

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet.^[89] Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach Chromatographie, Umkristallisation oder Destillation erhaltenen Produkte und sind nicht optimiert. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm , bzw. 63-200 μm , Fa. *Merck*) verwendet, für die fließkraftvermittelte präparative Chromatographie gipshaltiges Kieselgel 60 (PF₂₅₄, Fa. *Merck*). Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. *Merck*) eingesetzt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ bzw. 354 nm), durch Einwirkung von Ioddämpfen oder durch Besprühen mit einer Lösung von 12.5 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Cer(IV)-sulfat, 30 ml konz. H₂SO₄ in 470 ml Wasser und anschließender Erwärmung. Für die fließkraftvermittelte präparative Chromatographie stand ein Chromatotron der Firma *Harrison Research Europe* zur Verfügung. Hydrierungsreaktionen unter Wasserstoffüberdruck wurden in einer Hydrierapparatur der Firma *Parr Instruments* durchgeführt.

Die Identität der Verbindungen wurde durch ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie an den Geräten Unity 500, VRX 400 und Gemini 200 der Firma *Varian* (falls nicht anders vermerkt bei 27 °C) und Elementaranalyse (CHNS-932, Fa. *Leco Co.* bzw. Erba-CHNO-Analyzer 1102, Fa. *Carlo Erba*) nachgewiesen. Die Signalmultiplizitäten in den ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplet), b (breiter Peak). Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil dient lediglich der Zuordnung der Signale in den ¹³C-NMR Spektren und folgt nicht der UIPAC-Nomenklatur. Schmelzpunkte wurden am BOETIUS-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Drehwerte der chiralen Verbindungen wurden mit einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 341 bestimmt.

DSC-Messungen wurden an einem DSC-7 der Firma *Perkin-Elmer* mit Heiz- und Kühlraten von 10 K·min⁻¹ durchgeführt. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Optiphot 2 Polarisationsmikroskop der Firma *Nikon* in Verbindung mit einem Heiztisch FP 82 HT der Firma *Mettler* und wurden mit einer *Nikon Coolpix 995*-Digitalkamera dokumentiert.

Die röntgenographischen Untersuchungen unorientierter Proben wurden an einem GUINIER-Diffraktometer der Firma *Huber* mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K _{α 1}-Linie; $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) in Glaskapillaren von 0.7 mm oder 1.0 mm Durchmesser der Fa. *Hilgenberg* durchgeführt und mit einer Filmkamera aufgezeichnet. Orientierte Proben wurden durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glasträger erhalten und mittels eines Flächendetektors (HI-STAR, Fa. *Siemens*) untersucht.

5.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

Allylbromid (<i>Merck</i>)	11-Bromundecan-1-ol (<i>Fluka</i>)
Benzylchlorid (<i>ABCR</i>)	6-Bromhex-1-en (<i>ABCR</i>)
Benzoylchlorid (<i>Aldrich</i>)	11-Bromundec-1-en (<i>Synthon</i>)
Borsäuretrimethylester (<i>Merck</i>)	4-Bromphenol (<i>Aldrich</i>)
1,4-Benzoldiboronsäure (<i>Merck</i>)	1,12-Dibromdodecan (<i>Fluka</i>)
1-Bromdocosan (<i>Aldrich</i>)	1,2-Dihydroxybenzol (<i>Acros</i>)
1-Bromhexadecan (<i>Merck</i>)	1,3-Dihydroxybenzol (<i>Acros</i>)
1-Bromicosan (<i>Aldrich</i>)	2,2-Dimethoxypropan (<i>Acros</i>)
1-Bromoctadecan (<i>Janssen Chimica</i>)	2,3-Epoxypropan-1-ol (<i>Acros</i>)
1-Bromtetradecan (<i>Merck</i>)	Hex-5-en-1-ol (<i>ABCR</i>)
1-Bromundecan (<i>Merck</i>)	Undec-10-en-1-ol (<i>Aldrich</i>)
6-Bromhexan-1-ol (<i>Fluka</i>)	Malonsäuredimethylester (<i>Janssen Chimica</i>)
<i>n</i> -Butyllithium 1.6M Lösung in Hexan (<i>Aldrich</i>)	
(<i>S</i>)-2-Hydroxypropansäureethylester (<i>Merck</i>)	
2-Hydroxypropansäuremethylester (<i>Janssen Chimica</i>)	
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol (<i>Aldrich</i>)	
Karstedt's-Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan-Komplex in Xylol, <i>ABCR</i>)	
Malonsäuredimethylester (<i>Janssen Chimica</i>)	
NaOCl 4%ige Lösung in Wasser (<i>Fluka</i>)	
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid 1M Lösung in THF (<i>Lancaster</i>)	
Triethylamin (<i>Merck</i>)	
Trimethylborat (<i>Merck</i>)	
Trimethylsilylethin (<i>Aldrich</i>)	
<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid 50-Gew.%ige Lösung in Wasser (<i>ABCR</i>)	
Osmiumtetroxid (<i>Berlin Chemie</i>)	
Pd 10% auf Aktivkohle (<i>Merck</i>)	
Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat (<i>Merck</i>)	
1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan (<i>Aldrich</i>)	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan (<i>Aldrich</i>)	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan (<i>ABCR</i>)	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosafluor-10-ioddecan (<i>ABCR</i>)	
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Pentacosfluor-12-ioddodecan	

Folgende Chemikalien wurden von Herrn Professor Dr. H. Lang, TU Chemnitz zur Verfügung gestellt:

1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan
 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan
 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan

Folgende Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte synthetisiert oder waren in der Arbeitsgruppe vorhanden:

11-Iodundec-1-en	Propylmalonsäuredimethylester
Heptylmalonsäuredimethylester	Tetradecylmalonsäuredimethylester
Methylmalonsäuredimethylester	Undecylmalonsäuredimethylester
Nonylmalonäuredimethylester	2-Nonylundecan-1-ol
10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluordecan	
4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-methylbenzolboronsäure	
4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-methylbenzolboronsäure	

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.3.1 Suzuki-Kupplung

Unter einer Argonatmosphäre werden die Benzolboronsäure bzw. Benzoldiboronsäure (1.2 Äqu.), die Halogenarenverbindung (1 Äqu. je Boronsäurefunktion) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium[0] (3 mol-% je Boronsäurefunktion) in einer Mischung aus ges. NaHCO₃-Lösung und 1,2-Dimethoxyethan (3:4, V/V) suspendiert und 12 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle). Anschließend lässt man unter Luftzutritt auf Raumtemperatur abkühlen und engt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte ein. Der Rückstand wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Um Katalysatorrückstände abzutrennen, nimmt man den erhaltenen Feststoff in Chloroform auf, filtriert über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte und wäscht solange mit Chloroform nach, bis dünnschichtchromatographisch kein Produkt mehr nachweisbar ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.2 Einführung der Benzylschutzgruppe

Zu einer Suspension des entsprechenden Dihydroxybenzols (1 Äqu.) und KOH (1 Äqu.) in wasserfreiem Methanol tropft man unter kräftigem Rühren Benzylchlorid (1 Äqu.). Die Mischung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Entfernung des dibenzylierten Nebenproduktes fügt man nach beendeter Reaktion 10%ige KOH-Lösung hinzu und extrahiert zweimal mit Diethylether. Das in der organischen Phase befindliche dibenzylierte Nebenprodukt wird verworfen, die wässrige Phase mit 10%iger HCl angesäuert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung werden die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und portionsweise über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte

filtriert. Anschließend wird das Kieselgel so lange mit Chloroform gespült, bis im Eluat dünnschichtchromatographisch kein Produkt mehr nachweisbar ist. Die Chloroformphasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Hochvakuumdestillation oder Umkristallisation gereinigt.

5.3.3 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

In einem Druckgefäß wird die benzylgeschützte Verbindung in Essigsäureethylester oder THF gelöst und unter Argonatmosphäre eine katalytische Menge des Hydrierkatalysators (Pd/C, 10% Pd; 10 mg je mmol) hinzugefügt. Das Gefäß wird dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend 12 h (DC-Kontrolle) unter einer Wasserstoffatmosphäre (2.8 bar) bei 40 °C geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator aus heißer Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.4 Bromierung substiuierter Phenole

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung des Phenols (1 Äqu.) in Methylenchlorid/Eisessig (2:1, V/V) gibt man innerhalb von sieben Minuten Brom (1 Äqu.) gelöst in Eisessig, rührt anschließend weitere sieben Minuten bei dieser Temperatur und beendet die Reaktion durch Verdünnung auf das doppelte Volumen mit Wasser. Die Reaktionsmischung wird dann zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 10%iger Na₂SO₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.5 Iodierung substiuierter Phenole

Eine Suspension des Phenolderivates (1 Äqu.), NaI (1 Äqu.) und NaOH (1 Äqu.) in Methanol wird auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 4%-ige NaOCl-Lösung versetzt. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur und versetzt das Reaktionsgemisch anschließend mit 10%iger Na₂S₂O₃-Lösung. Nach Neutralisation der Lösung mit 5%iger HCl wird die Reaktionsmischung zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.6 Dihydroxylierung von Alkenen nach VANRHEENEN

Zu einer Lösung des Alkens (1 Äqu.) in Aceton gibt man *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (1.2 Äqu., 50%ige Lösung in Wasser) sowie 2 ml einer 4 mM Lösung von Osmiumtetroxid in *tert*-Butanol. Die Mischung wird 48 h (DC-Kontrolle) bei RT gerührt. Anschließend setzt man ges. Na₂SO₃-Lösung zu und rührt eine weitere halbe Stunde. Nach Filtration über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und zweimal mit 10%iger H₂SO₄ gewaschen. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation.

5.3.7 WILLIAMSON-Ethersynthese

Eine Suspension aus dem Phenolderivat (1 Äqu.), dem Bromid oder Tosylat (1.05 Äqu. je phenolischer OH-Gruppe), K₂CO₃ (5 Äqu. je phenolischer OH-Gruppe) und einer Spatelpitze Tetrabutylammoniumiodid in trockenem DMF oder CH₃CN wird unter einer Argonatmosphäre 6 h (DC-Kontrolle) bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal sorgfältig mit ges. LiCl-Lösung (nur bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel) und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.8 Einführung der Isopropylidenschutzgruppe

Eine Suspension des entsprechenden Diols und einer katalytischen Menge Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat in 2,2-Dimethoxypropan wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff in Diethylether gelöst. Nach Waschen mit ges. NaHCO₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie.

5.3.9 Saure Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe

Zu einer Lösung des Acetonids in Methanol gibt man 5 ml 10%ige HCl und erhitzt 6 h unter Rückfluss. Sobald dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, wird nach unterschiedlichen Methoden aufgearbeitet:

Methode A:

Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen, mit ges. NaHCO_3 -Lösung, Wasser und NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Methode B:

Nach Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer versetzt man mit NaHCO_3 -Lösung, filtriert die erhaltene Suspension und wäscht das im Filterkuchen befindliche Produkt sorgfältig mit viel Wasser.

Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation oder chromatographisch.

5.3.10 Alkylierung von β -Dicarbonsäureestern

Zu einer frisch hergestellten Alkoholatlösung, aus Natrium (1 Äqu.) und der zehnfachen Menge trockenem Methanol, tropft man unter Argonatmosphäre den β -Dicarbonsäureester (1 Äqu.) und anschließend das entsprechende Halogenalkan bzw. Halogenalkan (1.05 Äquivalente) so zu, dass die Lösung gelinde siedet. Anschließend wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Dann destilliert man die Hauptmenge des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ab und fügt der Reaktionsmischung solange Eiswasser zu, bis der gebildete Feststoff gerade in Lösung geht. Nach dreimaliger Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Hochvakuumdestillation.

Zur Alkylierung eines bereits monoalkylierten β -Dicarbonsäureesters, legt man die monoalkylierte Verbindung mit dem Halogenalkan bzw. Halogenalkan vor, tropft die frisch bereitete Alkoholatlösung langsam zu und verfährt weiter wie oben beschrieben.

5.3.11 Decarbalkoxylierung substituierter β -Dicarbonsäureester

Eine Mischung aus dem substituierten β -Dicarbonsäureester (1 Äqu.), LiCl (2 Äqu.) und Wasser (1 Äqu.) in DMSO wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab und verdünnt die Mischung durch Zugabe von Wasser auf das doppelte Volumen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden dreimal sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Das Rohprodukt wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

5.3.12 Reduktion aliphatischer Carbonsäureester

Der zu reduzierende Carbonsäureester wird in Diethylether gelöst und zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (3 Äqu.) in trockenem Diethylether so zugetropft, dass die Mischung gelinde siedet. Man erhitzt 6 h unter Rückfluss und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert und der gebildet Feststoff mit verd. H_2SO_4 in Lösung gebracht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase klar bleibt. Nach dem Waschen mit Wasser und ges. NaCl -Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation oder Hochvakuumdestillation.

5.3.13 Radikaladdition perfluorierter Iodalkane an Alkene und anschließende Reduktion

Eine Lösung des Alkens (1 Äqu.) in Hexan wird 30 Minuten im Ultraschallbad entgast. Anschließend gibt man im Argongegenstrom das entsprechende Pefluoriodalkan (1 Äqu. je Doppelbindung) hinzu und entgast weitere 10 Minuten. Die so bereitete Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, das Reaktionsgefäß evakuiert, mit Argon belüftet und im Ultraschallbad auf Raumtemperatur erwärmt. Man wiederholt die letztgenannten Schritte dreimal, gibt dann Tetrakis(triphenylphosphan)palladium[0] (4 mol-% je Doppelbindung) zu und rührt die erhaltene Suspension drei Tage unter Luftausschluss bei RT. Anschließend filtriert man durch eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte und wäscht mit viel Diethylether nach. Das Rohprodukt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung im nachfolgenden Reduktionsschritt verwendet. Dazu löst man das Additionsprodukt in Diethylether und tropft diese Lösung zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (1 Äqu. bzw. 3 Äqu. zur Reduktion von Estern) in trockenem Diethylether so zu, dass die Mischung gelinde siedet. Man erhitzt 6 h unter Rückfluss und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert und der gebildet Feststoff mit verd. H_2SO_4 in Lösung gebracht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase klar bleibt. Nach dem Waschen mit Wasser und ges. NaCl -Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation oder Hochvakuumdestillation.

5.3.14 Bromierung aliphatischer Alkohole

Der entsprechende Alkohol wird in 48%iger HBr suspendiert und mit einer Spatelspitze Bu_4NHSO_4 und wenigen Tropfen konz. H_2SO_4 24 h bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf Raumtemperatur ab, und gibt Wasser hinzu. Anschließend wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder chromatographisch gereinigt.

5.3.15 Tosylierung aliphatischer Alkohole

Zu einer auf 0 °C abgekühlte Lösung des entsprechenden aliphatischen Alkohols (1 Äqu.) in trockenem Pyridin gibt man unter Feuchtigkeitsausschluss 4-Methylsulfonylchlorid (2 Äqu.) in kleinen Portionen zu und lässt 2 h bei dieser Temperatur rühren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf die fünffache Menge Eis gegossen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit halbkonzentrierter HCl, gesättigter NaHCO_3 -Lösung, H_2O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

5.3.16 O-Alkylierung von 2-Hydroxypropansäureestern

Eine Mischung von 2-Hydroxypropansäureester (1 Äqu.), Iodalken (2.2 Äqu.) und Silber(I)-oxid (1.7 Äqu.) werden unter Lichtausschluss 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend filtriert man die Reaktionsmischung über eine mit Celite gefüllte Glasfritte und wäscht mit viel Diethylether nach. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

5.3.17 Hydrosylierung

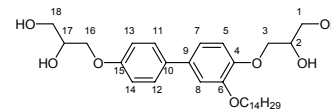
Zu einer Lösung des Alkens (1 Äqu.) und Carbosilans (2 Äqu. je Doppelbindung) in trockenem Toluol gibt man unter Argonatmosphäre zwei Tropfen Hydrosylierungskatalysator (Karstedt's Katalysator) und rührt drei Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und reinigt das Rohprodukt durch fließkraftvermittelte präparative Chromatographie.

5.4 Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen

5.4.1 Bolaamphiphile mit unverzweigten Alkylsubstituenten A/n

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/14**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 280 mg (0.45 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(tetradecyloxy)biphenyl **45.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 220 mg (89 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₅₀O₇ M = 546.74 g/mol

Cr 92 Col_h 131 Iso

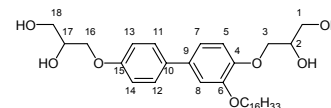
¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.6, 2H, OCH₂CH₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.45 (m, 2H, CH₂), 1.25 (bs, 20H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.2 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.5 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.3 (C-8), 72.5 (OCH₂), 71.5, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-3), 69.6 (C-16), 64.6, 64.4 (C-1,18), 32.2, 30.0 (2C), 30.0, 30.0 (2C), 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 26.5, 23.0 (CH₂), 14.3 (CH₃).

EA: ber.: C 70.30%, H 9.22 %; gef.: C 69.95 %, H 9.49 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/16**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(hexadecyloxy)biphenyl **45.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 65 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₅₄O₇ M = 574.79 g/mol

Cr 65 Col_h 132 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.89 (bs, 1H,

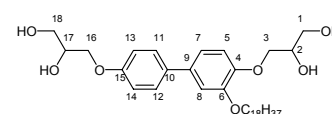
OH), 6.76 (bs, 1H, OH), 6.49 (bs, 1H, OH), 6.38 (bs, 1H, OH), 4.61-4.43 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.32-4.23 (m, 4H, OCH₂), 4.11 (t, ³J(H,H) = 6.6, 2H, OCH₂CH₂), 1.80 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.46 (m, 2H, CH₂), 1.26-1.25 (m, 28H, CH₂), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.8, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.7 (OCH₂), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 34.0, 32.3, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.1, 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH₂), 14.5 (CH₃).

EA: ber.: C 71.05 %, H 9.47 %; gef.: C 71.53 %, H 9.75 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/18**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(octadecyloxy)biphenyl **45.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (85 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₆H₅₈O₇ M = 602.84 g/mol

Cr 78 Col_r/c2mm 123 Col_h 126 Iso

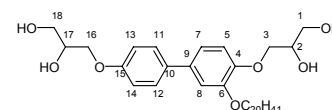
¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.30-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.47 (m, 2H, CH₂), 1.28-1.25 (m, 28H, CH₂), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.8, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.6 (OCH₂), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.7 (C-16), 64.7 (C-1), 64.5 (C-18), 32.3, 30.2 (4C), 30.2 (2C), 30.2, 30.1, 30.1 (2C), 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH₂), 14.5 (CH₃).

EA: ber.: C 71.72 %, H 9.70 %; gef.: C 71.80 %, H 9.89 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/20**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(icosyloxy)biphenyl **45.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 110 mg (77 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₆₂O₇ M = 630.89 g/mol

Cr 77 Col_r/c2mm 125 Iso

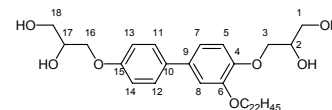
¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.6, 2H, OCH₂CH₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.47 (m, 2H, CH₂), 1.29-1.25 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.3 (C-4), 149.3 (C-6), 134.9 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.8 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.6 (C-8), 72.7 (OCH₂), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7 (C-1), 64.5 (C-18), 32.3, 30.2 (4C), 30.2 (2C), 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1 (2C), 30.1, 29.9, 29.8, 26.6, 23.1 (CH₂), 14.5 (CH₃).

EA: ber.: C 72.34 %, H 9.91 %; gef.: C 72.35 %, H 9.84 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **A/22**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 150 mg (0.20 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(docosyloxy)biphenyl **45.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₆₆O₇ M = 658.95 g/mol

Cr 93 Col_r/c2mm 117 Lam_{Sm} 123 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.33-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.46 (m, 2H, CH₂), 1.30-1.25 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.7, 3H, CH₃).

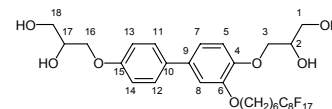
¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.5 (OCH₂), 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-3), 69.7 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 32.1, 30.0 (6C), 30.0 (4C), 30.0, 30.0, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.6, 26.5, 23.0 (CH₂), 14.3 (CH₃).

EA: ber.: C 72.91 %, H 10.10 %; gef.: C 72.80 %, H 10.03 %.

5.4.2 Bolaamphiphile mit unverzweigten semiperfluorierten Substituenten Bn/m

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 300 mg (0.32 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-biphenyl **45.6**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 170 mg (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₃₃F₁₇O₇ M = 852.57 g/mol

Cr 120 (Col_r/c2mm 100 Col_{ob} 117) Lam_{Sm} 159 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.32-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.11 (t, ³J(H,H) = 6.4, 2H, OCH₂CH₂), 2.16-2.02 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 1.55-1.43 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.33-1.25 (m, 2H, CH₂).

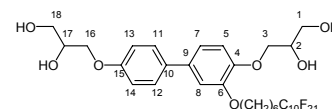
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.46 (t, ³J(F,F) = 9.2, 3F, CF₃), -114.20 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 6F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.58 (s, 2F, CF₂), 126.41 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.4 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH₂), 71.5 (C-3), 71.0 (C-2,17), 69.3 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.8 (t, ²J(C,F) = 21.5, CH₂CF₂), 29.6, 29.0, 26.1, 20.4 (CH₂).

EA: ber.: C 45.08 %, H 3.90 %; gef.: C 44.86 %, H 4.20 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 600 mg (0.58 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)biphenyl **45.7**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 390 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₃₃F₂₁O₇ M = 952.59 g/mol

Cr 135 Lam_{Sm} 165 Lam_N 166 Lam_{Iso} 195 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.90 (d, ³J(H,H) = 5.1, 1H, OH), 6.77 (d, ³J(H,H) = 5.1, 1H, OH), 6.50 (t, ³J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 6.39 (t, ³J(H,H) = 6.0, 1H, OH), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.31-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.11 (t, ³J(H,H) = 6.2, 2H, OCH₂CH₂), 2.17-2.04 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 1.56-1.44 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.33-1.27 (m, 2H, CH₂).

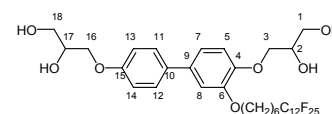
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.44 (t, ³J(F,F) = 9.8, 3F, CF₃), -114.78 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.02 (s, 10F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.55 (s, 2F, CF₂), 126.42 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.8 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH₂), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.4 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 29.6, 29.0, 26.1, 20.5 (CH₂).

EA: ber.: C 42.87 %, H 3.49 %; gef.: C 42.79 %, H 3.62 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/12**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 240 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)biphenyl **45.8**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 160 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₆H₃₃F₂₅O₇ M = 1052.60 g/mol

Cr 143 (M 141) Lam_{Sm} 165 Lam_N 169 Lam_{Iso} 234 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz, 50 °C): δ = 7.66 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (d, ⁴J(H,H) = 1.7, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.54 (s, 1H, OH), 6.39 (s, 1H, OH), 6.18 (s, 1H, OH), 6.06 (s, 1H, OH), 4.59-4.42 (m, 6H, OCH, OCH₂, überlagert von Pyridin), 4.28-4.20 (m, 4H, OCH₂), 4.14 (t, ³J(H,H) = 6.4, 2H, OCH₂CH₂), 2.21-2.07 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.82 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 1.61-1.48 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.40-1.32 (m, 2H, CH₂).

¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.43 (t, ³J(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -114.20 (s, 2F, CH₂CF₂), -121.97 (s, 14F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.55 (s, 2F, CF₂), 126.41 (s, 2F, CF₂CF₃).

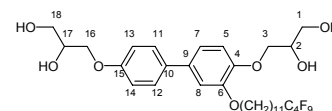
¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz, 60 °C): δ = 159.3 (C-15), 150.4 (C-4), 149.5 (C-6), 135.8 (C-10), 134.1 (C-9), 128.2 (C-11,12), 120.0 (C-7), 116.2 (C-5), 115.7 (C-13,14),

114.1 (C-8), 72.8 (OCH₂), 71.6 (C-3), 71.2 (C-2,17), 69.8 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 31.1, 29.7, 29.0, 26.1, 20.5 (CH₂).

EA: ber.: C 41.08 %, H 3.16 %; gef.: C 40.99 %, H 3.48 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)-biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.19 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyloxy)biphenyl **45.9**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 100 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₃H₄₃F₉O₇ M = 722.68 g/mol

Cr 113 Col_r/c2mm 131 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.87 (bs, 1H, OH), 6.73 (bs, 1H, OH), 6.47 (bs, 1H, OH), 6.36 (bs, 1H, OH), 4.62-4.50 (m, 5H, OCH, OCH₂), 4.47-4.44 (m, 1H, OCH), 4.31-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 2.13-2.01 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.53-1.45 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.28-1.21 (m, 12H, CH₂).

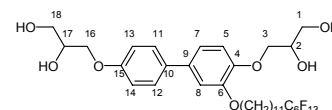
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -83.01 (t, ³J(F,F) = 9.2, 3F, CF₃), -115.89(-116.02) (m, 2F, CH₂CF₂), -126.14 (d, ³J(F,F) = 7.9, 2F, CF₂), 127.83 (t, ³J(F,F) = 11.9, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz) δ = 159.1 (C-15), 150.4 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.5 (C-8), 72.7 (OCH₂), 71.7 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 31.0 (t, ²J(C,F) = 22.1, CH₂CF₂), 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.4, 26.6, 20.6 (CH₂).

EA: ber.: C 54.85 %, H 6.00 %; gef.: C 54.76 %, H 6.31 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 370 mg (0.41 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyloxy)biphenyl

45.10

50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 240 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₅H₄₃F₁₃O₇ M = 822.69 g/mol

Cr 111 (Col_r/c2mm 98 Col_{ob} 107) Col_r/p2mm 147 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.89 (d, ³J(H,H) = 5.0, 1H, OH), 6.76 (d, ³J(H,H) = 4.8, 1H, OH), 6.49 (t, ³J(H,H) = 5.7, 1H, OH), 6.38 (t, ³J(H,H) = 5.9, 1H, OH), 4.65-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.31-4.21 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 2.17-2.03 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.56-1.45 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.29-1.22 (m, 12H, CH₂).

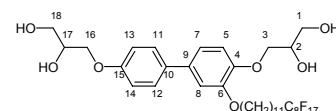
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.47 (t, ³J(F,F) = 9.6, 3F, CF₃), -114.12-(-114.29) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 2F, CF₂), -123.17 (s, 2F, CF₂), -123.67 (s, 2F, CF₂), 126.40 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.3 (C-8), 72.5 (OCH₂), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.5 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.9 (t, ²J(C,F) = 22.1, CH₂CF₂), 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.2, 26.5, 20.5 (CH₂).

EA: ber.: C 51.10 %, H 5.27 %; gef.: C 50.97 %, H 5.22 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluorononadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 430 mg (0.43 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluorononadecyloxy)biphenyl **45.11**

50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 286 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₇H₄₃F₁₇O₇ M = 922.71 g/mol

Cr 120 Lam_{Sm} 157 Lam_N 158 Lam_{Iso} 179 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.64-4.43 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.30-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 6.6, 2H, OCH₂CH₂), 2.19-2.05 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.81 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.57-1.45 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.29-1.22 (m, 12H, CH₂).

¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, *J*/Hz, 188 MHz): $\delta = -81.45$ (t, $^3J(\text{F},\text{F}) = 9.2$, 3F, CF₃), -114.16-(-114.24) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 6F, CF₂), -123.04 (s, 2F, CF₂), -123.58 (s, 2F, CF₂), 126.40 (s, 2F, CF₂CF₃).

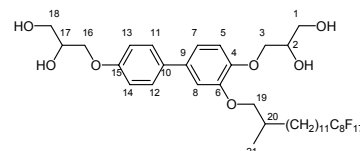
¹³C-NMR (Pyridin-d₅, *J*/Hz, 100 MHz): $\delta = 159.1$ (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 134.7 (C-10), 133.9 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.4 (C-5,13,14), 113.3 (C-8), 72.4 (OCH₂), 71.5 (C-3), 71.1 (C-2,17), 69.5 (C-16), 64.6 (C-1), 64.4 (C-18), 30.9 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 22.1$, CH₂CF₂), 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.2, 26.5, 20.5 (CH₂).

EA: ber.: C 48.16 %, H 4.70 %; gef.: C 48.00 %, H 4.57 %.

5.4.3 Bolaamphiphile mit einer kurzen Verzweigungsgruppe im lateralen Substituenten C_n/m

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **C1/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 200 mg (0.19 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-methylhenicosyloxy)biphenyl **45.12**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 175 mg (95 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₄₉F₁₇O₇ M = 964.79 g/mol

Cr 60 Col_r/c2mm 89 Lam_{Sm} 149 Lam_N 155 Lam_{Iso} 169 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 400 MHz): $\delta = 7.47$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.0$, 1H, Ar-H), 7.08 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.1$, 1H, Ar-H), 7.02-6.98 (m, 3H, Ar-H), 4.10-3.83 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.19-2.06 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.99-1.91 (sext, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$, 1H, CH), 1.62-1.54 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.41-1.31 (m, 18H, CH₂), 1.06 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$, 3H, CH₃).

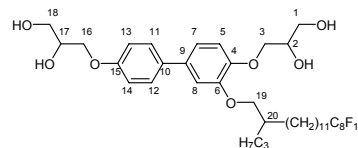
¹⁹F-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 470 MHz): $\delta = -82.76$ (t, $^3J(\text{F},\text{F}) = 10.1$, 3F, CF₃), -115.73-(-115.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -123.16 (s, 2F, CF₂), -123.33 (s, 4F, CF₂), -124.16 (s, 2F, CF₂), -124.91 (s, 2F, CF₂), -127.70 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 125 MHz): $\delta = 159.4$ (C-15), 150.9 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 135.0 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.2 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 111.4 (C-8), 75.7 (C-19), 72.2 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 34.5 (C-20), 31.0, 30.7, 30.7, 30.6, 30.5, 30.3, 30.1, 28.0 (CH₂), 17.5 (CH₃).

EA: ber.: C 49.80 %, H 5.12 %; gef.: C 49.70 %, H 5.11 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **C3/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-propylhenicosyloxy)biphenyl **45.13**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 170 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₂H₅₃F₁₇O₇ M = 992.84 g/mol

Cr 54 Col_r/c2mm 85 Lam_{sm} 150 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, ³J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ⁴J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 7.08 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.01 (d, ³J(H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.09-3.95 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.77-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.19-2.05 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.48 (m, 4H, CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.46-1.30 (m, 20H, CH₂), 0.94 (t, ³J(H,H) = 7.0, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CD₃OD, J/Hz, 470 MHz): δ = -82.76 (t, ³J(F,F) = 9.8, 3F, CF₃), -115.72-(-115.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -123.16 (s, 2F, CF₂), -123.33 (s, 4F, CF₂), -124.16 (s, 2F, CF₂), -124.90 (s, 2F, CF₂), -127.70 (s, 2F, CF₂CF₃).

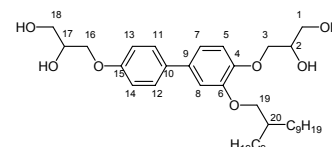
¹³C-NMR (CD₃OD, J/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 151.0 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 135.0 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.2 (C-7), 116.4 (C-5), 115.8 (C-13,14), 113.8 (C-8), 73.3 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8, 71.9 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 34.9 (C-20), 32.4, 31.7, 31.0, 30.7, 30.6, 30.6, 30.5, 30.3, 30.1, 27.8, 27.9, 21.2, 21.1 (CH₂), 14.8 (CH₃).

EA: ber.: C 50.81 %, H 5.38 %; gef.: C 51.05 %, H 5.13 %.

5.4.4 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei Alkyl-Armen D/n

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D/9**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 300 mg (0.42 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.14**

50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:2, V/V)

Ausbeute: 100 mg (38 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₆₂O₇ M = 630.89 g/mol

Cr 69 Lam_{Sm} 101 Iso

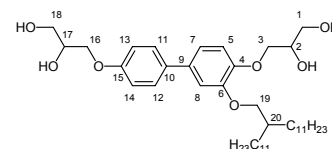
¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.91 (d, ³J(H,H) = 5.7, 2H, OCH₂CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.12 (bs, 1H, OH), 2.63 (bs, 1H, OH), 2.41 (bs, 1H, OH), 2.05 (bs, 1H, OH), 1.85-1.79 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.21 (m, 28H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 30.9, 30.1, 29.7, 29.7, 29.4, 26.9, 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃).

EA: ber.: C 72.34 %, H 9.91 %; gef.: C 72.29 %, H 9.70 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol D/11

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 160 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.15**

50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol/Hexan (5:2, V/V)

Ausbeute: 60 mg (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₂H₇₀O₇ M = 687.00 g/mol

Cr 81 Col_r/p2mm 107 Iso

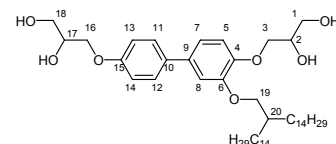
¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.19-4.03 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.90 (d, ³J(H,H) = 5.7, 2H, OCH₂CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.11 (bs, 1H, OH), 2.63 (bs, 1H, OH), 2.41 (bs, 1H, OH), 2.05 (bs, 1H, OH), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.24 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 30.9, 30.1, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 26.9, 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃).

EA: ber.: C 73.43 %, H 10.27 %; gef.: C 73.19 %, H 10.49 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D/14**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 280 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(2-tetradecylhexadecyloxy)biphenyl **45.16**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₈₂O₇ M = 771.16 g/mol

Cr 62 Lam_{Sm} 100 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.03-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.19-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.90 (d, ³J(H,H) = 5.6, 2H, OCH₂CH), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH₂), 1.83-1.81 (m, 1H, CH), 1.48-1.37 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.23 (m, 48H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

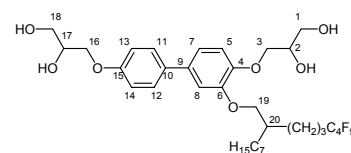
¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz) δ = 157.6 (C-15), 149.8 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.2 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.0 (C-7), 115.7 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.9 (C-8), 72.9 (C-19), 71.9, 70.4 (C-2,17), 70.0 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 32.0, 31.5, 31.0, 30.1, 29.7 (4C), 29.7 (2C), 29.4, 26.9, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃).

EA: ber.: C 74.76 %, H 10.72 %; gef.: C 74.40 %, H 11.09 %.

5.4.5 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit einem Alkyl-Arm und einem semiperfluorierten Arm *En/m*

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)biphenyl **45.17**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:3, V/V)

Ausbeute: 90 mg (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₄₅F₉O₇ M = 736.70 g/mol

Cr 73 Col_r/c2mm 126 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH), 4.04-3.95 (m, 6H, OCH), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.24-2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.89-1.83 (m, 1H, CH), 1.74-1.62 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.31-1.29 (m, 8H, CH₂), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

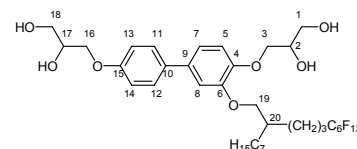
¹⁹F-NMR (CD₃OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.98 (t, ³J(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -115.72-(-115.87) (m, 2F, CH₂CF₂), -125.81 (s, 2F, CF₂), -127.50-(-127.61) (m, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CD₃OD, J/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.2 (C-10), 134.9 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.4 (C-1), 64.2 (C-18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 30.9, 30.8, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH₂), 14.4 (CH₃).

EA: ber.: C 55.43 %, H 6.16 %; gef.: C 55.27 %, H 6.46 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 190 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-heptylundecyloxy)biphenyl **45.18**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Flihkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 160 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₆H₄₅F₁₃O₇ M = 836.72 g/mol

Cr 64 Col_r/p2mm 134 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.98-3.89 (m, 2H, OCH₂), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH₂), 2.15-2.01 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 (quint, ³J(H,H) = 5.9, 1H, CH), 1.72-1.57 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.51-1.40 (m, 4H, CH₂), 1.39-1.26 (m, 10H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

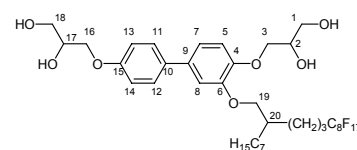
¹⁹F-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 470 MHz): δ = -81.18 (t, ³*J*(F,F) = 9.8, 3F, CF₃), -114.63-(-114.70) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.29 (s, 2F, CF₂), -123.98 (s, 2F, CF₂), -126.53-(-126.58) (m, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 159.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.0 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.7 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.0 (C-20), 31.8, 31.1, 31.1, 29.8, 29.2, 26.8, 22.6, 17.6 (CH₂), 14.0 (CH₃).

EA: ber.: C 51.68 %, H 5.42 %; gef.: C 51.26 %, H 5.47 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-heptyltriodecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.18 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-heptyltriodecyloxy)biphenyl **45.19**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (90 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₄₅F₁₇O₇ M = 936.73 g/mol

Cr 61 Col₇/p2mm 144 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³*J*(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³*J*(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³*J*(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.98-3.86 (m, 2H, OCH₂), 3.84-3.73 (m, 4H, OCH₂), 2.14-2.01 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 (quint, ³*J*(H,H) = 5.8, 1H, CH), 1.72-1.55 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.50-1.40 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.25 (m, 10H, CH₂), 0.86 (t, ³*J*(H,H) = 6.8, 3H, CH₃).

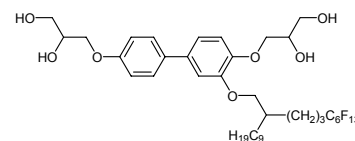
¹⁹F-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 470 MHz): δ = -81.14 (t, ³*J*(F,F) = 9.8, 3F, CF₃), -114.61-(-114.67) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.10 (s, 2F, CF₂), -122.32 (s, 4F, CF₂), -123.12 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.8 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.0 (C-20), 31.8, 31.1 (t, ²*J*(C,F) = 22.3, CH₂CF₂), 31.1, 29.8, 29.2, 26.8, 22.6, 17.6 (CH₂), 14.0 (CH₃).

EA: ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 48.63 %, H 4.90 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E9/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 270 mg (0.29 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **45.20**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan (5:3, V/V)

Ausbeute: 106 mg (42 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₄₉F₁₃O₇ M = 864.77 g/mol

Cr 66 Col/*p2mm* 131 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, ³*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, ³*J*(H,H) = 8.3, ⁴*J*(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ³*J*(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.99 (d, ³*J*(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.25-2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87-1.84 (m, 1H, CH), 1.75-1.62 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56-1.49 (m, 4H, CH₂), 1.47-1.27 (m, 14H, CH₂), 0.88 (t, ³*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

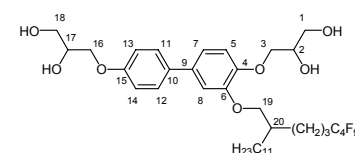
¹⁹F-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 188 MHz): δ = -82.98 (t, ³*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -115.53 (s, 2F, CH₂CF₂), -123.25 (s, 2F, CF₂), -124.24 (s, 2F, CF₂), -124.80 (s, 2F, CF₂), 127.64 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CD₃OD, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.7 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.4 (C-1), 64.2 (C-18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 32.1, 32.0, 31.0, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH₂), 14.4 (CH₃).

EA: ber.: C 52.78 %, H 5.71 %; gef.: C 52.44 %, H 5.48 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylnonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 210 mg (0.24 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-undecylnonyloxy)biphenyl **45.21**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 130 mg (69 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₅₃F₉O₇ M = 792.81 g/mol

Cr 51 Lam_{Sm} 111 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.24-2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87-1.85 (m, 1H, CH), 1.74-1.64 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56-1.39 (m, 6H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

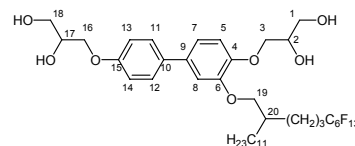
¹⁹F-NMR (CD₃OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -83.22 (t, ³J(F,F) = 9.8, 3F, CF₃), -115.79-(-115.87) (m, 2F, CH₂CF₂), -125.80 (s, 2F, CF₂), -127.49-(-127.60) (m, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CD₃OD, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.6 (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.1 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 31.9, 30.9, 30.7, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH₂), 14.4 (CH₃).

EA: ber.: C 57.57 %, H 6.74 %; gef.: C 57.74 %, H 6.88 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-undecylundecyloxy)biphenyl **45.22**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 110 mg (80 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₅₃F₁₃O₇ M = 892.82 g/mol

Cr 61 Col_r/p2mm 124 Iso

¹H-NMR (CD₃OD, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 4.10-3.95 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.24-2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87-1.84 (m, 1H, CH), 1.75-1.64 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56-1.39 (m, 6H, CH₂), 1.32-1.26 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

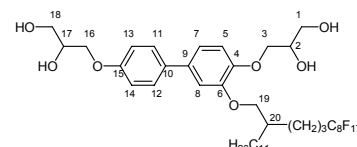
¹⁹F-NMR (CD₃OD, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.97 (t, ³J(F,F) = 9.2, 3F, CF₃), -115.44-(-115.62) (m, 2F, CH₂CF₂), -123.25 (s, 2F, CF₂), -124.24 (s, 2F, CF₂), -124.80 (s, 2F, CF₂), 127.65-(-127.61) (m, 2F, CF₂CF₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , J/Hz , 100 MHz): $\delta = 159.6$ (C-15), 150.8 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.9 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.1 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.4 (C-16), 64.5, 64.2 (C-1,18), 39.2 (C-20), 33.0, 32.1, 32.1, 32.0, 30.9, 30.7, 30.7, 30.7, 30.6, 30.4, 27.8, 23.7, 18.8 (CH_2), 14.4 (CH_3).

EA: ber.: C 53.81 %, H 5.98 %; gef.: C 53.56 %, H 5.99 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 270 mg (0.25 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptafluor-2-undecyltridecyloxy)biphenyl **45.23**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether (2:5, V/V)

Ausbeute: 117 mg (47 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{F}_{17}\text{O}_7$ $M = 992.84$ g/mol

Cr 57 Col₇/p2mm 132 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.48$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$, 1H, Ar-H), 7.09 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$, 1H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$, 2H, Ar-H), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH), 4.04-3.95 (m, 6H, OCH), 3.76-3.63 (m, 4H, OCH₂), 2.25-2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.88-1.85 (m, 1H, CH), 1.75-1.64 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56-1.49 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.26 (m, 18H, CH₂), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$, 3H, CH₃).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3OD , J/Hz , 188 MHz): $\delta = -82.92$ (t, $^3J(\text{F,F}) = 9.9$, 3F, CF₃), -115.49 (s, 2F, CH₂CF₂), -123.17 (s, 6F, CF₂), -124.06 (s, 2F, CF₂), -124.76 (s, 2F, CF₂), 127.58 (s, 2F, CF₂CF₃).

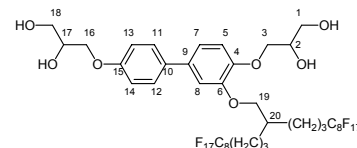
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , J/Hz , 125 MHz): $\delta = 159.5$ (C-15), 150.7 (C-4), 149.4 (C-6), 136.1 (C-10), 134.8 (C-9), 128.6 (C-11,12), 120.4 (C-7), 116.3 (C-5), 115.8 (C-13,14), 114.0 (C-8), 73.1 (C-19), 72.1 (C-3), 71.8 (C-2,17), 70.5 (C-16), 64.5 (C-1), 64.2 (C-18), 39.3 (C-20), 33.0, 32.3, 32.2, 32.0, 31.8, 31.0, 30.4, 27.9, 23.7, 18.9 (CH_2), 14.5 (CH_3).

EA: ber.: C 50.81 %, H 5.38 %; gef.: C 50.35 %, H 5.46 %.

5.4.6 Bolaamphiphile mit verzweigten lateralen Substituenten mit zwei semiperfluorierten Alkyl-Armen Fn/m

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F3/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.07 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorundecyl)tridecyloxy]biphenyl **45.24**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 70 mg (74 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₂H₃₆F₃₄O₇ M = 1298.68 g/mol

Cr 74 Lam_{Sm} 130 Cub/*Pn*3*m* 146 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.07 (dd, ³J(H,H) = 8.2, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 6.95 (dd, ³J(H,H) = 8.5, ⁴J(H,H) = 2.1, 3H, Ar-H), 4.21-4.01 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.96 (d, ³J(H,H) = 5.2, 2H, OCH₂CH), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH₂), 2.93 (d, ³J(H,H) = 5.3, 1H, OH), 2.55 (d, ³J(H,H) = 5.0, 1H, OH), 2.37 (t, ³J(H,H) = 6.2, 1H, OH), 2.14-2.01 (m, 5H, OH, CH₂CF₂), 1.97-1.89 (m, 1H, CH), 1.73-1.59 (m, 8H, CH₂).

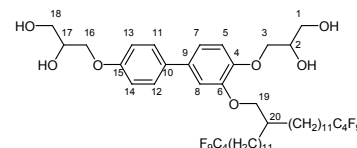
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, ³J(F,F) = 9.9, 6F, CF₃), -114.55 (s, 4F, CH₂CF₂), -122.26 (s, 12F, CF₂), -123.08 (s, 4F, CF₂), -123.89 (s, 4F, CF₂), -126.48 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.7 (C-10), 133.7 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.4 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.6 (C-8), 72.2 (C-19), 71.9 (C-3), 71.5, 71.4 (C-2,17), 71.0 (C-16), 64.5, 64.3 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.0 (CH₂CF₂), 30.9, 18.0 (CH₂).

EA: ber.: C 38.84 %, H 2.79 %; gef.: C 38.47 %, H 2.66 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,-14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 270 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-

[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]biphenyl **45.25**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 153 mg (62 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₀H₆₈F₁₈O₇ M = 1123.04 g/mol

Cr 60 Lam_{Sm} 129 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.91 (d, ³J(H,H) = 5.6, 2H, OCH₂CH), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH₂), 2.09-1.95 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂), 1.47-1.25 (m, 36H, CH₂).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.65 (t, ³J(F,F) = 10.7, 6F, CF₃), -114.99 (s, 4F, CH₂CF₂), -124.86 (s, 4F, CF₂), -126.34-(126.46) (m, 4F, CF₂CF₃).

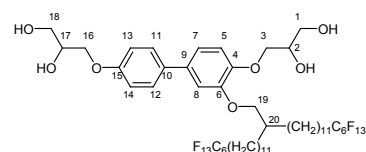
¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 128.0 (C-11,12), 119.0 (C-7), 115.5 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.6 (C-8), 72.9 (C-19), 71.7, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 38.1 (C-20), 31.3, 30.7 (t, ²J(C,F) = 22.4, CH₂CF₂), 30.0, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 26.8, 20.0 (CH₂).

EA: ber.: C 53.47 %, H 6.10 %; gef.: C 53.37 %, H 6.17 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen

Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 310 mg (0.22 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **45.26**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 191 mg (86 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₄H₆₈F₂₆O₇ M = 1323.07 g/mol

Cr 57 Lam_{Sm} 119 Lam_N 125 Col_r/c2mm 131 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.91 (d, ³J(H,H) = 5.6, 2H, OCH₂CH), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH₂),

2.09-1.95 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂), 1.45-1.24 (m, 36H, CH₂).

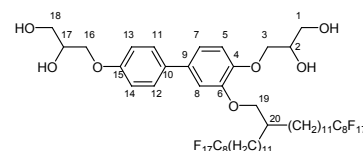
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.39 (t, ³J(F,F) = 10.7, 6F, CF₃), -114.68-(-114.85) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.31 (s, 4F, CF₂), -123.27 (s, 4F, CF₂), -123.94 (s, 4F, CF₂), -126.46 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.7 (C-8), 72.9 (C-19), 71.8, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.5, 31.0 (t, ²J(C,F) = 22.5, CH₂CF₂), 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.9, 20.0 (CH₂).

EA: ber.: C 49.02 %, H 5.18 %; gef.: C 48.71 %, H 5.50 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyl)henicosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/8**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 280 mg (0.17 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyl)henicosyloxy]biphenyl **45.27**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 50 mg (19 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₈H₆₈F₃₄O₇ M = 1523.10 g/mol

Cr 75 Lam_{Sm} 102 Lam_N 106 Col_r/c2mm 132 Cub/*Ia3d* 154 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.05-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.91 (d, ³J(H,H) = 5.6, 2H, OCH₂CH), 3.85-3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.07 (d, ³J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.57 (d, ³J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.38 (t, ³J(H,H) = 6.3, 1H, OH), 2.09-1.95 (m, 5H, OH, CH₂CF₂), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂), 1.47-1.24 (m, 36H, CH₂).

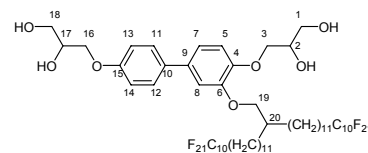
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.35 (t, ³J(F,F) = 9.2, 6F, CF₃), -114.74 (s, 4F, CH₂CF₂), -122.20 (s, 12F, CF₂), -123.07 (s, 4F, CF₂), -123.85 (s, 4F, CF₂), -126.42 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.6 (C-15), 149.7 (C-4), 147.3 (C-6), 135.3 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 118.9 (C-7), 115.6 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.7 (C-8), 72.9 (C-19), 71.8, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.4 (C-16), 63.9, 63.7 (C-1,18), 38.2 (C-20), 31.5, 31.0 (t, ²J(C,F) = 22.4, CH₂CF₂), 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.9, 20.2 (CH₂).

EA: ber.: C 45.74 %, H 4.50 %; gef.: C 45.48 %, H 4.65 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,-23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,-21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 220 mg (0.12 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)tricosyloxy]biphenyl **45.28**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 150 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₂H₆₈F₄₂O₇ M = 1723.13 g/mol

Cr 108 Lam_{Sm} 132 Lam_N 133 Col_{r/c2mm} 145 Cub/ *Ia3d* 178 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (d, ³*J*(H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³*J*(H,H) = 8.5, 3H, Ar-H), 4.20-4.01 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.91 (d, ³*J*(H,H) = 6.0, 2H, OCH₂CH), 3.84-3.74 (m, 4H, OCH₂), 2.11-1.95 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.85-1.78 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.23 (m, 36H, CH₂).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 188 MHz): δ = -81.14 (t, ³*J*(F,F) = 9.9, 6F, CF₃), -114.73 (s, 4F, CH₂CF₂), -122.09 (s, 14F, CF₂), -122.23 (s, 6F, CF₂), -123.05 (s, 4F, CF₂), -123.89 (s, 4F, CF₂), -126.46 (s, 4F, CF₂CF₃).

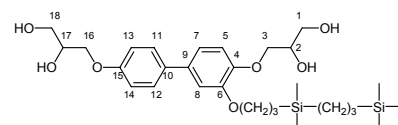
¹³C-NMR (Pyridin-d₅, *J*/Hz, 100 MHz): δ = 159.1 (C-15), 149.3 (C-4), 147.3 (C-6), 134.9 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.6 (C-7), 115.5 (C-5), 114.3 (C-13,14), 113.4 (C-8), 72.7 (C-19), 72.5 (C-3), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-16), 64.7, 64.5 (C-1,18), 38.8 (C-20), 32.0, 31.1, 30.5, 30.1, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 27.4, 20.2 (CH₂).

EA: ber.: C 43.22 %, H 3.98 %; gef.: C 43.14 %, H 3.99 %.

5.4.7 Bolaamphiphile mit Carbosilansubstituenten Gn/m und GSi/F

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disilanonyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 400 mg (0.62 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disilanonyloxy)biphenyl **49.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 250 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{29}H_{48}O_7Si_2$ $M = 564.86$ g/mol

Cr 70 Col_h 117 Iso

1H -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 500 MHz): $\delta = 7.43$ (d, $^3J(H,H) = 8.9$, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J(H,H) = 8.8$, 1H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J(H,H) = 8.9$, 2H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.99 (t, $^3J(H,H) = 7.0$, 2H, OCH₂CH₂), 3.87-3.74 (m, 4H, OCH₂), 1.86-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.37-1.29 (m, 2H, CH₂), 0.61-0.52 (m, 6H, SiCH₂), -0.01 (s, 6H, Si(CH₃)₂), -0.04 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

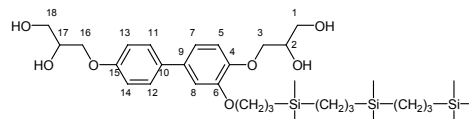
^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 100 MHz): $\delta = 2.31$, 0.59.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 125 MHz): $\delta = 157.7$ (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 112.0 (C-8), 73.2 (OCH₂), 71.8, 70.3 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 23.8, 21.3, 19.7, 18.4, 11.3, (CH₂), -1.4 (3C, CH₃), -3.3 (2C, CH₃).

EA: ber.: C 61.66 %, H 8.57 %; gef.: C 61.40 %, H 8.80 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12-trisilatridecyloxy)-biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 420 mg (0.56 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4,8,12-trisilatridecyloxy)biphenyl **49.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 180 mg (48 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{34}H_{60}O_7Si_3$ $M = 665.09$ g/mol

Cr 65 Lam_{Sm} 125 Iso

1H -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 200 MHz): $\delta = 7.42$ (d, $^3J(H,H) = 8.5$, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J(H,H) = 8.6$, 3H, Ar-H), 4.20-4.03 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.98 (t, $^3J(H,H) = 6.9$, 2H, OCH₂CH₂), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH₂), 2.42 (bs, 4H, OH), 1.86-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.37-1.27 (m, 4H, CH₂), 0.60-0.51 (m, 10H, SiCH₂), -0.01 (s, 6H, Si(CH₃)₂), -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), -0.07-(-0.08) (s, 6H, Si(CH₃)₂).

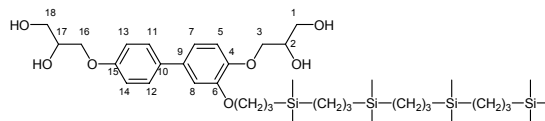
^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 100 MHz): $\delta = 2.29$, 0.98, 0.57.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 125 MHz): $\delta = 157.7$ (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 112.0 (C-8), 73.1 (OCH₂), 71.8, 70.3 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 23.8, 21.4, 20.1, 20.0, 19.9, 18.4, 18.4, 11.3, (CH₂), -1.4 (3C, CH₃), -3.1 (2C, CH₃), -3.3 (2C, CH₃).

EA: ber.: C 61.40 %, H 9.09 %; gef.: C 61.13 %, H 9.43 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl-4,8,12,16-tetrasilapentacyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G3/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 240 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(4,4,8,8,12,12,16,16-octamethyl-4,8,12,16-tetrasilapentacyloxy)biphenyl **49.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 180 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₉H₇₂O₇Si₄ M = 765.33 g/mol
Cr 69 Lam_{Sm} 131 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 4.20-4.03 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.98 (t, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 3.86-3.74 (m, 4H, OCH₂), 3.26 (bs, 1H, OH), 2.66 (bs, 1H, OH), 2.47-2.44 (m, 1H, OH), 2.09 (bs, 1H, OH), 1.85-1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.35-1.27 (m, 6H, CH₂), 0.60-0.56 (m, 4H, SiCH₂), 0.55-0.50 (m, 10H, SiCH₂), -0.01 (s, 6H, Si(CH₃)₂), -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), -0.07-(-0.08) (m, 12H, Si(CH₃)₂).

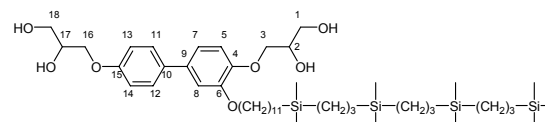
²⁹Si-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 2.29, 0.98 (2Si), 0.57.

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.8 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.9 (C-8), 73.1 (OCH₂), 71.7, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 63.8, 63.6 (C-1,18), 30.9, 23.7, 21.3, 20.1, 20.1, 20.1, 20.0, 19.8, 18.4, 18.4, 18.3, 11.2, (CH₂), -1.5 (3C, CH₃), -3.1 (2C, CH₃), -3.2 (2C, CH₃), -3.3 (2C, CH₃).

EA: ber.: C 61.20 %, H 9.48 %; gef.: C 61.66 %, H 9.77 %.

4-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G11/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 230 mg (0.24 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacyloxy)-biphenyl **49.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol
 Ausbeute: 165 mg (78 % d. Th.), farbloser Feststoff
 Analytik: C₄₇H₈₈O₇Si₄ M = 877.54 g/mol
 Cr 74 Lam_{Sm} 144 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.7, 3H, Ar-H), 4.21-4.01 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH₂), 3.24 (d, ³J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.62 (d, ³J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.49 (t, ³J(H,H) = 6.4, 1H, OH), 2.04 (t, ³J(H,H) = 6.5, 1H, OH), 1.83 (quint, ³J(H,H) = 7.2, 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m, 2H, CH₂), 1.36-1.25 (m, 20H, CH₂), 0.54-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.43 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), -0.08 (s, 18H, Si(CH₃)₂).

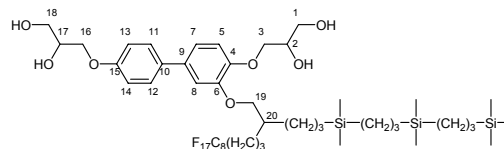
²⁹Si-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz) δ = 1.59, 0.98 (2Si), 0.57.

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.7 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.4 (C-10), 134.1 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.1 (C-7), 115.9 (C-5), 114.8 (C-13,14), 111.8 (C-8), 73.3, 70.3 (C-2,17), 69.8 (C-3), 69.3 (C-16), 69.0 (OCH₂), 63.9, 63.6 (C-1,18), 33.7, 30.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 26.0, 23.9, 21.3, 20.1, 20.0, 20.0, 18.4, 15.4 (CH₂) -1.5 (3C, CH₃), -3.1 (2C, CH₃), -3.2 (2C, CH₃), -3.3 (2C, CH₃).

EA: ber.: C 64.33 %, H 10.11 %; gef.: C 64.61 %, H 9.88 %.

4-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **GSi/F**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 60 mg (0.05 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)-12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy]biphenyl **52**
 50 ml Methanol
 5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
 (Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 33 mg (59 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₇H₆₉F₁₇O₇Si₃ M = 1153.28 g/mol
 Cr 66 (Lam_{Sm} 65) Col_h 135 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 500 MHz): δ = 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 7.05 (dd, ³J(H,H) = 8.2, ⁴J(H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.03 (d, ⁴J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 6.95 (d, ³J(H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 6.94 (d, ³J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 4.21-4.18 (m, 1H, OCH), 4.14-4.02 (m, 5H, OCH, OCH₂), 3.99-3.96 (m, 1H, OCH₂), 3.90-3.74 (m, 5H, OCH₂), 3.03 (d, ³J(H,H) = 5.6, 1H, OH), 2.60 (d, ³J(H,H) = 4.6, 1H, OH), 2.40 (t, ³J(H,H) = 6.3, 1H, OH), 2.14-2.03 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.01 (t, ³J(H,H) = 6.0, 1H, OH), 1.89 (quint, ³J(H,H) =

5.8, 1H, CH), 1.71-1.65 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.51-1.27 (m, 10H, CH₂), 0.55-0.47 (m, 10H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), -0.07-(-0.08) (m, 12H, Si(CH₃)₂).

²⁹Si-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz) δ = 1.63, 0.98, 0.57.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.14 (t, ³J(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -114.60-(-114.67) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.10 (s, 2F, CF₂), -122.32 (s, 4F, CF₂), -123.12 (s, 2F, CF₂), -123.91 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃).

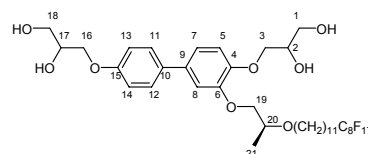
¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz) δ = 157.7 (C-15), 149.4 (C-4), 147.3 (C-6), 135.2 (C-10), 134.0 (C-9), 127.9 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.2 (C-5), 114.7 (C-13,14), 111.8 (C-8), 72.8 (C-19), 71.3, 70.3 (C-2,17), 69.7 (C-3), 69.3 (C-16), 63.9, 63.6 (C-1,18), 37.8 (C-20), 35.2, 31.1, 21.3 (2C), 21.3, 20.0, 19.9 (3C), 18.3, 18.3, 15.6 (CH₂), -1.6, -3.2, -3.3 (SiCH₃).

EA: ber.: C 48.95 %, H 6.03 %, gef.: C 48.92 %, H 6.48 %.

5.4.8 Bolaamphiphile mit chiralen Substituenten (S)-Lact*, rac-Lact, Chol-1*, Chol-2* und Menth*

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol (S)-Lact*

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 350 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(2R)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl **45.29**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 230 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₄₉F₁₇O₈ M = 980.79 g/mol

[α]_D²⁰ (0.42 g in 100 ml THF) = -4.7°

Cr 115 (M 78) Lam_{Sm} 130 Lam_N 139 Lam_{Iso} 169 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.65 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.34-4.26 (m, 3H, OCH₂), 4.23 (d, ³J(H,H) = 4.9, 2H, OCH₂CH), 4.15-4.11 (m, 1H, OCH₂), 3.90 (q, ³J(H,H) = 8.6, 1H, OCHCH₃), 3.71-3.57 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.19-2.05 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.64 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 1.58-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.44-1.37 (m, 2H, CH₂), 1.33 (d, ³J(H,H) = 6.3, 3H, CH₃), 1.29-1.23 (m, 10H, CH₂).

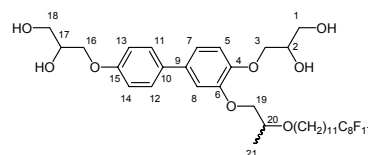
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.45 (t, ³J(F,F) = 9.2, 3F, CF₃), -114.16 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 6F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.58 (s, 2F, CF₂), 126.41 (s, 2F, CF₂CF₃).

^{13}C -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 100 MHz): $\delta = 159.1$ (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.6 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.7 (C-8), 74.4 (C-19), 73.6 (C-20), 72.3 (C-3), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-16) 69.4 (OCH₂), 69,4 (C-, 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.9 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 21.5$, CH₂CF₂), 30.7, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.5, 29.2, 26.6 (CH₂), 17.8 (CH₃).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.61 %, H 5.31 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **rac-Lact**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 250 mg (0.23 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluornonadecyloxy)propoxy]biphenyl **45.30**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 90 mg (40 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₄₉F₁₇O₈ M = 980.79 g/mol

Cr 53 Col_r/c2mm 79 M 88 Lam_{Sm} 130 Lam_N 138 Lam_{Iso} 166 Iso

^1H -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.65$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.34-4.26 (m, 3H, OCH₂), 4.23 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$, 2H, OCH₂CH), 4.15-4.11 (m, 1H, OCH₂), 3.90 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.6$, 1H, OCHCH₃), 3.71-3.57 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.19-2.05 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.64 (quint, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$, 2H, OCH₂CH₂), 1.58-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.44-1.37 (m, 2H, CH₂), 1.33 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$, 3H, CH₃), 1.29-1.23 (m, 10H, CH₂).

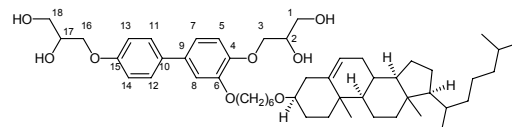
^{19}F -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 188 MHz): $\delta = -81.45$ (t, $^3J(\text{F},\text{F}) = 9.2$, 3F, CF₃), -114.16 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 6F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.58 (s, 2F, CF₂), 126.41 (s, 2F, CF₂CF₃).

^{13}C -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 100 MHz): $\delta = 159.1$ (C-15), 150.1 (C-4), 149.2 (C-6), 134.6 (C-10), 133.8 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.5 (C-5), 115.4 (C-13,14), 113.7 (C-8), 74.4 (C-19), 73.6 (C-20), 72.3 (C-3), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1 (C-16) 69.4 (OCH₂), 69,4 (C-, 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.9 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 21.5$, CH₂CF₂), 30.7, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.5, 29.2, 26.6 (CH₂), 17.8 (CH₃).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.65 %, H 5.36 %

3-{3-[6-(Cholesteryloxy)hexyloxy]-4'-(2,3-dihydroxypropoxy)biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Chol-1***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 300 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[6-(cholesteryloxy)hexyloxy]biphenyl **45.31**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 180 mg (66 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₁H₇₈O₈ M = 819.16 g/mol

[α]_D²⁰ (0.29 g in 100 ml THF) = -8.6°

Cr (SmA 141) 152 Iso

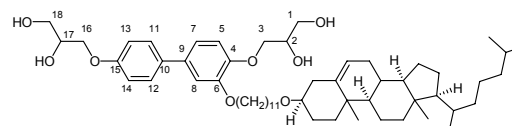
¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.68 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 7.21-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 5.45-5.44 (m, 1H, CH=C), 4.64-4.44 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.30-4.23 (m, 4H, OCH₂), 4.10 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂), 3.51-3.47 (m, 2H, OCH₂), 3.28-3.20 (m, 1H, CH), 2.58-2.53 (m, 1H, CH), 2.40-2.33 (m, 1H, CH), 2.02-1.93 (m, 3H, CH, CH₂), 1.84-1.77 (m, 4H, CH₂), 1.66-1.39 (m, 16H, CH, CH₂, CH₃), 1.27-0.93 (m, 17H, CH, CH₂, CH₃), 0.90 (s, 3H, CH₃), 0.88 (s, 3H, CH₃), 0.67 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz) δ = 159.1 (C-15), 149.2 (C-6), 141.4 (C-4), 134.9 (C=CH), 134.9 (C-9), 134.0 (C-10), 128.2 (C-11,12), 121.7 (C=CH), 119.7 (C-7), 115.8 (C-5), 115.6 (C-13,14), 113.6 (C-8), 79.3 (CH₂OCH), 72.7 (CH₂OCH), 71.6 (C-2,17), 71.2, 69.7 (C-3,16), 68.1 (PhOCH₂), 64.7, 64.5 (C-1,18), 57.1 (CH), 56.7 (CH), 50.7 (CH), 42.8 (CCH₃), 40.3, 40.0, 40.0, 37.8, 37.4, 36.7, 36.2, 32.5, 32.4, 30.9, 30.0, 29.3, 28.7, 28.4, 26.6, 26.5, 24.8, 24.4, 23.1, 22.9, 21.6, 19.8, 19.2, 12.3, 7.6 (CH₂, CH₃).

EA: ber.: C 74.78 %, H 9.60 %; gef.: C 74.33 %, H 9.99 %.

3-{3-[11-(Cholesteryloxy)undecyloxy]-4'-(2,3-dihydroxypropoxy)biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Chol-2***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 260 mg (0.29 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[11-(cholesteryloxy)undecyloxy]biphenyl **45.32**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 128 mg (54 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₆H₈₈O₈ M = 889.29 g/mol
 $[\alpha]_D^{20}$ (0.35 g in 100 ml THF) = -11.2°
 Cr 120 M 136 SmA 140 Iso

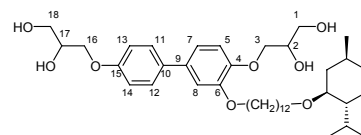
¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.44 (d, ³J(H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.04-7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J(H,H) = 8.8, 3H, Ar-H), 5.32 (bs, 1H, CH=C), 4.21-4.01 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.87-3.73 (m, 4H, OCH₂), 3.42 (t, ³J(H,H) = 6.8, 2H, OCH₂), 3.13-3.07 (m, 1H, OCH), 2.35-2.32 (m, 1H, CH), 2.20-2.16 (m, 1H, CH), 2.00-1.81 (m, 8H, CH, CH₂), 1.56-1.41 (m, 12H, CH, CH₂, CH₃), 1.36-1.27 (m, 18H, CH, CH₂, CH₃), 1.15-1.02 (m, 8H, CH, CH₂, CH₃), 0.98 (s, 3H, CH₃), 0.89 (d, ³J(H,H) = 6.3, 3H, CH₃), 0.84 (d, ³J(H,H) = 6.5, 6H, CH₃), 0.65 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 157.8 (C-15), 149.8 (C-6), 147.6 (C-4), 141.2 (C=CH), 135.5 (C-9), 134.2 (C-10), 127.9 (C-11,12), 121.3 (C=CH), 119.3 (C-7), 116.3 (C-5), 114.9 (C-13,14), 112.3 (C-8), 79.0 (CH₂OCH), 73.3 (CH₂OCH), 70.4, 70.0 (C-2,17), 69.5, 69.2 (C-3,16), 68.1 (PhOCH₂), 64.0, 63.7 (C-1,18), 56.9 (CH), 56.3 (CH), 50.4 (CH), 42.4 (CCH₃), 39.9, 39.6, 39.3, 37.4, 37.0, 36.3, 35.8, 32.0, 30.3, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 28.6, 28.2, 28.0, 26.2, 26.0, 24.3, 23.9, 22.8, 22.5, 21.2, 19.4, 18.8, 11.9 (CH₂, CH₃).

EA: ber.: C 75.63 %, H 9.97 %; gef.: C 75.91 %, H 9.93 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **Menth***

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-[(12-menthyloxy)dodecyloxy]biphenyl **45.33**
 50 ml Methanol
 5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester

Ausbeute: 120 mg (54 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₆₄O₈ M = 672.93 g/mol
 $[\alpha]_D^{20}$ (0.40 g in 100 ml THF) = -26.2°
 Cr 75 Col_r/c2mm 103 Iso

¹H-NMR (Pyridin, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.67 (d, ³J(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.20-7.19 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 4.63-4.43 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.32-4.19 (m, 4H, OCH₂), 4.11 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, PhOCH₂CH₂), 3.67-3.25 (m, 1H, OCH₂), 3.01 (dt, 1H, ³J(H,H) = 10.5, ⁴J(H,H) = 4.2, OCH), 2.43-2.36 (m, 1H, CH), 2.16-2.10 (m, 1H, CH), 1.80 (quint, ³J(H,H) = 5.6, 2H, CH₂CH₂O), 1.66-1.39 (m, 8H, CH, CH₂), 1.305-1.23 (m, 13H, CH, CH₂), 0.89 (d, ³J(H,H) = 6.7, 3H, CH₃), 0.88 (d, ³J(H,H) = 6.1, 3H, CH₃), 0.84 (d, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

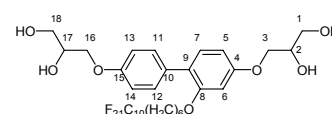
^{13}C - NMR (CD_3OD , J/Hz , 125 MHz): $\delta = 159.1$ (C-15), 150.3 (C-4), 149.2 (C-6), 134.8 (C-10), 134.0 (C-9), 128.2 (C-11,12), 119.7 (C-7), 115.7 (C-5), 115.5 (C-13,14), 113.5 (C-8), 79.2 (OCH), 72.7 (PhOCH_2), 71.6 (C-2,17), 71.2 (C-3), 69.8 (C-16), 68.5 (OCH_2), 64.7, 64.5 (C-1,18), 49.0, 41.1, 35.1, 31.8, 31.0, 30.1, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 26.9, 26.6, 26.3, 24.1, 24.1, 22.7, 21.4, 17.0 (CH, CH_2 , CH_3).

EA: ber.: C 71.39 %, H 9.59 %; gef.: C 70.62 %, H 9.77 %.

5.4.9 In 2-Position substituierte Biphenylderivate B6/10-2, E9/6-2 und (S)-Lact*-2

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B6/10-2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 400 mg (0.39 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl **46.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 141 mg (38 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{F}_{21}\text{O}_7$ $M = 952.59$ g/mol

Cr 95 Lam_{Sm} 115 Lam_{N} 129 Lam_{Iso} 173 Iso

^1H -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.66$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$, 1H, Ar-H), 7.20-7.18 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 6.88 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$, 1H, Ar-H), 6.83 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$, 1H, Ar-H), 4.64-4.41 (m, 6H, OCH, OCH_2), 4.27-4.21 (m, 4H, OCH_2), 3.90 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$, 2H, OCH_2CH_2), 2.15-2.01 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.66 (quint, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$, 2H, OCH_2CH_2), 1.53-1.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.40-1.32 (m, 2H, CH_2), 1.27-1.21 (m, 2H, CH_2).

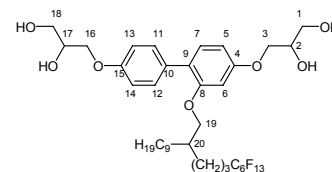
^{19}F -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 188 MHz) $\delta = -81.28$ (t, $^3J(\text{F,F}) = 9.8$, 3F, CF_3), -114.21 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.02 (s, 2F, CF_2), -122.12 (s, 6F, CF_2), -122.30 (s, 2F, CF_2), -123.14 (s, 2F, CF_2), -123.62 (s, 2F, CF_2), 126.53 (s, 2F, CF_2CF_3).

^{13}C -NMR (Pyridin- d_5 , J/Hz , 100 MHz) $\delta = 160.2$ (C-4), 158.5 (C-15), 157.3 (C-8), 131.6 (C-7), 131.3 (C-10), 130.9 (C-11,12), 122.9 (C-9), 114.6 (C-13,14), 106.6 (C-5), 101.3 (C-6), 71.6, 71.5 (C-2,17), 71.1, 70.9 (C-3,16), 68.4 (OCH_2), 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.2, 28.8, 26.0, 20.4 (CH_2).

EA: ber.: C 42.87 %, H 3.49 %, F 41.88 %; gef.: C 42.72 %, H 3.69 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-(6,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E9/6-2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 260 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-(6,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)biphenyl **46.2**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol/Hexan (3:5, V/V)

Ausbeute: 200 mg (84 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₄₉F₁₃O₇ M = 864.77 g/mol

Cr 87 Cub/*Pn3m* 116 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.36 (d, ³*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, ³*J*(H,H) = 9.0, Ar-H), 6.89 (d, ³*J*(H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 6.54-6.51 (m, 2H, Ar-H), 4.15-4.04 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.87-3.82 (m, 3H, OCH, OCH₂), 3.79-3.73 (m, 3H, OCH, OCH₂), 1.99-1.86 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74-1.69 (m, 1H, CH), 1.52 (quint, ³*J*(H,H) = 7.9, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.45-1.23 (m, 18H, CH₂), 0.86 (t, ³*J*(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

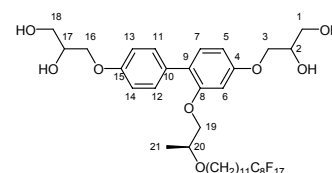
¹⁹F-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 470 MHz): δ = -81.16 (t, ³*J*(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -114.63 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.29 (s, 2F, CF₂), -123.24 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂), -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, *J*/Hz, 125 MHz): δ = 158.7 (C-4), 157.1 (C-15), 156.9 (C-8), 131.4 (C-7), 131.0 (C-10), 130.5 (C-11,12), 124.1 (C-9), 113.8 (C-13,14), 105.6 (C-5), 100.5 (C-6), 70.8 (C-19), 70.4 (C-2,17), 69.4, 69.3 (C-3,16), 63.7 (C-1,18), 37.9 (C-20), 31.9, 31.2, 31.2, 29.9, 29.6, 29.5, 29.3, 26.8, 22.6, 17.6 (CH₂), 14.0 (CH₃).

EA: ber.: C 52.78 %, H 5.71 %; gef.: C 52.65 %, H 5.95 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2-[(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,19-heptafluorononadecyloxy)propyloxy]biphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol (**S**)-Lact*-2

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 220 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2-[(2*R*)-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-heptafluorononadecyloxy)propyloxy]biphenyl **46.3**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 130 mg (64 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₄₉F₁₇O₈ M = 980.79 g/mol
Cr 83 Lam_{Iso} 159 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.18 (d, 1H, ³J(H,H) = 8.8, Ar-H), 6.89 (d, ³J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 6.54-6.52 (m, 2H, Ar-H), 4.13-4.04 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.95-3.91 (m, 1H, OCH), 3.86-3.82 (m, 2H, OCH₂), 3.79-3.73 (m, 3H, OCH, OCH₂), 3.68 (q, ³J(H,H) = 8.3, 1H, OCHCH₃), 3.47-3.37 (m, 2H, OCH₂CH₂), 2.09-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.60-1.46 (m, 4H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.36-1.25 (m, 14H, CH₂), 1.16 (d, ³J(H,H) = 6.3, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 470 MHz): δ = -81.14 (t, ³J(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.10 (s, 2F, CF₂), -122.28 (s, 4F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂), -126.45 (s, 2F, CF₂CF₃).

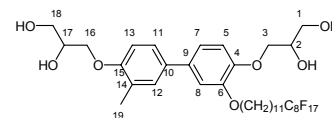
¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 100 MHz): δ = 158.6 (C-4), 157.0 (C-15), 156.6 (C-8), 131.3 (C-7), 130.9 (C-10), 130.5 (C-11,12), 123.8 (C-9), 113.9 (C-13,14), 105.9 (C-5), 100.5 (C-6), 74.3 (C-19), 72.3 (C-20), 70.4, 70.4 (C-2,17), 69.6, 69.5 (C-3,16), 69.3 (OCH₂), 63.7, 63.7 (C-1,18), 31.0 (t, ²J(C,F) = 22.3, CH₂CF₂), 30.2, 39.6, 29.5 (2C), 29.4, 29.3, 29.2, 26.2, 20.2 (CH₂), 17.8 (CH₃).

EA: ber.: C 48.98 %, H 5.04 %; gef.: C 48.81 %, H 5.32 %.

5.4.10 Biphenylderivate mit zusätzlichen Methylgruppen in 3'- bzw. 2'-Position B11/8-3'Me, B11/8-2'Me, E7/4-3'Me, E7/4-2'Me, F11/6-3'Me und F11/6-2'Me

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-3'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 320 mg (0.31 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-3'-methylbiphenyl **47.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 240 mg (81 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₄₅F₁₇O₇ M = 936.73 g/mol
Cr 78 Lam_{Sm} 110 Lam_N 117 Lam_{Iso} 141 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58-7.55 (m, 2H, Ar-H, überlagert von Pyridin), 7.45 (d, ⁴J(H,H) = 1.7, 1H, Ar-H), 7.28-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 4.64-4.43 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.32-4.20 (m, 4H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H)

= 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.17-2.06 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 (quint, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂CH₂), 1.57-1.45 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.28-1.22 (m, 12H, CH₂).

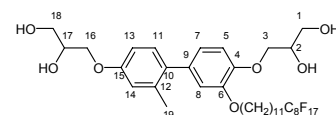
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.33 (t, ³J(F,F) = 9.9, 3F, CF₃), -114.16(-114.25) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.19 (s, 6F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.62 (s, 2F, CF₂), 126.46 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.1 (C-15), 150.2 (C-4), 149.1 (C-6), 135.0 (C-10), 133.6 (C-9), 129.5 (C-12), 127.2 (C-14), 125.5 (C-11), 119.6 (C-7), 115.5 (C-13), 113.3 (C-5), 112.1 (C-8), 72.4 (OCH₂), 71.5, 71.5 (C-2,17), 70.9 (C-3), 69.5 (C-16), 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.1, 26.4, 20.4 (CH₂), 16.5 (C-19).

EA: ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 47.90 %, H 4.97 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B11/8-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 260 mg (0.26 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-heptafluoronadecyloxy)-2'-methylbiphenyl **47.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 170 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₈H₄₅F₁₇O₇ M = 936.73 g/mol
Cr 77 Lam_N 85 Lam_{ISO} 145 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.33-7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (d, ³J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 7.08 (d, ³J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 7.06-7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (dd, ³J(H,H) = 8.2, ⁴J(H,H) = 2.0, 1H, Ar-H), 4.65-4.46 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.34-4.22 (m, 4H, OCH₂), 4.06 (t, ³J(H,H) = 6.5, 2H, OCH₂CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.19-2.05 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 2H, OCH₂CH₂), 1.58-1.44 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.30-1.23 (m, 12H, CH₂).

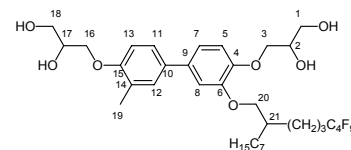
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.95 (t, ³J(F,F) = 10.6, 3F, CF₃), -113.81 (s, 2F, CH₂CF₂), -121.87 (s, 6F, CF₂), -122.74 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), 126.12 (s, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 125 MHz): δ = 158.9 (C-15), 149.4 (C-4), 148.7 (C-6), 136.9 (C-12), 135.3 (C-9), 134.8 (C-10), 131.2 (C-11), 122.2 (C-7), 116.9 (C-14), 115.9 (C-5), 114.6 (C-13), 112.5 (C-8), 72.8 (C-19), 72.3 (C-3), 71.5, 71.5 (C-2,17), 70.9 (C-16), 69.4 (OCH₂), 64.6, 64.4 (C-1,18), 30.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.1, 26.4, 20.9 (CH₂), 20.4, (C-19).

EA: ber.: C 48.72 %, H 4.84 %; gef.: C 48.46 %, H 5.31%.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-heptyl-6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluortridecyloxy)-3'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **47.4**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 150 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₅H₄₇F₉O₇ M = 750.73 g/mol
Cr (Col 77) 87 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.30-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.05-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (d, ³J(H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 6.85 (d, ³J(H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.99-3.76 (m, 6H, OCH₂), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.14-2.01 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 (quint, ³J(H,H) = 6.0, 1H, CH), 1.72-1.57 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.53-1.41 (m, 2H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 10H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.9, 3H, CH₃).

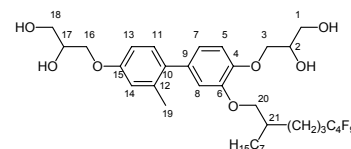
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.47 (t, ³J(F,F) = 9.2, 3F, CF₃), -114.87(-114.95) (m, 2F, CH₂CF₂), -125.86 (s, 2F, CF₂), -126.37(-126.48) (m, 2F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 155.2 (C-15), 149.5 (C-4), 147.3 (C-6), 135.6 (C-10), 133.8 (C-9), 129.4 (C-12), 127.0 (C-14), 125.2 (C-11), 119.3 (C-7), 115.5 (C-13), 112.1 (C-14), 111.5 (C-8), 72.8 (C-20), 71.5, 70.5 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.5 (C-16), 64.9, 64.8 (C-1,18), 39.2 (C-21), 38.1, 31.8, 31.2 (2C), 29.9, 29.2, 26.9, 22.6, 17.7 (CH₂), 16.3 (C-19), 14.0 (CH₃).

EA: ber.: C 56.00 %, H 6.31 %; gef.: C 55.46 %, H 6.61 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-(2-heptyl-6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluortridecyloxy)-2'-methylbiphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E7/4-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 230 mg (0.28 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptyltridecyloxy)biphenyl **47.3**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether 3:5, V/V)

Ausbeute: 112 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{35}H_{47}F_9O_7$ $M = 750.73$ g/mol
Cr 71 Iso

1H -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.11$ (d, $^3J(H,H) = 8.4$, 1H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J(H,H) = 8.7$, 1H, Ar-H), 6.81-6.75 (m, 4H, Ar-H), 4.21-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.92-3.73 (m, 6H, OCH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.13-2.00 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.85 (quint, $^3J(H,H) = 5.9$, 1H, CH), 1.70-1.38 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, CH₂), 1.35-1.24 (m, 10H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(H,H) = 6.9$, 3H, CH₃).

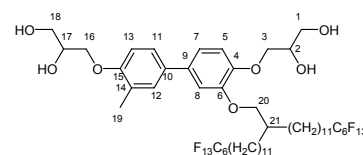
^{19}F -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 188 MHz): $\delta = -81.48$ (t, $^3J(F,F) = 9.2$, 3F, CF₃), -114.88 (s, 2F, CH₂CF₂), -124.87 (s, 6F, CF₂), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF₂CF₃).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 125 MHz): $\delta = 157.5$ (C-15), 148.8 (C-4), 147.0 (C-6), 136.9 (C-12), 135.8 (C-9), 134.9 (C-10), 130.7 (C-11), 121.9 (C-7), 116.4 (C-14), 114.7 (C-5), 114.6 (C-13), 111.7 (C-8), 72.7 (C-20), 71.5, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 64.0, 63.7 (C-1,18), 38.1 (C-21), 31.8, 31.2 (3C), 30.9, 29.9, 29.2, 26.8, 22.6, 20.7, (CH₂), 17.7 (C-19), 14.0 (CH₃).

EA: ber.: C 56.00 %, H 6.31 %; gef.: C 55.55 %, H 6.76 %.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-3'-methylbiphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6-3'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.13 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)-nonadecyloxy]biphenyl **47.6**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 95 mg (56 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{55}H_{70}F_{26}O_7$ $M = 1337.10$ g/mol
Cr 87 Lam_{Sm} 103 Iso

1H -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.31$ -7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J(H,H) = 8.8$, 1H, Ar-H), 6.86 (d, $^3J(H,H) = 9.1$, 1H, Ar-H), 4.20-4.00 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.92-3.76 (m, 6H, OCH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃), 2.09-1.96 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.84-1.81 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂), 1.49-1.26 (m, 36H, CH₂).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 188 MHz): $\delta = -81.25$ (t, $^3J(F,F) = 9.2$, 6F, CF₃), -114.70-(-114.87) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.35 (s, 4F, CF₂), -123.28 (s, 4F, CF₂), -123.98 (s, 4F, CF₂), -126.53 (s, 4F, CF₂CF₃).

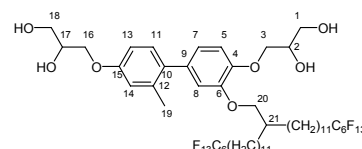
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 125 MHz): $\delta = 155.9$ (C-15), 149.8 (C-4), 147.3 (C-6), 135.6 (C-10), 133.9 (C-9), 129.4 (C-14), 126.9 (C-12), 125.2 (C-11), 119.0 (C-7), 115.7 (C-13),

111.9 (C-14), 111.5 (C-8), 72.9 (C-20), 71.9, 70.5 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.5 (C-16), 63.9, 63.8 (C-1,18), 31.5, 30.9, 30.0, 29.6 (4C), 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 26.9, 20.1 (CH₂), 16.3 (C-19).

EA: ber.: C 49.40 %, H 5.28 %; gef.: C 49.24 %, H 5.54%.

3-{4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-2'-methylbiphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **F11/6-2'Me**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 190 mg (0.13 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-methyl-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]biphenyl **47.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 130 mg (75 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₅H₇₀F₂₆O₇ M = 1337.10 g/mol

Cr 73 Lam_{Sm} 81 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.12 (d, ³J(H,H) = 8.4, 1H, Ar-H), 6.91 (d, ³J(H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 6.81 (d, ⁴J(H,H) = 2.6, 1H, Ar-H), 6.79-6.75 (m, 3H, Ar-H), 4.21-4.18 (m, 1H, OCH), 4.11-4.02 (m, 5H, OCH, OCH₂), 3.86-3.73 (m, 6H, OCH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.09-1.96 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.82-1.79 (m, 1H, CH), 1.61-1.53 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂), 1.45-1.25 (m, 36H, CH₂).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.25 (t, ³J(F,F) = 9.9, 6F, CF₃), -114.70-(-114.87) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.35 (s, 4F, CF₂), -123.29 (s, 4F, CF₂), -123.98 (s, 4F, CF₂), -126.53 (s, 4F, CF₂CF₃).

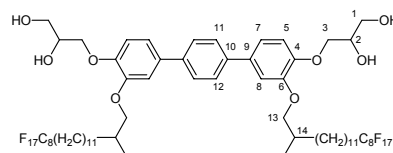
¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 157.5 (C-15), 149.1 (C-4), 146.9 (C-6), 136.9 (C-12), 135.9 (C-9), 135.0 (C-10), 130.7 (C-11), 121.6 (C-7), 116.3 (C-14), 115.0 (C-5), 114.5 (C-13), 111.7 (C-8), 72.9 (C-20), 71.9, 70.4 (C-2,17), 69.9 (C-3), 69.3 (C-16), 64.0, 63.7 (C-1,18), 38.1 (C-21), 31.4, 30.9 (t, ²J(C,F) = 22.3, CH₂CF₂), 29.6 (4C), 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 26.8, 20.7, (CH₂), 20.1 (C-19).

EA: ber.: C 49.40 %, H 5.28 %; gef.: 49.02%, H 5.77 %

5.4.11 Bolaamphiphile Terphenylderivate Hn/m und In/m

4-[3,3''-Bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H1/11**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 160 mg (0.09 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.1**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 140 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₈H₈₀F₃₄O₈ M = 1671.30 g/mol

Cr 139 Lam_N 151 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 500 MHz, 80 °C): δ = 7.81 (s, 4H, Ar-H), 7.49 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.35 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 4.55-4.47 (m, 8H, OCH, OCH₂), 4.24-4.16 (m, 2H, OCH₂), 4.13-4.08 (m, 2H, OCH₂), 4.03-4.00 (m, 2H, OCH₂), 2.22-2.11 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.71-1.59 (m, 6H, CH, CH₂), 1.49-1.33 (m, 36H, CH₂), 1.15 (d, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

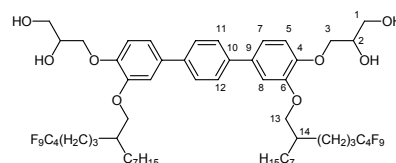
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.94 (t, ³J(F,F) = 9.2, 6F, CF₃), -113.80 (s, 4F, CH₂CF₂), -121.83 (s, 12F, CF₂), -122.70 (s, 4F, CF₂), -123.27 (s, 4F, CF₂), -126.10 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 125 MHz, 80 °C): δ = 151.0 (C-4), 149.6 (C-6), 140.2 (C-10), 135.0 (C-9), 127.7 (C-9,11,12), 120.4 (C-7), 116.6 (C-5), 114.6 (C-8), 75.6 (C-13), 73.0 (C-2), 71.7 (C-3), 64.8 (C-1), 34.5 (C-14), 34.1, 31.4, 30.4, 30.4, 30.0, 29.9, 29.7, 29.5, 29.4, 27.4, 20.7, (CH₂), 17.5 (CH₃).

EA: ber.: C 48.87 %, H 4.82 %; gef.: C 48.94 %, H 5.06 %.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H7/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.14 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-2-heptylnonyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.2**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 120 mg (71 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{56}H_{72}F_{18}O_8$ $M = 1215.14$ g/mol
Cr 103 Col_h 159 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): $\delta = 7.58$ (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 8.4, ⁴J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.12 (d, ⁴J(H,H) = 1.7, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J(H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH₂), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.84-3.80 (m, 4H, OCH₂), 3.02 (m, 2H, OH), 2.41 (m, 2H, OH), 2.15-2.02 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.89 (quint, ³J(H,H) = 5.7, 2H, CH), 1.73-1.61 (m, 6H, CH₂), 1.53-1.42 (m, 6H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 20H, CH₂), 0.86 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

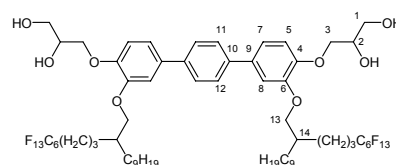
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): $\delta = -81.49$ (t, ³J(F,F) = 9.7, 6F, CF₃), -114.80-(-114.96) (m, 4F, CH₂CF₂), -124.86-(-124.91) (m, 4F, CF₂), -126.32-(-126.53) (m, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): $\delta = 149.4$ (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.2 (C-5), 112.0 (C-8), 72.8 (C-13), 71.5 (C-2), 69.8 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.9, 31.4, 31.3, 31.2, 30.0, 29.3, 27.0, 22.8, 17.8 (CH₂), 14.2 (CH₃).

EA: ber.: C 55.35 %, H 5.97 %; gef.: C 55.64 %, H 6.28 %.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H9/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen
Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.10 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-tridecafluor-2-nonylundecyloxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.3**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.2, V/V)

Ausbeute: 72 mg (51 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{64}H_{80}F_{26}O_8$ $M = 1471.27$ g/mol
Cr 81 Col_h 154 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): $\delta = 7.58$ (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 8.2, ⁴J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 7.11 (d, ⁴J(H,H) = 2.1, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J(H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH₂), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.86-3.78 (m, 4H,

OCH₂), 2.11-2.02 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.88 (quint, ³J(H,H) = 6.1, 2H, CH), 1.73-1.57 (m, 8H, CH₂), 1.54-1.51 (m, 6H, CH₂), 1.38-1.25 (m, 28H, CH₂), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

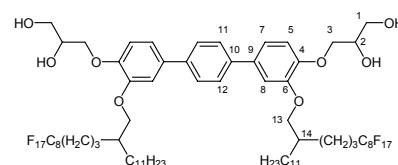
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -80.95 (t, ³J(F,F) = 9.2, 6F, CF₃), -114.56-(-114.72) (m 4F, CH₂CF₂), -122.30 (s, 4F, CF₂), -123.28 (s, 4F, CF₂), -123.96 (s, 4F, CF₂), -126.46-(-126.51) (m, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 149.9 (C-4), 148.2 (C-6), 139.2 (C-10), 135.5 (C-9), 127.5 (C-11,12), 119.9 (C-7), 115.6 (C-5), 112.4 (C-8), 73.0 (C-13), 71.8 (C-2), 70.2 (C-3), 64.3 (C-1), 38.4 (C-14), 32.2, 31.5, 31.1, 30.2, 29.9, 29.6, 27.2, 23.0, 18.1 (CH₂), 14.3 (CH₃).

EA: ber.: C 52.25%, H 5.48%; gef.: C 52.20%, H 5.04%.

4-[3,3''-Bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hepta-decafluor-2-undecyltridecyl-oxy)-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **H11/3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 100 mg (0.05 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-hepta-decafluor-2-undecyltridecyl-oxy)-1,1':4',1''-terphenyl **53.4**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie
(Eluent: Chloroform/Methanol 10:0.5, V/V)

Ausbeute: 78 mg (82 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₂H₈₈F₃₄O₈ M = 1727.41 g/mol
Cr 76 Col_h 156 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (dd, ³J(H,H) = 8.2, ⁴J(H,H) = 2.0, 2H, Ar-H), 7.12 (d, ⁴J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J(H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 4.23-4.20 (m, 2H, OCH₂), 4.13-3.90 (m, 8H, OCH, OCH₂), 3.84-3.80 (m, 4H, OCH₂), 2.99 (d, ³J(H,H) = 4.7, 2H, OH), 2.38 (t, ³J(H,H) = 6.3, 2H, OH), 2.11-2.02 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.90-1.87 (m, 2H, CH), 1.73-1.59 (m, 6H, CH₂), 1.52-1.42 (m, 6H, CH₂), 1.40-1.24 (m, 36H, CH₂), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.8, 6H, CH₃).

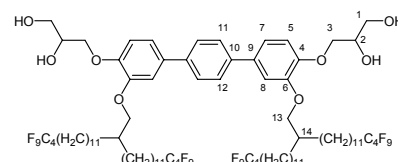
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.21 (t, ³J(F,F) = 9.9, 6F, CF₃), -114.62 (s 4F, CH₂CF₂), -122.24 (s, 12F, CF₂), -123.09 (s, 4F, CF₂), -123.91 (s, 4F, CF₂), -126.47 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 149.5 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.5 (C-7), 115.2 (C-5), 112.0 (C-8), 72.8 (C-13), 71.5 (C-2), 69.8 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 32.0, 31.3, 30.0, 29.8, 29.7, 29.7, 27.0, 22.8, 17.8 (CH₂), 14.2 (CH₃).

EA: ber.: C 50.06 %, H 5.13 %; gef.: C 49.97 %, H 5.59 %.

4-{3,3''-Bis[17,17,17,16,16,15,15,14,14-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/4**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 310 mg (0.15 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,17-nonafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonafluorpentadecyl)heptadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.5**

50 ml Methanol

5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (5:3, V/V)

Ausbeute: 130 mg (44 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₁₈F₃₆O₈ M = 1987.82 g/mol

Cr 83 M 97 Col_h 161 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.23-4.19 (m, 2H, OCH₂), 4.12-4.02 (m, 4H, OCH, OCH₂), 3.93 (d, ³J(H,H) = 5.8, 4H, OCH₂CH₂), 3.83-3.80 (m, 4H, OCH₂), 3.04 (d, ³J(H,H) = 5.6, 2H, OH), 2.37 (t, ³J(H,H) = 6.2, 2H, OH), 2.09-1.95 (m, 8H, CH₂CF₂), 1.85-1.82 (m, 2H, CH), 1.61-1.53 (m, 6H, CH₂), 1.48-1.25 (m, 74H, CH₂).

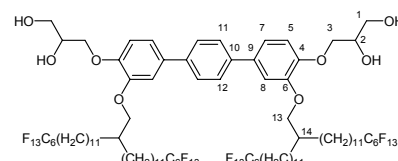
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.54 (t, ³J(F,F) = 9.7, 12F, CF₃), -114.85-(-115.09) (m, 8F, CH₂CF₂), -124.89-(-124.95) (m, 8F, CF₂), -126.40-(-126.53) (m, 8F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 149.8 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.3 (C-7), 115.4 (C-5), 111.9 (C-8), 72.9 (C-13), 71.9 (C-2), 69.9 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.5, 31.1, 30.9, 30.7, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 27.0, 20.2 (CH₂).

EA: ber.: C 53.17 %, H 5.98 %; gef.: C 53.10 %, H 6.14 %.

4-{3,3''-Bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/6**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 150 mg (0.06 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,19-tridecafluor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluorheptadecyl)nonadecyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.6**

50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Fließkraftvermittelte präparative Chromatographie (Eluent: Chloroform)

Ausbeute: 42 mg (29 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₉₆H₁₁₈F₅₂O₈ M = 2387.88 g/mol
Cr 83 Col_h 175 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.11 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, ³J(H,H) = 7.6, 2H, Ar-H), 4.22-4.18 (m, 2H, OCH₂), 4.12-4.03 (m, 4H, OCH, OCH₂), 3.93 (d, ³J(H,H) = 5.9, 4H, OCH₂CH₂), 3.82-3.81 (m, 4H, OCH₂), 2.08-1.95 (m, 8H, CH₂CF₂), 1.85-1.81 (m, 2H, CH), 1.60-1.53 (m, 6H, CH₂), 1.48-1.26 (m, 74H, CH₂).

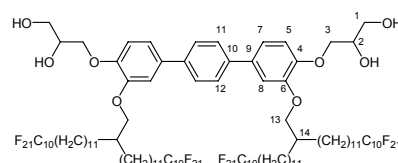
¹⁹F-NMR (CDCl₃, J/Hz, 188 MHz): δ = -81.46 (t, ³J(F,F) = 9.7, 12F, CF₃), -114.73-(-114.90) (m, 8F, CH₂CF₂), -122.35 (s, 8F, CF₂), -123.29 (s, 8F, CF₂) -123.97 (s, 8F, CF₂), -126.51 (m, 8F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, J/Hz, 125 MHz): δ = 149.8 (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.2 (C-7), 115.4 (C-5), 111.8 (C-8), 72.8 (C-13), 71.8 (C-2), 69.7 (C-3), 63.9 (C-1), 38.0 (C-14), 31.3, 31.0, 30.8, 30.6, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.8, 20.0 (CH₂).

EA: ber.: C 48.29 %, H 4.98 %; gef.: C 48.00 %, H 5.27 %.

4-{3,3''-Bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-4''-(2,3-dihydroxypropoxy)-1,1':4',1''-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **I11/10**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode A.



Ansatz: 180 mg (0.05 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3,3''-bis[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,23-henicosafuor-2-(12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-henicosafuorhenicosyl)]tricosyloxy]-1,1':4',1''-terphenyl **53.7**
50 ml Methanol
5 ml HCl (10%ig)

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 120 mg (68 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₁₁₂H₁₁₈F₅₂O₈ M = 3188.00 g/mol
Cr 122 Col_h 191 Iso

¹H-NMR (CDCl₃, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.58 (s, 4H, Ar-H), 7.14-7.12 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.23-4.19 (m, 2H, OCH₂), 4.12-4.02 (m, 4H, OCH, OCH₂), 3.93 (d, ³J(H,H) = 5.8, 4H, OCH₂CH₂), 3.83-3.80 (m, 4H, OCH₂), 3.04 (d, ³J(H,H) = 5.6,

2H, OH), 2.37 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$, 2H, OH), 2.09-1.95 (m, 8H, CH_2CF_2), 1.85-1.82 (m, 2H, CH), 1.61-1.53 (m, 6H, CH_2), 1.48-1.25 (m, 74H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , J/Hz , 188 MHz): $\delta = -81.54$ (t, $^3J(\text{F,F}) = 9.7$, 12F, CF_3), -114.85-(-115.09) (m, 8F, CH_2CF_2), -124.89-(-124.95) (m, 8F, CF_2), -126.40-(-126.53) (m, 8F, CF_2CF_3).

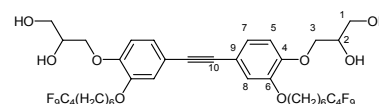
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , J/Hz , 125 MHz): $\delta = 149.8$ (C-4), 147.7 (C-6), 139.5 (C-10), 135.2 (C-9), 127.1 (C-11,12), 119.3 (C-7), 115.4 (C-5), 111.9 (C-8), 72.9 (C-13), 71.9 (C-2), 69.9 (C-3), 64.0 (C-1), 38.2 (C-14), 31.5, 31.1, 30.9, 30.7, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 27.0, 20.2 (CH_2).

EA: ber.: C 42.20 %, H 3.73 %; gef.: C 42.19 %, H 3.88 %.

5.4.12 Bolaamphiphile Tolanderivate J

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy]phenyl}-ethynyl)-2-[7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J1**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 200 mg (0.19 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)]benzol **54.1**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform

5 ml Wasser

0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 80 mg (43 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{F}_{18}\text{O}_8$ $M = 994.74$ g/mol

Cr 104 SmA 122 Iso

$^1\text{H-NMR}$ (Pyridin- d_5 , J/Hz , 400 MHz): $\delta = 7.57$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$, 2H, Ar-H), 7.37 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$, 2H, Ar-H), 4.62-4.48 (m, 6H, OCH, OCH_2), 4.29-4.21 (m, 4H, OCH_2), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$, 4H, OCH_2CH_2), 2.11-1.97 (m, 4H, CH_2CF_2), 1.70 (quint, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, 4H, OCH_2CH_2), 1.50-1.36 (m, 8H, CH_2), 1.27-1.20 (m, 4H, CH_2).

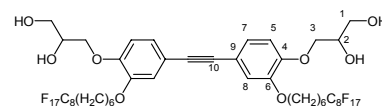
$^{19}\text{F-NMR}$ (Pyridin- d_5 , J/Hz , 188 MHz): $\delta = -81.16$ (t, $^3J(\text{F,F}) = 9.5$, 6F, CF_3), -114.04-(-114.23) (m, 4F, CH_2CF_2), -124.20-(-124.34) (m, 4F, CF_2), -125.85-(-126.06) (m, 4F, CF_2CF_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Pyridin- d_5 , J/Hz , 100 MHz): $\delta = 150.3$ (C-6), 149.7 (C-4), 125.5 (C-9), 117.7 (C-7), 116.5 (C-5), 114.1 (C-8), 89.1 (C-10), 72.4 (OCH_2), 71.5 (C-2), 69.2 (C-3), 64.6 (C-1), 30.8, 29.5, 29.1, 26.2, 20.5 (CH_2).

EA: ber.: C 48.30 %, H 4.46 %; gef.: C 48.01 %, H 4.63 %.

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy]phenyl}ethynyl]-2-[7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J2**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 150 mg (0.10 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)]benzol **54.2**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform

5 ml Wasser

0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 102 mg (72 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₄₄F₃₄O₈ M = 1394.80 g/mol

Cr 118 SmA 195 Iso

¹H-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.57 (d, ⁴J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.38 (dd, ³J(H,H) = 8.3, ⁴J(H,H) = 1.9, 2H, Ar-H), 7.03 (d, ³J(H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 6.79 (bs, 2H, OH), 6.38 (bs, 2H, OH), 4.59-4.48 (m, 6H, OCH, OCH₂), 4.28-4.21 (m, 4H, OCH₂), 3.99 (t, ³J(H,H) = 6.5, 4H, OCH₂CH₂), 2.15-2.02 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.72 (quint, ³J(H,H) = 7.0, 4H, OCH₂CH₂), 1.54-1.46 (m, 4H, CH₂), 1.44-1.38 (m, 4H, CH₂), 1.30-1.23 (m, 4H, CH₂).

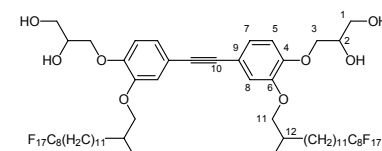
¹⁹F-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 188 MHz): δ = -82.48 (t, ³J(F,F) = 9.9, 6F, CF₃), -115.35-(-115.45) (m, 4F, CH₂CF₂), -123.36 (s, 4F, CF₂), -124.25 (s, 4F, CF₂), -124.78 (s, 4F, CF₂), -127.62 (s, 4F, CF₂CF₃).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, J/Hz, 100 MHz): δ = 150.3 (C-6), 149.7 (C-4), 125.5 (C-9), 117.7 (C-7), 116.5 (C-5), 114.1 (C-8), 89.1 (C-10), 72.4 (OCH₂), 71.5 (C-2), 69.2 (C-3), 64.6 (C-1), 31.0, 29.5, 29.1, 26.2, 20.6 (CH₂).

EA: ber.: C 41.33 %, H 3.18 %; gef.: C 40.98 %, H 3.17 %.

3-(4-[{4-[2,3-Dihydroxypropoxy]-3-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy]phenyl}ethynyl]-2-[14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,-19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy]phenoxy)propan-1,2-diol **J3**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.9; Aufarbeitung nach Methode B.



Ansatz: 180 mg (0.11 mmol) 1,1'-Ethin-1,2-diylbis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-(14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,21,21,21-heptadecafluor-2-methylhenicosyloxy)]benzol **54.3**

50 ml Methanol

10 ml Chloroform
5 ml Wasser
0.05 g Pyridiniumtosylat

Reinigung: Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (3:5, V/V)

Ausbeute: 98 mg (57 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{64}H_{76}F_{34}O_8$ $M = 1619.23$ g/mol

Cr 105 SmA 159 Iso

1H -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 400 MHz, 40 °C): $\delta = 7.11$ (dd, $^3J(H,H) = 8.3$, $^4J(H,H) = 2.0$, 2H, Ar-H), 7.04 (d, $^4J(H,H) = 1.9$, 2H, Ar-H), 6.81 (d, $^3J(H,H) = 8.5$, 2H, Ar-H), 4.20-4.02 (m, 6H, OCH, OCH₂), 3.87-3.84 (m, 2H, OCH₂), 3.81 (d, $^3J(H,H) = 4.1$, 4H, OCH₂CH), 3.76-3.72 (m, 2H, OCH₂), 2.07-1.93 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.61-1.54 (m, 6H, CH, CH₂), 1.38-1.23 (m, 36H, CH₂), 1.03 (d, $^3J(H,H) = 6.6$, 6H, CH₃).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 188 MHz, 40 °C): $\delta = -81.21$ (t, $^3J(F,F) = 9.9$, 6F, CF₃), -114.58-(-114.67) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.16 (s, 12F, CF₂), -123.00 (s, 4F, CF₂), -123.84 (s, 4F, CF₂), -126.39 (s, 4F, CF₂CF₃).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, J/Hz , 100 MHz, 40 °C): $\delta = 150.0$ (C-6), 147.9 (C-4), 126.1 (C-9), 118.3 (C-7), 115.8 (C-5), 112.9 (C-8), 87.9 (C-10), 72.7 (C-11), 69.9 (C-2), 64.0 (C-3), 60.3 (C-1), 33.6 (C-12), 33.3, 30.7, 29.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 26.9, 22.6, 20.9 (CH₂), 17.1 (CH₃).

EA: ber.: C 47.47 %, H 4.73 %; gef.: C 47.51 %, H 4.82 %.