.)

Fp: 76 °C

C₈₅H₁₄₂O₁₂

ber.: C 75.29

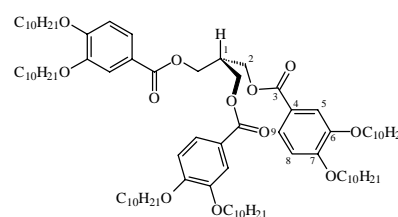
H 10.54

1355.9 g/mol

gef.: C 75.31

H 10.49

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH₃), 1.25-1.41 (m, 72H; CH₂), 1.43-1.46 (m, 12H; O(CH₂)₂CH₂), 1.76-1.85 (m, 12H; OCH₂CH₂), 2.82 (t, ³J(H, H) = 5.8 Hz, 1H; CH), 3.97-4.03 (m, 12H; OCH₂CH₂), 4.51 (d, ³J(H, H) = 5.8 Hz, 6H; CCH₂), 6.80 (d, ³J(H, H) = 8.6 Hz, 3H; Ar-H), 7.50 (d, ⁴J(H, H) =



2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.59 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 3H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.92$ (CH_3); 22.53, 25.84, 25.89, 28.95, 29.08, 29.22, 29.26, 29.30, 29.45, 29.47, 29.50, 31.78 (CH_2); 38.04 (C1); 62.41 (C2); 68.96, 69.25 (ArOCH_2); 111.97 (C8); 114.38 (C5); 122.04 (C4); 123.70 (C9); 148.74 (C6); 153.56 (C7); 166.34 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$ (C=O).

10.15.2 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-methylpropan 37

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl_3 /Petrolether (3 : 1...0).

Ansatz: 0.120 g (1 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-

1,3-propandiol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

50 ml wasser-und alkoholfreies CH_2Cl_2

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.13 g (10 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ($^\circ\text{C}$): cr 16 M 19 is

$\text{C}_{86}\text{H}_{144}\text{O}_{12}$ ber.: C 75.40 H 10.58

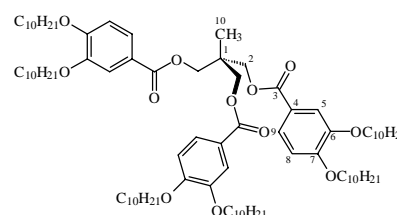
1369.9 g/mol gef.: C 75.26 H 10.50

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ -0.87 (m, 18H; CH_3), 1.24-1.34 (m, 75H; CCH_3 , CH_2), 1.42-1.48 (m, 12H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.77-1.84 (m, 12H; OCH_2CH_2), 3.98-4.03 (m, 12H; OCH_2CH_2), 4.40 (s, 6H; CCH_2), 6.80 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 3H; Ar-H), 7.50 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 3H; Ar-H), 7.58 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 3H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.09$ (CH_3); 17.63 (C10); 22.67, 25.97, 26.03, 29.06, 29.20, 29.34, 29.38, 29.43, 29.58, 31.90 (CH_2); 39.41 (C1); 66.40 (C2); 69.03, 69.31 (ArOCH_2); 111.96 (C8); 114.36 (C5); 122.00 (C4); 123.57 (C9); 148.64 (C6); 153.44 (C7); 166.13 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1713$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHB) m/z: 1369.6 $[\text{M}]^+$, 1392.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1409.5 $[\text{M}+\text{K}]^+$.



10.15.3 (3,4-Didecyloxybenzoyloxy)-2,2-bis(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)butan 38

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.134 g (1 mmol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

70 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.33 g (24 % d. Th.)

Fp: 15 °C

C₈₇H₁₄₆O₁₂

ber.: C 75.50

H 10.62

1383.9 g/mol

gef.: C 75.34

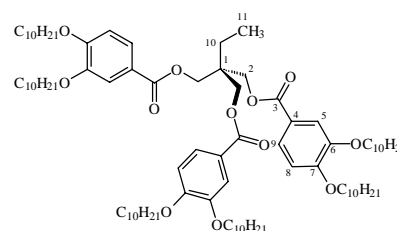
H 10.58

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.87 (m, 18H; CH₃), 1.02 (t, ³J(H, H) = 7.4 Hz, 3H; CCH₂CH₃), 1.25-1.33 (m, 72H; CH₂), 1.41-1.48 (m, 12H; O(CH₂)₂CH₂), 1.68-1.84 (m, 14H; CCH₂CH₃, OCH₂CH₂), 3.97-4.02 (m, 12H; OCH₂CH₂), 4.42 (s, 6H; CCH₂), 6.79 (d, ³J(H, H) = 8.6 Hz, 3H; Ar-H), 7.48 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H), 7.56 (dd, ³J(H, H) = 8.6 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 3H; Ar-H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (C11); 13.95 (CH₃); 22.56 (CH₂); 23.72 (C10); 25.86, 25.92, 28.98, 29.11, 29.23, 29.25, 29.29, 29.34, 29.46, 29.48, 29.50, 29.53, 31.81 (CH₂); 41.60 (C1); 64.60 (C2); 69.02, 69.29 (ArOCH₂); 112.07 (C8); 114.45 (C5); 122.15 (C4); 123.65 (C9); 148.80 (C6); 153.59 (C7); 166.30 (C3).

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1718 (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHAB) m/z: 1385.2 [M]⁺, 1424.2 [M+K]⁺.



10.15.4 1,3-Bis(3,4-didecyloxybenzoyloxy)-2-(3,4-didecyloxybenzoyloxymethyl)-2-nitropropan **39**

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3;

Elutionsmittel: CHCl₃/Petrolether (1 : 1...0).

Ansatz: 0.151 g (1 mmol) Tris(hydroxymethyl)nitromethan

2.6 g (6 mmol) 3,4-Didecyloxybenzoesäure **9d**

3.1 g (7.2 mmol) CMC

50 ml wasser-und alkoholfreies CH₂Cl₂

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.29 g (20 % d. Th.)

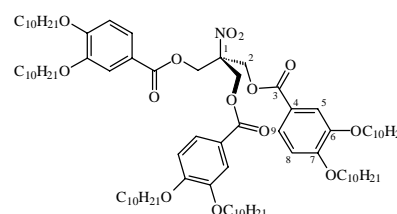
Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr 47 (Col_h 24) is

C₈₅H₁₄₁NO₁₄

ber.: C 72.88

H 10.14

N 1.00



10.16.2 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethyl- ester 40b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.4;

Elutionsmittel: CHCl₃/ Petrolether (1 : 3...0).

Ansatz: 1.4 g (7.5 mmol) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester

8.8 g (22.5 mmol) 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluorodecan-1-ol

5.9 g (22.5 mmol) Triphenylphosphin

3.5 ml (22.5 mmol) DEAD

70 ml wasserfreies THF

Ausbeute: 2.2 g (31 % d. Th.)

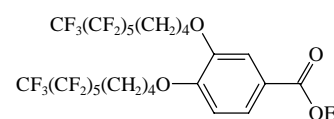
Fp.: 56 °C

C₂₉H₂₄F₂₆O₄

930.4 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, ³J(H, H) = 7.1 Hz, 3H; CH₃), 1.82-2.06 (m, 8H; CH₂), 2.12-2.25 (m, 4H; OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J(H, H) = 5.9 Hz, 4H; OCH₂CH₂), 4.34 (q, 2H; OCH₂CH₃), 6.85 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 1H; Ar-H) 7.52 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.65 (dd, ³J(H, H) = 5.9 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H).

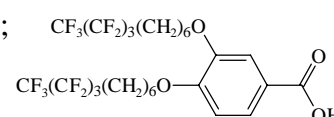
MS m/z (rel. Intensität, %): 930 (M⁺, 100), 884 (10), 556 (22), 182 (69), 154 (25), 138 (25).



10.16.3 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)- benzoesäure 41a

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2;

abgesaugten weißen Feststoff bei 25 °C im Vakuum getrocknet.



Ansatz: 1.7 g (2.2 mmol) 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethylester **40a**

0.25 g (4.4 mmol) KOH

50 ml Ethanol

Ausbeute: 1.4 g (88% d. Th.)

Fp.: 54-56 °C

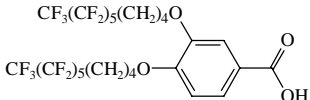
C₂₇H₂₈F₁₈O₄

758.4 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/Freon113): δ = 1.48-1.59 (m, 8H; (CH₂)₂CF₂), 1.61-1.73 (m, 4H; O(CH₂)₃CH₂), 1.84-1.88 (m, 4H; O(CH₂)₂CH₂), 2.01-2.13 (m, 4H; OCH₂CH₂), 4.04-4.08 (m, 4H; OCH₂), 6.88 (d, ³J(H, H) = 8.4 Hz, 1H; Ar-H), 7.58 (d, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.72 (dd, ³J(H, H) = 8.4 Hz, ⁴J(H, H) = 2.0 Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 758 (M⁺, 13), 154 (100).

10.16.4 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäure 41b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.2; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_4\text{O}$
 abgesaugten weißen Feststoff bei 25 °C im Vakuum getrocknet. 

Ansatz: 2.2 g (2.4 mmol) 3,4-Bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoesäureethylester **40b**

0.3 g (5 mmol) KOH

50 ml Ethanol

Ausbeute: 1.7 g (79 % d. Th.)

Fp.: 113 °C

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{F}_{26}\text{O}_4$

902.3 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Freon}113$): δ = 1.91-1.96 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2$), 2.16-2.29 (m, 4H; OCH_2CH_2), 4.12 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.8$ Hz, 4H; OCH_2), 6.90 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, 1H; Ar-H), 7.46 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 1H; Ar-H), 7.79 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 1H; Ar-H).

MS m/z (rel. Intensität, %): 902 (M^+ , 82), 528 (29), 154 (100).

10.16.5 1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxy)benzoyloxy]-2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perfluorodecyloxymethyl)propan 42a

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl_3 .

Ansatz: 41 mg (0.3 mmol) Pentaerythritol

1.36 g (1.8 mmol) **41a**

0.91 g (2.16 mmol) CMC

je 20 ml wasser-und alkoholfreies

CH_2Cl_2 und Freon 113

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.11 g (12 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen (°C): cr ? Col_h 100 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{116}\text{F}_{72}\text{O}_{16}$

ber.: C 43.81

H 3.77

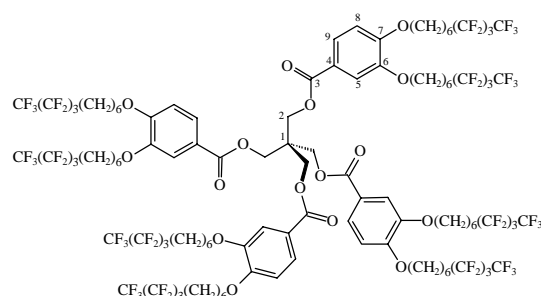
3097.9 g/mol

gef.: C 43.79

H 3.95

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.44-1.62 (m, 48H; CH_2), 1.77-1.85 (m, 16H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.99-2.08 (m, 16H; OCH_2CH_2), 3.98 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 8H; OCH_2CH_2), 4.01 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 8H; OCH_2CH_2), 4.60 (s, 8H; CCH_2), 6.78 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H), 7.58 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 19.97, 25.60, 25.64, 28.72, 28.82 (CH_2); 30.59 (t, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 22.4$ Hz), 43.13 (C1); 63.20 (C2); 68.65, 68.89 (ArOCH₂); 111.99



(C8); 114.27 (C5); 121.87 (C4); 123.86 (C9); 148.69 (C6); 153.55 (C7); 166.05 (C3).

^{19}F NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = -82.76$ (s, 24F; CF_3); $-116.34 - -116.41$ (m, 16F; CH_2CF_2); -126.17 (s, 16F; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$); -127.76 (s, 16F; CF_3CF_2).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1717$ (C=O)

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 3124.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 3141.4 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

10.16.6 1,3-Bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxy)benzoyloxy]-2,2-bis[3,4-bis(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyloxymethyl)propan 42b

Synthetisiert nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 10.3.3; Elutionsmittel: CHCl_3 .

Ansatz: 41 mg (0.3 mmol) Pentaerythritol

1.62 g (1.8 mmol) **41b**

0.91 g (2.16 mmol) CMC

je 20 ml wasser- und alkoholfreies

CH_2Cl_2 und Freon 113

Spatelspitze DMAP

Ausbeute: 0.48 g (44 % d. Th.)

Phasenumwandlungstemperaturen ($^\circ\text{C}$): cr 88 Col_h 131 is

$\text{C}_{113}\text{H}_{84}\text{F}_{104}\text{O}_{16}$

ber.: C 36.94 H 2.30

3673.6 g/mol

gef.: C 37.18 H 2.28

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.79-1.93$ (m, 32H; CH_2), 2.11-2.20 (m, 16H; OCH_2CH_2), 4.00 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.8$ Hz, 8H; OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$ Hz, 8H; OCH_2CH_2), 4.63 (s, 8H; CCH_2), 6.78 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, 4H; Ar-H), 7.46 (d, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H), 7.59 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Hz, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 4H; Ar-H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.17, 29.44, 29.53$ (CH_2); 31.51 (t, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 21.5$ Hz); 43.23 (C1); 64.45 (C2); 69.22, 69.39 (ArOCH₂); 112.93 (C8); 115.12 (C5); 123.10 (C4); 125.01 (C9); 149.49 (C6); 154.27 (C7); 166.92 (C3).

^{19}F NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = -82.65$ (s, 24F; CF_3); $-116.24 - -116.39$ (m, 16F; CH_2CF_2); -123.74 (s, 16F; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2$); -124.69 (s, 16F; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2$); -125.25 (s, 16F; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$); -127.97 (s, 16F; CF_3CF_2).

IR (Nujol) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1715$ (C=O).

MS (MALDI-TOF, DHAP) m/z: 3701.7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 3719.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

