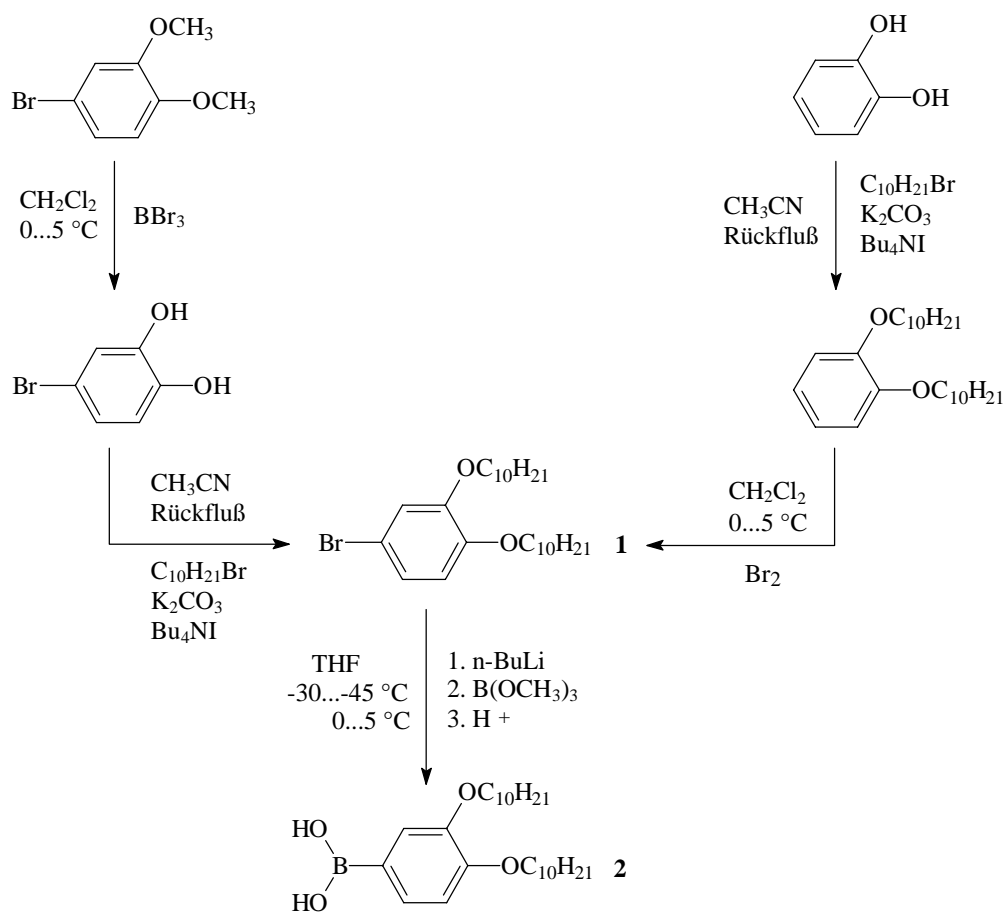


## 2 Tetraphenylmethan als Zentraleinheit

Die tetraedrische Molekülgeometrie von Tetraphenylmethanderivaten ist durch das  $sp^3$ -hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom festgelegt. Bereits von VORLÄNDER wurden Verbindungen auf Tetraphenylmethanbasis synthetisiert und hinsichtlich mesogener Phasen untersucht. Dabei wurde die Frage, ob kreuzförmig aufgebaute Moleküle flüssigkristalline Eigenschaften besitzen, negativ beantwortet [1]. Die damals vorgestellten Verbindungen sind hauptsächlich Schiffsche Basen, die durch Umsetzung von Tetrakis(4-aminophenyl)methan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Ethoxybenzaldehyd u.a. dargestellt wurden. Aldehyde mit langen Alkylketten kamen jedoch nicht zum Einsatz.

Deshalb sollte nun ein Tetraphenylmethanderivat mit langen terminalen Ketten synthetisiert werden. Da die 3,4-Didecyloxyphenylgruppe eine günstige periphere Raumauffüllung um die rigide Einheit ermöglichen sollte, wurde Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methan **3** dargestellt. Schlüsselschritt ist dabei eine palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktion. Die Synthese der dafür benötigten 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** [33] veranschaulicht Schema 2-1.

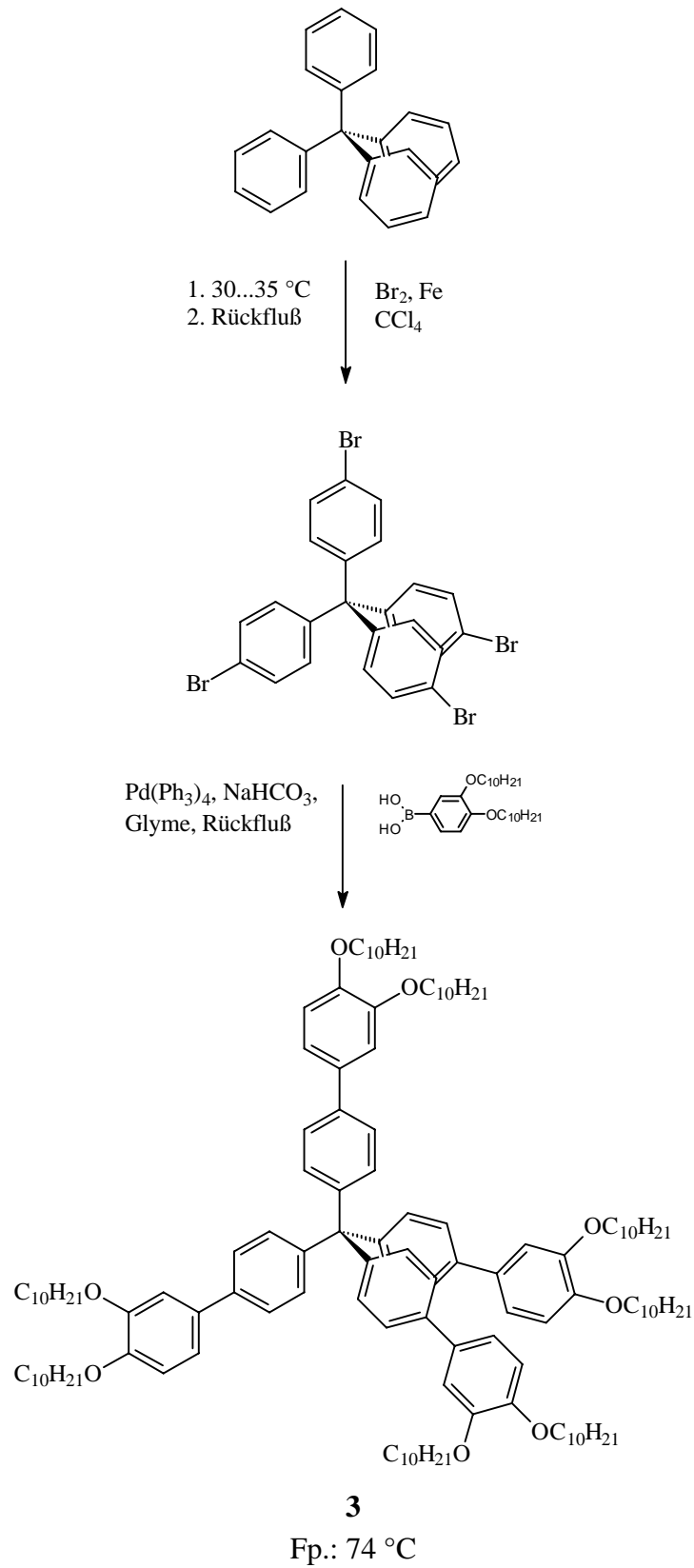


Schema 2-1: Synthese der 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2**

3,4-Didecyloxybrombenzol **1** ist auf zwei Wegen zugänglich, die beide sehr gute Ausbeuten liefern. Die Synthese erfolgt zum einen ausgehend von Brenzcatechin, das mit 1-Bromdecan in wasserfreiem Acetonitril unter Verwendung von  $K_2CO_3$  [34] und  $Bu_4NI$  zum entsprechenden Didecylether umgesetzt wird. Die anschließende Bromierung mit Brom in wasserfreiem Methylenchlorid bei 0...5 °C [35] führt zum gewünschten Brombenzol **1**. Zum anderen ist durch Abspaltung der Methylschutzgruppen von 4-Bromveratrol mit Bortribromid [36] bei 0...5 °C das entsprechende Phenol erhältlich, das unter den oben genannten Bedingungen mit 1-Bromdecan zum 3,4-Didecyloxybrombenzol **1** verethert wird. Daraus ist die 3,4-Didecyloxyphenylboronsäure **2** durch Halogen-Metallaustausch mit *n*-Butyllithium, Umsetzung mit Trimethylborat und wäßriger Aufarbeitung zugänglich. Die Reaktion liefert nur mäßige Ausbeuten. Die Ursache hierfür sehen wir hauptsächlich in der begrenzten Löslichkeit des Bromids bei -20 °C in THF.

Eine vierfache SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion [37, 38] der Boronsäure **2** mit Tetrakis(4-bromphenyl)methan, das nach Bromierung von Tetraphenylmethan mit Brom in Gegenwart von Eisenspänen in Tetrachlorkohlenstoff erhalten wird [39], führt in 8 %iger Ausbeute zum Tetraphenylmethanderivat **3** (Schema 2-2). Die chromatographische Reinigung des Tetraphenylmethanderivates gestaltete sich auf Grund der Ähnlichkeit der Eigenschaften des Endproduktes und der durch unvollständigen Umsatz entstandenen Nebenprodukte äußerst aufwendig.

Verbindung **3** schmilzt bei 74 °C. Die isotrope Schmelze kann bis 42 °C unterkühlt werden, ohne daß eine flüssigkristalline Phase beobachtet wird. Das Ausbleiben der mesogenen Eigenschaften kann verschiedene Gründe haben. Eine mögliche Ursache ist in der starren tetraedrischen Ausrichtung der calamitischen Einheiten zu suchen, die der bevorzugten parallelen Anordnung der *rigid cores* entgegenwirkt. Denkbar ist auch, daß entgegen unserer ursprünglichen Erwartungen der Raum um die zentrale Struktureinheit durch acht Decyloxyketten, die durch das Biphenylsystem vom zentralen Kohlenstoffatom getrennt sind, nur ungenügend ausgefüllt wird.



Schema 2-2: Synthese des Tetrakis[4-(3,4-didecyloxyphenyl)phenyl]methans 3