

---

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Modifikation der Struktur und Peripherie  
von Tristriazolotriazinen –  
neuartige diskotische Flüssigkristalle

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Daniel Limbach**

geboren in Lohr am Main

Mainz 2018

---

---

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

---

---

## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

---

---

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2015 bis Oktober 2018 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität unter Anleitung von Prof. Dr. Heiner Detert angefertigt.

---



---

*für meine Familie*

---

---

|   |     |
|---|-----|
| Einleitung .....  | 1   |
| Die Theorie der Flüssigkristalle .....  | 2   |
| Geschichte .....  | 2   |
| Theorie der Flüssigkristalle .....  | 2   |
| Diskotische Flüssigkristalle.....   | 8   |
| Ladungsträgertransporteigenschaften von diskotischen Mesogenen .....                    | 15  |
| Zielsetzung .....   | 19  |
| Synthesen der Tristriazolotriazine.....   | 21  |
| Synthesen des TTT-Grundkörpers .....  | 21  |
| Synthesen der substituierten 5-Phenyltetrazole.....                                     | 24  |
| Synthesen der verzweigten Alkylbromide .....  | 26  |
| Synthesen der tangentialen TTTs .....   | 28  |
| Alternative Routen zu Tristriazolotriazinen.....  | 31  |
| Thermische Isomerisierung der tangentialen Tristriazolotriazine.....                    | 39  |
| Kinetische Betrachtung der Umlagerung .....   | 39  |
| Mechanistische Betrachtung der Umlagerung .....   | 43  |
| Einfluss der Additive auf die Umlagerungsgeschwindigkeit.....                           | 51  |
| Einfluss der Substituenten auf die Umlagerungsgeschwindigkeit .....                     | 52  |
| Eigenschaften der radialen Tristriazolotriazine.....                                    | 53  |
| Untersuchung der Flüssigkristalleigenschaften.....                                      | 57  |
| Methoden zur Untersuchung von flüssigkristallinen Verbindungen.....                     | 57  |
| Untersuchung der Tristriazolotriazine mit Schwalbenschwanzalkylethern .....             | 69  |
| Untersuchung der Tristriazolotriazine mit verschiedenen Alkylgruppen in der Peripherie. | 81  |
| Phenyl-TTTs mit Butoxyethoxyethoxy-Substituenten.....                                   | 86  |
| Einfluss der Alkylketten auf die Flüssigkristallinität der TTTs .....                   | 102 |
| Optische Spektroskopie.....   | 116 |
| Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie ausgewählter TTTs .....                       | 120 |
| Quantenausbeuten .....  | 136 |

---

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Zusammenfassung und Ausblick ..... | 138 |
| Experimenteller Teil.....          | 143 |
| Allgemeine Arbeitsmethoden.....    | 143 |
| Analytische Messmethoden.....      | 143 |
| Descriptions of experiments.....   | 146 |
| Anhang .....                       | 232 |
| Röntgendaten.....                  | 232 |
| NMR-Daten.....                     | 236 |
| DSC-Daten .....                    | 268 |

---

## Abkürzungsverzeichnis

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $a, b, c$               | Gitterparameter                             |
| $\alpha, \beta, \gamma$ | Winkel im Kristallgitter                    |
| $a_{hex}$               | Gitterparameter eines hexagonalen Gitters   |
| Col <sub>h</sub>        | kolumnar-hexagonales Gitter                 |
| COSY                    | Correlated Spectroscopy                     |
| Cr                      | Kristall                                    |
| $d$                     | Netzebenenabstand                           |
| DSC                     | Differential Scanning Calorimetry           |
| h, k, l                 | Miller'sche Indices                         |
| HMBC                    | Heteronuclear Multiple Bond Coherence       |
| HSQC                    | Heteronuclear Single Quantum Correlated     |
| I                       | Isotrope Phase                              |
| <b>k</b>                | Wellenvektor                                |
| LC                      | Liquid Crystal (Flüssigkristall)            |
| POM                     | Polarisationsmikroskop                      |
| Q                       | Quantenausbeute                             |
| SAXS                    | Small Angle X-Ray Scattering                |
| $S_{n,v}$               | Singulett-Zustand n im Schwingungszustand v |
| WAXS                    | Wide Angle X-Ray Scattering                 |

---

### Einleitung

Flüssigkristalle (LC) sind zwar seit dem Jahr 1889 bekannt, doch hatten sie lange Zeit keine Bedeutung in technischen Produkten. Größere Aufmerksamkeit in der Displaytechnologie wurden LCs erst 1968 geschenkt als entdeckt wurde, dass sich die Lichtdurchlässigkeit durch eine Änderung der angelegten Spannung verändern ließ.<sup>[1]</sup> Der echte Durchbruch auf dem Weg zu LCDs (Liquid Crystal Displays) geschah allerdings erst 4 Jahre später, als George Gray und John Nash mit 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (**5CB**) und 4-Cyano-4'-pentyloxybiphenyl (**5OCB**) die ersten nematischen Flüssigkristalle synthetisierten, die über einen langen Zeitraum stabil waren und somit ein kommerzielles Produkt erst ermöglichten.<sup>[2]</sup> Mittlerweile sind LCDs aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken und begleiten den Alltag in Form von Bildschirmen, Fernsehern, Mobiltelefonen, Uhren, elektronischen Lesegeräten und in vielen anderen technischen Geräten.

Doch auch viele andere technische Anwendungen, die auch noch nicht technisch befriedigend umgesetzt wurden, sind gerade im Bereich der diskotischen Flüssigkristalle (DLC) denkbar. Die Tatsache, dass diskotische Flüssigkristalle kolumnare Phasen bilden und damit quasi 1-dimensionale Leiter darstellen, lässt schnell an Anwendungen in der Photovoltaik denken.<sup>[3]</sup> Gerade die selbstheilenden Eigenschaften der Flüssigkristalle besitzen großes Potential für über einen langen Zeitraum funktionierende Systeme.<sup>[4]</sup> Aber auch in anderen Bereichen wie zum Beispiel in der OLED-Technologie oder in der molekularen Elektronik werden Einsatzmöglichkeiten von DLCs aktuell erforscht.<sup>[5]</sup>

Eine völlig andere Art der Mesophasen bilden die lyotropen Flüssigkristalle (LLCs), welche uns im alltäglichen Leben dagegen schon sehr lange begleiten. LLCs bestehen aus einem Amphiphil, gelöst in einem Lösemittel wie zum Beispiel Seife in Wasser. Lyotrope Flüssigkristalle sind mittlerweile ein großes Forschungsthema, da durch deren Erforschung viele biologische Systeme, die lyotrop-flüssigkristalline Phasen besitzen, besser verstanden werden können.

In den folgenden Kapiteln wird zuerst eine theoretische Einführung zu Flüssigkristallen gegeben, bevor in einem Synthese-Kapitel die in dieser Arbeit dargestellten Moleküle präsentiert werden. Anschließend erfolgt eine Charakterisierung der Moleküle hinsichtlich Flüssigkristallinität und eine Betrachtung der Struktur-Wirkungs-Beziehungen. Vor der Zusammenfassung mit einem kleinen Ausblick erfolgt schließlich eine Diskussion der optischen Eigenschaften ausgewählter TTTs.

## Die Theorie der Flüssigkristalle

### Geschichte

Die Geschichte der Flüssigkristalle (LCs) begann mit der Untersuchung des Cholesterins durch Friedrich Reinitzer 1888.<sup>[6]</sup> Eine Derivatisierung desselben führte zum Cholesterylbenzoat **1** welches anstatt eines zwei Schmelzpunkte besaß. Oberhalb von 145,5 °C wurde eine trübe, flüssige Substanz festgestellt, welche sich bei 178,5 °C klärte. Der Physiker Otto Lehmann untersuchte das Cholesterylbenzoat **1** und bestätigte die Beobachtungen von Reinitzer.<sup>[7]</sup> Lehmann stellte fest, dass die Substanz im genannten Temperaturbereich Eigenschaften einer Flüssigkeit (fließendes Verhalten) und eines Feststoffs (Anisotropie) besitzt und prägte als erster den Begriff der „fließenden Kristalle“.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden von Daniel Vorländer die ersten kalamitischen Flüssigkristalle dargestellt und erste Struktur-Wirkungs-Beziehungen erarbeitet.<sup>[8]</sup> Obwohl vieles zu dieser Zeit entdeckt wurde und auch kolumnar-flüssigkristalline Phasen theoretisch vorhergesagt wurden, wurde ein Beweis für einen diskotischen Flüssigkristall erst 1977 durch Sivaramakrishna Chandrasekhar mit Benzol-hexa-*n*-alkylcarboxylaten erbracht.<sup>[9]</sup>

Mittlerweile sind viele Typen flüssigkristalliner Phasen (nematische, smektische, kubische, etc.) und Flüssigkristallarten (thermotrop, barotrop, lyotrop) sowie Molekülgeometrien für LCs (kalamitische, diskotische, polymere, ionische, etc.) bekannt und in großen Teilen verstanden. Allerdings werden weiterhin neue Flüssigkristallarten und -phasen gefunden und erforscht. Der folgende Abschnitt soll nun einen kleinen Überblick über Flüssigkristalle geben.

### Theorie der Flüssigkristalle

Flüssigkristalle werden in verschiedene Arten eingeteilt, deren Benennung angibt, welche thermodynamische Größe (Freiheitsgrad) hauptsächlich zur Erzeugung der flüssigkristallinen Phase (LC-Phase) herangezogen wird. Es wird zwischen thermotropen, barotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden. Thermotrope und barotrope LCs erreichen ihre Mesophasen als Reinstoff durch Veränderung der Temperatur bzw. des Drucks. Lyotrope Flüssigkristalle bilden ihre Mesophase nur gelöst in einem Lösemittel aus und sind abhängig von der Konzentration in diesem Lösemittel. Sollte der LC von mehr als einer thermodynamischen Größe stark beeinflussbar sein, wenn also die Ausbildung der Mesophase zum Beispiel von Temperatur und Konzentration abhängt, werden diese Flüssigkristalle amphitrop genannt.



Da in dieser Arbeit lediglich thermotrope Flüssigkristalleigenschaften untersucht wurden, werden diese im Folgenden näher beschrieben.

Moleküle die thermotrop-flüssigkristallin sind, besitzen, neben den üblichen 3, einen weiteren Aggregatzustand zwischen der festen und flüssigen (isotropen) Phase. Kann diese Phase ausgehend von der festen und von der isotropen Phase erreicht werden, wird von einer enantiotropen LC-Phase gesprochen. Sollte sie nur von einer „Seite“ des Phasendiagramms erreicht werden, ist sie monotrop und somit nicht thermodynamisch stabil. Flüssigkristalle können eine Vielzahl an Strukturen in der LC-Phase einnehmen, die hauptsächlich von der molekularen Gestalt beeinflusst werden. Thermotrope LCs werden deshalb in erster Linie anhand ihrer Molekülgeometrie in Kategorien eingeteilt. Unter anderem wird zwischen kalamitischen (stäbchenförmigen), diskotischen (scheibchenförmigen), bananenförmigen, pyramidoiden und sanidischen (brettartigen) Flüssigkristallen unterschieden (Abbildung 1).

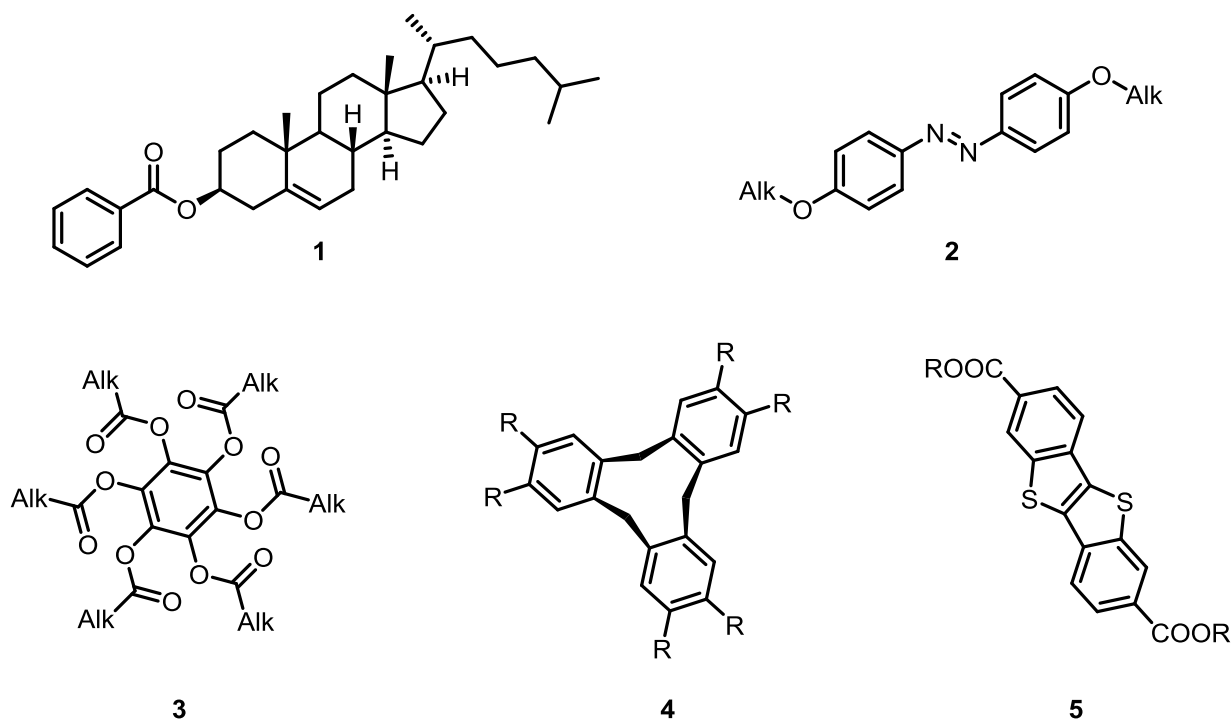


Abbildung 1: Beispiele für Molekülgeometrien von LCs: oben: kalamitische; unten links: diskotische; unten mittig: pyramidoide; unten rechts: sanidische

Davon sind die ersten zwei Vertreter die wichtigsten und am besten untersuchten LCs. In Abbildung 2 ist eine grobe Übersicht zu den wichtigsten Phasen der kalamitischen und diskotischen Flüssigkristalle gezeigt.

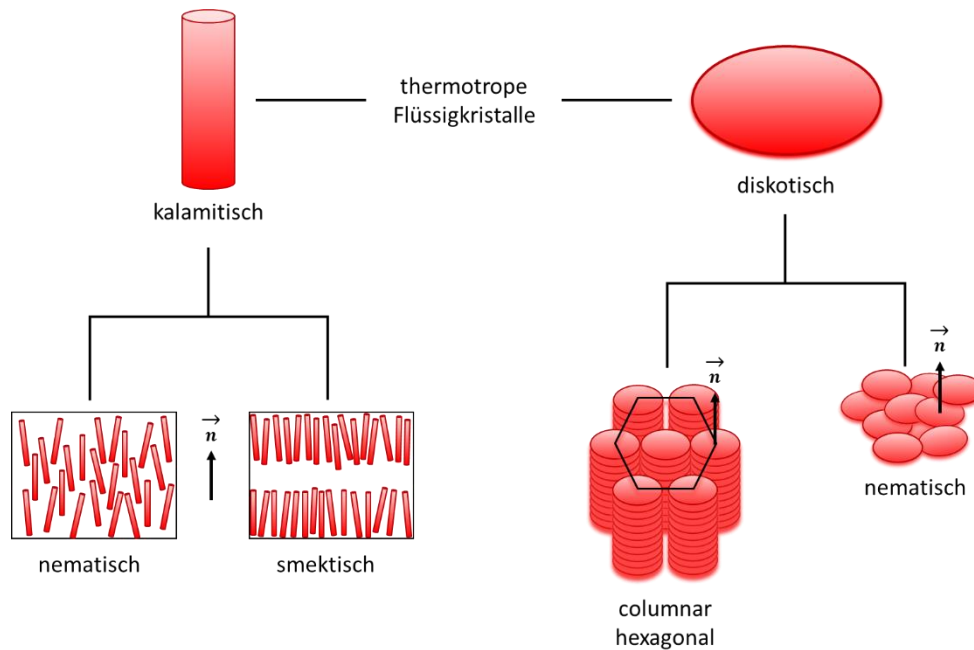


Abbildung 2: Grobe Einteilung der thermotropen Flüssigkristalle

Kalamitische Flüssigkristalle können viele verschiedene Strukturen bilden, die wichtigsten dabei sind nematische und smektische Strukturen. Eine Unterordnung der nematischen Phasen ist die cholesterische Phase, die aus einzelnen, gegeneinander verdrehten nematischen Schichten aufgebaut wird. Die cholesterische Phase ist aufgrund dieser helicalen Überstruktur chiral. Während die nematischen Phasen lediglich eine Vorzugsrichtung besitzen, sind die smektischen Phasen in zwei Dimensionen ausgerichtet. Sie besitzen ebenfalls die Vorzugsrichtung der einzelnen Stäbchen und ordnen sich darüber hinaus in Schichten an. Die Moleküle können innerhalb der Schichten verkippt sein und auch 2D-Strukturen bilden. Die Schichten selbst können sich darüber hinaus alternierend anordnen und im Fall von chiralen Molekülen auch chirale Phasen bilden. Viele solcher Strukturen wurden bisher beobachtet und sie werden anhand des Alphabets mit SmA, SmC, SmB, SmF und SmI bezeichnet. Die merkwürdige Reihenfolge der Buchstaben kam dadurch zustande, dass manche Phasen im Laufe der Zeit mehrfach entdeckt wurden und so verschiedene Buchstaben erhielten. Eine Zusammenfassung führte zu den fünf oben genannten smektischen Phasen. Neben diesen zwei Strukturtypen existieren noch weitere, zum Beispiel blaue Phasen (kubische Phasen), die zum Beispiel ganz schnell schaltbare Displays ermöglichen sollen.

Neben den kalamitischen LCs sind die diskotischen Flüssigkristalle (DLCs) sehr interessante Verbindungen und für diese Arbeit von größter Bedeutung. DLCs besitzen einen anisotropen

Molekülaufbau, bestehend aus einem aromatischen System im Zentrum um das bewegliche Gruppen verteilt sind. Durch die aromatischen Systeme können attraktive, intermolekulare Wechselwirkungen erzeugt werden, sodass sich die Moleküle stapeln. Die beweglichen Gruppen, die das aromatische System bzw. die aus deren Stapelung erzeugten Säulen umgeben, wechselwirken inter- und intrakolumnar mit den beweglichen Gruppen anderer Moleküle über van-der-Waals-Kräfte. In einem DLC ist die Wechselwirkung der beweglichen Gruppen schwächer als die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Aromaten, sodass sich die Peripherie quasi „verflüssigt“ während die Säulen weiterhin durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zusammengehalten werden. Auf diese Weise erhält der DLC gleichzeitig Eigenschaften der flüssigen (isotropen) und der festen Phase. Dieser Vorgang ist auch unter dem Begriff „Mikrosegregierung“ bekannt und kann als das Gegenteil von einem Mischvorgang, also als Entmischung verstanden werden. Wenn die freie Enthalpie des Mischvorgangs:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

positiv ist, tritt eine Entmischung auf, die sich im im Fall der DLCs auf die anisotropen Molekülteile bezieht. Wenn also die Mischungsenthalpie der beiden Molekülteile positiv und genügend groß ist, tritt in bestimmten Temperaturbereichen statt einer isotropen, flüssigen Phase eine flüssigkristalline Phase auf, in der die einzelnen Molekülteile entmischt vorliegen. Dies wird in diesen Fällen durch eine Stapelung der Diskoten ermöglicht, sodass die erwähnten Kolumnen entstehen, die sich wiederum in übergeordneten Strukturen anordnen können.

Die LC-Phase wird auf der Temperaturskala nach unten von dem Schmelzpunkt begrenzt, oberhalb dessen die Substanz flüssig ist, allerdings eine Mischung der anisotropen Molekülteile thermodynamisch ungünstig ist. Bei einer bestimmten Temperatur überwiegt schließlich der Entropiebeitrag zur freien Mischungsenthalpie, die Molekülteile mischen sich und bilden eine isotrope, flüssige Phase. Dieser Punkt auf der Temperaturskala wird Klärpunkt genannt, da die Substanz bei dieser Temperatur ihre supramolekulare Anisotropie verliert und unter dem Polarisationsmikroskop ein schwarzes Bild entsteht.

Im Gegensatz zu den calamitischen Flüssigkristallen, in denen der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zur Molekülachse ist, steht  $\mathbf{n}$  bei DLCs senkrecht auf der Molekülebene. Die einzelnen diskotischen Moleküle können sich auf vielfältige Art und Weise innerhalb einer Kolumne anordnen. Neben einer regelmäßigen Anordnung der senkrecht zum Direktor stehenden Scheiben, könnten diese auch verkippt sein und damit nicht mehr senkrecht zum Direktor stehen. Es können sich auch Dimere, Trimere, etc. bilden, eine helicale Struktur der Scheiben ist möglich und die Scheiben könnten auch völlig ungeordnet in den Säulen gefunden werden (Abbildung 3). In der gleichen

Abbildung ist zu sehen wie sich die Kolumnen in Überstrukturen anordnen können. Die wichtigste Struktur der DLCs ist die kolumnar-hexagonale Struktur, da sie am häufigsten von diskotischen Molekülen gebildet wird. Daneben sind insgesamt 3 rechtwinklige und eine schiefwinklige Struktur möglich.<sup>[10]</sup> Die Aufklärung solcher Strukturen erfolgt über 2D-Röntgenstreuexperimente an orientierten Fasern des Flüssigkristalls. In solchen aufgenommenen Diffraktogrammen zeigt sich der Doppelcharakter der Mesophase (flüssig und fest) sehr gut. Auf der einen Seite existieren scharfe Reflexe für die Struktur der Mesophasen (z.B.: hexagonal) und auf der anderen Seite sind auch deutliche Anzeichen einer flüssigen Substanz zu sehen.<sup>[11]</sup>

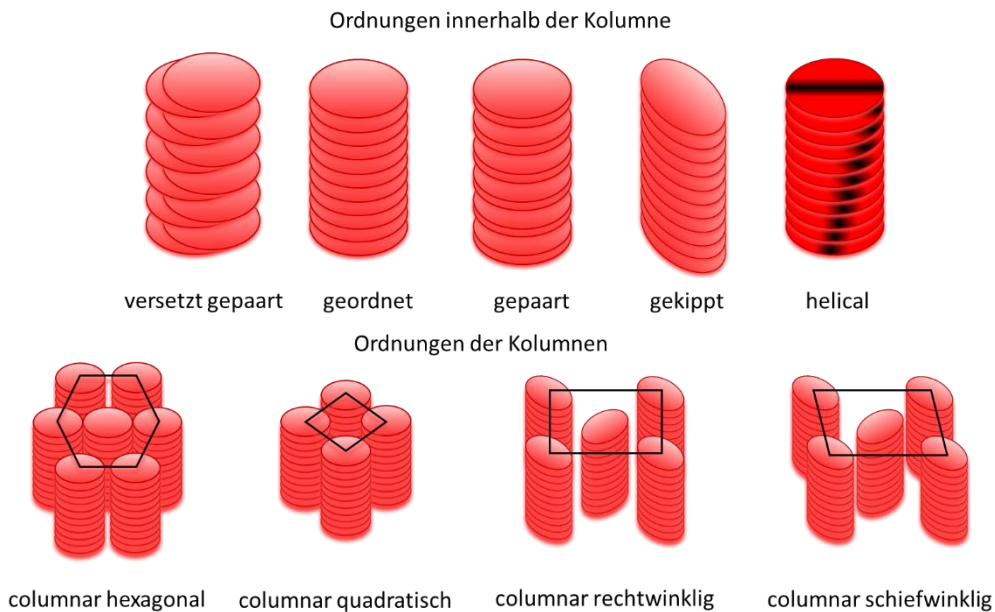
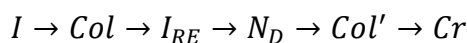


Abbildung 3: Ordnungen, die innerhalb einer Kolumne (oben) gebildet werden können und 2D-Strukturen der Kolumnen (unten)

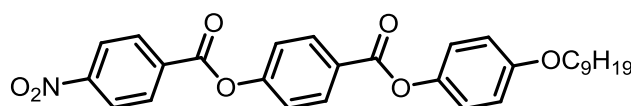
Flüssigkristalle können auch mehr als eine LC-Phase besitzen. Zum Beispiel besitzt das Cholesterylbenzoat **1** neben einer nematischen Phase kurz vor dem Klärpunkt eine blaue Phase. Da mit steigender Temperatur die Ordnung des Systems in der Regel immer weiter verloren geht, gibt es eine Reihenfolge in welcher die verschiedenen Phasen typischerweise auftreten können. Für calamitische Flüssigkristalle werden ausgehend von der isotropen flüssigen Phase die blauen Phasen noch vor der nematischen Phase gebildet. Danach können ungeordnete smektische Phasen vor den geordneten smektischen Phasen beobachtet werden, bevor der Flüssigkristall in die feste Phase übergeht. Manche Flüssigkristallsysteme weichen allerdings von dieser allgemeinen Reihenfolge ab und es taucht eine Phase doppelt auf, wie zum Beispiel in dem Gemisch aus **6OCB** und **8OCB**, zu welchem die Phasensequenz folgendermaßen aussieht:

$$I \rightarrow N \rightarrow SmA \rightarrow N_{RE} \rightarrow Cr$$

$n_{RE}$  steht hierbei für die wiedereintretende nematische Phase (RE = Re-Entrant). Die Breite der smektischen Phase ist vom Druck und von der Zusammensetzung des Systems abhängig.<sup>[12]</sup> Das 2,3,7,8,12,13-Hexa(octadecanoyloxy)truxen besitzt eine wiedereintretende isotrope Phase und ist eines der ersten Beispiele für diskotische Flüssigkristalle mit diesem Verhalten:<sup>[13]</sup>



Die zwei kolumnaren Phasen in dieser Sequenz wurden nicht näher untersucht und könnten tatsächlich auch gleich sein. Sollte eine Aufklärung mittels Röntgenstreuexperimenten eine identische Struktur ergeben, hätte die Substanz damit sogar zwei wiedereintretende Phasen. Dass Phasen öfter wiedereintreten können, zeigt eindrucksvoll die folgende Substanz **6** mit drei nematischen, vier smektischen A- und zwei smektischen C-Phasen.



6

Das Phänomen der wiedereintretenden Phasen ist tatsächlich schon seit langer Zeit bekannt und ganz und gar nicht auf Flüssigkristalle beschränkt. Das vermutlich erste Beispiel für eine wiedereintretende Phase wurde eindrucksvoll mit einem geschlossenen Kreis im Phasendiagramm des Nikotin-Wasser-Gemischs gezeigt.<sup>[14]</sup>

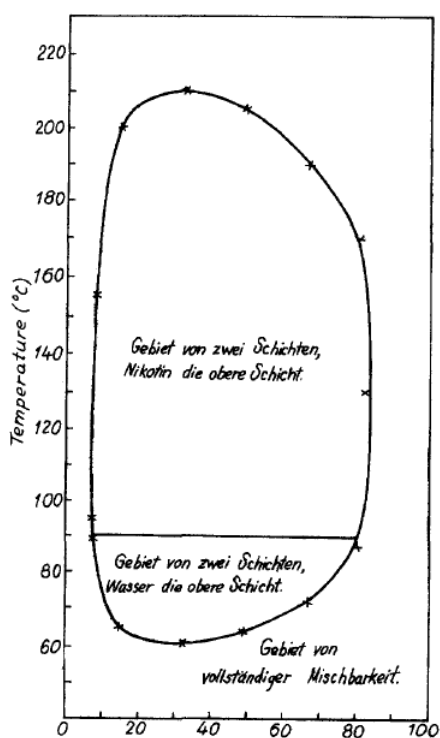


Abbildung 4: T-x-Phasendiagramm des Wasser-Nikotin-Gemischs<sup>[14]</sup>

Mit steigender Temperatur entmischen sich die zwei Substanzen um sich irgendwann wieder zu mischen. Die Temperaturen sind abhängig von der Zusammensetzung, sodass zum Beispiel bei sehr hohen und niedrigen Nikotin-Anteilen gar keine Entmischung stattfindet. Solche Phänomene sind allerdings eher unter dem Begriff „Mischungslücke“ bekannt, was auch von Phenol-Wasser-Gemischen bekannt ist. Aus entropischer bzw. thermodynamischer Sicht ist es gut verstanden warum sich zwei Komponenten bei hohen Temperaturen mischen. Eine allgemeine Erklärung für die Mischung zweier Komponenten mit fallender Temperatur gibt es allerdings nicht. Bei den meisten wiedereintretenden Phasen muss molekülspezifisch nach einer Erklärung gesucht werden. Im Fall von Nikotin und Wasser wird

angenommen, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen bei niedrigeren Temperaturen, aufgrund von weniger Bewegung durch thermische Energie, vermehrt zwischen den Komponenten ausbilden, was dazu führt, dass sich die Komponenten wieder mischen.<sup>[14]</sup>

### Diskotische Flüssigkristalle

Da in dieser Arbeit der Fokus auf diskotischen Molekülen liegt wird im folgenden Abschnitt ein Überblick über diskotische Flüssigkristalle gegeben.

Ein diskotischer Flüssigkristall ist aus zwei unterschiedlichen Teilen aufgebaut, die zusammen ein mesomorphes Molekül ergeben. Ein aromatisches Ringsystem ist der erste Teil, der das anisotrope Zentrum des Moleküls bildet. Dieses Ringsystem muss nicht nur aus kondensierten Aromaten bestehen. Einzelne aromatische Teile können auch über einfache Bindungen oder Gruppen verbunden sein. Oft besitzen diese Gruppen allerdings die Möglichkeit eine elektronische Konjugation zu ermöglichen. Dies erweitert zum einen das zentrale Ringsystem und ermöglicht in der Regel auch eine planare Geometrie, die eine Kolumnenbildung begünstigt.

Der zweite Teil eines Diskots bildet die Peripherie und besteht aus aliphatischen Ketten. Diese können im einfachsten Fall aus linearen Alkylketten bestehen, können aber auch ganz oder in Teilen fluoriert sein. Auch Oligoethylenglycolether kommen als polare Gruppen zum Einsatz.

Innerhalb der Mesophase kann dem aromatischen Teil das Bestreben zu kristallisieren zugeordnet werden und der Peripherie das Bestreben sich zu verflüssigen. Damit eine stabile Mesophase entsteht, müssen diese beiden Kräfte ausgeglichen sein, ansonsten liegt entweder eine kristalline oder eine flüssige, isotrope Phase vor. Diese Kräfte können beeinflusst werden, indem Größe und Volumen der einzelnen Molekülkomponenten aufeinander abgestimmt werden. Ein sehr großes, ausgedehntes aromatisches System benötigt eher viele und lange aliphatische Ketten als ein kleines.

Während der erste diskotische Flüssigkristall nur einen hexasubstituierten Benzolring als Kern trug, wurden mittlerweile viele weitere Kerne für DLCs entdeckt und, was vielleicht noch wichtiger ist, vielseitige Methoden zu deren Synthese entwickelt.

DLCs mit Benzolringen als zentralem Kern erfahren nach wie vor große Aufmerksamkeit. Spannend sind zum Beispiel Benzole, die sechs Phenylethynylsubstituenten tragen. Mit einer Tetrahydrogeranylketten **7a** direkt am Phenylring bildet sich eine kolumnar-hexagonale Phase  $Col_h$ , wenn statt einer Alkyl- eine Alkoxykette genutzt wird, bildet sich eine nematische Phase  $N_D$ , die mit chiralen Tetrahydrogeranylketten die chirale Phase  $N_D^*$  ergibt.<sup>[15]</sup>

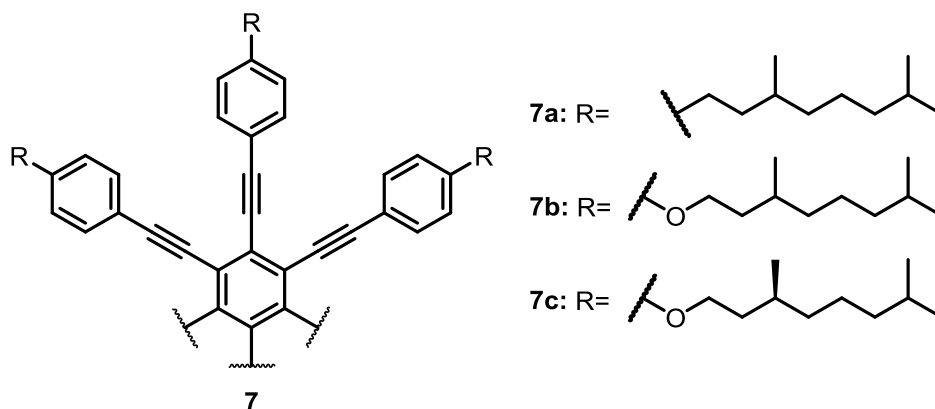


Abbildung 5: 1,2,3,4,5,6-Hexaphenylethynylbenzole mit verschiedenen Resten

Die Gruppe um Matthias Lehmann beschäftigt sich mit trisubstituierten Benzolen, die mittels Estergruppen lange Arme aufbauen. Die Moleküle **8** zeigen über sehr große Temperaturbereiche kolumnar-hexagonale Phasen. Es zeigte sich allerdings, dass eine Invertierung der Estergruppen bei sonst gleichen Molekülen einen Zusammenbruch der LC-Phase nach sich zog.

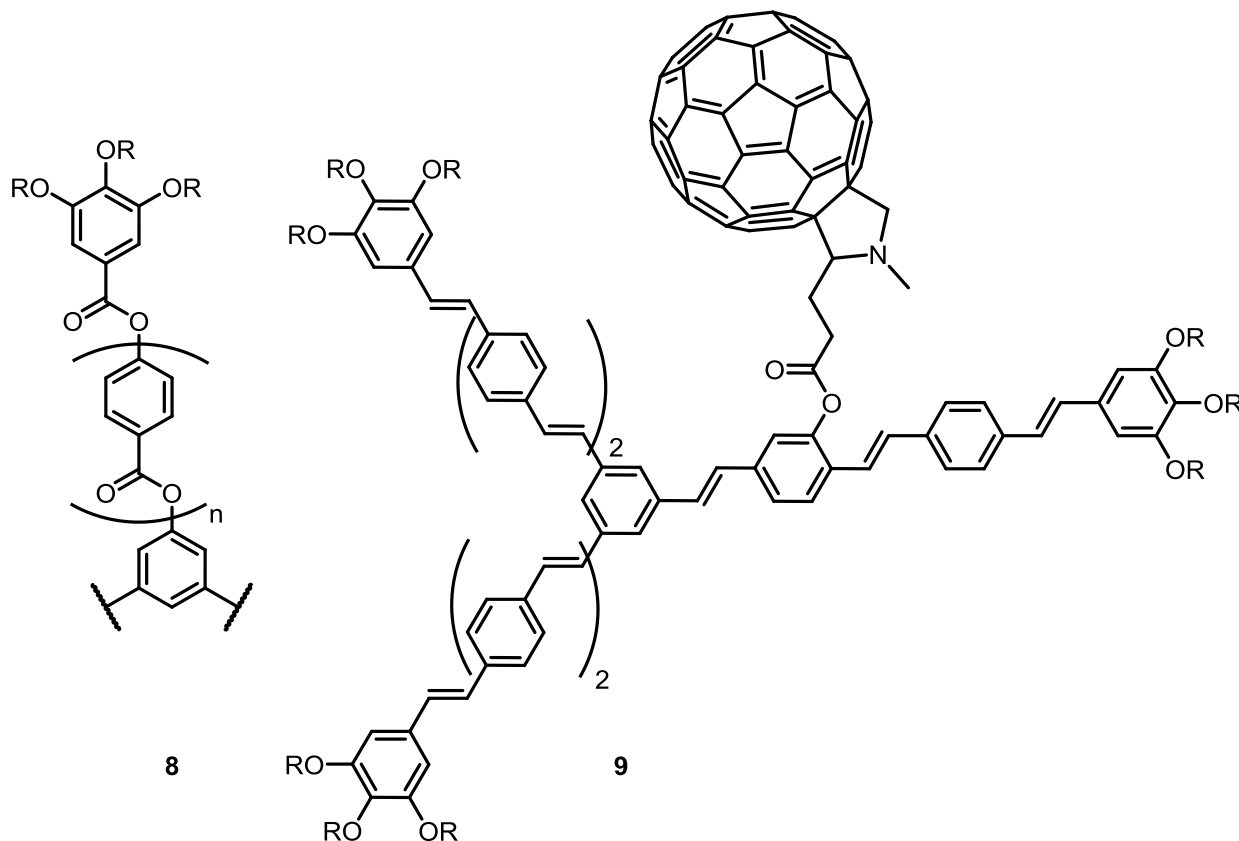


Abbildung 6: Trisubstituierte Benzole der Arbeitsgruppe Matthias Lehmann

Daneben wurde in Stilben-verbrückten Molekülen **9** an einem Arm eine Seitenkette eingefügt, die ein Fulleren trägt.<sup>[16]</sup> Diese unsymmetrischen Moleküle **9** ordnen sich nach wie vor in einer kolumnaren LC-Phase. Die Diskoten sind jeweils um  $120^\circ$  gegenüber dem darunter bzw. darüberliegendem Molekül gedreht, sodass die Fullerene entlang der Kolumnenachse helixartig angeordnet werden.

Neben der Verbindung von mehreren Aromaten durch Mehrfachbindungen (Stilbene, Tolane, Azoverbindungen) oder Estergruppen können große aromatische Systeme auch durch kondensierte Aromaten realisiert werden. Zu den nicht-heteroaromatischen Systemen gehören die schon erwähnten Truxene **10** oder die sehr gut erforschten Triphenylene **11**. Größere Ringsysteme, wie Hexabenzocoronon **12** und der noch größere dreieckige Aromat **13** wurden von Müllen et al. synthetisiert und als Kerne für DLCs verwendet.<sup>[17]</sup> Die letztgenannten sind gerade auch in Hinsicht der Ladungsträgertransporteigenschaften sehr interessante Moleküle.

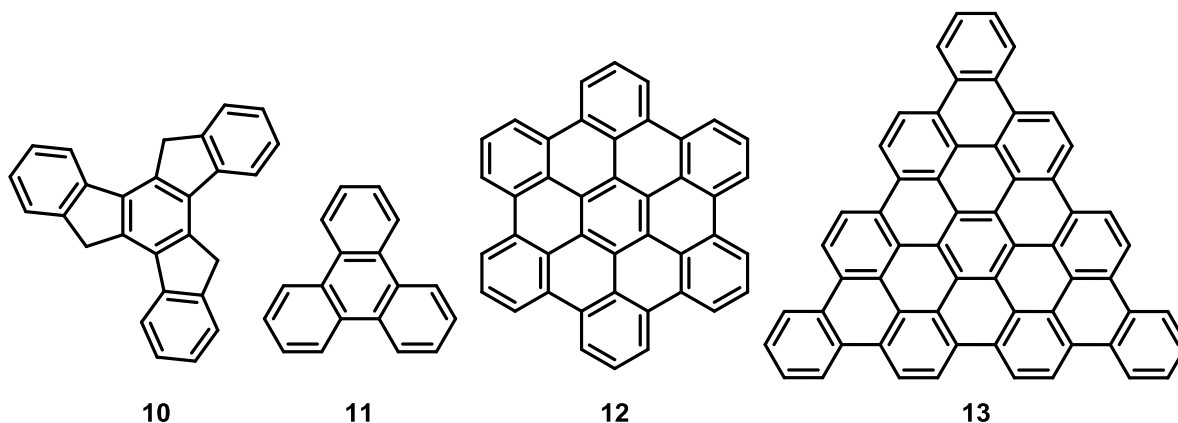


Abbildung 7: Kondensierte Aromaten, die für DLCs verwendet werden

Cammidge et al. forschen sehr intensiv an DLCs auf Triphenylenbasis und konzentrieren sich dabei auf die Suche nach vielseitigen Synthesemethoden um beliebig substituierte Triphenylene erzeugen zu können. Ausgehend vom bekanntesten Vertreter dieser DLCs, dem **HAT6** (Abbildung 8) wurden zwei andere Substitutionsmuster generiert, die jedoch keine bzw. nur eine monotrope Phase aufwiesen.<sup>[18]</sup>

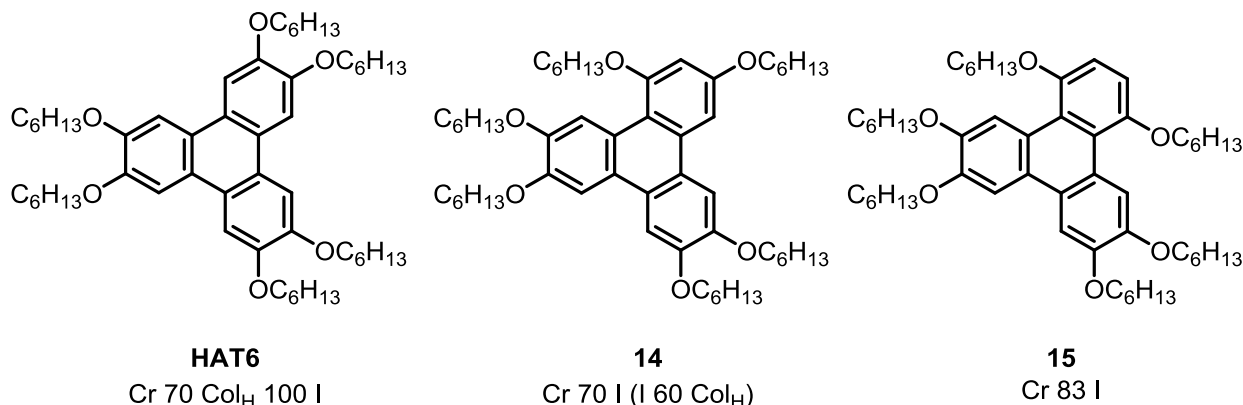


Abbildung 8: Hexakis-hexyloxy-substituierte Triphenylene, mit angegebenen Phasen



Die synthetisierten Triphenylene mit nur vier oder fünf Hexyloxy-Substituenten zeigten ebenfalls keinerlei flüssigkristallines Verhalten. Ein siebter Substituent störte dagegen in den meisten Fällen nicht. Durch eine Nitrierung konnte eine Nitrogruppe in **HAT6** eingeführt werden, welche über eine Reduktion zum Amin und anschließende Sandmeyer-Reaktionen in diverse Gruppen umgewandelt werden kann. Eine kolumnare Phase kam mit Nitro-, Amin-, Amid-, Azid- und Halogensubstituenten zustande, wobei die Phasenbreite im Vergleich zu **HAT6** in allen Fällen größer war. Auch eine zusätzliche Verbrückung zweier Phenylringe mit einer Azogruppe oder eine viel kürzere Methoxygruppe führte zu einer LC-Phase. Beachtlich ist, dass eine zusätzliche Methylgruppe die LC-Phase zusammenbrechen ließ. Ein Ersatz einer oder mehrerer Hexyloxygruppen mit Heptylgruppen ergab dasselbe Ergebnis, nämlich keine flüssigkristalline Phase.<sup>[18–20]</sup>

Cambridge fand des Weiteres heraus, dass nicht nur ein siebter beliebiger Substituent (außer Alkylgruppen) eine LC-Phase ermöglicht, sondern auch, dass ein Ersatz eines Alkoxysubstituenten in **HAT5** und **HAT6** das LC-Verhalten zwar beeinflusst, aber nicht zum Zusammenbruch der Phase führt. Die LC-Phase kann, wie auch im Beispiel vorher, durch den zusätzlichen Substituenten durchaus stabilisiert werden.<sup>[19]</sup>

Um die Bildung der helicalen  $Col_h$ -Phase des 2,3,6,7,10,11-Hexakis-(hexylthio)triphenylen **HHTP** besser verstehen zu können, wurden gemischt-substituierte Alkoxy-alkylthio-triphenylene synthetisiert (Abbildung 9).

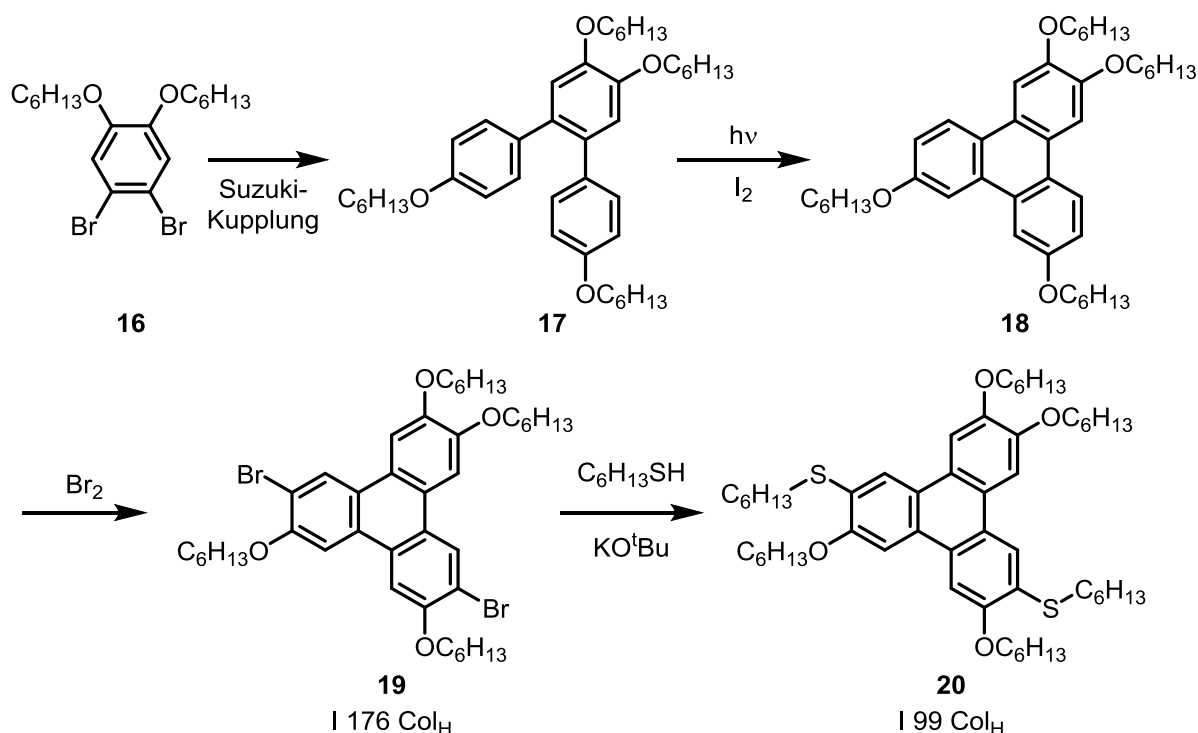


Abbildung 9: Syntheseroute zu 2,3,7,10-Tetrakis(hexyloxy)-6,11-bis(hexylthio)triphenylen

Diese sind für sich ebenfalls alle flüssigkristallin, doch wirklich bemerkenswert sind die bromierten Verbindungen, die in den Syntheserouten auftauchen. Zum Beispiel ist die bromierte Verbindung **19**, Zwischenprodukt der gezeigten Routen, ebenfalls flüssigkristallin.

Mittlerweile sind flüssigkristalline Triphenylene mit bis zu zwei Bromsubstituenten bekannt, darunter ist eine Verbindung besonders hervorzuheben, die als das kleinste Triphenylenmesogen in der Literatur bekannt ist.<sup>[21]</sup> Diese Verbindung besitzt die gleiche Struktur wie **19**, nur sind statt Hexylgruppen Methylgruppen verwendet worden. Darüber hinaus liegt der Schmelzpunkt nur bei 188 °C, also 12 °C über dem der Verbindung **19**.

Bei den Triphenylenen wurde eindrucksvoll gezeigt, dass für einen diskotischen Flüssigkristall nicht nur ein flaches, zentrales Ringsystem und flexible Ketten in der Peripherie im richtigen Verhältnis zueinander benötigt werden, sondern auch, dass besonders die elektronischen Eigenschaften aller Molekülteile das LC-Verhalten beeinflussen. Auch die Einflüsse der Peripherie auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften des zentralen Rings können sehr komplex sein und da diese damit aber auch die Stapelungseigenschaften beeinflussen können, ist die Peripherie, unabhängig von der Raumauffüllung, durchaus entscheidend für die Bildung einer flüssigkristallinen Phase.

Neben diesen Ringsystemen gibt es eine Vielzahl heteroaromatischer Systeme, die im Folgenden betrachtet werden. In Abbildung 10 ist ein ausgedehntes Ringsystem **21** gezeigt, das durch Kondensation von Aldehyden und Aminen zu einem Quadrat verknüpft wurde und dadurch Platz in der Mitte besitzt. Die vier Imin-verbrückten Bisindolocarbazole bilden kolumnare Phasen und besitzen innerhalb der Säulen genügend Raum um Ionen oder ganze Moleküle darin einzuschließen.<sup>[22]</sup>

In der Peripherie wurden darüber hinaus Diethylenglycolmono-hexylether genutzt, die den in dieser Arbeit verwendeten Diethylenglycolmonobutylethern sehr ähneln.

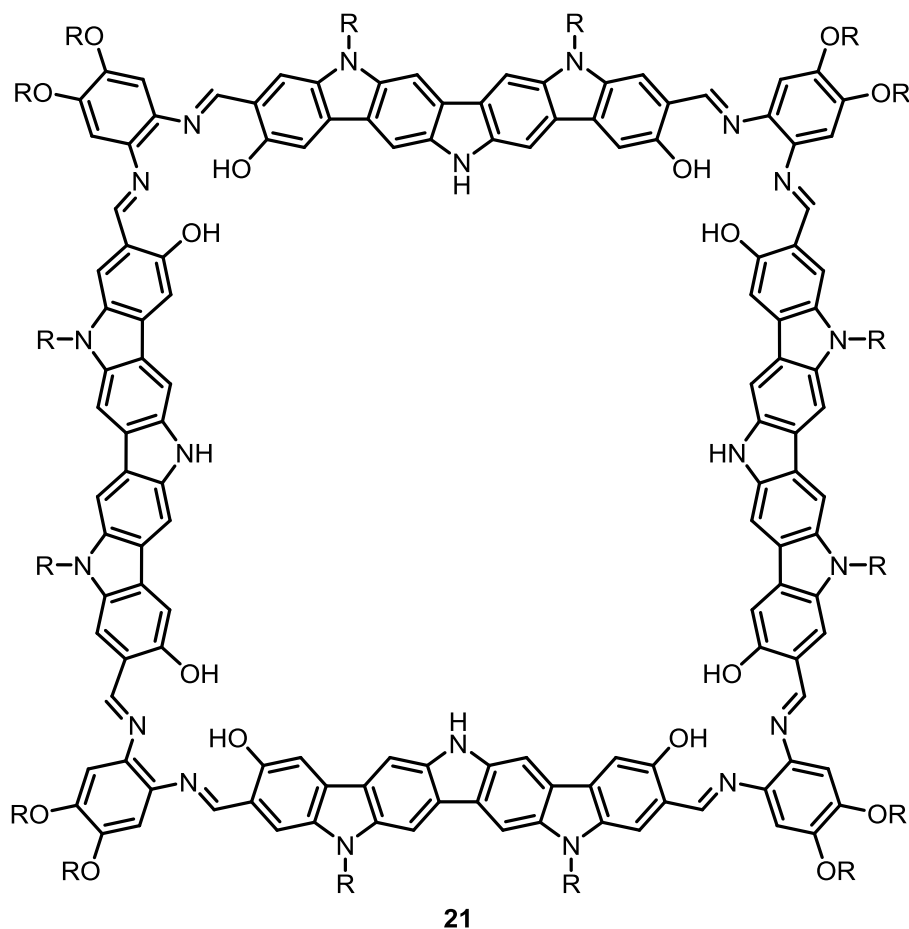
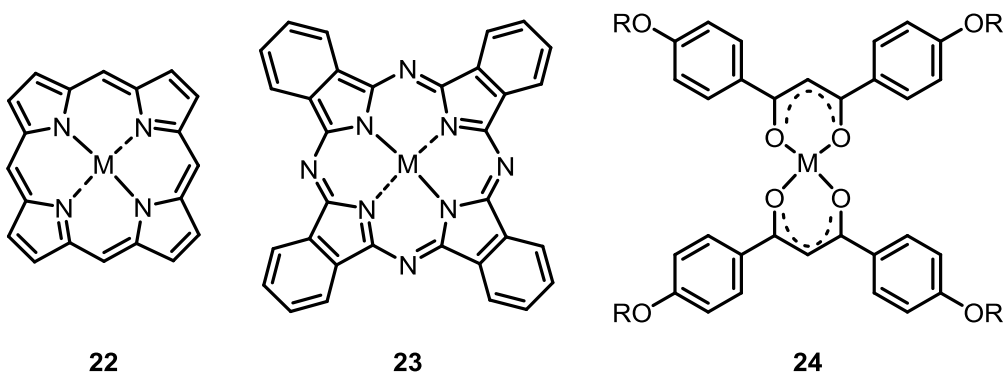
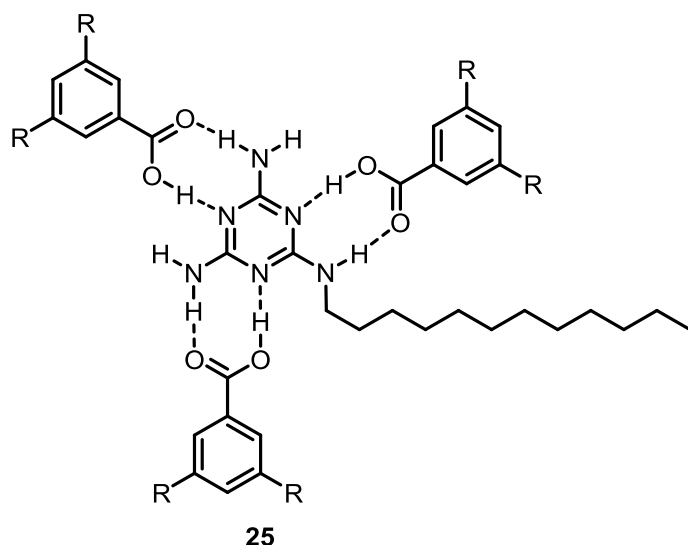


Abbildung 10: Makrozyklus aus insgesamt vier Bisindolo[3,2-d; 2,3-j]carbazolen

Ähnliche Verbindungen, nur wesentlich kleiner, die als Kerne für diskotische Flüssigkristalle genutzt werden können, sind Porphyrine **22** und Phthalocyanine **23**.<sup>[10]</sup> Wie in flüssigkristallinen Metallkomplexen **24** können auch in diesen Heteroaromaten Metallionen komplexiert sein.<sup>[23]</sup>



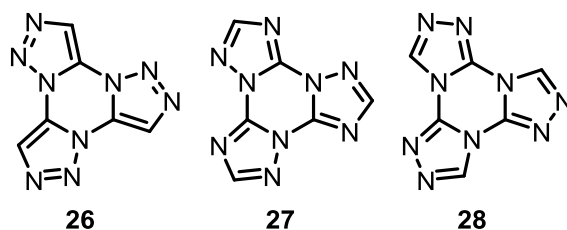
Weitere wichtige Diskoten basieren auf einem zentralen Triazinkern. Dieser kann, wie auch Benzol, frei vorliegen oder mit ankondensierten Aromaten als Kern vorliegen. Das freie Triazin kann zum Beispiel mit Benzolen oder 5-Ring Heteroaromaten in 2,4,6-Position substituiert werden und liegt, bei geeigneter Peripherie, als Flüssigkristall vor. Dabei kommen Thiophene, Oxadiazole und auch 1,2,3-Triazole zum Einsatz.<sup>[24,25]</sup>



Auch substituierte Melamine werden eingesetzt, diese sind zwar für sich selbst nicht flüssigkristallin, aber in einer 1:3-Mischung **25** mit einer geeignet substituierten Benzoesäure, können durch Wasserstoffbrückenbindungen kolumnare Strukturen gebildet werden. Die flüssigkristalline Mischung **25** ist zwar kein Reinstoff allerdings zeigt sie LC-Verhalten ohne ein Lösemittel und ist somit kein

lyotroper sondern ein thermotroper Flüssigkristall.<sup>[26]</sup>

Die in dieser Arbeit als aromatische Kerne genutzten Tristriazolotriazine (Abk. TTTs) sind Beispiele für größere Ringsysteme mit einem zentralen Triazinring. Sie besitzen ankondensierte Triazolringe, sodass insgesamt drei verschiedene  $C_3$ -symmetrische Grundkörper denkbar sind:



Das erste TTT wurden von Hofmann und Ehrhart im Jahr 1912 publiziert. Eine genauere Analyse konnte damals nicht durchgeführt werden, doch handelte es sich damals vermutlich um das Isomer **27** oder **28**.<sup>[27]</sup> In Anlehnung an die Orientierung der Substituenten um die TTT-Grundkörper werden in dieser Arbeit Moleküle mit dem Grundkörper **27** radiale TTTs (*r*-TTT) und jene mit Grundkörper **28** tangentielle TTTs (*t*-TTT) genannt.



Abbildung 11: Radiales TTT (links) und tangenciales TTT (rechts) mit angedeuteter Orientierung der Substituenten

Ein Zugang zu TTTs mit dem Grundkörper **28** wurde 1961 von Huisgen et al. durch die Reaktion von Tetrazolen mit Cyanurchlorid ermöglicht.<sup>[28]</sup> 44 Jahre später fand Tartakovsky eine Isomerisierungsreaktion zwischen den Isomeren **27** und **28**, wobei in einer thermischen Umlagerung **28** in **27** umwandelt wird.<sup>[29]</sup> Das Tristriazolotriazin **26**, mit den 1,2,3-Triazolringen ist bislang nicht in der Literatur bekannt und jegliche Synthesversuche misslingen. Die beiden

anderen Grundkörper **27** und **28** können bei geeigneter Substitution diskotische Flüssigkristalle bilden, allerdings kann die Isomerisierung von einem flüssigkristallinen TTT **28** zu einem nicht flüssigkristallinen TTT **27** führen und umgekehrt.<sup>[30]</sup>

Flüssigkristalline TTTs besitzen als Substituenten einen Aromaten oder ein konjugiertes System aus Aromaten, die letztlich flexible Ketten tragen. Am besten erforscht sind die TTTs, die auf dem Isomer **28** basieren, da für diese TTTs der Zugang am einfachsten ist. Hierbei sind die Phenyl-TTTs, die mit genügend langen Alkoxysubstituenten in 3,4-, 3,5- und 3,4,5-Position

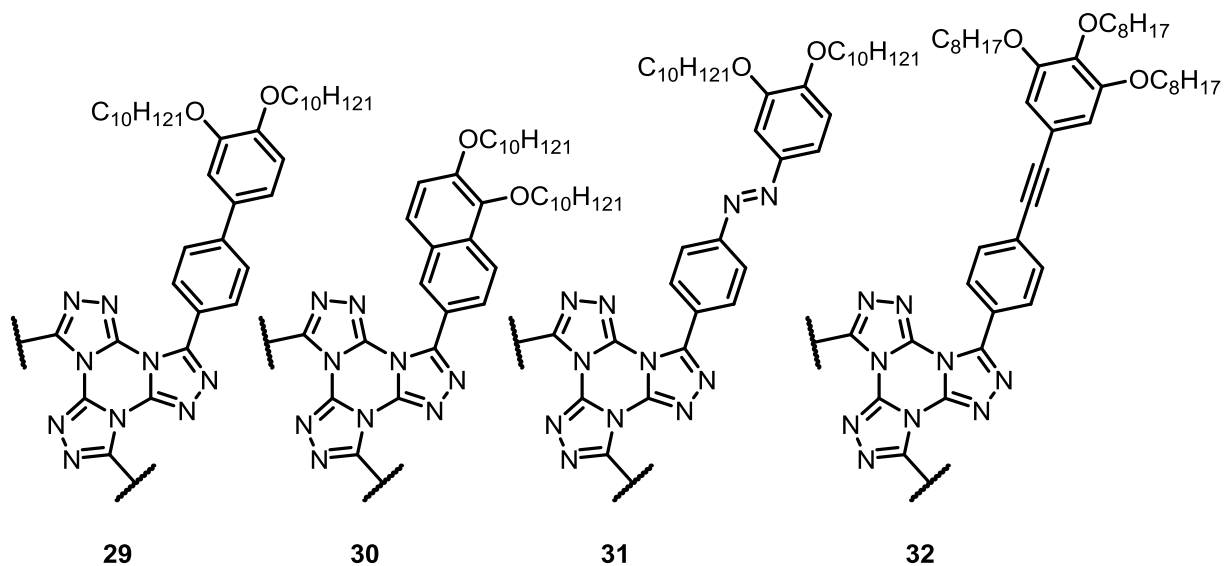


Abbildung 12: Flüssigkristalline TTTs mit verschiedenen Substituenten basierend auf dem TTT-Isomer **28**

kolumnare Phase bilden, am besten untersucht worden. Auch Biphenyle **29** und Naphthaline **30** konnten erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[31]</sup> Darüber hinaus konnten auch Stilbene, Azobenzole **31** und Tolane **32** als Substituenten eingesetzt werden um flüssigkristalline Phasen zu erzeugen.<sup>[32,33]</sup>

### Ladungsträgertransporteigenschaften von diskotischen Mesogenen

Die Ladungsträgertransporteigenschaften können auch von organischen Molekülen so gut sein, dass sie für technische Anwendungen in Frage kommen. Halbleitende Moleküle wie zum Beispiel Rubren oder leitende Polymere wie Polypyrrole, Polyacetylene und Polythiophene werden schon länger erfolgreich angewendet. DLCs sind ebenfalls Halbleiter, doch besitzen sie ob einer kolumnaren Ordnung leitende Eigenschaften nur in einer Dimension, da die einzelnen Kolumnen von einer isolierenden Alkylkettenschicht umgeben sind.<sup>[10]</sup> Der intrakolumnare Abstand der Diskoten beträgt bis zu 3,5 Å sodass Orbitalüberlappungen der einzelnen Moleküle zustande kommen und Ladungsträger (Elektronen, Löcher) übertragen werden können.<sup>[34]</sup>

Aufgrund der kolumnaren Anordnung der Diskoten und mit einer idealen Ortsbesetzung dieser, könnte durch den Überlapp einer großen Zahl Orbitale ein Bändermodell formuliert werden, in dem das Valenzband aus den HOMOs und das Leitungsband aus den LUMOs besteht. Während die diskotischen Flüssigkristalle zwar ein 2D-Gitter bilden, werden sie in der dritten, leitenden Dimension allerdings als Fluid aufgefasst. Der intrakolumnare Abstand ist in den kolumnaren Phasen nicht festgelegt und variiert sehr stark um einen Mittelwert, sodass ein Bändermodell den Transport der Ladungsträger nicht richtig beschreibt. Statt einer Bänderleitung wird mittlerweile davon ausgegangen, dass die Ladungsträger über einen sogenannten „Hopping“-Mechanismus von Molekül zu Molekül übertragen werden.<sup>[35]</sup> Organische Flüssigkristalle können dennoch Ladungsträgermobilitäten erreichen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie das zumeist verwendete amorphe Silizium ( $\mu = 0,5\text{-}1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Die Ladungsträger müssen aufgrund des in der Regel großen Energieunterschieds zwischen HOMO und LUMO erst durch externe Einflüsse, wie Strahlungsanregung, Redoxreaktionen oder Elektrodenkontakte generiert werden.

Die Mobilität der Ladungsträger hängt dabei von mehreren Faktoren ab, die oft auch von der Anordnung in der LC-Phase abhängen. Intrakolumnare Faktoren sind zum Beispiel der Abstand und die Orientierung der beteiligten Moleküle. Im Fall des  $C_3$ -symmetrischen Triphenylenkerns erzeugt eine Rotation um  $60^\circ$  eine sehr ungünstige Situation für einen Ladungsträgerübertrag, da sich die beteiligten Orbitale kaum überlappen (Abbildung 13). Bei Winkeln um  $0^\circ$  und  $120^\circ$  ist ein Überlapp der Orbitale bei genügend kleinem Abstand möglich und Ladungsträger können übertragen werden.

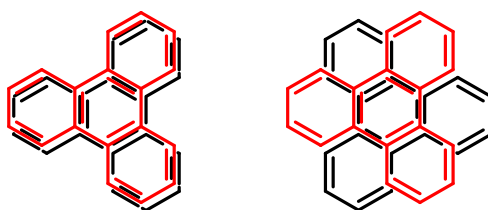


Abbildung 13: Verschiedene Anordnungen zweier Triphenylenkerne: links: Rotation  $0^\circ$ ; rechts: Rotation  $60^\circ$

Die Verbindung **HHTP** zeigt eindrucksvoll, dass die intrakolumnare Ordnung enormen Einfluss besitzen kann. Während in der helicalen LC-Phase des Hexylthio-substituierten Triphenylens **HHTP** eine Elektronenmobilität von  $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  gemessen wurde, besitzt das Sauerstoff-Pendant **HAT6** in der  $\text{Col}_h$ -Phase lediglich eine Mobilität von  $0,0014 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Darüber hinaus ist es wichtig, dass die Kolumnen in Richtung der Ladungsübertragung ausgerichtet werden können, da sie nur in einer Dimension leiten können. Eine hohe Reinheit und

möglichst wenige Korngrenzen begünstigen ebenfalls eine hohe Ladungsträgermobilität und damit einen Einsatz in technischen Produkten.

Organische Materialien, auch DLCs, ermöglichen Anwendungen, die mit anorganischen Materialien nicht realisierbar sind. Allen voran zu nennen sind flexible elektronische Bauteile wie rollbare Displays. Anorganische Materialien können nur in einer kristallinen Form eingesetzt werden und brechen bei Krafteinwirkungen schnell. Organische Materialien können solche Anwendungen aufgrund ihrer Eigenschaften ermöglichen. Ein zusätzlicher Vorteil für den Bau technischer Produkte ist die Löslichkeit der Substanzen in vielen Lösemitteln, wodurch die Substanzen lösungsvermittelt auf das Substrat aufgebracht werden können. Einen weiteren Vorteil bieten schließlich thermotrope Flüssigkristalle, da sie sich durch Erhitzen selbst ausrichten und verteilen können. Darüber hinaus können sie entstandene Defekte durch Erhitzen reparieren und sich selbst heilen. Dieser Aspekt ist für die Funktionsdauer von enormem Interesse.





## Zielsetzung

Diskotische Flüssigkristalle mit Tristriazolotriazinen sind seit 2008 bekannt und erfahren seitdem großes Interesse. Mittlerweile ist bekannt, dass für die 3,7,11-Trisphenyltris[1,2,4]triazolo[4,3-a; 4',3'-c; 4'',3''-e][1,3,5]triazine **28** eine 3,4-Dialkoxysubstitution die größten Phasenbreiten erzeugt während eine 3,4,5-Trialkoxysubstitution die größten Phasenbreiten in 2,6,10-Trisphenyltris[1,2,4]triazolo[2,3-a; 2',3'-c; 2'',3''-e][1,3,5]triazinen **27** hervorruft.<sup>[30,25]</sup> Darüber hinaus können kolumnare Phasen auch bei größeren Ringsystemen oder konjugierten Systemen (**29-31**) beobachtet werden. Weitere Struktur-Wirkungs-Prinzipien sind allerdings noch nicht bekannt.

In dieser Arbeit sollten neuartige, flüssigkristalline TTTs **28** synthetisiert werden, um weitere Aussagen über den Einfluss der Peripherie zum LC-Verhalten treffen zu können. Ein Teil dieser Arbeit bestand daraus, herauszufinden ob auch nur ein einziger Substituent genügen könnte um eine LC-Phase zu erzeugen. Zu diesem Zweck sollten verzweigte Alkylketten, sogenannte Schwalbenschwänze, hergestellt und in 3- und 4-Position am Phenyl-TTT angebracht werden. Für die TTT-Synthesen sollte die vielversprechende Synthesestrategie von Dal-Bó et al. genutzt werden (Abbildung 14).<sup>[36]</sup>

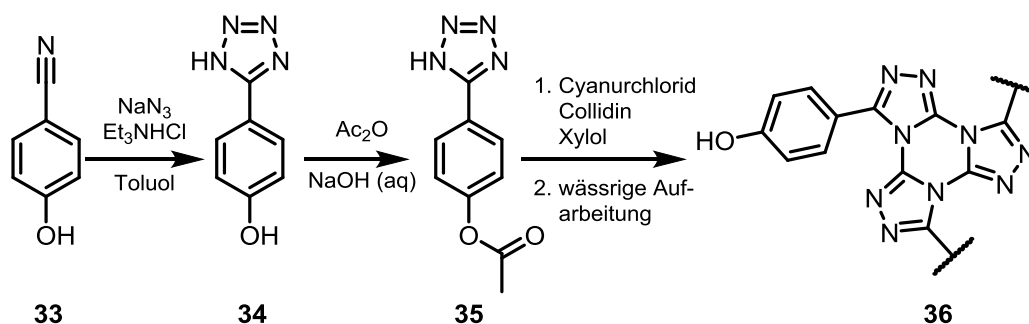


Abbildung 14: Syntheseroute zu Hydroxyphenyl-TTT nach Dal-Bó, ausgehend von *p*-Hydroxybenzotrile

Neben den Schwalbenschwanzalkylen **38** sollten weitere verzweigte Ketten verwendet werden, um eine bessere Einschätzung der Anforderungen an Alkylketten für flüssigkristalline TTTs zu erhalten. So besitzen die Alkylketten **37-39** (Abbildung 15) unterschiedliche Flexibilität vor der Verzweigung, während die Kette **40**, allerdings in einer 3,4-Disubstitution angewendet, bis zur Verzweigungsstelle sehr starr und unflexibel ist.

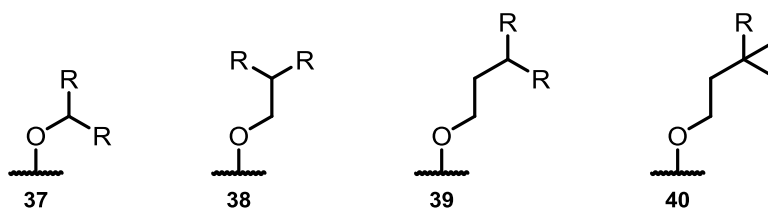


Abbildung 15: Verschiedene verzweigte Alkylgruppen (R steht für weitere Alkylkette)

Wie schon erwähnt sind bisher nur einige wenige Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu Flüssigkristallen mit einem Phenyl-TTT-Kern bekannt. Um weitere Beziehungen abzuleiten sollen unter anderem die oben gezeigten Schwalbenschwanzalkyle genutzt werden. Darüber hinaus soll der Einfluss von Verzweigungen in den Alkylketten an weiteren Beispielen genauer untersucht werden. Schließlich sollen Phenyl-TTTs mit gemischten Alkoxy substitutionen (Abbildung 16) dargestellt und untersucht werden. Anhand dieser Verbindungen soll untersucht werden, ob flüssigkristalline Eigenschaften beispielsweise von der Zahl der gesamten Kohlenstoffe in der Peripherie oder von der längsten Alkylkette oder zum Beispiel von der Alkylkette in einer bestimmten Position abhängt.

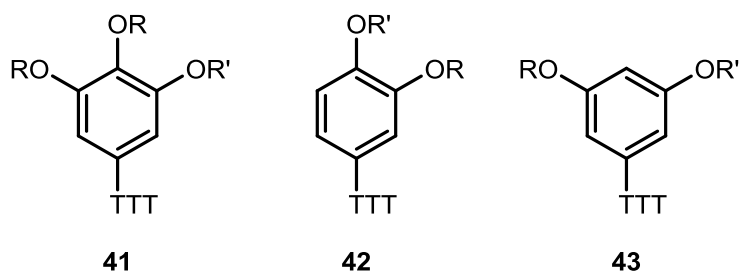


Abbildung 16: Gemischt-substituierte Alkoxyphenyl-TTTs

Oligoethylenglycole werden seit einiger Zeit auch als flexible Ketten in der Peripherie verwendet. Seltener werden die Oligoethylenglycole am Ende mit einer langen Ketten statt einer Methylgruppe versehen.<sup>[22]</sup> Mit Diethylenglycolmonobutylether als flexible Gruppen sollte das LC-Phasenverhalten der Phenyl-TTTs untersucht werden. Besonders ein Vergleich zu gleich langen Alkylketten sollte angestrebt werden, um so die möglichen Effekte der etwa gleich langen lipophilen und oxophilen Teile der Kette zu erarbeiten.

Die Isomerisierungsreaktion von TTT **28** zu TTT **27** wurde in unserer Arbeitsgruppe genutzt um mit den TTTs **27** eine neue Gruppe von DLCs zu erschließen.<sup>[30]</sup> Eine genauere Untersuchung des Isomerisierungsprozesses selbst, wurde noch nicht durchgeführt und sollte Bestandteil dieser Arbeit sein. Dabei sollte ein möglicher Mechanismus aufgeklärt werden, indem die Geschwindigkeit der Umlagerung mit zugesetzten Additiven untersucht wird.

Zu den beiden TTT-Isomeren **27** und **28** ist jeweils nur ein Syntheseweg bekannt. Ein Ziel ist es neue unabhängige Syntheserouten zu eröffnen, die den Aufbau der annellierten Triazolringe als finalen Schritt enthalten. Insbesondere Kondensations- und Oxidationsreaktionen sollen für die Ringschließung zum Triazol bzw. TTT genutzt werden.

## Synthesen der Tristriazolotriazine

### Synthesen des TTT-Grundkörpers

Die ersten Synthesen von Tristriazolotriazinen gehen auf Hofmann und Ehrhart im Jahr 1911/1912 zurück.<sup>[27,37]</sup> Damals wurde 1*H*-3,5-Diamino-[1,2,4]triazol (Guanazol) erhitzt und eine unlösliche Verbindung erhalten, die Pyroguanazol genannt wurde. Bei der Synthese wurde Ammoniak freigesetzt und eine Struktur wurde anhand der Oxidationsprodukte Stickstoff und Cyanursäure postuliert. Hofmann und Ehrhart vermuteten, dass Pyroguanazol eine Struktur besitzt, die in dieser Arbeit unter radialen TTTs bekannt ist. Kaiser et al. untersuchten diese Reaktion 1953 erneut und schlossen, dass gerade aufgrund der Oxidationsprodukte eher die Struktur eines tangentialen TTTs vorliegen sollte.<sup>[38]</sup> Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des entstehenden Amino-TTTs gestaltet sich eine genauere Untersuchung als schwierig, sodass auch heute keine verlässliche Aussage über die Struktur gemacht werden kann.

Die Synthesemethode von Hofmann und Ehrhart, im Folgenden Cyclotrimerisierung genannt, war lange Zeit die einzige Route zu Tristriazolotriazinen. Huisgen et al. publizierte 1961 die Reaktion von Cyanursäurechlorid **44** mit 5-substituierten Tetrazolen, die unter Stickstoffabspaltung und anschließender Cyclisierung zu tangentialen TTTs führte.<sup>[28]</sup> Die Methode nach Huisgen nutzt dabei aus, dass zwei sehr energiereiche Verbindungen miteinander reagieren und sich thermodynamisch stark stabilisieren. Insgesamt besteht die Reaktion aus 3 x 4 Schritten, einer dreifachen Substitution der Chloride des Cyanurchlorids, einer dreifachen Ringöffnung der Tetrazolate gefolgt von einer Stickstoffabspaltung und eine dreifache Cyclisierung zu Triazolinen (Abbildung 17).

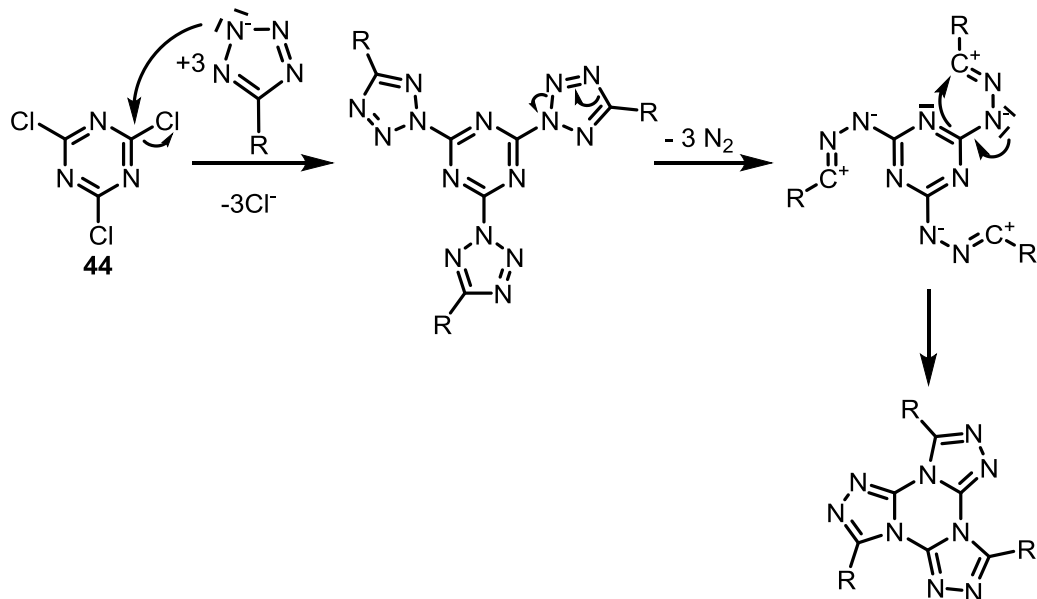


Abbildung 17: Reaktionsschema zur Darstellung von tangentialen TTTs aus Tetrazolen und Cyanurchlorid

Ob die Stickstoffabspaltung und die Ringöffnung in einer Retro-[2,3]-Cycloaddition gleichzeitig oder ob zuerst eine Ringöffnung stattfindet, kann ohne weitere Experimente nicht gesagt werden. Eventuell laufen beide Reaktionen sogar gleichzeitig statt.

Tartakovsky et al. führten 2005 die nächsten Experimente an Tristriazolotriazinen durch, wobei eine Isomerisierung von der tangentialen zur radialen Form gefunden und untersucht wurde.<sup>[29]</sup> Phenyl-TTTs wurden von Tartakovsky nach der Huisgen-Methode (1*H*-5-Phenyltetrazol) und über die Cyclotrimerisierung (1*H*-3-Chlor-5-phenyl-[1,2,4]triazol) synthetisiert. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (Abbildung 18) zeigte deutlich, dass die Produkte der Synthesen zum einen unterschiedlich waren und zum anderen, dass nach der Huisgen-Methode tangentielle TTTs und durch die Cyclotrimerisierung von Chlortriazolonen radiale TTTs entstehen.

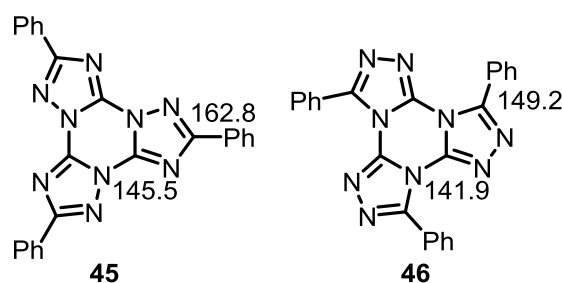


Abbildung 18: NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffe im radialen Phenyl-TTT **45** und tangentialen Phenyl-TTT **46**

Neben der Aufklärung der Strukturen der TTTs war ein weiterer Bestandteil der Arbeit die Untersuchung der Isomerisierung der *t*-TTTs in *r*-TTTs. Es konnte gezeigt werden, dass sich *t*-TTTs bei hohen Temperaturen in *r*-TTTs umwandeln. Die Hypothese war, dass dabei ein Triazolring nach dem anderen isomerisiert wird. Allerdings wurde das radiale Endprodukt lediglich auf der DC nachgewiesen und die vermeintlich erste Umlagerungsstufe nie beobachtet. Daneben wurden Reaktionen durchgeführt, die den zentralen Triazinring reversibel und irreversibel öffneten (Abbildung 19).

Eine Triazinringöffnung konnte sowohl basisch als auch sauer in guten Ausbeuten erreicht werden. Es zeigte sich, dass die Öffnung zum Triazolone allerdings irreversibel war und Wasser nicht mehr durch Erhitzen eliminiert werden konnte. Im anderen Fall war die Eliminierung von Chlorwasserstoff unproblematisch und der Triazinring wurde wieder geschlossen. Dabei wurde allerdings ein Triazolring von der tangentialen zur radialen Geometrie gebracht. Dies stellt quasi die erste Stufe der thermischen Isomerisierung dar, welche sich bei noch höheren Temperaturen in das *rrt*-TTT **50** umwandelt.

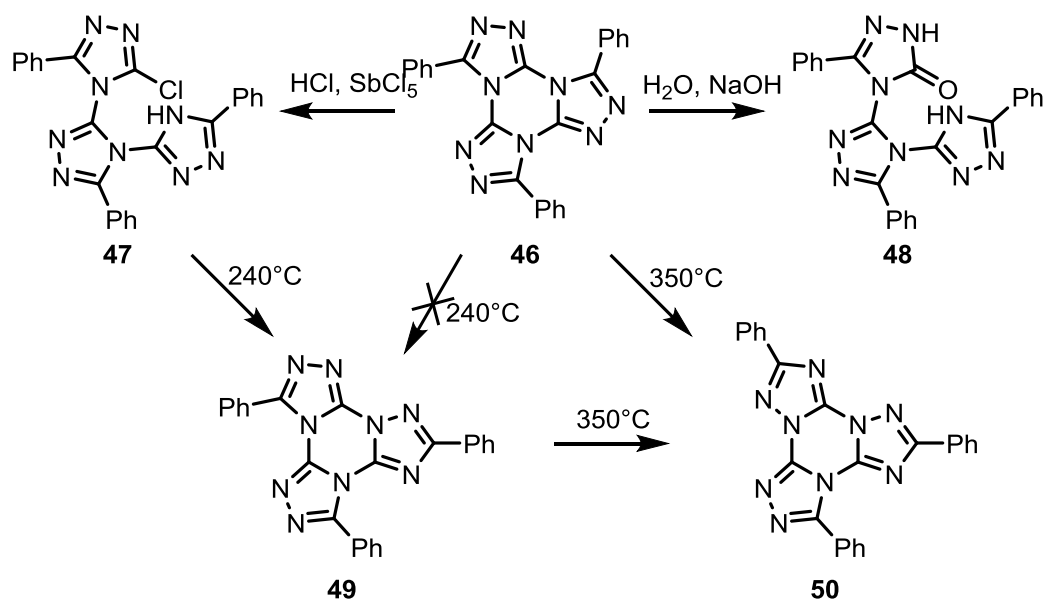


Abbildung 19: Reaktionen von Phenyl-*t*-TTT **46** mit Säuren und Basen sowie bei hohen Temperaturen

Während diskotische Flüssigkristalle seit den 1960er Jahren bekannt sind, wurde der flache TTT-Kern bis 2008 nicht für eine solche Anwendung genutzt. Gleich zwei Arbeitsgruppen publizierten in jenem Jahr mesomorphe, tangential TTTs mit Alkoxyphenylsubstituenten.<sup>[39]</sup> Die Synthese der Tristriazolotriazine erfolgte bisher in fast allen Fällen über die Huisgen-Methode für tangential TTTs und über eine Isomerisierung der *t*-TTTs für die radialen TTTs. Eine direkte Synthese von radialen TTTs wurde neben Tartakovsky bislang nur von Stefan Glang durchgeführt.<sup>[40]</sup>

In dieser Arbeit wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Michael Müller die Cyclotrimerisierung von 1*H*-3,5-Dichlor-[1,2,4]triazol **51** zum Trichlor-TTT **52** untersucht. Dabei sollte herausgefunden werden welches Isomer bei der, von Tartakovsky veröffentlichten, Synthese entsteht. Das Produkt konnte isoliert und kristallisiert werden und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei dem dargestellten Molekül tatsächlich um ein radiales Trichlor-TTT handelt.<sup>[41]</sup>

Spätestens die Einkristallstruktur bestätigte eindeutig, dass bei der Cyclotrimerisierung von **51** ein radiales TTT entsteht. Dieses Ergebnis steht auf dem ersten Blick im Widerspruch mit den Strukturaufklärungsversuchen von Hofmann/Ehrhart sowie Kaiser et al. die für die Cyclotrimerisierung von Guanazol ein tangential TTT postulierten. Die Substitution eines Chlors mit einer Aminogruppe kann jedoch die Eigenschaften des Triazols drastisch verändern. Das Guanazol könnte als Imin, Amin und in einer zwitterionischen Form vorliegen während die entsprechende Chlorverbindung diese Möglichkeiten nicht hat. Da die Substituenten die elektronischen Eigenschaften des Rings beeinflussen, ist es ebenfalls denkbar, dass je nach Substituent der 4-Stickstoff nukleophiler als der 1-Stickstoff ist und umgekehrt. Vermutlich ist das der

Grund, weshalb die Cyclotrimerisierung substituentenabhängig radiale oder tangentiale TTTs bildet. Diese Schlüsse beruhen allerdings darauf, dass die Oxidation von radialen TTTs nicht elementaren Stickstoff **und** Cyanursäure ergibt, sondern nur eine von beiden Substanzen.

Die Synthese der in dieser Arbeit aufgeführten TTTs erfolgte über die Huisgen-Methode durch Reaktionen von Tetrazolen mit Cyanurchlorid. Die radialen TTTs wurden anschließend aus den tangentialen TTTs durch thermische Isomerisierung erhalten. Die Reaktion zum tangentialen TTT erfordert absolut wasserfreie Bedingungen, sonst kann die Ausbeute drastisch sinken. Sollten sich 1 Äquivalent Wasser, bezogen auf Cyanurchlorid, im Reaktionsgemisch befinden, könnte die Ausbeute des TTTs schon auf 0 % fallen, da sich an jedem Triazin immer drei Reaktionszentren befinden. Deshalb ist es sinnvoll einen größeren Ansatz zu wählen, sodass eventuell doch vorhandene Feuchtigkeit einen weniger großen Einfluss auf die Ausbeute besitzt.

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Reaktionsführung ist die stufenweise Erhöhung der Reaktionstemperatur. Es zeigte sich, dass die Reaktivität der einzelnen Säurechloride des Cyanurchlorids drastisch abnimmt, wenn an einem Säurechlorid die Reaktion zum Triazol vollständig abgelaufen ist. Deshalb wird eine Reaktionsführung angestrebt in dem zuerst alle Chloratome substituiert werden, bevor die Tetrazolringe geöffnet werden und die weiteren Reaktionen stattfinden.<sup>[42]</sup>

### Synthesen der substituierten 5-Phenyltetrazole

Die substituierten 5-Phenyltetrazole können in mehrstufigen Synthesen erhalten werden. Der erste Schritt ist die Einführung der Alkylketten mittels Williamson-Ether-Synthesen während die restlichen Schritte die Einführung des Tetrazolrings als Ziel verfolgen. Ausgehend von einer Nitrilgruppe (4- und 3,4-Substitution) wird anschließend lediglich eine Stufe benötigt (Abbildung 20) während für die 3-, 3,5- und 3,4,5-Substitution eine insgesamt 3-stufige Synthese nötig ist.

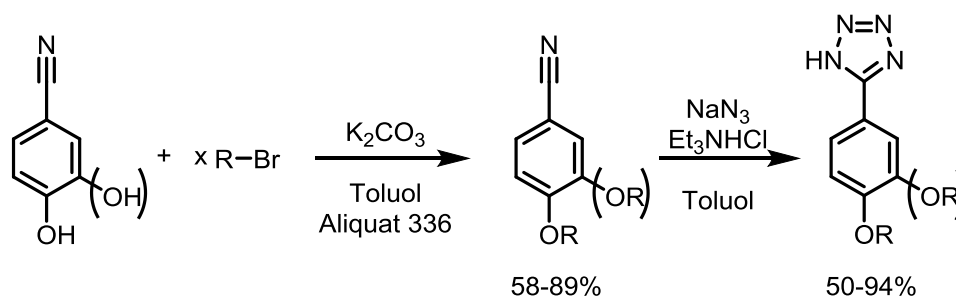


Abbildung 20: Reaktionsschema zur Synthese von Alkoxyphenyltetrazolen aus Nitrilen (nur isolierte Ausbeuten)

Bei den letztgenannten Substitutionsmustern ist eine Estergruppe als Ausgangsgruppe vorhanden. Diese muss zunächst verseift werden bevor über ein Säurechlorid das Säureamid erhalten

werden kann. Aus dem Säureamid kann mittels Siliziumtetrachlorid und Natriumazid das Tetrazol in guten Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 21).

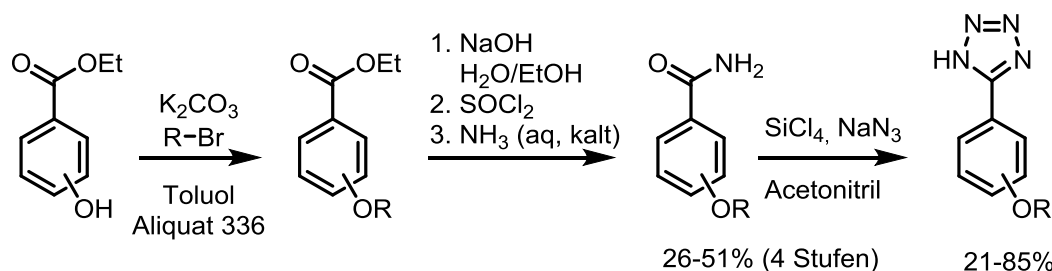


Abbildung 21: Reaktionsschema zur Synthese von Alkoxyphenyltetrazolen aus Hydroxybenzoesäuren (nur isolierte Ausbeuten)

Die Säuregruppe könnte alternativ schon vorher in eine Nitrilgruppe umgewandelt werden, so dass nach der Alkylierung nur noch eine Stufe bis zum Tetrazol übrig wäre. Allerdings ist der Gewinn nicht sonderlich groß. Die Verseifung, Chlorierung und Amidsynthese sind präparativ lediglich mit geringem Aufwand verbunden. Um Benzonitrile mit Hydroxygruppen in entsprechenden Substitutionsmuster zu synthetisieren, müssten zusätzlich zwei Reaktionen zur Schützung und Entschützung der Phenole durchgeführt werden. Gegen eine Umwandlung der Säuregruppen in Nitrilgruppen mit entsprechenden Substitutionsmustern spricht außerdem, dass die Tetrazolsynthese ausgehend von Amid eine sehr verlässliche Reaktion mit meist guten Ausbeuten ist während die Synthese aus den Nitrilen in manchen Fällen sehr schlechte bis gar keine Ausbeuten liefert.

## Synthesen der verzweigten Alkylbromide

Die verzweigten Alkylketten, die in dieser Arbeit genutzt wurden, lassen sich durch mehrstufige Synthesen darstellen. Ausgangsstoffe, wie Tetrahydrogeraniol und 2-Ethylhexan-1-ol, die schon verzweigt sind, müssen für die Eignung in der Williamson-Ether-Synthese nur noch bromiert werden. Die Schwalbenschwanzalkylbromide konnten über die nachfolgend beschriebene Syntheseroute, in Abbildung 22 gezeigt, dargestellt werden.

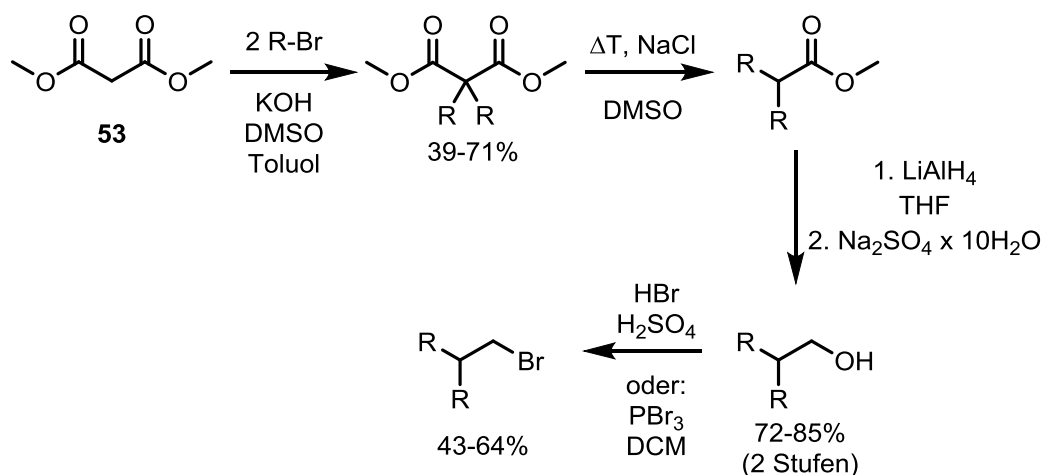


Abbildung 22: Syntheseroute zur Darstellung der Schwalbenschwanzalkylbromide ausgehend von Malonsäureester

Zuerst erfolgte eine doppelte Alkylierung eines Malonesters an der C-H-aciden Stelle. Als Alkylierungsmittel eignen sich primäre Alkylbromide wie *n*-Hexyl-1-bromid. Die Reaktion wurde zweiphasig in KOH/DMSO und Toluol durchgeführt und lieferte mitunter gute Ausbeuten.<sup>[43]</sup> Andere, einphasige Synthesen erfordern in der Regel wasserfreie Bedingungen, da die eingesetzten Basen sonst Hydroxidionen freisetzen, die den Ester verseifen und mit dem Alkylierungsmittel reagieren könnten. Im Vergleich zu solchen Reaktionen ist die gewählte Reaktion eine zeitsparende, wenig aufwendige Alternative, die gute Ausbeuten liefern kann.

Die anschließende Decarboxylierung erfolgte in siedendem DMSO mit Alkalichloriden.<sup>[44]</sup> Die Reaktion kann zwar mitunter mehrere Tage dauern, liefert aber durchweg gute Ausbeuten. Die sich anschließende Reduktion mit Lithiumalanat verläuft in den meisten Fällen mit Ausbeuten über 95 % und ist für solche Systeme sehr empfehlenswert. Die Aufarbeitung mit Glaubersalz vereinfacht die Reaktion darüber hinaus immens, da die wässrige Aufarbeitung des Lithiumalanats gelegentlich mit Problemen und Ausbeuteeinbußen einhergehen kann.

Die Bromierung des primären Alkohols kann mittels zwei Varianten erfolgen. Die Variante mittels Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure als Dehydratisierungsmittel ist sehr einfach was die Durchführung betrifft, besitzt allerdings harsche Reaktionsbedingungen was zu moderaten Ausbeuten führen kann. Eine Bromierung mittels Phosphortribromid ist etwas aufwendiger in der Durchführung, sollte dafür aber bessere Ausbeuten liefern. Bei dieser Methode wurde



allerdings beobachtet, dass der zweite Reaktionsschritt nicht vollständig abläuft. Der erste Schritt beinhaltet die nukleophile Substitution des Broms am Phosphor durch den Alkohol wobei pro Alkoholmolekül ein Bromwasserstoff frei wird. Das HBr muss im zweiten Schritt am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkohols das Phosphit substituieren und bildet so das gewünschte Alkylbromid und letztlich phosphorige Säure. Es wurde vermutet, dass das leicht flüchtige Bromwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch verdunstet und so nicht mehr für die zweite Reaktion zur Verfügung steht. Zusätze von Bromwasserstoffsäure und/oder Natriumbromid hatten allerdings keinen signifikanten Einfluss auf dieses Problem.

Die Reinigung der einzelnen Produkte konnte mittels Vakuumdestillation durchgeführt werden. Ein direkter Einsatz des Rohprodukts in der nächsten Synthese und eine säulenchromatographische Reinigung des Alkohols ist in der Regel jedoch ebenfalls möglich und je nach Ansatzgröße zu bevorzugen.

Die Alkylbromide mit der, im Vergleich zu den Schwabenschwanzalkylen, verschobenen Verzweigungsstelle lassen sich durch folgende Routen erhalten (Abbildung 23). Eine Grignard-Reaktion mit Hexylmagnesiumbromid an einem Ameisensäureester führt schon direkt zum Tridecan-7-ol **55**, das nur noch zu **56** bromiert werden muss. Das entsprechende Keton Tridecan-7-on **57** kann in einer Reformatsky-Reaktion zu dem entsprechenden Grundgerüst **58** von 3-Hexylnonan-1-ol **60** umgesetzt werden.<sup>[45]</sup> Eine saure Dehydratisierung mit anschließender palladiumkatalysierter Hydrierung führt zum Ester **59**, der mit Lithiumalanat hydriert und anschließend zu **61** bromiert werden kann.

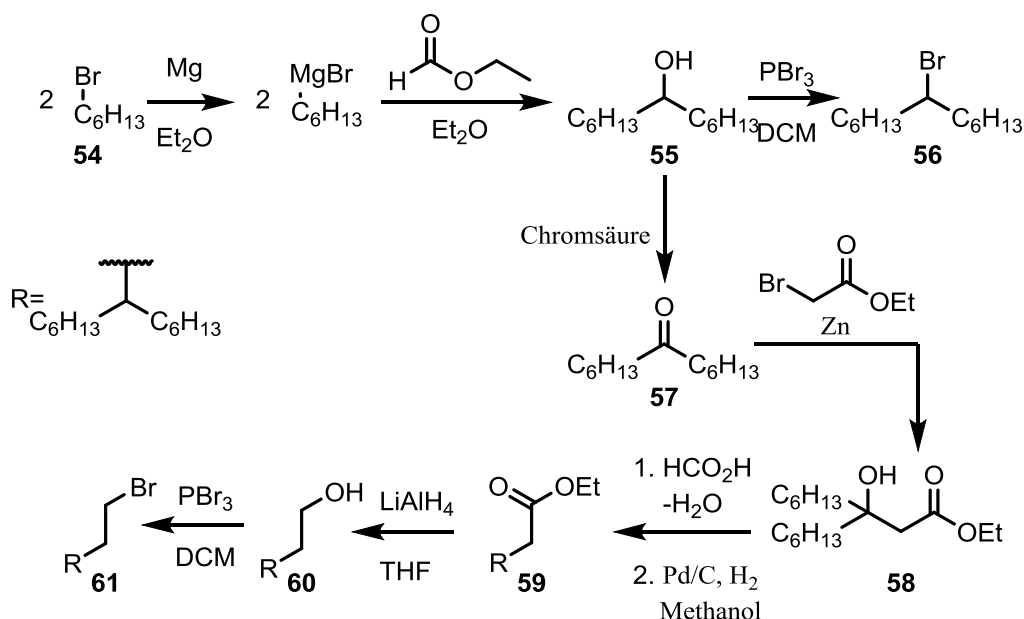


Abbildung 23: Syntheserouten für Tridec-7-ylbromid und 3-Hexylnon-1-ylbromid

Eine weitere verzweigte Kette wurde über das 3,3-Dimethyloctylbromid **62** eingeführt. Die Synthese dessen geht ebenfalls von einem Malonester aus, der mit Aceton in einer Knoevenagel-ähnlichen Reaktion reagiert.<sup>[46]</sup> Diese  $\alpha\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung **63** kann mit einem Grignard-Reagenz, bei Anwesenheit von Kupfer(I)-Ionen vinylog in einer Michael-Addition reagieren und bildet Verbindung **64**. Der Malonester wird verseift und bei der sauren Aufarbeitung solange erhitzt bis die Decarboxylierung abgeschlossen ist. Im Anschluss muss wieder ebenfalls eine Reduktion zum Alkohol **66** und eine Bromierung erfolgen damit ein geeignetes Reagenz **62** für die Alkylierung erhalten wird.

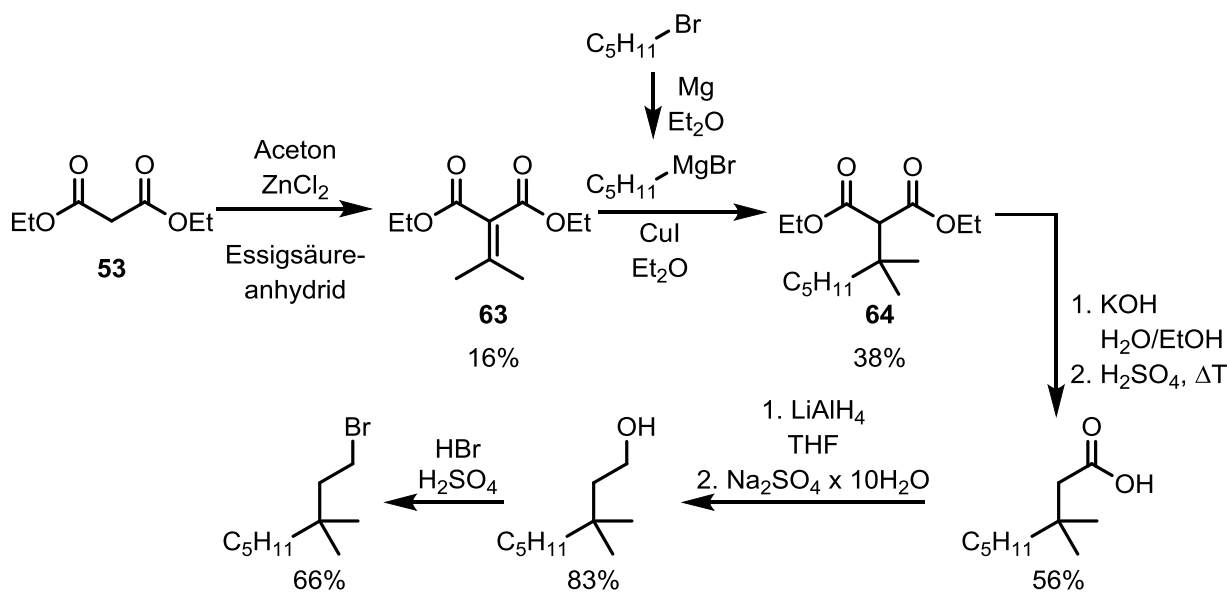


Abbildung 24 Synthese von 3,3-Dimethyloctylbromid ausgehend von Malonsäureester **65**

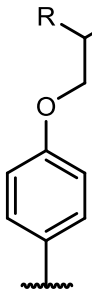
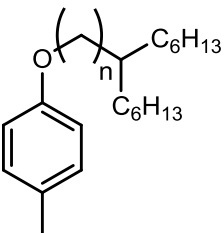
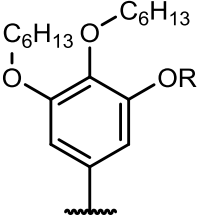
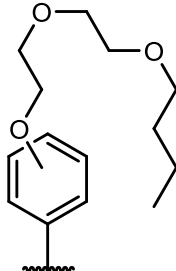
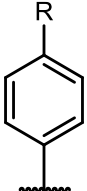
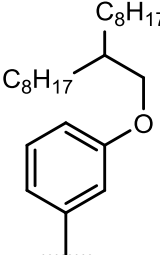
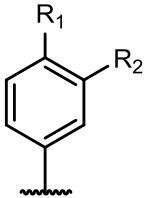
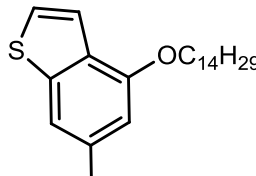
## Synthesen der tangentialen TTTs

Für die Synthese der Endprodukte sind wasserfreie Bedingungen erforderlich. Das Cyanurchlorid ist hygroskopisch und eine Reaktion desselben mit Wasser sollte verhindert werden, da dies die Ausbeuten stark vermindern kann. Aus diesem Grund wird über Natrium getrocknetes Xylol genutzt, das dauerhaft über Molsieb gelagert wird. Das Cyanurchlorid wird stets frisch aus Benzol umkristallisiert und unter Schutzgas im Kühlschrank gelagert während das 2,4,6-Collidin ständig über Kaliumhydroxid steht. Die eingesetzten Tetrazole sind in der Regel wasserfrei und müssen nicht getrocknet werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten TTTs sowie jene, die im Rahmen betreuter Bachelorarbeiten entstanden, sind samt Ausbeuten nachfolgend gezeigt.

## Synthesen der Tristriazolotriazine

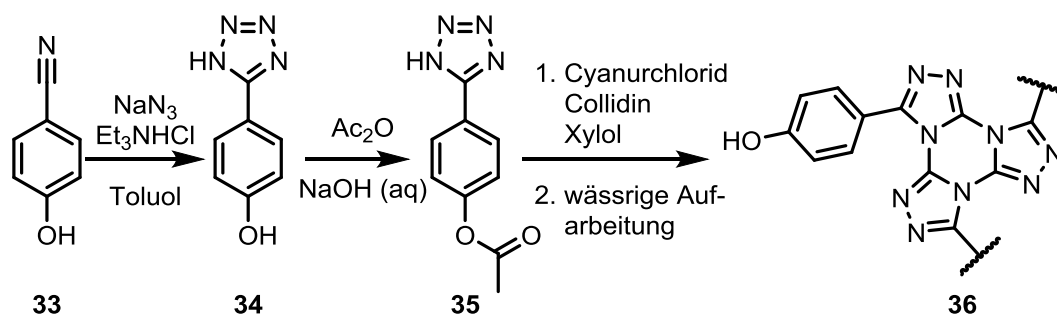
Tabelle 1: Literaturunbekannte, dargestellte *t*-TTTs samt Ausbeuten. (<sup>a</sup> BA Schupp; <sup>b</sup> BA Kölling; <sup>c</sup> BA Wicker; <sup>d</sup> BA Meidner)<sup>[47]</sup>

|  |  |
|--|--|
|  <p> <b>67:</b> R = <i>n</i>-hexyl (42 %)         <br/> <b>68:</b> R = <i>n</i>-octyl (61 %) <sup>a</sup> <br/> <b>69:</b> R = <i>n</i>-decyl (64 %)         <br/> <b>70:</b> R = <i>n</i>-dodecyl (60 %)         <br/> <b>71:</b> R = 2-ethyl-hexyl (85 %)       </p>                  |  <p> <b>72:</b> n = 2 (47 %) <sup>b</sup> <br/> <b>73:</b> n = 0 (50 %) <sup>c</sup> </p>  |
|  <p> <b>74:</b> R = <i>n</i>-dodecyl (15 %)         <br/> <b>75:</b> R = Butoxyethoxyethyl (9 %)         <br/> <b>76:</b> R = 4-ethyloctyl (52 %)       </p>  |  <p> <b>80:</b> 3,4-Di- (70 %)         <br/> <b>81:</b> 3,4,5-Tri- (48 %) <sup>d</sup> <br/> <b>82:</b> 3,5-Di- (32 %) <sup>d</sup> </p> |
|  <p> <b>77:</b> R = <i>N,N</i>-didodecylamino (72 %)         <br/> <b>78:</b> R = ethylcarboxy (39 %)         <br/> <b>79:</b> R = allyloxy (52 %)       </p>  |  <p> <b>83:</b> (19 %) <sup>a</sup> </p>  |
|  <p> <b>84:</b> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=3,3-dimethyloctyloxy (62 %) <sup>c</sup> <br/> <b>85:</b> R<sub>1</sub> = decylcarboxyl         <br/>               R<sub>2</sub> = decyloxy (6 %)         <br/> <b>86:</b> R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=2-hexyloctyloxy (27 %)       </p> |  <p> <b>87</b> (83 %) <sup>b</sup> </p>  |

Die Ausbeuten sind in vielen Fällen gut bis sehr gut. Gute Ausbeuten werden in diesen Fällen schon bei 40-50 % erzielt, da die Synthese insgesamt aus drei mal drei/vier Reaktionen besteht. Sollte jede Einzelreaktion mit 97 % verlaufen, was einer sehr guten Ausbeute entspricht, wird bei den TTT-Synthesen eine Ausbeute von 75 % erwartet. In den Fällen in denen die Ausbeute sehr niedrig ist, ist oft auch die Ansatzgröße eher klein gewesen. Bei diesen Ansatzgrößen wirken sich kleine Fehler viel größer aus als bei größeren Ansätzen. Dazu gehören zum Beispiel Wägungenauigkeiten und das Eindringen von Wasser.

Einen anderen Syntheseansatz verfolgte die Arbeitsgruppe um Tiago Frizon, die unter Ausnutzung von Schutzgruppenchemie erst im letzten Schritt der Syntheseroute die Alkylierung

durchführen wollten.<sup>[36]</sup> Dazu nutzten sie *p*-Hydroxybenzonnitril **33**, welches zuerst zum Tetrazol **34** umgesetzt und danach an der Hydroxygruppe acetyliert wurde. Dieses blockierte Tetrazol **35** sollte schließlich zum Tristriazolotriazin **36** reagieren und so aufgearbeitet werden, dass die Hydroxygruppe direkt deblockiert wird (Abbildung 25). Der Ansatz die Alkylierung erst als letzten Schritt durchzuführen spart Zeit und schont Ressourcen. Der bisherige Ansatz verfolgte als ersten Schritt die Alkylierung und anschließend die Umsetzung zum TTT (2 Stufen ausgehend vom Nitril). Gerade im Hinblick auf die Schwalbenschwanzalkylether ist dieser Ansatz innovativ, weil die Synthese von Flüssigkristallen mit einer breiten Variation der Flügel-



gruppen mit nur je einem Reaktionsschritt möglich ist.

Die Synthese des deblockierten Hydroxyphenyl-TTTs gestaltete sich jedoch schwierig. Die Deblockierung sollte in der Aufarbeitung der TTT-Synthese geschehen, wobei die experimentellen Vorgaben jedoch nicht schlüssig waren.<sup>[36]</sup> In allen Fällen konnte nur die Bildung eines unlöslichen Feststoffs beobachtet werden, der sich entweder aufgrund der geringen Löslichkeit nicht untersuchen ließ oder in anderen Analysemethoden (IR) keinen TTT-Kern zeigte. Eine

Abbildung 25: Syntheseroute zu Hydroxyphenyl-TTT, ausgehend von Hydroxybenzonnitril

Umsetzung der Phenolgruppen zu Phenylalkylether, die löslich sein sollten, war ebenfalls nicht möglich, obwohl genau dies in der Veröffentlichung durchgeführt wurde. Ein genauerer Blick in die experimentellen Daten dieser Veröffentlichung ließen die Vermutung aufkommen, dass das postulierte *p*-Hydroxyphenyl-*t*-TTT **36** nicht erhalten und untersucht wurde. Es erscheint unglaublich, dass der Schmelzpunkt von 270-295 °C bzw. 310 °C im Phenyl-*t*-TTT **46** auf 120 °C im *p*-Hydroxyphenyl-*t*-TTT **36** fällt. Daneben gibt es Unklarheiten im Kohlenstoff-NMR-Spektrum. Dort fehlt das Signal des Kohlenstoffs im zentralen Triazinring zwischen 140 und 145 ppm während insgesamt drei Signale tieffeldiger als 159.5 ppm vorliegen. Nach unseren Erfahrungen sowie der bisherigen Literatur sollten nur zwei Kohlenstoffe so weit tieffeldverschoben vorliegen. Zum einen der 4-Kohlenstoff des Phenylrings und der Triazol-Kohlenstoff an dem die Phenylgruppe substituiert ist. Als letztes fällt bei der Charakterisierung auf, dass ein Massenspektrum des fraglichen Produkts fehlt.

## Alternative Routen zu Tristriazolotriazinen

Zur Synthese von TTTs sind auch andere Synthesewege denkbar. In dieser Arbeit wurden neben der Isomerisierung, die im darauffolgenden Abschnitt behandelt wird, drei Routen zu tangentialen bzw. radialen TTTs untersucht.

Radiale TTTs sind bisher nur über die Cyclotrimerisierung und die Isomerisierung von tangentialen TTTs zugänglich. Da beide Methoden teilweise mit geringen Ausbeuten verbunden sein können, ist es von Interesse für *r*-TTTs einen anderen Zugang zu finden. Ein möglicher Weg besteht in der Reaktion von Amidinen mit Cyanurchlorid und anschließender Oxidation (Abbildung 26).

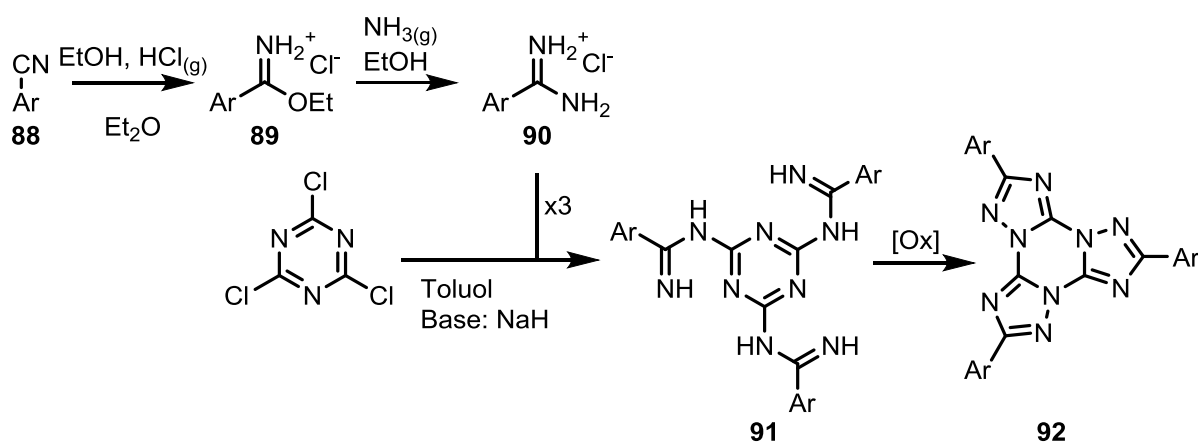


Abbildung 26: Syntheseroute zur Darstellung von radialen TTTs mittels Amidinen

Die Amidine bzw. die Amidiniumsalze können aus den Nitrilen in zwei Stufen dargestellt werden. Aufwendig dabei ist der Einsatz von gasförmigen Chlorwasserstoff und Ammoniak, ansonsten sind diese Reaktionen mit guten Ausbeuten verbunden. Mit kurzen Alkylketten am Aromaten, können die Produkte einfach und schnell umkristallisiert werden. In einer wasserfreien Synthese sollten drei deprotonierte Amidine zuerst die Chloride am Cyanurchlorid substituieren und in einer folgenden Reaktion zum radialen TTT oxidiert werden.

Damit die Substitution vollständig ablaufen kann, müssen zum einen sehr starke Basen eingesetzt und zum anderen eventuell die Temperatur erhöht werden. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann die Substitution der einzelnen Chloratome immer höhere Aktivierungsenergien erfordern. Während bei Tetrazolen der elektronenziehende Charakter vermutlich überwiegt und eine dreifache Substitution einfacher ablaufen zu scheint, sollte dies bei Amidinen anders sein. In einem Versuch mit 3,4-Dimethoxyphenylamidin und KHMDS bei Raumtemperatur zeigte sich, dass laut Massenspektrum das dreifach substituierte Melamin **91** lediglich in Spuren vorlag. Schwächere Basen wie DABCO, DBN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Collidin führten zu ähnlichen bzw. schlechteren Ergebnissen.

Ob ein gebildeter Triazolring die weiteren Substitutionen mehr oder weniger stört, ist mit dem derzeitigen Kenntnisstand schwer zu sagen. Theoretisch wäre es denkbar, dass ein geschlossener Triazolring die weitere Substitution weniger stört als ein Amidin-Substituent. Um den Einfluss eines Triazolrings auf die folgenden Substitutionen untersuchen zu können, muss allerdings das Oxidationsmittel früher zugegeben werden. Dabei wird dann allerdings riskiert, dass das eingesetzte Oxidationsmittel auch das Cyanurchlorid an noch nicht substituierten Stellen und natürlich auch das freie Benzamidin oxidiert. Aus diesen Gründen wurde der Ansatz verfolgt die Substitution zuerst vollständig abzuschließen. Hierfür wurde ein Überschuss Natriumhydrid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde per DC auf freies Amidin untersucht. Da aber letztlich immer ein kleiner Überschuss an Amidin eingesetzt wurde, musste eine Abschätzung über die Vollständigkeit der Substitution erfolgen. Die Substitution wurde als „vollständig“ betrachtet, wenn die Intensität des Amidins relativ gering war und dies konstant über mehrere Stunden.

Als Oxidationsmittel wurden Iod, Brom, Iod/Iodsäure, hypervalente Iodverbindungen (IBX), Silber(I)-hexafluorophosphat und Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) eingesetzt. Auf TTTs wurde in erster Linie per DC geprüft. Da *r*-TTTs in der Regel einen Retentionswert von 0,3-0,5 (SiO<sub>2</sub>; PE/EA=10/1) besitzen und im Vergleich zu den Vorstufen als einziges fluoreszieren, ist dies eine hinreichend gute Methode. Da in der Regel direkt aus der Mischung getüpfelt werden kann, ist dies sogar von Vorteil, weil keinerlei Aufarbeitungsschritte vorgenommen werden müssen. Bei fast allen Oxidationsmitteln wurde weder in der DC-Untersuchung noch in Untersuchungen mittels NMR- und Massenspektroskopie der Rohmischung ein Hinweis auf TTTs gefunden.

Lediglich bei der Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat wurde ein Hinweis auf TTTs gefunden. Etwa fünf Minuten nach der Zugabe des CAN konnte ein Spot auf der DC beobachtet werden, der fluoreszierte und das passende Laufverhalten zeigte. Allerdings schien die Intensität des Spots nach etwa 10-15 Minuten schon wieder schwächer zu werden. Es wurde vermutet, dass Cer(IV)-ammoniumnitrat, als sehr starkes Oxidationsmittel, auch TTTs oxidieren kann und so das vermeintlich gebildete Produkt kurz nach der Bildung weiter oxidiert.

In einem gesonderten Versuch konnte schließlich gezeigt werden, dass CAN ein tangentiales TTT oxidiert und so zerstört. Dabei wurde das TTT in einem Gemisch aus Toluol und Acetonitril gelöst und mit einem Überschuss CAN versetzt. Zu dem TTT-Spot auf der DC kam sehr schnell (innerhalb 5 Minuten) ein weiterer Spot (Grundlinie) hinzu. Dahinter werden Oxidationsprodukte des TTTs vermutet, da eine Oxidation des Toluols in wasserfreier Umgebung nicht

zu Benzoesäure führt, die unter diesen Bedingungen ebenfalls einen Spot auf der Grundlinie erzeugt. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass CAN die gebildete Vorstufe zum gewünschten TTT oxidiert, dieses allerdings auch irreversibel oxidieren kann. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus CV-Messungen an TTTs die eine irreversible Oxidation bei 1,6 V (gegen die Kalomelektrode) beobachteten. Mit einem Standardreduktionspotential von 1,61 V könnte CAN somit in der Lage sein auch ein TTT zu oxidieren. Um eine hohe Ausbeute erzielen zu können, wurde versucht ein Überschuss CAN zur Reaktionsmischung zugegeben, der nach kurzer Zeit mit Natriumsulfit gequenchet werden sollte. Bei diesem Versuch konnte allerdings kein TTT in der Rohmischung detektiert werden.

Eine Möglichkeit zu radialen TTTs ohne eine Oxidationsreaktion ergibt sich durch Hydroxamsäurederivate (Abbildung 27). Diese Verbindungen müssen formal nicht mehr Wasserstoff abspalten, sondern nur noch Wasser. Die Synthese dieser Hydroxamsäuren und die Dehydratisierung dieser zu den radialen TTTs sollte näher untersucht werden, da diese Verbindungsklasse eventuell einen besseren Zugang ermöglicht als die Amidine, deren Oxidationsreaktion bisher sehr problematisch war.

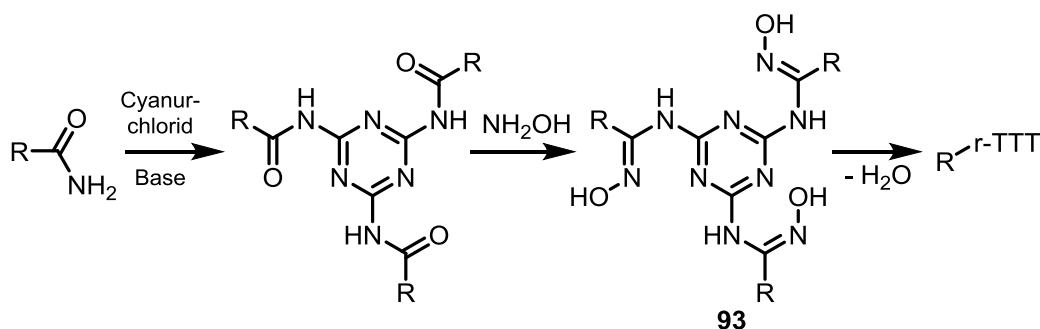


Abbildung 27: Syntheseroute zu radialen TTTs über Melamin als Triazinquelle

Neben diesem Ansatz wurden weitere Synthesestrategien für tangentielle TTTs entworfen. Dabei sollte entweder Cyanurchlorid mit einem Benzoylhydrazid oder Cyanurtrishydrazid **94** mit einer Carbonylkomponente vereinigt werden.

Cyanursäure kann mit Hydraziniumsalzen in wasserfreier Umgebung zum entsprechenden Trishydrazid **94** umgesetzt werden und sollte anschließend mit einer Carbonylverbindung zu einem TTT-Precursor reagieren. Wie in Abbildung 28 zu sehen, kann es sich bei der Carbonylkomponente um einen Aldehyd oder ein Säurechlorid handeln. Im ersten Fall muss die entstehende Verbindung **95** oxidiert werden, während im zweiten Fall lediglich eine Dehydratisierung von **96** nötig ist. Im ersten Fall ist es erneut problematisch, dass eine Oxidation stattfinden muss, da das Oxidationsmittel ebenfalls das gewünschte TTT **97** bzw. Zwischenstufen auf dem Weg zum TTT oxidieren kann. Bei der Dehydratisierung muss beachtet werden, dass die eingesetzten Reagenzien und deren hydrolysierten Produkte nicht Ringöffnungsreaktionen am Triazinring ermöglichen.<sup>[29]</sup>

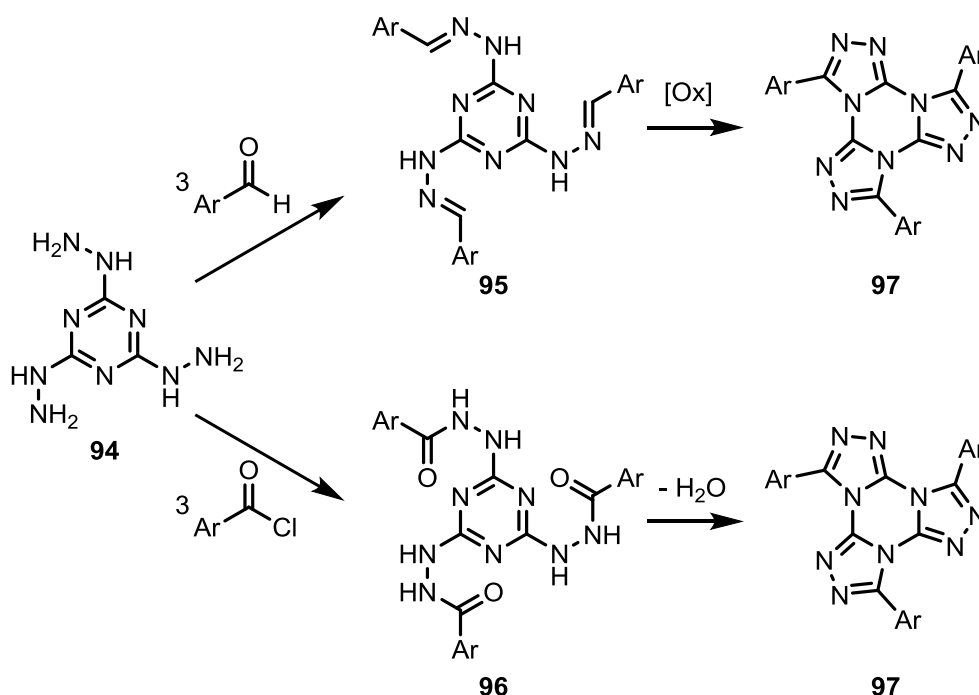


Abbildung 28: Syntheseroute zur Darstellung *t*-TTTs ausgehend von einem Cyanurhydrazid

Eine Reaktion des Cyanurhydrazids **94** mit dem Aldehyd bzw. Säurechlorid fand vermutlich wie gewünscht statt. Doch anstatt anschließend, im Fall des Aldehyds, zum gewünschten TTT oxidiert zu werden, fand scheinbar eine andere Reaktion statt. NMR- und Massenspektroskopische Untersuchungen der Reaktion von Anisaldehyd und Cyanurtrishydrazid ergaben in allen Fällen ein Signal bei  $m/z = 268.0$  was zu dem entsprechenden Azin **99** des eingesetzten Aldehyds ( $m/z = 268.1$ ) passt (Abbildung 29). Statt oxidiert zu werden, wurde wahrscheinlich ein weiterer Aldehyd angegriffen. Aus diesem Zwischenprodukt **98** wurde vermutlich das Azin **99**



abgespalten und ein Sauerstoff auf das Triazin übertragen. Wenn dies dreimal geschieht Reaktion wird schließlich Cyanursäure **100** erhalten.

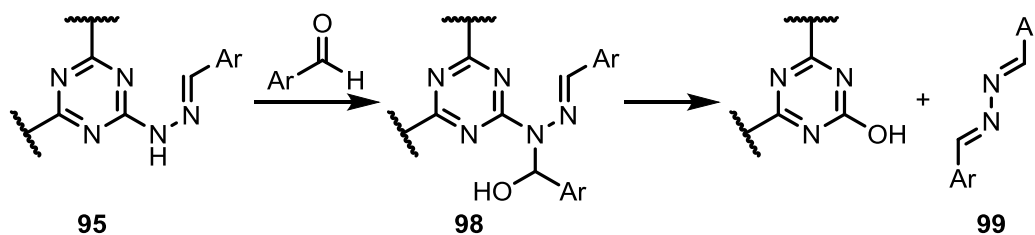


Abbildung 29: Mögliche Reaktion des gebildeten Hydrazons **95** mit weiterem Aldehyden

Bei der Reaktion mit einem Säurechlorid wurde in einer massenspektroskopischen Untersuchung der Reaktion von Benzoylchlorid mit Cyanurtrishydrazid **94** ein Signal bei  $m/z = 240.1$  gefunden was zu Bisbenzoylhydrazin ( $m/z = 240.1$ ) passen könnte. Die Reaktion zu dieser Verbindung könnte analog zu der obigen verlaufen. Der einzige Unterschied wäre, dass keine Cyanursäure gebildet werden kann, sondern Cyanurchlorid. Ob sich das Hydrazid schon in der Reaktion absplattet oder erst in der wässrigen Aufarbeitung kann mit diesen Ergebnissen nicht geklärt werden. In Abbildung 30 ist die Reaktionsfolge gezeigt bei der die Abspaltung erst mit der Zugabe von Wasser geschieht.

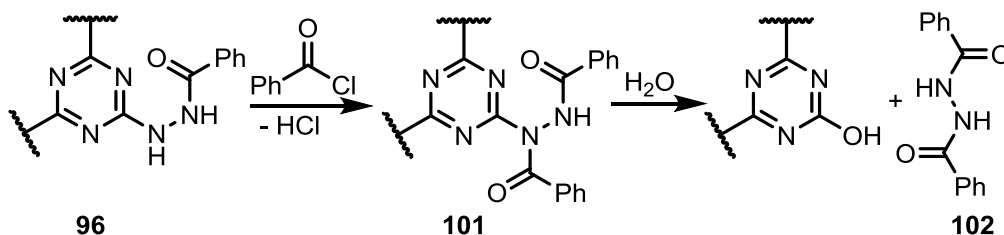


Abbildung 30: Mögliche Reaktion des gebildeten Hydrazids mit weiterem Säurechlorid

Eine weitere Möglichkeit, tangential TTTs zu erhalten, besteht darin, die letztgenannte Reaktion mit vertauschten funktionellen Gruppen durchzuführen. Statt Säurechlorid und Cyanurtrishydrazid **94** sollte Säurehydrazid **103** und Cyanurchlorid **44** zur Reaktion gebracht werden (Abbildung 31). Der Vorteil besteht darin, dass eine Reaktion zu Bisbenzoylhydraziden **102** nicht mehr vorkommen sollte. Dieses Problem besteht in diesem Fall vorher, nämlich bei der Synthese des Benzoylhydrazids **103**. Wird hierfür ein Säurechlorid mit Hydrazin zur Reaktion gebracht, wird lediglich das entsprechende Bisbenzoylhydrazid **102** erhalten, das gewünschte Produkt ist dagegen ausgehend von einem Benzoessäureester sehr gut zu erhalten.

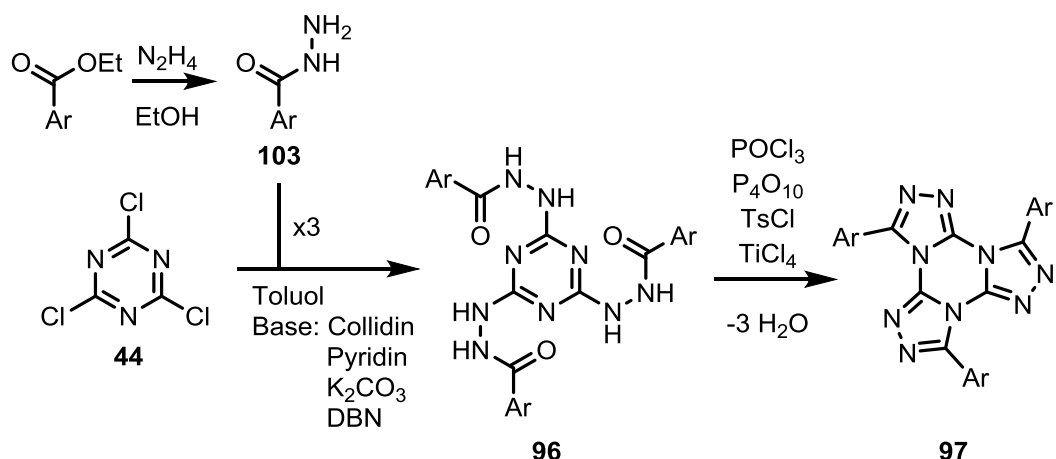


Abbildung 31: Syntheseroute zur Darstellung von *t*-TTTs ausgehend von Cyanurchlorid und Benzoylhydraziden

Das synthetisierte Hydrazid **103** sollte mit Hilfe einer Base als Säurefänger ein Chlorid des Cyanurchlorids substituieren und nach Abspaltung von Wasser den gewünschten Triazolring bilden. Als Dehydratisierungsmittel kamen Phosphorylchlorid, Phosphorpentoxid, Tosylchlorid und Titan-tetrachlorid zum Einsatz.

In den ersten Versuchen zur Darstellung eines *t*-TTTs wurde die Bildung teilweise beträchtlicher Mengen des entsprechenden Aldehyds **104** beobachtet. Dies ist vor allem dann aufgetreten, wenn das Dehydratisierungsmittel direkt am Anfang bzw. nach längerer Reaktionszeit, aber bei Raumtemperatur zugegeben wurde. Da höhere Temperaturen zur Substitution der Chloride nötig sein könnten, wurde angenommen, dass noch beträchtliche Mengen des freien Hydrazids **103** in der Lösung vorhanden waren als das Dehydratisierungsmittel zugegeben wurde. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass für Benzoylhydrazide eine weitere Reaktionsmöglichkeit in Gegenwart eines Säurechlorids und einer Base existieren könnte. McFadyen und Stevens untersuchten 1936 die Reaktion von Benzolsulfonylbenzoylhydraziden und starken Basen zum entsprechenden Aldehyd. Ein Benzoylhydrazid wurde in dieser Studie zuerst mit Benzolsulfonylchlorid umgesetzt und anschließend bei hohen Temperaturen mit Alkalicarbonaten zu Benzaldehyd reduziert.<sup>[48]</sup>

Scheinbar können die Benzoylhydrazide analog zu den Ergebnissen von McFadyen et al. direkt mit den Säurechloriden zum Aldehyd reagieren. Dabei könnte eine Wolff-Kishner-ähnliche Reaktion ablaufen, die in folgender Abbildung 32 gezeigt ist.

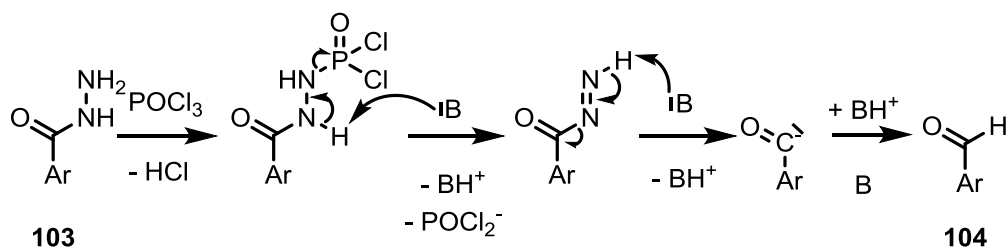


Abbildung 32: Reaktionsvorschlag für die Reduktion eines Benzoylhydrazids zum Aldehyd

Es wurde beobachtet, dass mit dem reaktionsfreudigen Titan-tetrachlorid in Pyridin schon bei Raumtemperatur eine starke Schaumbildung eintritt und dabei die größten Mengen Aldehyd **104** erhalten wurden. Die Schaumbildung wird durch die Entstehung von Stickstoff bei der Wolff-Kishner-ähnlichen Reaktion zu erklären sein. Die „Reduktion“ zum Aldehyd lief mit Phosphorylchlorid ebenfalls ab, doch wurden scheinbar höhere Temperaturen benötigt, denn eine deutliche Schaumbildung war bei diesem Versuch nie zu sehen. Bei der Verwendung von Tosylchlorid wurde wesentlich weniger des Aldehyds gebildet, was wahrscheinlich an den, im Vergleich zu den Versuchen von McFadyen et al., niedrigeren Temperaturen liegt. In deren Versuchen wurden die besten Ausbeuten bei 160 °C erzielt.<sup>[48]</sup> Die Ausbeute an Aldehyd **104** scheint in diesen Versuchen mit steigender Reaktionsfreudigkeit des Dehydratisierungsmittels zuzunehmen.

Aufgrund dieser Beobachtungen sollte das Dehydratisierungsmittel erst nach der Substitution am Cyanurchlorid zugegeben werden. Um dies zu gewährleisten wurde vorher bei höheren Temperaturen (90-120 °C) solange gerührt, bis kein freies Hydrazid **103** auf der DC sichtbar war. Darüber hinaus sollte darauf geachtet werden, dass das Cyanurchlorid im Reaktionsgefäß vorgelegt wird, da die Hydrazide auch intermolekular mit sich selbst reagieren können. Die Bildung des symmetrischen Oxadiazols wurde in den bisher durchgeführten Versuchen immer als Nebenreaktion beobachtet. Falls das Hydrazid zusammen mit einer Base ohne Cyanurchlorid gerührt wurde, fand die Oxadiazolbildung sogar ausschließlich statt.

In einem Versuch mit Phosphorylchlorid wurde tatsächlich eine etwas größere Menge des gewünschten TTTs **97** per NMR und Masse detektiert. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde das symmetrische Oxadiazol, begleitet von geringen Mengen des Aldehyds, gefunden. Die Bildung des Oxadiazols könnte durch ein Zutropfen des Hydrazids in die heiße Reaktionslösung aus Cyanurchlorid und Base umgangen werden. Falls dies der Fall sein sollte, könnten die Ausbeuten genügend hoch sein, sodass diese Syntheseroute tatsächlich der bisherigen Route bevorzugt werden würde. Bei vergleichbaren Ausbeuten des TTTs könnten mit dieser Strategie insgesamt zwei Stufen (die Bildung des Säureamids aus der Carbonsäure wird als eine Stufe gezählt) eingespart werden. Während die Bildung des Amids aus dem entsprechenden Ester sehr einfach ist, könnte die Synthese des Tetrazols vermieden werden. Hierbei wird zum einen das giftige Natriumazid in großen Mengen benötigt und zum anderen wird mit dem letztlich reagierenden Triazidochlorsilan eine explosive Substanz gebildet. Obwohl diese Reaktion sehr verlässlich ist und meistens gute Ausbeuten liefert, ist eine Alternative aufgrund des Risikomanagements sinnvoll.

Die durch Zufall gefundene Reaktion der Hydrazide zu den entsprechenden Aldehyden sollte, nebenbei erwähnt, weiter untersucht werden. Diese, in diesem Fall unerwünschte Reaktion, ist von großer Bedeutung, da durch sie ein einfacher Weg von der Estergruppe zur Aldehydgruppe möglich ist. Die publizierte Reaktionsvorschrift benötigte allerdings mit Tosylhydraziden sehr hohe Temperaturen.<sup>[48]</sup> Bei vielen Molekülen ist diese Reaktion deshalb leider nicht geeignet, doch wurden in dieser Arbeit vermutlich Bedingungen für diese Reaktion gefunden, die wesentlich niedrigere Temperaturen erlauben. Weitere Experimente sollten für diese Reaktion noch durchgeführt werden. Als erstes sollte diese Reaktion als Hauptreaktion durchgeführt werden. Als Dehydratisierungsmittel sollten neben Tosylchlorid, Phosphorylchlorid und Titanetetrachlorid auch Siliziumtetrachlorid und DCC in Betracht gezogen und verglichen werden. Darüber hinaus könnten sich auch die Basen DABCO und DMAP statt Pyridin und Collidin vorteilhaft auf die Ausbeute auswirken. Besonders Siliziumtetrachlorid ist interessant, weil das entstehende Siliziumdioxid leicht aus der Reaktionsmischung entfernbar ist.

Insgesamt könnte diese Methode einen einfachen Zugang zu Aldehyden aus Estern ermöglichen. Die alternativen Reduktionen mit vergifteten Palladiumkatalysator und Wasserstoff oder DIBAL-H könnten in vielen Fällen dadurch ersetzt werden.

## Thermische Isomerisierung der tangentialen Tristriazolotriazine

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, findet bei erhöhten Temperaturen eine Umlagerung der TTTs von einer „tangentialen“ - zu einer „radialen“ Geometrie statt. Tangentiale TTTs lassen sich bei 275 °C in Octadecan als Lösemittel in einem bis mehreren Tagen in die radialen TTTs überführen.<sup>[30]</sup> Bei der Umlagerung, die als Dimroth-Umlagerung klassifiziert werden kann, ist eine ionische, geöffnete Form wahrscheinlich, allerdings ist bei diesen Temperaturen auch ein homolytischer Bindungsbruch nicht auszuschließen. Auf welchen Wegen diese Umlagerung stattfindet sollte in einer mechanistischen Untersuchung herausgefunden werden. Hierfür sollte der Einfluss von Additiven in der Reaktionslösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung erfasst werden um dadurch Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu ziehen. Es musste daher überprüft werden ob die Isomerisierung durch Basen, Nucleophile, Säuren, Radikalstarter oder -fänger beschleunigt oder verlangsamt wird.

Als TTT wurde für diese Untersuchung das 3,4,5-Trishexyloxyphenyl-*t*-TTT **105** ausgewählt, da es in größeren Mengen leicht zugänglich ist und den enormen Vorteil hat, dass der Arylrest nur ein aromatisches Signal im Aromatenbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigt. In den Zwischenstufen (*rtt*-TTT und *rrt*-TTT) zeigt jeder Arylrest sein eigenes Signal im NMR-Spektrum, was zu insgesamt 8 verschiedenen Signalen, in diesem Fall Singulets, führen kann. In anderen Substitutionsmustern sind 16 oder mehr Signale (Multipletts) zu erwarten.

Das *t*-TTT **105** wurde typischerweise mit Octadecan und dem entsprechenden Additiv in ein Umlagerungsröhrchen gegeben und bei 235 °C isomerisiert. Als Additive wurden Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Trihexylamin, Triphenylmethan, Hydrochinon, Benzoesäure, *p*-Brombenzoesäure, Hexadecandisäure und Stearinsäure eingesetzt. Als Referenz wurde zusätzlich **105** in reinem Octadecan umgelagert.

### Kinetische Betrachtung der Umlagerung

Die Umlagerung von **105** verläuft zwar in reinem Octadecan bei 235 °C recht langsam und ist erst nach etwa 14 Tagen beendet, jedoch konnte das Edukt nach 16 h schon nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden. Nach etwa 41 h ist die erste Stufe, das *rtt*-TTT, mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gerade noch nachweisbar. Um den generellen Verlauf der Umlagerung besser darzustellen wurde eine Umlagerungsreaktion bei 195 °C durchgeführt. Der Verlauf ist in Abbildung 33 anhand von NMR-Spektren dargestellt und zeigt wie schnell die Reaktion am Anfang verläuft. Es ist hier schon zu sehen, dass die Reaktion in einzelnen Stufen verläuft, dass also ein

Triazolring nach dem anderen umgelagert wird und keine konzertierte dreifache Umlagerung direkt vom Edukt **105** zum Produkt **106** führt.

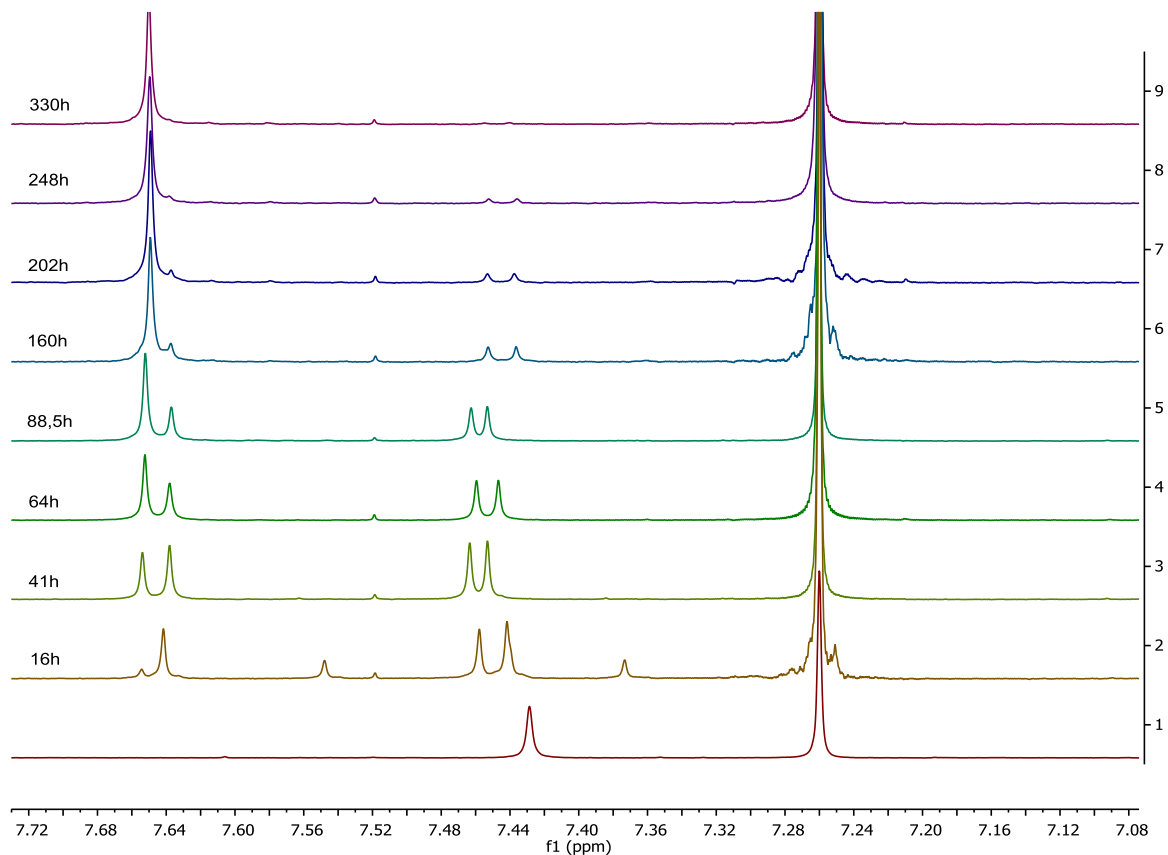
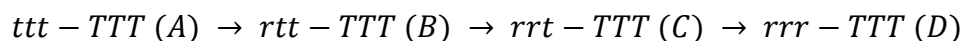


Abbildung 33: NMR-Spektroskopische Untersuchung der Umlagerung von *t*-TTT **105** zu *r*-TTT **106**

Die Reaktion wurde nach 36 Tagen vorzeitig abgebrochen. Die zeitlichen Verläufe der Reaktionen von Edukt zur 1. Stufe bzw. der 1. Stufe zur 2. Stufe sind für diese Reaktion vollständig messbar gewesen und die Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 34 graphisch dargestellt und zeigen ebenfalls einen stufenweisen Verlauf.

Die einzelnen Stufen der Umlagerung verlaufen in Octadecan nach dem Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung:



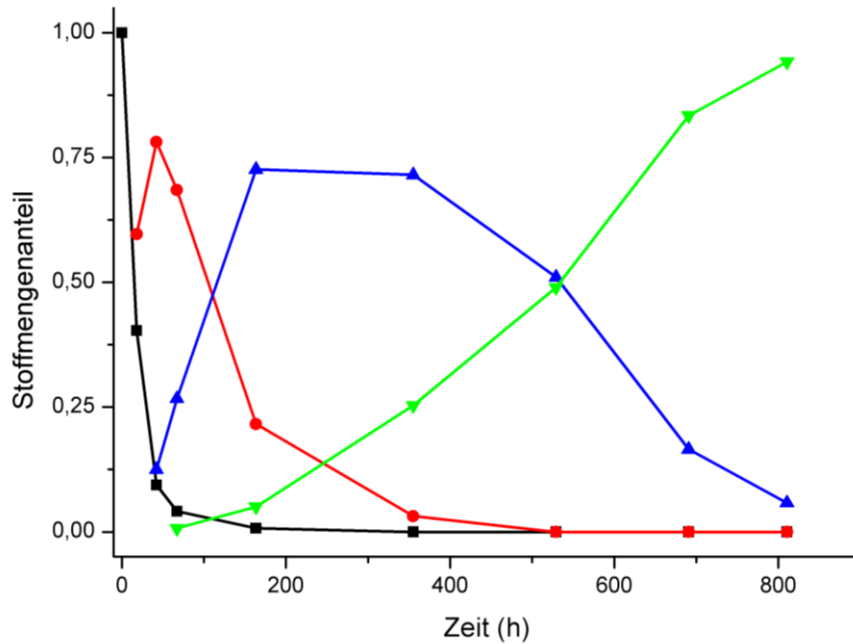


Abbildung 34: Verlauf der Umlagerungsreaktion bei 195 °C in Octadecan. Quadrat: Edukt (ttt-TTT), Kreis: 1. Stufe (rrt-TTT), Dreieck hoch: 2. Stufe (rrr-TTT), Dreieck runter: Produkt (rrr-TTT)

Für die einzelnen Komponenten ergeben sich für dieses Geschwindigkeitsgesetz folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_3[C]; \quad \frac{d[D]}{dt} = k_1[C]$$

Die Lösungen dieser Gleichungen lauten wie folgt:

$$[A] = A_0 e^{-k_1 t}; \quad [B] = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = \frac{A_0 k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left[ \frac{1}{k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) - \frac{1}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \right]$$

$$[D] = 1 - [A] - [B] - [C]$$

In Abbildung 34 ist erkennbar, dass die erste Reaktion schneller als die zweite und die zweite Reaktion schneller als die dritte Reaktion ist. Um die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zu erhalten, müssten die Kurven mit den Funktionen gefittet werden. Da allerdings nur wenige Datenpunkte zur Verfügung stehen und die Fehler der dadurch erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten groß sind, lohnt es sich die Integrale der Funktionen über die gesamte Zeit zu betrachten. Die Integrale von  $t=0$  h bis  $t=\infty$  lassen sich wie folgt berechnen:

$$a = \int_{t=0}^{\infty} [A] dt = \frac{[A]_0}{k_1}; \quad b = \int_{t=0}^{\infty} [B] dt = \frac{[A]_0}{k_2}; \quad c = \int_{t=0}^{\infty} [C] dt = \frac{[A]_0}{k_3}$$

Das Verhältnis der Flächen unter den Kurven a/b/c entspricht damit dem Verhältnis der inversen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1^{-1}/k_2^{-1}/k_3^{-1}$ . Die Fitkurven zu Edukt, 1. Stufe und 2. Stufe sind in Abbildung 35 gezeigt und die Integrale lassen sich mit folgenden Werten berechnen:

$$a = 23,3 \quad b = 104,7 \quad c = 365,6$$

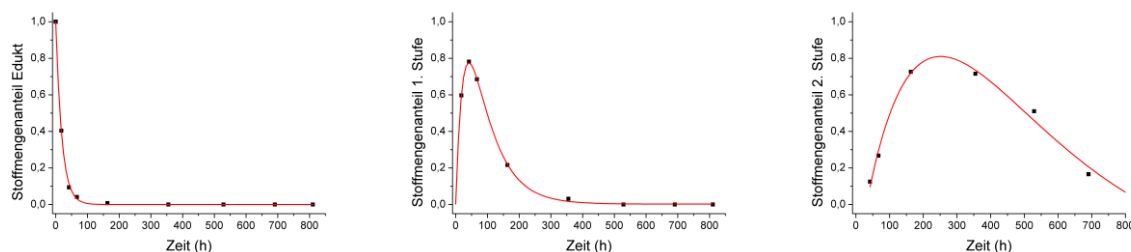


Abbildung 35: Fitkurven für die Konzentrationen von Edukt (links), 1. Stufe (Mitte) und 2. Stufe (rechts)

Die Integrale zeigen, dass die erste Umlagerungsreaktion etwa viermal so schnell wie die zweite und etwa sechzehnmal so schnell wie die dritte Umlagerungsreaktion ist. In Abbildung 36 ist die Umlagerung eines tangentialen TTTs gezeigt, für die eine heterolytische Bindungsspaltung angenommen wurde.

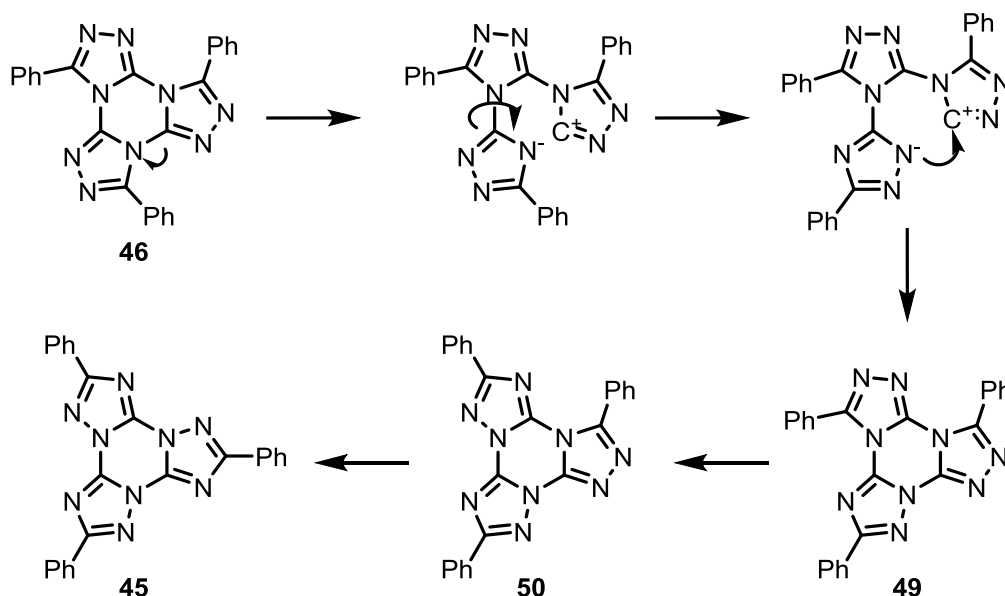


Abbildung 36: Mechanismus der Umlagerung mit heterolytischer Bindungsspaltung

Davon ausgehend, dass die Bindungsspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, scheint ein radialer Arm demnach die entsprechende Bindung zu festigen und eine Bindungsspaltung zu erschweren. Falls ein homolytischer Bindungsbruch für die Umlagerung verantwortlich ist, sollten die intermediär gebildeten Diradikale **107** (siehe Abbildung 37) mit Radikalfängern zur Reaktion gebracht werden können und die Reaktion sollte langsamer verlaufen.



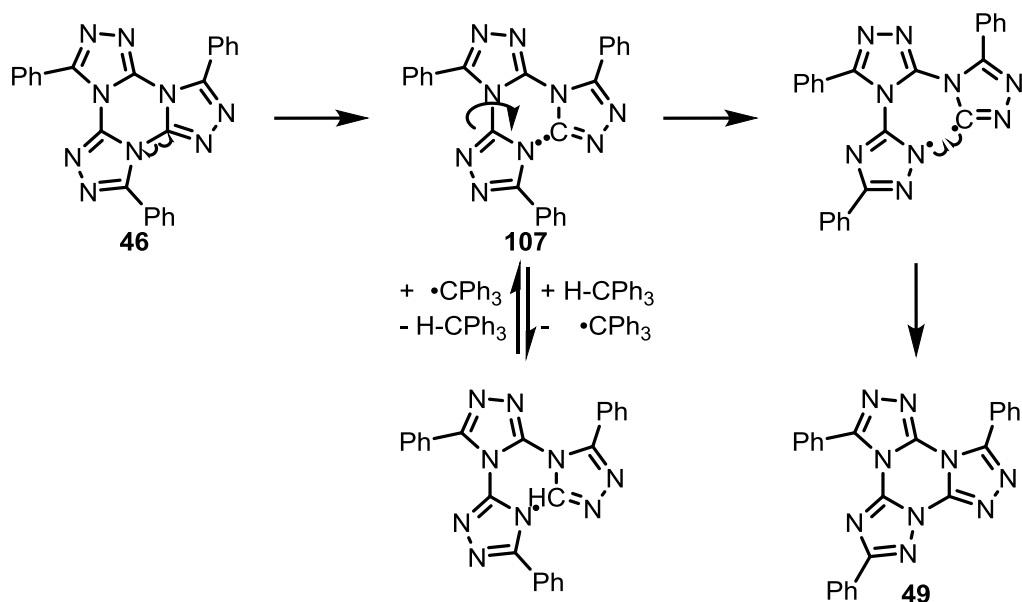


Abbildung 37: Umlagerung mit homolytischer Bindungsspaltung und Reaktion mit Triphenylmethan

### Mechanistische Betrachtung der Umlagerung

Zusätze von Triphenylmethan oder Hydrochinon sollten bei einem Reaktionsverlauf mit homolytischen Bindungsbruch eine retardierende Wirkung auf die Reaktion haben. Triphenylmethan sollte die Umlagerung zumindest verlangsamen, da dadurch eine eventuelle Nebengleichgewichtsreaktion mit einem stabilisiertem Triphenylmethylradikal ermöglicht wird (Abbildung 37). In einem Vergleich einer Umlagerung mit Triphenylmethan-Zusatz und ohne diesen wurde festgestellt, dass die Umlagerung mit Triphenylmethan etwas langsamer verläuft als ohne. Nach 8 Tagen liegt das Verhältnis von *rrt*-TTT zu *rrr*-TTT ohne Zusatz von Triphenylmethan bei 1:2 und mit Zusatz bei etwa 1:1,5. Das Protonenspektrum (Abbildung 38) zeigt allerdings lediglich Signale von Triphenylmethan und TTTs, der Einfluss des Triphenylmethans sollte somit nur über das Nebengleichgewicht, wie in Abbildung 37 gezeigt, die Umlagerung verlangsamen.

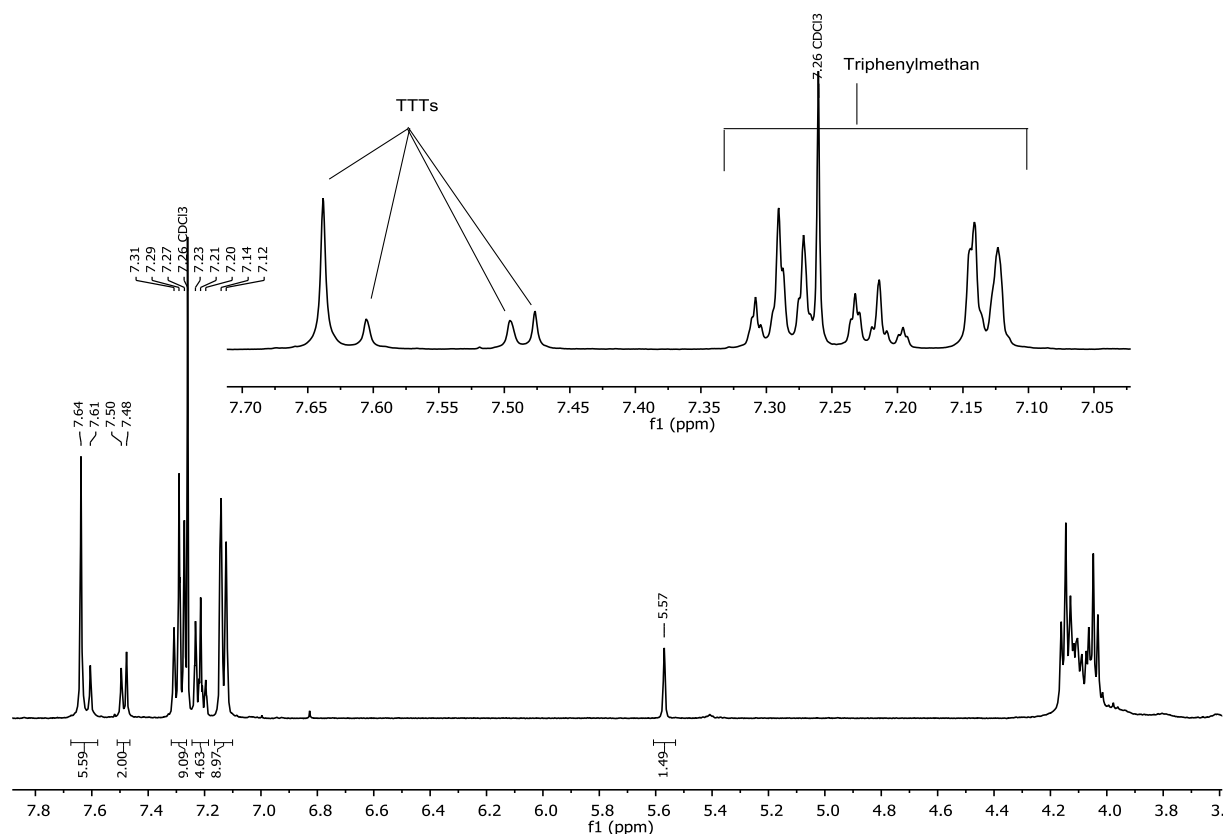


Abbildung 38: NMR-Spektrum der Umlagerung mit Triphenylmethan nach 8 Tagen.

Bei einem Zusatz von Hydrochinon wurden verschiedene Effekte gefunden. Bei der Umlagerung von 4-Decyloxyphenyl-*t*-TTT **108** erhöhte ein Zusatz von Hydrochinon die Reaktionsgeschwindigkeit, während die Umlagerung von 3,4,5-Trihexyloxyphenyl-TTT **105** durch einen Zusatz von Hydrochinon verlangsamt wurde (Tabelle 2). Diese sich anscheinend widersprechenden Ergebnisse könnten durch die Tatsache erklärt werden, dass Hydrochinon einmal ein Reduktionsmittel, aber auf der anderen Seite auch ein Protonendonator sein kann.

 Tabelle 2: Verhältnisse von *rrt*-TTT zu *rrr*-TTT nach 64 h der Umlagerungsreaktion mit und ohne Zusatz von Hydrochinon

|                             | ohne Zusatz | mit Hydrochinon |
|-----------------------------|-------------|-----------------|
| 4-Decyloxyphenyl-TTT        | 1 : 1,6     | 1 : 2,6         |
| 3,4,5-Trihexyloxyphenyl-TTT | 1 : 0,54    | 1 : 0,3         |

Falls die Ergebnisse signifikant sind und der doppelte Charakter des Hydrochinons die Ergebnisse erklärt, dann müsste die Umlagerung über beide Wege erfolgen. Die Umlagerung würde über homolytische als auch heterolytische Bindungsspaltung verlaufen können.

Während Hydrochinon und Triphenylmethan eher die Reaktion mit einen homolytischen Bindungsbruch beeinflussen, wurden Versuche durchgeführt um den heterolytischen Bindungs-

bruch zu beeinflussen. Triphenylphosphin und Trihexylamin als Zusatz hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Organische Säuren dagegen haben einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit wie in Abbildung 39 zu sehen ist.

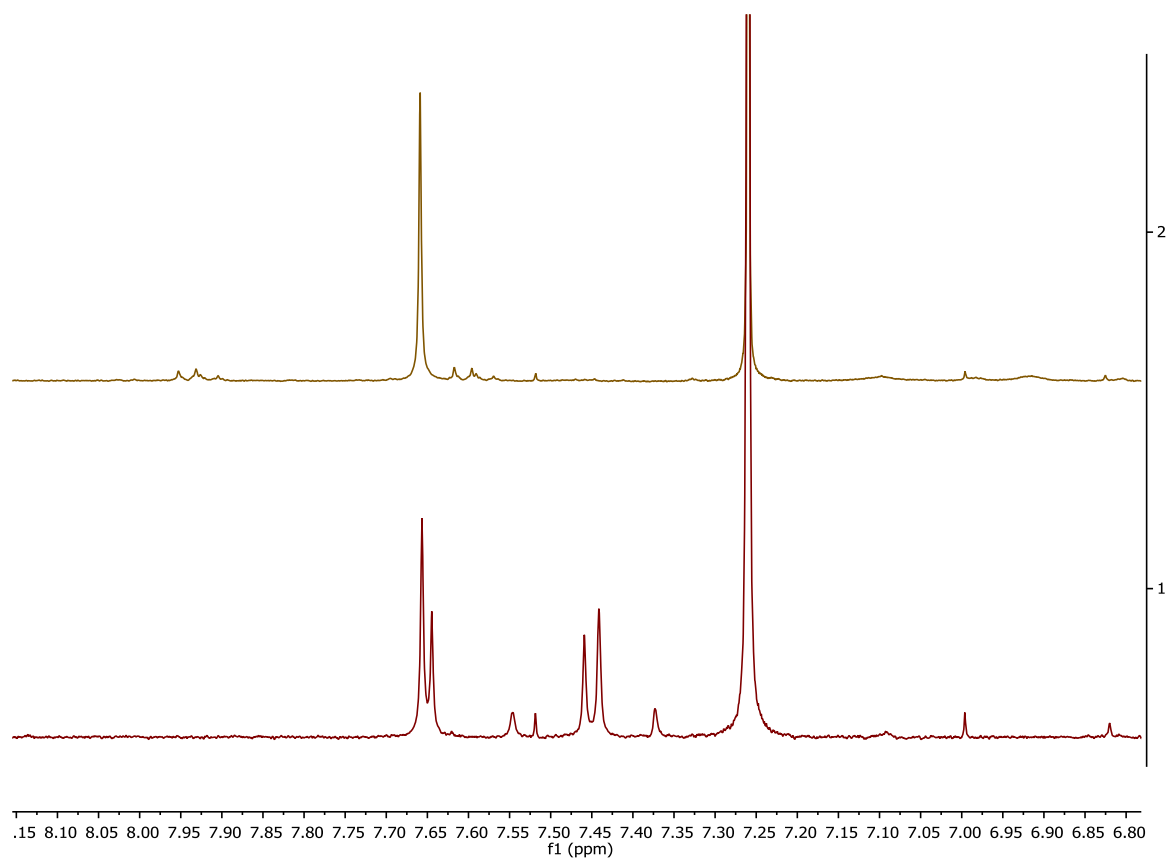


Abbildung 39: Vergleich der NMR-Spektren der Umlagerung von **105** mit *p*-Brombenzoesäure (oben) und ohne Zusatz nach 16 h.

Bereits nach 16 h ist bei der Umlagerung mit *p*-Brombenzoesäure das *rrt*-TTT gerade noch im Signalrauschen des aufgenommenen NMR-Spektrums zu erkennen während bei der Umlagerung ohne Zusatz das *rrt*-TTT noch die Hauptkomponente darstellt und sogar noch *rtt*-TTT deutlich zu erkennen ist. Mit einem Protonendonator verläuft die Umlagerung demnach wesentlich schneller und könnte nach folgendem Mechanismus zu verlaufen (Abbildung 40).

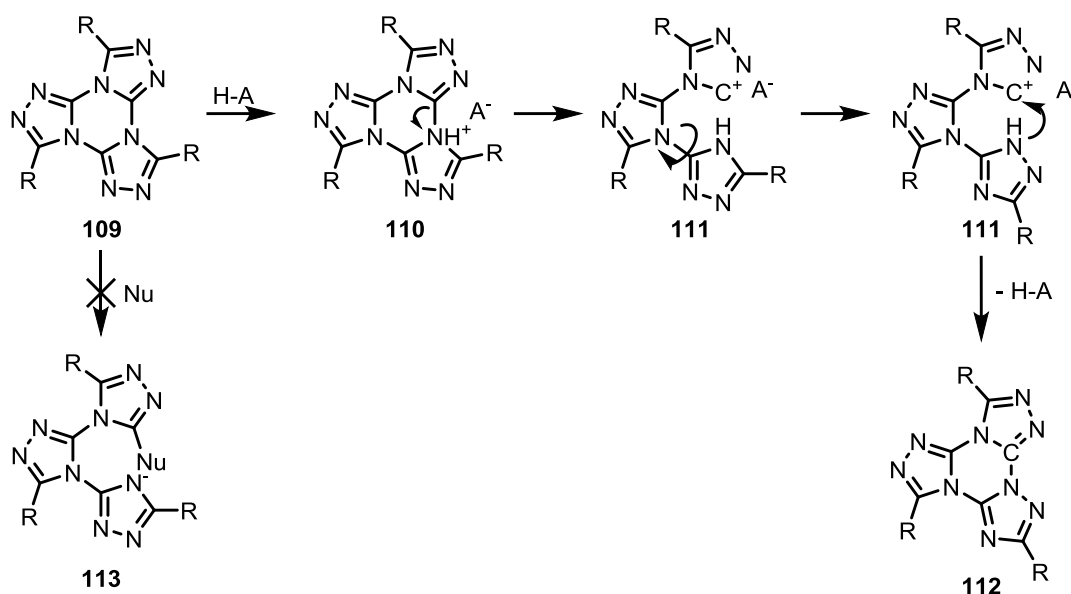


Abbildung 40: Umlagerungsmechanismus mit einem heterolytischen Bindungsbruch induziert durch eine Säure HA (Pfeil nach rechts); Ringöffnung induziert durch ein Nukleophil (Pfeil nach unten).

Dabei öffnet die Säure HA den Triazinring und stabilisiert das Tritriazolfragment **111**. Das Säureanion und das Carbokation bilden vermutlich ein sehr enges Ionenpaar oder bauen sogar eine Bindung auf. Die Rotationsbarriere des Triazolringes sollte bei diesen Temperaturen keine Rolle spielen und so kann bei der Ringschließung zu **112** eine radiale Geometrie realisiert werden.

Dass zwischen dem Säureanion und dem positiven Fragment eine Bindung ausgebildet werden könnte, zeigt die Beobachtung bei Umlagerungen mit aliphatischen Säuren als Zusatz. Mit Stearinsäure oder Hexadecandisäure entstanden während der Umlagerung Nebenprodukte, die im Gegensatz zu den Zwischenprodukten der Umlagerung (Abbildung 33) Signale im Protonenspektrum rechts vom Chloroform-Signal besaßen (Abbildung 41).

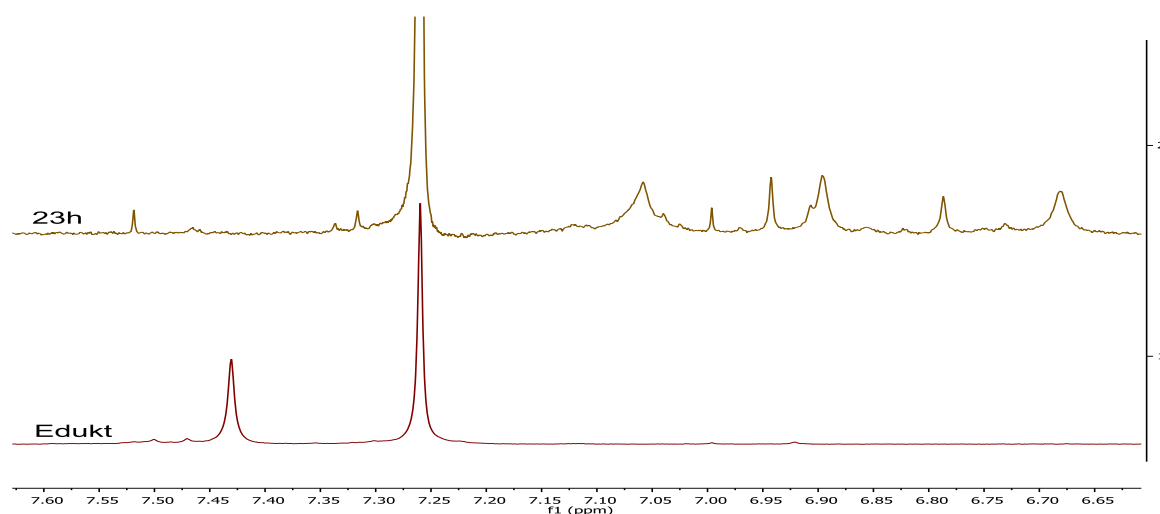


Abbildung 41: NMR-Spektroskopische Kontrolle des Verlaufs der Umlagerung mit Stearinsäure als Zusatz

Die Beobachtungen im Protonenspektrum und eine massenspektroskopische Untersuchung deuteten auf eine Ringöffnung des Triazins und anschließende Abspaltung von Triazolfragmenten hin (Abbildung 42). In der massenspektroskopischen Untersuchung wurde hauptsächlich Triazolon **119** und Bistriazolol **121** gefunden. In Spuren konnte auch das Zwischenprodukt **120** detektiert werden. Die Hochfeld-Verschiebung der NMR-Verschiebungen könnte von der Aufhebung des Anisotropie-Effekts durch die Öffnung des Triazinringes zustande kommen.

Es wurde vermutet, dass die Anwesenheit von  $\alpha$ -Protonen in den Carbonsäuren dieses veränderte Reaktionsverhalten bedingt. Diese Beobachtung wurde auch bei Tricyclohexylphosphin gemacht während Triphenylphosphin keinen solchen Einfluss hatte. Trihexylamin allerdings zeigte trotz vorhandener  $\alpha$ -Protonen keine solche Reaktion.

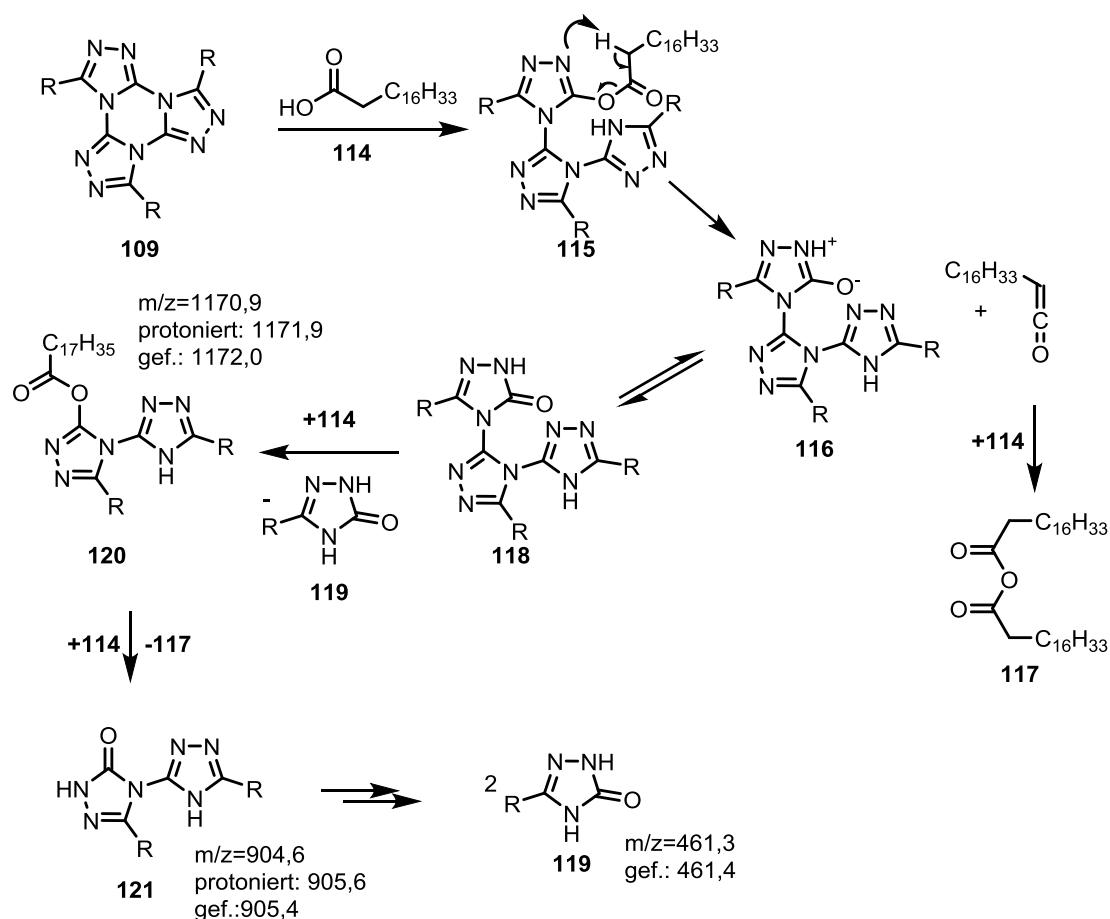


Abbildung 42: möglicher Mechanismus des TTT-Abbaus durch aliphatische Säuren.

Tartakovsky et al. beobachteten ebenfalls die Bildung des Triazolons **118**, wenn Triphenyl-*t*-TTT in wässrig-alkalischer Lösung erhitzt wurde.<sup>[29]</sup> Nachdem der Triazinring gespalten war, wurde allerdings keine nachfolgende Triazolringabspaltung beobachtet. Allerdings wurden jene Reaktionen auch nicht bei Temperaturen über 200 °C durchgeführt.

Eine interessante Beobachtung wurde bei der Umlagerung von 4-(*N,N*-dihexylamino)phenyl-*t*-TTT **122** gemacht. Die Umlagerungsreaktion wurde durch den Zusatz von *p*-Brombenzoesäure drastisch verlangsamt. In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass die Umlagerung ohne Säurezusatz nach 73 h beinahe beendet ist während die Umlagerung mit Säurezusatz nach 90 h noch beträchtliche Mengen der 2. Umlagerungsstufe enthält.

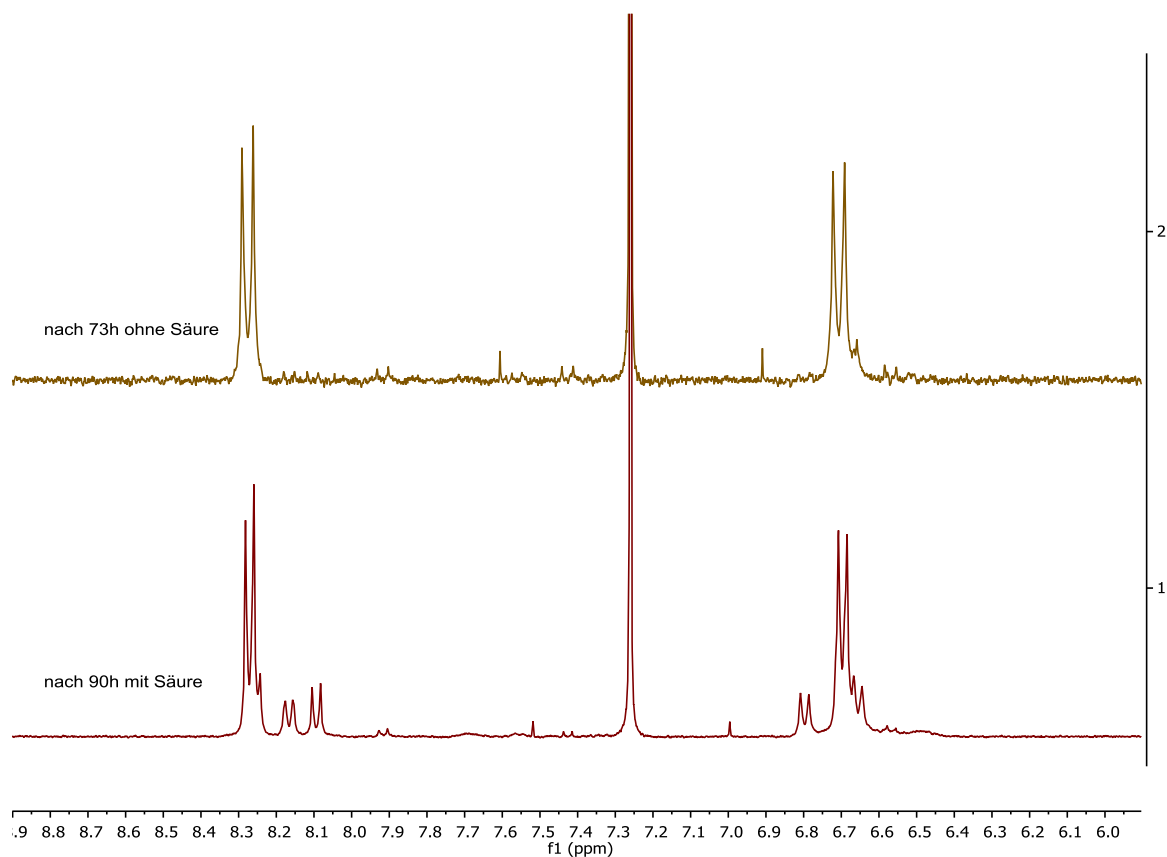


Abbildung 43: Vergleich der NMR-Spektren der Umlagerung von **122**: unten: nach 90 h mit Säurezusatz; oben: nach 73 h ohne Säurezusatz.

Protonen, die die ionische Öffnung des Triazinrings erleichtern, können in **122** ebenfalls die Aminofunktion protonieren. Dadurch stehen zum einen weniger Protonen für die gewünschte Ringöffnung zur Verfügung und zum anderen wird eine zweite Protonierung erheblich erschwert, da das Molekül schon eine positive Ladung besitzt.

Da die Ringöffnung auch ohne Protonierung stattfinden kann ist es beachtlich, dass die Umlagerung mit Säurezusatz wesentlich langsamer verläuft als ohne. Der Grund für die Geschwindigkeitserniedrigung ist vermutlich durch elektronische Einflüsse erklärbar. Wie in Abbildung 44 gezeigt, ist die Verbindung **123** durch den Aminosubstituenten mesomeriestabilisiert. Wenn die Aminogruppe wie in **125** protoniert ist, kann sie nicht mehr bei der Stabilisierung der positiven Ladung teilnehmen, sondern beansprucht vielmehr die  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings die ansonsten die positive Ladung durch Mesomerie verteilen würden.

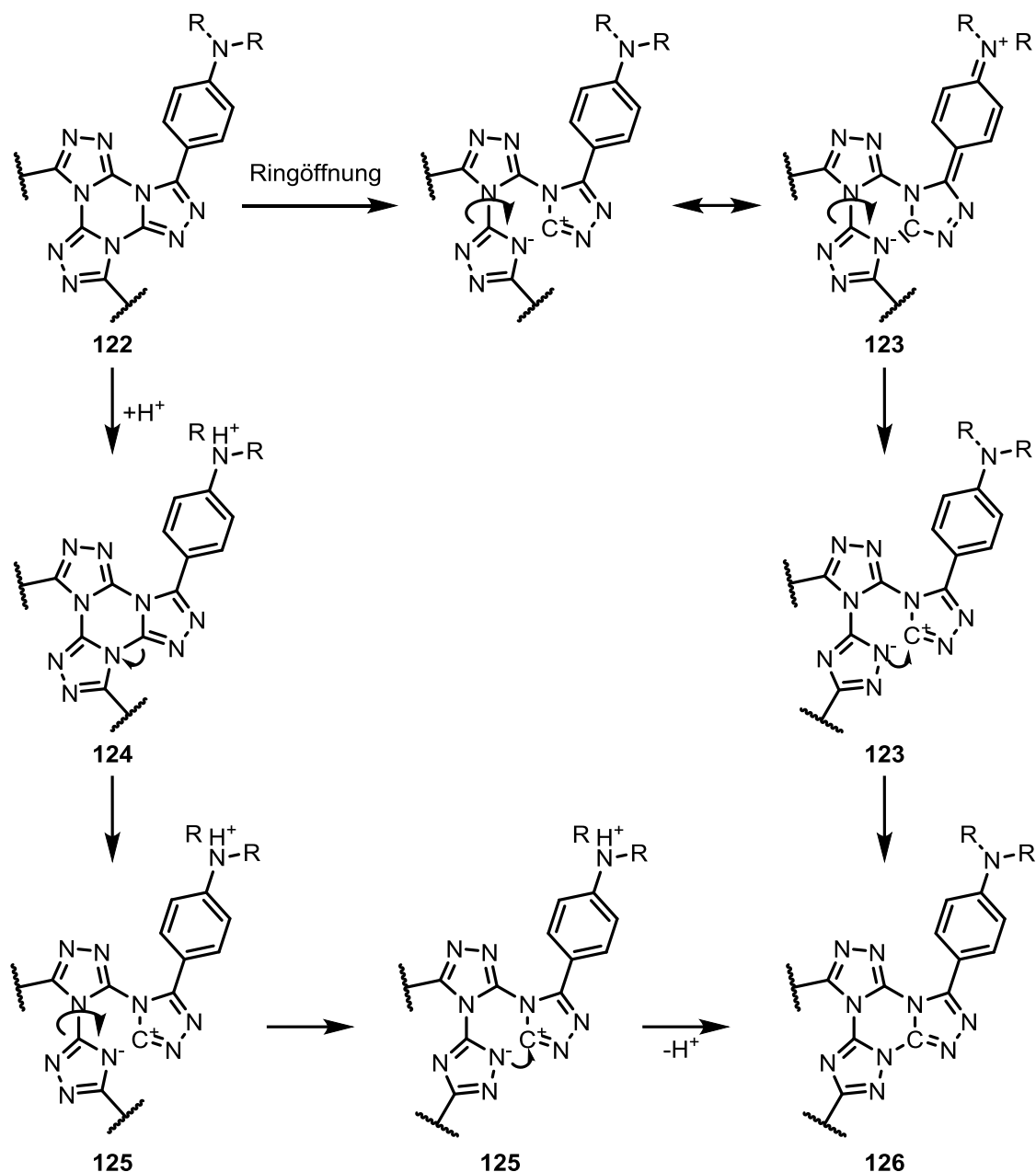


Abbildung 44: Umlagerungsmechanismus von Dialkylaminophenyl-TTTs

Bei der Umlagerung von Dialkylaminophenyl-*t*-TTTs wurde eine weitere aufschlussreiche Beobachtung gemacht. Ein Nebenprodukt wurde bei der Isomerisierungsreaktion von Dialkylaminophenyl-*t*-TTTs ohne Zusätze gefunden, welches im Protonenspektrum Signale zeigte, die von einer unsymmetrischen Verbindung stammen mussten. Ein Massenspektrum ergab, dass das Nebenprodukt eine Alkylgruppe weniger enthält als das erwartete Produkt. Diese Dealkylierung könnte in der mesomeriestabilisierten Zwischenverbindung **123** stattfinden. Ein anderes Aminophenyl-TTT könnte in einer nukleophilen Substitution (Abbildung 45) oder Eliminierung (Abbildung 46) mit der Ammoniumgruppe in **123** reagieren und so eine Alkylgruppe entfernen.

Es wurden Umlagerungen mit Chinolin und Trihexylamin als Zusätze durchgeführt, doch entstand in diesen Reaktionen nicht, wie gewünscht, bevorzugt das Nebenprodukt. Das dealkylierte Produkt konnte in diesen Reaktionen stattdessen gar nicht gefunden werden.

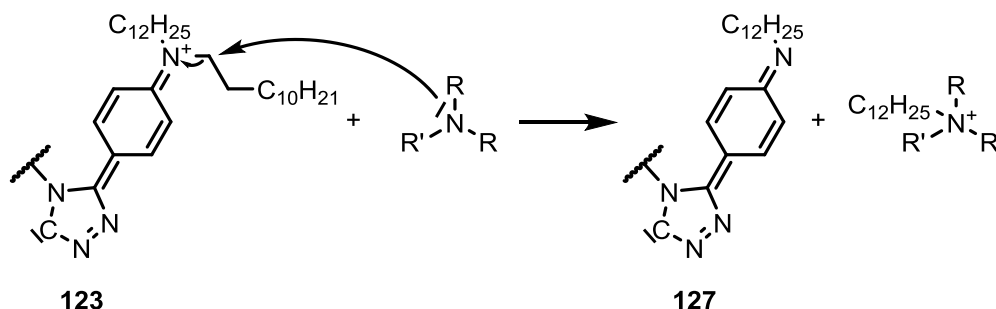


Abbildung 45: Dealkylierung durch eine nukleophile Substitution

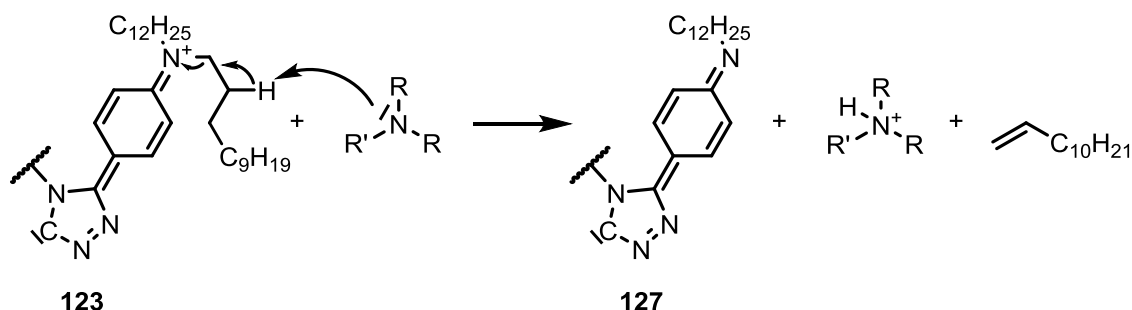


Abbildung 46: Dealkylierung durch eine Eliminierungsreaktion

In der Umlagerung mit *N,N*-Didodecylanilin **128** als Zusatz konnte dagegen von dem isomeren *r*-TTT nichts mehr isoliert werden. Stattdessen wurde lediglich *N*-Dodecylanilin und ein per Protonenspektrum nicht identifizierbares Gemisch erhalten. Eine massenspektroskopische Analyse ergab, dass dieses Gemisch vermutlich aus *N,N*-Didodecylanilin **128** und verschieden stark dealkylierten Produkten bestand:

|   |              |              |
|---|--------------|--------------|
| TTT + <b>128</b> - C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> + H <sup>+</sup> | ber.: 1746,6 | gef.: 1746,6 |
| TTT + <b>128</b> - 2x C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>               | ber.: 1577,4 | gef.: 1577,4 |

Ein weiterer Hinweis auf den Reaktionstyp der Dealkylierung könnte eine Umlagerung mit Triphenylphosphin als Zusatz geben. Triphenylphosphin sollte lediglich als Nukleophil fungieren und so nur die nukleophile Substitution als mögliche Reaktion besitzen. Eine Eliminierungsreaktion müsste ausgeschlossen sein und in die Umlagerungsreaktion an sich greift das Triphenylphosphin, wie oben beschrieben, auch nicht ein.



## Einfluss der Additive auf die Umlagerungsgeschwindigkeit

Eine klare Aussage über den Einfluss der Additive wird dadurch erschwert, dass die Umlagerung Schwankungen aufweist was die Geschwindigkeit betrifft. Die Umlagerung des Referenz-TTTs verlief in manchen Fällen sehr viel schneller als sonst. Schließlich wurde vermutet, dass als Ursache für die wesentlich schnellere Umlagerung Säurespuren, z.B. aus Chloroform, in Frage kommt. Da in der Geschwindigkeit des Referenz-TTTs eine Streuung gefunden wurde, können nur aus sehr deutlichen Geschwindigkeitsunterschieden Schlüsse gezogen werden. Sollte der Unterschied in der Geschwindigkeit nicht so groß sein, muss eher von gar keinem Einfluss ausgegangen werden anstatt davon ausgehend wichtige Erkenntnisse abzuleiten.

Der Einfluss der Additive ist nachfolgend in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Überblick über den Einfluss der Additive auf die Isomerisierung

| ohne Additiv (reines Octadecan) | Referenz                           |
|---------------------------------|------------------------------------|
| Triphenylmethan                 | etwa gleich, tendenziell langsamer |
| Hydrochinon                     | etwas schneller                    |
| Trihexylamin                    | etwa gleich                        |
| Triphenylphosphin               | etwa gleich                        |
| Benzoessäure                    | schneller                          |
| Stearinsäure                    | Nebenreaktion tritt ein            |
| <i>p</i> -Brombenzoessäure      | schneller                          |

Die Umlagerung verläuft mit aromatischen Säuren viel schneller als mit anderen oder gar keinen Zusätzen. Benzoessäure kommt als Zusatz natürlich als erstes in Frage, doch wird bei diesen Reaktionstemperaturen ein Verdampfen und Kristallisieren dieser am Deckel des Gefäßes festgestellt (Siedepunkt 250 °C<sup>[49]</sup>). Dieser Vorgang ist vergleichsweise schnell, sodass die Umlagerung durch das verschwindende Additiv schnell verlangsamt wird. *p*-Brombenzoessäure bietet mit einem Schmelzpunkt von über 250 °C eine wesentliche Verbesserung. Im Verlauf der Umlagerung ist aber auch bei dieser Säure eine Kristallisation am Deckel erkennbar, doch in einem wesentlich geringeren Maße, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht drastisch gesenkt wird.

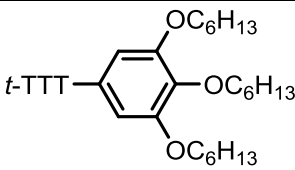
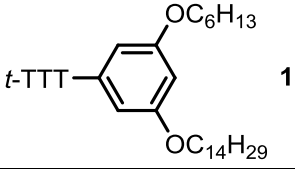
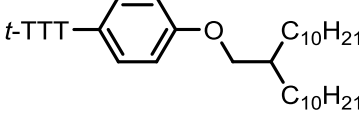
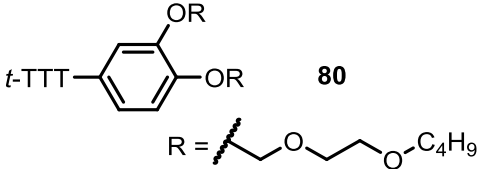
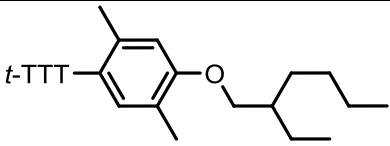
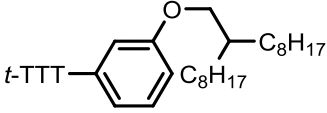
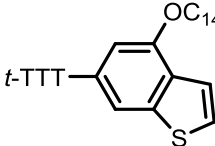
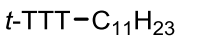

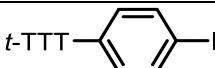
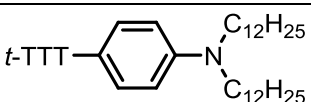
## Einfluss der Substituenten auf die Umlagerungsgeschwindigkeit

Um den Einfluss der Additive auf die Umlagerung zu untersuchen, wurde immer nur ein bestimmtes TTT untersucht. Dabei können natürlich keine Aussagen über den Einfluss der Substituenten am TTT gemacht werden. Nachdem der Mechanismus der Umlagerung untersucht und weitgehend aufgeklärt wurde, wurden verschiedene TTTs isomerisiert um die radialen TTTs zu erhalten und deren flüssigkristallinen Eigenschaften zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 jeweils in Relation zu 3,4,5-Trihexyloxyphenyl-*t*-TTT gezeigt. Es wurde beobachtet, dass elektronenreiche Aromaten schneller isomerisieren als Elektronenärmere. Dabei scheint eine 4-Substitution im Phenylring etwa genauso gut zu sein wie eine 3,5- oder 3,4,5-Substitution. Wenn lediglich die 3-Position besetzt ist, dann ist die Isomerisierung merklich langsamer. Ebenfalls langsamer wird die Reaktion, wenn eine Methylgruppe in der 2-Position ist. Vermutlich ist die Rotation um die C-N-Bindung nach dem Bindungsbruch deutlich stärker gehindert und verlangsamt dadurch die Isomerisierung.

Das Undecyl-TTT kann weder eine entstehende Ladung durch Mesomerie stabilisieren noch ist sie besonders elektronenreich und hat deshalb eine geringere Geschwindigkeit in der Umlagerung. Die langsamere Reaktion des 4-Propoxy- und 4-Iodphenyl-TTTs könnten entweder auf elektronische Effekte zurückzuführen sein und/oder auch auf Löslichkeitseffekte. Denn in der Doktorarbeit von S. Glang wurde eine teilweise Umlagerung des Iodphenyl-TTTs schon bei der Synthese des *t*-TTTs aus dem entsprechenden Tetrazol beobachtet. Diese Beobachtung lässt sich leicht erklären, da in der Reaktion Collidin-Hydrochlorid gebildet wird, welches bei hohen Temperaturen (siedendes Xylol) und langen Reaktionszeiten eine Umlagerung ermöglichen könnte. Dass vermutlich das Hydrochlorid des Collidins für diesen Effekt verantwortlich ist, zeigten eigens durchgeführte Experimente in denen Iodphenyl-*t*-TTT **129** in Mesitylen mit und ohne Base unter Rückfluss gerührt wurde und selbst nach mehreren Tagen keine Isomerisierung zu beobachten war.

Die Umlagerung von Dialkylaminophenyl-TTTs in Anwesenheit von Protonen ist wesentlich langsamer als die Referenzverbindung. Dies liegt vermutlich an der Protonierung der Aminofunktion und der dadurch reduzierten Elektronendichte. Bei einem Vergleich der beiden Umlagerungen ohne Zusatz von Säure beobachtet man allerdings eine Inversion der Reihenfolge. Die Aminoverbindung ist ohne Zusatz von Säure schon nach 17 h fast beendet, während die Umlagerung von **105** nach 17 h noch ein Gemisch aus 1. Stufe, 2. Stufe und wenig Produkt ist.

Tabelle 4: Relative Geschwindigkeit der Umlagerungen von verschiedenen TTTs mit Säure als Zusatz

|  |                 |
|--|-----------------|
|  <b>105</b>   | Referenz        |
|  <b>130</b>   | etwa gleich     |
|  <b>69</b>  | etwa gleich     |
|  <b>80</b><br>$R = \text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C}_4\text{H}_9$ | etwa gleich     |
|  <b>131</b>  | etwas langsamer |
|  <b>83</b>  | langsamer       |
|  <b>87</b>  | etwa gleich     |
|  <b>132</b>   | langsamer       |
|  <b>133</b>   | langsamer       |
|  <b>129</b>   | viel langsamer  |
|  <b>77</b>  | viel langsamer  |

### Eigenschaften der radialen Tristriazolotriazine

Neben den flüssigkristallinen Eigenschaften, die im nächsten Kapitel beschrieben werden und den elektronischen Eigenschaften (UV/VIS und Fluoreszenz) gibt es weitere Eigenschaften, die hier erwähnt werden sollen. NMR-Spektroskopischen Untersuchungen zum Beispiel zeigen interessante Eigenschaften der TTTs. So wird die chemische Verschiebung des Triazin-Kohlen-

stoffs kaum durch Substituenten beeinflusst.<sup>[50]</sup> Die chemische Verschiebung des Triazin-Kohlenstoffs liegt in alkoxy-substituierten Phenyl-*t*-TTTs etwa bei 140.6-140.8 ppm, in Dialkylaminosubstituierten bei 140.5 ppm und mit elektronenziehenden Substituenten (Ester) um 2 ppm tiefer bei 142.5 ppm. Die NMR-Verschiebung des Triazin-Kohlenstoffs in den entsprechenden *r*-TTTs ist meistens 4 ppm tieffeldiger als jene in den *t*-TTTs.

Die <sup>15</sup>N-Verschiebungen sind ebenfalls von Interesse, diese könnten auch als deutlicher Beweis dienen, dass eine Umlagerung tatsächlich stattfindet. Die <sup>15</sup>N-Verschiebungen von TTTs wurden von Gallardo und unserer Arbeitsgruppe direkt gemessen (Abbildung 47).<sup>[51,30]</sup>

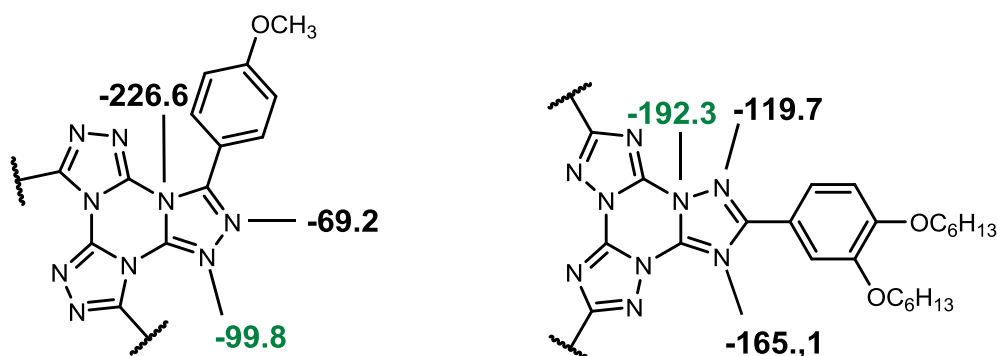


Abbildung 47: TTTs mit direkt gemessenen <sup>15</sup>N-Verschiebungen und möglichen Zuordnungen (*t*-TTT: links; *r*-TTT: rechts)

In meiner Arbeit wurde Undecyl-*t*-TTT **132** (synthetisiert von T. Rieth) thermisch isomerisiert und von beiden Isomeren <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-HMBC-Spektren aufgenommen um eine Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den einzelnen Stickstoffen vorzunehmen. Die HMBC-Spektren lieferten jeweils zwei Kontakte und zwar auf die Stickstoffe, die mit einer <sup>3</sup>*J*-Kopplung von der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe erreicht werden. Für das *t*-TTT wurden so indirekt gemessene Verschiebungen von -228.0 ppm und -70.0 ppm erhalten, welche recht gut mit den Werten von Gallardo übereinstimmen (Tabelle 2Tabelle 5).

Tabelle 5: <sup>15</sup>N-Verschiebungen von *t*- und *r*-TTTs (Werte in ppm, externer Standard: Nitromethan)

|                        |                                     |        |        |        |
|------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| <i>t</i> -TTT (direkt) | 4-Methoxyphenyl- <i>t</i> -TTT      | -69.2  | -99.8  | -226.6 |
| <i>t</i> -TTT (HMBC)   | Undecyl- <i>t</i> -TTT              | -70.0  |        | -228.0 |
| <i>r</i> -TTT (direkt) | 3,4-Dihexyloxyphenyl- <i>r</i> -TTT | -119.7 | -165.1 | -192.3 |
| <i>r</i> -TTT (HMBC)   | Undecyl- <i>r</i> -TTT              | -111.9 | -157.6 |        |

Im isomerisierten *r*-TTT passen die Werte nicht so gut mit den direkt gemessen überein, jedoch kann man durchaus entscheiden welche Werte zusammengehören. Auf diese Weise kann zumindest eindeutig bestimmt werden, welche chemische Verschiebung der Stickstoff besitzt, der über eine <sup>4</sup>*J*-Kopplung mit der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe koppelt. Im *r*-TTT hat man so den Triazin-Stickstoff zugeordnet und im *t*-TTT den Stickstoff mit der 1-Benennung (Abbildung 47, grüne Zuordnung). Im *t*-TTT basieren die restlichen Zuordnungen auf der Annahme, dass der tertiäre

Triazin-Stickstoff, der Stickstoff mit der negativsten chemischen Verschiebung ist. Im  $r$ -TTT ist der einzige Unterschied zwischen 1- und 3-Stickstoff lediglich der benachbarte Triazin-Stickstoff bei dem 3-Stickstoff. Dieser wird dadurch wahrscheinlich zu tieferen Feldern verschoben und sollte die tiefste gemessene Verschiebung besitzen.



## Untersuchung der Flüssigkristalleigenschaften

### Methoden zur Untersuchung von flüssigkristallinen Verbindungen

Um die Eigenschaften eines Flüssigkristalls zu untersuchen gibt es verschiedene Methoden, die zusammen ein recht genaues Bild darüber abgeben, ob eine Substanz flüssigkristallin ist und aus welchen Strukturen die flüssigkristalline Phase aufgebaut ist. Wichtige Untersuchungsmethoden um herauszufinden ob eine Verbindung eine LC-Phase besitzt, sind die Polarisationsmikroskopie (POM) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Aus der Kombination der Ergebnisse dieser beiden Methoden ergibt sich für thermotrope Flüssigkristalle in den meisten Fällen die Anzahl, Lage und Breite der flüssigkristallinen Phasen. Während die POM-Untersuchung auch schon Hinweise auf die Struktur der flüssigkristallinen Phasen geben kann, sollten diese aber mit Röntgenbeugungsexperimenten (Klein- und Weitwinkelröntgenstreuung; SAXS und WAXS) untersucht werden damit eindeutige Aussagen getroffen werden können und Strukturparameter wie Phasenart, Abstände, Symmetrien, Helicizäten, etc. ermittelt werden können.

Im Folgenden Abschnitt werden die einzelnen Untersuchungsmethoden dargestellt und erläutert.

**Polarisationsmikroskopie (POM)**<sup>[52,53]</sup>

Die POM ist das schnellste und einfachste Verfahren um flüssigkristalline Eigenschaften zu untersuchen. In Abbildung 48 ist der schematische Aufbau eines Polarisationsmikroskops dargestellt und zeigt den Verlauf des Lichts von unten nach oben. Ein Polarisationsmikroskop ist im Grunde wie ein ganz normales Mikroskop aufgebaut, es werden jedoch zusätzlich zwei Polarisationsfilter eingesetzt. Einer dieser Filter befindet sich im Strahlengang vor (Polarisator) und einer hinter (Analysator) der Probe. In der Regel ist einer der Filter beweglich, die Filter können so eingestellt werden, dass sie senkrecht aufeinander stehen (gekreuzt) und auch parallel.

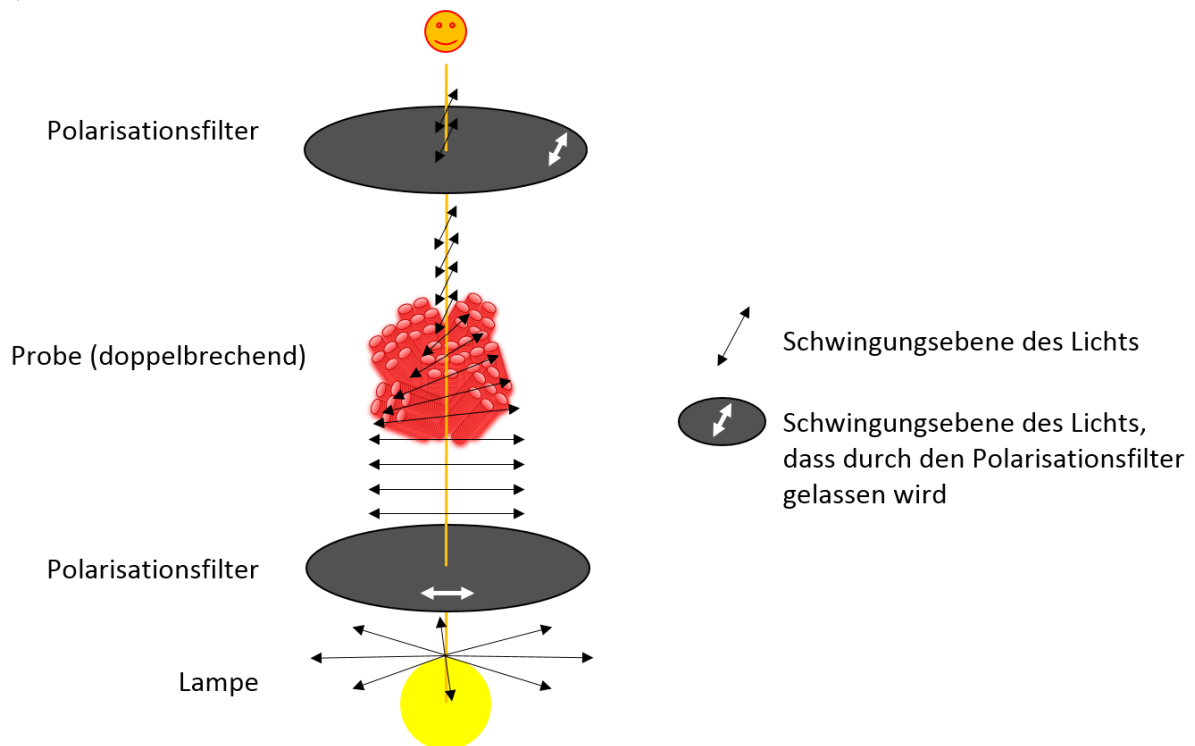


Abbildung 48: Graphische Darstellung eines Polarisationsmikroskops

Stehen die Polfilter gekreuzt zueinander bedeutet das, dass nur Licht mit einer bestimmten Polarisationsrichtung (Vektor  $\mathbf{E}_1$ ) auf die Probe trifft, jedoch lediglich Licht mit einer Polarisationsrichtung (Vektor  $\mathbf{E}_2 \perp \mathbf{E}_1$ ) senkrecht zur ersten den zweiten Filter passieren kann. Wenn die Probe isotrop ist und somit die Polarisation des Lichtes nicht verändert, erscheint ein schwarzes Bild. Ist die Probe anisotrop, kann sie die Polarisation des eintretenden Lichts verändern und dieses Licht kann schließlich den zweiten Filter passieren, für den Beobachter ist dann ein Bild zu sehen. Bei LC-Phasen sind oft sehr farbige Bilder zu sehen, dies liegt an der Tatsache, dass der Lichtstrahl in doppelbrechenden Medien in zwei Strahlen aufgespalten wird. Diese zwei Lichtstrahlen haben zum einen eine andere Polarisationsrichtung als der eingehende Strahl und können den zweiten Polarisationsfilter passieren. Zum anderen besitzen die beiden Strahlen



einen Gangunterschied zueinander und können interferieren. Da nicht alle Wellenlängen gleich stark betroffen sind, werden manche Farben verstärkt und andere ausgelöscht. So entstehen die erwähnten bunten Texturen. Dieser Prozess ist abhängig von der Schichtdicke der anisotropen Substanz, der Wechselwirkung der beiden Vektoren des Lichts (Wellenvektor  $\mathbf{k}$ ) und der Substanz (Direktor  $\mathbf{n}$ ).

Bei der Untersuchung einer Verbindung wird diese auf einen Objektträger aufgebracht und der Objektträger auf den Heiztisch gelegt. Ist die Substanz bei Raumtemperatur nicht flüssig und damit nicht isotrop, zeigt sich dem Beobachter eine Textur für die in Abbildung 49a ein typisches Beispiel gezeigt ist. Der Objektträger mit der Substanz wird erhitzt bis sich die Probe klärt und ein schwarzes Bild (Abbildung 49b) zu sehen ist. Manchmal sind während des Heizens weitere Phasenübergänge sichtbar, wie zum Beispiel das Ausbilden einer Textur beim Übergang in die flüssigkristalline Phase. Nachdem die Substanz in die isotrope Phase gebracht wurde, wird sie gekühlt, wobei typischerweise kleinere Kühlraten ( $1-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) genutzt werden. Falls die Substanz eine flüssigkristalline Phase besitzt, kann bei diesem Vorgang oft die Ausbildung einer Textur beobachtet werden (Abbildung 49c). Anhand der Textur selbst können meist schon Aussagen über die Struktur der flüssigkristallinen Phase getroffen werden, jedoch beruhen diese lediglich auf Analogien und sind somit kein Beweis. Es wird in solchen Fällen von „typischen“ Texturen gesprochen.

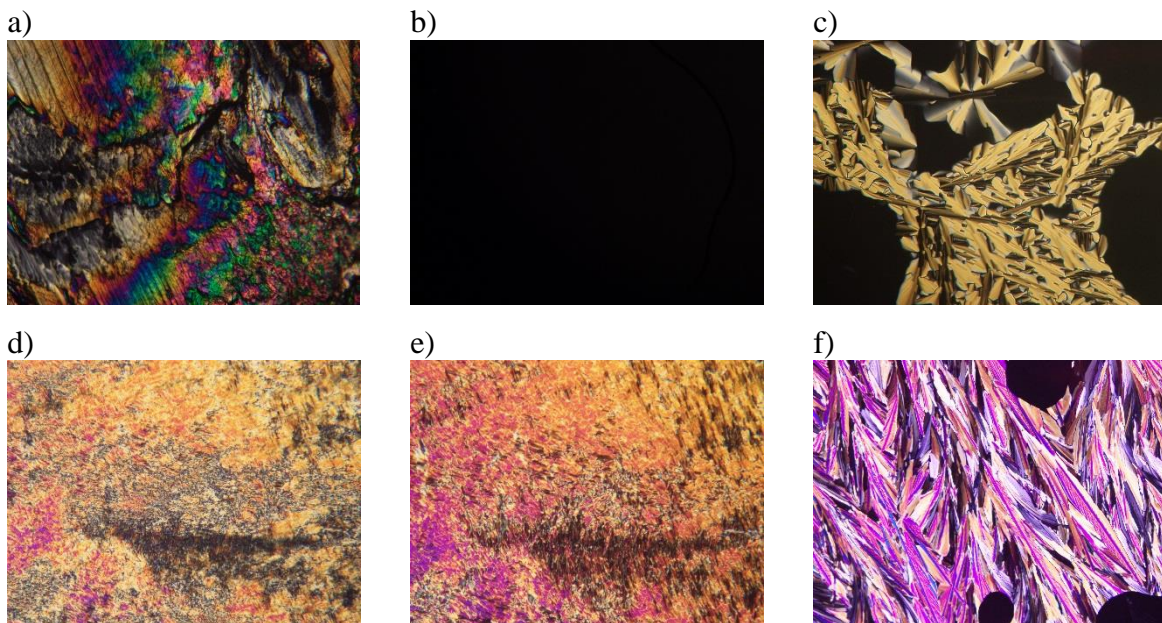


Abbildung 49: Typische Untersuchung einer flüssigkristallinen Verbindung mittels POM: a) Bild der Probe nach dem Auftragen der Substanz; b) isotrope Probe; c) Ausbildung einer flüssigkristallinen Textur; d) Bild direkt nach dem Scheren; e) gleicher Bildausschnitt kurze Zeit nach dem Scheren; f) Bild einer kristallinen Substanz

Die Textur ist somit ein Hinweis auf Flüssigkristallinität, jedoch ist das Auftreten von Anisotropie noch kein Beweis für flüssigkristallines Verhalten. Typischerweise wird das gleichzeitige Auftreten von Anisotropie und Fluidität geprüft. Hierfür wird die Probe geschert indem das Deckgläschen gegen den Objektträger verschoben wird.

Dabei fließt die Textur und der Flüssigkristall kann in günstigen Fällen sogar einheitlich orientiert werden. In einigen wenigen Fällen findet nach der Deformation wieder eine Reorientierung des Materials statt. Diese Fluidität des Materials ist charakteristisch für Flüsskristalle. In Abbildung 49e ist der gleiche Bildausschnitt wie in Abbildung 49d nach kurzer Zeit (5 min) zu sehen. Man sieht deutliche Veränderungen und das Ausbilden kleiner Bereiche mit typischen Texturen.

Falls die Substanz keine flüssigkristalline Phase besitzt, kann, sofern der Schmelzpunkt über Raumtemperatur liegt, Kristallwachstum beobachtet werden (Abbildung 49f). Typisch für kristalline Texturen sind harte, eckige Kanten im Gegensatz zu abgerundeten, weichen Kanten in flüssigkristallinen Texturen. Oft wachsen Kristalle auch von wenigen Punkten aus, während LC-Texturen eher von vielen Stellen gleichzeitig ausgebildet werden.

Das POM hat den großen Vorteil, dass die Veränderungen, die bei Phasenübergängen auftreten oft sichtbar sind und so sehr viele Informationen erhalten werden. Zum einen wird der relevante Temperaturbereich für die DSC-Messung durch den Klär- und Schmelzpunkt deutlich und zum anderen geben die Texturen Anhaltspunkte zur Struktur der LC-Phase. Für diskotisch-flüssigkristalline Verbindungen sind viele Strukturtypen möglich doch die bei weitem wichtigste ist die hexagonal-kolumnare Phase  $Col_h$ . Für diese Phase typisch sind (pseudo) fokal-konische Fächer-Texturen (Abbildung 50a-d). Daneben findet man häufig auch dendritisches Wachstum (Abbildung 50e) oder Mosaik-Texturen (Abbildung 50f).

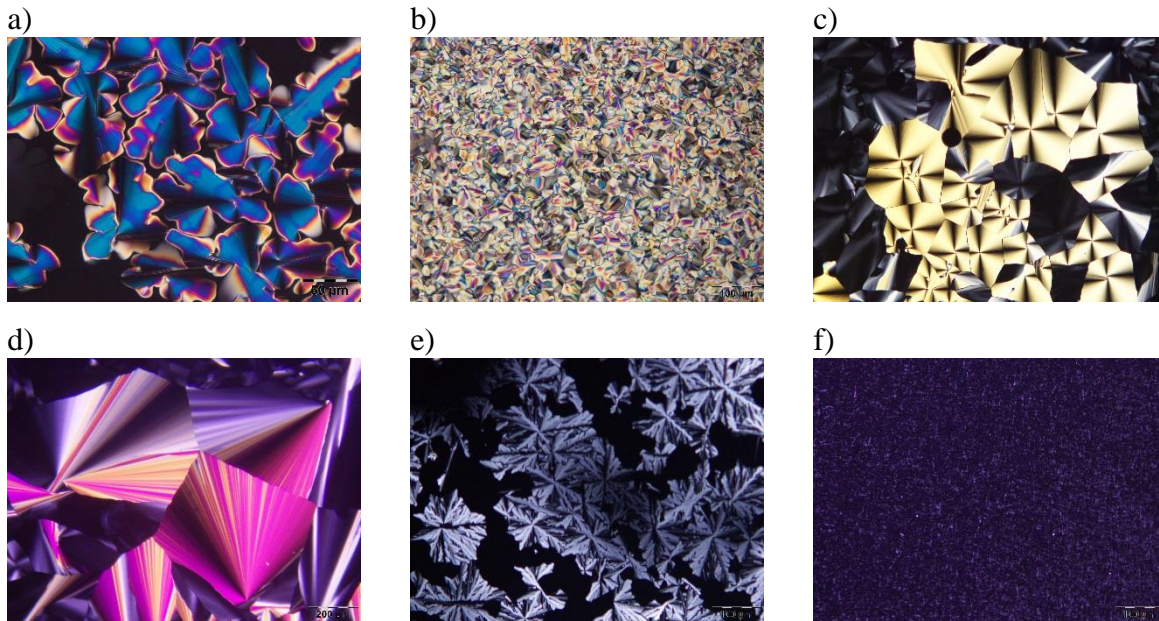


Abbildung 50: Typische Texturen kolumnar-hexagonaler Phasen: a-b) pseudo-fokal-konische Fächer-Texturen; c) fokale-konische Fächer-Texturen; d) Fächer Texturen; e) dendritisches Wachstum; f) Mosaik-Texturen

In den obigen Aufnahmen (Abbildung 50a-c) sind einzelne Bereiche mit sehr weichen Farbverläufen zu sehen, teilweise können diese Bereiche sehr groß und ausgedehnt sein (Abbildung 50c). Solche Bereiche werden allgemein Domänen genannt und bestehen zum Beispiel aus einem Fächer. Innerhalb dieser Domänen ist die Ausrichtung der Flüssigkristalle gleich, der Direktor  $\mathbf{n}$  hat also die gleiche Orientierung. Wenn die Schichtdicke in solchen Bereichen gleich ist, wird über einen größeren Bereich die gleiche Farbe erhalten.

Ein Spezialfall von flüssigkristallinem Wachstum ist in Abbildung 51a zu sehen.<sup>[54]</sup> Es sind nur wenige Bereiche zu finden in denen scheinbar Texturen zu finden sind. Dabei befindet sich die Probe nicht in der isotropen Phase. Bei nicht gekreuzten Polfiltern (Abbildung 51b) ist in den vormals schwarzen Bereichen dendritisches Wachstum zu sehen. Solche Beobachtungen werden gemacht, wenn homöotropes Wachstum stattfindet. Dabei wechselwirkt die Objektträgeroberfläche so mit den diskotischen Molekülen bzw. Säulen, dass sich die Säulen genau senkrecht auf dem Objektträger anordnen. Der dadurch resultierende Direktor  $\mathbf{n}$  der LC-Phase ist in diesen Bereichen parallel zum Wellenvektor  $\mathbf{k}$  des einfallenden Lichts. Dadurch ist die Wechselwirkung der beiden Vektoren gleich 0, die Polarisationsrichtung des Lichts wird nicht verändert und kann den zweiten Polarisationsfilter nicht passieren. Wenn ein Schervorgang bei einer solchen Anordnung vorgenommen wird, werden die ausgerichteten Säulen und mit ihnen der Direktor  $\mathbf{n}$  verkippt und damit eine Wechselwirkung ungleich von 0 zwischen Direktor  $\mathbf{n}$  und Wellenvektor  $\mathbf{k}$  hervorgerufen. Die Polarisation der Lichtwellen wird verändert und ein Bild entsteht (Abbildung 51c).

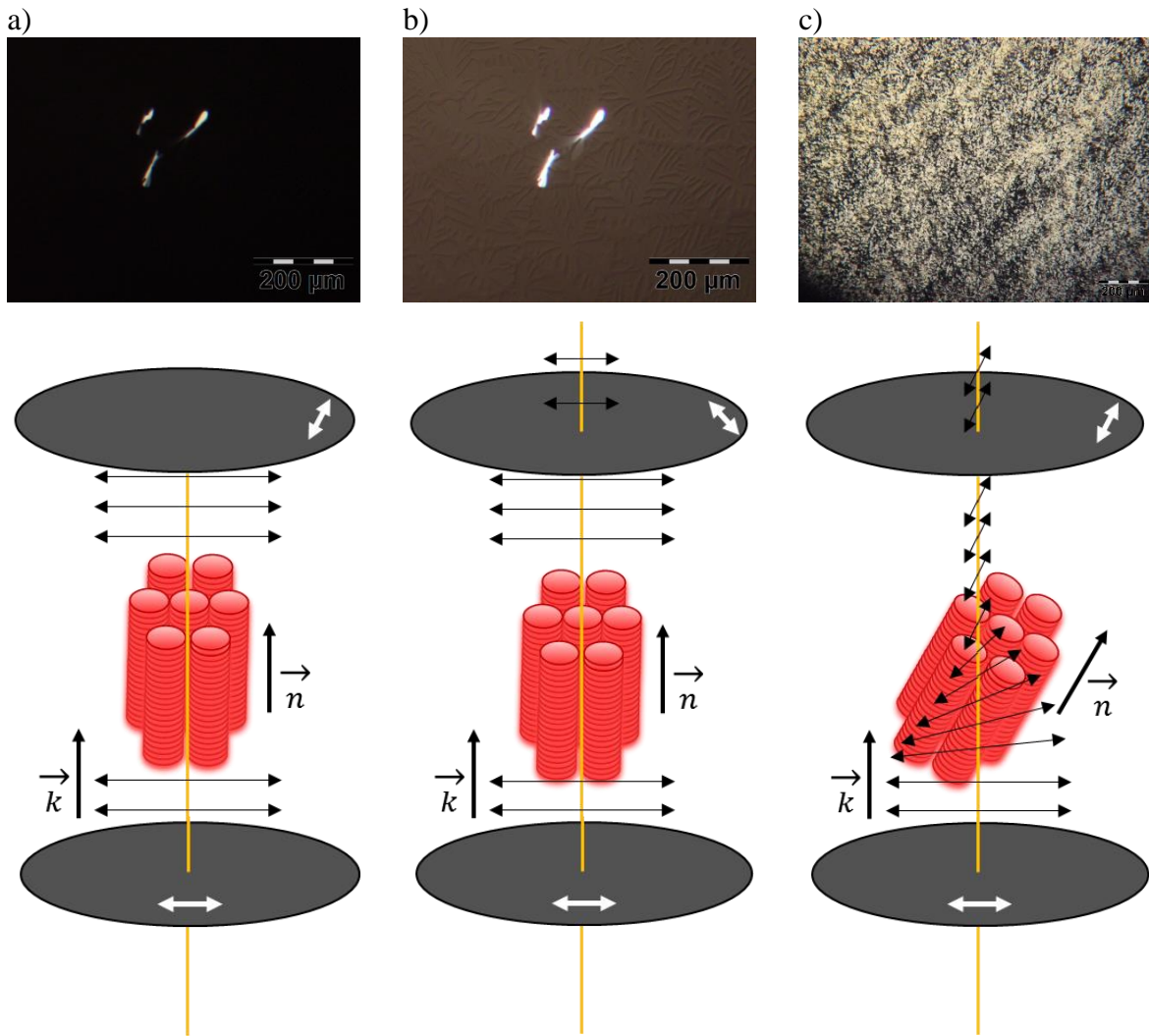


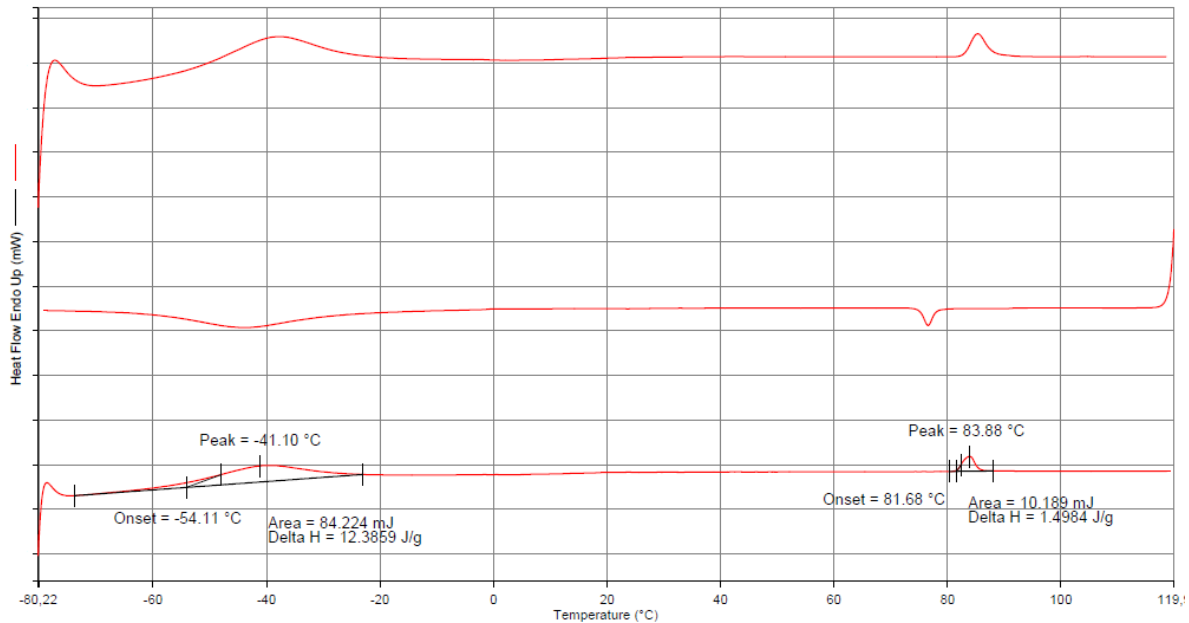
Abbildung 51: a) Probe mit hauptsächlich homöotroper Anordnung und schematische Skizze der POM-Untersuchung; b) gleiche Probe wie a) bei Betrachtung mit nicht gekreuzten Polfiltern und schematische Skizze der POM-Untersuchung; c) Probe nach dem Scheren und schematische Skizze der POM-Untersuchung.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**<sup>[55,53]</sup>

Um die mittels POM gemachten Beobachtungen zu quantifizieren wird eine DSC-Messung durchgeführt (DSC: Differential Scanning Calorimetry). In einer DSC-Messung wird die Probe mit einer gewählten Heiz- bzw. Kühlrate erhitzt bzw. gekühlt. Während der Heiz- bzw. Kühlphase wird temperaturabhängig gemessen wieviel Wärme für den Vorgang des Heizens bei der entsprechenden Temperatur aufgewendet bzw. abgeleitet werden muss. Die Ergebnisse werden in einem Thermogramm (Abbildung 52) zusammengefasst.

In der Praxis wird die zu untersuchende Probe in einen Tiegel eingewogen und in die Probenkammer gelegt während ein leerer, identischer Tiegel in die Referenzkammer des DSC-Geräts gelegt wird. Für den leeren Tiegel ist bekannt wieviel Wärme bei welcher Temperatur aufgewendet werden muss um die Temperatur um 1 °C steigen zu lassen. Wenn zum Beispiel eine Heizkurve aufgenommen werden soll, wird die Substanz von der Ausgangstemperatur bis zur Endtemperatur mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Falls in diesem Temperaturbereich Phasenübergänge vorkommen, müssen die entsprechenden Übergangsenthalpien in Form von Wärme aufgebracht oder abgeleitet werden. Die aufgebrachte bzw. freigewordene Wärme wird schließlich im Vergleich mit der Referenz erfasst und erscheint als endo- bzw. exothermer Peak im Thermogramm. Die Lage (der Onset) und Integration der Peaks führt letztlich zu Werten für Schmelz- und Klärpunkten und deren Enthalpien.

In der Regel werden von einer Probe zwei Heizkurven und eine Kühlkurve aufgenommen. Der erste Heiz- und Kühlzyklus dient dazu die Substanz auf eine „normierte“ Vorgeschichte zu bringen. Da die zu untersuchenden Proben viele verschiedene thermische Vorgeschichten haben, können die Werte der ersten Heizkurve nur bedingt für eine stichhaltige Aussage herangezogen werden. Die Peaks der zweiten Heizkurve sind dagegen für vergleichende Studien geeignet und werden entsprechend ausgewertet. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass in höher viskosen Materialien Umwandlungen sehr langsam sein können. So laufen manche Übergänge nicht oder nicht vollständig ab und gegenüber den vollständig relaxierten Systemen werden geringere Intensitäten detektiert.


 Abbildung 52: Thermogramm von 4-(2-Dodecyltetradecyloxy)phenyl-*t*-TTT 70

In Abbildung 52 ist ein einfaches Thermogramm zu sehen. Von oben nach unten sind die erste Heiz- und Kühlkurve und die zweite Heizkurve gezeigt. Zwei Phasenübergänge sind in allen Kurven zu sehen, wobei die Übergänge in der Kühlkurve zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Diese Unterkühlung ist eine typische Beobachtung. In der zweiten Heizkurve sind die Peaks ausgewertet worden und es werden so die Übergangstemperaturen (Onset-Werte) und die Übergangsenthalpien erhalten. Mit den Ergebnissen aus der Polarisationsmikroskopie kann man schließen, dass zwischen  $-54^{\circ}\text{C}$  und  $82^{\circ}\text{C}$  eine flüssigkristalline Phase mit einer Schmelzenthalpie von  $19,5\text{ kJ/mol}$  und einer Klärenthalpie von  $2,4\text{ kJ/mol}$  vorliegt. Die Schmelzenthalpie ist in der Regel wesentlich größer als die Enthalpie des Übergangs von Mesophase in die flüssige Phase. Innerhalb eines Systems können die Höhen der Enthalpien genutzt werden um Aussagen über die Übergänge zu machen, jedoch hängen die Enthalpien sehr stark von Art der kristallinen Phase, flüssigkristallinen Phase und intra- sowie intermolekularen Wechselwirkungen ab. Das oben gezeigte Thermogramm stellt einen sehr einfachen Fall dar, häufig ist die Auswertung komplizierter. Es können neben Schmelz- und Klärpunkte noch viele andere Übergänge stattfinden. Zum Beispiel ist statt eines Schmelzpunktes oft ein Glasübergang zu finden, wenn die thermische Energie im Schmelzbereich nicht ausreicht um eine größere Umordnung der Moleküle zu realisieren. Gerade in solchen Fällen kommt es vor, dass in der darauffolgenden Heizkurve kurz vor dem Schmelzpeak ein exothermer Peak vorhanden ist. Dieser Peak resultiert aus einer verzögerten Kristallisation, die zwar exotherm ist, aber wegen einer hohen Barriere während des Kühlprozess eingefroren wurde und erst beim Aufwärmen einsetzt.

Daneben gibt es Übergänge zwischen zwei festen Phasen, wenn die Substanz mehrere, verschieden stabile Kristallmodifikationen besitzt und auch Übergänge zwischen flüssigkristallinen Phasen, da eine Substanz mehrere flüssigkristalline Phasen besitzen kann. Eine gehemmte Kristallisation kann ebenfalls beobachtet werden. Erkennbar ist diese daran, dass in der ersten Heizkurve zwei Übergänge zu sehen sind, diese jedoch in der Kühlkurve sehr schwach ausgeprägt sind. Wenn die Substanz in der Kühlkurve nur schlecht kristallisiert und ein Teil der Substanz gar nicht kristallisiert, kann in der zweiten Heizkurve nur der Schmelzvorgang des kristallinen Teils beobachtet werden, was ebenfalls einen schwach ausgeprägten Peak hervorruft und somit eine Enthalpie ergibt, die kleiner als die tatsächliche Enthalpie ist.

**Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)<sup>[53]</sup>**

Um die genaue Struktur der flüssigkristallinen Phase zu untersuchen werden Röntgenstreuexperimente genutzt. Während man die Texturen unter dem POM nur mit anderen Texturen vergleichen kann, wird die Struktur im Röntgenstreuexperiment direkt bestimmt. Die Grundlage dafür ist die periodische Anordnung der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase. Im Fall diskotischer Moleküle besitzen zwar die Alkylketten in der flüssigkristallinen Phase keine spezifischen Positionen und die flachen, aromatischen Kerne besitzen nur einen Abstandsmittelwert zueinander doch davon abgesehen sind die Molekülpositionen und Ausrichtungen periodisch angeordnet. Wie schon in der Einleitung erwähnt, handelt es sich bei kolumnaren Phasen um 1D-Fluide die ein 2D-Kristallgitter aufbauen.

Die theoretische Grundlage ist, wie bei Kristallen, die Bragg'sche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$ ), dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Winkel  $\theta$ , unter dem eine konstruktive Interferenz zu beobachten ist;  $n$  ist ein ganzzahliger Ordnungsparameter.

In Abbildung 53 ist die Bedingung für eine konstruktive Interferenz bei der Röntgenbeugung an einem hexagonalen Gitter gezeigt. Nur wenn der Gangunterschied  $\delta$  ein Vielfaches der Wellenlänge ist, findet konstruktive Interferenz statt. Dieser Fall tritt nur für spezielle Winkel  $\theta$  ein, den Bragg-Winkeln. Die Beugung an den anderen Netzebenenscharen findet bei anderen Win-

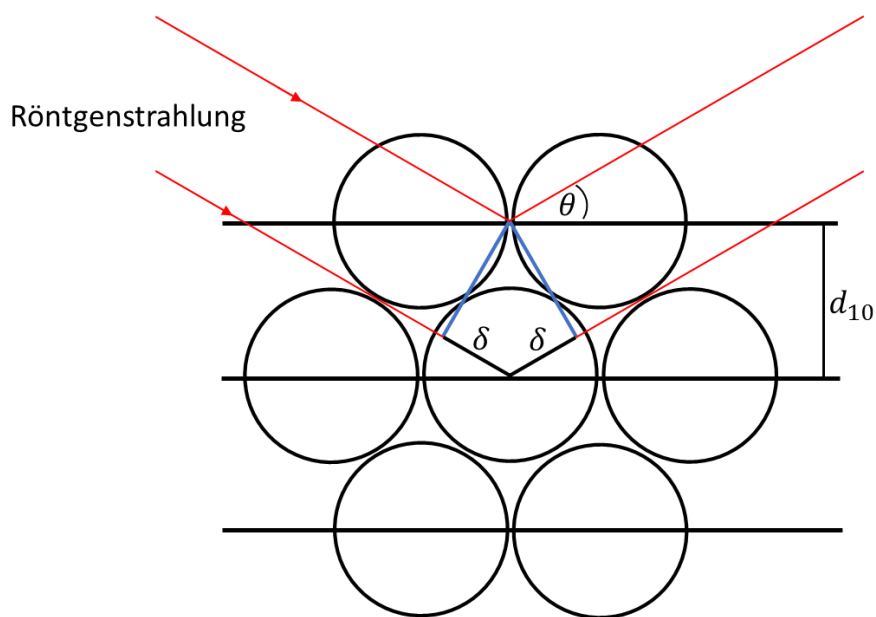


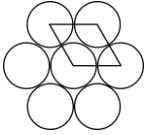
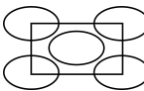

Abbildung 53: Röntgenbeugung an der Netzebenenschicht  $d_{10}$  in einem hexagonalen Gitter;  $\theta$ : Beugungswinkel,  $\delta$ : Gangunterschied



keln statt und die Reflexe werden von einem Detektor winkelabhängig aufgenommen. So entsteht ein Diffraktogramm (in diesem Fall ein zweidimensionales), welches ausgewertet werden kann. Abhängig vom Winkel  $\theta$  gibt es Intensitätsmaxima im Diffraktogramm, die jeweils einem  $d_{hkl}$ -Wert ( $l=0$ ) zugeordnet werden. Da eine zweidimensionale Messung durchgeführt wird, ist der dritte Millersche Index  $l=0$ . Die verschiedenen  $d_{hk}$ -Werte stehen, abhängig vom Gitter, in bestimmten Verhältnissen zueinander. Zum Beispiel sind die Verhältnisse in einem hexagonalen Gitter:

$$d_{10} = \sqrt{3}d_{11} = \sqrt{4}d_{20} = \sqrt{7}d_{21} = \sqrt{9}d_{30}$$

Durch Berechnung der  $d_{hk}$ -Werte kann so die Struktur herausgefunden werden. Die allgemeinen Beziehungen zwischen den Abständen der Netzebenen  $d_{hk}$  und den Gitterkonstanten sind nachfolgend für ausgewählte Gitter angegeben:

|               |   |  |
|---------------|---|--|
| hexagonal     |    | $\frac{1}{d_{hk}} = \frac{4 \cdot (h^2 + k^2 + hk)}{3 \cdot a^2}$  |
| rechtwinklig  |   | $\frac{1}{d_{hk}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$   |
| schiefwinklig |  | $\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hk \cos \beta}{ab \sin^2 \beta}}$ |

In dieser Arbeit wurden die Diffraktogramme in Zusammenarbeit mit Prof. M. Lehmann von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg aufgenommen. Diese wurden alle mit einem gekippten Detektor mit einem Abstand von 21 cm aufgenommen. Eine Kalibrierung erfolgte durch eine Messung und Auswertung einer lamellaren Silberbehenat-Probe. Die untersuchten Proben wurden vorher extrudiert um eine orientierte Faser (auch Filament genannt) zu erhalten. Hierfür wurde die Substanz in einem Extruder (Abbildung 54) in die flüssigkristalline Phase gebracht und in diesem Zustand extrudiert. Die Extrusion erfolgt durch einen Stempel der die Substanz durch eine Düse (0,7 mm Durchmesser) drückt. Die Substanz, die in ihrer flüssigkristallinen Phase über größere Bereiche aggregiert, wird durch das Extrudieren zu einem dünnen Faden geformt und dieser wird gleichzeitig auf Raumtemperatur gebracht. Wenn die Substanz dabei schließlich verglast oder ohne großen strukturellen Änderungen kristallisiert, bleibt die Orientierung in der Faser erhalten und kann untersucht werden.

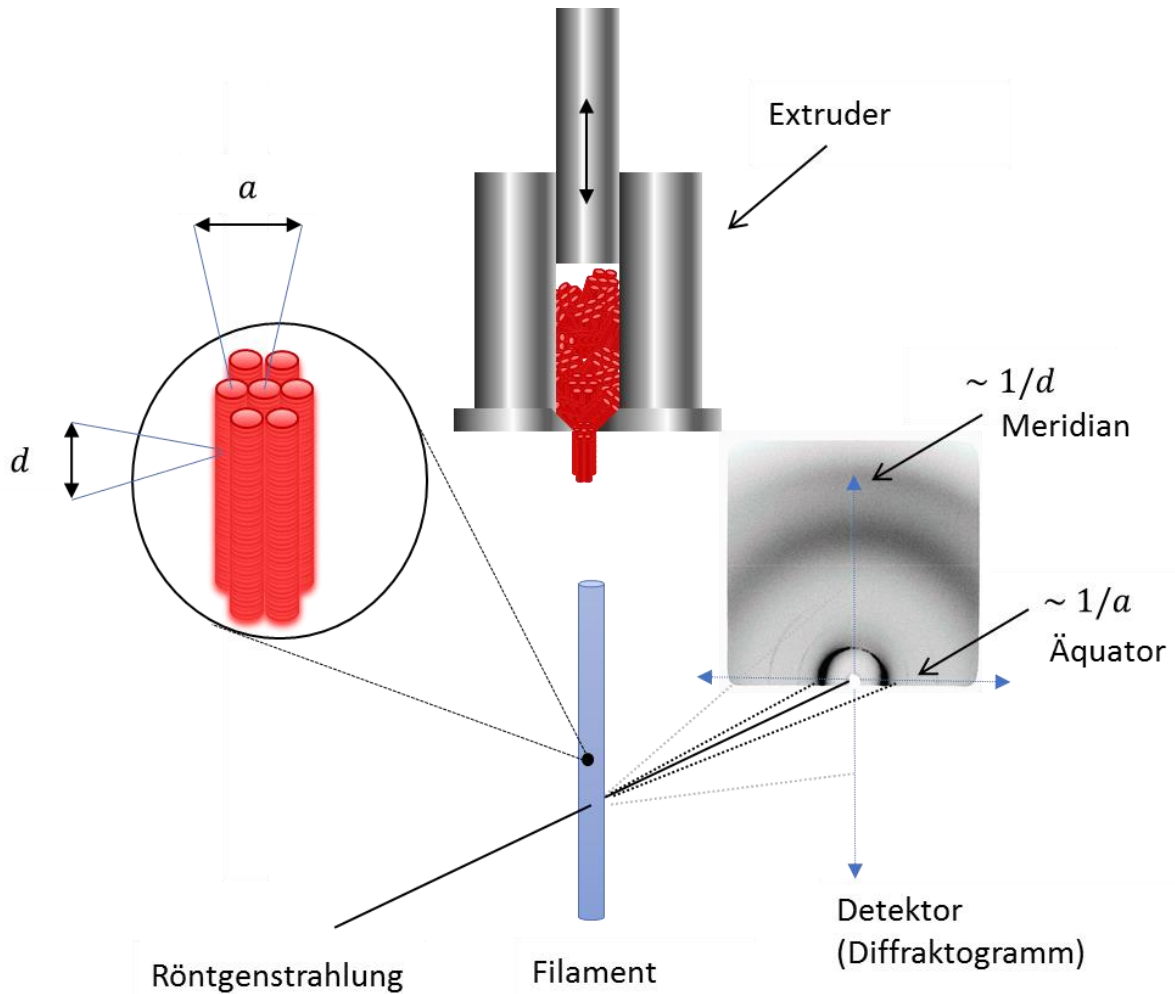


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Filamentherstellung und WAXS-Messung

Äquatoriale Reflexe geben Auskunft über die Abstände der Spalten zueinander (Gitterkonstanten) während meridionale Reflexe Auskunft über die Abstände innerhalb der Spalten ( $\pi$ - $\pi$ -Abstände) geben. Auf dem Meridian ist darüber hinaus noch ein unscharfer Reflex zu sehen, der Halo genannt wird und von den Abständen der Alkylketten zueinander stammt. Mittels der Scherrer-Formel:

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0}$$

K: Formfaktor  $\sim 0,9$

$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

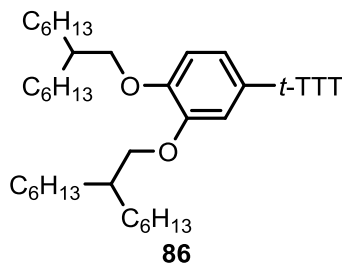
$\Delta(2\theta)$ : Halbwertsbreite des Reflexes (in Bogenmaß)

$\theta_0$ : Braggwinkel des Reflexes (in Bogenmaß)

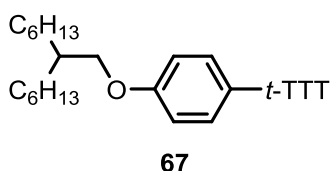
kann die Korrelationslänge  $L$  bestimmt werden. Je größer die Länge  $L$  für den Reflex der  $\pi$ - $\pi$ -Abstände ist, desto mehr Moleküle sind mit dem entsprechenden Abstand aneinandergereiht bzw. gestapelt.

## Untersuchung der Tristriazolotriazine mit Schwalbenschwanzalkylethern

Die Untersuchung der Schwalbenschwanz-*t*-TTTs erfolgte mittels POM, DSC und in manchen Fällen WAXS-Messungen. Die Synthesen der (2-Octyldecyloxy)phenyl-substituierten *t*-TTTs **68** und **83** wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Niklas Schupp durchgeführt.



Diese Verbindung mit doppelter 2-Hexyloctyloxysubstitution besitzt keine thermotrop-flüssigkristalline Phase. Verbindung **86** ist bei Raumtemperatur zwar noch fest, besitzt allerdings lediglich einen Schmelzpunkt.



Die *para*-substituierte Verbindung **67** geht bei etwa 65 °C in die isotrope Phase über was in der POM-Untersuchung beim erstmaligen Erhitzen durch das Verschwinden der Anisotropie deutlich beobachtet werden kann. Dieser Übergang wird im Thermogramm von **67** ebenfalls nur in der ersten Heizkurve beobachtet. Darüber hinaus wird in der zweiten Heizkurve des Thermogramms lediglich ein Glasübergang bei 14 °C beobachtet.

Beim Abkühlen aus der isotropen Phase bilden sich weder typische Texturen noch kann durch Scheren ein anisotropes Verhalten festgestellt werden. Die Viskosität von **67** scheint mit fallender Temperatur sehr stark zu steigen, da bei Raumtemperatur ein Schervorgang einen stark erhöhten Kraftaufwand benötigt. Während die Substanz bei erhöhten Temperaturen (45 °C) isotrop erscheint, wird bei einem Schervorgang bei Raumtemperatur ein Aufhellen der Substanz beobachtet (Abbildung 55).

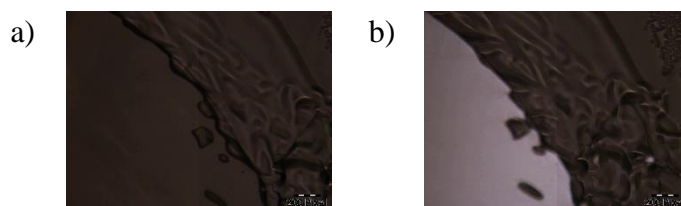


Abbildung 55: Aufnahmen aus einem Video, das den Schervorgang von **67** bei Raumtemperatur zeigt:  
a) Vor dem Scheren; b) Während des Scherens

Während sich dieser Zustand über Tage nicht veränderte und die Beobachtung des Aufhellens reproduzierbar war, konnte nach einem längeren Zeitraum (Monate bis Jahre) eine ausgebildete Textur beobachtet werden. Die Textur besteht aus pseudo fokal-konischen Fächern (Abbildung 56a) und lässt sich bei 45 °C leicht scheren (Abbildung 56b). Nach 24 h bei 25-45 °C bildet sich eine pseudo fokal-konische Fächertextur zurück.

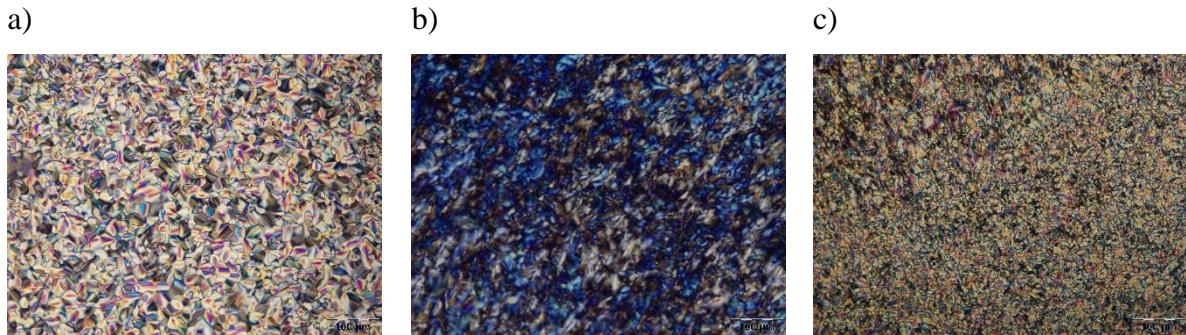


Abbildung 56: Bilder der POM-Untersuchung von **67** a) pseudo fokal-konische Fächertexturen bei RT; b) Probe direkt nach dem Scheren bei 45 °C; c) Textur der Probe 24 h nach dem Scheren.

Es wurde zuerst eine kubische Phase vermutet, da diese optisch isotrop erscheint, doch konnte eine solche Phase in WAXS-Messungen nicht bestätigt werden. Das Röntgen-Diffraktogramm in Abbildung 57 zeigt eine hauptsächlich isotrope Phase aus der sich kleine Reflexe hervorheben. Diese könnten zu einer hexagonalen Struktur mit einer Gitterkonstante von 27,3 Å passen.

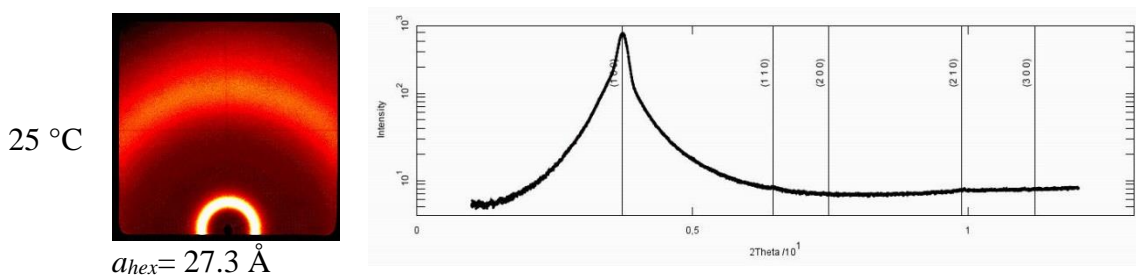


Abbildung 57: WAXS-Messung von **67**: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante  $a_{\text{hex}}$  (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

Darüber hinaus gibt es noch andere Möglichkeiten warum eine Aufhellung bzw. Anisotropie beim Scheren der Substanz unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden konnte.

Die Kettenlänge von **67** ist vermutlich so kurz, dass die Viskosität mit fallender Temperatur sehr schnell steigt. Um eine flüssigkristalline Phase ausgehend von der flüssigen Phase zu bilden, müssen gewisse Umordnungsprozesse stattfinden. Für eine kolumnar-hexagonale Phase müssen sich die Moleküle als Monomere oder Dimere, etc. stapeln sodass einzelne Kolumnen resultieren. Diese bilden danach die hexagonale Überstruktur aus, welche wiederum in WAXS-Messungen nachgewiesen werden kann. Offenbar ist in diesem Fall die Bildung der kolumnaren Aggregate kinetisch aufgrund der hohen Viskosität gehindert.

In der POM-Untersuchung und DSC-Messung ist lediglich ein Glasübergang der Substanz zu beobachten. Ein Schervorgang in diesem Zustand hoher Viskosität könnte schließlich dazu führen, dass die isotrop verteilten, diskotischen Moleküle parallel zur Scherrichtung ausgerichtet werden und auf diese Weise eine Anisotropie erzeugt wird (Abbildung 58).<sup>[56][57,56]</sup>

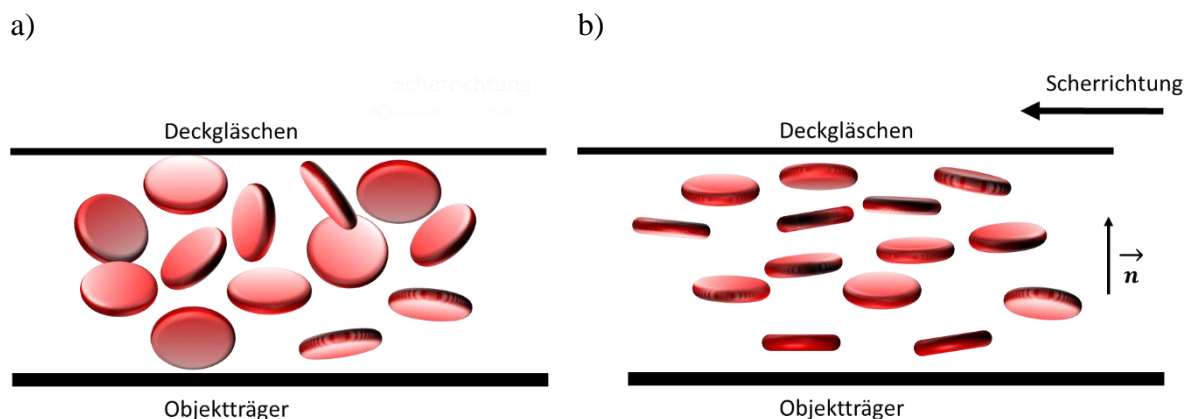
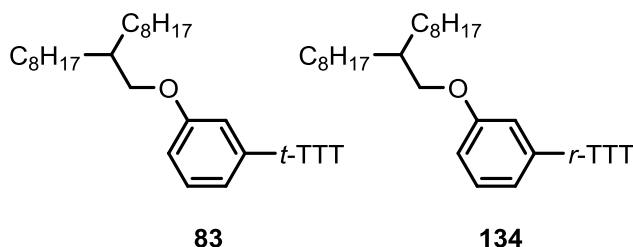
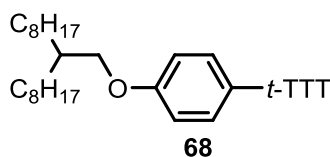


Abbildung 58: Schematische Darstellung der scherinduzierten nematischen Phase: a) isotrope Anordnung vor dem Scheren; b) nematische Anordnung während des Scherens

In der Rheologie treten häufiger scherinduzierte Anisotropien auf, die abhängig von der Scherkraft und -dauer sind. Da diese Moleküle strukturell anisotrop sind, können auch anisotrope Effekte beim Scheren beobachtet werden.<sup>[58]</sup>



Das 3-substituierte Phenyl-*t*-TTT **83** ist bei Raumtemperatur flüssig und zeigt bei -64 °C lediglich einen Glasübergang. Es ist davon auszugehen, dass die Verbindung keine flüssigkristalline Phase besitzt. Die umgelagerte Verbindung **134** ist ebenfalls nicht flüssigkristallin, sie zeigt nur einen Schmelzpunkt bei 75 °C. Die Umlagerung ließ zwar den Schmelzpunkt um ca. 140 °C steigen, jedoch wurde kein flüssigkristallines Verhalten erzeugt.



Die 4-substituierte Verbindung **68** ist dagegen flüssigkristallin. Im Thermogramm ist ein Übergang bei 101 °C zu sehen, der mit einer Enthalpie von 2,1 kJ/mol einem typischen Wert für

einen Übergang zwischen LC- und isotroper Phase entspricht. In der ersten Heizkurve des Thermogramms ist bei  $-15\text{ °C}$  ein weiterer Übergang zu sehen welcher vermutlich dem Schmelzpunkt zuzuordnen ist. Dieser Übergang besitzt zwar ebenfalls nur eine Enthalpie von  $2,1\text{ kJ/mol}$ , doch kann dies an einer unvollständigen Kristallisation liegen. Bei Verbindung **76** beispielsweise (weiter unten im Kapitel) konnte die unvollständige Kristallisation röntgenographisch beobachtet werden. Darüber hinaus findet man in der POM (Abbildung 59) unterhalb des Klärpunkts charakteristische Texturen, die sich nach dem Scheren wieder zurückbilden.

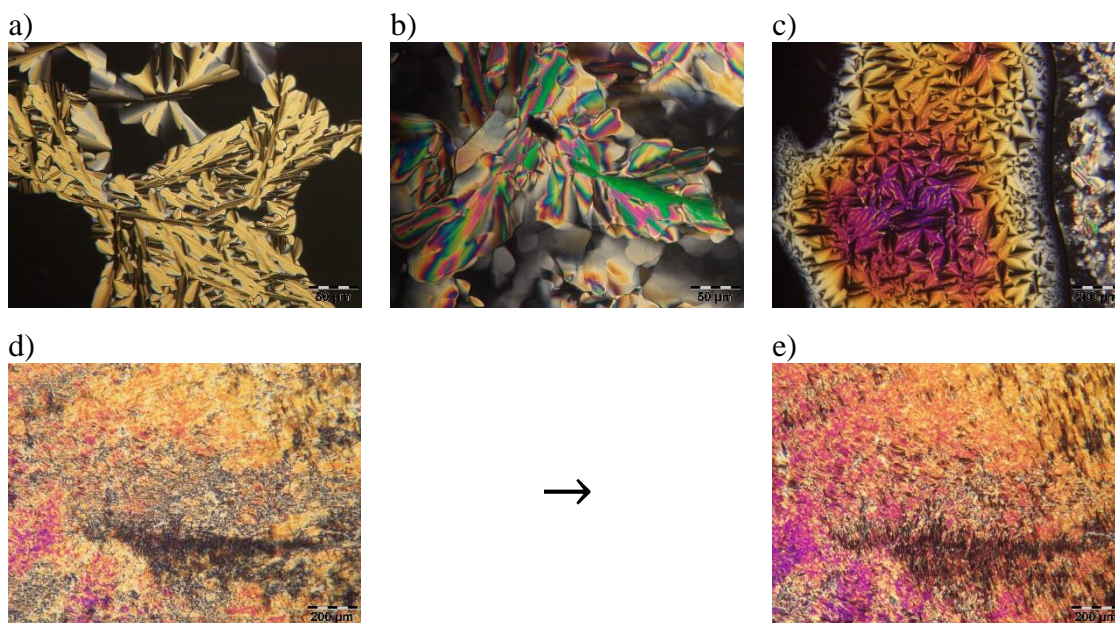
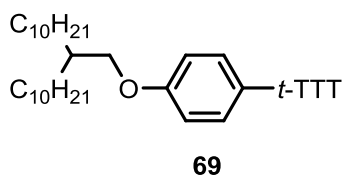


Abbildung 59: Bilder der POM-Untersuchung von **68** bei  $100\text{ °C}$ : a)-c) pseudo-fokal-konische Fächertexturen der Probe, aufgenommen an verschiedenen Punkten des Objektträgers; d) Probe direkt nach dem Scheren; e) gleicher Ausschnitt der Probe 3 min nach dem Scheren.

Verbindung **68** ist mit diesen Daten vermutlich zwischen  $-15\text{ °C}$  und  $101\text{ °C}$  flüssigkristallin wobei die Texturen der POM-Untersuchung auf eine kolumnar-hexagonale Phase hinweisen.



Die homologe Verbindung **69** besitzt zwei Glasübergänge bei  $-70\text{ °C}$  und  $9\text{ °C}$  und einen Klärpunkt mit einer Enthalpie von  $2,0\text{ kJ/mol}$  bei  $85\text{ °C}$ . Die Beobachtung zweier Glaspunkte bedeutet, dass der Verbindung stufenweise Freiheitsgrade verloren gehen. Bei  $9\text{ °C}$  verlieren die Moleküle zum Beispiel Rotationsfreiheitsgrade und bei  $-70\text{ °C}$  beispielsweise Bewegungsfreiheitsgrade.

Bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop wurde die Bildung typischer Texturen beim Abkühlen aus der flüssigen Phase beobachtet. Je nach Abkühlrate und Schichtdicke findet

man Bereiche wie in Abbildung 60a oder Abbildung 60b. Die pseudo fokal-konischen Fächer sind im zweiten Bild unterbrochen durch dunkle Bereiche in denen die Verbindung sich homöotrop angeordnet hat (Abbildung 60c).

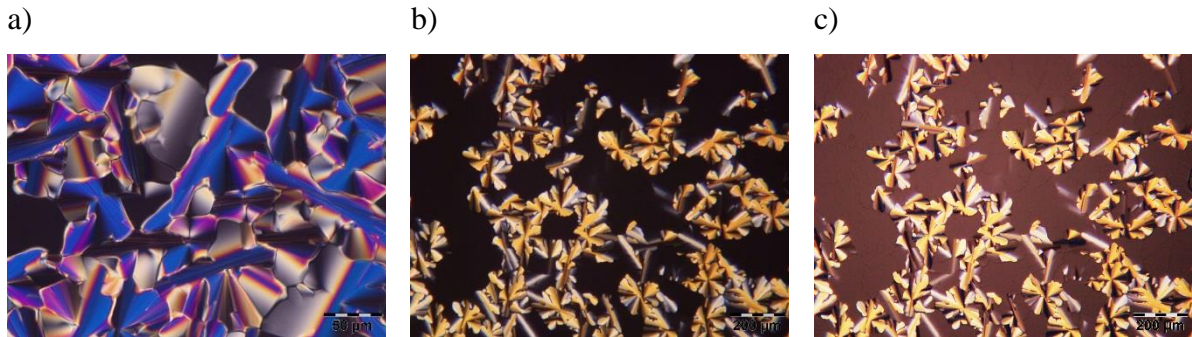
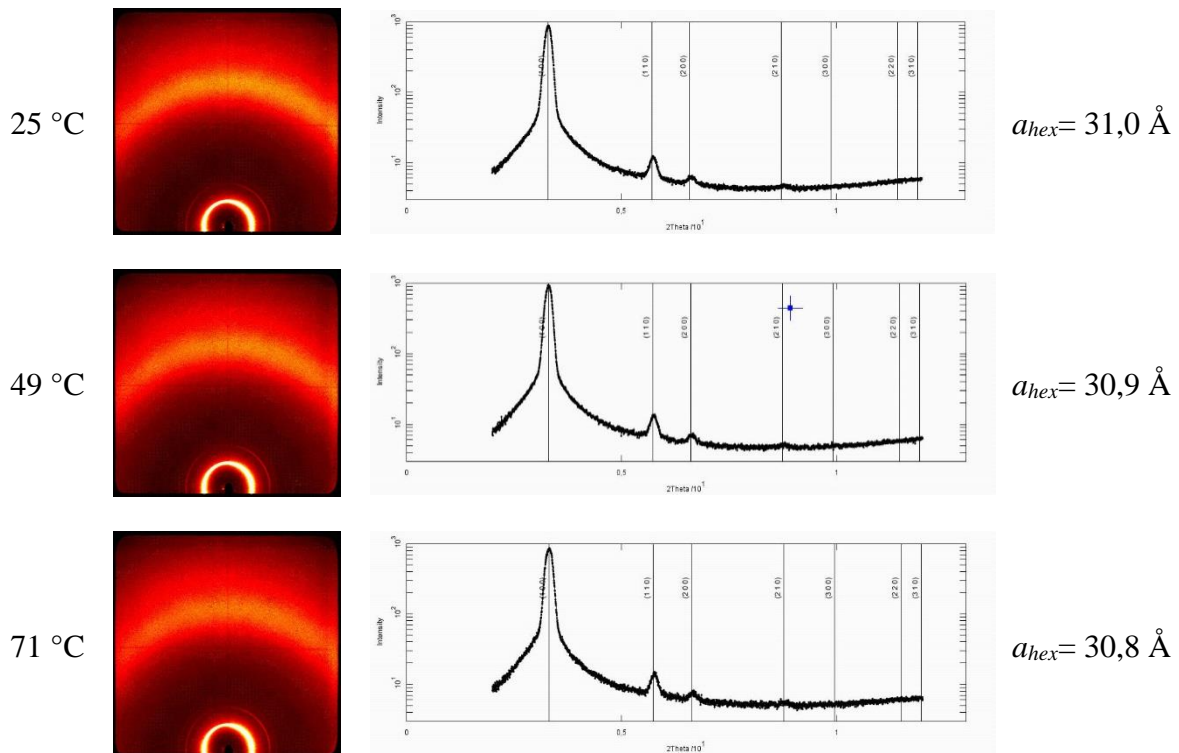


Abbildung 60: Bilder der POM-Untersuchung von 69: a) pseudo-fokal-konische Fächer (84 °C); b)-c) Fächer und Bereiche mit homöotroper Orientierung (65 °C): b) gekreuzte Polfilter; c) nicht gekreuzte Polfilter (75 °)

Um die Hypothese zu unterstützen, dass die Verbindung flüssigkristallin ist, wurden WAXS-Messungen durchgeführt. Hierfür wurde eine kleine Menge der Verbindung im Extruder bei 65 °C extrudiert und die Faser in der folgenden Reihenfolge bei 25, 49, 71 und nochmal 25 °C untersucht. In Abbildung 61 sind die Auftragungen der Intensität gegen  $2\theta$  und die resultierenden Gitterparameter für die jeweiligen Temperaturen gezeigt.



25 °C

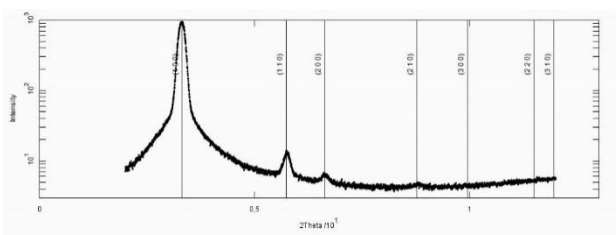
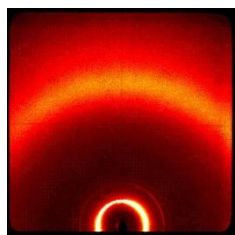

 $a_{hex} = 30,8 \text{ \AA}$ 

Abbildung 61: WAXS-Messungen der Verbindung **69**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

Die Diffraktogramme zeigen bei allen Temperaturen eine zum Teil orientierte Faser. Verbindung **69** ist jedoch in allen Temperaturen flüssigkristallin und zeigt die typischen Reflexe eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters. Mit den Daten der DSC-Messung kann geschlossen werden, dass **69** zwischen 9 °C und 85 °C eine kolumnar-hexagonale Mesophase besitzt. Die Gitterkonstante nimmt mit steigender Temperatur der Messung um 0,2 Å leicht ab, wobei die Gitterkonstante beim langsamen Abkühlen von 71 °C auf 25 °C quasi keine Veränderungen zeigt. Der Bereich bei größeren Werten für  $2\theta$  in den Diffraktogrammen zeigt zum einen den Halo, welcher von den inter- und intramolekularen Abständen der Alkylketten stammt und zum anderen ein zweites Maximum, das von intermolekularen Abständen innerhalb der Säulen stammen könnte (Abbildung 62). Oft entspricht dieser Abstand dem  $\pi$ - $\pi$ -Abstand einzelner Diskoten und in diesen Fällen kann dadurch der c-Parameter des Gitters abgeleitet werden. In solchen Fällen sind die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eher stark und die Moleküle werden in den Säulen so ausgerichtet, dass die planaren, aromatischen Kernflächen parallel zueinander liegen.

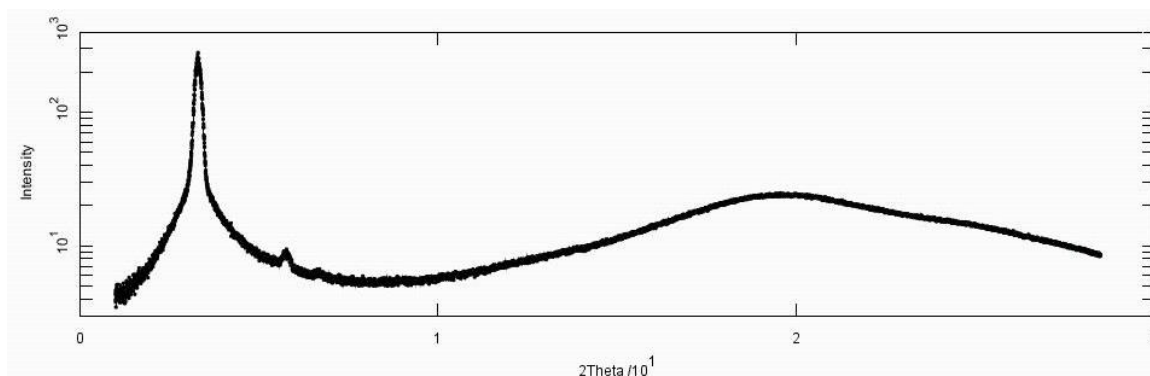


Abbildung 62: Auftragung der Intensität über den gesamten Bereich von  $2\theta$  von WAXS der Verbindung **69** bei 71 °C

Bei der Verbindung **69** wäre der berechnete  $\pi$ - $\pi$ -Abstand mit 3,58 Å allerdings so groß, dass bei genau einem Molekül in der Elementarzelle eine Dichte von 0,79 g/mL folgen würde. Die Dichte für solche Moleküle liegt in der Regel jedoch eher bei knapp 1 g/mL. Für dieses Molekül, genau bestimmt durch die Auftriebsmethode, ist sie 0,97 g/mL.

Um ein sinnvolles Modell, dass mit den erhaltenen Werten nicht im Widerspruch steht, zu erhalten, sollte eher von mehr als einem Molekül in einer größeren Elementarzelle ausgegangen



werden. Bei zwei Molekülen in einem hexagonalen Gitter mit  $a = 30.78 \text{ \AA}$  und  $c = 5,85 \text{ \AA}$  ergäbe sich eine Dichte von genau  $0,97 \text{ g/mL}$ . Die zwei Moleküle können allerdings nicht als parallele Scheiben übereinander gestapelt vorliegen, da sonst der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand und damit der intermolekulare Abstand kleiner sein müsste.

Mit dem Programm Materials Studio<sup>®</sup> und der Hilfe von Matthias Lehmann konnte eine Simulation durchgeführt werden, die oben genannte Bedingungen erfüllt und einen Einblick in die flüssigkristalline Phase geben kann. Die nachfolgend gezeigten Bilder geben einen Eindruck wie die flüssigkristalline Phase auf molekularer Ebene aufgebaut sein könnte.

Es wurde von zwei ineinander verdrehten Molekülen in einer Elementarzelle ausgegangen (Abbildung 63). Dadurch kann ein  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen Molekülen mit  $3,58 \text{ \AA}$  und eine Elementarzelle mit  $a=30,8 \text{ \AA}$  realisiert werden. Die hexagonale Struktur ist in Abbildung 63c-d schön zu sehen. Die mit der Scherrer-Formel geschätzten Korrelationslängen sind allerdings für dieses Molekül immer  $\leq 20 \text{ \AA}$ , sodass nie mehr als 5 Einheiten bzw. Dimere mit diesem Abstand gefunden werden. Die nachfolgenden Graphiken bilden somit den im Mittel gefundenen Zustand ab, während in der Realität eher ein Fluid entlang der Kolumne vorliegt.

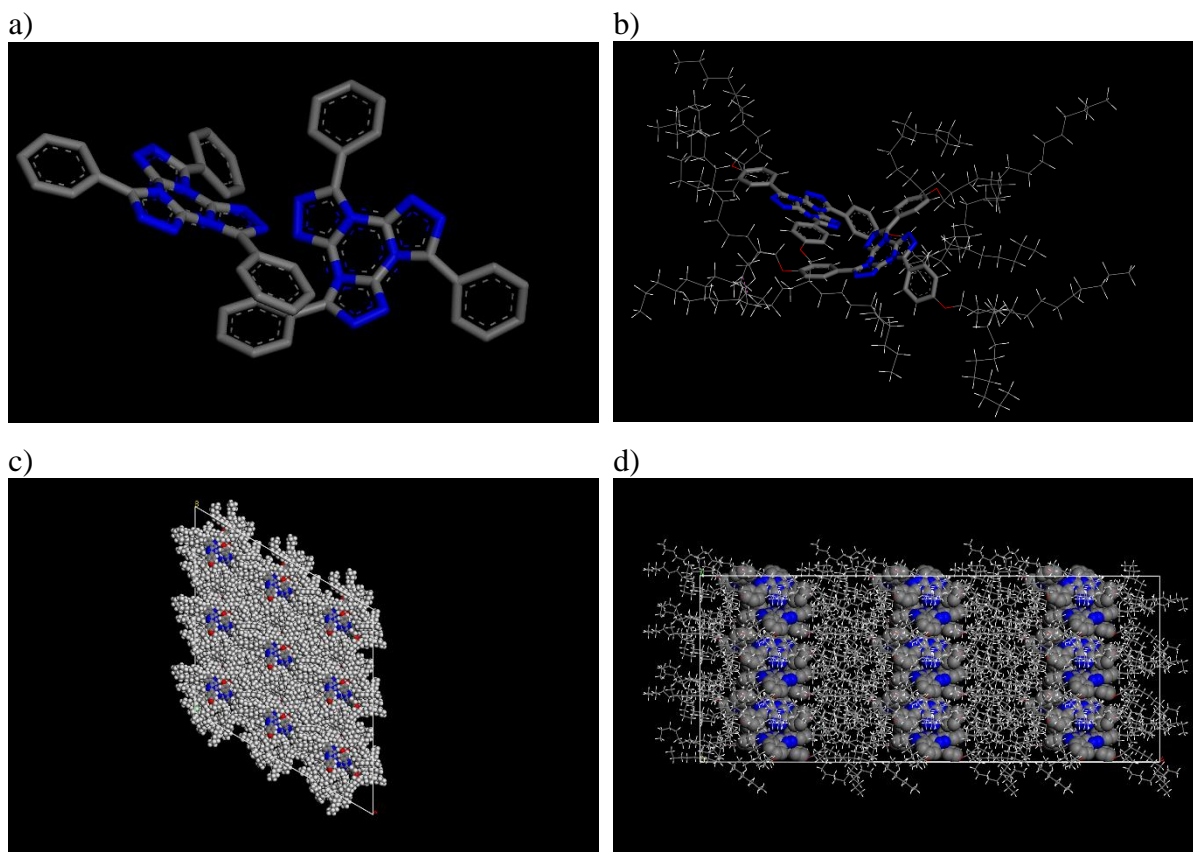
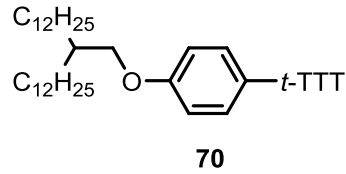
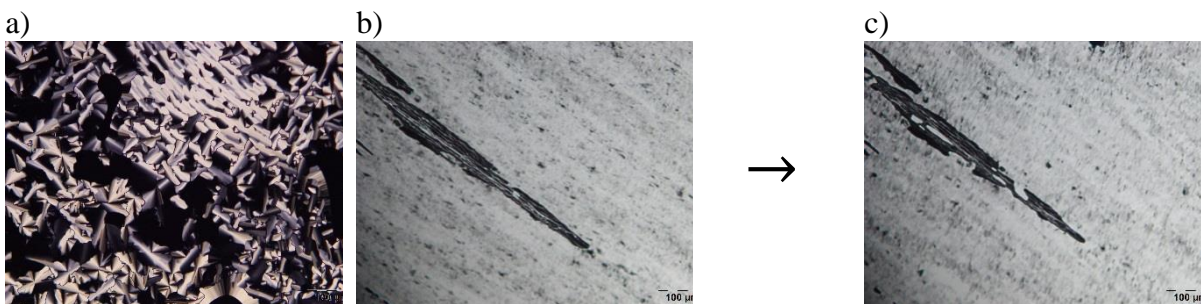


Abbildung 63: Bilder der modellierten flüssigkristallinen Phase von **69**: a) Aromatischer Teil von **69** als Dimer; b) hervorgehobene Kerne im Dimer mit Alkylketten; c) Aufsicht auf  $3 \times 3 \times 6$  Elementarzellen; d) Seitenansicht von c)



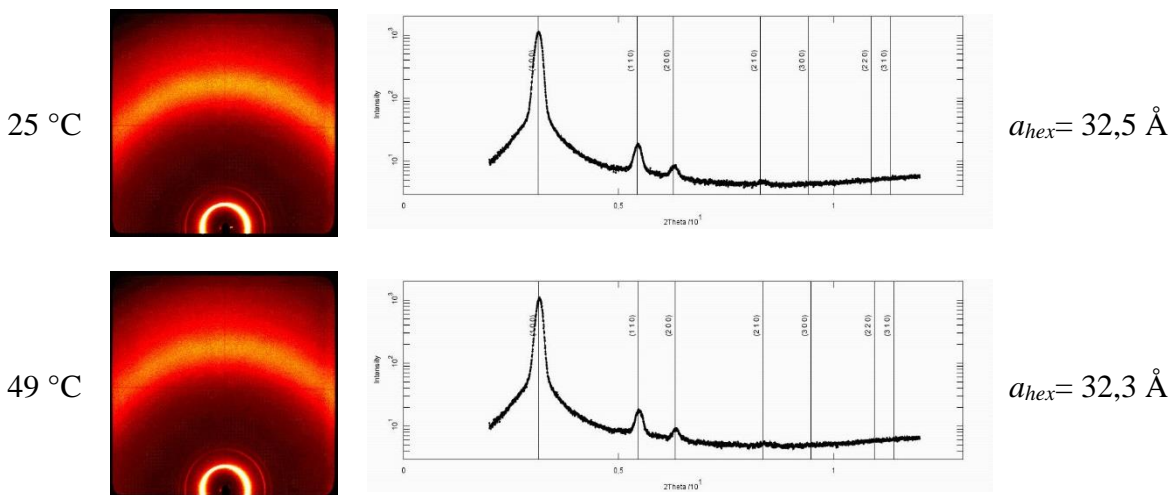
Die nächst höhere homologe Verbindung **70** zeigt im Thermogramm zwei Übergänge bei -54 °C und 82 °C mit Übergangsenthalpien von 19,5 kJ/mol und 2,4 kJ/mol. Eine Untersuchung mittels POM zeigt pseudo fokal-konische Fächertexturen, die sich beim Abkühlen von **70** aus der isotropen Phase bilden (Abbildung 64a). Die Fluidität (Abbildung 64b-c) zwischen -54 °C und 82 °C belegt die Flüssigkristallinität des Materials **70**.

Abbildung 64: Bilder der POM-Untersuchung von **70** bei 75 °C: a) pseudo-fokal-konische Fächer; b) **70** direkt nach dem Sche-



ren; c) gleicher Bildausschnitt wie b) 25 min später

Zur Bestätigung wurden WAXS-Messungen durchgeführt, die die Struktur der flüssigkristallinen Phase aufklären sollte. Es wurde wie bei Verbindung **69** eine Faser im Temperaturbereich der LC-Phase extrudiert und geröntgt. Die Diffraktogramme bei den Temperaturen 25, 49, 71 und 25 °C mit den Auftragungen der Intensität gegen  $2\theta$  und den resultierenden Gitterparametern sind in Abbildung 65 zu sehen.



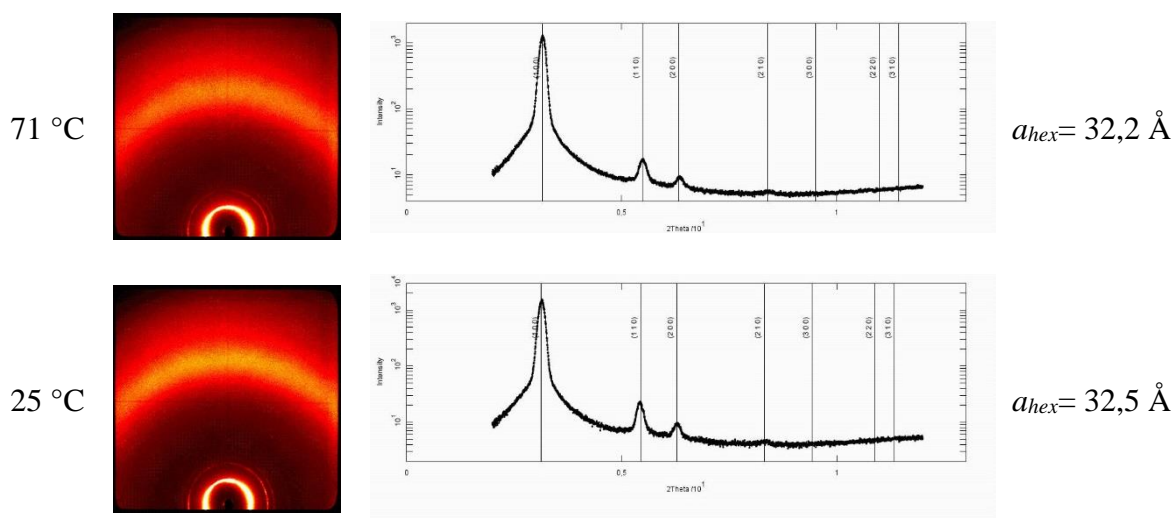


Abbildung 65: WAXS-Messungen der Verbindung **70**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

Die Messungen zeigen bei allen untersuchten Temperaturen eine flüssigkristalline Phase mit hexagonaler Struktur. Der Faden ist wie bei der Verbindung **69** nur wenig orientiert und zeigt ebenfalls für höhere Temperaturen kleinere Gitterparameter. Die Gitterparameter sind insgesamt etwa  $1,5 \text{ \AA}$  größer als bei dem kleineren Homologen **69** was höchstwahrscheinlich an den um eine Ethylen-Einheit verlängerten Alkylketten liegt. Wie auch in der WAXS-Untersuchung von **69** kann der intermolekulare Abstand innerhalb der Säulen aus den Reflexen im Weitwinkelbereich berechnet werden (Abbildung 66).

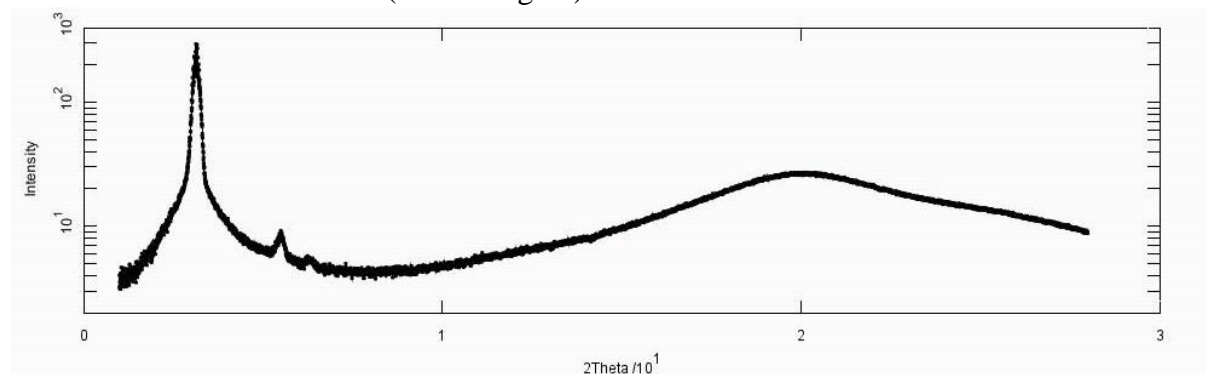
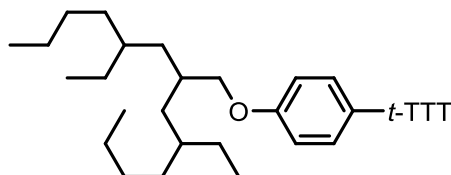


Abbildung 66: Auftragung der Intensität über den gesamten Bereich von  $2\theta$  von WAXS der Verbindung **70** bei 25 °C

Dabei wird ein Wert von  $3,6 \text{ \AA}$  erhalten, der, falls dieser als Parameter  $c$  angenommen wird, wie im vorherigen Fall zu einer zu geringen Dichte führen würde. Vermutlich verhält sich **70** analog und die Elementarzelle besteht aus zwei Molekülen und einem größerem Wert für den Gitterparameter  $c$ . Die Korrelationslängen  $L$  verhalten sich ebenfalls wie die von **69**, insgesamt liegt bei maximal 8-9 Wiederholungseinheiten eher eine flüssige Ordnung vor. Allerdings fällt auf, dass die Korrelationslängen bei Raumtemperatur größer sind als bei erhöhten Temperaturen, woraus geschlossen werden kann, dass die Substanz langsam in eine kristalline Anordnung übergeht. **70** ist letztlich auch die einzige Schwalbenschwanzverbindung, die im Thermogramm einen Schmelzpunkt und keinen Glaspunkt zeigt.

Mit den Ergebnissen aus POM, DSC und WAXS kann insgesamt geschlossen werden, dass **70** eine kolumnar-hexagonale Phase besitzt die eine Phasenbreite von 136 °C hat.



**71**

Die letzte dargestellte Verbindung der *t*-TTTs mit einer Schwabenschwanzgruppe besitzt drei Verzweigungen je Alkylkette. Durch die drei Stereozentren der Alkylgruppe wird schon in der Alkylierung des Benzonnitrils ein Stereoisomerengemisch von 4 Alkylbromiden eingesetzt. Dadurch besteht das *t*-TTT **71** aus einem Gemisch vieler Moleküle, die sich in der Stereochemie der Alkylgruppen unterscheiden.

Das Thermogramm von **71** zeigt in der ersten Heizkurve drei Übergänge bei etwa 100, 105 und 140 °C (Abbildung 67). Der erste kleine Übergang ist vermutlich ein fest-fest-Übergang an dem sich nur die Kristallmodifikation ändert. Der zweite Übergang könnte ein Schmelzpunkt und der letzte schließlich ein Klärpunkt sein. Dass das Signal bei 140 °C weder in der Kühlkurve noch in der zweiten Heizkurve auftaucht ist allerdings sehr ungewöhnlich. Ein fehlender Schmelzpunkt wird häufiger beobachtet, ein fehlender Klärpunkt jedoch nie. Die Enthalpie des Übergangs bei 95 °C liegt bei 7,1 kJ/mol und ist damit größer als die typischen Werte für Klärpunkte und aber deutlich kleiner als die typischen Werte für Schmelzpunkte.

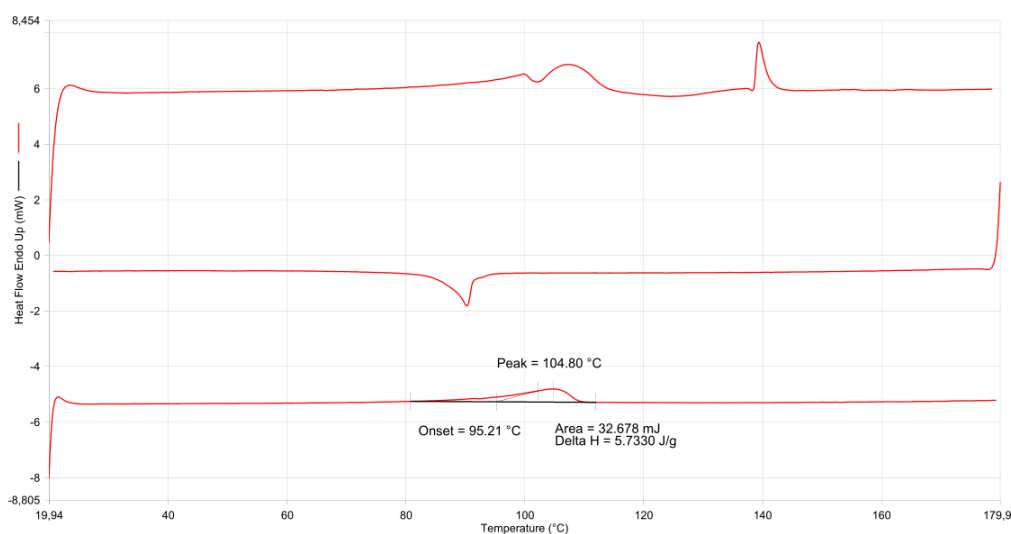


Abbildung 67: Thermogramm von **71**

Die Untersuchung mittels POM ergab, dass die Substanz oberhalb 130 °C klärte und im Abkühlvorgang ab 120 °C reproduzierbar charakteristische Texturen bildete (Abbildung 68). Das in Abbildung 68a zu sehende dendritische Wachstum wandelt sich beim weiteren Abkühlen in pseudo-fokal-konische Fächer um. Die Scherbarkeit wurde bei 105 °C überprüft und zeigte die Fluidität der Probe. 12 min nach dem Scheren haben sich schon über den gesamten Bereich neue Fächer gebildet (Abbildung 68b-c).

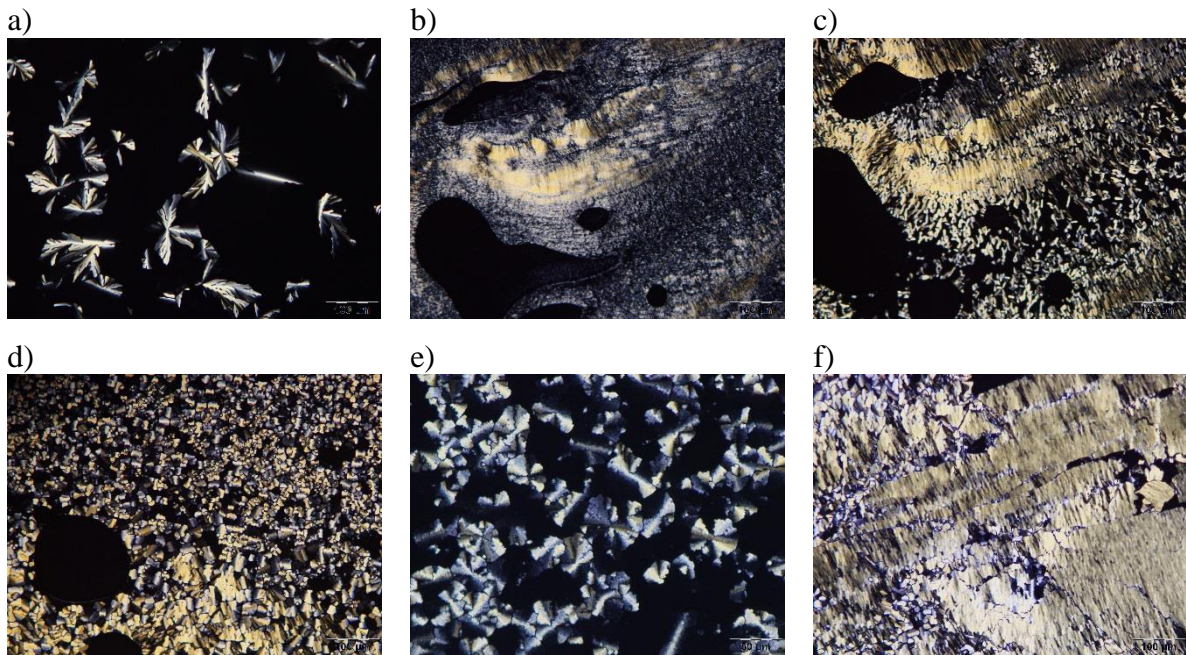
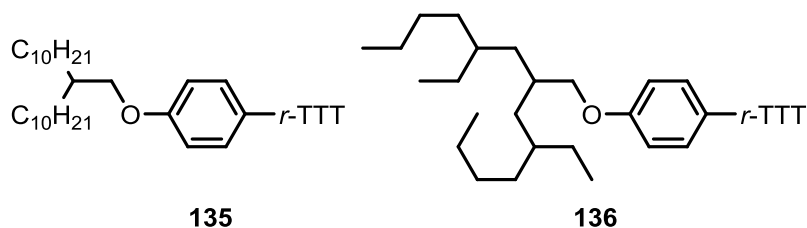


Abbildung 68: Bilder der POM-Untersuchung von **71**: a) Abkühlen aus der isotropen Phase (120 °C); b) Bild direkt nach dem Scheren bei 105 °C; c) gleicher Bildausschnitt 12 min nach dem Scheren bei 105 °C; d) Textur bei 80 °C; e) Textur mit 20-facher Vergrößerung bei 80 °C; f) gebrochene Textur nach einem Schervorgang bei 80 °C

Die Probe wurde anschließend auf 80 °C gekühlt wobei sich die Textur leicht veränderte. Die Domänen besitzen bei dieser Temperatur nicht mehr weiche Ränder, sondern harte, kantige Übergänge (Abbildung 68d-e). Ein Schervorgang bei dieser Temperatur (Abbildung 68f) bewirkt schließlich lediglich ein Zerschneiden der Domänen was sehr deutlich auf kristalline Strukturen hinweist. Die POM ergab für **71** eine LC-Phase im Bereich zwischen 80 und 120 °C, allerdings konnten diese Beobachtungen nicht mit einer DSC-Untersuchung bestätigt werden. Hierfür müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.



Die Verbindungen **69** und **71** wurden thermisch isomerisiert und die radiale Form ebenfalls auf flüssigkristallines Verhalten untersucht. Die Verbindung **135** ist bei Raumtemperatur isotrop. Der Übergang in die isotrope Phase liegt laut DSC-Messung bei 6 °C. Eine Untersuchung mittels POM bei -10 °C ergab weder charakteristische Texturen noch ließ sich die Substanz scheuern. Der Übergang ist vermutlich ein Schmelzpunkt und die Substanz besitzt keine flüssigkristalline Phase. Die Enthalpie des Übergangs ist zwar mit 0,7 kJ/mol sehr klein für einen Schmelzpunkt, jedoch könnte dies an einer unvollständigen Kristallisation liegen.

Verbindung **136** mit den dreifach verzweigten Alkylketten zeigt im Thermogramm lediglich einen Übergang bei 136 °C. Die Enthalpie des Übergangs liegt mit 9,1 kJ/mol zwischen den typischen Werten von 5 und 20 kJ/mol für einen Klärpunkt und Schmelzpunkt. Eine POM-Untersuchung zeigte beim Abkühlen ab 100 °C Texturen (Abbildung 69a-b) einer weich-kristallinen Phase. Ein Scherversuch (Abbildung 69c) bei 85 °C zeigte prinzipiell die weiche Natur des Materials, das schließlich aber auch in einzelne Stücke zerbricht. Dies belegt die weich-kristalline Eigenschaft von **136**

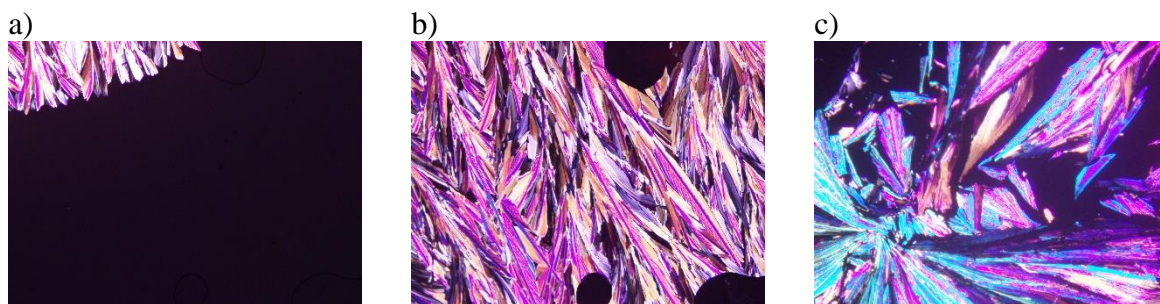
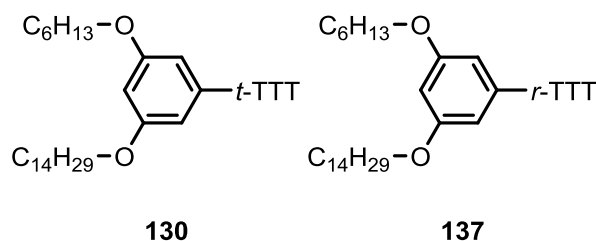


Abbildung 69: Bilder der POM-Untersuchung von **136**: a) und b) Kristallwachstum bei 100 °C; c) Scherversuch bei 85 °C

## Untersuchung der Tristriazolotriazine mit verschiedenen Alkylgruppen in der Peripherie

Es wurden insgesamt vier *t*-TTTs hergestellt, deren Phenylgruppen unterschiedlich lange Alkylgruppen tragen. Verbindung **130** und die isomerisierte Verbindung **137** tragen eine Hexyloxy- und eine Tetradecyloxygruppe in 3- und 5-Stellung des Phenylrings. Daneben wurden 3 Derivate des Typs: 3-Alkoxy-4,5-dihexyloxyphenyl-*t*-TTT dargestellt.



Die Verbindung **130** war im Rahmen der Diplomarbeit von Christian Herrmann dargestellt und charakterisiert worden. **130** zeigt zwischen 60 °C und 123 °C die typischen Texturen einer kolumnar-hexagonalen flüssigkristallinen Verbindung. Die umgelagerte Verbindung **137** zeigt im Thermogramm zwei Übergänge bei 13 °C und 70 °C. Die Enthalpie des Klärpunkts liegt mit 4,4 kJ/mol im erwarteten Bereich während die Enthalpie des Schmelzpunkts mit 3,4 kJ/mol eher klein ausfällt. Es fällt auf, dass der Kristallisationspeak in der Kühlkurve ebenfalls sehr klein ausfällt was die geringe Enthalpie des Schmelzpunkts erklären könnte. Die Textur von **137** (Abbildung 70) ist sehr untypisch für Tristriazolotriazine und lässt keine Aussagen über die Struktur der Mesophase zu. Die Textur ähnelt am ehesten einer Mosaiktextur und ist über die gesamte Fläche uniform. Die Substanz lässt sich im Bereich zwischen den Übergängen allerdings sehr leicht scheren, demnach ist sie zugleich fluide und anisotrop und könnte flüssigkristallin sein. Eine gesicherte Aussage kann allerdings ohne weitere Messungen (z. B. WAXS) nicht getroffen werden.

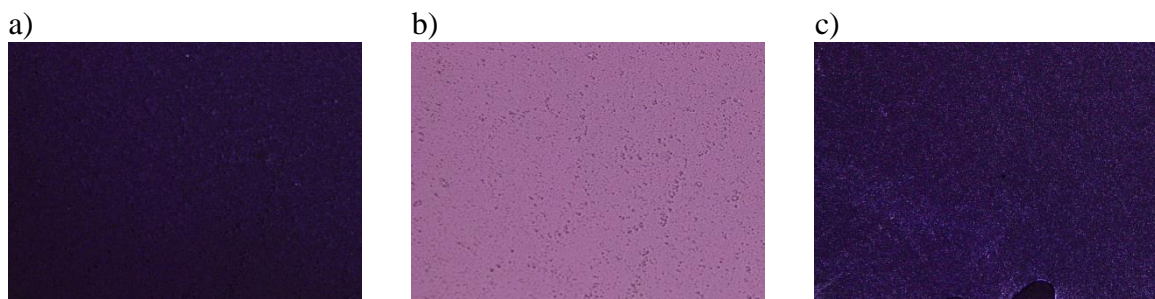
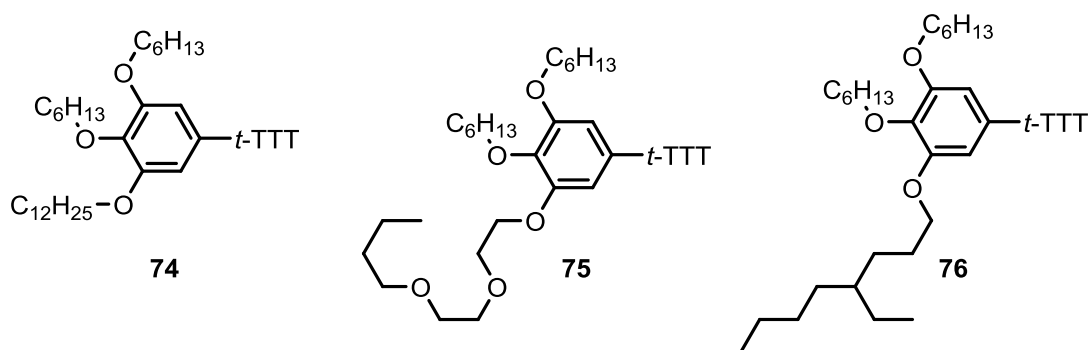


Abbildung 70: Bilder der POM-Untersuchung von **DL276**: a) gebildete Textur bei 60 °C; b) gleiches Bild wie a) mit nicht gekreuzten Polfiltern; c) Probe bei 60 °C nach Schervorgang



Die Trialkoxyphenylsubstituierten *t*-TTTs zeigen alle flüssigkristallines Verhalten. In der Untersuchung mittels POM zeigen **74** und **75** Texturen, die zwischen spherulitischen Texturen und fokal-konischen Fächern liegen (Abbildung 71). **76** mit der einzelnen verzweigten Kette zeigt dendritisches Wachstum beim Abkühlen aus der isotropen Phase.

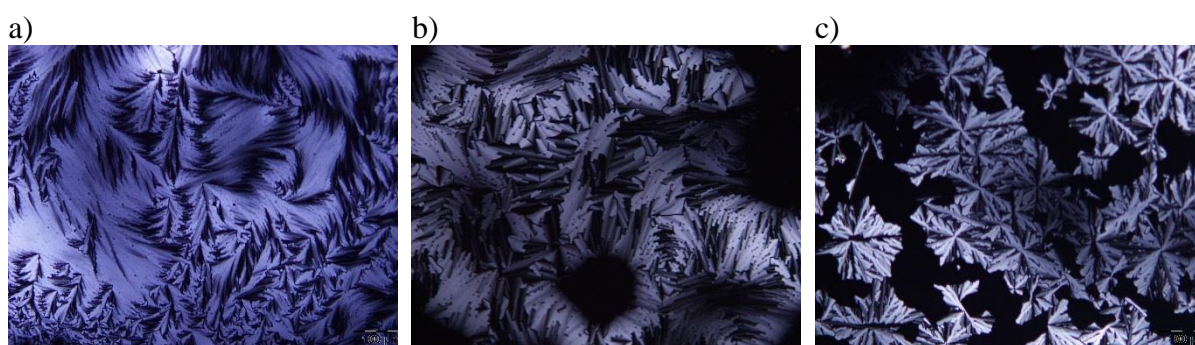


Abbildung 71: Bilder der POM-Untersuchungen: a) **74** bei 146 °C; b) **75** bei 140 °C; c) **76** bei 127 °C

Verbindung **74** mit einer Dodecyloxy- und zwei Hexyloxygruppen in der Peripherie besitzt ab 127 °C eine 31 °C breite flüssigkristalline Phase. Die Schmelz- und Klärenthalpien in Tabelle 6 gleichen sehr stark den typischen Werten für *t*-TTTs. Verbindung **75** mit einer Butoxyethoxyethoxy- und zwei Hexyloxyketten in der Peripherie ist zwischen 105 °C und 149 °C flüssigkristallin. Die Schmelzenthalpie ist mit 14,2 kJ/mol etwas kleiner als erwartet während die Klärenthalpie viel kleiner als erwartet ist. Die Klärenthalpie von **76** ist ebenfalls mit 1,5 kJ/mol kleiner als der typische Werte von 5 kJ/mol. Dagegen ist die Schmelzenthalpie typisch für *t*-TTTs.

Tabelle 6: Übergangstemperaturen und -Enthalpien von **74**, **75** und **76** erhalten durch DSC-Messungen

|           |       |                      |      |                     |
|-----------|-------|----------------------|------|---------------------|
| <b>74</b> | Cr→LC | 127 °C (21,4 kJ/mol) | LC→I | 158 °C (4,9 kJ/mol) |
| <b>75</b> | Cr→LC | 105 °C (14,2 kJ/mol) | LC→I | 149 °C (1,4 kJ/mol) |
| <b>76</b> | Cr→LC | 80 °C (23,8 kJ/mol)  | LC→I | 136 °C (1,5 kJ/mol) |



Alle drei Verbindungen zeigen in der POM gleichzeitig Anisotropie und Fluidität. Mit den Ergebnissen der DSC ist es sehr wahrscheinlich, dass die TTTs zwischen den in Tabelle 6 genannten Temperaturen LC-Phasen besitzen.

Für **76** wurden zusätzliche WAXS-Messungen durchgeführt. Dabei wurden Messungen bei 100, 125, 25 und 70 °C in genau dieser Reihenfolge durchgeführt. Der Grund für dieses Temperaturprogramm ist in dem Thermogramm der Verbindung zu finden (Abbildung 72).

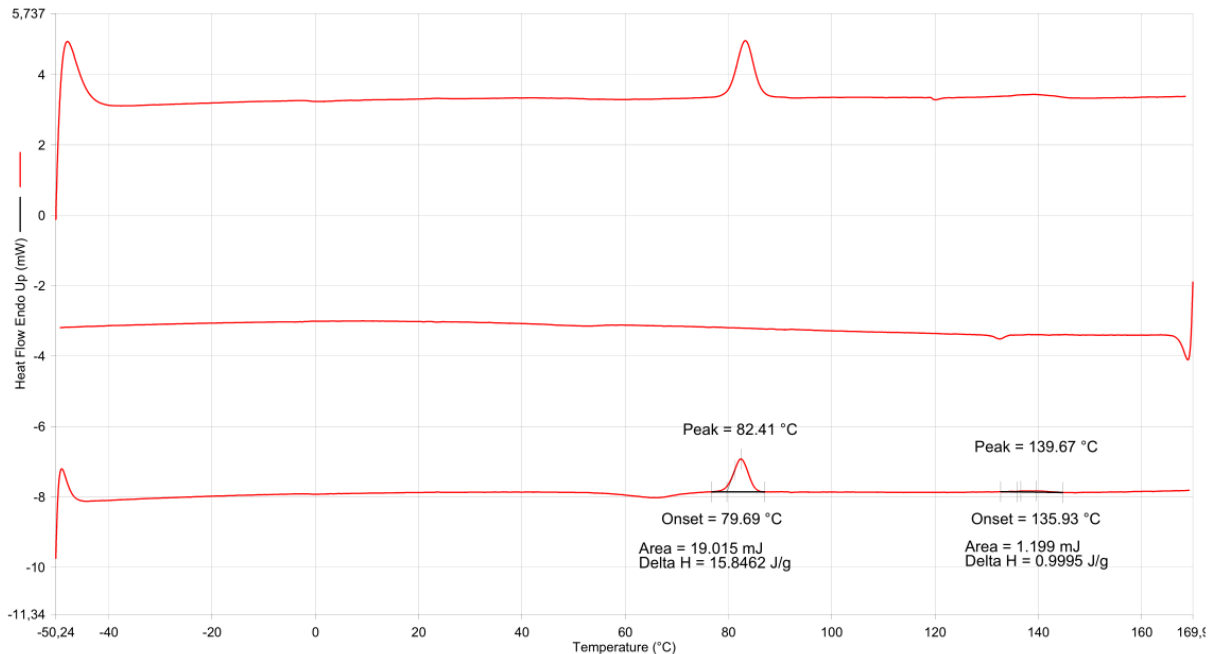


Abbildung 72: Thermogramm von **76**

In der zweiten Heizkurve des Thermogramms ist neben den zwei ausgewerteten Übergängen bei 80 °C und 136 °C noch ein weiterer exothermer Übergang bei etwa 65 °C zu sehen. Da in der Kühlkurve der Kristallisationspeak nur sehr schwach ausgeprägt ist, ist es wahrscheinlich, dass ein großer Anteil der Substanz sich in einem glasartigen Zustand befindet. Der exotherme Peak in der Heizkurve könnte daher von einer verspäteten Kristallisation stammen. Die Verbindung bildet bei der Temperatur des Übergangs zwar Kristallisationskeime und kristallisiert schon teilweise doch genügt die Energie nicht für ein vollständiges Kristallisieren. Wenn im folgenden Heizvorgang die thermische Energie genügend hoch ist, können die Kristallkeime weiter wachsen und die Kristallisation vervollständigen. Mit dem Temperaturprogramm der WAXS-Messungen sollte die LC-Phase bei 100 und 125 °C untersucht werden, danach sollte überprüft werden wie die Substanz bei RT kristallisiert ist. Die abschließende Messung bei 70 °C sollte eventuelle Veränderungen des Kristalls beim Erhitzen zeigen.

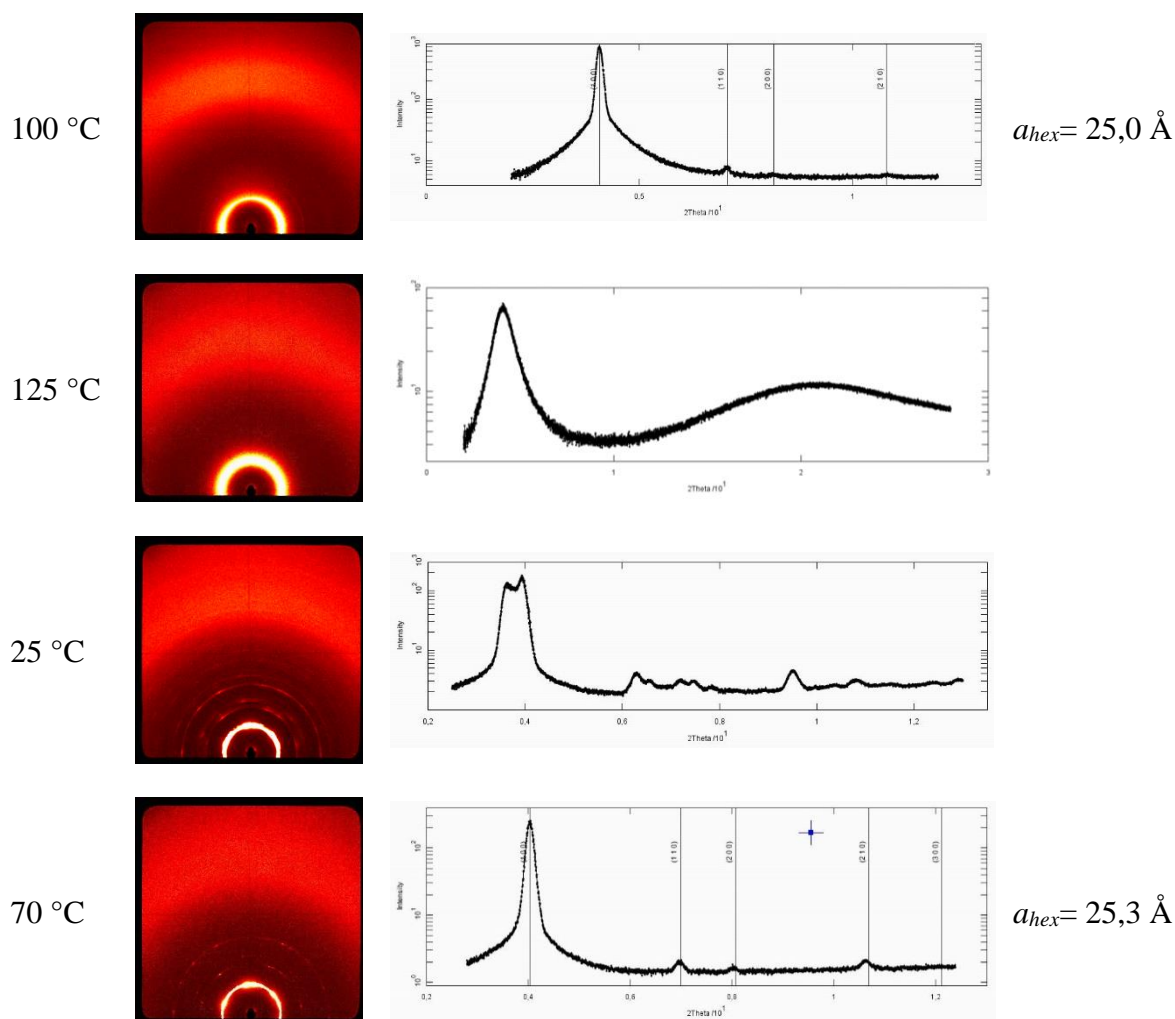


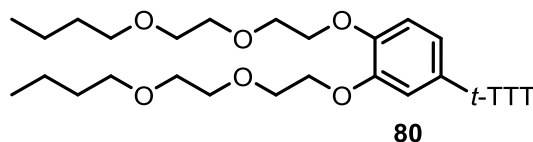
Abbildung 73: WAXS-Messungen der Verbindung **76**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

Das Diffraktogramm (Abbildung 73) bei 100 °C zeigt eine flüssigkristalline Phase mit einer hexagonalen Struktur. Damit besitzt Verbindung **76** eine kolumnar-hexagonale Phase zwischen 80 und 136 °C. Die Gitterkonstante bei 100 °C beträgt 25,0 Å und ist damit etwas kleiner als die des 3,4,5-Trioctyloxyphenyl-*t*-TTTs **137** bei 145 °C ( $a=25,2 \text{ \AA}$ )<sup>[33]</sup>. Die Messung bei 125 °C ergab leider kein Ergebnis hinsichtlich der LC-Phase, da das Diffraktogramm eine flüssige Substanz zeigt. Wahrscheinlich ist der Übergang zur isotropen Phase wesentlich breiter als es dem Thermogramm (Abbildung 72) entnommen werden kann, sodass beim langsamen Aufheizen bzw. Tempern schon bei 125 °C Klärung eintreten kann. Bei Raumtemperatur sieht man ein Diffraktogramm einer kristallinen Substanz. Für eine genaue Auswertung müssten weitere Messungen durchgeführt werden. Die letzte Messung erfolgte bei 70 °C um eine gehemmte Kristallisation nachzuweisen. Tatsächlich zeigt das Diffraktogramm eine Veränderung der kristallinen Modifikation. Statt mehreren Gittern wie bei Raumtemperatur ist bei 70 °C nur noch ein hexagonales Gitter zu sehen. Die Gitterkonstante beträgt 25,3 Å und ist nur wenig größer

als die Konstante bei 100 °C. Bei dieser Temperatur scheint die innere Energie genügend hoch zu sein, sodass eine vollständige Umwandlung in die bevorzugte Modifikation möglich ist.

## Phenyl-TTTs mit Butoxyethoxyethoxy-Substituenten

Insgesamt vier TTTs mit Diethylenglycolmonobutylethergruppen wurden dargestellt. Das 3,4-substituierte Phenyl-*t*-TTT wurde in dieser Arbeit dargestellt und erfolgreich zum *r*-TTT isomerisiert. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Laurenz Meidner wurden die Phenyl-*t*-TTTs mit 3,4,5- und 3,5-Substitution dargestellt und mittels POM und DSC charakterisiert.



Verbindung **80** besitzt, wie in zu sehen ist, ein komplexes Thermogramm. In der ersten Heizkurve sind neben einem Glasübergang bei knapp 20 °C drei weitere Übergänge zu sehen. In der Kühlkurve tauchen nur zwei Übergänge auf bevor die Substanz bei knapp 20 °C erneut verglast. Der Übergang bei etwa 85 °C, der dem Klärpunkt zuzuordnen ist, zeigt eine Unterkühlung von etwa 10 °C. Der zweite exotherme Übergang bei 50-55 °C kann nicht so einfach zugeordnet werden. Die zweite Heizkurve zeigt zu Beginn eine Glasstufe und schließlich 4 oder 5 weitere Phasenübergänge.

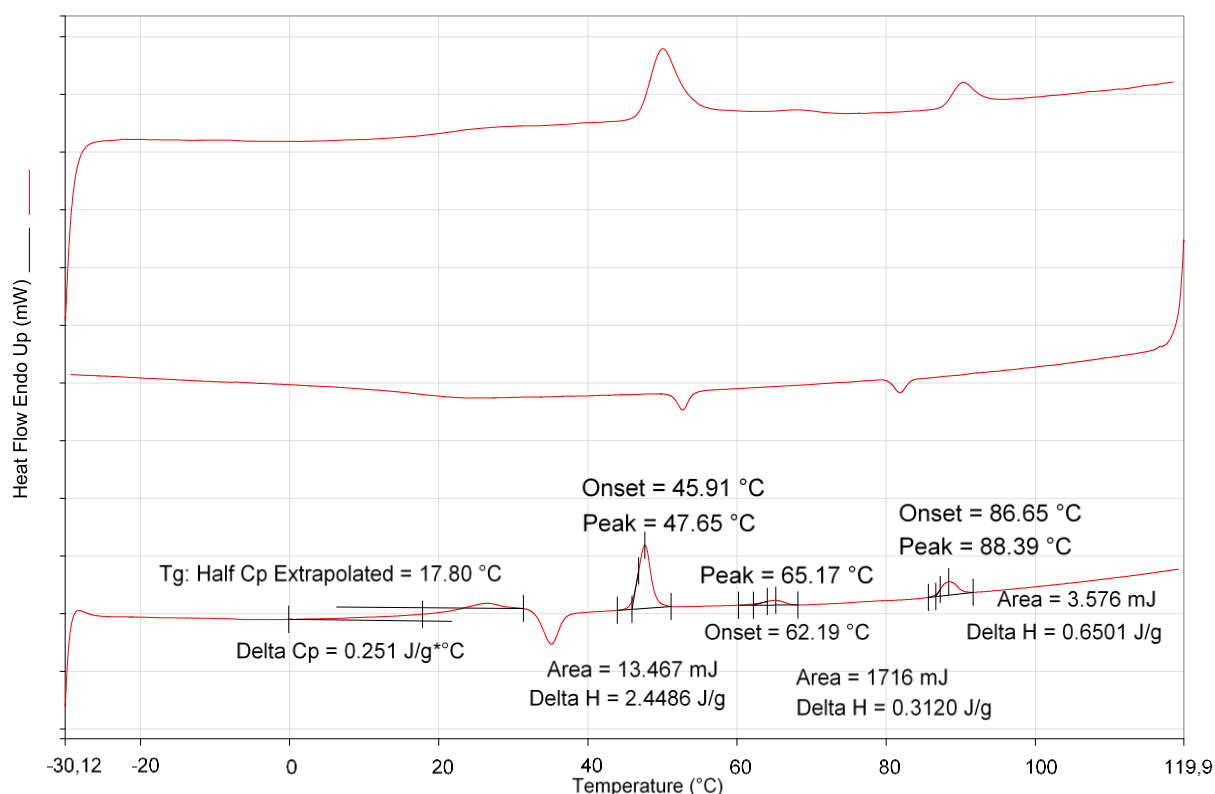


Abbildung 74: Thermogramm von **80**

Von niedrigen zu hohen Temperaturen findet zuerst, wie auch schon in den anderen Kurven zu sehen, ein Glasübergang bei 18 °C statt. Diesem schließt sich vermutlich direkt ein endothermer fest-fest-Übergang bei etwa 25 °C an. Etwa 10 °C höher findet ein deutlich zu sehender exothermer fest-fest-Übergang statt. Bei dieser Temperatur ist die innere Energie hoch genug

damit die energetische Barriere zwischen dieser und einer thermodynamisch stabileren Modifikation überwunden werden kann. Bei 46 °C ist der nächste Übergang, mit einer Enthalpie von 3,4 kJ/mol zu sehen. Dieser Übergang stellt sich mit den Ergebnissen aus der POM-Untersuchung als Klärpunkt heraus. Diese isotrope Phase ist für 17 °C stabil, bevor sie bei 62 °C in eine flüssigkristalline Phase umwandelt wird. Bei 87 °C gibt es einen zweiten Klärpunkt mit 0,9 kJ/mol und die Verbindung bleibt, zumindest bis 120 °C, in der isotropen Phase.

Bei Betrachtung des Thermogramms wurde zuerst angenommen, dass die Substanz zwei verschiedene LC-Phasen besitzt, erst bei intensiven POM-Untersuchungen konnte schließlich gezeigt werden, dass **80** eine wiedereintretende isotrope Phase besitzt.

Die folgenden Bilder wurden nach einem ersten Heiz- und Kühlvorgang aufgenommen. Die Verbindung befand sich somit in einem Glaszustand und war für den Betrachter isotrop (Abbildung 75a), ließ sich aber aufgrund einer hohen Viskosität nicht scheren. Eine Kristallisation konnte bei einer Heizrate von 2 °C/min leider nicht beobachtet werden. Ab 52 °C ließ sich die Substanz scheren wobei keinerlei Anisotropie erzeugt werden konnte. Bei 64 °C konnte eine Texturbildung beobachtet werden, bei der sich die Domänen langsam vergrößerten (Abbildung 75b-c). **80** bildet typische Fächer-Texturen und lässt sich bei 80 °C scheren, wobei sich die Strukturen innerhalb von 1-2 h zurückbilden (Abbildung 75d-f). Die Verbindung klärt bei 90 °C und bildet beim Abkühlen erneut Texturen, die sich ebenfalls Scheren lassen. Die LC-Phase ist somit in der POM-Untersuchung enantiotrop. Bei etwa 60 °C sieht man leichte Veränderungen in der Textur und ab 58,5 °C kann deutlich ein erneutes Klären beobachtet werden (Abbildung 75g-j). Mit einer Kühlrate von 4 °C/min ist die Substanz bei 56 °C isotrop. In dieser Phase lässt sich die Fluidität sehr gut anhand einer Luftblase zeigen. Diese wird durch die Scherkraft zu einem dünnen Faden gezogen, welcher sich dann zu einer kreisförmigen Blase zusammenzieht (Abbildung 75k-m). In einem erneutem Heizvorgang wird eine Texturbildung ab 64 °C beobachtet die die typischen Texturen für diskotische Flüssigkristalle zeigt.

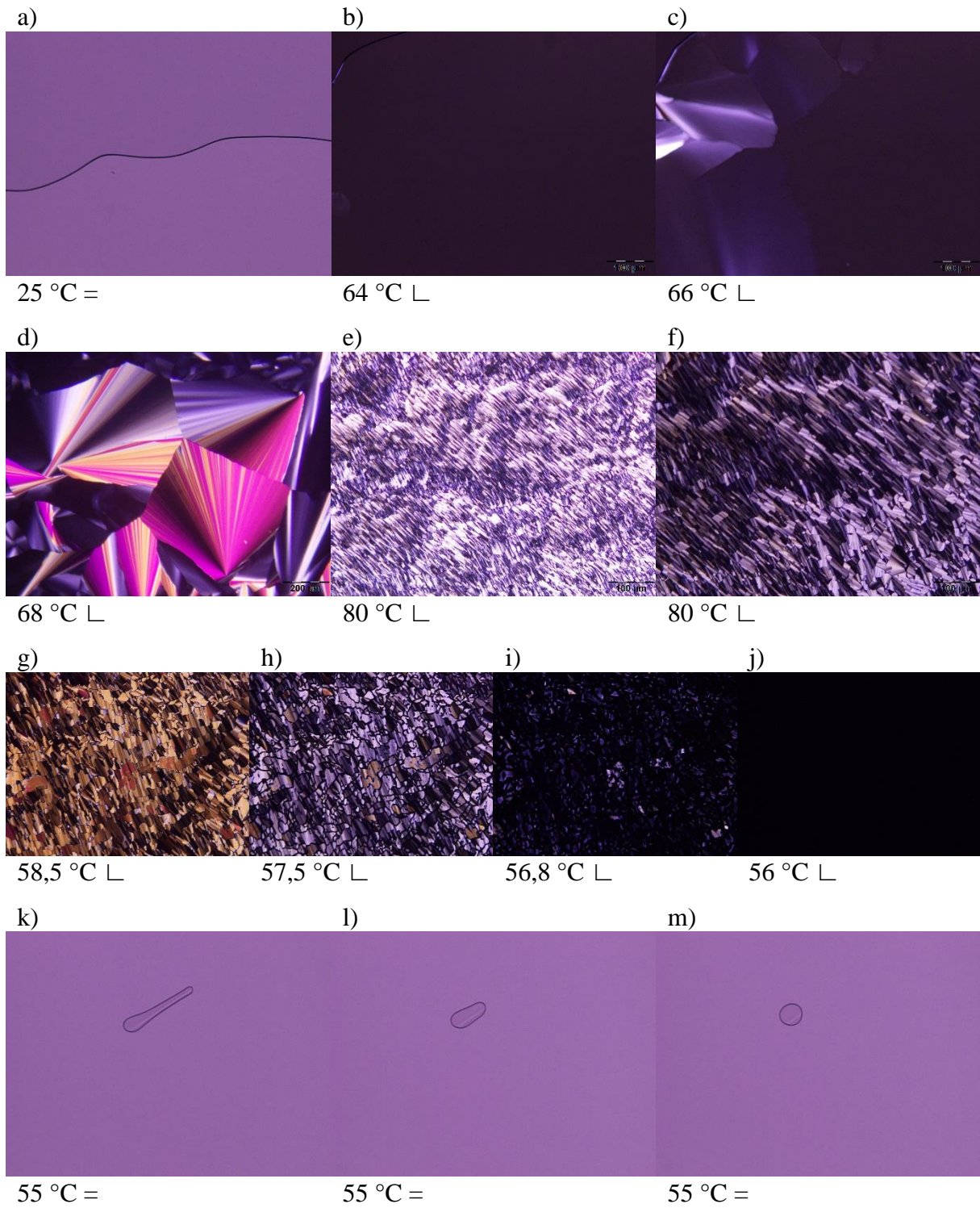


Abbildung 75: Bilder der POM-Untersuchung von **80** mit den jeweiligen Temperaturen und der Angabe ob die Polfilter gekreuzt  $\perp$  oder parallel  $\parallel$  zueinander standen: a) Startzustand; b) beginnende Bildung einer Textur (links); c) gleicher Bildausschnitt wie b) 13 min später; d) Fächer-Textur; e) Bild direkt nach Schervorgang; f) gleicher Bildausschnitt wie e) 60 min später; g-j) Abkühlvorgang mit  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , gleicher Bildausschnitt; k-m) gleicher Bildausschnitt nach k) 30 s; l) 60 s und m) 120 s nach einem Schervorgang

Zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Phase sollten WAXS-Messungen durchgeführt werden. Die Probenvorbereitung gestaltete sich jedoch als schwierig. Die Substanz klebte bei Raumtemperatur sehr stark an Glas weshalb das Einbringen und Einschmelzen in die Glaskapillare problematisch war. Die Substanz musste gefroren werden, damit sie in die Kapillare gebracht werden konnte. Problematisch ist darüber hinaus, dass der extrudierte Faden während der Extrusion abgekühlt wird und dabei eine isotrope Phase durchläuft. Die Faser verflüssigt sich dabei und verliert jegliche Nah- und Fernordnung. Eine Orientierung der Moleküle bzw. Kolumnen geht dabei verloren.

Im WAXS-Experiment wurde bei Raumtemperatur ein Diffraktogramm erhalten, das weder einer kristallinen noch flüssigen Phase klar zugeordnet werden kann. Ein tetragonal primitives Kristallgitter mit den angegebenen Gitterkonstanten erklärt die meisten Reflexe (Abbildung 76). Es könnte sich bei dieser Phase um einen glasartig erstarrten Flüssigkristall handeln, ein sogenanntes LC-Glas.<sup>[53]</sup>

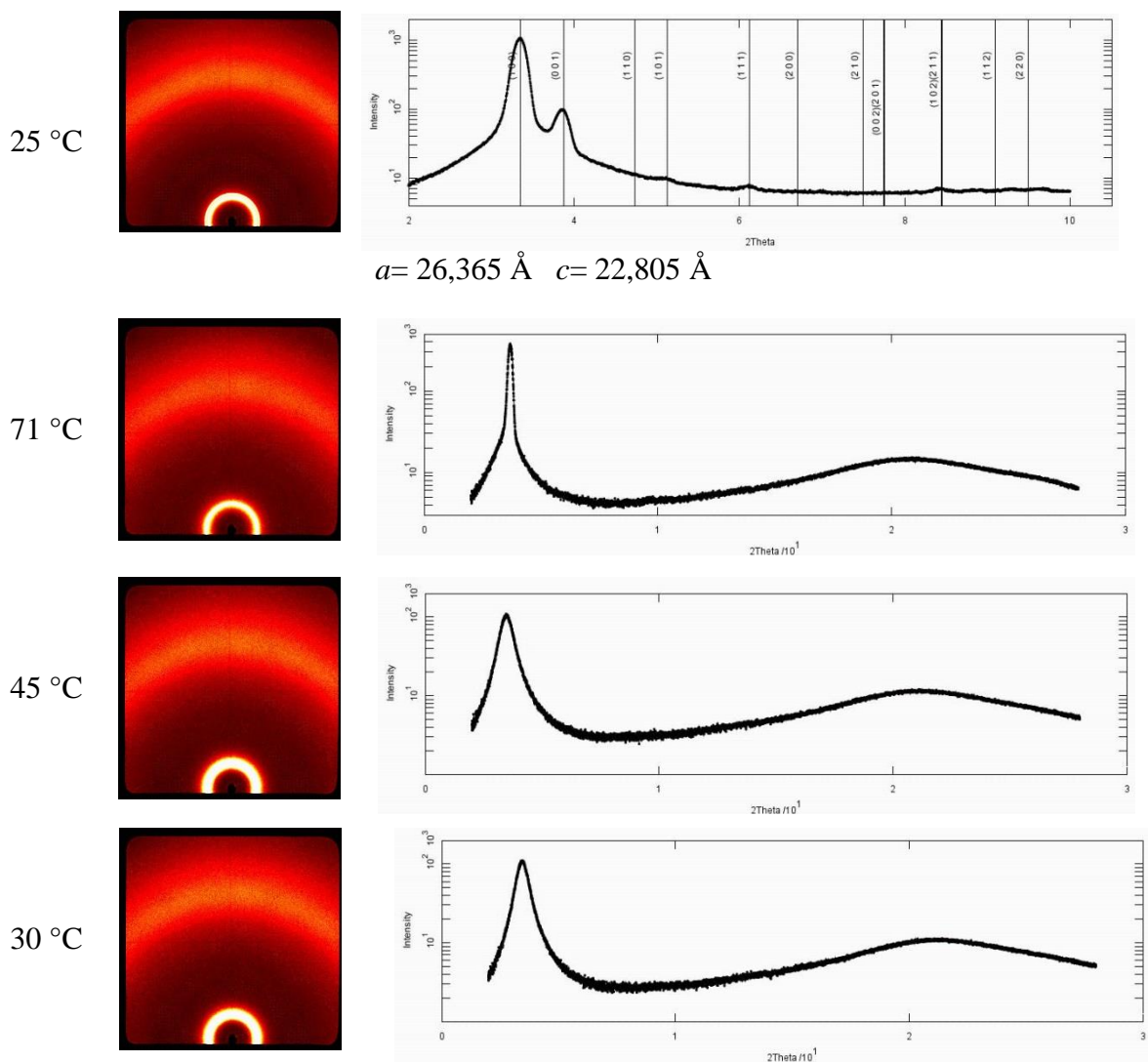
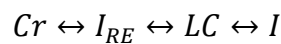


Abbildung 76: WAXS-Messungen der Verbindung **80**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm und Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$ .

Die Faser wurde im Röntgenapparat schließlich schnell auf 71 °C erhitzt und erneut gemessen. Das Diffraktogramm deutet auf eine flüssigkristalline Phase hin. Für eine isotrope Flüssigkeit ist der 100-Reflex zu scharf, für einen Kristall fehlen jedoch weitere deutliche, scharfe Reflexe. In den nächsten beiden Messungen, die beim Abkühlen aufgenommen wurden, sind lediglich Diffraktogramme von isotropen, flüssigen Phasen entstanden.

Nach diesen Untersuchungen besitzt die Substanz **80** zwischen dem festen Zustand (Kristall oder LC-Glas) und der kolumnar-flüssigkristallinen Phase eine flüssige Phase. Das Phasendiagramm mit steigender bzw. fallender Temperatur sieht dadurch folgendermaßen aus:



$I_{RE}$  steht dabei für eine wiedereintretende (englisch: re-entrant) isotrope Phase. Damit eine Phase wiedereintritt, muss das Phasendiagramm der freien Enthalpie beispielsweise wie in Abbildung 77 aussehen. Die Kurve der freien Enthalpie der LC-Phase muss die entsprechende Kurve der isotropen Phase zweimal schneiden. Da ein System immer einer Minimierung der freien Enthalpie entgegenstrebt, durchläuft ein System mit diesen Phasendiagrammen ausgehend vom Kristall mit steigender Temperatur die Phasen Cr – I – LC – I und mit fallender Temperatur I – LC – I – Cr.

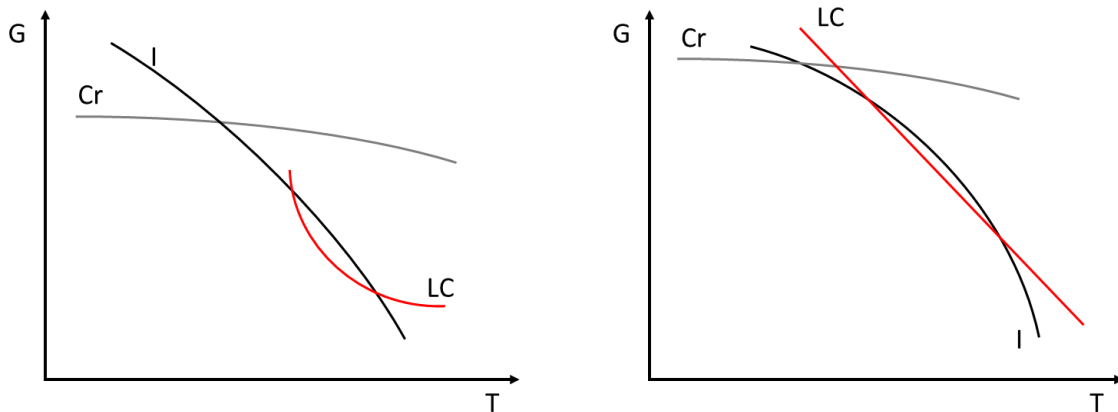


Abbildung 77: G-T-Phasendiagramme mit zwei Schnittpunkten zwischen LC-Phase und isotroper Phase

Da die Ableitung der freien Enthalpie nach der Temperatur, und damit die Temperaturabhängigkeit, wie nachfolgend gezeigt, die negative Entropie ist,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$$

könnte anstelle der freien Enthalpie auch die Entropie skizziert werden. Die Ableitung der Entropie nach der Temperatur bei konstantem Druck ergibt ist nach folgender Gleichung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{C_p}{T}$$



Anhand des Verlaufs der Wärmekapazität in einem  $C_p$ -T-Diagramm könnten genauere Aussagen über die Phasen getroffen werden.<sup>[59]</sup> Dadurch könnte herausgefunden werden, ob eher das linke oder das rechte Beispiel in Abbildung 77 zutreffend sind.

In der Regel sollte die Ordnung einer Phase mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmen, deshalb ist es von Interesse herauszufinden warum eine Verbindung statt einer flüssigkristallinen eine isotrope Phase bildet bzw. inmitten einer isotropen Phase einen Temperaturbereich besitzt indem die Verbindung flüssigkristallin ist. Da diese Beobachtung für TTTs bisher einzigartig ist, könnte vermutet werden, dass die Art der Seitenketten für dieses Verhalten verantwortlich ist.

Einen durchaus großen Einfluss kleiner Teile der Seitenketten konnten Gallardo et al. bei 3,4-Di-( $\omega$ -Hydroxyundecyloxy)phenyl-*t*-TTT **139** mit endständigen Hydroxygruppen beobachten. Die Wasserstoffbrückenbindungen führten zum völligen Zusammenbruch der LC-Phase, sodass die Verbindung lediglich einen Schmelzpunkt bei 111 °C besitzt.<sup>[51]</sup> Die Vergleichsverbindung 3,4-Didodecyloxyphenyl-*t*-TTT **140** zeigt zwischen 92 und 207 °C LC-Verhalten. Es ist bemerkenswert, dass der Übergang in die flüssige Phase nur um 19 °C erhöht ist, aber keine LC-Phase ermöglicht wird. Die H-Brücken zwischen den Hydroxygruppen sorgen wie erwartet für eine leichte Erhöhung des Schmelzpunkts und wechselwirken scheinbar so stark miteinander, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der aromatischen Kerne daneben zu schwach ist, sodass letztlich keine LC-Phase erzeugt wird.

Die Vermutung, dass die Seitenketten einen großen Einfluss auf dieses Verhalten haben, liegt an den unterschiedlichen Konformationen und elektronischer Eigenschaften der Alkyl- und Oligoethylenglycolketten. Während Alkylketten unpolar sind und Wechselwirkungen zwischen induzierter Dipol und induzierter Dipol (London-Kräfte) vorherrschen sind Oligoethylenglycole wesentlich polarer und Dipol-Dipol-Kräfte sind die wichtigsten Wechselwirkungen. Ein weiterer Unterschied ist in den Konformationen der Ketten zu finden. Alkylketten liegen typischerweise in sogenannten Zick-Zack-Ketten vor, in denen die Methylengruppen *trans* zueinander stehen. Bei PEG besitzen die Sauerstoffe einen großen Einfluss auf die Konformation da deren freien Elektronenpaare die Winkel von C-O-C verkleinern. Daraus resultiert eine *cis*-Stellung der Methylengruppen. Es wäre möglich, dass eine Überlappung des Alkyl- und Oligoethylenglycolteils der Seitengruppen bei niedrigen Temperaturen sehr ungünstig ist und dadurch gar nicht stattfindet (Abbildung 78). Erst bei höheren Temperaturen ist eine stärkere Überlappung der Seitenketten stabil und die Seitenkettenteile „mischen“ sich.

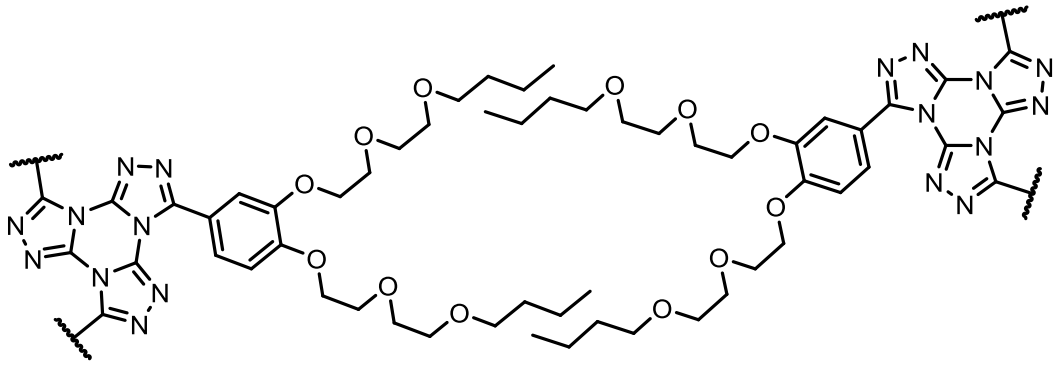
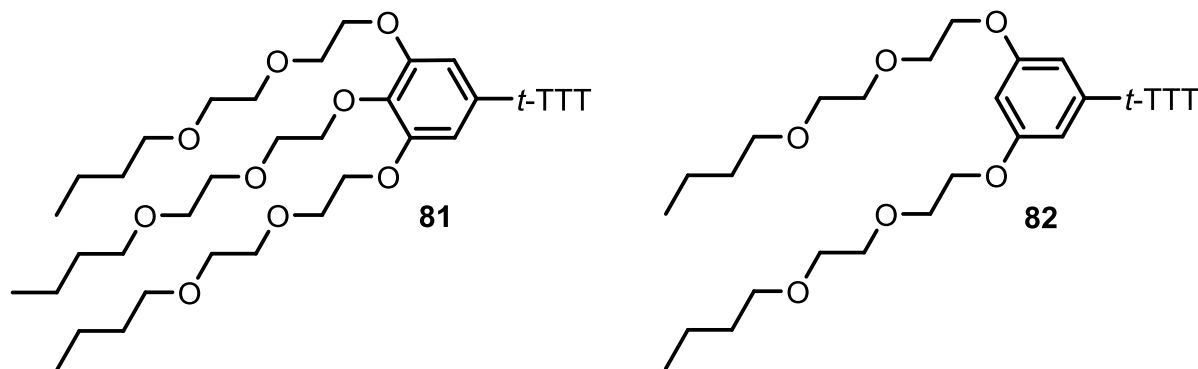


Abbildung 78: Alkyl-Alkyl-Überlappung in Buthoxyethoxyethoxyphenyl-*t*-TTTs

Sollte bei niedrigeren Temperaturen nur eine Überlappung der Butylreste möglich sein, reichen diese Wechselwirkungen vermutlich nicht aus um eine LC-Phase zu stabilisieren. Für einen so großen Kern, bestehend aus dem TTT-Kern und dem nicht interagierendem Teil der Seitenketten, sind Butylrest vermutlich nicht lang genug um eine flüssigkristalline Phase zu ermöglichen.



Die anderen *t*-TTTs mit Diethylglycolmonobutylethergruppen **81** und **82** zeigen beim Abkühlen aus der isotropen Phase ebenfalls die typischen Texturen einer kolumnar-hexagonalen Phase. Die Thermogramme zeigen jeweils zwei Übergänge mit entsprechenden Enthalpien:

$$\mathbf{81} \quad \quad \quad \mathbf{Cr} \quad 40^{\circ}\text{C} \left(12,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad \mathbf{LC} \quad 89^{\circ}\text{C} \left(2,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad \mathbf{I}$$

$$\mathbf{82} \quad \quad \quad \mathbf{Glas} \quad -16^{\circ}\text{C} \quad \quad \quad \mathbf{LC} \quad 35^{\circ}\text{C} \left(0,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad \mathbf{I}$$

Die Verbindungen **81** und **82** sind somit wie **80** in einem bestimmten Temperaturbereich flüssigkristallin wobei die 3,4-substituierte Verbindung mit 25 °C die kleinste LC-Phasenbreite besitzt. In der Regel werden unter *t*-TTTs gerade bei diesem Substitutionsmuster die größten Phasenbreiten gefunden. Die beiden anderen Verbindungen besitzen Phasenbreiten um 50 °C, wobei die 3,5-substituierte vermutlich eine kleinere Breite besitzt, da sie lediglich einen Glaspunkt aufweist und so das Phasenende nicht genau bestimmbar ist. Ein Vergleich der Phasenbreiten der drei Substitutionsmuster ist in nachfolgender Abbildung zu sehen.

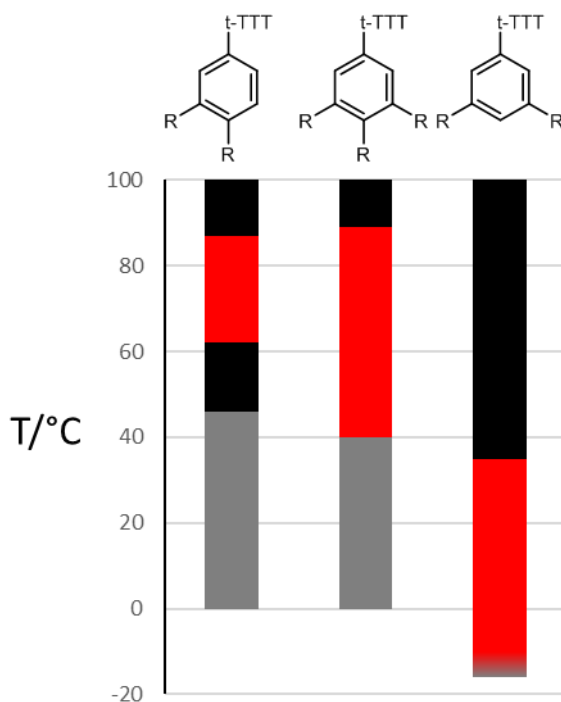
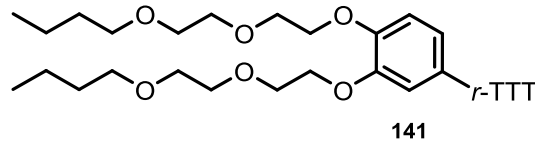


Abbildung 79: Übersicht über die Phasenbreiten und -lagen der Buthoxyethoxyethoxyphenyl-*t*-TTTs



Verbindung **80** wurde zur radialen Verbindung **141** thermisch isomerisiert. Diese Verbindung zeigt im Thermogramm zwei Übergänge, jedoch besitzt der erste bei 53 °C eine wesentlich kleinere Enthalpie (20,6 kJ/mol) als der zweite Übergang bei 91 °C (35,5 kJ/mol). Dies und die Tatsache, dass sich beim Abkühlen aus der isotropen Phase keine typische Textur bildet, sondern nur ein „krisseliges“ Bild (Abbildung 80a) deuten darauf hin, dass **141** kein LC-Verhalten zeigt. Die Verbindung lässt sich zwar bei 80 °C scheren (Abbildung 80b-c), jedoch zeigt sich nach dem Scheren keine Veränderung oder Reorganisation. Da die Übergänge in der Kühlkurve um 20 °C unterkühlt sind, könnte es sich bei dieser Temperatur auch um eine Schmelze handeln. Die feste Form liegt bei dieser Temperatur sozusagen in der eigenen geschmolzenen Substanz vor und ist so fluide und anisotrop.

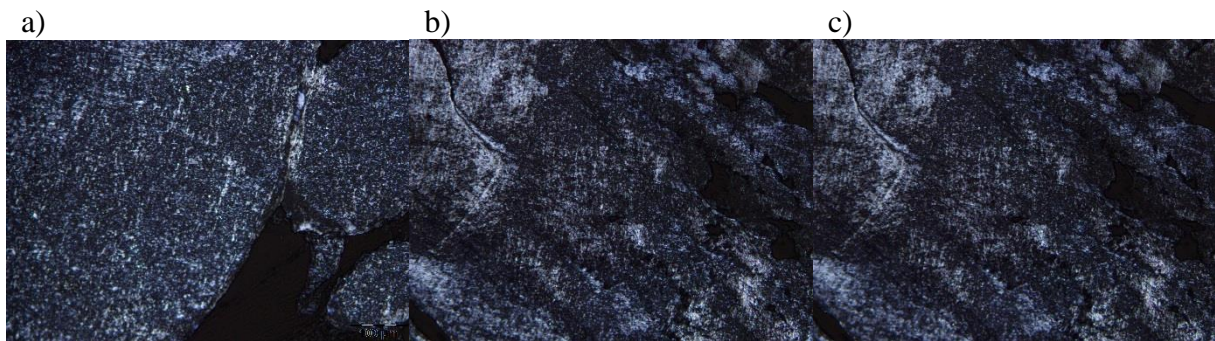
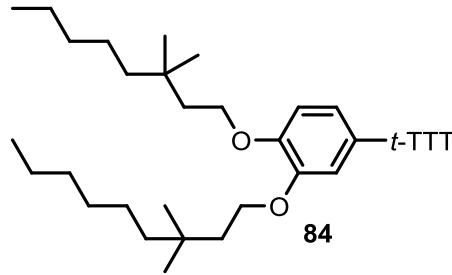


Abbildung 80: Bilder der POM-Untersuchung von **141**: a) gebildete Textur bei 80 °C; b) Bild direkt nach Schervorgang aufgenommen bei 80 °C c) gleicher Bildausschnitt wie b) 30 min später



Die Verbindung **84** wurde von Philip Wicker im Rahmen seiner Bachelorarbeit dargestellt. Diese Verbindung besitzt in den Alkylketten zwei Methylgruppen an der 3-Position dadurch werden die Konformationen der ersten drei Kohlenstoffe stark eingeschränkt was eventuell Einflüsse auf die Mesophase haben kann.

Die Verbindung zeigt in der POM-Untersuchung je nach Kühlrate homöotropes Wachstum oder eine Fächertextur (Abbildung 81). Die Verbindung lässt sich bei 125 °C scheren und bildet langsam neue Texturen aus.

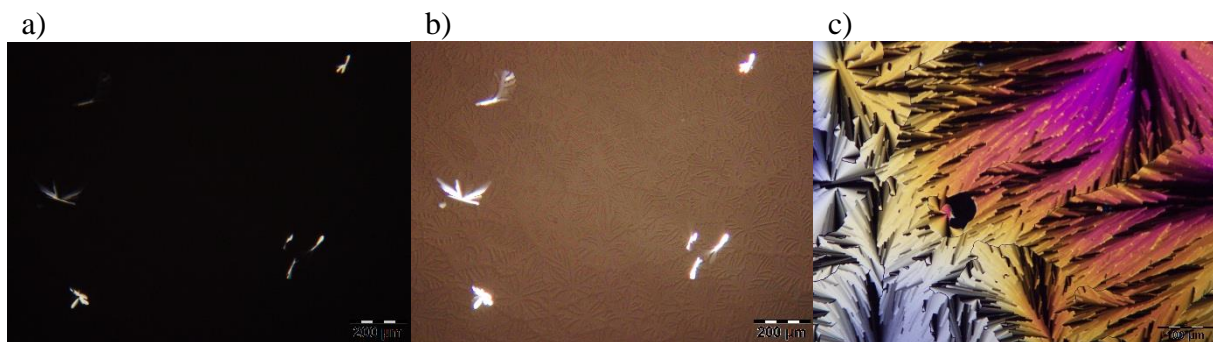


Abbildung 81: a) Homöotropes Wachstum von **84** bei 135 °C (Kühlrate: 1 °C/min); b) gleiches Bild wie a) mit einer Belichtung von 10 ms; c) Fächer-Texturen bei 137 °C ((Kühlrate: 3 °C/min)

Das Thermogramm zeigt in der zweiten Heizkurve einen Klärpunkt bei 154 °C und einen Glasübergang bei 7 °C. In der ersten Heizkurve ist statt eines Glasübergangs ein Schmelzpunkt zu sehen. Dieser liegt bei 56 °C und besitzt eine für TTTs typische Enthalpie von 17,4 kJ/mol, die Enthalpie des Klärpunkts ist mit 4,6 kJ/mol ebenfalls typisch. Anhand dieser Werte und der charakteristischen Texturen in der POM-Untersuchung ist davon auszugehen, dass die Substanz zwischen 56 und 154 °C eine flüssigkristalline Phase besitzt. Beim schnellen Abkühlen scheint nicht genügend innere Energie vorhanden zu sein um die Aktivierungsbarriere der Kristallbildung zu überwinden, weshalb die Substanz lediglich verglast und dadurch auch in der darauffolgenden Heizkurve lediglich einen Glaspunkt aufweist.

Zur Aufklärung der Struktur der LC-Phase wurden WAXS-Messungen durchgeführt, dafür wurde eine Faser bei 145 °C extrudiert und in angegebener Reihenfolge bei 25, 130, 100 und 25 °C untersucht. Die Diffraktogramme und Auftragungen der Intensität gegen  $2\theta$  sind mit der Temperatur und den Gitterkonstanten in folgender Abbildung zu sehen.

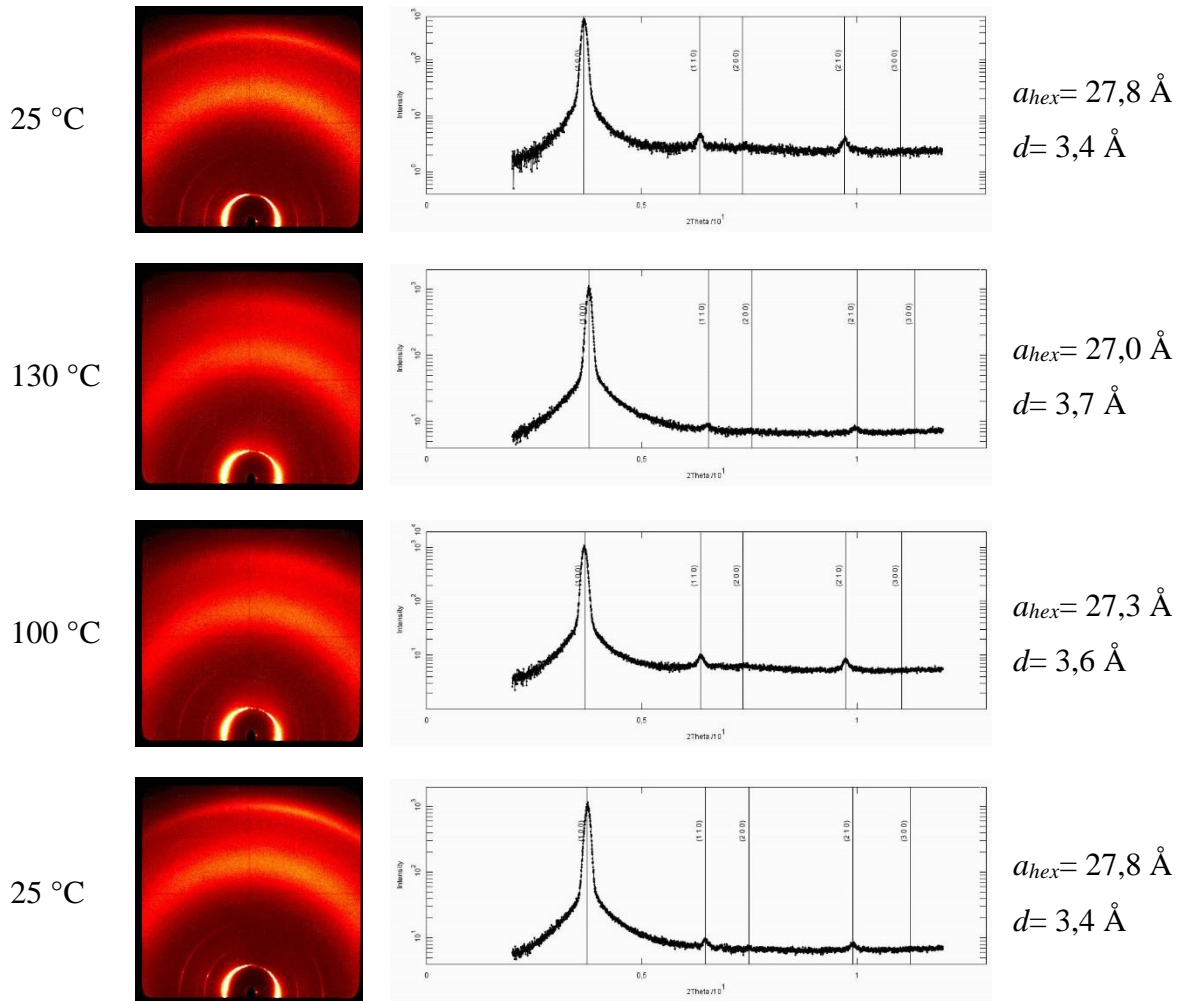


Abbildung 82: WAXS-Messungen der Verbindung **84**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante mit interkolumnaren Abständen. (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

In den Diffraktogrammen in Abbildung 82 ist eine Orientierung der Kolumnen innerhalb der Faser zu sehen. In den Diffraktogrammen bei 25 °C sind die Reflexe 110 und 210 schärfer und im Weitwinkelbereich tritt ein deutlicher Reflex auf, der den intrakolumnaren Abständen zuzuordnen ist. In Abbildung 83 werden die Weitwinkelbereiche der Diffraktogramme bei 25 und 130 °C verglichen. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Reflex deutlich zu sehen, während dieser bei höheren Temperaturen nur noch als Schulter des Halos auftaucht.

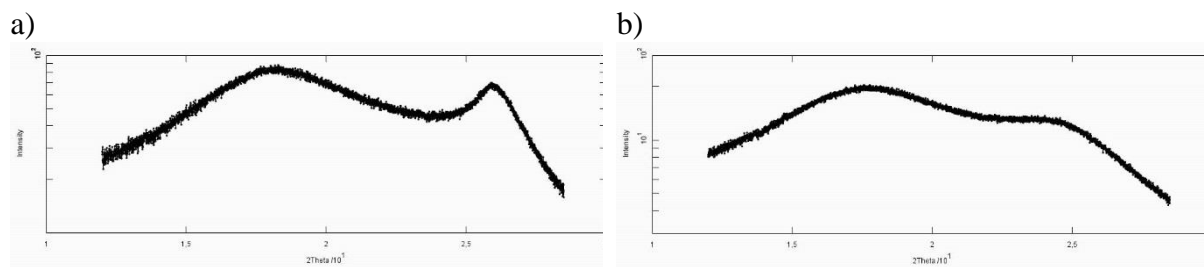


Abbildung 83: Auftragungen der Intensität gegen  $2\theta$  für den Weitwinkelbereich ab  $2\theta = 12$  bei a) 25 °C und b) 130 °C

Die Messungen zeigen bei allen Temperaturen eine kolumnar-hexagonale Phase. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtungen aus dem Thermogramm, dass die Verbindung beim Abkühlen aus der Mesophase nicht kristallisiert, sondern einen Glasübergang zeigt und so die Struktur erhalten bleibt. Die Gitterkonstante nimmt mit steigender Temperatur leicht ab, die Kolumnen müssen demnach enger aneinanderrücken und die Alkylketten mehr überlappen. Interessant ist, dass die Gitterkonstante für die Col<sub>h</sub>-Phase dieser Verbindung größer ist als die entsprechende Konstante von 3,4-Didecyloxyphenyl-*t*-TTT **142** mit 26,8 Å bei 145 °C. Die 3,3-Dimethylsubstitution könnte dafür verantwortlich sein, dass die Gitterkonstante größer als erwartet ist. Unverzweigten Alkylketten liegen ungestört zwar hauptsächlich in der *trans*-Konformationen vor, doch können sie so auch sehr gut mit anderen Alkylketten interkolumnar überlappen. Die 3,3-Dimethylsubstitution hält den Alkylkettenteil bis zur 5-Position in einer Konformation fest (Abbildung 84). Dadurch wird eine effektive interkolumnare Verzahnung der Alkylketten verschiedener TTTs stark behindert. Die übrige, „freie“ Propylrest sorgt schließlich für eine effektive Überlappung der Alkylketten der benachbarten Kolumnen und stabilisiert die LC-Phase. Die im Vergleich mit *n*-Alkoxyphenyl-TTTs verringerte Verzahnung und der starre Alkylkettenteil bewirken einen größeren Abstand zwischen den Kolumnen und damit eine größere Gitterkonstante.

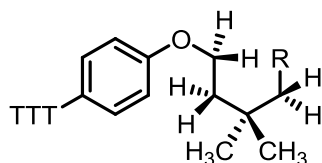


Abbildung 84: 3,3-Dimethyloctyloxyphenyl-TTT

Die Reflexe der intrakolumnaren Abstände werden mit steigenden Temperaturen diffuser und die Abstände vergrößern sich leicht. Die Abstände können in diesem Fall direkt als *c*-Parameter interpretiert werden, da die röntgenographische Dichte mit knapp 1 g/mL gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 1,02 g/mL übereinstimmt. Es ist darüberhinaus anzunehmen, dass der intrakolumnare Abstand gleichzeitig der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand ist, da vermutlich genau ein Molekül in der Elementarzelle ist. Die Korrelationslängen sind für die Messungen bei Raumtemperatur sehr viel größer (15-18) als für erhöhte Temperaturen (4-5). Insgesamt zeigt sich, dass sich die Verbindung innerhalb der Kolumne sehr viel besser anordnet wie die untersuchten Schwalbenschwanzverbindungen, die selbst bei Raumtemperatur wesentlich weniger korreliert sind und viel stärker fluides Verhalten entlang der Kolumne zeigen.

Zur Verbildlichung dieser Struktur wurde mit dem Programm Materials Studio<sup>®</sup> für diese Verbindung eine mögliche LC-Phase modelliert. Dabei wurden für die Zellparameter die Gitter-

konstante und der intrakolumnare Abstand genutzt. Ein Molekül wurde zuerst alleine geometrieoptimiert bevor eine Kolumne aus 6 Molekülen (jedes Molekül zum Vorherigen um  $60^\circ$  gedreht) kombiniert und geometrieoptimiert wurde. Für die Optimierung wurde auch ein Annealing (Molekulardynamik) bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt. Dadurch können die Molekülteile die ungünstig packen ein günstigeres Minimum finden. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 85 gezeigt. Die Moleküle liegen in diesem Beispiel gestapelt in Kolumnen vor welche eine hexagonale Überstruktur besitzen.

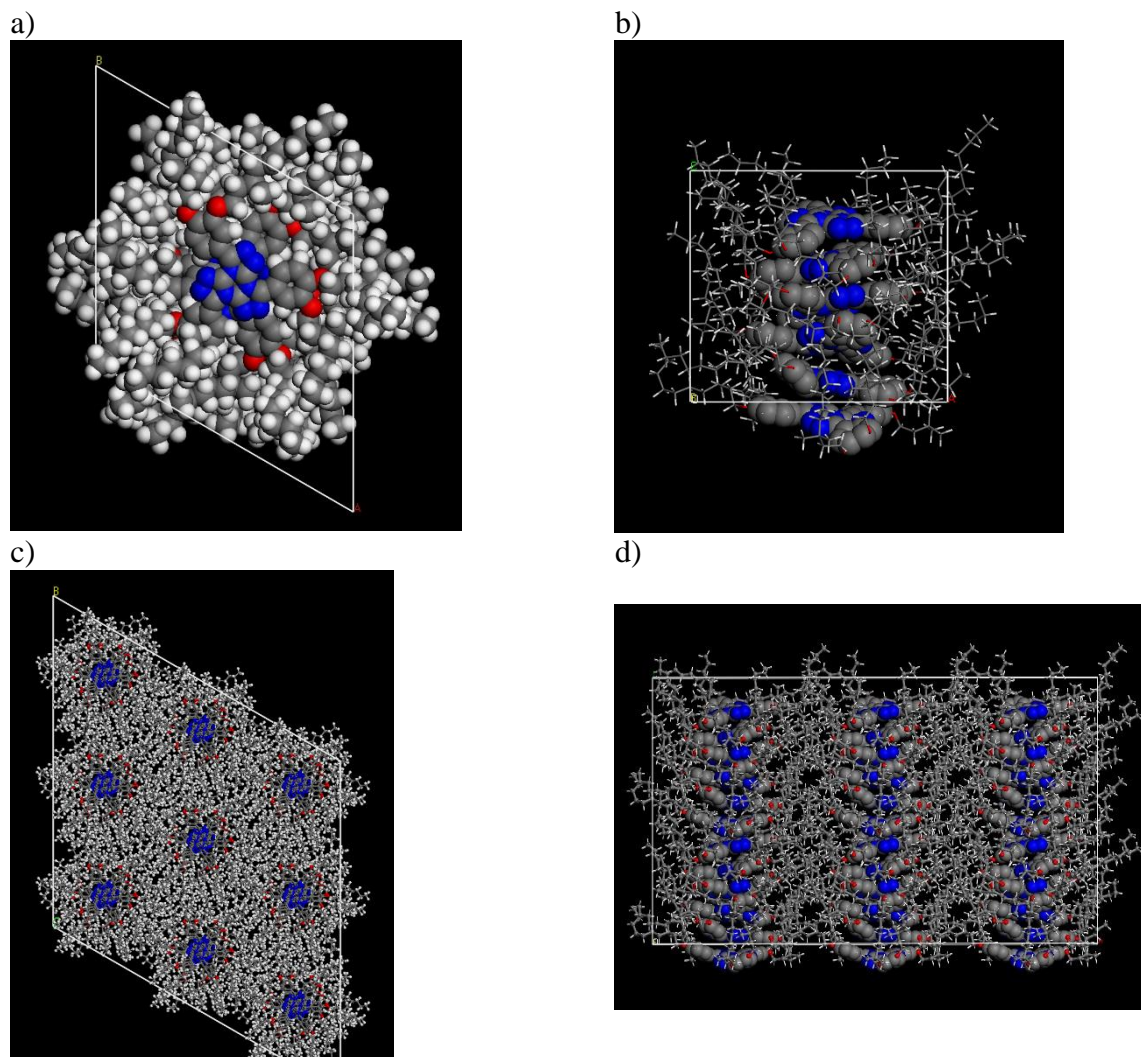
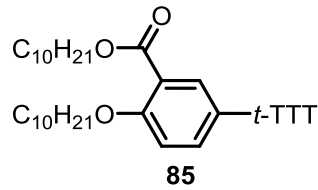
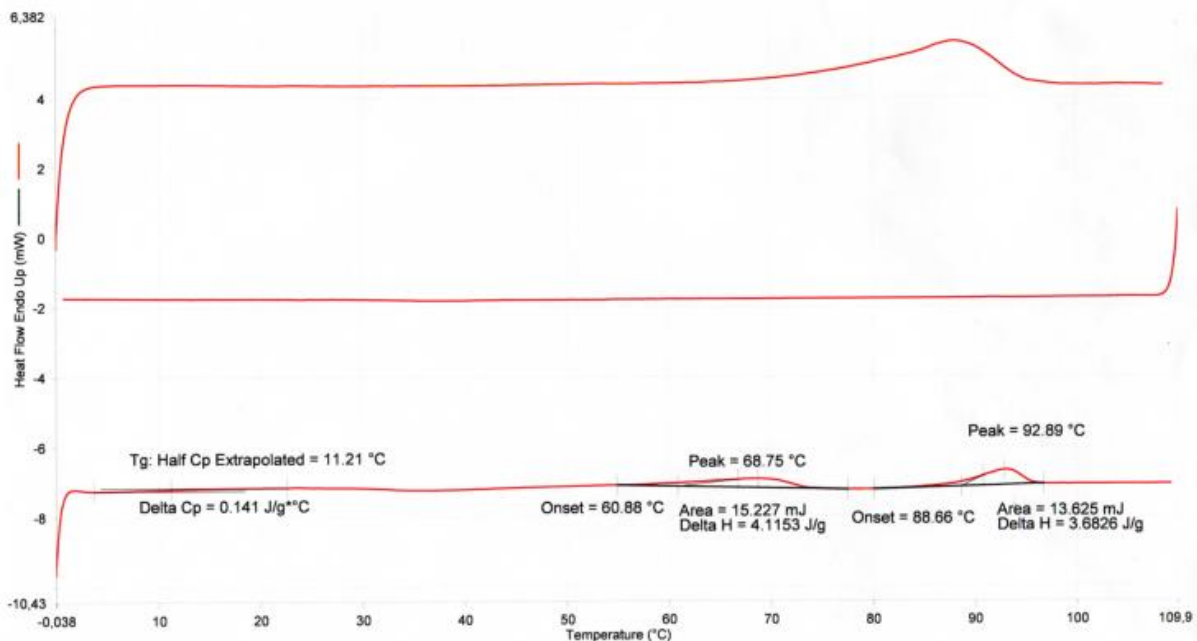


Abbildung 85: Bilder der simulierten flüssigkristallinen Phase von **84**: a) Kolumne von **84** aus c-Richtung; b) Seitenansicht der Kolumne mit hervorgehobenen Kernen; c) Aufsicht auf 3x3x12 Zellen; d) Seitenansicht von c)





Verbindung **85** zeigt in der DSC-Messung das nachfolgend abgebildete Thermogramm. In der ersten Heizkurve ist ein großer Peak zu sehen während in der Kühlkurve kein Peak sichtbar ist. In der zweiten Heizkurve treten zwei Peaks bei 61 und 89 °C auf. Die Enthalpien der Peaks betragen 6,0 und 5,3 kJ/mol.



Eine Untersuchung mittels POM ergibt einen Klärpunkt bei etwa 95 °C, jedoch treten beim Abkühlen bis 58 °C keine Texturen auf. Die dann auftretenden Texturen zeigen allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit einen kristallinen Stoff (Abbildung 86a). Wenn beim Abkühlen die isotrop erscheinende Substanz geschert wird, kann erst bei 75 °C eine Anisotropie erzeugt werden. Die in Abbildung 86b zu sehende Textur verändert sich allerdings kaum beim Tempern. Die Beobachtungen mittels POM deuten darauf hin, dass die Substanz nicht flüssigkristallin ist. Sie besitzt in der zweiten Heizkurve vermutlich einen Übergang zwischen zwei kristallinen Modifikationen und einen Schmelzpunkt bei 89 °C.

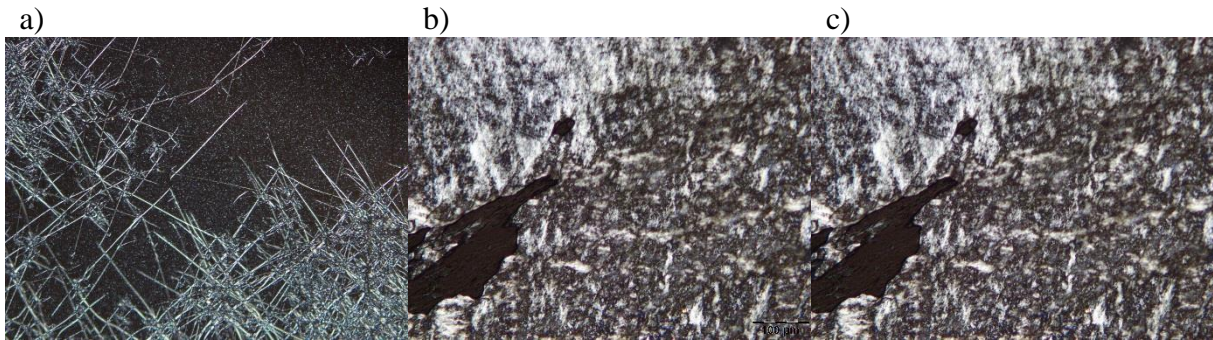
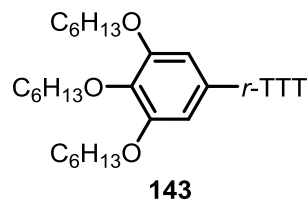


Abbildung 86: a) Textur von **85** bei 55 °C; b) **85** bei 75 °C geschert c) gleicher Bildausschnitt wie b) nach 1 min.



In einer POM-Untersuchung zeigt **143** einen Klärpunkt bei etwa 180 °C und bildet Texturen beim Abkühlen ab ca. 160 °C. Die Substanz zeigt hauptsächlich homöotropes Wachstum, welches an manchen Stellen von dendritischem Wachstum unterbrochen wird (Abbildung 87a). Die dendritischen Strukturen wandeln sich mit fallender Temperatur langsam in Fächer-Texturen um.

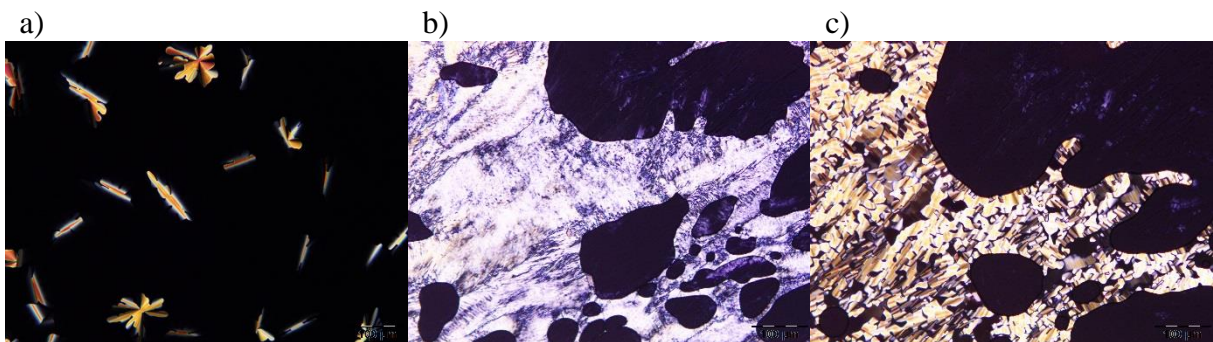


Abbildung 87: Bilder der POM-Untersuchung von **143**: a) Fächer-Texturen und dendritisches Wachstum bei 133 °C; schwarze Bereiche: homöotrope Orientierung; b) Bild direkt nach dem Scheren bei 85 °C; c) gleicher Bildausschnitt wie b) 4 min später

Die Substanz ist für den Beobachter am POM über einen weiten Bereich flüssigkristallin. So kann die Substanz bei 85 °C leicht geschert werden und bildet vergleichsweise schnell (4 min) neue Texturen (Abbildung 87b-c).

Eine Untersuchung mittels DSC ergab jedoch in allen Untersuchungen lediglich einen Übergang bei 13 °C mit einer Enthalpie von 8,9 kJ/mol. Ein zweiter Übergang konnte selbst bei Messungen bis 250 °C nicht gefunden werden.

Um weitere Erkenntnisse über die Phasen von **143** zu erhalten, wurden WAXS-Messungen durchgeführt. Bei der Extrusion fiel auf, dass die Substanz bei 150 °C so niederviskos war, dass kein Faden, sondern ein Tropfen erzeugt wurde. Ein Faden wurde schließlich bei 120 °C extrudiert. Die WAXS-Messungen sollten bei 25, 80, 100, 80 und 25 °C durchgeführt werden, doch war die Probe bei 100 °C nicht mehr im Röntgenstrahl. Vermutlich ist die Substanz schon bei diesen Temperaturen isotrop um aus dem Röntgenstrahl zu fließen. So sind lediglich die ersten zwei Diffraktogramme überhaupt auswertbar und in folgender Abbildung gezeigt.

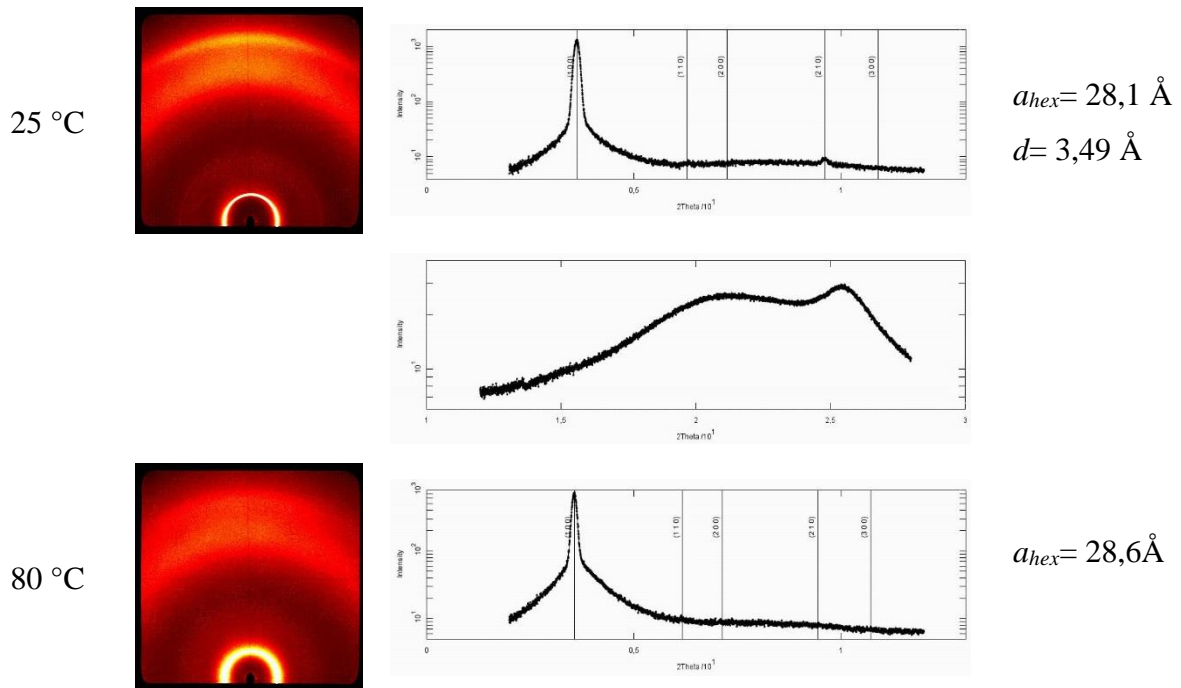


Abbildung 88: WAXS-Messungen der Verbindung **143**: Jeweils von links nach rechts: Temperatur, Diffraktogramm, Auftragung von Intensität gegen  $2\theta$  und Gitterkonstante mit interkolumnaren Abständen. (d-Werte im Anhang als Tabelle aufgelistet)

Bei 25 °C kann eine hexagonale Phase erahnt werden deren Gitterkonstante 28,14 Å beträgt. Das Diffraktogramm bei 80 °C zeigt eine hauptsächlich isotrope Substanz. Lediglich am 100-Reflex ist noch zu sehen, dass die Substanz nicht vollständig isotrop ist.

Anhand der Ergebnisse aus POM, DSC und WAXS besitzt die Substanz mit hoher Wahrscheinlichkeit eine kolumnar-hexagonale Phase. Bis zu welcher Temperatur diese Phase geht bzw. wo die Substanz ihren Klärpunkt besitzt ist mit den bisherigen Ergebnissen unklar. Es ist merkwürdig, dass die Enthalpie des Klärübergangs so gering ist, dass in der DSC kein Peak beobachtet werden kann.

## Einfluss der Alkylketten auf die Flüssigkristallinität der TTTs

Die flüssigkristallinen Phasen der Phenyl-TTTs sind in mehreren Arbeiten eingehend untersucht worden.<sup>[32,33,60,31,40]</sup> Es wurde gezeigt, dass eine Substitution der 2-Position im Phenylring zu einem Zusammenbruch der LC-Phase führt. In der Reihe der Didecyloxy-substituierten Phenyl-*t*-TTTs zeigen nur die Isomere mit 3,4- und 3,5-Substitution LC-Verhalten. Eine einzige lineare Alkoxykette in 3- oder 4-Position konnte bisher ebenfalls kein LC-Verhalten erzeugen. So sind bisher lediglich 3,4-di-, 3,5-di- und 3,4,5-trialkoxy-substituierte TTTs bekannt, die Flüssigkristallinität zeigen. Anhand dieser Beispiele zeigt sich die Abhängigkeit der flüssigkristallinen Phase von der Stellung der Alkylketten. Daneben besitzt die Geometrie des Kerns auch wesentlichen Einfluss auf die LC-Phase. Beispielsweise besitzen *t*-TTTs mit 3,4-Substitution die größten Phasenbreiten, in *r*-TTTs erzeugt jedoch die 3,4,5-Substitution die größten Phasenbreiten.

Wie in Abbildung 89 zu sehen ist, müssen die Alkylketten, zusammen mit den Alkylketten aus benachbarten TTTs, sehr viel Raum ausfüllen. In der Abbildung sind verschiedene Möglichkeiten gezeigt, wie sich die Alkylketten anordnen können. In dem tangentialen TTT (rechts) ist eine Konformation gezeigt, in der die Alkylkette sich beinahe tangential an die Phenyl-*t*-TTT-Struktur anlegt. Wenn diese Konformation öfter realisiert wird, können die Kolumnen der LC-Phase enger gepackt und der auszufüllende Raum verkleinert werden. In der radialen Form (links) ist eine solche Konformation wesentlich ungünstiger, da ein C – O – C-Winkel sehr klein werden müsste. Dadurch können die Säulen nicht enger gepackt werden und die Alkylketten müssen mehr freien Raum ausfüllen. Dies ist vermutlich der Grund warum 3,4-Dihexyloxyphenyl-*t*-TTT **144** flüssigkristallin ist, während 3,4-Dihexyloxyphenyl-*r*-TTT **145** es nicht ist.

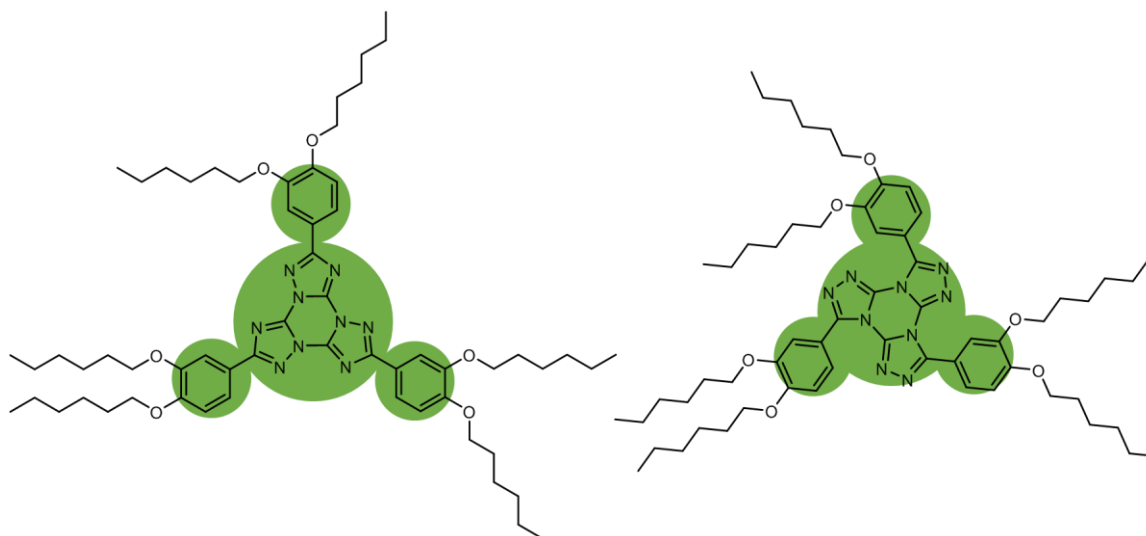


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Geometrie tangentialer und radialer TTTs

Die engere Packung der *t*-TTTs spiegelt sich auch in den Gitterkonstanten der kolumnar-hexagonalen Phasen wider, denn die der radialen TTTs sind allgemein größer als die der Tangentialen. Ein Faktor für die Größe der Gitterkonstante ist die generell größere Ausdehnung des Phenyl-TTTs in der radialen Form. Der Abstand vom Zentrum des Triazinringes zum *para*-Kohlenstoff des Phenylrings beträgt im radialen TTT 7,4 Å während er beim Tangentialen 6,5 Å beträgt. Die restliche Differenz wird wahrscheinlich durch die Peripherie verursacht, was sicher von der Anordnung der Alkylketten um die TTTs abhängt. Zwei Paare, mit gleichen flüssigkristallinen Strukturen, wurden bisher untersucht. Die restliche Differenz beträgt bei 3,4-Dihexadecyloxyphenyl-TTTs 0,9 Å und bei 3,4,5-Trioctyloxyphenyl-TTTs 3,3 Å. Aufgrund der geringen Menge an Beispielen können noch keine allgemeinen Aussagen getroffen werden, doch scheint der Raumbedarfsunterschied bei 3,4,5-trisubstituierten TTTs deutlich größer auszufallen als bei den 3,4-disubstituierten TTTs.

Die Phasenbreiten und -lagen der tangentialen TTTs sind in Abbildung 90 zu sehen. Es wird deutlich, dass die 3,4-disubstituierten Phenyl-TTTs die größten Phasenbreiten besitzen. In diesem Substitutionsmuster bleibt der Schmelzpunkt recht konstant bei 90-100 °C. Erst bei Kettenlängen ab 14 Kohlenstoff (nicht abgebildet) sinkt dieser drastisch, da noch eine zweite darunterliegende Mesophase gebildet wird. Der Klärpunkt steigt von Hexyl- zur Heptylkette stark an um dann langsam zu fallen (164 °C bei C-18).<sup>[25]</sup> Die Klärpunkte der anderen beiden

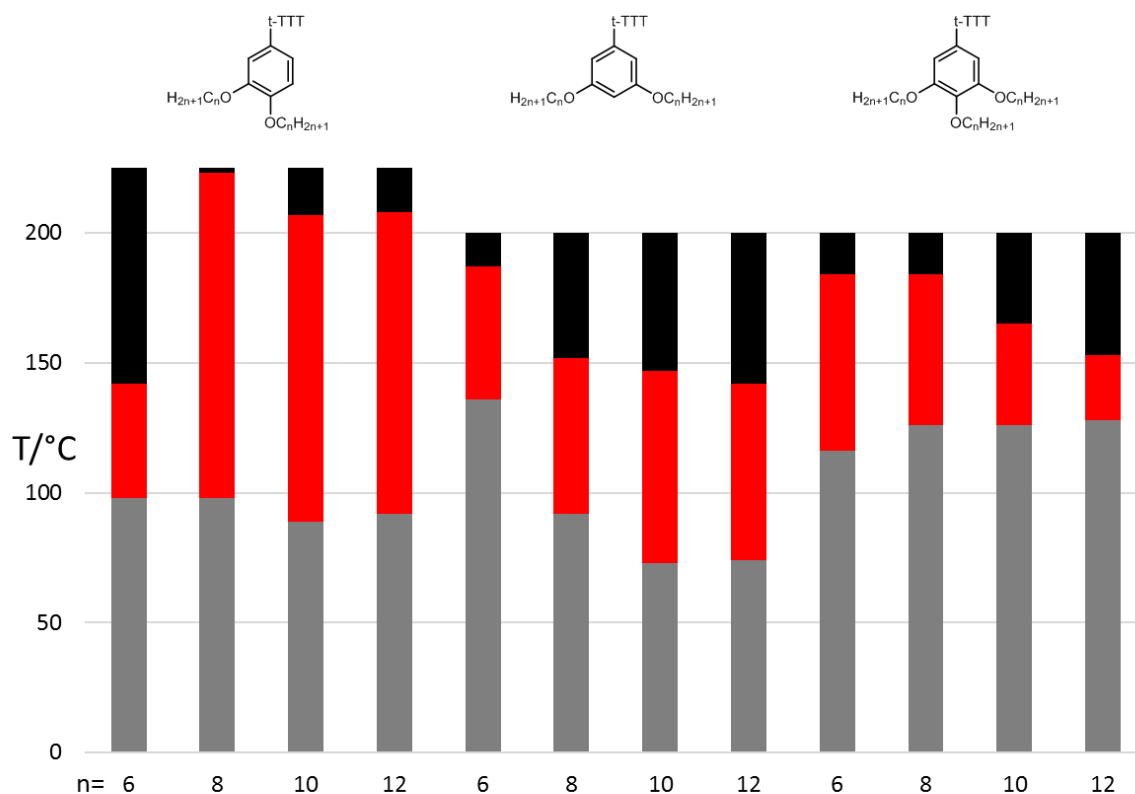


Abbildung 90: Übersicht über die Phasenbreiten und -lagen der *t*-TTTs mit linearen C-6, C-8, C-10 und C-12-Alkylketten

Substitutionsmuster fallen ebenfalls tendenziell mit steigender Kettenlänge. Die 3,5-disubstituierten besitzen dabei mit steigenden Kettenlängen stärker fallende Schmelzpunkte, sodass sogar steigende Phasenbreiten resultieren.

Die Schmelzpunkte der 3,4,5-trisubstituierten TTTs steigen dagegen ganz leicht an, sodass die Phasenbreiten von 68 °C bei Hexylketten auf 25 °C bei Dodecylketten fallen. Aus dem Verhalten kann abgeleitet werden, dass sowohl die Wechselwirkungen der TTT-Kerne als auch die Wechselwirkungen der Peripherie, bestehend aus Alkylketten für die Lage der Schmelz- und Klärpunkte verantwortlich sind. Ein anderes Verhalten zeigte sich für 2,3,5,6-Tetrakis(4-((5-(3,4-dialkoxyphenyl)oxadiazol-2-yl)phenyl))pyrazine deren Klärpunkte ab Alkylsubstituenten größer C-6 ein Plateau erreichten. Da die Kettenlänge dort scheinbar keinen Einfluss auf den Klärpunkt besaß, konnte geschlossen werden, dass der Klärpunkt nur von den Wechselwirkungen des aromatischen Kerns abhing.<sup>[61]</sup>

In dieser Arbeit wurden außerdem Diethylenglycolmonobutylether-Substituenten eingesetzt. Da Oligoethylenglycolether generell niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden Alkane besitzen, wurde eine Erniedrigung der Schmelzpunkte der TTTs erwartet und wie in folgender Abbildung 91 zu sehen auch gefunden.

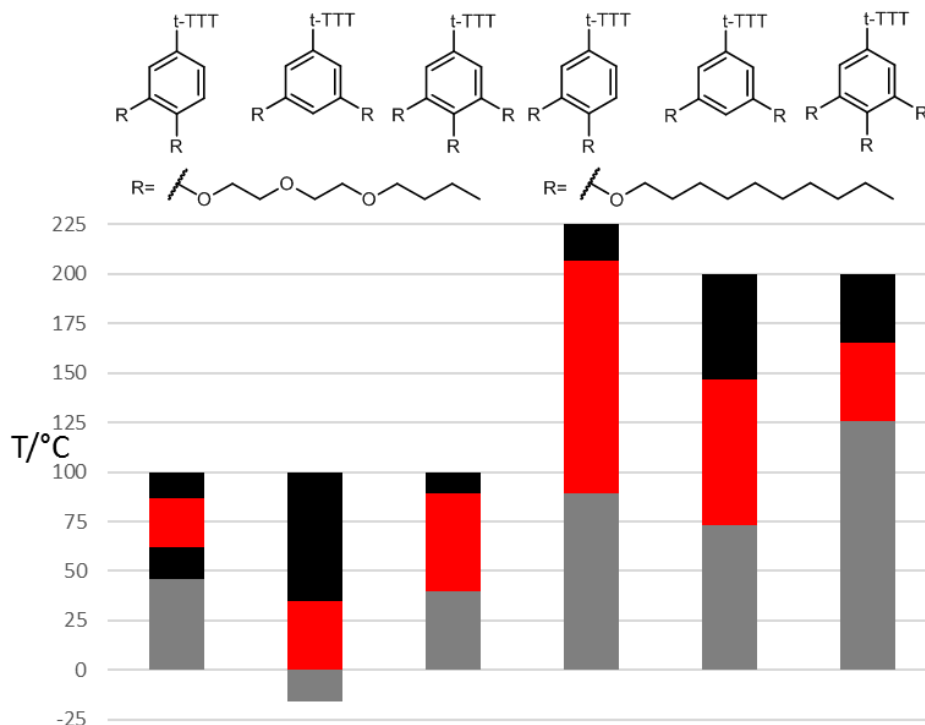


Abbildung 91: Phasen der TTTs mit Diethylenglycolmonobutylethern in der Peripherie

Bei jeder Verbindung ist gegenüber den entsprechenden Decyloxyphenyl-*t*-TTTs eine deutliche Senkung des Schmelzpunktes zu beobachten, bei der 3,5- und 3,4,5-Substitution sogar um fast 90 °C. Die Klärpunkte sanken ebenfalls in allen Fällen, teilweise sogar um mehr als 100 °C. So

besitzen zwei von drei Verbindungen eine kleinere Phasenbreite als das entsprechende Alkyl-Pendant, nur das 3,4,5-trisubstituierte **81** hat eine um 10 °C größere Phasenbreite als das entsprechende *t*-TTT.

Bei der 3,4-substituierten Verbindung **80** wird allerdings sehr deutlich, dass die Diethylenglycolmonobutylethergruppen nicht einfach mit *n*-Decylketten verglichen werden können. Bei Verbindung **80** tritt neben der Erniedrigung des Schmelz- und Klärpunktes ein eher seltenes Phänomen auf. **80** hat eine wiedereintretende flüssige Phase zwischen der LC- und festen Phase.

Der Einfluss von Verzweigungen in den Alkylketten auf die LC-Phase wurde ebenfalls untersucht. Verzweigungen sorgen im Allgemeinen für eine Erniedrigung des Schmelzpunkts im Vergleich zur unverzweigten Alkylkette. So wurden von T.Rieth und P. Wicker insgesamt 3 3,4-Dioctyloxyphenyl-*t*-TTTs synthetisiert, die entweder pro Kette je zwei Methylverzweigungen oder eine Ethylverzweigung besitzen (Abbildung 92).

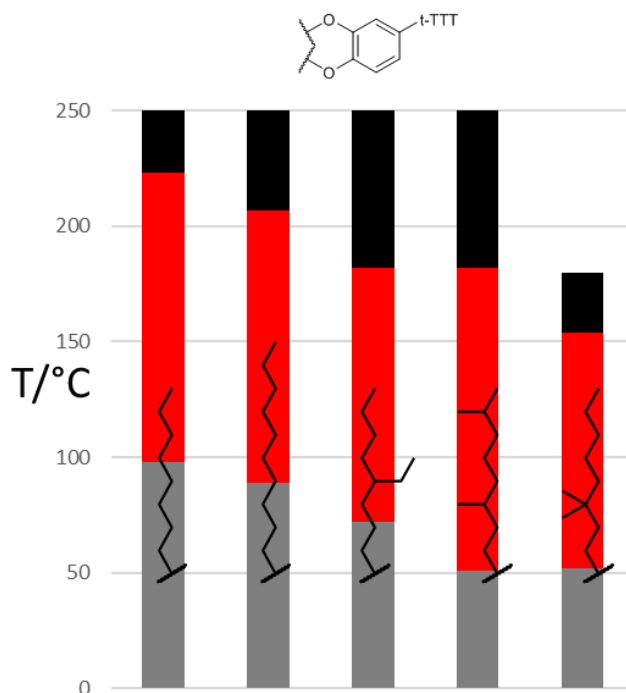


Abbildung 92: Verschiedene 3,4-Dialkoxyphenylketten

Die Schmelzpunkte sind im Vergleich zum TTT mit unverzweigten Alkylketten um 25-50 °C erniedrigt. Die Klärpunkte sinken ebenfalls (40-70 °C) was in fast allen Fällen zu verkleinerten Phasenbreiten führt. Nur mit den Tetrahydrogeranylketten resultiert eine Stabilisierung der LC-Phase was vermutlich an der Isopropylgruppe am Kettenende liegt, die eine wesentlich bessere Raumauffüllung ermöglicht.

In dieser Arbeit wurden sogenannte Schwalbenschwanzalkylether synthetisiert um die Flüssigkristalleigenschaften von Phenyl-*t*-TTTs mit nur einem Alkoxy substituenten zu studieren und mit denen der Dialkoxyphenyl-*t*-TTTs zu vergleichen. Die eingesetzten Alkylether können, in Anlehnung an ihre Synthese, als 2,2-disubstituierte Ethylether aufgefasst werden, wobei als Substituenten Hexyl- (**67**), Octyl- (**68**), Decyl- (**69**), Dodecyl (**70**) und 2-Ethylhexylgruppen (**71**) eingesetzt wurden. Die Idee dahinter war, dass diese TTTs mit nur einem Phenylalkylether zwei nahezu unabhängige Alkylketten besitzen, die wie in 3,4-disubstituierten Phenyl-*t*-TTTs zu LC-Verhalten führen.

Wie in Abbildung 93 zu sehen, können Phenyl-TTTs mit einem einzigen Schwalbenschwanzalkylether je Phenylring tatsächlich flüssigkristallin sein.

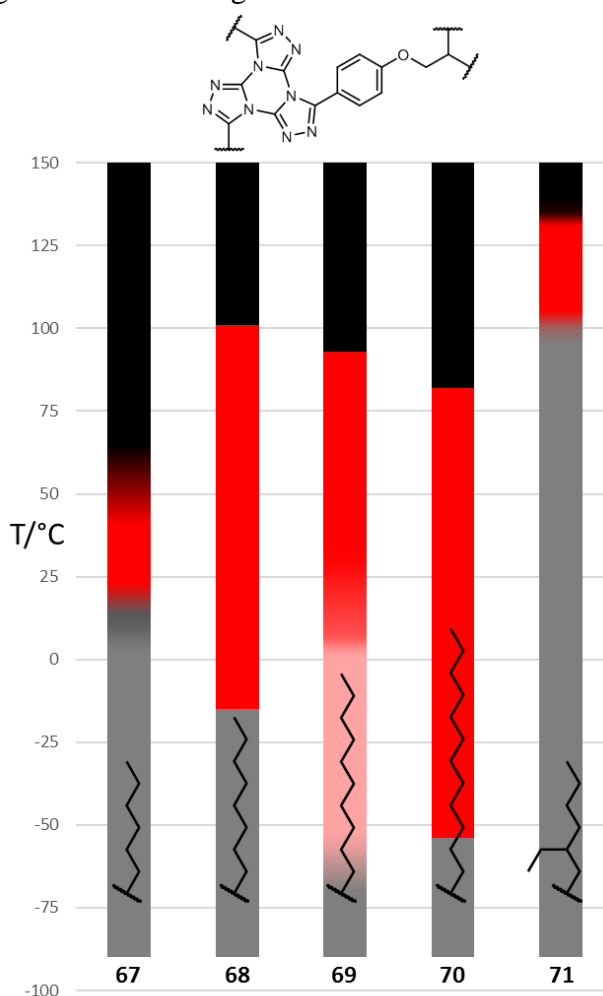


Abbildung 93: Überblick über die Phasenbreiten und -lagen der Schwalbenschwanzalkylether. (für **71** wurde die in der POM beobachtete Phasenbreite verwendet)

Im Vergleich zu den Verbindungen mit linearen Alkoxy substituenten in 3- und 4-Position liegen die Schmelzpunkte bei niedrigeren Temperaturen, außer für die dreifach verzweigte Alkylkette (Abbildung 93 rechts). Für **67** und **69** wurden lediglich Glaspunkte gefunden, die bei 14 °C bzw. 8 °C und -70 °C liegen, die gefundenen Schmelzpunkte liegen alle unterhalb 0 °C. Der Schmelzpunkt von **71** liegt für den Grad der Verzweigung erstaunlich hoch, doch könnte



die ebenfalls hohe Symmetrie auch zu sehr stabilen Packungseffekten führen, die den Schmelzpunkt drastisch steigen lassen. Wenn in der festen Phase andere (stabileren) Kristallgitter realisiert werden, können die Schmelzpunkte im Vergleich zur unverzweigten Kette steigen. Beispiele hierfür sind Neopentan / *n*-Pentan und 2,2,3,3-Tetramethylbutan / Octan.<sup>[62]</sup> Aus Abbildung 93 lässt sich entnehmen, dass mit steigender Kettenlänge die Phasenbreite steigt, während die Schmelz- und Klärpunkte fallen. Da zwei von vier Substanzen lediglich einen Glasübergang besitzen, kann ein klarer Trend der Schmelzpunkte nicht festgestellt werden. Die bisherigen Daten zeigen lediglich eine Tendenz, die durch weitere Datenpunkte untermauert werden müssten. Die drastische Vergrößerung der Phasenbreite von **67** zu **68** wurde schon bei den 3,4-disubstituierten Phenyl-*t*-TTTs (Abbildung 90) beobachtet. Interessant ist, dass sich die Phasenbreiten der zwei TTTs mit den kürzesten Ketten **67** und **71** mit etwa 45 °C sehr ähneln. Diese Phasenbreiten entsprechen etwa der des 3,4-Dihexyloxyphenyl-*t*-TTTs was bedeuten könnte, dass nicht die gesamte Anzahl der Kohlenstoffe in der Alkylkette oder die längste Alkylkette ausschlaggebend ist, sondern die Längen der Alkylketten ab der Verzweigung in der  $\beta$ -Alkoxy-Position. Das 3,4-Diheptyloxyphenyl-*t*-TTT besitzt nämlich eine LC-Phase zwischen 100 °C und 225 °C und hätte genau 14 Kohlenstoffe in der Peripherie.<sup>[25]</sup> Die Phasenbreiten der höheren Schwalbenschwanzalkylether stimmen mit den entsprechenden 3,4-disubstituierten Phenyl-*t*-TTTs nicht so gut überein. **68** und **69** besitzen eher kleinere Phasenbreiten als 3,4-Dioctyloxyphenyl-*t*-TTT und 3,4-Didecyloxyphenyl-*t*-TTT während **70** eine etwas größere Phasenbreite als das entsprechende Pendant zeigt. Die Phasenbreite von **69** ist dabei leider nicht genau bestimmbar, da ein Glasübergang nicht notwendigerweise ein Ende der flüssigkristallinen Phase bedeuten muss.

Obige Ergebnissen zeigen, dass die Schwalbenschwanzalkylether, die in *para*-Position mit dem Phenyl-*t*-TTT verknüpft sind, eine Alternative für 3,4-dialkoxy-substituierte Phenyl-*t*-TTTs mit niedrigeren Übergangstemperaturen darstellen können.

WAXS-Experimente an diesen Verbindungen konnten nicht nur die Flüssigkristallphasen charakterisieren, sondern auch zeigen, dass alle TTTs dieser Reihe einen ähnlichen intrakolumnaren Aufbau haben. Die LC-Phasen von **67**, **69** und **70** wurden untersucht und die Gitterkonstanten *a* bestimmt.

$$a_{hex}(\mathbf{67}) = 27,34 \text{ \AA}$$

$$a_{hex}(\mathbf{69}) = 30,81 \text{ \AA}$$

$$a_{hex}(\mathbf{70}) = 32,48 \text{ \AA}$$

Der Unterschied zwischen **69** und **70** beträgt eine Ethylen-Einheit in der Peripherie aber die Gitterkonstante ändert sich nur um 1,67 Å. Da der intrakolumnare Abstand der TTTs ( $d$ -Wert) ebenfalls zu klein für den  $\pi$ - $\pi$ -Abstand ist, kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Verbindung **70** eine ähnliche Struktur wie **69** einnimmt. In diesem Fall bewirkt eine zusätzliche Ethylen-Einheit in der Peripherie eine Vergrößerung von 1,67 Å. Im Vergleich zu **69** besitzt das um zwei Ethylen-Einheiten kleinere **67** eine Gitterkonstante die 3,47 Å kleiner ist. Dies entspricht etwa dem doppelten Unterschied zwischen **69** und **70**, was vermuten lässt, dass auch das kleinere Homologe **67** eine ähnliche Struktur einnehmen sollte.

Eine weitere Information, die aus diesen Daten gewonnen werden kann, ist die „effektive“ Länge einer Ethylen-Einheit in diesen Strukturen. Mit den Bindungslängen und -winkeln für aliphatischen Ketten würde eine Länge von 2,51 Å für eine Ethylen-Einheit berechnet werden. Dieser berechnete Wert ist deutlich größer als der experimentell bestimmte. Daran ist gut zu sehen, dass die Alkylketten nicht geradlinig von dem TTT abgehen, sondern sich verknäueln.

Eine weitere Unterstützung der Analogie zwischen den Schwalbenschwanzalkylether und 3,4-disubstituierten TTTs ist die Tatsache, dass die zwei isomerisierten  $r$ -TTTs **135** und **136** keine flüssigkristalline Phase besitzen. Die radialen TTTs mit einer 3,4-Disubstitution zeigen erst bei Tetradecyloxygruppen eine sehr schmale kolumnar-hexagonale Phase, die bei Hexadecyloxygruppen nach zwei anderen Mesophasen ebenfalls auftritt. Sollten sich die Schwalbenschwanzalkylether auch in dieser Hinsicht analog verhalten ist eine LC-Phase erst bei 2-Tetradecylhexadecylketten oder noch längeren zu erwarten.

Eine Verknüpfung der Schwalbenschwanzalkylether in der 3-Position des Phenylrings führte in den Beispielen dieser Arbeit nicht zu flüssigkristallinem Verhalten. Der niedrige Übergang zwischen fester und isotroper Phase (Glasübergang bei -64 °C) von **83** legt nahe, dass die Bildung von kristallinen Strukturen sehr stark behindert wird. Die Struktur der festen Phase sowie die des Flüssigkristalls sollte am stärksten von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der TTT-Kerne geprägt sein. Da der, im Vergleich mit anderen TTTs, niedrige Glasübergang eine Störung der Kristallbildung anzeigt, wird vermutlich auch die Bildung der Kolumnen in der LC-Phase gestört sein was schließlich dazu führt, dass **83** keine flüssigkristalline Phase besitzt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Verbindung 2,3-Didecyloxyphenyl- $t$ -TTT beobachtet, bei der ebenfalls der Aufbau der Kolumnen stark gestört ist. Dass sich die Schwalbenschwanzalkylphen-3-ylether analog zu diesen TTTs verhalten ist bei Betrachtung der Molekülformel zwar naheliegend, doch wurden hierfür von beiden Verbindungstypen zu wenige Vertreter untersucht und verglichen.

Die isomerisierte Verbindung **134** zeigt ebenfalls kein LC-Verhalten, allerdings einen um 139 °C höheren, echten Schmelzpunkt. Die Hemmung der Kristallisation ist in der radialen Verbindung demnach nicht mehr so stark ausgeprägt. Die Synthese eines 2,3-disubstituierten radialen TTTs scheint an dieser Stelle lohnenswert, da auch hier ein Vergleich dieser Substanzen naheliegend ist. Eine Substitution an der 2-Position in einem radialen TTT sollte nicht so starke Auswirkungen auf die Flüssigkristalleigenschaften haben wie in dem entsprechenden *t*-TTT. Im Gegensatz zu dem tangentialen TTT konkurrieren der TTT-Kern und die Alkylketten der 2-Position nicht so stark um einzunehmenden Raum. Dadurch gibt es mehr Konformationen die energetisch günstig sind und eine Kolumnenbildung nicht behindern. Ob letztlich doch zu viele „ungünstige“ Konformationen existieren oder schlicht die Raumauffüllung nicht ausreicht um eine LC-Phase zu stabilisieren, kann mit der Datengrundlage nicht entschieden werden. Wird die Verbindung **134** stattdessen mit 3,4-Dioctyloxyphenyl-*r*-TTT verglichen, ist es ebenfalls nicht verwunderlich, dass **134** nicht flüssigkristallin ist, da die Vergleichsverbindung auch kein LC-Verhalten zeigt.

Bei Schwalbenschwanzalkylethern kann nicht nur die Art der Alkylkette hinter der Verzweigung verändert werden. Daneben kann aber auch die Position der Verzweigung versetzt werden. Es wurden zwei weitere TTTs im Rahmen der Bachelorarbeiten von Johanna Kölling und Philipp Wicker dargestellt, die die Verzweigung statt an der  $\beta$ -Position an der  $\alpha$ - oder an der  $\gamma$ -Position tragen (Abbildung 94).

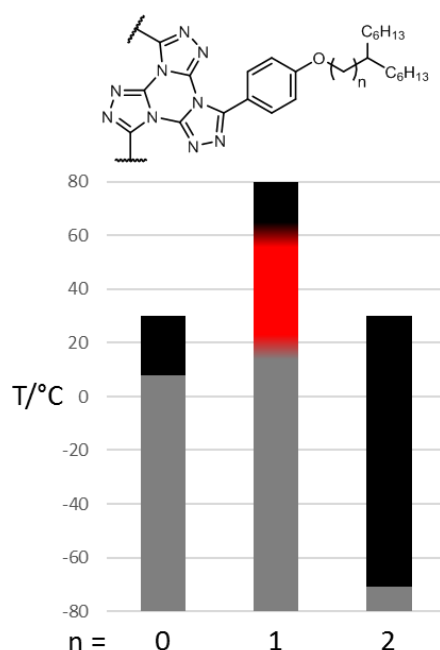


Abbildung 94: Vergleich der Phasenlagen von **73** ( $n=0$ ), **67** ( $n=1$ ) und **72** ( $n=2$ )

Lediglich der „echte“ Schwalbenschwanzalkylether zeigt bei diesen Beispielen flüssigkristallines Verhalten, die beiden anderen Verbindungen besitzen lediglich einen Schmelzpunkt. Während der Schmelzpunkt von **73** vergleichbar mit dem von **67** ist, liegt der von **72** bei  $-71\text{ °C}$ . Da sich außer der Alkylgruppe in dieser Reihe nichts ändert ist es bemerkenswert, wie stark der Schmelzpunkt bei **72** erniedrigt ist. Die 3-Hexylnonylgruppe scheint einen stark verflüssigenden Effekt zu besitzen und könnte ausgenutzt werden um wesentlich größere diskotische Systeme zu stabilisieren. Ein größerer Diskot als ein TTT, der entsprechend mehr zur Kristallinität neigt und üblicherweise hohe Schmelzpunkte aufweist, könnte mit dieser Kette zu kolumnaren LC-Phasen führen. Die Tatsache, dass **73** zwar einen Schmelzpunkt von  $8\text{ °C}$  besitzt und keine LC-Phase besitzt, zeigt, dass die 1-Hexylheptylgruppe vermutlich nicht in der Lage ist den Raum um die Kolumnen sinnvoll zu füllen. Würden sich die zwei Hexylketten so frei bewegen können wie in **67** oder in 3,4-Dihexyloxyphenyl-*t*-TTT **144** müsste die Verbindung LC-Verhalten zeigen. Doch sorgt die Verzweigung für eine Abhängigkeit der Konformation der einen Kette von der jeweils anderen Kette und die Verzweigungsstelle sorgt für eine eingeschränkte Orientierung im Raum. Diese zwei Behinderungen zusammen führen scheinbar zum Zusammenbruch der LC-Phase.

Es wurde in diesem Kapitel mehrmals erwähnt, dass die 3,4-Dialkoxyphenyl-*r*-TTTs ein weniger ausgeprägtes LC-Verhalten zeigen als die tangentialen Pendants. In der Tat werden bis C-12-Ketten lediglich Schmelzpunkte gefunden, erst bei einer Kettenlänge von 14 tritt eine  $8\text{ °C}$ -breite kolumnar-hexagonale Phase auf. Das 3,4-Dihexadecyloxyphenyl-*r*-TTT besitzt ebenfalls eine schmale Col<sub>h</sub>-Phase, die aber von zwei weiteren Mesophasen begleitet wird, sodass diese Verbindung über einen Bereich von beinahe  $100\text{ °C}$  LC-Verhalten zeigt. Vermutlich wird eine längere Alkylkette benötigt um den Raum um die Kolumne mit Alkylketten effektiv zu füllen. Wie in Abbildung 95 dargestellt, wird der Übergang in die flüssige Phase bei  $131\text{--}136\text{ °C}$  gefunden. Es scheint, dass die Isotropisierung unabhängig von der Alkylkettenlänge ist und nur von den Wechselwirkungen der TTT-Kerne abhängt. Bei dieser Temperatur und diesem Substitutionsmuster wird demnach die attraktive Wechselwirkung zwischen den Kernen durch die thermische Energie aufgewogen. Das bedeutet auch, dass sich die Van-der-Wals-Kräfte der Alkylketten beim Übergang von der LC-Phase in die isotrope Phase nur wenig ändern. Die Unabhängigkeit von der Alkylkettenlänge ist natürlich nur dann gegeben, solange diese so lang sind, dass kein stabileres Gitter aufgebaut wird. Bei 3,4-Dimethoxyphenyl-*r*-TTT ist zum Beispiel ein wesentlich höherer Schmelzpunkt zu erwarten, selbst bei 3,4-Dihexyloxyphenyl-*r*-TTT wird schon ein höherer Schmelzpunkt von  $146\text{ °C}$  beobachtet.<sup>[25]</sup>

Die breitesten Mesophasen bei radialen Tristriazolotriazinen werden bei der 3,4,5-Trialkoxyphenylsubstitution beobachtet. Bei Diskoten, deren Seitengruppen radial ausgerichtet sind, wird oft beobachtet, dass das 3,4,5-trisubstituierte Kernsystem die größten Mesophasenbreiten zeigt bzw. die größte Wahrscheinlichkeit besitzt flüssigkristallin zu sein.<sup>[10]</sup> Da der Klärpunkt von **141** unklar ist und daneben nur noch zwei weitere TTTs dargestellt wurden, können noch keine verlässlichen Aussagen über eventuelle Trends getroffen werden. Weitere TTTs in dieser Reihe mit kürzeren oder längeren Ketten, könnten wertvolle Ergebnisse liefern. Mit kürzeren Ketten könnte herausgefunden werden, welche Kettenlänge mindestens nötig ist um eine LC-Phase zu erzeugen und damit wieviel Raum um ein radiales TTT mindestens gefüllt werden muss, damit ein Flüssigkristall entsteht. Längere Ketten könnten zeigen, welcher Teil des Diskoten für welche Eigenschaften (Schmelz-, Klärpunkt, Phasenbreite) verantwortlich ist.

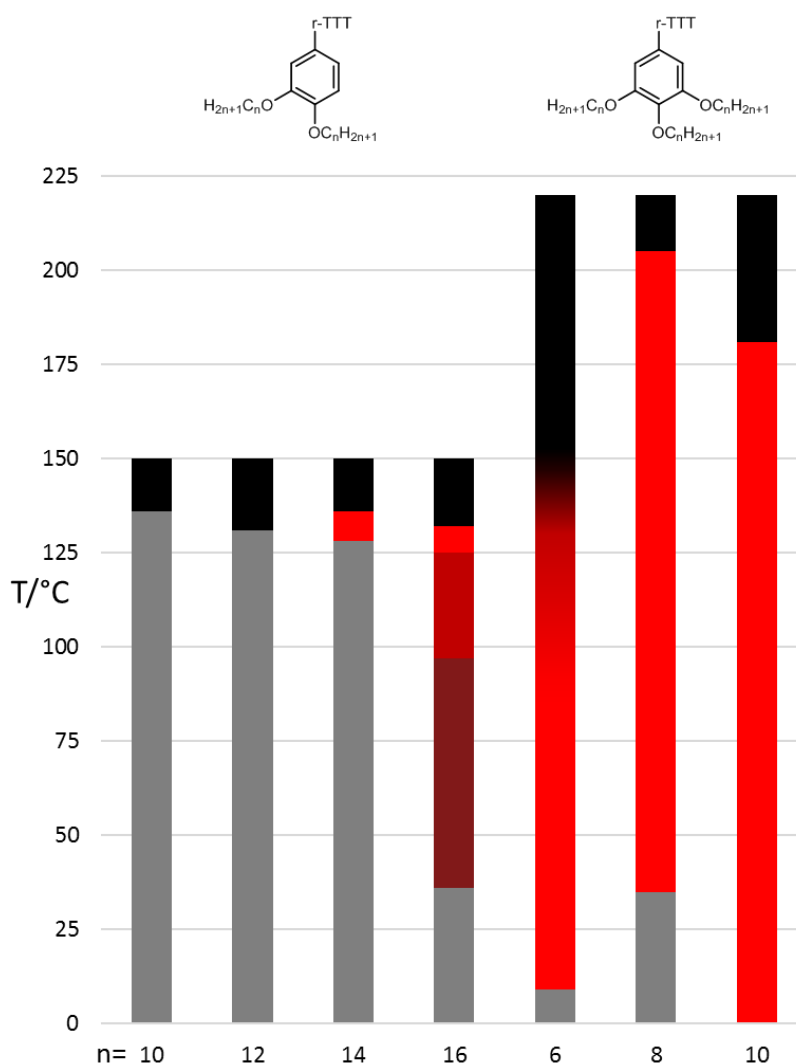


Abbildung 95: Übersicht über die Phasenbreiten und -lagen der r-TTTs mit linearen C10- bis C16-Alkylketten bzw. C-6- bis C-10-Alkylketten

Von den 3,5-disubstituierten radialen TTTs wurden insgesamt zwei Beispiele dargestellt. Das 3,5-Didodecyloxyphenyl-*r*-TTT und das gemischtkettige **137** zeigen Texturen, die für kolumnare Flüssigkristalle nicht typisch sind (Abbildung 96). Anhand Röntgenbeugungsexperimente könnte das Vorhandensein einer LC-Phase eindeutig geklärt werden.

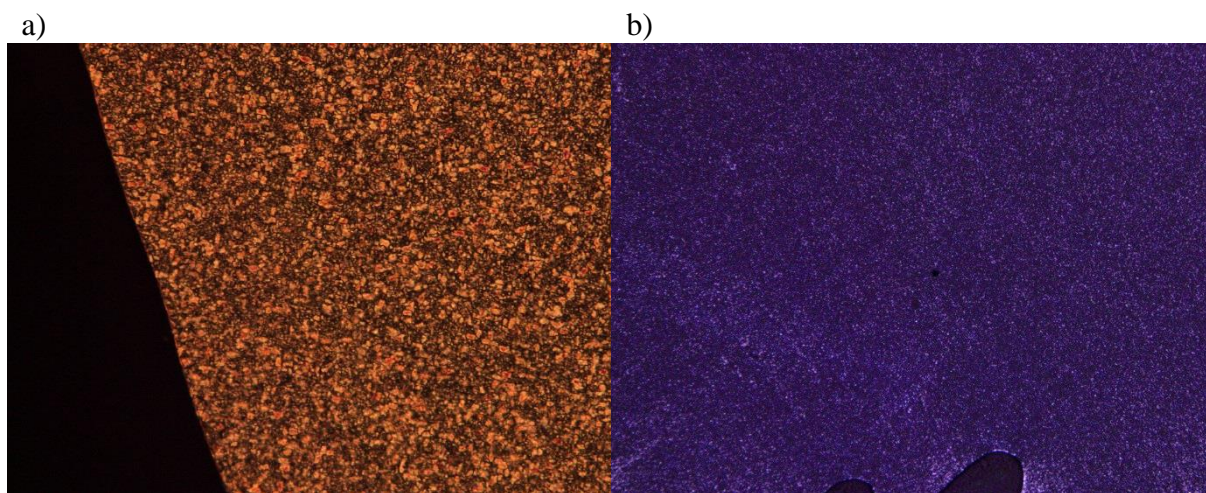


Abbildung 96: Bilder der POM-Untersuchungen von a) 3,5-Didodecyloxyphenyl-*r*-TTT bei 100 °C und b) **137** bei 60 °C

Durch die Synthese der längerkettigen Homologen könnten darüber hinaus weitere Informationen zu diesem Verbindungstyp erhalten werden. Eine Untersuchung weiterer Beispiele ist von großer Bedeutung, weil die gemischtkettige Verbindung **DL276** sehr überraschende Eigenschaften haben könnte und daraus bedeutende Struktur-Wirkungsbeziehungen abgeleitet werden könnten.<sup>137</sup>

TTTs mit unterschiedlich langen Alkylketten in der Peripherie haben, wie eben erwähnt, interessante Eigenschaften. Zum Beispiel die Verbindung **130** mit 3,5-Substitution scheint mit einem Schmelzpunkt von 60 °C und einer Phasenbreite von 63 °C im Vergleich zur Reihe der symmetrischen TTTs vielmehr dem 3,5-Ditetradecyloxyphenyl-*t*-TTT zu ähneln als der entsprechenden Hexyl- oder Decylverbindung (Abbildung 90).

Die Verbindung 4-Hexyloxy-3-tetradecyloxyphenyl-*t*-TTT besitzt etwa den Schmelzpunkt der Dihexylverbindung aber den Klärpunkt der Ditetradecylverbindung.<sup>[63]</sup> Interessant wäre auch das Isomer 3-Hexyloxy-4-tetradecyloxyphenyl-*t*-TTT zu untersuchen um herauszufinden ob Schmelz- und Klärpunkt vertauscht werden. Sollte dies der Fall sein, könnte vermutet werden, dass die 4-Position für den Schmelzpunkt und die 3-Position für den Klärpunkt verantwortlich ist. Dadurch wäre auch erklärbar warum die Verbindung 3-Hexadecyloxy-4-methoxyphenyl-*t*-TTT **146** nicht flüssigkristallin ist. 3,4-Dimethoxyphenyl-*t*-TTT hätte einen Schmelzpunkt weit

über 171 °C, dem Klärpunkt des langkettigen 3,4-Dihexadecyloxyphenyl-*t*-TTT.<sup>[30]</sup> Andererseits sind insgesamt nur drei lange Alkylketten im TTT **146** vermutlich nicht genug um den Raum um eine Kolumne auszufüllen und diese so zu stabilisieren.

Mit diesen Beobachtungen zu den LC-Phasen könnte vermutet werden, dass Verbindung **137** die Eigenschaften von 3,5-Dihexyloxyphenyl-*r*-TTT und 3,5-Ditetradecyloxyphenyl-*r*-TTT in sich vereint. Wenn sich zusätzlich die radialen 3,5-disubstituierten TTTs wie die radialen 3,4-disubstituierten TTTs verhalten, tritt überhaupt erst bei einer Tetradecyloxykette eine LC-Phase auf. Diese beiden Analogien, die in **137** vereint vorkommen könnten, würden nahelegen, dass die Verbindung flüssigkristallin ist und dass die beobachtete Fluidität nicht von Schmelzvorgängen herrührt. Allerdings ist dies ein eher unwahrscheinlicher Fall und es sollte zuerst untersucht werden, ob Verbindungen mit solchen Texturen in der POM flüssigkristalline Phasen besitzen.

Ein zusätzliches Bromatom zwischen den Alkoxyketten in 3- und 5-Position hat keinen Einfluss auf die Phasenbreite im Vergleich zum entsprechenden 3,5-disubstituierten TTT, sondern senkt nur den Schmelz- und Klärpunkt um etwa 20 °C. In Triphenylenen konnte Cammidge zeigen, dass die LC-Phase durch Ersatz einer einzigen Hexyloxykette durch ein Bromid in HAT6 beinahe um das Dreifache vergrößert wurde.<sup>[18]</sup> Ein Vergleich mit dem entsprechenden 3,4,5-trisubstituierten TTT zeigt ebenfalls eine Verdreifachung der Phasenbreite, jedoch ist ein Vergleich mit den „bromierten“ Triphenylenen von Cammidge et al. aus verschiedenen Gründen nicht sonderlich sinnvoll. Zum einen wird bei Cammidge et al. die C<sub>3</sub>-Symmetrie des Triphenylens in allen bisherigen Beispielen aufgehoben und zum anderen besitzen die Substituenten Wirkungen auf den Triphenylkern, die für das LC-Verhalten essentiell sind.

In dieser Arbeit wurden drei weitere gemischt-kettige Verbindungen dargestellt. Die 3,4,5-trisubstituierten Phenyl-*t*-TTTs besitzen alle zwei Hexyloxyketten in 3- und 4-Position und eine weitere Kette in der 5-Position. Die Phasenbreiten und -lagen sind in Abbildung 97 gezeigt und mit dem symmetrischen **105** verglichen.

Verbindung **74** mit einer Dodecyloxykette in der 5-Position und den zwei Hexyloxygruppen ist ein Konstitutionsisomer zu Trinonyloxyphenyl-*t*-TTT. **74** zeigt flüssigkristallines Verhalten und besitzt einen Schmelzpunkt von 127 °C und eine Mesophasenbreite von 31 °C. Da sich der Schmelzpunkt von 3,4,5-Trioctyloxyphenyl-*t*-TTT **138** bis 3,4,5-Tridodecyloxyphenyl-*t*-TTT nur um 2 °C von 126 auf 128 °C ändert (Abbildung 90), kann keine Aussage darüber getroffen werden ob der Schmelzpunkt eher dem des Isomers ähnelt oder nur von der längsten Kette

abhängt. Die zwei Hexyloxyketten scheinen zumindest nicht alleine für den Schmelzpunkt verantwortlich zu sein, sonst wäre dieser näher an 116 °C. Die Phasenbreite liegt allerdings zwischen der des Tridecyloxy- und des Tridodecyloxy-phenyl-*t*-TTTs und ist somit signifikant von der Phasenbreite der Verbindung **105** verschieden.

Verbindung **76** besitzt neben den Hexyloxyketten eine verzweigte 4-Ethyl-octyloxykette in der 5-Position. Der Schmelzpunkt liegt bei 80 °C und ist im Vergleich zu den TTTs mit linearen Alkylketten stark erniedrigt (36 °C für **105** und 46 °C für **138**). Dies wird vermutlich durch die Verzweigung der Alkylkette hervorgerufen. Eine Schmelzpunktserniedrigung für verzweigte Alkylketten wird oft beobachtet und ist typisch. Die Phasenbreite von 56 °C ähnelt der von **136** sehr stark.

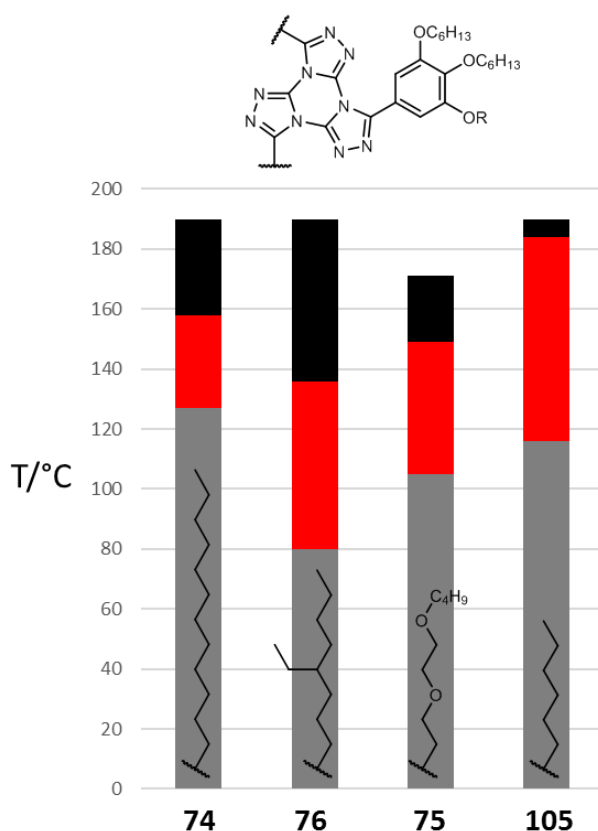


Abbildung 97: 3,4,5-Trisubstituierte Phenyl-*t*-TTTs mit 3,4-Dihexyloxy-Substitution und verschiedenen Resten an der 5-Position

Als letztes TTT dieser Art wurde **75** dargestellt. **75** hat einen Schmelzpunkt von 105 °C und eine Phasenbreite von 44 °C. Der Substituent in der 5-Position kann bei Betrachtung der Kettenlänge mit einem Decyloxyrest verglichen werden und die Phasenbreite ähnelt tatsächlich der des 3,4,5-Tridecyloxyphenyl-*t*-TTTs. Der erniedrigte Schmelzpunkt wurde schon in den Verbindungen **80**, **81** und **82** beobachtet und liegt vermutlich an der Ähnlichkeit zu Oligoethylenglycolen die im Gegensatz zu den entsprechend langen Alkanen auch niedrigere Schmelzpunkte besitzen.



Insgesamt scheint es, dass der Schmelzpunkt wenig von der Gemischtkettigkeit an sich beeinflusst wird. Ob der Schmelzpunkt lediglich von der längsten Kette abhängt, müsste durch weitere Experimente überprüft werden. Problematisch ist hierbei, dass sich der Schmelzpunkt zwischen linearen Octyl- und Hexadecylketten kaum ändert. Selbst die Verbindung 3,4,5-Tri-(4-ethyloctyl)phenyl-*t*-TTT **147**, mit einer Verzweigung je Alkylkette, schmilzt erst bei 124 °C und besitzt interessanterweise keine LC-Phase. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Verbindung **76**, die diese verzweigte Kette neben linearen Hexylketten nur einmal je Phenylsubstituenten trägt einen drastisch verringerten Schmelzpunkt hat. Vermutlich können sich die verzweigten Alkylketten in **147** besser zusammenlagern, weil in jeder Kette an der gleichen Stelle eine Verzweigung vorliegt. Eine entsprechend stabile Packung ist bei der „Mischung“ von linearen und verzweigten Alkylketten scheinbar nicht möglich. Es kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die Schmelzpunktserniedrigung nicht durch die gemischten Ketten an sich hervorgerufen wird, sondern in den obigen Fällen durch eine Packungsinkompatibilität der Hexylkette mit dem benachbarten Substituenten.

Die Phasenbreiten dieser drei Beispiele scheinen hauptsächlich von der Länge der Alkylkette in der 5-Position abzuhängen, da diese alle den entsprechenden Tri-*n*-alkoxyphenyl-*t*-TTTs ähneln, wobei sie in zwei von drei Fällen etwas kleiner ( $\Delta T = 2$  und  $7$  °C) und bei **75** etwas größer sind ( $\Delta T = 5$  °C).

Es kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Phasenbreite in 3,4,5-Trialkoxyphenyl-*t*-TTTs hauptsächlich von der *meta*-Position bestimmt werden, sofern an den anderen Positionen Substituenten sitzen die eine LC-Phase generell unterstützen (Kettenlänge, Polarität). Der Schmelzpunkt wird darüber hinaus von der Packungskompatibilität der benachbarten Substituenten beeinflusst.

## Optische Spektroskopie

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht das Verhalten von Molekülen, meist in verdünnten Lösungen, mit Licht des UV/VIS-Bereichs. Dabei wird in einem Absorptionsspektrum gemessen wieviel Licht welcher Wellenlänge absorbiert wird. Hierfür wurde mittels eines Zweistrahlphotometers ein Absorptionsspektrum aufgenommen, das mithilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ausgewertet werden konnte. Darin steht E für die Extinktion,  $\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Küvette.

Moleküle können Lichtenergie aufnehmen, da sie von einem energieärmeren Zustand in einen energiereicheren Zustand gebracht (angehoben) werden können. Ab dem Moment indem das Molekül Licht absorbiert, geschieht eine Vielzahl an Prozessen, die in einem Jablonski-Diagramm zusammengefasst werden können. Da in organischen Molekülen Triplett-Zustände sehr selten vorkommen, fallen einige Prozesse weg, was zu dem vereinfachten Jablonski-Diagramm in Abbildung 98 führt.

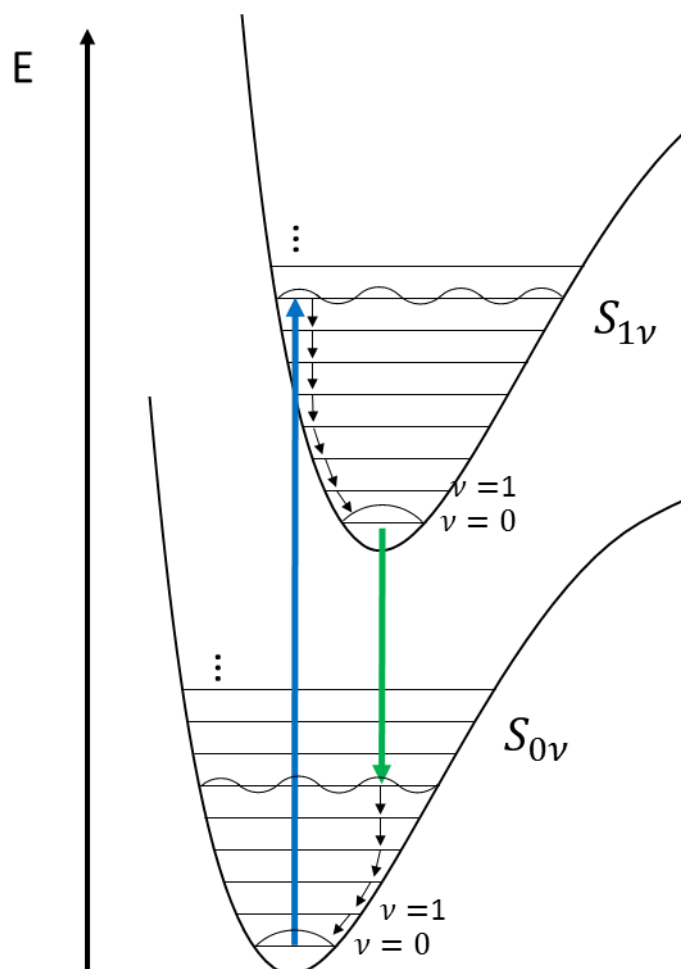


Abbildung 98: Jablonski-Diagramm (blauer Pfeil: Absorption; grüner Pfeil: Fluoreszenz; schwarze Pfeile: Schwingungsrelaxation); S: Singulett-Zustand, v: Schwingungszustand;

Hierbei steht der blaue Pfeil für eine Absorption aus dem Schwingungsgrundzustand in einen höheren Schwingungszustand eines angeregten Singulett-Zustands  $S_{nv}$ . Als nächstes findet eine strahlungslose Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands  $S_n$  statt. Dabei wird die Energie in Form von Wärme an die Umgebung, in der Regel dem Lösemittel, abgegeben. Aus diesem Zustand kann, sofern  $n > 1$  ist, eine Innere Konversion (Internal Conversion - IC) in einen niedrigeren Singulett-Zustand stattfinden. Dieser Übergang erfolgt strahlungslos und ohne Energieverlust zum Beispiel aus dem  $S_{2,v=0}$  in einen hohen Schwingungszustand des ersten Singulett-Zustands  $S_{1v}$ . Nach der IC erfolgt eine erneute Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand. Nach der Kasha-Regel erfolgt die Fluoreszenz eines Moleküls immer aus dem  $S_{1,v=0}$  Zustand.

Senkrechte Pfeile stehen im Jablonski-Diagramm für Energieänderungen. So ist in dieser Abbildung zu erkennen, dass die Fluoreszenz bei höheren Wellenlängen, also bei niedrigerer Energie stattfindet als die Absorption. Die Differenz der Wellenzahlen nennt man Stokes-Shift. Je kleiner dieser ist, desto mehr ähnelt die Geometrie des Grundzustands der des angeregten Zustands.

Das Molekül ist allerdings nicht das einzige, das die Absorptions- und Fluoreszenzbanden beeinflusst. Das Lösemittel hat ebenfalls Einfluss, der, abhängig vom Molekül, sehr groß sein kann. Viele Moleküle besitzen im Grundzustand sowie im angeregten Zustand ein von Null verschiedenes Dipolmoment und Lösemittelmoleküle, die ein Dipolmoment besitzen, ordnen sich entsprechend ihres Dipolmoments um das Molekül an und erzeugen so eine weitere energetische Absenkung (Abbildung 99).

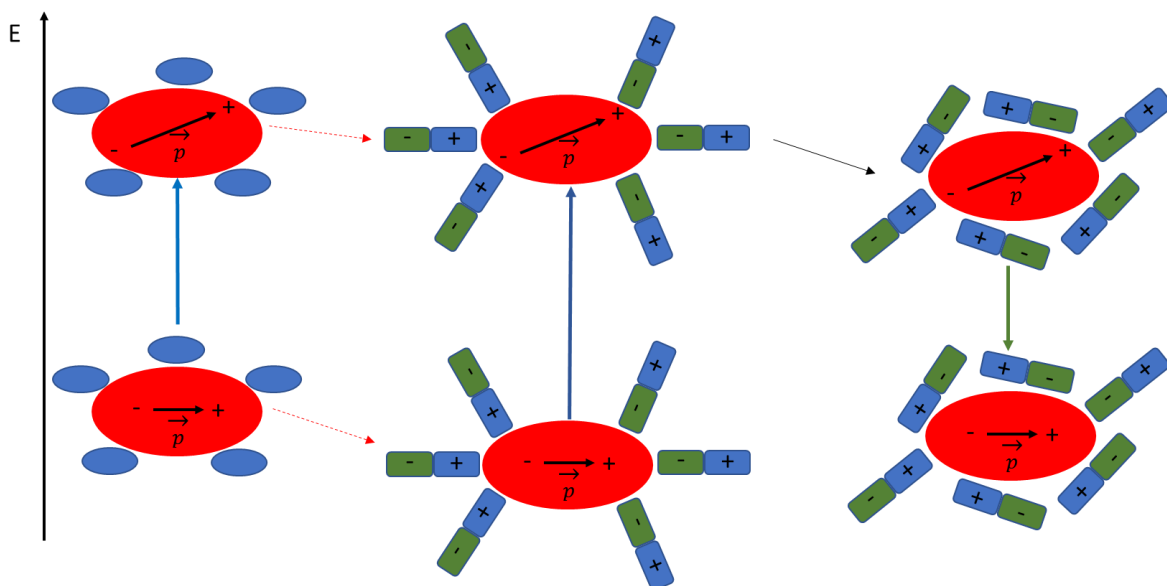


Abbildung 99: veränderte Absorption und Fluoreszenz unter Miteinbeziehung des Lösemittels und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Beispiel: negative Solvatochromie; Links: Absorption in unpolarem Lösemittel; Mitte: Absorption in polarem Lösemittel; Rechts: Fluoreszenz in polarem Lösemittel)

Im Vergleich zu einem unpolaren Lösemittel erfolgt die Absorption von Licht aus einem energetisch niedrigerem Niveau. Doch auch der angeregte Zustand wird durch die polaren Lösemittelmoleküle energetisch stabilisiert. Sollte der Grundzustand mit steigender Polarität des Lösemittels mehr stabilisiert werden als der angeregte Zustand, wird mehr Energie für die Absorption benötigt und es wird von negativer Solvatochromie gesprochen. Wenn im umgekehrten Fall der angeregte Zustand durch das polarere Lösemittel mehr stabilisiert wird, wird weniger Energie für die Absorption benötigt und es wird von positiver Solvatochromie gesprochen.

Es muss dabei beachtet werden, dass der angeregte Franck-Condon-Zustand nicht nur durch Schwingungsrelaxationen und IC-Prozesse nach der Kasha-Regel stabilisiert wird. Nach diesen sehr schnellen Prozessen wird das Molekül durch Bindungslängenveränderungen und Rotationen einzelner Molekülteile weiter stabilisiert. Die hier untersuchten *t*-TTTs geben ein anschauliches Beispiel für eine mögliche Rotation. Die Phenylringe in einem Phenyl-*t*-TTT sind in der Regel nicht planar, sondern um 10-30 ° aus der TTT-Ebene herausgedreht. Es wird vermutet, dass eine planare Anordnung und eine dadurch verbesserte elektronische Kopplung durch sterische Gründe nicht realisiert werden kann und so dieser Kompromiss mit leicht herausgedrehten Phenylringen entsteht. Allerdings kann es nach einer Absorption von UV-Strahlung und einem daraus vergrößertem Dipolmoment vorkommen, dass eine stärkere elektronische Kopplung die sterische Hinderung energetisch aufwiegt und eine planare bzw. planarere Konformation vorliegt. Nach all diesen Änderungen orientieren sich die Lösemittelmoleküle um, um den aktuellen Zustand zu stabilisieren (Abbildung 99: schwarzer Pfeil). Die elektronische Anregung erfolgt dabei instantan, bei quasi eingefrorenem Molekül. Im Anschluss daran verläuft die Schwingungsrelaxation in der Regel so schnell, dass zwischendrin keine anderen Prozesse ablaufen. Die Umordnung des Moleküls und der Lösemittelmoleküle verläuft im Vergleich wesentlich langsamer und geschehen vermutlich beide gleichzeitig.

Neben der Lage, Stärke und Form der Absorptionsbande, der Lage der Fluoreszenzbande, dem Stokes-Shift und der Solvatochromie ist darüber hinaus von Interesse, wieviel der absorbierten Energie in Form von Strahlung (Fluoreszenz) wieder abgegeben wird. Hierfür wird die Quantenausbeute berechnet, die sich ganz allgemein als Quotient aus emittierten Photonen und absorbierten Photonen darstellen lässt:

$$Q = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$$

Da eine absolute Messung sehr aufwendig ist, wird ein Vergleich mit einem Quantenausbeute-Standard praktisch vorgezogen. Als Standard eignet sich eine Substanz, die bei einer Absorption innerhalb eines größeren Wellenlängenbereichs eine nahezu konstante Quantenausbeute besitzt. Die Quantenausbeute des Standards muss allerdings durch eine absolute Messung bekannt sein. Mit einem geeigneten Standard kann bei der gleichen Wellenlänge angeregt und die Quantenausbeute mit nachfolgender Formel berechnet werden:

$$Q = Q_{Std} \cdot \frac{I}{I_{Std}} \frac{OD_{Std}}{OD} \frac{n^2}{n_{Std}^2}$$

Hierbei steht  $I$  für das Integral der Fluoreszenzbande,  $OD$  für die Optische Dichte der Lösung (also die Absorbanz) und  $n$  für den Brechungsindex der Lösung.

## Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie ausgewählter TTTs

Es wurden insgesamt 5 TTT-Paare (radiale und tangentielle Geometrie) untersucht, wovon die ersten zwei gut mit den bisher untersuchten TTTs verglichen werden können. Das erste Paar, bestehend aus den Verbindungen **83** und **134**, besitzt zwar als 3-Alkoxy-substituiertes Phenyl-TTT einen elektronenreichen und -armen Substituenten am Benzolring, doch sind diese nicht konjugiert was in einem schwächeren Push-Pull-Effekt resultiert.

Die Spektren in Abbildung 100 sowie die Daten in Tabelle 7 zeigen deutlich, dass die Absorptionsmaxima verglichen mit einem 3,5-dialkoxy- oder einem 4-alkoxy-substituierten Phenyl-TTT zu kleineren Wellenlängen verschoben wurden. Die *para*-substituierte Verbindung sollte durch die bessere Konjugation mit dem TTT-Kern einen größeren Push-Pull-Effekt und damit verbunden eine größere Absorptionswellenlänge zeigen. Eine 3,5-disubstituierte Verbindung hat zwar keine bessere Konjugation zum TTT-Kern, doch macht sich bei einer solchen Verbindung die höhere Elektronendichte im Phenylring bemerkbar, die auch zu einer größeren Wellenlänge der Absorption führen sollte.

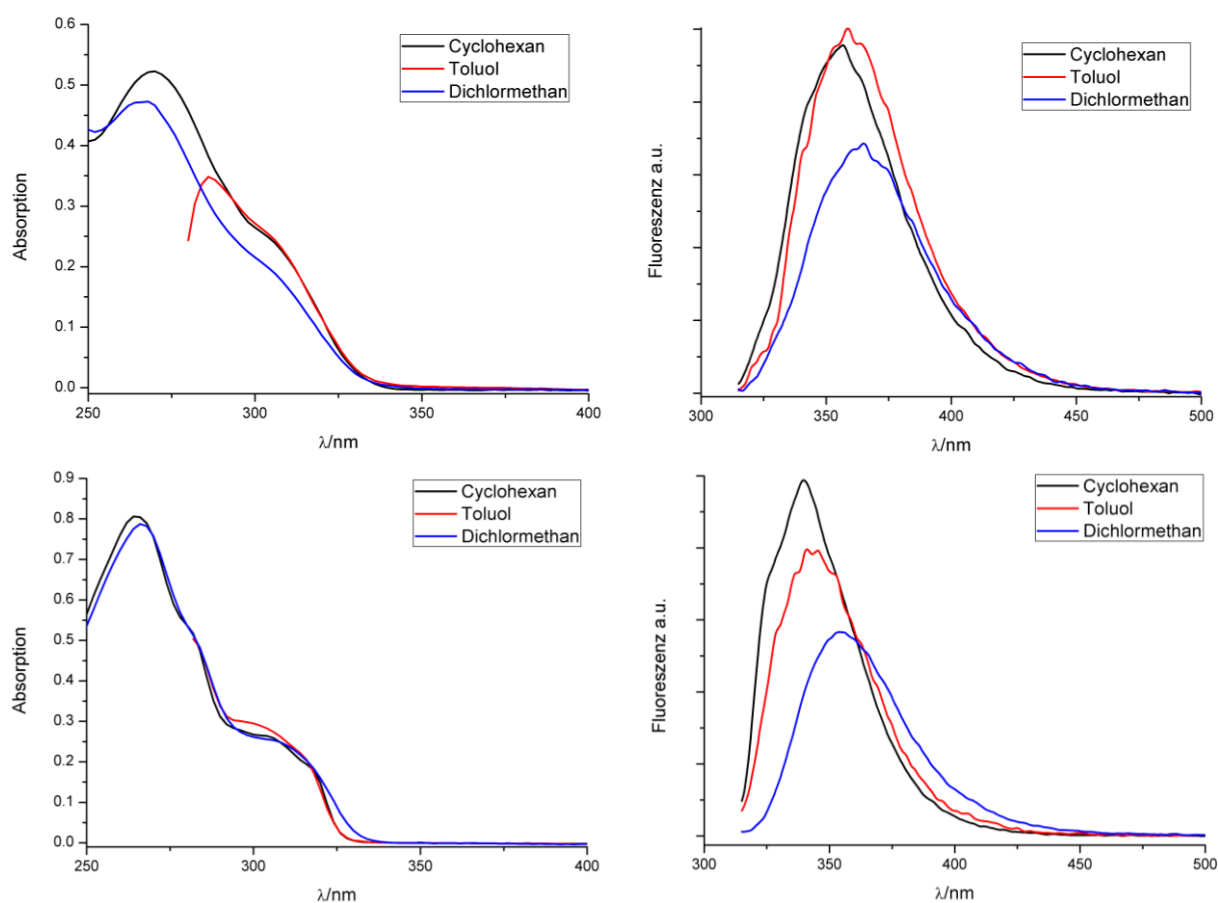


Abbildung 100: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **83** (oben) und der radialen Verbindung **134** (unten)

Tabelle 7: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebung der angegebenen Verbindungen

| Verbindung | Lösemittel    | $\lambda_{max}/nm$ | $\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{max}^F/nm$ | $\Delta\tilde{\nu}^{St}/cm^{-1}$ |
|------------|---------------|--------------------|---|----------------------|----------------------------------|
|            | Cyclohexan    | 270                | $4,02 \times 10^4$                        | 357                  | 9026                             |
| <b>83</b>  | Toluol        | 286?               | $2,68 \times 10^4$                        | 359                  | 7110?                            |
|            | Dichlormethan | 268                | $3,63 \times 10^4$                        | 367                  | 7717                             |
|            | Cyclohexan    | 264                | $5,20 \times 10^4$                        | 340                  | 8467                             |
| <b>134</b> | Toluol        | -                  | -   | 343                  | -                                |
|            | Dichlormethan | 266                | $5,08 \times 10^4$                        | 354                  | 9345                             |

Da das Absorptionsmaximum bei beiden Verbindungen etwa bei 270 nm liegt und sich die Verbindungen nur in den unpolaren Lösemitteln löste, können keine Trends in den solvatochromen Eigenschaften erkannt werden. Es ist allerdings auffällig, dass sich die Absorptionsspektren der radialen Verbindung in der Intensität quasi nicht unterscheiden. Die Emission ist bei beiden Geometrien positiv solvatochrom (**83**:  $\Delta = 763 \text{ cm}^{-1}$ ; **134**:  $\Delta = 1163 \text{ cm}^{-1}$ ), was auch bei den meisten Vergleichsverbindungen gefunden wird. In anderen alkoxy-substituierten Phenyl-TTTs wird, genauso wie hier, eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsbanden beim Wechsel von tangentialer zu radialer Geometrie gefunden. Die Absorptionsbanden unterscheiden sich dagegen beim Wechsel der Geometrie viel weniger.<sup>[25]</sup>

Aufgrund der polaren Oligoethylenglycolether-Seitenketten und der sich dadurch von Alkylketten unterscheidenden Wechselwirkung mit dem Lösemittel wurden die Verbindungen **80** und **141** auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Spektren von **80** (Abbildung 101) zeigen allerdings fast keine Veränderung im Vergleich zu 3,4-Didodecyloxyphenyl-*t*-TTT **148**. Eine minimale hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande ist neben den kleineren Werten für die Extinktionskoeffizienten messbar (Tabelle 8).

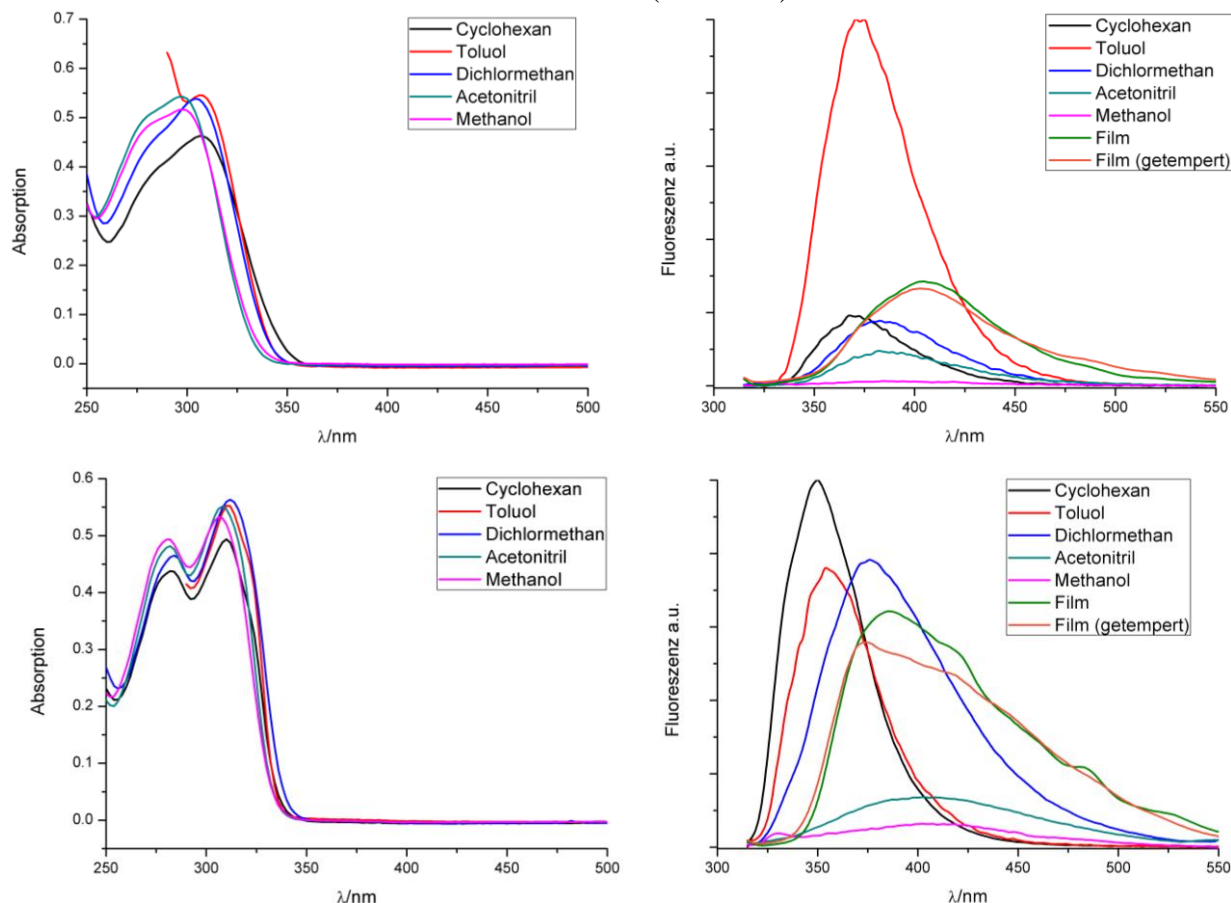


Abbildung 101: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **80** (oben) und der radialen Verbindung **141** (unten)

**80** zeigt insgesamt nur eine deutliche Veränderung gegenüber den entsprechenden Alkylvertretern. Die Fluoreszenz in Toluol ist zwar wie in **148** am stärksten, jedoch wird die Fluoreszenz schon beim Wechsel von Toluol zu Cyclohexan um mehr als 80 % verringert. Daneben sind die Absorptions- und Fluoreszenzbanden lediglich minimal hypsochrom gegenüber den Alkylvertretern verschoben (Tabelle 8).<sup>[30]</sup>

**80** zeigt eine negative Solvatochromie der Absorption und eine positive Solvatochromie der Emission wie sie auch in der Vergleichsverbindung mit unpolaren Seitenketten auftritt. Die Stokes-Verschiebung vergrößert sich mit steigender Lösemittelpolarität von  $5506\text{ cm}^{-1}$  in Cyclohexan auf  $7606\text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril. Aus diesen Beziehungen kann geschlossen werden, dass der Grundzustand ein größeres Dipolmoment besitzt als der Franck-Condon-Zustand, der nach



der Absorption besetzt wird. Das Molekül kann sich im Anschluss an die Schwingungsrelaxation vermutlich durch Bindungsrotationen oder ähnliches weiter stabilisieren, sodass ein Zustand erreicht wird, der ein noch größeres Dipolmoment besitzt. Dieser Zustand kann schließlich durch polare Lösemittel energetisch stärker abgesenkt werden, sodass größere Stokes-Verschiebungen und eine positive Solvatochromie der Emission zu beobachten sind. Die Messung der Fluoreszenz in Filmen der Substanz zeigte eine bathochrom verschobene Bande, die zudem stark verbreitert erschien. Ein Tempern des Films hatte keinen Effekt, da die Verbindung über und unter der LC-Phase eine isotrope Phase aufweist, sodass jedwede Orientierung, die durch das Tempern erreicht werden konnte, beim Übergang in die isotrope Phase wieder entfernt wird.

**141** zeigt wie **80** in den Absorptionsspektren quasi keinen Unterschied im Vergleich zu den Spektren von 3,4-Didodecyloxyphenyl-*r*-TTT. Im Vergleich zu den tangentialen TTTs besitzen die radialen TTTs eine strukturierte Absorptionsbande mit zwei Maxima, die etwa 2800 – 3200 cm<sup>-1</sup> auseinanderliegen. Eine schwach negative Solvatochromie in der Absorption ( $\Delta = 422$  cm<sup>-1</sup> zwischen Cyclohexan und Methanol) ist zu beobachten, während eine deutlich positive Solvatochromie in der Emission gefunden wird. Der angeregte Zustand scheint ein sehr großes Dipolmoment zu besitzen, da sich die Stokes-Verschiebung vom unpolaren Cyclohexan (3687 cm<sup>-1</sup>) zu Acetonitril (7958 cm<sup>-1</sup>) mehr als verdoppelt. Aufgrund des nahezu konstanten Absorptionsmaximums wird diese Differenz auch in der Solvatochromie der Emission gefunden. Die Messung eines Films ergab eine breite Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 386 nm. Somit liegt es zwischen denen von Dichlormethan und Methanol. Die Bande besitzt eine langsam abfallende, strukturierte, langwellige Flanke. Ein Tempern des Films ergab eine hypsochrome Verschiebung des Maximums zu 374 nm, wobei nun eine flachere langwellige Flanke beobachtet wird. Statt einer hypsochromen Verschiebung des Maximums, könnte auch eine Hypochromie im Bereich 375 – 425 nm stattgefunden haben.

Tabelle 8: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebung der angegebenen Verbindungen (Stokes-Verschiebungen wurden berechnet anhand der langwelligsten Absorption und der kurzwelligsten Emission)

| Verbindung | Lösemittel    | $\lambda_{max}/nm$ | $\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{max}^F/nm$ | $\Delta\tilde{\nu}^{St}/cm^{-1}$ |
|------------|---------------|--------------------|---|----------------------|----------------------------------|
|            | Cyclohexan    | 306                | $3,21 \times 10^4$                        | 368                  | 5506                             |
|            | Toluol        | 306                | $3,79 \times 10^4$                        | 371                  | 5726                             |
| <b>80</b>  | Dichlormethan | 304                | $3,74 \times 10^4$                        | 383                  | 6785                             |
|            | Acetonitril   | 296                | $3,77 \times 10^4$                        | 382                  | 7606                             |
|            | Methanol      | 298                | $3,59 \times 10^4$                        | 385                  | 7583                             |

Optische Spektroskopie

|            |               |     |                    |     |      |
|------------|---------------|-----|--------------------|-----|------|
|            | Film          |     |                    | 404 |      |
|            | Cyclohexan    | 282 | $3,20 \times 10^4$ |     |      |
|            |               | 310 | $3,60 \times 10^4$ | 350 | 3687 |
|            | Toluol        | -   |                    |     |      |
|            |               | 310 | $4,03 \times 10^4$ | 354 | 4009 |
| <b>141</b> | Dichlormethan | 284 | $3,39 \times 10^4$ |     |      |
|            |               | 312 | $4,11 \times 10^4$ | 376 | 5456 |
|            | Acetonitril   | 282 | $3,51 \times 10^4$ |     |      |
|            |               | 308 | $4,02 \times 10^4$ | 408 | 7958 |
|            | Methanol      | 282 | $3,60 \times 10^4$ |     |      |
|            |               | 306 | $3,89 \times 10^4$ | 403 | 7654 |
|            | Film          |     |                    | 386 |      |

Die Verbindungen **87** und **149** sind die zweiten Vertreter für TTTs mit einem Heterozyklus als Substituenten am TTT-Kern. In diesem Fall handelt es sich um Benzothiophene, die den TTT-Kern in der 6- und die Alkoxygruppe in der 4-Position tragen. Wie auch im ersten Beispiel stehen der TTT-Kern und die Alkoxygruppe *meta* zueinander, sodass keine elektronische Konjugation zwischen den Substituenten besteht. Die Spektren in Abbildung 102 zeigen für beide Geometrien drei Absorptionsbanden und eine Fluoreszenzbande. Die Lösemittel haben auf die Intensität der Absorption bzw. Emission des tangentialen TTTs **87** sehr wenig Einfluss, allerdings wird eine negative Solvatochromie für die Absorption gefunden und wie auch in den anderen Beispielen eine positive Solvatochromie für die Emission (Tabelle 9).

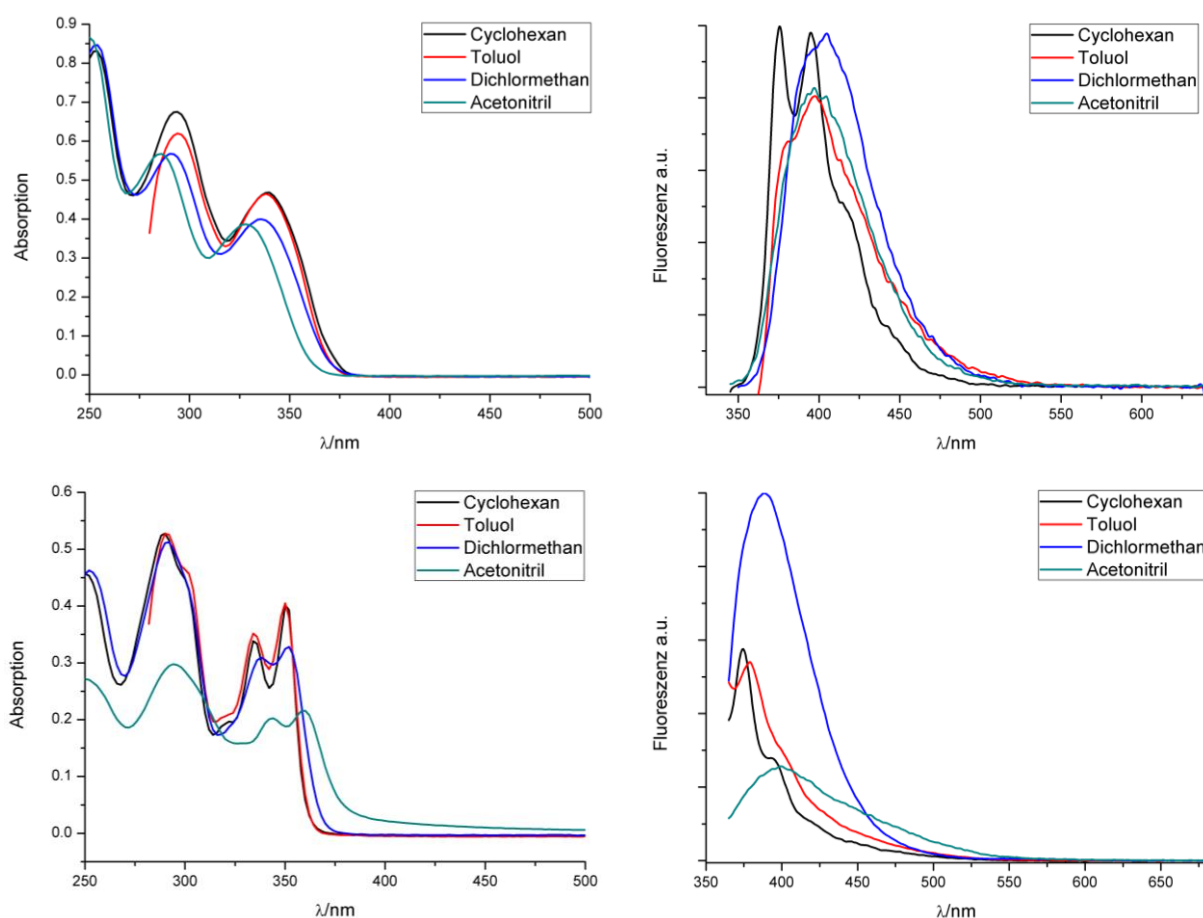
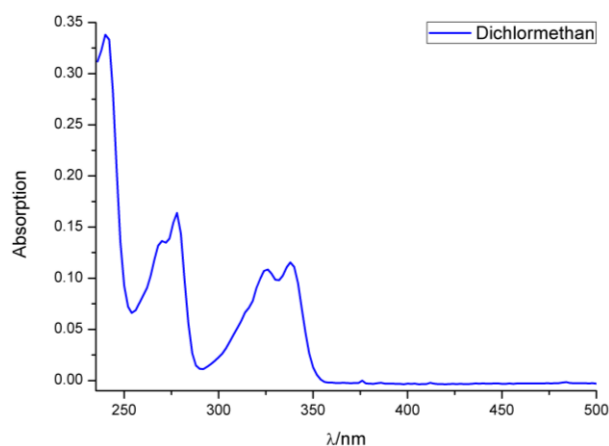


Abbildung 102: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **87** (oben) und der radialen Verbindung **149** (unten)

Die Fluoreszenzbanden zeigen mit Ausnahme jener in Cyclohexan wenig Struktur. In Cyclohexan gibt es ein Nebenmaximum, das um  $1315\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie verschoben ist. Die Untersuchung einer Vorstufe des TTTs, den 4-Tetradecyloxybenzo[b]thiophen-6-yl-carbonsäureethylester **150**, ergab das in Abbildung 103 gezeigte Absorptionsspektrum und zeigt, dass die 3 Absorptionsbanden letztlich alle von dem Benzothiophenring selbst stammen. Der TTT-Kern bewirkt, im Vergleich zur Estergruppe, eine bathochrome Verschiebung um etwa 10-14 nm.


 Abbildung 103: Absorptionsspektrum von **150**

Die Absorptionsspektren der radialen Verbindung **149** zeigen bei den kurzwelligen Banden quasi keine Veränderung der Maxima. Die langwelligste Bande zeigt in allen Lösemitteln zwei Schwingungsmaxima, die zwischen  $1180$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$  entfernt voneinander sind. Bei der langwelligeren, intensiveren Schwingung der beiden ist eine schwach negative Solvatochromie ( $\Delta = 794\text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen. In Acetonitril scheint die Löslichkeit der radialen Verbindung schlechter zu sein, da in den Absorptionsspektren eine Aggregation der Moleküle zu erkennen ist. Die Intensität der Banden in Acetonitril ist insgesamt erniedrigt, während im Bereich ab  $400\text{ nm}$  eine etwas höhere Intensität vorliegt. In diesem Bereich streuen die Aggregate das Licht, sodass eine höhere Extinktion vorgetäuscht wird.

Die Fluoreszenz zeigt neben einer positiven Solvatochromie ( $\Delta = 1666\text{ cm}^{-1}$  von Cyclohexan bis Acetonitril) eine deutliche Abhängigkeit der Intensität vom Lösemittel. Die Fluoreszenz in Dichlormethan ist etwa doppelt so intensiv wie jene in den unpolarenen Lösemitteln und über dreimal so intensiv wie jene in Acetonitril. Eine Feinstruktur der Fluoreszenz ist allerdings nur in den unpolaren Lösemitteln (Cyclohexan, Toluol) anhand einer langwelligen Schulter zu sehen.

Anregungsspektren der beiden Verbindungen **87** und **149** zeigen, dass die Fluoreszenzbande jeweils durch alle Absorptionsbanden gespeist wird (Abbildung 104). Das bedeutet, dass alle Absorptionen zu der in Abbildung 102 gezeigten Emission führen, wobei für alle die gleiche Quantenausbeute gilt.

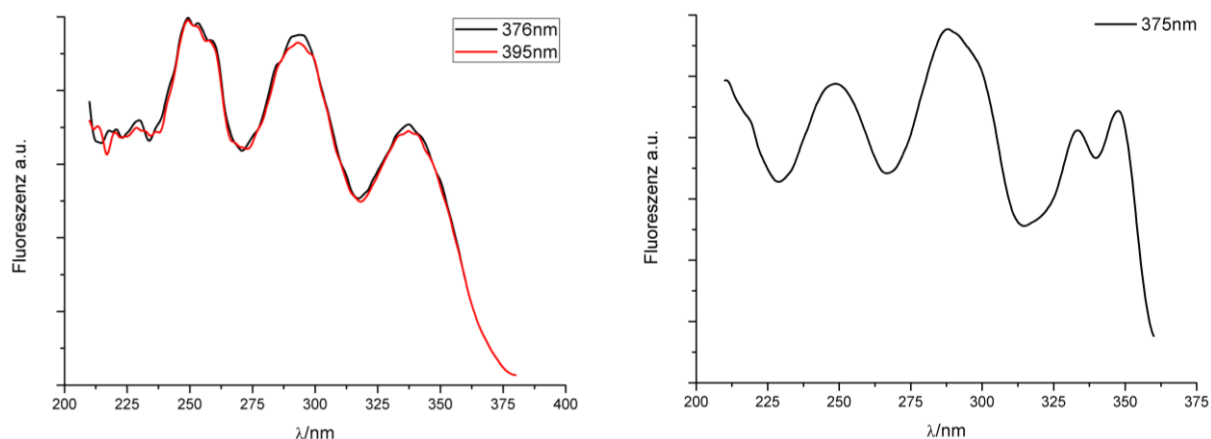


Abbildung 104: Fluoreszenzanregungsspektren der tangentialen Verbindung **87** (links) bei zwei Fluoreszenzwellenlängen und der radialen Verbindung **149** (rechts) bei einer Wellenlänge

Tabelle 9: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebung der angegebenen Verbindungen (Stokes-Verschiebungen wurden berechnet anhand der langwelligsten Absorption und der kurzwelligsten Emission)

| Verbindung | Lösemittel  | $\lambda_{max}/nm$ | $\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{max}^F/nm$ | $\Delta\tilde{\nu}^{St}/cm^{-1}$ |
|------------|-------------|--------------------|---|----------------------|----------------------------------|
|            | Cyclohexan  | 254                | $5,58 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 294                | $4,53 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 340                | $3,14 \times 10^4$                        | 376                  | 2816                             |
|            | Toluol      | 294                | $4,16 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 338                | $3,12 \times 10^4$                        | 381                  | 3339                             |
| <b>87</b>  | Dichlorme-  | 254                | $5,69 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 290                | $3,81 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 336                | $2,68 \times 10^4$                        | 405                  | 5070                             |
|            | Acetonitril | 250                | $5,81 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 286                | $3,81 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 328                | $2,59 \times 10^4$                        | 397                  | 5299                             |
|            | Cyclohexan  | 250                | $3,13 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 290                | $3,62 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 350                | $2,75 \times 10^4$                        | 375                  | 1905                             |
|            | Toluol      | 290                | $3,61 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 350                | $2,77 \times 10^4$                        | 379                  | 2186                             |
| <b>149</b> | Dichlorme-  | 252                | $3,17 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 292                | $3,51 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 352                | $2,25 \times 10^4$                        | 389                  | 2702                             |
|            | Acetonitril | 250                | $1,86 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 294                | $2,04 \times 10^4$                        |                      |                                  |
|            |             | 360                | $1,48 \times 10^4$                        | 400                  | 2778                             |

Die Verbindung Undecyl-*t*-TTT **132** wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Thorsten Rieth synthetisiert und auf ihr Aggregationsverhalten in Lösung hin untersucht. Von dieser Verbindung wurde in dieser Arbeit das radiale Isomer **151** dargestellt um über  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-Experimente auf die  $^{15}\text{N}$ -Verschiebungen der Stickstoffe in den TTT-Kernen schließen zu können. Darüber hinaus wurden die hier dargestellten Untersuchungen der optischen Eigenschaften durchgeführt. Als Lösemittel kamen lediglich Cyclohexan und Acetonitril zum Einsatz, weil die Absorption der Alkyl-TTTs mit 210-220 nm zu kurzweilig für Toluol, Dichlormethan und Alkohole ist. Da auch in Cyclohexan und Acetonitril die Eigenabsorption die Messwerte verfälschen konnte, wurden Filme der Substanzen auf Quarzglas präpariert und damit Absorptions- und Fluoreszenzspektren erstellt. Diese sind in Abbildung 105 (links) dargestellt und zeigen für die tangentielle Verbindung eine Absorptionsbande bei 208 nm. Die Absorptionsbande ist in dem radialen Isomer um  $2205\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben und zeigt eine Feinstruktur mit einem Abstand von  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Daneben kann eine langwellige Schulter bei etwa 250 nm beobachtet werden. Im Film ist bei beiden Verbindungen eine Emission zu beobachten. Beide besitzen eine kurzweilige Schulter, wobei die Fluoreszenzbande der radialen Verbindung strukturierter ist. Die Stokes-Verschiebungen der beiden Verbindungen sind sehr groß, wobei **132** mit etwa  $21500\text{ cm}^{-1}$  eine um  $5000\text{ cm}^{-1}$  größere Verschiebung besitzt als **151**.

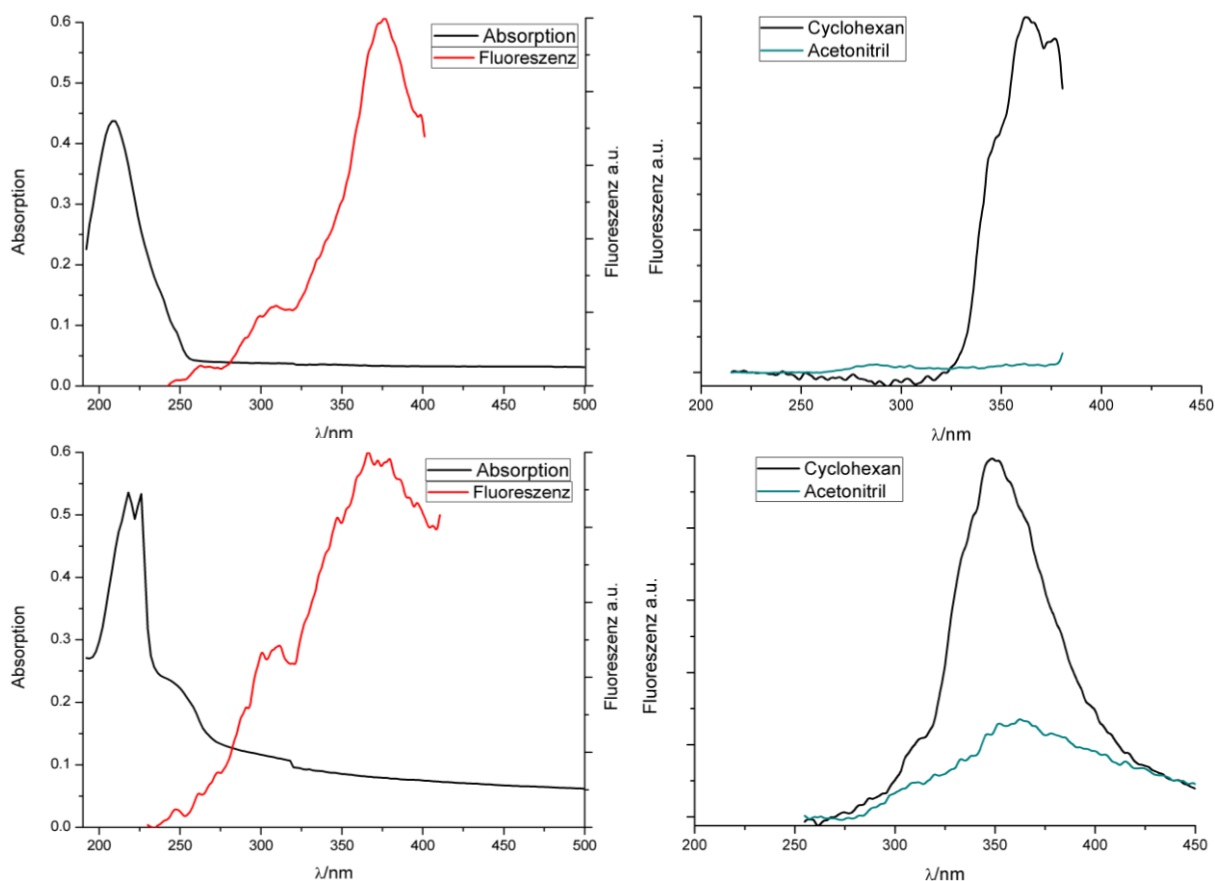


Abbildung 105: Absorption und Fluoreszenzspektren in Filmen (links) und Fluoreszenzspektren in Lösung (rechts) von **132** (oben) und der radialen Verbindung **151** (unten)

Die kurzwelligen Absorptionsbanden der Alkyl-TTTs zeigen, dass die kondensierten Triazole wenig bis keine elektronische Kommunikation besitzen. Die Lage der Banden ähnelt der eines 1,2,4-Triazols und bedeutet, dass in TTTs nicht ein großes Ringsystem, sondern drei kleine Triazolringe vorliegen. Ein größeres Ringsystem müsste nämlich durch das ausgedehnte  $\pi$ -System eine längerwellige Absorption besitzen.

Die Absorptionsspektren in Lösung (Abbildung 106) wurden zum Vergleich aufgenommen und geben generell den gleichen Verlauf wieder, doch sind die Intensitäten durch die Eigenabsorption der Lösemittel verfälscht und ergeben dadurch fehlerhafte Extinktionskoeffizienten. Für die radiale Verbindung **151** zeigt sich in Lösung deutlich eine langwellige Bande bei 244 nm, die im Film nur als Schulter aufgetaucht ist. Es zeigte sich, dass eine Anregung des radialen Isomers **151** zwischen 200 und 240 nm immer zur gleichen Fluoreszenz bei 366 nm führt.

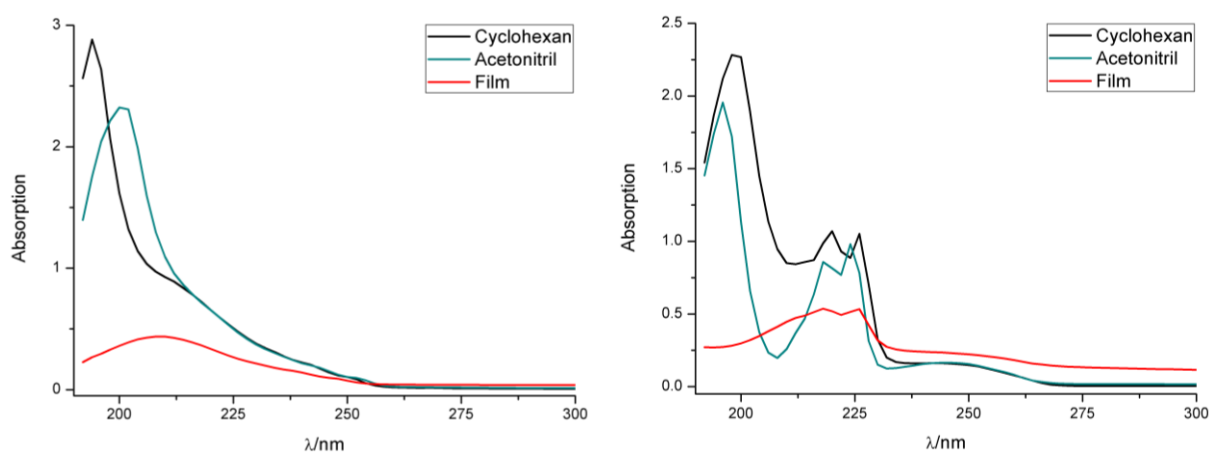


Abbildung 106: Vergleich der Absorptionsspektren von **132** (links) und **151** (rechts) in Lösung und Film

Die Fluoreszenzmaxima der Filme liegen bei 376 für das tangentielle Isomer **132** und 360 nm für das radiale Isomer **151**. Die Banden sind strukturiert und zeigen ein kurzwelligeres Nebenmaximum bei etwa 300 nm. Dieses Nebenmaximum ist in Cyclohexan beim radialen Isomer als Schulter erkennbar und beim *t*-TTT gar nicht mehr zu sehen. Im Vergleich zu den Filmen sind die Banden in Cyclohexan hypsochrom verschoben, während in Acetonitril hauptsächlich hypochrome Veränderungen zu sehen sind. Die Fluoreszenz des *t*-TTTs ist in Acetonitril ganz gequenchet und die des radialen TTTs ist wenig intensiv und im Vergleich zum Film bathochrom verschoben. Die Stokes-Verschiebung ist, wie schon erwähnt, in **151** mit etwa  $16500 \text{ cm}^{-1}$  vergleichsweise groß, was bedeutet, dass sich der angeregte Zustand sehr stark vom Grundzustand unterscheidet. Im tangentialen Isomer konnte die Stokes-Verschiebung nur im Film berechnet werden und liegt dort sogar bei  $21500 \text{ cm}^{-1}$ .

## Optische Spektroskopie

---

Tabelle 10: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebung der angegebenen Verbindungen

| Verbindung | Lösemittel  | $\lambda_{max}/nm$ | $\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{max}^F/nm$ | $\Delta\tilde{\nu}^{St}/cm^{-1}$ |
|------------|-------------|--------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| <b>132</b> | Film        | 208                | -   | 376                  | 21481                            |
|            | Cyclohexan  |                    |   | 360                  |                                  |
| <b>151</b> | Film        | 218                | -   |                      |                                  |
|            |             | 226                | -   | 360                  | 16470                            |
|            | Cyclohexan  | 242                | $0,879 \times 10^4$                       | 349                  | 12669                            |
|            | Acetonitril | 244                | $0,893 \times 10^4$                       | 363                  | 13435                            |



Die zwei Isomere des *p*-Aminophenyl-TTTs zeigten zwar keine Flüssigkristallinität, sind allerdings aus spektroskopischer Sicht besonders interessante Verbindungen. Der Dialkylaminosubstituent ist über den Phenylring mit dem elektronenziehenden TTT-Kern konjugiert was zu einem sehr starken push-pull-Effekt führen sollte. Durch die Protonierung der Aminogruppe können die optischen Eigenschaften zusätzlich durch den pH-Wert beeinflusst werden.

Die Absorptionsmaxima der tangentialen Verbindung **77** liegen für alle Lösemittel zwischen 340 und 350 nm. Daneben gibt es ein kurzwelliges Nebenmaximum zwischen 250 und 275 nm. Acetonitril scheint kein gutes Lösemittel mehr zu sein, da im Absorptionsspektrum deutliche Zeichen einer Aggregation zu sehen sind (Abbildung 107). Die Bande in Acetonitril bei 340 nm ist zum einen hypochrom und nach der Bande ist die Intensität, verglichen mit den anderen Absorptionsspektren, erhöht, was sich durch eine Streuung von Licht durch die Aggregate erklären lässt. Da die anderen untersuchten Lösemittel eine positive Solvatochromie zeigten (Tabelle 11) und **77** somit insgesamt positiv solvatochrom sein könnte, wäre die Absorptionsbande in Acetonitril durch die Aggregation auch hypsochrom verschoben.

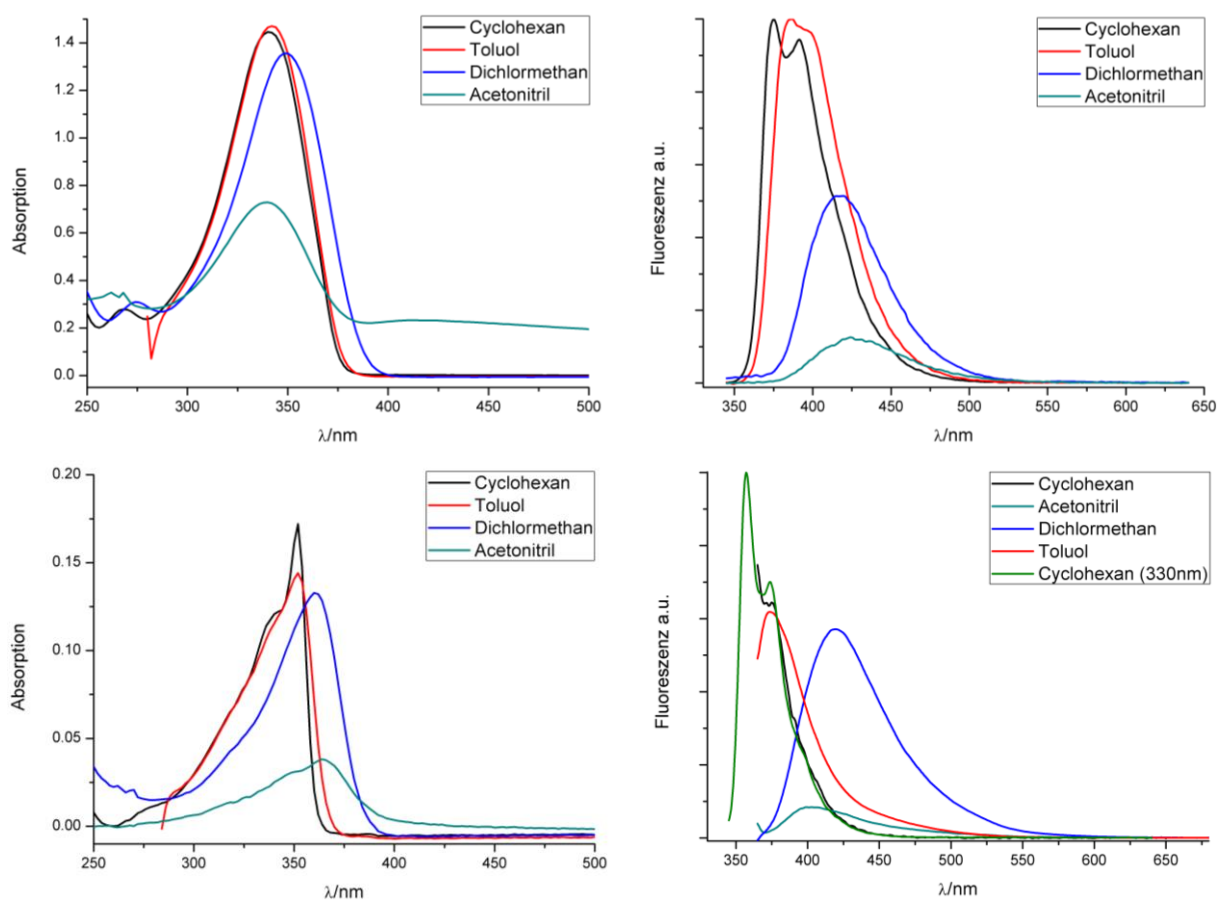


Abbildung 107: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **77** (oben) und der radialen Verbindung **152** (unten)

Die Fluoreszenz von **77** ist ebenfalls positiv solvatochrom, wobei die Intensität der Bande mit steigender Lösemittelpolarität sinkt. Anhand der steigenden Werte für die Stokes-Verschiebung

in polaren Lösemitteln zeigt sich, dass der angeregte Zustand ein großes Dipolmoment besitzen muss, der in dipolmomentstarken Umgebungen besser stabilisiert werden kann. Die Stokes-Verschiebung ist in Cyclohexan mit  $2745\text{ cm}^{-1}$  eher klein und vergrößert sich auf  $5882\text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril. Ein Anregungsspektrum zeigt, dass die Fluoreszenz sowohl aus der langwelligen als auch der kurzwelligen Bande gespeist wird.

Die radiale Verbindung **152** zeigt in den Absorptionsspektren für unpolare Lösemittel einen sehr steilen Abfall der Absorptionsbande. Je unpolarer das Lösemittel ist, desto steiler fällt die langwellige Flanke aus. In Acetonitril sind keine Zeichen einer Aggregation zu sehen, allerdings fällt die Intensität wesentlich geringer aus, als in unpolaren Lösemitteln. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind in der radialen Verbindung dagegen wesentlich größer als die des tangentialen TTTs. Die Werte liegen in der Größenordnung der Alkoxyphenylethynylphenyl-TTTs aus der Arbeit von Stefan Glang.<sup>[33]</sup>

Bis auf die Fluoreszenzbande in Dichlormethan liegen alle Emissionen sehr nah an den Absorptionen was sich in sehr kleinen Stokes-Verschiebungen zeigt. Besonders hervorzuheben ist hierbei das Lösemittel Cyclohexan indem die Stokes-Verschiebung lediglich  $398\text{ cm}^{-1}$  beträgt, während sonst Stokes-Verschiebungen über  $1500\text{ cm}^{-1}$  gemessen werden. In diesem Lösemittel scheint sich der ursprüngliche angeregte Zustand kaum vom emittierenden Zustand zu unterscheiden, sodass gar keine zusätzliche Stabilisierung des angeregten Zustands ( $S_{1,v=0}$ ) durch Änderung der Konformation oder durch das Lösemittel zustande kommt. Nur die Emission in Dichlormethan zeigt eine größere Stokes-Verschiebung mit knapp  $4000\text{ cm}^{-1}$  und ist damit auch die langwelligste Fluoreszenz. Scheinbar ist für das angeregte **152** eine starke Stabilisierung nur bei einer bestimmten Polarität möglich oder aber diese hängt von weiteren Faktoren wie Größe, Form, Lipophilie, etc. ab. Diese invertierte Solvatochromie, in der ein Maximum an Stabilisierung für ein bestimmtes Lösemittel gefunden wird, ist für Absorptionen literaturbekannt, während eine invertierte Solvatochromie der Emission anscheinend beispiellos ist.<sup>[64]</sup>

Tabelle 11: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie Extinktionskoeffizienten und Stokes-Verschiebung der angegebenen Verbindungen

| Verbindung | Lösemittel  | $\lambda_{max}/nm$ | $\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{max}^F/nm$ | $\Delta\tilde{\nu}^{St}/cm^{-1}$ |
|------------|-------------|--------------------|---|----------------------|----------------------------------|
|            | Cyclohexan  | 340                | $8,26 \times 10^4$                        | 375                  | 2745                             |
| <b>77</b>  | Toluol      | 342                | $8,40 \times 10^4$                        | 387                  | 3400                             |
|            | Dichlorme-  | 348                | $7,75 \times 10^4$                        | 420                  | 4926                             |
|            | Acetonitril | 340                | $4,16 \times 10^4$                        | 425                  | 5882                             |
|            | Cyclohexan  | 352                | $14,8 \times 10^4$                        | 357                  | 398                              |

|            |               |     |                    |     |      |
|------------|---------------|-----|--------------------|-----|------|
| <b>152</b> | Toluol        | 352 | $12,4 \times 10^4$ | 372 | 1527 |
|            | Dichlormethan | 360 | $11,5 \times 10^4$ | 420 | 3968 |
|            | Acetonitril   | 364 | $3,30 \times 10^4$ | 391 | 1897 |

Die Acidochromie der Verbindungen wurde untersucht indem die Absorption und Fluoreszenz in Dichlormethan-Lösungen mit verschiedenen TFA-Konzentrationen gemessen wurde. Die niedrigste Konzentration betrug  $1 \times 10^{-5}$  mol/L TFA und wurde ausgehend davon immer verzehnfacht. In Abbildung 108 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **77** und **152** in Dichlormethan mit verschiedenen Säurekonzentrationen gezeigt.

Die tangentielle Verbindung **77** zeigt für die geringsten Säurekonzentrationen ( $10^{-5}$  mol/L und  $10^{-4}$  mol/L) in den Absorptionsspektren quasi keinen Unterschied. Die Intensitäten und Maxima (348 nm und 274 nm) bleiben gleich, bis auf eine minimale bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande in  $1 \times 10^{-4}$  molarer Lösung. Bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol/L ist eine hypo- und bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande zu sehen. Die kurzwellige Bande wird dabei intensiver und hypsochrom verschoben. Dieser Trend setzt sich mit steigender Konzentration der Säure fort, sodass die kurzwellige Bande bei 264 nm in 0,01 molarer Lösung die intensivste Absorption repräsentiert und die langwellige, nun verbreiterte Absorption batho- und hypochrom zu 363 nm verschoben wird. Bei den zwei höchsten Säurekonzentrationen ist die langwellige Absorption komplett verschwunden während nur noch eine geringe Hyperchromie der kurzwelligen Absorptionsbande festgestellt werden kann. Diese erfährt in der größten Konzentration nochmals eine minimale hypsochrome Verschiebung, sodass sie insgesamt um  $1672 \text{ cm}^{-1}$  hypsochrom verschoben wird, während für die langwellige Bande insgesamt eine bathochrome Verschiebung von  $1187 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist.

Die Fluoreszenzspektren der tangentialen Verbindung (Abbildung 108-oben rechts) zeigen beim Übergang von reinem Dichlormethan zur am schwächsten sauren Lösung eine drastische Hyperchromie der Fluoreszenzbande. Die Intensität fällt dann bei der nächst größeren Säurekonzentration wieder auf das Niveau der neutralen Lösung, wobei eine Verschiebung der Bande nicht beobachtet wurde. Eine große bathochrome Verschiebung um  $1866 \text{ cm}^{-1}$  auf 451 nm findet erst bei einer  $10^{-3}$  molaren Lösung statt. Diese ebenfalls hypochrome Bande wird bei einer Anregungswellenlänge von 270 sowie 350 nm als einzige Fluoreszenz beobachtet. In der 0,01 molaren Lösung führt eine langwellige Anregung nicht mehr zu einer Fluoreszenz, lediglich die Anregung bei 270 nm führt zu einer neuen Fluoreszenzbande bei 340 nm. Diese wird in der nächst höheren Konzentration bathochrom um  $1322 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, bevor auch sie in 1 molarer Lösungen ebenfalls gequencht ist.

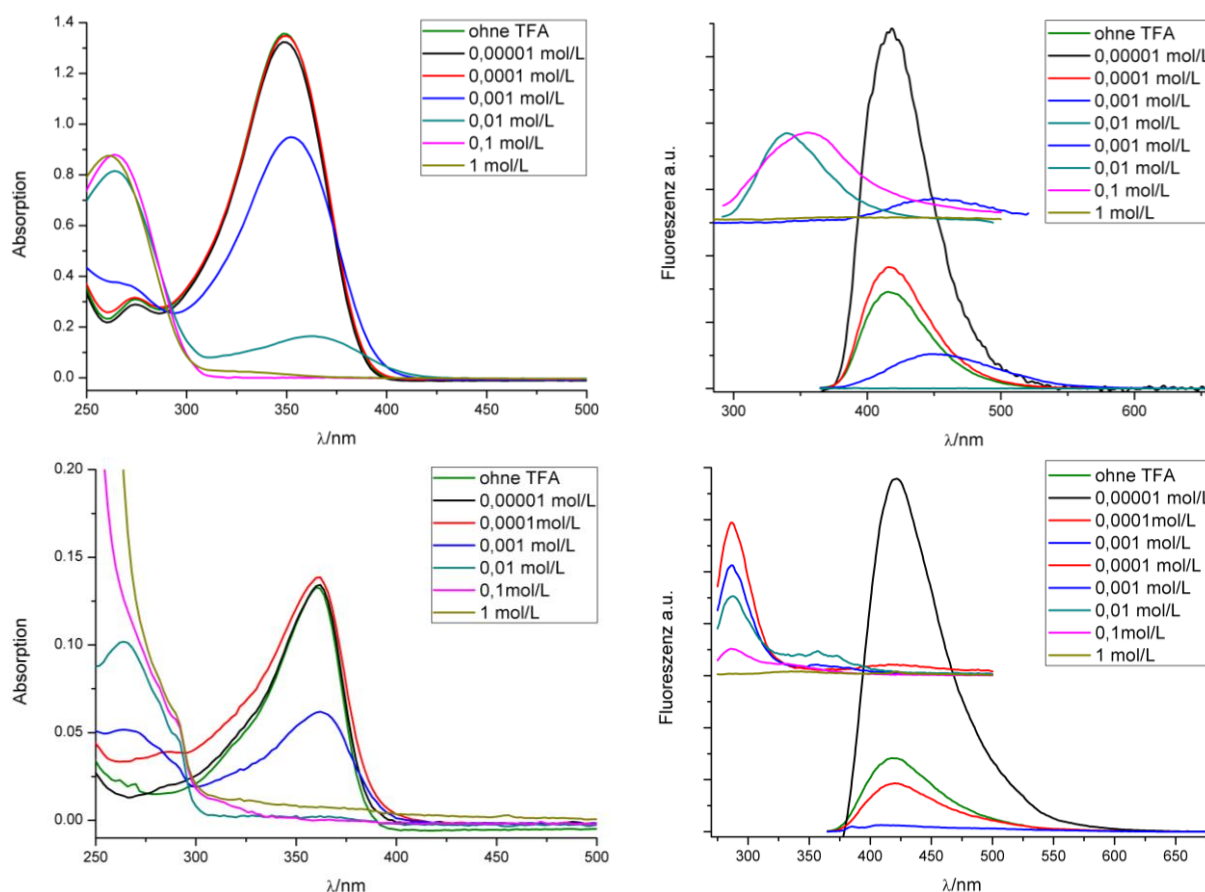


Abbildung 108: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der Acidochromie von **77** (oben) und der radialen Verbindung **152** (unten); Emissionsspektren mit kurzwelliger Anregungswellenlänge wurden um einen konstanten Wert auf der Ordinatenachse verschoben, damit sie besser dargestellt werden können.

Die Absorptionsspektren zeigen einen isosbestischen Punkt bei etwa 291 nm. Daraus folgt, dass die Reaktion homogen ist, also keine weiteren Reaktionen in der Lösung beteiligt sind. Des Weiteren folgt daraus, dass die Triazolringe nur über eine sehr schwache elektronische Kopplung untereinander verfügen. Die langwellige Absorption kann einer unprotonierten Aminophenyltriazol-Einheit zugeordnet werden, während die kurzwellige Absorption einer entsprechend protonierten zugeordnet werden kann. Durch die Protonierung entsteht aus der elektronschiebenden Aminogruppe eine leicht elektronenziehende Ammoniumgruppe, die mit dem Triazolring gemeinsam Elektronendichte aus dem Benzolring zieht. Durch den Verlust des Push-Pull-Effekts wird die Absorption um über 80 nm hypsochrom verschoben.

Da nur diese zwei genannten Absorptionsbanden auftauchen und dazwischen ein isosbestischer Punkt existiert, scheint sich die Protonierung einer Aminfunktion nicht auf die elektronischen Eigenschaften der anderen Triazole im TTT auszuwirken. Diese Beobachtung wird durch die Experimente an den Alkyl-TTTs, die ebenfalls unabhängige Triazole zeigten, bestätigt. In einer 0,1 molaren TFA-Lösung ist demnach jede Aminofunktion protoniert, während in einer 0,01 molaren Lösung scheinbar ein Verhältnis von Ammonium- zu Aminogruppen von 5 zu 1

vorliegt. Die Fluoreszenzspektren geben darüber hinaus Informationen über den angeregten Zustand der tangentialen Verbindung. In einer 0,001 molaren TFA-Lösung sind im Grundzustand zwar beide Spezies vorhanden, doch führt eine Anregung beider Spezies lediglich zu einer Emission, die der unprotonierten Verbindung zugeordnet wird. Da mit der kurzwelligen Anregung nur die protonierte Verbindung angeregt wird, muss ein Teil der angeregten Moleküle ein Proton verlieren, sodass die langwellige Emission zustande kommen kann. Die restlichen angeregten Moleküle besitzen eventuell weitere, strahlungslose Abregungsprozesse, da keine kurzwellige Emission detektiert wird. Daraus kann geschlossen werden, dass der angeregte Zustand eine geringere Basizität besitzt, als der Grundzustand.

Die bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessenen Absorptionen der radialen Verbindung **152** verhalten sich zu denen von **77** recht ähnlich. Die Absorptionsbande bleibt bei der kleinsten Konzentration gleich und wird minimal bathochrom verschoben ( $153\text{ cm}^{-1}$ ). Bei der nächst größeren Konzentration zeigt sich eine schwache Hyperchromie im kurzwelligen Bereich was in der  $10^{-3}$  molaren Lösung zu einer deutlichen Bande bei 264 nm wird. Bei dieser Konzentration an TFA ist die langwellige Bande hypochrom, allerdings noch intensiver als die kurzwellige Absorption. Eine weitere Erhöhung der TFA-Konzentration führt zu einem Verschwinden der langwelligen Bande und einer weiteren Hyperchromie der kurzwelligen Bande bei 264 nm. Bei den höchsten Konzentrationen wird eine drastische Intensitätssteigerung im kurzwelligen Bereich festgestellt. Ein Maximum ist bis 235 nm nicht messbar, während die langwellige Bande, wie schon vorher, vollständig gequenchet ist.

Die Fluoreszenz von **152** zeigt, wie die des tangentialen Pendants, beim Übergang von neutralem zu schwach saurem Lösemittel eine sehr starke Hyperchromie (Faktor 5). Bei der  $10^{-4}$  molaren Lösung fällt die Intensität auf ein niedrigeres Niveau als jene in neutraler Lösung bevor sie in einer 1 millimolaren Lösung quasi vollständig gequenchet ist. Insgesamt ist dabei ein minimaler bathochromer Effekt zu sehen ( $114\text{ cm}^{-1}$ ).

Bei der zweitniedrigsten Konzentration ( $10^{-4}\text{ mol/L}$ ) ist auch eine Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich als Schulter zu sehen und eine Anregung bei 260 nm führt zu Emission bei 287 nm gefolgt von einer hypochromen, langwelligen Emission bei etwa 420 nm. Eine Anregung bei 260 nm in der 1 millimolaren TFA-Lösung führt ebenfalls zu einer Emission bei 287 nm, die allerdings etwas weniger intensiv ist. Die Emission bei 420 nm ist bei dieser Konzentration nun vollständig gequenchet, jedoch tritt eine zusätzliche schwache Fluoreszenz bei 355 nm auf, die bei der nächst höheren TFA-Konzentration noch intensiver wird und schließlich auch gequenchet wird (0,1 mol/L). Die Hypochromie der kurzwelligen Bande setzt sich bei

steigender Säurekonzentration fort. In der 0,1 molaren Lösung ist diese schwache Emission auch die einzig messbare bevor auch diese Bande in der höchsten Konzentration (1 mol/L) gequench wird und so wie in Verbindung **77** keine Emission gemessen wird.

Aus diesem Verlauf ist zu sehen, dass die radiale Verbindung insgesamt basischer als die Tangentiale ist. Bei einer 1 millimolaren TFA-Lösung sind die Absorptionsbanden von **152**, die der protonierten und unprotonierten Spezies zugeordnet wird, etwa gleich, während **77** noch zu über zwei Drittel aus unprotonierter Spezies bestand. Ein isosbestischer Punkt konnte in den Absorptionsspektren im Gegensatz zur tangentialen Verbindung nicht gefunden werden. Dies könnte an einer stärkeren Kopplung der einzelnen Triazolringe im TTT untereinander liegen oder an weiteren Reaktionen, die das radiale TTT in saurer Umgebung eingehen kann. Die Basizität des angeregten Zustands der radialen Verbindung scheint etwas niedriger zu sein als die des Grundzustands. Dafür spricht zumindest die Tatsache, dass eine Anregung der protonierten Spezies in der  $10^{-4}$  molaren Lösung zwar hauptsächlich zu einer kurzwelligen Emission, die ebenfalls der protonierten Spezies zugeordnet wird, führt, aber auch eine langwellige Emission detektiert werden kann. Diese langwellige Emission kann der unprotonierten Spezies zugeordnet werden, muss allerdings aus einem angeregten, protonierten Molekül hervorgegangen sein.

## Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten der einzelnen Verbindungen wurden analog zur eingangs gezeigten Formel berechnet. Als Standard wurde eine Chinin-Sulfat-Schwefelsäurelösung genutzt, die über einen Anregungsbereich von 280 – 380 nm eine konstante Quantenausbeute besitzt.

Tabelle 12: Quantenausbeuten der untersuchten TTTs inklusive Angabe des Lösemittels mit der höchsten Quantenausbeute in Klammern

| tangentiales TTT | Quantenausbeute  | radiales TTT | Quantenausbeute     |
|------------------|------------------|--------------|---------------------|
| <b>83</b>        | 24% (Toluol)     | <b>134</b>   | 25% (Cyclohexan)    |
| <b>80</b>        | 140% (Toluol)    | <b>141</b>   | 33% (Dichlormethan) |
| <b>87</b>        | 33% (Cyclohexan) | <b>149</b>   | 44% (Dichlormethan) |
| <b>77</b>        | 73% (Cyclohexan) | <b>152</b>   | 81% (Dichlormethan) |

Die Quantenausbeuten der meisten untersuchten Verbindungen sind im Vergleich mit anderen TTTs nur mittelmäßig.<sup>[25]</sup> Der Schwalbenschwanzalkylether in *meta*-Position zum TTT könnte zum Beispiel die Starrheit des Rings teilweise aufheben und so strahlungslose Prozesse ermög-

lichen. Der Benzothiophenring könnte über das vergleichsweise schwere Schwefelatom ebenfalls dazu führen, dass andere Abregungsprozesse zur Verfügung stehen. Auffallend ist die Quantenausbeute von Verbindung **80** mit über 100 %. Dies liegt daran, dass der Extinktionskoeffizient dieser Verbindung deutlich abhängig von der Konzentration ist. In einer zusätzlichen Messung, in der die Konzentration zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmessung konstant gehalten wurde, konnte eine sehr gute Quantenausbeute von 80 % gemessen werden. Aus den untersuchten Verbindungen sticht zusätzlich das Amino-substituierte Phenyl-TTT mit Quantenausbeuten über 70 % heraus. In diesen Verbindungen sind auch die Stokes-Verschiebungen in den meisten Lösemitteln sehr klein, sodass sehr wenige Prozesse zwischen Absorption und Emission ablaufen und dadurch wenige Abregungsmöglichkeiten bestehen.

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten flüssigkristalline *p*-Phenyl-*t*-TTTs mit nur einem Alkoxy substituenten erstmalig synthetisiert und charakterisiert werden (Abbildung 109 links). Eine homologe Reihe wurde dargestellt um die Eignung dieser Moleküle für DLCs auszuloten. Außerdem sollten die Einflüsse von Mono- bzw. Disubstitutionen auf die LC-Phase von Phenyl-TTTs untersucht werden. Ein Vergleich der Schwalbenschwanzalkylether mit den 3,4-disubstituierten Phenyl-TTTs (Abbildung 109 rechts) ergab eine näherungsweise Übereinstimmung der Phasenbreiten der in Abbildung 109 gezeigten Flüssigkristalle.

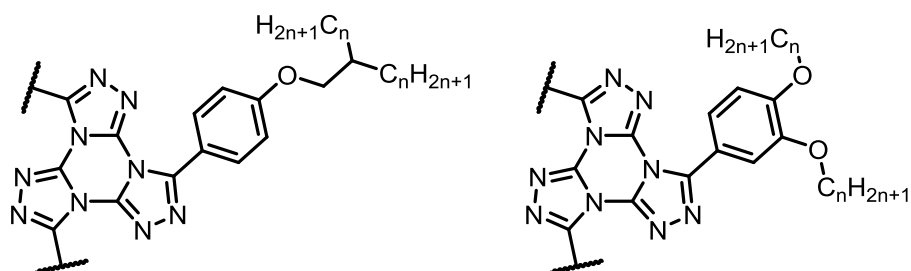


Abbildung 109: Schwalbenschwanzalkylether (links) und die möglicherweise vergleichbaren Alkylether mit linearen Ketten.

Die flexible Syntheseroute über eine Alkylierung des *p*-Hydroxyphenyl-*t*-TTTs nach der Vorschrift von Dal Bó konnte nicht realisiert werden.<sup>[36]</sup> Das Phenol konnte weder isoliert noch in situ umgesetzt werden, da es ein sehr starkes Bestreben zeigt, zu kristallisieren. Genaue Betrachtung der Angaben in der Literatur, welche sich als fehlerhaft herausstellten, bestätigten dies. Die in dieser Arbeit synthetisierten TTTs wurden über den üblichen Weg mit einer Alkylierung im ersten Schritt dargestellt. Starkes Erhitzen von *p*-Allyloxyphenyl-*t*-TTT führte ebenfalls zu einem nicht identifizierbaren Gemisch, dass durch seine Unlöslichkeit auffiel. Da die Claisen-Umlagerung bei niedrigerer Temperatur stattfinden sollte als die Dimroth-Umlagerung wird vermutet, dass entweder eine Polymerisierung an der Allylgruppe oder die Claisen-Umlagerung zu einem durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiertes Phenol stattfand.

Phenyl-*t*-TTTs mit schwalbenschwanzähnlichen Alkylgruppen wurden synthetisiert und deren Phasenverhalten charakterisiert (Abbildung 110). Dadurch konnte die Eignung der Alkylreste für diskotische Flüssigkristalle untersucht werden. Es zeigte sich, dass eine Verzweigung in der  $\alpha$ -Position ( $n=0$ ) zu viele Einschränkungen für die Raumauffüllung mit sich bringt und eine

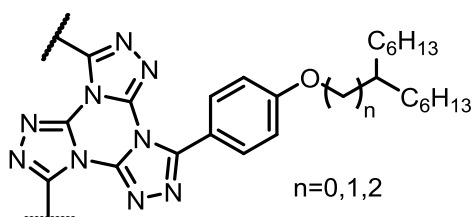


Abbildung 110: TTTs mit symmetrisch-verzweigten Alkylketten: 4-Alkoxyphenyl-*t*-TTT (links); Alkyl-*t*-TTT (rechts)



LC-Phase nicht stabilisiert werden kann. Wenn die Verzweigung noch weiter vom Sauerstoffatom weg sitzt ( $n=2$ ) scheint ein starkes Isotropisierungsbestreben zu bestehen, da der Klärpunkt drastisch fällt und keine LC-Phase gebildet wird.

Um weitere Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu erarbeiten, wurden drei gemischtkettig-substituierte 3,4,5-Trialkoxyphenyl-*t*-TTTs dargestellt und charakterisiert. Ein Vergleich des LC-Phasenverhaltens dieser gemischtkettigen Phenyl-*t*-TTTs mit jenem der isokettigen 3,4,5-Trialkoxyphenyl-*t*-TTTs ergab spannende Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und dem LC-Phasenverhalten. Besonders trat ein Trend hervor, nachdem die Phasenbreite des TTTs hauptsächlich von der längsten Kette in der Peripherie abhängt. Demnach wirken sich Effekte, die eine Schmelzpunktserniedrigung bewirken, in gleichem Maße auch auf den Klärpunkt aus. Da in diesen Beispielen immer zwei Hexylgruppen und eine andere, längere Kette in der 3-Position vorkommen, sollte ein TTT mit zwei Hexylgruppen und einer kürzeren Kette untersucht werden. Mit diesen Ergebnissen kann vielleicht eine Aussage darüber gemacht werden, ob die LC-Phasenbreite von der längsten vorhandenen Kette oder der Kette in der 3-Position abhängt.

Weitere Struktur-Wirkungs-Beziehungen könnten sich aus der Untersuchung der isomeren gemischtkettigen Verbindungen ergeben. Die Einflüsse einer anderen Kette in der 4-Position bei sonst gleichbleibender 3,5-Substitution sollten weitere Hinweise geben ob das LC-Phasenverhalten von Ketten in bestimmten Positionen oder nur von der Länge der Ketten abhängt.

Nachdem unsere Arbeitsgruppe die Umlagerung der tangentialen TTTs zu den radialen Isomeren erfolgreich als Synthesemethode etabliert hat, sollten in dieser Arbeit Substituenteneinflüsse auf den Mechanismus näher untersucht werden.<sup>[30]</sup> Eine Beteiligung radikalischer Zwischenstufen konnte zwar nicht gänzlich ausgeschlossen werden, doch zeigte sich, dass ein radikalischer Mechanismus zumindest eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Aufgrund einer drastischen Geschwindigkeitssteigerung der Reaktion bei der Anwesenheit von Protonendonoren und quasi keinem Effekt unter Anwesenheit von Nukleophilen wurde geschlossen, dass Protonen am besten geeignet sind den zentralen Triazinring zu öffnen.

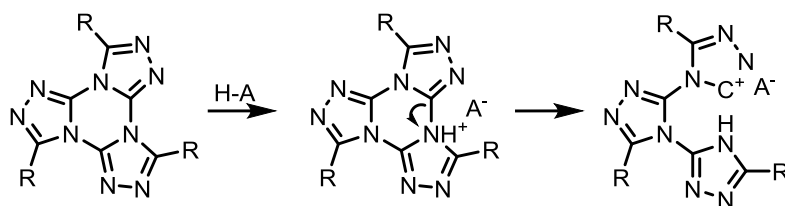


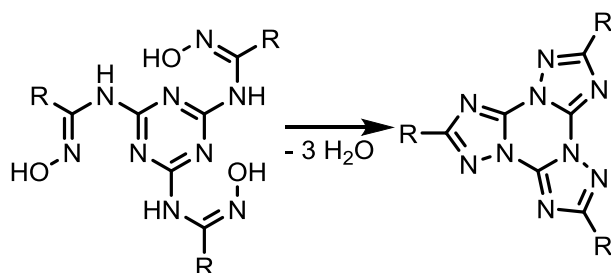
Abbildung 111: Öffnung des Triazinrings mittels Protonen

Bei dem Einsatz aliphatischer Säuren zur Katalyse der Ringöffnung der TTTs konnten Produkte beobachtet werden, die wahrscheinlich auf Additionen des Carboxylats mit dem geöffneten TTT und anschließende thermische syn-Eliminierungen zurückzuführen sind. Es wurden hauptsächlich die entsprechenden Triazolone als Produkt gefunden, woraus folgt, dass eine Triazinringöffnung, mit formeller H<sub>2</sub>O-Addition erfolgt sein muss. Bei Zugabe von *p*-Brombenzoesäure als Katalysator konnte schließlich die Reaktionstemperatur von 275 °C auf 235 °C und die Reaktionsdauer von mehreren Tagen auf etwa einen Tag gesenkt werden. Triazolone wurden bei der Verwendung von Benzoesäuren als Katalysator nicht beobachtet.

Eine empirische Regel zur Geschwindigkeit der Umlagerung wurde in der Vergangenheit gefunden und konnte auch hier bestätigt werden. Elektronenreiche Phenyl-*t*-TTTs isomerisieren schneller als elektronenarme, weil ein elektronenreicher Ring die entstehende positive Ladung besser stabilisieren kann und dadurch eine geringere Temperatur zur Bindungsspaltung nötig ist. Die, im Vergleich schnelle, Umlagerung von Dialkylaminophenyl-*t*-TTT **77** bestätigte diese empirische Regel, da **77** deutlich elektronenreicher ist. Eine Zugabe von Protonendonoren zur Umlagerungsreaktion verlangsamte allerdings die Reaktion drastisch, obwohl bisher immer eine deutliche Geschwindigkeitssteigerung zu sehen war. Dieser scheinbare Widerspruch zu den obigen Aussagen resultiert aus der Änderung der Protonierungsposition. Wie schon in der Untersuchung der Acidochromie gezeigt, sorgt eine Säurezugabe in diesem Fall in erster Linie für eine Protonierung der Aminofunktionen. Eine Ringöffnung des Triazins erfolgt erst danach wobei diese durch die Elektronenarmut des Aniliniums sogar noch erschwert wird.

Eine weitere Verbesserung der Umlagerungsreaktion könnte durch den Einsatz von nicht-nukleophiler Anionen erreicht werden. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zum Beispiel sollte sich als vorteilhaft erweisen, da es unter den Bedingungen sowohl löslich ist als auch nicht aus dem Reaktionsgemisch destillieren kann. Weitere Studien um die Ausbeute zu erhöhen sollten ebenfalls durchgeführt werden. Der Einsatz der eben erwähnten Protonendonoren, deren Anionen selbst nicht reagieren, sollte schon einen enormen Gewinn bringen. Daneben gilt es noch herauszufinden, ob eine kurze Reaktionsdauer bei hohen Temperaturen (275 °C) oder eine lange Reaktionsdauer bei niedrigeren Temperaturen (175 °C) bessere Ergebnisse ergibt.

Da radiale TTTs bisher nur über die Umlagerung tangentialer TTTs und über eine Cyclotrimerisierung von Triazolen zugänglich sind, sollten alternative Syntheserouten entwickelt werden. Dies ist in dieser Arbeit nicht gelungen, da der Schlüsselschritt, die dreifache Oxidation zum Triazolring vermutlich zu harsche Reaktionsbedingungen benötigte, sodass andere Molekülteile dabei zerstört wurden. Anstatt der zu oxidierenden Amidine könnten Hydroxamsäuren einen Zugang zu radialen TTTs geben, da diese redoxneutral zum Triazolring kondensieren können:



Alternative Zugänge zu tangentialen TTTs wurden ebenfalls untersucht und eine mögliche Route gefunden. In der Reaktion von Benzoylhydraziden mit Cyanurchlorid konnte nach anschließender Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid das entsprechende *t*-TTT nachgewiesen werden. Weitere Studien zu dieser Reaktion müssen noch durchgeführt werden, um günstige Reaktionsbedingungen mit hohen Ausbeuten zu finden. Bisher wurde herausgefunden, dass die Zugabe des Dehydratisierungsmittels erst stattfinden darf, wenn die Substitution des Hydrazids am Cyanurchlorid vollständig ist, da die Benzoylhydrazide mit reaktiven Säurechloriden schnell zu den entsprechenden Aldehyden reagieren können.

Die durch die Isomerisierung gewonnenen radialen Phenyl-TTTs mit einer 3,4-Di- und einer 3,4,5-Trisubstitution sind von Thorsten Rieth hinsichtlich der Flüssigkristalleigenschaften untersucht worden.<sup>[25]</sup> Von 3,5-Dialkoxyphenyl-*r*-TTTs sind allerdings bisher nur zwei Vertreter bekannt. Für Dodecylgruppen konnte keine LC-Phase nachgewiesen werden und für die gemischt-kettige Verbindung **137** sind die Ergebnisse nicht eindeutig, sodass noch weitere Untersuchungen nötig sind. Sollten sich die 3,5-Dialkoxyphenyl-*r*-TTTs wie die 3,4-Dialkoxyphenyl-*r*-TTTs verhalten, ist die Synthese der iso- und länger-kettigen 3,5-Dialkoxyphenyl-*r*-TTTs sehr wichtig, da demnach erst bei Alkylketten ab einer Länge von 14 Kohlenstoffatomen LC-Verhalten beobachtet werden kann.

Die Polarität der Seitengruppen beeinflusst sehr stark die Löslichkeit und ist dadurch, gerade aus technischer Sicht, von großer Bedeutung. Neben den normalen Alkylketten wurden deshalb TTTs mit Diethylenglycolmonobutylethergruppen in drei verschiedenen Substitutionsmustern dargestellt. In diesem Fall stellt die Seitengruppe eine Mischung aus einem innenliegenden hydrophilen und außenliegenden lipophilen Teil dar. Die 3,4,5-tri- und 3,5-disubstituierten Phenyl-*t*-TTTs zeigten LC-Verhalten bei niedrigeren Temperaturen und auch mit kleineren Phasenbreiten als die vergleichbaren Decyloxyphenyl-*t*-TTTs. Verbindung **80** mit der 3,4-Disubstitution zeigte neben flüssigkristallinem Verhalten eine wiedereintretende isotrope Phase, so dass die LC-Phase im Phasendiagramm von zwei isotropen Phasen benachbart ist (Abbildung 112). Die radiale Verbindung zeigte solch ein Verhalten nicht, wobei auch keine LC-Phase beobachtet werden konnte. Die Gründe für dieses Verhalten sind nicht einfach zu klären. Da ein ähnliches Verhalten bei Alkoxyphenyl-*t*-TTTs bisher noch nicht auftauchte, liegt die Vermutung nahe, dass die Diethylenglycolmonobutylethergruppe für dieses Verhalten verantwortlich ist. Des Weiteren wird ein solches Verhalten auch nicht von Oligoethylenglycolen an sich

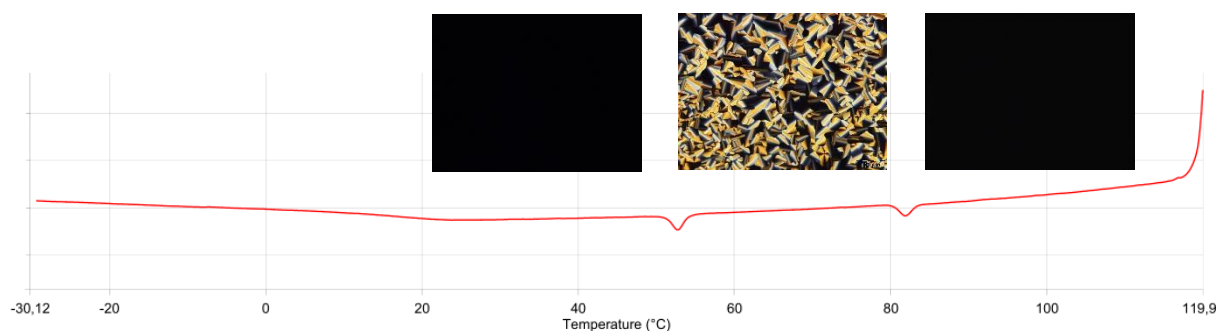


Abbildung 112: Kühlkurve von **80** und zugehörige POM-Bilder der Phasen (Glaspunkt bei 18 °C)

gefunden, sodass es darüber hinaus an der speziellen Kombination aus lipophilem und hydrophilem Teil liegen könnte. Um weitere Anhaltspunkte für den Grund dieses Verhaltens zu erhalten, sollten weitere TTTs mit Ethylenglycoleinheiten synthetisiert werden. Es sollte herausgefunden werden, ob die wiedereintretende Phase verschwindet, wenn der lipophile Teil erhöht oder verkleinert wird beziehungsweise ob das Verhalten bestehen bleibt, wenn der lipophile Teil nach Innen und der oxophile Teil nach Außen rückt (Abbildung 113).

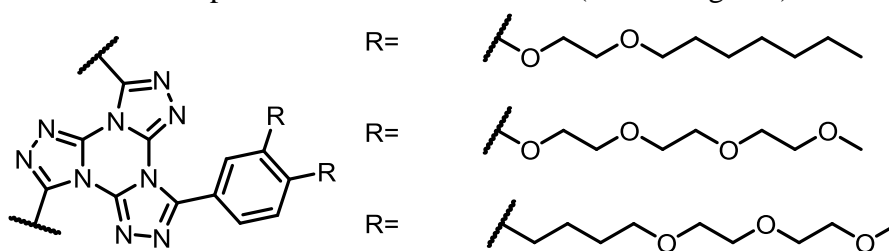


Abbildung 113: TTTs mit Ethylenglycoleinheiten

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen in denen Edukte oder Produkte oxidationsempfindlich, hygroskopisch oder hydrolyseempfindlich sind, wurden mit getrockneten Lösemitteln und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach Organikumsvorschriften getrocknet:

|  |                |
|--|----------------|
| Pyridin, 2,4,6-Collidin                      | Kaliumhydroxid |
| Benzol, Toluol, Xylol, Diethylether, Ethanol | Natrium        |
| Methanol                                     | Magenisumspäne |
| THF  | Natrium/Kalium |
| Dichlormethan, Acetonitril                   | Calciumhydrid  |

### Analytische Messmethoden

#### NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

|                          | <sup>1</sup> H-NMR | <sup>13</sup> C-NMR | <sup>15</sup> N-NMR |
|--------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Bruker Avance III HD 300 | 300MHz             | 75MHz               |                     |
| Bruker-Avance II 400     | 400MHz             | 101MHz              |                     |
| Bruker-Avance III 600    | 600MHz             | 151MHz              | 60.8MHz             |

Mit diesen Geräten wurden <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektren aufgenommen. Zur Zuordnung der Wasserstoff und Kohlenstoffsignale wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, dazu gehören unter anderem COSY-, HSQC- und HMBC- Spektren, die dazu dienen miteinander koppelnde Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kerne aufzuzeigen. Darüber hinaus wurden NOESY-Spektren und <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-Spektren gemessen um das Substitutionsmuster dargestellter Moleküle genau zu charakterisieren.

Als Lösungsmittel dienten deuteriertes Chloroform, Aceton-d<sub>6</sub> und DMSO-d<sub>6</sub>. Wenn TMS als Standard dem Lösemittel zugesetzt war, wurden die Spektren auf TMS (δ=0 ppm) normiert, ansonsten wurde auf den undeuterten Restgehalt der Lösemittel normiert. Die <sup>15</sup>N-Verschiebungen sind auf Nitromethan (δ=0 ppm) normiert.

|                       |                              |                                 |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|
| CDCl <sub>3</sub>     | <sup>1</sup> H-NMR: 7.26 ppm | <sup>13</sup> C-NMR: 77.160 ppm |
| Aceton-d <sub>6</sub> | <sup>1</sup> H-NMR: 2.05 ppm | <sup>13</sup> C-NMR: 29.840 ppm |
| DMSO-d <sub>6</sub>   | <sup>1</sup> H-NMR: 2.50 ppm | <sup>13</sup> C-NMR: 39.520 ppm |

Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben und entspricht, wenn nicht anders angegeben, dem Signalschwerpunkt. Die gemessenen Verschiebungen wurden in absteigender Reihenfolge aufgelistet und wenn möglich den entsprechenden Kernen im Molekül zugeordnet. Zur Charakterisierung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett) (Kombinationen aus den eben genannten Kürzeln wurden ebenso verwendet, so bedeutet dd oder dt zum Beispiel Dublett von Dublett oder Dublett von Triplet). Die Kopplungskonstanten wurden in Hz und als Betrag angegeben. Die <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Spektren wurden mit dem Programm *MestReNova* (Version 9.0.1-13254) ausgegeben.

### IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer der Firma Jasco (FT/IR-4100) aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einer ATR-Einheit (ZnSe-Kristall). Zur Charakterisierung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: ss (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

### Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte bis 200 °C wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Totoli von der Firma Büchi bestimmt. Für Schmelzpunkte über 200°C wurde ein Electrothermal 9100 Schmelzpunktapparat benutzt. Die Schmelzpunkte wurden auf ganze °C gerundet und wurden unkorrigiert angegeben.

### Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Lambda 16-Spektrometer von Perkin-Elmer aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden an einem LS 50B Spektrometer gemessen. Die Daten wurden jeweils mit OriginPro 8 ausgewertet und grafisch dargestellt.

### Massenspektroskopie

Zur Aufnahme von ESI-Massenspektren standen folgende Geräte zur Verfügung: Q-TOF-ULTIMA 3 mit Nanosprayeinlass (Firma: Waters-Micromass) und Agilent 6545 QTOF-MS mit Schleifeneinlass (1260 Infinity II HPLC) der Firma Agilent. Zur Aufnahme von FD-Massenspektren stand folgendes Gerät zur Verfügung: MAT 90 (Firma: Finnigan).

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Thermogramme wurden mit einem Perkin Elmer DSC7-Gerät aufgenommen. Die Heizrate der ersten Heizkurve betrug 20 °C/min und die der ersten Kühl- und zweiten Heizkurve betrug 10 °C/min. Die Auswertung der Heiz- und Kühlkurven wurde mit der Perkin Elmer Pyris Software (Version 4.01) durchgeführt

### Polarisationsmikroskopie

Für die Polarisationsmikroskopie wurde ein Olympus BX51 Polarisationsmikroskop mit einem Linkam LTS 350 Heiztisch für die Temperaturregulierung eingesetzt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit einer ColorView Olympus Kamera.

### Dünnschichtchromatographie

Untersuchungen mittels Dünnschichtchromatographie wurden mit DC-Platten der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Es wurden Kieselgelplatten des Typs Alugram© SIL G/UV<sub>254</sub> und Aluminiumoxidplatten des Typs Polygram© Alox N/UV<sub>254</sub> benutzt. Die Sichtbarmachung erfolgte mit einer UV-Lampe bei  $\lambda=254\text{nm}$  und  $\lambda=366\text{nm}$ .

### Säulenchromatographie

Als stationäre Phasen wurden Kieselgel 60 M (230-400 Mesh) von der Firma Macherey-Nagel und Aluminiumoxid (aktiviert, neutral) des Typs 507C, Brockmann I (Korngröße 150 mesh, 58Å) von der Firma Aldrich eingesetzt. In der Reinigung der TTTs wurde kleine Mengen basisches Aluminiumoxid der Firma Merck AG (Darmstadt) verwendet.

### Zweidimensionale Röntgenstreuung

Für die 2D-WAXS-Messungen, die in Kooperation mit der Universität Würzburg aufgenommen wurden, kam ein Bruker Nanostar zum Einsatz. Als Kalibrierstandard für die Diffraktogramme wurde Silberbehenat verwendet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Datasqueeze ([www.datasqueezesoftware.com](http://www.datasqueezesoftware.com)).

## Descriptions of experiments

### General procedure for the alkylation of phenols (DL-Alk)

The aryl compound with 1-3 hydroxy groups was suspended in a solvent and an excess of potassium carbonate, alkyl bromide or alkyl iodide and in some cases one drop of aliquid 336 were added to the suspension. The resulting mixture was stirred under reflux and the reaction monitored by TLC. After completion, the reaction was quenched with hydrochloric acid (2N), the phases were separated and the aqueous phase extracted three times with toluene or chloroform. The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on the rotary evaporator. The crude product was either recrystallized or chromatographed through a column.

### General procedure for the saponification of aryl esters (DL-Sap)

The ethyl benzoate was dissolved in an alcohol and an excess of a sodium hydroxide solution (2N) was added. The resulting mixture was stirred under reflux overnight. After completion, the reaction was quenched with hydrochloric acid (2N) and the suspension was extracted three times with toluene or chloroform. The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on the rotary evaporator. The crude product was either recrystallized or chromatographed through a column.

### General procedure for the formation of benzamides from benzoic acids (DL-Amide)

The benzoic acid was dissolved in excess thionyl chloride, in some cases dry toluene was added. The resulting mixture was stirred under reflux overnight ( $\text{CaCl}_2$  drying tube). The excess thionyl chloride was distilled off and the remaining benzoyl chloride was used without purification. The crude product was dissolved in dry toluene and added dropwise to a cold solution of concentrated ammonia. The resulting mixture was extracted three times with toluene, the combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on the rotary evaporator. The crude product was purified via recrystallization or column chromatography.

### General procedure for the formation of tetrazoles from nitriles (DL-Tet1)

The benzonitrile is dissolved in toluene and an excess of sodium azide and triethylammonium chloride were added to the solution. The resulting mixture was stirred under reflux and the reaction monitored by TLC. Additional sodium azide and triethylammonium chloride is added if unreacted benzonitrile can be detected after 16 h via TLC. The reaction was quenched with



hydrochloric acid (2N), the phases were separated and the aqueous phase extracted three times with toluene, chloroform or ethyl acetate. If the crude product contained triethylammonium salts, it was dissolved in toluene and washed several times with hydrochloric acid (2N). The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on the rotary evaporator. The crude product was either recrystallized or purified via column chromatography.

### General procedure for the formation of tetrazoles from amides (DL-Tet2)

Sodium azide and silicon tetrachloride were dissolved in dry acetonitrile ( $\text{CaCl}_2$  drying tube). The resulting mixture was stirred at room temperature for 30-60 minutes and the benzamide was then added to the reaction all at once. The mixture was stirred at room temperature overnight. Additional silicon tetrachloride is added and the temperature increased to 50-60 °C if unreacted benzamide can be detected after 16 h (TLC). The reaction was quenched with hydrochloric acid (2N) and filtered to remove formed silicon dioxide. The filter cake was washed with chloroform and the layers of the filtrate were separated. The aqueous phase was extracted three times with toluene, chloroform or ethyl acetate. The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on a rotary evaporator. The crude product was either recrystallized or purified via column chromatography.

### General procedure for the formation Tristriazolotriazines (DL-TTT)

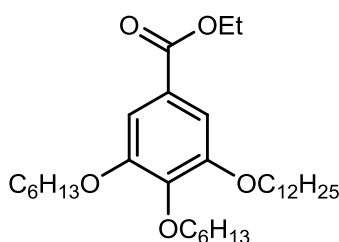
Tetrazole and 2,4,6-collidine were suspended in dry xylene ( $\text{CaCl}_2$  drying tube). The resulting mixture was stirred at room temperature for 30-60 minutes and cyanuric chloride was then added to the reaction mixture. The mixture was stirred at room temperature for at least 4 hours. The temperature was then raised to 50-60 °C, to 90-1000 °C and to 120-130 °C for at least 4 hours each. The temperature was held at reflux conditions until no further reaction can be detected (TLC). The reaction was quenched with hydrochloric acid (2N) and the phases were separated. The aqueous phase was extracted three times with toluene, chloroform or ethyl acetate. The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on the rotary evaporator. The crude product was purified via column chromatography, a 2 cm layer of basic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on top of the silica gel immobilized unreacted tetrazoles.

### General procedure for the thermal isomerization of Tristriazolotriazines (DL-*r*-TTT)

TTT, *p*-bromobenzoic acid, and molten octadecane are mixed in a glass tube and nitrogen gas was bubbled through the mixture for 10 minutes. The glass tube was put in an aluminum block which is heated to the desired temperature. The reaction was controlled via NMR-analysis of

the mixture. After the reaction was completed the mixture was dissolved in a small amount of petroleum ether and purified via column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 1 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; PE→Tol:EA-mixtures).

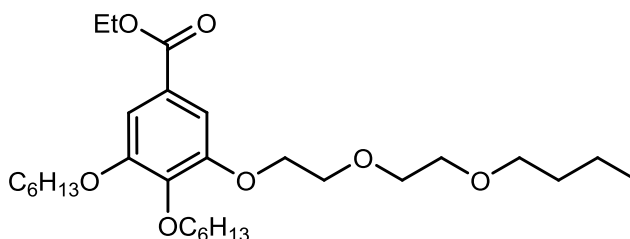
### Ethyl 3-dodecyloxy-4,5-di(hexyloxy)benzoate 153



This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 0.80 g (2.18 mmol, 1 eq) ethyl 3-hydroxy-4,5-di(hexyloxy)benzoate, 0.65 g (2.62 mmol, 1.2 eq) 1-bromododecane and 0.40 g (2.89 mmol, 1.3 eq) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 mL acetonitrile. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE→Tol) afforded 781 mg (1.46 mmol, 67 %) of the pure product as colorless oil.

R<sub>f</sub> = 0.55 (SiO<sub>2</sub>, Tol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (s, 2H, 2/6-H), 4.35 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, OOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.71 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53–1.43 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.23 (m, 27H, OOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 0.92–0.86 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.47, 152.78 (2C), 142.28, 125.04, 107.96 (2C), 73.48, 69.17, 60.97, 31.93, 31.75, 31.56, 30.28, 29.70, 29.65, 29.63, 29.40, 29.36, 29.32, 29.27, 26.09, 25.75, 25.72, 22.69, 22.63, 14.42, 14.13, 14.10, 14.03. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2924 s, 2854 m, 1717 s, 1586 m, 1499 m, 1466 m, 1429 s, 1366 m, 1332 s, 1213 ss, 1110 ss, 1032 m, 924 w, 864 w, 765 m, 723 w, 672 w. HRMS-ES(+): [M]<sup>+</sup>: calc.: 534.4279 found: 534.4287.

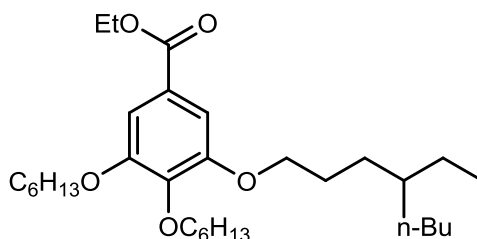
### Ethyl 3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-di(hexyloxy)benzoate 154



This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 0.72 g (1.96 mmol, 1 eq) ethyl 3-hydroxy-4,5-di(hexyloxy)benzoate, 0.76 g (2.40 mmol, 1.2 eq) 2-(2-butoxyethoxy)ethyltosylate and 0.30 g (2.17 mmol, 1.1 eq) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 22 mL toluene. Additional K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was added to the reaction mixture. The mixture was stirred under reflux for a week (TLC) and

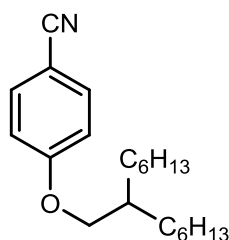
quenched with saturated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -solution. The phases were separated and the aqueous phase extracted with chloroform (3x10mL). The combined organic phases were dried with  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed on a rotary evaporator. The crude product, containing excessive alkyl tosylate, was used without further purification.

**Ethyl 3-(4-ethyloctyloxy)-4,5-di(hexyloxy)benzoate 155**

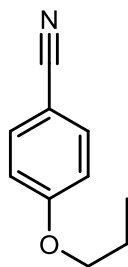


This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 573 mg (1.56 mmol, 1 eq) ethyl 3-hydroxy-4,5-di(hexyloxy)benzoate, 0.41 g (1.85 mmol, 1.2 eq) 1-bromo-4-ethyloctane and 0.33 g (2.39 mmol, 1.5 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 30 mL toluene. Additional 0.33 g (2.75 mmol, 1.8 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and 0.55 g (2.49 mmol, 1.6 eq) 1-bromo-4-ethyloctane were added to the reaction mixture. The ester was used without further purification.

**4-((2-Hexyloctyl)oxy)benzonitrile 156**

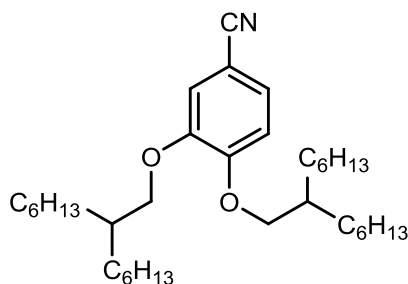


This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 1.66 g (13.9 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile, 4.40 g (15.9 mmol, 1.1 eq) 1-bromo-2-hexyloctane and 2.16 g (15.6 mmol, 1.1 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 50 mL acetonitrile. Unreacted starting material was removed by crystallization from ethanol. The crude product, containing excessive bromoalkene, was used without further purification.

**4-Propoxybenzonitrile 157**

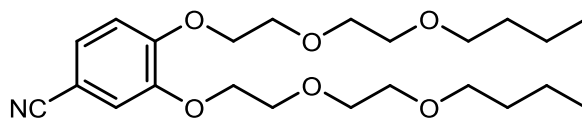
This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 3.48 g (29.2 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile, 3.93 g (32.0 mmol, 1.1 eq) 1-bromo-propane and 8.92 g (64.5 mmol, 2.2 eq)  $K_2CO_3$  in 35 mL acetonitrile. Recrystallization from petroleum ether afforded 4.21 g (26.1 mmol, 89 %) of the product. The spectroscopic data are in accordance with the literature.<sup>[65]</sup>

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.59 – 7.55 (m (AA'XX'), 2H), 6.95 – 6.91 (m (AA'XX'), 2H), 3.96 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.83 (qd,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.04 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H,  $CH_3$ ).

**3,4-Bis((2-hexyloctyl)oxy)benzonitrile 158**

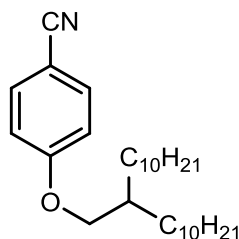
This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 0.50 g (3.70 mmol, 1 eq) 3,4-dihydroxybenzonitrile, 2.52 g (9.09 mmol, 2.5 eq) 1-bromo-2-hexyloctane and 1.28 g (9.26 mmol, 2.5 eq)  $K_2CO_3$  in 40 mL acetonitrile. Column chromatography ( $SiO_2$ ; PE  $\rightarrow$  PE:Tol = 10:1) afforded 1.126 g (2.135 mmol, 58 %) of the desired product as colorless oil.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.22 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 1.9 Hz, 1H, 6-H), 7.05 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 2-H), 6.85 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1H, 5-H), 3.88 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.84 (d,  $^3J$  = 5.6 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.85 – 1.78 (m, 2H,  $OCH_2CH$ ), 1.51 – 1.25 (m, 47H,  $CH_2$ ), 0.90 – 0.86 (m, 12H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 153.54, 149.55, 126.29, 119.71, 115.73, 112.53, 103.38, 72.04, 71.73, 38.16, 38.09, 32.02 (2C), 31.45, 31.42, 29.87, 29.85, 26.99 (2C), 22.84 (2C), 14.26 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/cm$ ] = 2954 m, 2924 ss, 2855 s, 2224 w, 1597 m, 1513 s, 1466 s, 1420 m, 1378 w, 1334 m, 1267 ss, 1242 s, 1135 s, 1018 m, 850 m, 807 m, 723 m. **HRMS-ES(+)**:  $[M]^+$ : calc.: 527.4697 found: 527.4686.

**3,4-Bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)benzonitrile 159**

This compound was prepared from 1.50 g (11.1 mmol, 1 eq) 3,4-dihydroxybenzonitrile, 7.73 g (24.4 mmol, 2.2 eq) 2-(2-butoxyethoxy)ethyltosylate and 3.61 g (26.1 mmol, 2.4 eq)  $K_2CO_3$  in 45 mL toluene. The mixture was stirred under reflux for 24 h (TLC) and quenched with saturated  $Na_2CO_3$ -solution. The resulting mixture was stirred at 50 °C over night and cooled down. The layers were separated and the aqueous phase extracted with toluene (3x15mL). The combined organic phases were dried with  $MgSO_4$  and the solvent removed on the rotary evaporator. Column chromatography ( $SiO_2$ ; Tol:EA = 12:1) afforded 2.636 g (6.22 mmol, 56 %) of the desired product as colorless oil.

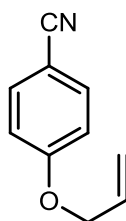
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.24 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 6-H), 7.14 (d,  $^4J$  = 1.9 Hz, 1H, 2-H), 6.93 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, 5-H), 4.22 – 4.19 (m, 2H), 4.18 – 4.15 (m, 2H), 3.90 – 3.86 (m, 4H), 3.73 – 3.70 (m, 4H), 3.60 – 3.56 (m, 4H), 3.46 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H), 3.45 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H), 1.60 – 1.52 (m, 4H), 1.40 – 1.30 (m, 4H), 0.91 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 6H).  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 153.09, 149.05, 126.90, 119.29, 117.34, 113.73, 104.26, 71.43, 71.40, 71.17, 71.14, 70.30, 70.28, 69.72, 69.58, 69.36, 68.89, 31.85 (2C), 19.42 (2C), 14.07 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2956 m, 2931 m, 2867 m, 2224 w, 1598 w, 1513 s, 1455 m, 1420 w, 1353 w, 1332 w, 1269 s, 1242 m, 1112 ss, 1049 s, 980 m, 813 m, 692 w. **HRMS-ES(+):**  $[M+H]^+$ : calc.: 424.2694 found: 424.269.

**4-((2-Decyldodecyl)oxy)benzonitrile 160**

This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 250 mg (2.10 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile, 926 mg (2.38 mmol, 1.1 eq) 1-bromo-2-decyldodecane and 351 mg (2.54 mmol, 1.2 eq)  $K_2CO_3$  in 10 mL acetonitrile. Column chromatography ( $SiO_2$ ; PE:Tol = 3:1) afforded 705 mg (1.65 mmol, 79 %) of the desired product as colorless oil.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.58 - 7.56$  (m (AA'XX'), 2H),  $7.01 - 6.89$  (m (AA'XX'), 2H),  $3.86$  (d,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ),  $1.78$  (hept,  $^3J = 5.6$  Hz, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ),  $1.48 - 1.17$  (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.89 - 0.87$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 162.82$ ,  $134.07$  (2C),  $119.52$ ,  $115.34$  (2C),  $103.69$ ,  $71.42$ ,  $37.92$ ,  $32.07$ ,  $32.05$ ,  $31.37$  (2C),  $30.10$  (2C),  $29.80$  (2C),  $29.78$  (2C),  $29.75$  (2C),  $29.50$  (2C),  $26.94$  (2C),  $22.84$  (2C),  $14.28$  (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] =  $2922$  ss,  $2852$  s,  $2225$  m,  $1605$  s,  $1574$  m,  $1508$  ss,  $1466$  m,  $1377$  w,  $1301$  s,  $1256$  ss,  $1170$  s,  $1111$  m,  $1013$  m,  $832$  ss,  $720$  m. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.:  $428.3887$  found:  $428.3878$ .

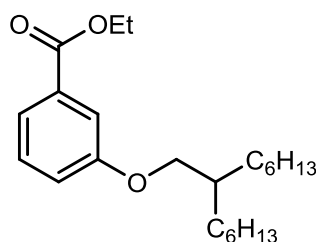
#### 4-Allyloxybenzonitrile 161



This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from  $2.60$  g ( $21.8$  mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile,  $4.00$  g ( $23.8$  mmol, 1.1 eq) 1-iodo-prop-2-ene and  $3.36$  g ( $24.3$  mmol, 1.1 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $30$  mL acetonitrile. Recrystallization from ethanol afforded  $2.709$  g ( $18.9$  mmol, 87 %) of the product. The spectroscopic data are in accordance with the literature.<sup>[66]</sup>

m.p.:  $42-44$  °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.60 - 7.50$  (m, 2H),  $6.98 - 6.93$  (m, 2H),  $6.03$  (ddt,  $^3J = 17.3$  Hz,  $^3J = 10.5$  Hz,  $^3J = 5.3$  Hz, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ),  $5.42$  (d-pseudo-q,  $^3J = 17.2$  Hz,  $^2J = ^4J = 1.6$  Hz, 1H, *trans*-H),  $5.33$  (d-pseudo-q,  $^3J = 10.5$  Hz,  $^2J = ^4J = 1.6$  Hz, 1H, *cis*-H),  $4.59$  (dt,  $^3J = 5.2$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] =  $3081$  w,  $2928$  w,  $2558$  w,  $2224$  s,  $1900$  w,  $1604$  ss,  $1574$  m,  $1506$  ss,  $1456$  m,  $1423$  m,  $1301$  s,  $1254$  ss,  $1234$  s,  $1172$  ss,  $1114$  m,  $993$  s,  $930$  s,  $832$  ss,  $724$  m,  $685$  w.

#### Ethyl 3-((2-hexyloctyl)oxy)benzoate 162

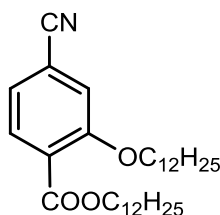


This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from  $1.00$  g ( $6.02$  mmol, 1 eq) ethyl 3-hydroxybenzoate,  $1.93$  g ( $6.96$  mmol, 1.2 eq) 1-bromo-2-hexyloctane and  $1.09$  g

(7.89 mmol, 1.3 eq)  $K_2CO_3$  in 25 mL toluene. Column chromatography ( $SiO_2$ ; PE) afforded 1.075 g (2.97 mmol, 49 %) of the desired product as colorless oil.

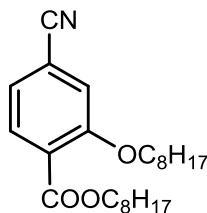
$n_D^{20} = 1.4883$ .  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.62$  (dt,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1H, 6-H), 7.55 (dd,  $^4J = 2.6$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, 2-H), 7.32 (*pseudo-t*,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, 5-H), 7.08 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 2.7$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1H, 4-H), 4.37 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $OOCH_2CH_3$ ), 3.87 (d,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.89 – 1.70 (m, 1H,  $OCH_2CH$ ), 1.40 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H,  $OOCH_2CH_3$ ), 1.49 – 1.26 (m, 20H,  $CH_2$ ), 0.95 – 0.81 (m, 6H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 166.75, 159.49, 131.83, 129.37, 121.76, 119.85, 114.89, 71.19, 61.16, 38.09, 32.00$  (2C), 31.50 (2C), 29.83 (2C), 26.96 (2C), 22.83 (2C), 14.49, 14.26 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/cm$ ] = 2954 m, 2925 s, 2855 m, 1720 s, 1584 m, 1488 m, 1442 m, 1366 m, 1274 ss, 1216 s, 1172 m, 1099 s, 1079 m, 1029 s, 930 m, 876 m, 807 m, 754 ss, 724 m, 682 m, 653 m. **HRMS-ES(+)**:  $[M]^+$ : calc.: 362.2815 found: 362.2811.

### Dodecyl 4-cyano-2-(dodecyloxy)benzoate 163



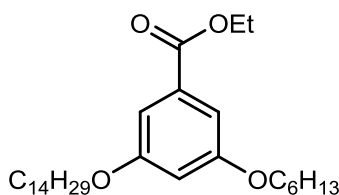
This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 127 mg (0.779 mmol, 1 eq) 4-cyano-2-hydroxybenzoic acid, 441 mg (1.77 mmol, 2.3 eq) 1-bromododecane and 267 mg (1.93 mmol, 2.5 eq)  $K_2CO_3$  in 7 mL DMF. Column chromatography ( $SiO_2$ ; Tol:PE = 1:1) afforded 105 mg (0.210 mmol, 27 %) of the product as colorless solid.

m.p.: 62-64 °C.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.79$  (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, 6-H), 7.25 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, 5-H), 7.18 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, 3-H), 4.30 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 4.03 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.53 – 1.20 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.53 – 1.20 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.53 – 1.20 (m, 44H,  $CH_2$ ), 0.91 – 0.86 (m, 6H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 165.67, 158.22, 132.08, 125.62, 123.71, 118.23, 116.19$  (2C), 69.53, 65.91, 32.07 (2C), 29.79 (4C), 29.77 (2C), 29.73, 29.71, 29.50 (2C), 29.47, 29.46, 29.11, 28.82, 26.16, 26.04, 22.84 (2C), 14.26 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/cm$ ] = 2952 m, 2920 ss, 2851 s, 2227 w, 1702 s, 1606 m, 1464 m, 1421 s, 1299 s, 1263 s, 1169 m, 1138 m, 1088 m, 1000 m, 862 m, 741 s. **HRMS-ES(+)**:  $[M+H]^+$ : calc.: 522.3918 found: 522.3918.

**Octyl 4-cyano-2-(octyloxy)benzoate 164**

This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 145 mg (0.889 mmol, 1 eq) 4-cyano-2-hydroxybenzoic acid, 518 mg (2.68 mmol, 3.0 eq) 1-bromooctane and 421 mg (3.05 mmol, 3.4 eq)  $K_2CO_3$  in 6 mL DMF. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; Tol:PE = 1:1) afforded 129 mg (0.333 mmol, 37 %) of the product as colorless solid.

m.p.: 38-39 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 7.18 (d, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, 3-H), 4.30 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.69 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.20 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.20 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.91 – 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 165.67, 158.22, 132.08, 125.61, 123.72, 118.23, 116.18 (2C), 69.52, 65.91, 31.96 (2C), 29.42, 29.41, 29.38, 29.36, 29.10, 28.81, 26.15, 26.04, 22.80 (2C), 14.24 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3734 w, 2955 m, 2925 s, 2855 m, 2232 w, 1734 s, 1708 m, 1606 m, 1566 m, 1498 m, 1467 m, 1416 s, 1393 m, 1291 ss, 1249 s, 1167 m, 1138 m, 1085 s, 1021 m, 945 w, 852 m, 779 m, 724 m, 633 w, 618 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 388.2846 found: 388.2851.

**Ethyl 3-hexyloxy-5-tetradecyloxybenzoate 165**

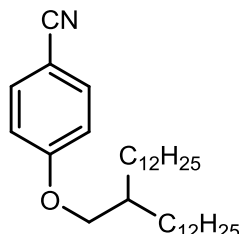
This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 402 mg (1.51 mmol, 1 eq) ethyl 3-hexyloxy-5-hydroxybenzoate, 524 mg (1.89 mmol, 1.3 eq) 1-bromo-2-hexyloctane, 309 mg (2.24 mmol, 1.5 eq)  $K_2CO_3$  and one drop of aliquidat 336 in 15 mL toluene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE→Tol) afforded 189 mg (0.41 mmol, 27 %) of the desired product as colorless oil.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 2H, 2/6-H), 6.63 (t, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, 4-H), 4.35 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.73 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 – 1.23 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.85 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.67, 160.25 (2C), 132.32, 107.75 (2C), 106.42,



68.44 (2C), 61.21, 32.08, 31.71, 29.84 – 29.81 (4C), 29.75, 29.72, 29.52 (2C), 29.34, 29.30, 26.16, 25.84, 22.84, 22.75, 14.47, 14.27, 14.18. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3098 w, 2923 s, 2853 s, 1720 s, 1595 s, 1446 s, 1366 m, 1346 m, 1322 m, 1297 s, 1227 s, 1165 ss, 1103 m, 1052 s, 844 m, 767 s, 722 m, 677 m. **HRMS-ES(+):** [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 463.3782 found: 463.3771.

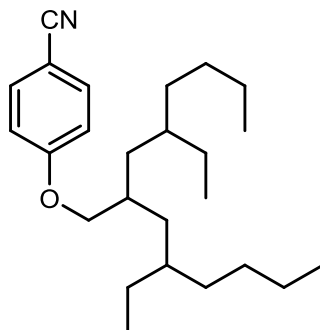
#### 4-((2-Dodecyltetradecyl)oxy)benzonitrile 166



This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 188 mg (1.58 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile, 769 mg (1.73 mmol, 1.1 eq) 1-bromo-2-decyldodecane, 32 mg (1.68 mmol, 1.1 eq) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and one drop of aliquid 336 in 15 mL toluene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE:Tol = 1:1) afforded 365 mg (0.754 mmol, 47 %) of the desired product as colorless oil.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.59 – 7.54 (m (AA'XX'), 2H), 7.96 – 6.91 (m (AA'XX'), 2H), 3.86 (d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.73 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.48 – 1.19 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.90 – 0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 162.82, 134.06 (2C), 119.52, 115.34 (2C), 103.68, 71.41, 37.92, 32.07 (2C), 31.37 (2C), 30.10 (2C), 29.83 – 29.80 (8C), 29.75 (2C), 29.51 (2C), 26.94 (2C), 22.85 (2C), 14.28 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2922 ss, 2852 s, 2225 m, 1606 s, 1574 w, 1509 s, 1467 m, 1377 w, 1301 m, 1256 s, 1171 s, 1112 w, 1016 m, 913 w, 833 s, 809 w, 770 m, 721 m. **HRMS-ES(+):** [M]<sup>+</sup>: calc.: 482.4356 found: 482.4348.

#### 4-(4-Ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyloxy)benzonitrile 167



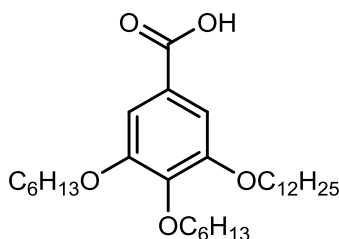
This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 328 mg (2.75 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzonitrile, 1,01 g (3.03 mmol, 1.1 eq) 7-bromo-5,9-diethyltridecane, 453 mg (3.28 mmol, 1.2 eq) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and one drop of aliquid 336 in 15 mL toluene. Column

chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE→Tol) afforded 668 mg (1.80 mmol, 65 %) of the desired product as colorless oil.

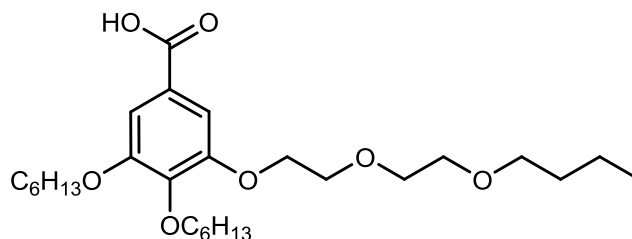
The obtained spectra are a superimposition of 4-(((2*r*,4*S*)-4-ethyl-2-((*R*)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile, 4-(((2*s*,4*S*)-4-ethyl-2-((*R*)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile and 4-(((*S*)-4-ethyl-2-((*S*)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile or 4-(((*R*)-4-ethyl-2-((*R*)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.59 – 7.55 (m (AA'XX'), 2H), 6.95 – 6.91 (m (AA'XX'), 2H), 3.85 – 3.83 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.86 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.40 – 1.15 (m, 22H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.91 – 0.82 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 162.81, 134.06 (2C), 119.52, 115.31 (2C), 103.68, 72.10, 72.04, 71.94, 36.56, 36.50, 36.47, 36.42, 36.34, 36.32, 33.29, 33.24, 33.20, 33.16, 33.14, 28.94, 28.89, 28.80, 28.77, 26.35, 26.30, 26.16, 23.32, 23.25, 14.30, 10.86, 10.82, 10.70. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2957 m, 2925 s, 2858 m, 2224 m, 1605 s, 1574 w, 1508 s, 1465 m, 1379 w, 1301 m, 1256 ss, 1171 s, 1111 w, 1014 m, 909 w, 832 s, 734 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 372.3261 found: 372.3257.

### 3-(Dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid **168**

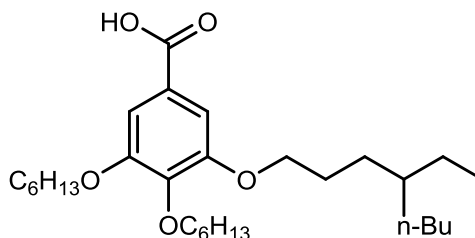


This compound was prepared according to general procedure DL-Sap from 643 mg (1.20 mmol, 1 eq) ethyl 3-dodecyloxy-4,5-di(hexyloxy)benzoate **153**, 4 mL sodium hydroxide solution (2N, 8 mmol, 6.7 eq) and 16 mL ethanol. The crude product was used without further purification.

**3-(2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid 169**

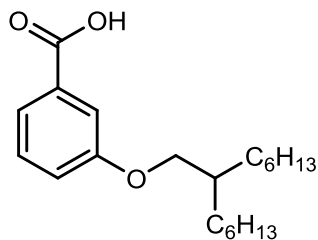
This compound was prepared according to general procedure DL-Sap from 559 mg ethyl 3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-di(hexyloxy)benzoate **154** (crude product), 10 mL sodium hydroxide solution (2N, 20 mmol) and 30 mL ethanol. 408 mg (0.845 mmol, 43 % (2 steps)) of the pure product was obtained as colorless solid without further purification.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 7.20 – 7.018 (m, 2H, 2/6-H), 4.13 – 4.10 (m, 2H), 4.00 – 3.92 (m, 4H), 3.76 – 3.73 (m, 2H), 3.61 – 3.58 (m, 2H), 3.50 – 3.43 (m, 4H), 1.76 – 1.58 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 – 1.38 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 – 1.22 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 – 0.82 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 166.97, 152.28, 152.07, 141.22, 125.59, 107.75, 107.57, 72.51, 70.06, 70.02, 69.61, 69.01, 68.37 (2C), 31.34, 31.13, 31.00, 29.72, 28.78, 25.25, 25.18, 22.15, 22.13, 18.85, 13.94, 13.90, 13.78.

**3-(4-Ethyldecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid 155**

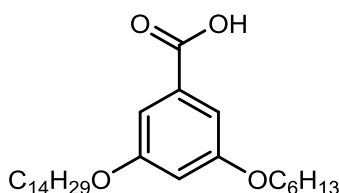
This compound was prepared according to general procedure DL-Sap from ethyl 3-(4-ethyldecyloxy)-4,5-di(hexyloxy)benzoate **155** (crude product), 10 mL sodium hydroxide solution (2N, 20 mmol) and 10 mL ethanol. The crude product was used without further purification in the next step.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.32 (s, 1H, 2/6-H), 4.07 – 3.99 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87 – 1.71 (m, 6H), 1.53 – 1.26 (m, 23H), 0.94 – 0.84 (m, 12H).

**3-((2-Hexyloctyl)oxy)benzoic acid 171**

This compound was prepared according to general procedure DL-Sap from 972 mg (2.68 mmol, 1 eq) ethyl 3-((2-hexyloctyl)oxy)benzoate **162**, 15 mL sodium hydroxide solution (2N, 30 mmol, 11 eq) and 25 mL ethanol. The reaction afforded 859 mg (2.57 mmol, 96 %) of the desired product as a colorless oil without further purification.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.70 (d-*pseudo-t*,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, 6-H), 7.62 (dd,  $^4J$  = 2.7 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.37 (*pseudo-t*,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, 4-H), 7.15 (ddd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 2.7 Hz,  $^4J$  = 1.1 Hz, 1H, 4-H), 3.89 (d,  $^3J$  = 5.7 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.90 – 1.73 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.45 – 1.16 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.09 – 0.63 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171.83, 159.57, 130.50, 129.59, 122.51, 121.09, 115.24, 71.28, 38.08, 32.01 (2C), 31.51 (2C), 29.84 (2C), 26.97 (2C), 22.83 (2C), 14.27 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2954 m, 2924 s, 2855 s, 2653 w, 2564 w, 1692 ss, 1585 m, 1489 w, 1451 s, 1412 m, 1281 ss, 1240 s, 1106 w, 1076 w, 1030 m, 929 m, 875 m, 804 w, 756 ss, 723 m, 679 m, 664 m.

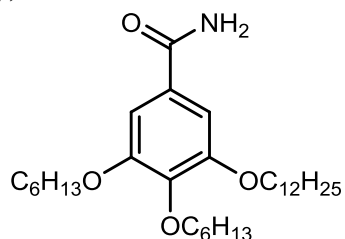
**3-Hexyloxy-5-tetradecyloxybenzoic acid 172**

This compound was prepared according to general procedure DL-Sap from 189 mg (0.408 mmol, 1 eq) ethyl 3-hexyloxy-5-tetradecyloxybenzoate **165**, 6 mL sodium hydroxide solution (2N, 12 mmol, 29 eq) and 12 mL ethanol. The crude product was recrystallized from petroleum ether and afforded 146 mg (0.336 mmol, 82 %) of the desired product as a light brown solid.

m.p.: 54-56 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.22 (d,  $^4J$  = 2.3 Hz, 2H, 2/6-H), 6.68 (t,  $^4J$  = 2.3 Hz, 1H, 4-H), 3.98 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52 – 1.74 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) 1.53 – 1.26 (m, 28H), 0.93 – 0.85 (m, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171.08, 160.35 (2C), 130.92, 108.27 (2C), 107.54, 68.52 (2C), 32.08, 31.70, 29.84 – 29.82 (4C), 29.75, 29.72, 29.52 (2C), 29.31, 29.27, 26.16, 25.84, 22.85, 22.75, 14.28, 14.19. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2924 s, 2853 s,

2634 w, 1692 s, 1595 s, 1447 s, 1417 s, 1346 m, 1299 s, 1265 m, 1168 ss, 1058 m, 846 w, 770 m, 724 m, 675 w. **HRMS-ES(+):**  $[M+H]^+$ : calc.: 435.3469 found: 435.3472.

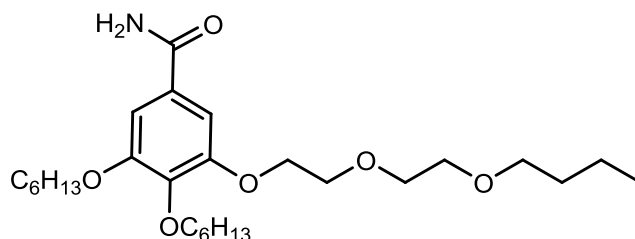
### 3-(Dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide 173



This compound was prepared according to general procedure DL-Amide from crude 3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid **168** and 5 mL (69 mmol) thionyl chloride. 25 mL toluene was used to dissolve the benzoyl chloride. The crude product was recrystallized from ethanol and afforded 517 mg (1.02 mmol, 85 % (3 steps)) of the desired product as a colorless solid.

m.p.: 73-75 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.02 (s, 2H, 2/6-H), 5.93 (s, br, 1H, NH), 5.57 (s, br, 1H, NH), 4.05 – 4.01 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87 – 1.73 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 – 1.45 (m, 6H), 1.41 – 1.28 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.99 – 0.88 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169.08, 153.07 (2C), 141.66, 128.10, 106.16 (2C), 73.52, 69.40 (2C), 31.93, 31.74, 31.55, 30.27, 29.69, 29.65, 29.63 (2C), 29.39, 29.36 (2C), 29.30, 26.07, 25.73 (2C), 22.69 (2C), 22.62, 14.13, 14.10, 14.03. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3351 m, 3181 w, 2920 m, 2851 m, 1648 m, 1620 m, 1577 m, 1505 w, 1467 m, 1428 m, 1378 m, 1316 m, 1235 m, 1115 ss, 921 w, 850 m, 806 m, 722 m, 688 m, 662 m. **HRMS-ES(+):**  $[M+\text{Na}]^+$ : calc.: 528.4023 found: 528.4012.

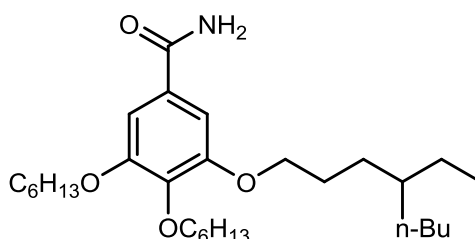
### 3-(2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide 174



This compound was prepared according to general procedure DL-Amide from 408 mg (0.845 mmol, 1 eq) 3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid **169** and 7 mL (69 mmol) thionyl chloride. 10 mL toluene was used to dissolve the benzoyl chloride. The reaction afforded 250 mg (0.519 mmol, 62 % (2 steps)) of the desired product as a colorless solid without further purification.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.10 – 7.08 (m, 2H, 2/6-H), 4.23 – 4.19 (m, 2H), 4.04 – 3.99 (m, 4H), 3.85 – 3.82 (m, 2H), 3.72 – 3.68 (m, 2H), 3.61 – 3.58 (m, 2H), 3.46 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.86 – 1.69 (m, 4H), 1.58 – 1.25 (m, 16H), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 9H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169.13, 153.31, 152.62, 142.16, 128.23, 107.75, 106.95, 73.72, 71.33, 70.86, 70.25, 70.02, 69.60, 69.39, 31.87, 31.80, 31.69, 30.38, 29.41, 25.88, 25.83, 22.83, 22.76, 19.40, 14.24, 14.18, 14.07. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3357 w, 3194 w, 2956 m, 2931 m, 2868 m, 1736 w, 1654 m, 1578 s, 1429 s, 1380 m, 1319 w, 1231 m, 1120 ss, 747 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : calc.: 504.3296 found: 504.3298.

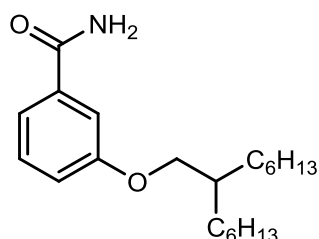
### 3-(4-Ethyl-octyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide **175**



This compound was prepared according to general procedure DL-Amide from crude 3-(4-ethyl-octyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzoic acid **170** and 5 mL (49 mmol) thionyl chloride. 15 mL toluene was used to dissolve the benzoyl chloride. The reaction afforded 356 mg (0.764 mmol, 49 % (4 steps)) of the desired product as a colorless solid without further purification.

m.p.: 70-80 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.00 (s, 2H, 2/6-H), 6.01 – 5.47 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.11 – 3.84 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.90 – 1.64 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 – 1.19 (m, 23H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 – 0.83 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169.27, 153.21 (2C), 141.77, 128.23, 106.29, 106.24, 73.68, 69.98, 69.54, 38.74, 32.92, 31.89, 31.70, 30.42, 29.53, 29.45, 29.07, 26.72, 25.94, 25.87 (2C), 23.29, 22.83, 22.77, 14.31, 14.24, 14.19, 10.97. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3369 w, 3185 w, 2956 s, 2933 s, 2871 m, 1738 m, 1647 s, 1578 s, 1429 s, 1380 s, 1230 m, 1119 ss, 748 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 478.3891 found: 478.3888.

### 3-((2-Hexyloctyl)oxy)benzamide **176**

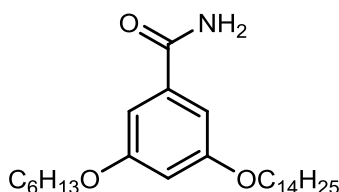


This compound was prepared according to general procedure DL-Amide from 853 mg (2.55 mmol, 1 eq) 3-((2-hexyloctyl)oxy)benzoic acid **171**, 2.5 mL (34 mmol, 13 eq) thionyl chloride

and 10 mL toluene. 10 mL toluene was used to dissolve the benzoyl chloride. The crude product was recrystallized from petroleum ether and afforded 663 mg (1.99 mmol, 78 % (2 steps)) of a colorless solid.

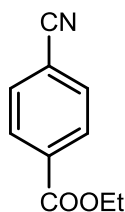
m.p.: 70-72 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.40 – 7.37 (m, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.05 (d-*pseudo-t*,  $^3J$  = 6.9 Hz,  $^4J$  = 2.6 Hz, 1H), 6.10 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) 3.87 (d,  $^3J$  = 5.6 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.81 – 1.72 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.49 – 1.24 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 – 0.86 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169.60, 159.80, 134.82, 129.65, 118.99, 118.82, 113.33, 71.21, 38.08, 31.98 (2C), 31.47 (2C), 29.81 (2C), 26.93 (2C), 22.81 (2C), 14.25 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3390 m, 3199 m, 2955 m, 2924 ss, 2855 m, 1655 ss, 1602 s, 1580 ss, 1497 w, 1450 s, 1399 s, 1339 m, 1292 m, 1255 ss, 1174 w, 1130 m, 1109 m, 1022 m, 927 w, 872 m, 776 s, 745 m, 679 s. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 334.2741 found: 334.2741.

### 3-Hexyloxy-5-tetradecyloxybenzamide **177**



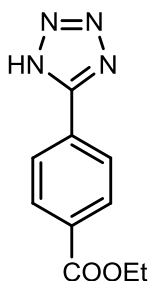
This compound was prepared according to general procedure DL-Amide from 778 mg (1.79 mmol, 1 eq) 3-((2-hexyloctyl)oxy)benzoic acid **172**, 1 mL (14 mmol, 8 eq) thionyl chloride and 10 mL toluene. 15 mL toluene was used to dissolve the benzoyl chloride. The crude product was recrystallized from ethanol and afforded 658 mg (1.49 mmol, 83 % (2 steps)) of a colorless solid.

m.p.: 76-78 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.90 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, 2/6-H), 6.59 (t,  $^4J$  = 2.2 Hz, 1H, 4-H), 6.02 (s, 1H,  $\text{NH}$ ), 5.60 (s, 1H,  $\text{NH}$ ), 3.97 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.81 – 1.74 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49 – 1.38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 – 1.24 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 – 0.86 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169.33, 160.55 (2C), 135.34, 105.81, 105.06 (2C), 68.51 (2C), 32.08, 31.69, 29.84, 29.83, 29.81 (2C), 29.75, 29.73, 29.52 (2C), 29.33, 29.29, 26.16, 25.83, 22.85, 22.74, 14.28, 14.18. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3376 w, 3190 m, 2923 ss, 2853 s, 1650 s, 1590 ss, 1440 s, 1410 s, 1385 s, 1289 m, 1163 ss, 1055 s, 855 m, 771 w, 677 s.

**Ethyl 4-cyanobenzoat 178**

This compound was prepared from 1.97 g (12.2 mmol, 1 eq) 4-cyanobenzoic acid, 50 mL (0.8 mol, 66 eq) ethanol and 2 mL sulfuric acid. The mixture was stirred under reflux for 24 h and quenched with 50 mL water. After three days, the reaction mixture was filtered and the filter cake air dried. The reaction afforded 1.94 g (11.1 mmol, 91 %) of the desired product without further purification. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[67]</sup>

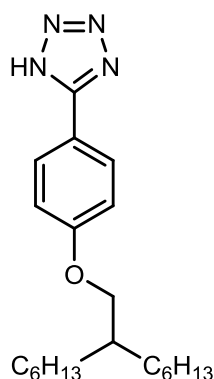
m.p.: 53-55 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.15 – 8.12 (m (AA'XX'), 2H), 7.75 – 7.72 (m (AA'XX'), 2H), 4.41 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H), 1.41 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3051 w, 2980 m, 2229 s, 1718 ss, 1609 w, 1567 w, 1505 w, 1400 m, 1367 m, 1317 m, 1278 ss, 1185 m, 1109 ss, 1023 s, 873 s, 765 s, 691 s.

**Ethyl 4-(1H-tetrazol-5-yl)benzoat 179**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 0.56 g (3.20 mmol, 1 eq) ethyl 4-cyanobenzoat **178**, 0.90 g (13.8 mmol, 4.3 eq) sodium azide and 1.76 g (12.8 mmol, 4.0 eq) triethylammonium chloride in 25 mL toluene. The reaction mixture was filtered and washed with toluene. The reaction afforded 648 mg (2.97 mmol, 93 %) of the desired product as colorless solid. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[68]</sup>

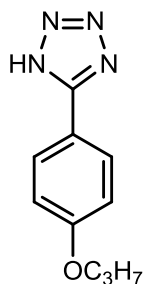
m.p.: 154-156 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 8.23 – 8.12 (m, 4H), 4.36 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H), 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO) δ = 165.15, 132.00, 130.21, 128.66, 127.35, 61.28, 14.22. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2983 m, 2683 m, 1715 ss, 1617 w, 1560 m, 1435 m, 1367 m, 1275 ss, 1183 m, 1107 s, 1065 m, 1021 m, 998 m, 867 m, 735 s, 709 m, 623 w.



**1H-5-(4-((2-Hexyloctyl)oxy)phenyl)tetrazole 180**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 4.23 g (13.4 mmol, 1 eq) 4-((2-hexyloctyl)oxy)benzotrile **156**, 5.93 g (91.2 mmol, 6.8 eq) sodium azide and 12.65 g (91.9 mmol, 6.9 eq) triethylammonium chloride in 115 mL toluene. Triethylammonium salt was removed by crystallization from ethanol/petroleum ether (1/5). The crude product (1.79 g) was used without further purification.

m.p.: 114-117 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.13 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H) 3.87 (d,  $^3J$  = 5.7 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.07 – 1.62 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.56 – 1.09 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00 – 0.80 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.40, 156.09, 129.40 (2C), 115.58 (2C), 115.18, 71.34, 38.00, 31.97 (2C), 31.42 (2C), 29.80 (2C), 26.92 (2C), 22.80 (2C), 14.24 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2955 m, 2926 s, 2856 m, 2734 w, 1729 w, 1614 m, 1499 m, 1466 m, 1378 w, 1295 m, 1263 ss, 1178 m, 1062 w, 1021 m, 839 m, 736 ss, 704 ss, 868 w, 748 m, 661 w, 638 w, 620 w, 605 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 359.2805 found: 359.2803.

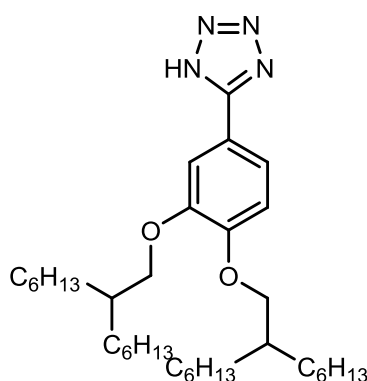
**1H-5-(4-Propoxyphenyl)tetrazole 181**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 4.21 g (26.1 mmol, 1 eq) 4-propoxybenzotrile **157**, 3.40 g (52.2 mmol, 2.0 eq) sodium azide and 7.57 g (55.0 mmol, 2.1 eq) triethylammonium chloride in 50 mL toluene. Precipitated solid was filtered off and the aqueous phase was extracted with dichloromethane. The solvent was removed by rotary

evaporation and the combined solids were recrystallized from ethanol. The crystallization afforded 5.00 g (24.5 mmol, 94 %) of the product as colorless solid. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[61]</sup>

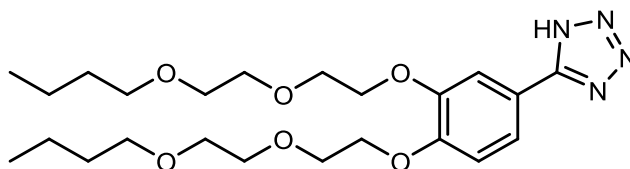
m.p.: 237-238 °C (dec.). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.91 – 7.87 (m (AA'XX'), 2H), 6.91 – 6.86 (m (AA'XX'), 2H), 3.87 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.68 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2942 w, 2544 w, 1855 w, 1612 s, 1498 s, 1469 m, 1395 m, 1294 m, 1254 s, 1178 s, 1047 m, 1013 s, 989 s, 832 ss, 766 m, 750 ss, 699 m, 654 s, 623 s.

### 1H-5-(3,4-Bis((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tetrazole 182



This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 0.93 g (1.76 mmol, 1 eq) 3,4-bis((2-hexyloctyl)oxy)benzotrile **158**, 0.46 g (7.08 mmol, 4.0 eq) sodium azide and 1.05 g (7.63 mmol, 4.3 eq) triethylammonium chloride in 12 mL toluene. Additional sodium azide and triethylammonium chloride was added during the reaction. The crude product (940 mg) was used without further purification.

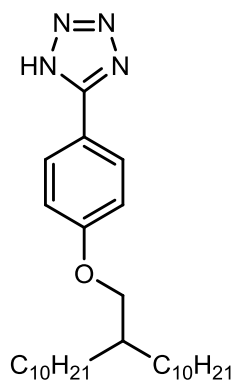
### 1H-5-(3,4-Bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tetrazole 183



This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 2.00 g (4.72 mmol, 1 eq) 3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)benzotrile **159**, 1.25 g (19.2 mmol, 4.1 eq) sodium azide and 2.74 g (19.9 mmol, 4.2 eq) triethylammonium chloride in 15 mL toluene. The crude product was recrystallized from petroleum ether/ toluene. The reaction afforded 1.105 g (2.37 mmol, 50 %) of the desired product as a colorless solid.

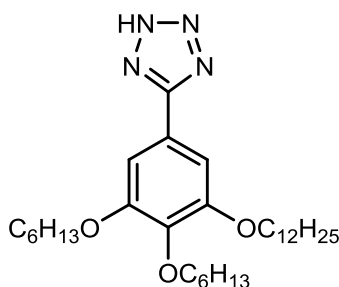
m.p.: 98-100 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 14.75 (s, 1H, NH), 7.50 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 6-H), 7.39 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1H, 2-H), 6.82 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, 5-H), 4.13 – 4.07 (m, 2H), 4.01 (t,  $^3J$  = 5.0 Hz, 2H), 3.91 – 3.85 (m, 2H), 3.84 – 3.74 (m, 6H), 3.75 – 3.70 (m, 2H), 3.64 – 3.58 (m, 2H), 3.52 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.46 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.59 – 1.45 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 – 1.19 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.81 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.13, 148.36, 121.00, 113.14, 112.91, 71.29, 71.20, 70.88, 70.36, 70.19, 70.06, 69.89, 69.40, 68.66, 68.25, 31.63, 31.32, 19.25, 19.10, 13.91, 13.79. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3052 w, 2960 s, 2936 s, 2871 s, 1611 m, 1506 s, 1451 s, 1354 m, 1264 ss, 1229 s, 1106 ss, 1059 s, 941 s, 866 s, 815 s, 733 ss, 702 s. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 467.2864 found: 467.2863.

### 1H-5-(4-((2-Decyldodecyl)oxy)phenyl)tetrazole 184



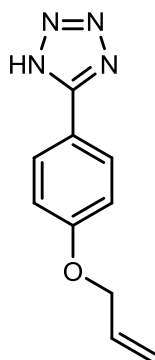
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 560 mg (1.31 mmol, 1 eq) 4-((2-decyldodecyl)oxy)benzotrile **160**, 0.39 g (5.54 mmol, 4.2 eq) sodium azide and 0.86 g (6.25 mmol, 4.8 eq) triethylammonium chloride in 12 mL toluene. The crude product was recrystallized from toluene and afforded 362 mg (0.769 mmol, 59 %) of the product as colorless solid.

m. p.: 98°C (tol).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.08 – 7.85 (m (AA'XX'), 2H), 7.13 – 6.94 (m (AA'XX'), 2H), 3.89 (d,  $^3J$  = 5.7 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.96 – 1.64 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50 – 1.25 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 – 0.77 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.33, 129.10 (2C), 115.53 (2C), 71.37 (2C), 38.02 (2C), 32.07 (2C), 31.42 (2C), 30.15 (2C), 29.82 (2C), 29.79 (4C), 29.50 (2C), 26.98 (2C), 22.84 (2C), 14.27 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2920 ss, 2850 s, 2723 w, 2610 w, 2547 w, 2465 w, 1612 s, 1583 w, 1498 s, 1465 m, 1405 m, 1295 m, 1263 ss, 1251 ss, 1175 s, 1055 m, 1021 m, 991 m, 837 s, 751 s, 680 w, 661 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 471.4057 found: 471.4055.

**1H-5-(3-(Dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole 185**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 480 mg (0.949 mmol, 1 eq) 3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide **173**, 407 mg (6.25 mmol, 6.6 eq) sodium azide and 0.24 mL (2.09 mmol, 2.2 eq) silicon tetrachloride in 23 mL acetonitrile. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; Tol→Tol:EA=4:1) afforded 128 mg (0.241 mmol, 25 %) of the product as colorless solid.

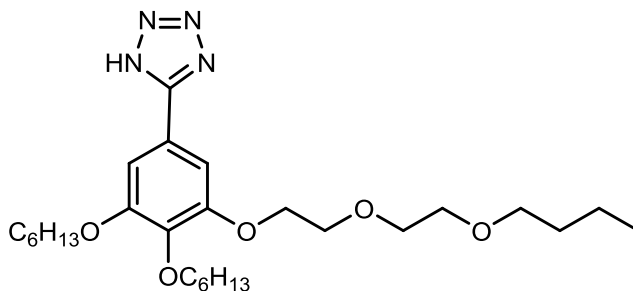
m. p.: 79-80 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.22 (s, 2H, 2/6-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.72 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.14 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.78 (2C), 140.32, 119.41, 105.52 (2C), 73.86, 69.30 (2C), 32.08, 31.89, 31.72, 30.41, 29.87, 29.83 (3C), 29.63, 29.53, 29.48, 29.40, 26.25, 25.86 (2C), 22.84 (2C), 22.74, 14.27, 14.23, 14.16. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2921 s, 2851 m, 2617 w, 1583 m, 1503 m, 1444 s, 1379 m, 1308 m, 1249 m, 1116 ss, 1050 m, 990 w, 881 w, 846 m, 820 w, 722 w. **HRMS-ES(+)**: [M]<sup>+</sup>: calc.: 531.4269 found: 531.4269.

**1H-5-(4-Allyloxyphenyl)tetrazole 186**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 1.02 g (7.12 mmol, 1 eq) 4-allyloxybenzocyanide **161**, 1.85 g (28.5 mmol, 4.0 eq) sodium azide and 3.93 g (28.6 mmol, 4.0 eq) triethylammonium chloride in 30 mL toluene. The crude product was recrystallized from ethanol and afforded 867 mg (4.66 mmol, 65 %) of the product as brown solid. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[69]</sup>

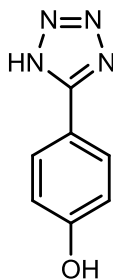
m.p.: 212-214 °C (dec.).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 8.10 – 7.92 (m, 2H), 7.40 – 7.11 (m, 2H), 6.06 (ddt,  $^3J$  = 17.4 Hz,  $^3J$  = 10.5 Hz,  $^3J$  = 5.2 Hz, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 5.42 (d-*pseudo-q*,  $J$  = 17.3 Hz,  $^4J$  = 1.8 Hz, 1H, *trans*-H), 5.29 (d-*pseudo-q*,  $J$  = 10.5 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, *cis*-H), 4.66 (d-*pseudo-t*,  $J$  = 5.3 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2923 w, 2537 w, 2460 w, 1718 w, 1609 s, 1498 s, 1444 m, 1409 m, 1291 s, 1254 ss, 1179 s, 1053 s, 985 ss, 941 s, 833 ss, 750 ss, 674 s, 634 m.

### 1H-5-(3-(2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole 187



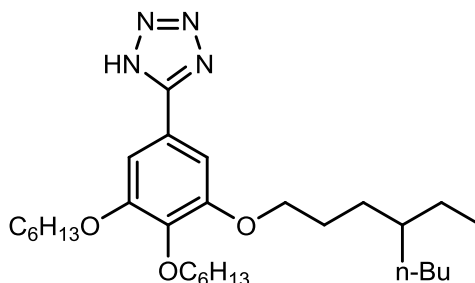
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 175 mg (0.478 mmol, 1 eq) 3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide **174**, 260 mg (3.99 mmol, 8.3 eq) sodium azide and 0.15 mL (1.31 mmol, 2.7 eq) silicon tetrachloride in 20 mL acetonitrile. Column Chromatography ( $\text{SiO}_2$ ; Tol $\rightarrow$ Tol:EA=4:1) afforded 128 mg (0.241 mmol, 25 %) of the product as a brown solid.

m.p.: 61-63 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 7.35 – 7.30 (m, 2H, 2/6-H), 4.22 – 4.12 (m, 2H), 4.04 (t,  $^3J$  = 6.3 Hz, 2H), 3.95 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 2H), 3.82 – 3.74 (m, 2H), 3.66 – 3.56 (m, 2H), 3.53 – 3.43 (m, 2H), 3.41 – 3.30 (m, 2H), 1.84 – 1.53 (m, 4H), 1.52 – 1.14 (m, 16H), 0.94 – 0.77 (m, 9H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 153.17, 152.93, 139.58, 118.82, 105.55, 105.39, 72.62, 70.08 (2C), 69.63, 68.97, 68.59, 68.49, 31.35, 31.16, 31.02, 29.73, 28.78, 25.28, 25.22, 22.18, 22.15, 18.85, 13.96, 13.92, 13.78. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3073 w, 2956 s, 2929 s, 2870 s, 1722 w, 1658 w, 1588 m, 1496 s, 1451 s, 1380 m, 1305 m, 1235 s, 1114 ss, 997 m, 925 w, 849 m, 747 m. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 507.3541 found: 507.3545.

**1H-5-(4-Hydroxyphenyl)tetrazole 188**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 3.62 g (30.4 mmol, 1 eq) 4-hydroxybenzotrile, 8.08 g (124 mmol, 4.1 eq) sodium azide and 17.10 g (124 mmol, 4.1 eq) triethylammonium chloride in 75 mL toluene. The product precipitated from the reaction mixture, the solid was filtered and washed with water and dried at air. 3.65 g (22.5 mmol, 74 %) of the product as beige solid was obtained. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[36]</sup>

m.p.: 270-271 °C (dec.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 10.18 (s, 1H), 8.52 – 7.41 (m (AA'XX'), 2H), 7.36 – 6.69 (m (AA'XX'), 2H). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3419 m, 3354 m, 2699 m, 2621 m, 1739 m, 1647 w, 1613 s, 1598 s, 1514 s, 1468 s, 1414 ss, 1279 ss, 1248 ss, 1180 s, 1153 m, 1079 s, 1023 m, 993 s, 913 m, 837 s, 787 s, 751 s.

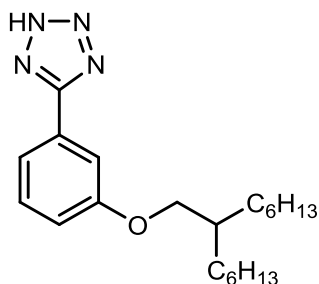
**1H-5-(3-(4-Ethyl-octyl)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole 189**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 349 mg (0.731 mmol, 1 eq) 3-(3-ethyl-octyl)-4,5-bis(hexyloxy)benzamide **175**, 291 mg (4.47 mmol, 6.1 eq) sodium azide and 0.17 mL (1.48 mmol, 2.0 eq) silicon tetrachloride in 20 mL acetonitrile. After 1 h 10 mL toluene was added to increase the solubility of the amide in the reaction medium. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; Tol:EA:Et<sub>3</sub>N = 8:2:1 → Tol:EA:HOAc = 8:2:1) afforded 77 mg (0.153 mmol, 21 %) of the product as beige solid.

m.p.: 77-79 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.25 (s, 2H, 2/6-H), 5.62 (s, br, 1H, NH), 4.03 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.59 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.10 (m, 23H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.82 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR

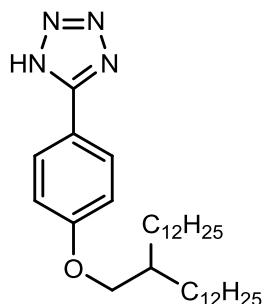
(101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 153.84, 153.81, 140.33, 119.02, 105.60, 105.57, 73.98, 69.80, 69.38, 38.73, 32.85, 31.86, 31.68, 30.36, 29.85, 29.53, 29.36, 29.03, 26.65, 25.84 (2C), 25.82, 23.26, 22.81, 22.73, 14.28, 14.21, 14.15, 10.91. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2952 s, 2928 s, 2859 s, 2621 m, 1588 m, 1498 s, 1450 s, 1381 m, 1308 m, 1242 s, 1116 ss, 995 m, 836 m, 748 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 503.3956 found: 503.3943.

**1H-5-(3-(2-Hexyloctyloxy)phenyl)tetrazole 190**



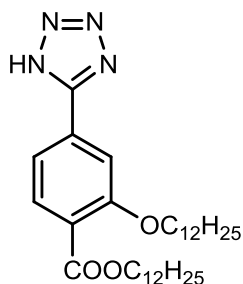
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 634 mg (1.90 mmol, 1 eq) 3-(2-hexyloctyloxy)benzamide **176**, 743 mg (11.4 mmol, 6.0 eq) sodium azide and 0.44 mL (3.83 mmol, 2.0 eq) silicon tetrachloride in 20 mL acetonitrile. Column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; EA  $\rightarrow$  EA:HOAc=10:1) afforded 578 mg (1.61 mmol, 85 %) of the product as beige solid.

m.p.: 68-70 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.33 (s, br, 1H), 7.60 – 7.43 (m, 2H), 7.37 – 7.17 (m, 1H), 6.95 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H), 3.75 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.75 – 1.59 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.42 – 1.16 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.76 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 160.04, 157.74, 130.34, 125.64, 119.46, 118.31, 112.69, 71.24, 38.05, 31.98 (2C), 31.38 (2C), 29.82 (2C), 26.93 (2C), 22.81 (2C), 14.23 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 m, 2925 ss, 2856 s, 1591 m, 1560 m, 1490 m, 1459 s, 1321 w, 1250 s, 1145 w, 1034 m, 875 w, 794 w, 747 m, 686 m.

**1*H*-5-(4-(2-Dodecyltetradecyloxy)phenyl)tetrazole 191**

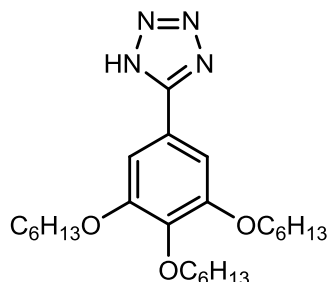
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 301 mg (0.622 mmol, 1 eq) 4-(2-dodecyltetradecyloxy)benzotrile **166**, 173 mg (2.66 mmol, 4.3 eq) sodium azide and 358 mg (2.60 mmol, 4.2 eq) triethylammonium chloride in 20 mL toluene. The crude product was recrystallized first from petroleum ether and then from ethanol. The reaction afforded 221 mg (0.419 mmol, 67 %) of the desired product as colorless solid.

m.p.: 99-102 °C.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.09 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 2H), 3.87 (d,  $^3J$  = 5.7 Hz, 2H), 1.89 – 1.64 (m, 1H), 1.54 – 1.15 (m, 44H), 0.94 – 0.74 (m, 6H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.44, 156.13, 129.31 (2C), 115.58 (2C), 115.16, 71.38, 38.02, 32.07, 31.41, 30.16, 29.84 (3C), 29.81, 29.79, 29.51, 26.98, 22.84, 14.27. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2921 ss, 2852 s, 1736 w, 1615 s, 1503 m, 1466 m, 1451 m, 1294 w, 1254 s, 1178 m, 1017 w, 836 s, 752 m, 720 w, 662 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 527.4683 found: 527.4687.

**Dodecyl 2-(dodecyloxy)-4-(1*H*-tetrazol-5-yl)benzoate 192**

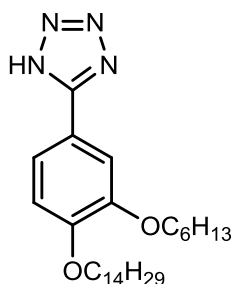
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 85 mg (0.17 mmol, 1 eq) dodecyl 4-cyano-2-(dodecyloxy)benzoate **163**, 48 mg (0.74 mmol, 4.3 eq) sodium azide and 104 mg (0.76 mmol, 4.5 eq) triethylammonium chloride in 15 mL toluene. Additional sodium azide and triethylammonium chloride was added during the reaction. The crude product was used without further purification.



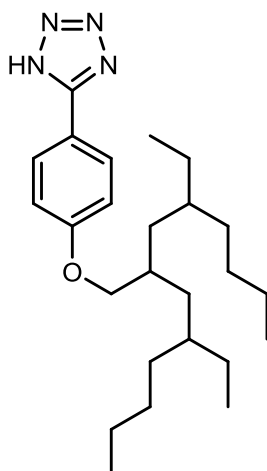
**1H-5-(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)tetrazole 193**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 1.69 g (4.00 mmol, 1 eq) 3,4,5-tris(hexyloxy)benzamide, 1.04 mg (16.00 mmol, 4.0 eq) sodium azide and 1.85 mL (16.1 mmol, 4.0 eq) silicon tetrachloride in 25 mL acetonitrile. After 1 h toluene (10 mL) was added to increase the solubility of the amide in the reaction medium. Recrystallization of the crude product from ethanol yielded 960 mg (2.15 mmol, 54 %) of the product as colorless solid. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[40]</sup>

m.p.: 72-74 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.23 (s, 2H, 2/6-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.67 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.25 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2927 s, 2857 m, 2621 w, 1723 w, 1588 m, 1501 m, 1445 s, 1384 m, 1308 m, 1251 s, 1235 s, 1114 ss, 1053 m, 991 m, 924 m, 881 m, 847 m, 823 m, 749 s, 667 w.

**1H-5-(3-Hexyloxy-4-tetradecyloxyphenyl)tetrazole 194**

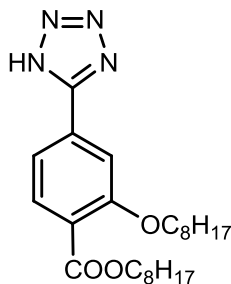
This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 104 mg (0.25 mmol, 1 eq) 3-hexyloxy-4-tetradecyloxybenzamide, 69 mg (1.06 mmol, 4.2 eq) sodium azide and 145 mg (1.05 mmol, 4.2 eq) triethylammonium chloride in 15 mL toluene. Additional sodium azide and triethylammonium chloride was added during the reaction. Only traces of the desired molecule could be detected via NMR-spectroscopy.

**1H-5-(4-(4-Ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyloxy))tetrazole 195**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 636 mg (1.71 mmol, 1 eq) 4-(4-Ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyloxy)benzotrile **167**, 448 mg (6.89 mmol, 4.0 eq) sodium azide and 992 mg (7.21 mmol, 4.2 eq) triethylammonium chloride in 15 mL toluene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>; Tol:EA:Et<sub>3</sub>N = 8:2:1 → Tol:EA:HOAc = 8:2:1) afforded 530 mg (1.28 mmol, 75 %) of the product as brown solid.

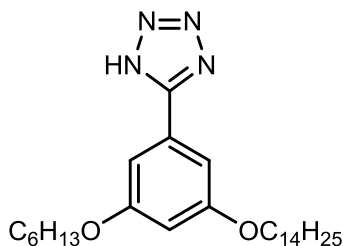
The obtained spectra are a superimposition of 4-(((2r,4S)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile, 4-(((2s,4S)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile and 4-(((S)-4-ethyl-2-((S)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile or 4-(((R)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octyl)oxy)benzotrile

m.p.: 72-74 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H), 3.86 (d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.19 – 1.77 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.47 – 1.12 (m, 22H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.00 – 0.73 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 162.37, 156.26, 129.18 (2C), 115.53 (2C), 115.42, 72.04, 71.99, 71.91, 36.63, 36.57, 36.48, 36.43, 36.33, 33.39, 33.32, 33.26, 33.22, 33.19, 33.16, 28.95, 28.90, 28.81, 28.78, 26.37, 26.31, 26.15, 23.34, 23.27, 14.32, 10.88, 10.83, 10.71. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 s, 2922 s, 2857 s, 2747 w, 2650 w, 1613 s, 1580 w, 1498 s, 1464 s, 1377 m, 1295 m, 1261 s, 1181 s, 1158 m, 1052 m, 1024 s, 838 ss, 750 s, 696 m, 661 s, 620 s, 608 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 415.3431 found: 415.3428.

**Octyl 2-(octyloxy)-4-(1H-tetrazol-5-yl)benzoate 196**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet1 from 104 mg (0.268 mmol, 1 eq) octyl 4-cyano-2-(octyloxy)benzoate **164**, 77 mg (1.18 mmol, 4.4 eq) sodium azide and 229 mg (1.66 mmol, 6.2 eq) triethylammonium chloride in 10 mL DMF. The mixture was stirred at 80 °C for 5 days and quenched with hydrochloric acid (2N). The crude product was recrystallized from ethanol and yielded 89 mg (0.21 mmol, 77 %) of the desired product as a colorless solid.

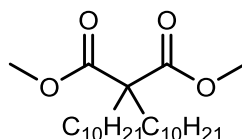
m.p.: 119-120 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.71 (s, 1H, 3-H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, 5-H), 4.36 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, OOCCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.65 (m, 4H, (O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 – 1.21 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.97 – 0.74 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 167.08, 159.05 (2C), 132.45, 123.10, 118.75, 111.97, 69.48, 66.12, 31.96 (2C), 29.44 (2C), 29.38 (2C), 29.16, 28.83, 26.19, 26.05, 22.79 (2C), 14.24 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 m, 2927 s, 2856 m, 2606 w, 2465 w, 2365 w, 1915 w, 1707 ss, 1619 w, 1569 m, 1498 m, 1450 s, 1369 m, 1292 ss, 1244 s, 1162 m, 1049 s, 1000 m, 957 m, 851 m, 779 w, 747 m.

**1H-5-(3-Hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)tetrazole 197**

This compound was prepared according to general procedure DL-Tet2 from 500 mg (1.15 mmol, 1 eq) 3-hexyloxy-5-tetradecyloxybenzamide **177**, 452 mg (6.95 mmol, 6.1 eq) sodium azide and 0.27 mL (2.35 mmol, 2.0 eq) silicon tetrachloride in 20 mL acetonitrile. Column Chromatography (SiO<sub>2</sub>; Tol → Tol:EA:HOAc = 8:2:1) afforded 389 mg (0.630 mmol, 55 %) of the product as brown solid.

m.p.: 72-73°C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.20 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H), 6.60 (t,  $^4J$  = 2.2 Hz, 1H), 3.96 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 4H), 3.55 (s, 1H), 1.90 – 1.63 (m, 4H), 1.54 – 1.18 (m, 28H), 1.01 – 0.81 (m, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 161.13 (2C), 156.88, 124.83, 105.65 (2C), 105.44, 68.64 (2C), 32.08, 31.69, 29.88 – 29.80 (4C), 29.79, 29.74, 29.55, 29.52, 29.29, 29.24, 26.14, 25.79, 22.84, 22.72, 14.27, 14.17. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2923 ss, 2852 ss, 1725 w, 1600 s, 1557 s, 1464 ss, 1389 m, 1330 m, 1287 m, 1166 ss, 1056 ss, 842 s, 749 s, 681 m.

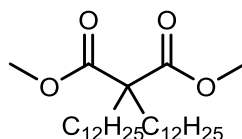
### Dimethyl 2,2-didecylmalonate 198



Freshly ground potassium hydroxide (8.9 g, 0.16 mol, 3.7 eq) was stirred in 75 mL DMSO and 75 mL toluene. After 15 minutes 5.0 mL (0.043 mol, 1 eq) dimethyl malonate and 33 mL (0.267 mol, 6.2 eq) 1-bromodecane was added to the mixture and stirred overnight. The reaction was quenched with water and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was distilled in vacuo. 6.88 g (0.0167 mol, 39 %) of the product were obtained as a colorless oil. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[43]</sup>

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.70 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.95 – 1.79 (m, 4H), 1.34 – 1.22 (m, 28H), 1.14 – 1.08 (m, 4H), 0.93 – 0.82 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2952 m, 2923 s, 2853 s, 1736 ss, 1459 m, 1431 m, 1372 w, 1201 s, 1168 s, 1130 m, 1021 w, 815 w, 721 m, 681 m.

### Dimethyl 2,2-didodecylmalonate 199

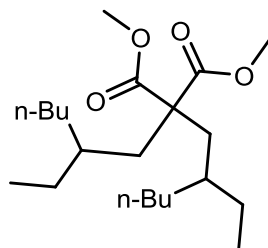


Freshly ground potassium hydroxide (5.3 g, 0.094 mol, 2.5 eq) was stirred in 30 mL DMSO and 30 mL toluene. After 15 minutes 5.01 g (0.038 mol, 1 eq) dimethyl malonate and 20.8 g (0.083 mol, 2.2 eq) 1-bromododecane were added to the mixture and stirred overnight. The reaction was quenched with water and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was vacuum distilled. 7.04 g (0.0150

mol, 40 %) of the product were obtained as a colorless oil. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[70]</sup>

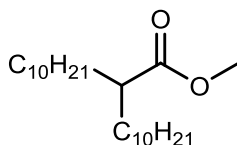
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.98 – 1.77 (m, 4H), 1.34 – 1.21 (m, 36H), 1.18 – 0.90 (m, 4H), 1.03 – 0.79 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 172.66, 57.81, 52.39 (2C), 32.52 (2C), 32.07 (2C), 29.96 (2C), 29.83 (2C), 29.79 (4C), 29.70 (2C), 29.50 (4C), 24.15 (2C), 22.85 (2C), 14.28 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2923 ss, 2852 ss, 1736 ss, 1458 m, 1217 m, 1162 m, 1032 w, 771 m, 728 m, 694 w, 669 w.

### Dimethyl 2,2-bis(2-ethylhexyl)malonate 200

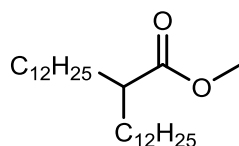


Freshly ground potassium hydroxide (14.7 g, 0.262 mol, 3.0 eq) was stirred in 120 mL DMSO and 120 mL toluene. After 15 minutes 10 mL (0.087 mol, 1 eq) dimethyl malonate and 34 mL (0.19 mol, 2.2 eq) 1-bromo-2-ethylhexane were added to the mixture and stirred at room temperature. After 24 h additional 18 mL (0.10 mol, 1.2 eq) 1-bromo-2-ethylhexane were added to the mixture. The reaction was quenched after 72 h with water and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was vacuum distilled and used without further purification.

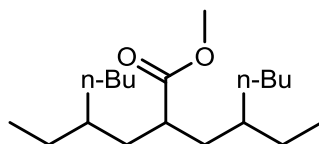
### Methyl 2-decyldodecanoate 201



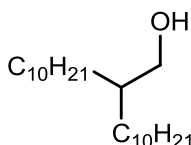
6.88 g (0.0167 mol, 1 eq) dimethyl 2,2-didecylmalonate **198** and 5.10 g (87.3 mmol, 5.2 eq) sodium chloride were suspended in 25 mL DMSO and heated to reflux overnight. Water was given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was used without further purification.

**Methyl 2-dodecyltetradecanoate 202**

7.01 g (0.0149 mol, 1 eq) dimethyl 2,2-didodecylmalonate **199** and 4.00 g (68.4 mmol, 4.5 eq) sodium chloride were suspended in 30 mL DMSO and heated to reflux overnight. Water was given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was used without further purification.

**Methyl 4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octanoate 203**

14.18 g (crude product) dimethyl 2,2-didecylmalonate **200** and 8.7 g (0.15 mol) sodium chloride were suspended in 50 mL DMSO and heated to reflux for 120 h. Water was given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was used without further purification.

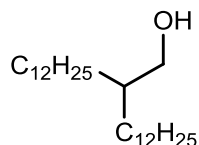
**2-Decyldodecan-1-ol 204**

1.88 g (49.5 mmol) lithium aluminum hydride were suspended in 50 mL dry THF, cooled with ice and 5.85 g (crude product) methyl 2-decyldodecanoate **201** were added through a dropping funnel. After completion of the addition, the mixture was refluxed for three hours. Water and aqueous sulfuric acid was added to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and afforded 4.62 g (0.0141 mol, 85 % (2 steps)) of the desired product as brown oil which solidified eventually.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.54 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2H), 1.55 – 1.38 (m, 1H), 1.36 – 1.24 (m, 36H), 0.99 – 0.80 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 65.91, 40.68, 32.08 (2C), 31.08

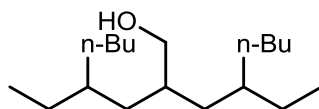
(2C), 30.23 (2C), 29.84 (2C), 29.81 (4C), 29.51 (2C), 27.04 (2C), 22.85 (2C), 14.28 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3335 br, m, 2956 s, 2921 ss, 2852 ss, 1465 s, 1377 m, 1040 s, 719 s.

### 2-Dodecyltetradecan-1-ol **205**



1.09 g (28.7 mmol) lithium aluminum hydride were suspended in 50 mL dry THF, cooled with ice and 3.93 g (crude product) methyl 2-dodecyltetradecanoate **202** were added through a dropping funnel. After the completion of the addition the mixture was refluxed for three hours. Water and aqueous sulfuric acid was given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was used without further purification.

### 4-Ethyl-2-(2-ethylhexyl)octan-1-ol **206**



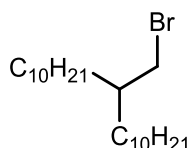
2.54 g (66.9 mmol) lithium aluminum hydride were suspended in 40 mL dry THF, cooled with ice and 6.54 g (crude product) methyl 4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octanoate **203**, dissolved in 20 mL THF, were added through a dropping funnel. After the completion of the addition the mixture was refluxed for three hours. Water and aqueous sulfuric acid was given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and afforded 3.25 g (0.0120 mol, 14 % (3 steps)) of the desired product as colorless oil.

The obtained spectra are a superimposition of (2r,4S)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octan-1-ol, (2s,4S)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octan-1-ol and (S)-4-ethyl-2-((S)-2-ethylhexyl)octan-1-ol or (R)-4-ethyl-2-((R)-2-ethylhexyl)octan-1-ol.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.52 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 2H), 1.64 – 1.52 (m, 1H), 1.37 – 1.18 (m, 21H), 1.14 – 1.02 (m, 2H), 0.96 – 0.77 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 66.56, 66.51, 36.43, 36.40, 36.32, 36.13, 36.09, 35.73, 35.67, 33.33, 33.16, 33.14, 29.07, 28.77, 28.76, 26.42, 26.38, 26.14, 23.34, 23.31, 14.32, 10.96, 10.92, 10.65. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3334 m, 2957 ss,

2923 ss, 2858 s, 1460 s, 1379 m, 1051 m, 1029 m, 809 w, 765 w, 743 w, 729 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 267.2682 found: 267.268.

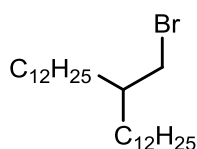
### 1-Bromo-2-decyldodecane **207**



To a cold solution of 3.60 g (0.011 mol, 1 eq) 2-decyldodecan-1-ol **204** in 0.3 mL (0.006 mol, 0.5 eq) sulfuric acid 1.87 mL (48%, 0.034 mol, 3 eq) hydrobromic acid was added dropwise. The mixture was stirred under reflux and successively sulfuric acid and hydrobromic acid added until the starting material vanished (TLC). Water was added and the mixture was extracted with petroleum ether. The combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified via column chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE). The reaction afforded 2.755 g (7.07 mmol, 64 %) of the desired product as colorless oil.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.45 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H), 1.63 – 1.54 (m, 1H), 1.42 – 1.16 (m, 36H), 0.97 – 0.83 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 39.92, 39.65, 32.71 (2C), 32.07 (2C), 29.94 (2C), 29.79 (4C), 29.75 (2C), 29.51 (2C), 26.72 (2C), 22.85 (2C), 14.29 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2954 m, 2922 ss, 2852 s, 1465 m, 1377 w, 1258 w, 1233 w, 721 m.

### 1-Bromo-2-dodecyltetradecane **208**



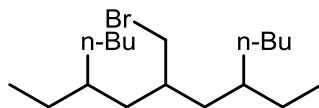
3.30 g (8.68 mmol, 1 eq) 2-dodecyltetradecan-1-ol **205** and 0.4 mL (4 mmol, 0.5 eq) phosphorus tribromide were dissolved in 20 mL dry toluene and stirred at room temperature overnight. 1.7 mL hydrobromic acid were added to the mixture and stirred for two days. Water and petroleum ether were given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with petroleum ether and the combined organic phases dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified via column chromatography (SiO<sub>2</sub>; PE). The reaction afforded 1.98 g (4.44 mmol, 30 % (3 steps)) of the desired product as colorless oil.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.45 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H), 1.70 – 1.54 (m, 1H), 1.43 – 1.18 (m, 44H), 0.99 – 0.78 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 39.91, 39.65, 32.71 (2C), 32.09 (2C), 29.94 (2C), 29.85 (2C), 29.83 (2C), 29.81 (2C), 29.80 (2C), 29.75 (2C), 29.53 (2C), 26.71



(2C), 22.86 (2C), 14.29 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3330 w, 2921 ss, 2851 s, 1465 m, 1377 w, 1044 m, 719 m.

### 7-(Bromomethyl)-5,9-diethyltridecane 209

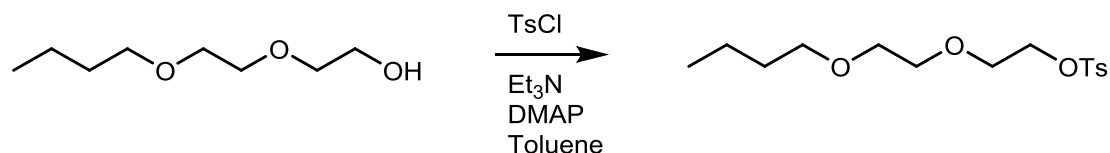


3.23 g (0.012 mol, 1 eq) 4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octan-1-ol **206** was cooled to  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 0.45 mL (4.7 mmol, 0.4 eq) phosphorus tribromide were slowly added. The mixture was stirred at room temperature overnight. 2.0 mL hydrobromic acid (62 %) were added to the mixture and stirred for two days. Water and petroleum ether were given to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with petroleum ether and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified via column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ; PE). The reaction afforded 1.71 g (5.13 mmol, 43 %) of the desired product as colorless oil.

The obtained spectra are a superimposition of (5R,7s,9S)-7-(bromomethyl)-5,9-diethyltridecane, (5R,7r,9S)-7-(bromomethyl)-5,9-diethyltridecane and (5S,9S)-7-(bromomethyl)-5,9-diethyltridecane or (5R,9R)-7-(bromomethyl)-5,9-diethyltridecane

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.44 (d,  $^3J$  = 4.3 Hz, 2H, Br- $\text{CH}_2$ ), 1.79 – 1.65 (m, 1H, Br- $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.38 – 1.06 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 0.95 – 0.69 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 41.02, 40.99, 40.93, 37.62, 37.57, 37.54, 36.12, 36.07, 35.88, 35.85, 34.49, 34.37, 34.25, 33.27, 33.24, 32.91, 32.89, 28.99, 28.95, 28.71, 28.68, 26.43, 26.39, 25.84, 23.34, 23.26, 14.31, 10.98, 10.93, 10.58. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2958 s, 2925 s, 2858 m, 1736 w, 1458 m, 1379 m, 1233 w, 759 w.

### 2-(2-Butoxyethoxy)-ethyl tosylate 210

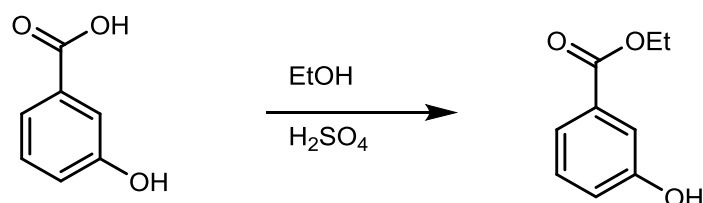


19.15 g (0.118 mol, 1 eq) 2-(2-butoxyethoxy)ethanol and 26.79 g (0.141 mol, 1.2 eq) *p*-tolylsulfonyl chloride were dissolved in 75 mL toluene and 23.88 g (0.236 mol, 2 eq) triethylamine and 1.47 g (0.012 mol, 0.1 eq) DMAP were added to the solution. The mixture was stirred at room temperature under  $\text{CaCl}_2$ -drying-tube conditions overnight and quenched with aqueous ammonium chloride solution. The phases were separated and the aqueous phase was extracted

with dichloromethane and the combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified via column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ; PE  $\rightarrow$  PE:EA = 5:1). The reaction afforded 30.74 g (0.097 mol, 82 %) of the desired product as light brown oil.

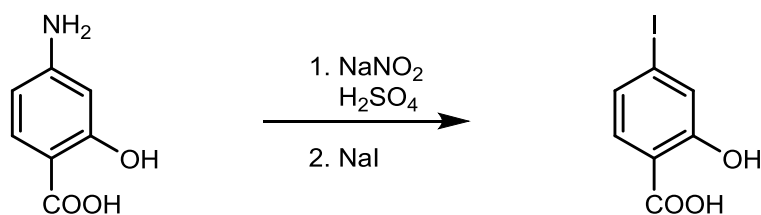
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.95 – 7.70 (m, 2H), 7.40 – 7.30 (m, 2H), 4.28 – 4.08 (m, 2H), 3.72 – 3.65 (m, 2H), 3.63 – 3.55 (m, 2H), 3.55 – 3.48 (m, 2H), 3.42 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.61 – 1.45 (m, 2H), 1.41 – 1.27 (m, 2H), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2957 m, 2931 m, 2870 m, 1737 w, 1598 w, 1455 w, 1356 s, 1291 w, 1245 w, 1189 s, 1175 ss, 1096 s, 1017 s, 918 ss, 815 s, 773 s, 705 w, 689 m, 661 ss.

### Ethyl 3-hydroxybenzoic acid DL164

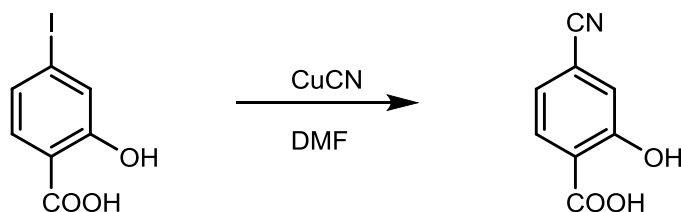


25.34 g (0.183 mol, 1 eq) 3-hydroxybenzoic acid and 5 mL (0.09 mol, 0.5 eq) sulfuric acid in 100 mL ethanol were stirred under reflux overnight. The cooled solution was concentrated at the rotary evaporator and water was added. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted with EA. The combined organic phases dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified via recrystallization from toluene and afforded 26.57 g (0.160 mol, 87 %) of the desired product as beige solid.

m.p.: 69-70 °C (Tol).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.61 (d-*pseudo-t*,  $^3J$  = 7.7 Hz,  $^3J$  = 1.3 Hz, 1H, 6-H), 7.57 – 7.55 (m, 1H, 2-H), 7.31 (*pseudo-t*,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 7.05 (ddd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 2.6 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz, 1H, 4-H), 4.37 (q,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.39 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 3324 m, 3292 m, 2994 w, 1675 s, 1596 m, 1447 m, 1373 m, 1305 s, 1236 ss, 1110 m, 1073 m, 1020 m, 997 m, 943 m, 878 m, 817 m, 755 ss, 674 s, 654 s, 611 s, 603 m.

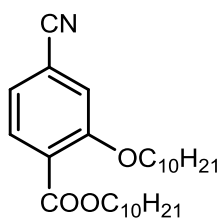
**4-Iodosalicylic acid 212**

5.0 g (33 mmol, 1 eq) 4-aminosalicylic acid was slowly suspended in 25 mL sulfuric acid and 130 mL water. The suspension was cooled to 0 – 5 °C and 2.8 g (41 mmol, 1.2 eq) sodium nitrite in 25 mL water were added dropwise. The solution was stirred at 5 °C for 45 min and 0.5 g sulfamic acid were added to remove excessive nitrite. The diazonium salt solution was then added dropwise to a sodium iodide solution (4.93 g, 33 mmol, 1 eq, 40 mL H<sub>2</sub>O). The suspension was stirred at room temperature overnight and heated to 70 °C for 30 min. The cooled suspension was filtered and the brown solid was filtered through a SiO<sub>2</sub>-column with EA and used without further purification.

**4-Cyanosalicylic acid 213**

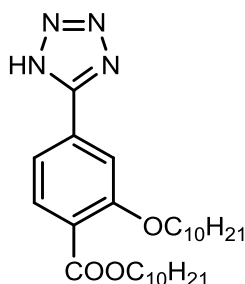
0.98 g (3.7 mmol, 1.0 eq) 4-iodosalicylic acid **212** and 498 mg (5.57 mmol, 1.5 eq) copper(I) cyanide were suspended in dry DMF and stirred at 140 °C for 22 h and at 90 °C for 66 h. The mixture was quenched with 20 mL water and filtered. The filter cake was washed with ethyl acetate, the filtrate acidified with hydrochloric acid (2N) and extracted with ethyl acetate. The combined extracts were washed with a saturated solution of ammonium chloride and brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product purified via column chromatography (SiO<sub>2</sub>; EA → EA:HOAc = 100:2). 140 mg (0.86 mmol, 23 %) of the desired product was obtained as a brown solid.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 8.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 7.34 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H), 7.29 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H).

**Decyl 4-cyano-2-(decyloxy)benzoate 214**

This compound was prepared according to general procedure DL-Alk from 305 mg (1.87 mmol, 1 eq) 4-cyano-2-hydroxybenzoic acid **213**, 0.82 mL (4.0 mmol, 2.1 eq) 1-bromodecane and 505 mg (4.3 mmol, 2.3 eq)  $K_2CO_3$  in 20 mL DMF. Recrystallization from ethanol afforded 536 mg (1.21 mmol, 65 %) of the product as colorless solid.

m.p.: 54-55 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.79 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.30 – 7.20 (m, 1H, 5-H), 7.18 (d,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, 2-H), 4.30 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H,  $OOCH_2$ ), 4.03 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.89 – 1.68 (m, 4H,  $(O)OCH_2CH_2$ ), 1.54 – 1.13 (m, 28H,  $CH_2$ ), 0.96 – 0.79 (m, 6H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 165.67, 158.22, 132.08, 125.61, 123.71, 118.24, 116.18 (2C), 69.52, 65.91, 32.05 (2C), 29.72 (4C), 29.47 (4C), 29.10, 28.81, 26.16 (2C), 26.04 (2C), 22.83 (2C), 14.26 (2C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/cm$ ] = 3734 w, 2920 s, 2851 s, 2227 w, 1702 ss, 1607 m, 1560 m, 1466 m, 1420 s, 1397 m, 1296 ss, 1255 s, 1171 m, 1137 s, 1097 m, 1021 m, 994 m, 957 m, 863 m, 835 m, 780 s, 720 m, 696 m, 670 w. **HRMS-ES(+)**:  $[M+H]^+$ : calc.: 444.3472 found: 444.3464.

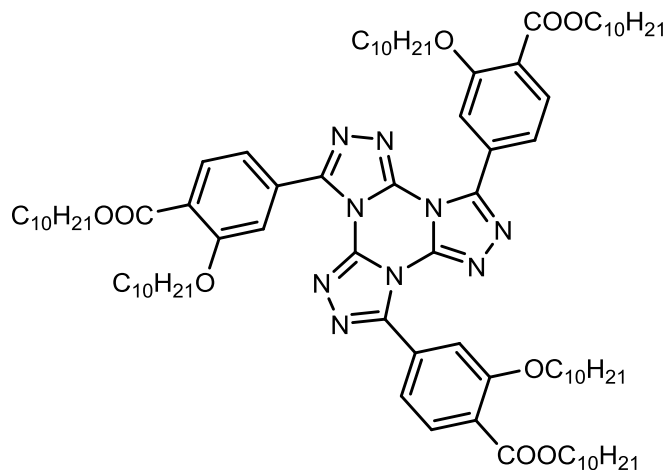
**Decyl 2-(decyloxy)-4-(1H-tetrazol-5-yl)benzoate 215**

This compound was prepared from 431 mg (0.97 mmol, 1 eq) decyl 4-cyano-2-(decyloxy)benzoate **214**, 189 mg (2.92 mmol, 3 eq) sodium azide and 156 mg (2.92 mmol, 3 eq) ammonium chloride in 15 mL dry DMF. The mixture was stirred for 21 h at 130 °C before the reaction was quenched with hydrochloric acid (2N). The solution was cooled and a white solid precipitated. The mixture was filtered and the filter cake washed with water and dried on air. The reaction afforded 418 mg (0.859 mmol, 89 %) of the desired product as a colorless solid.

m.p.: 118-120 °C.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.87 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 7.72 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, 3-H), 7.67 (dd,  $^3J$  = 8.0,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 4.36 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2H,  $OOCH_2$ ),

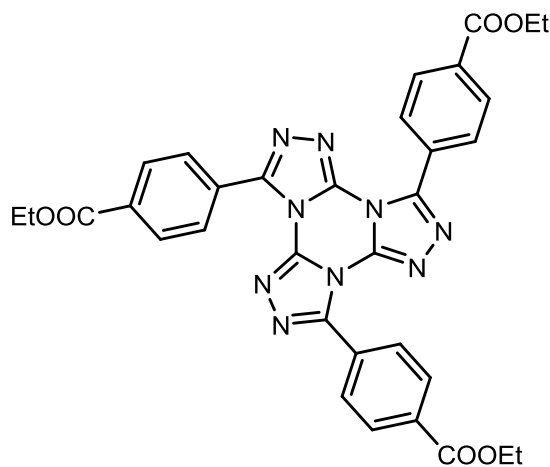
4.03 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.65 (m, 4H, (O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 – 1.17 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.81 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3734 w, 2956 m, 2919 s, 2850 s, 2675 w, 2528 w, 2460 w, 1900 w, 1704 ss, 1568 m, 1498 m, 1448 s, 1368 m, 1292 ss, 1248 s, 1162 s, 1136 m, 1067 m, 1048 s, 1000 m, 849 m, 778 m, 747 s, 720 m, 690 m, 637 w, 617 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 487.3643 found: 487.3643.

**Tris(decyl) 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(2-(decyloxy)benzoate) 222**



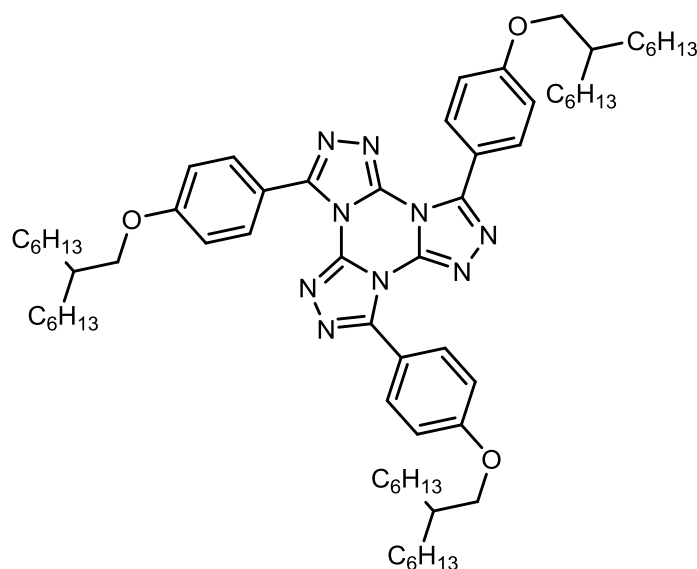
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 350 mg (0.73 mmol, 3.3 eq) decyl 2-(decyloxy)-4-(1*H*-tetrazol-5-yl)benzoate **215**, 0.2 mL (1.5 mmol, 6.6 eq) 2,4,6-collidine and 41 mg (0.22 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 15 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 50:1) afforded 18 mg (0.012 mmol, 6 %) of the product as brown solid.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.95 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H), 7.84 – 7.77 (m, 2H), 4.34 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, OOCCH<sub>2</sub>), 4.15 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.66 (m, 4H, (O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.20 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.78 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 166.18 (3C), 158.27 (3C), 150.49 (3C), 140.84 (3C), 131.77 (3C), 127.80 (3C), 124.28 (3C), 121.74 (3C), 114.84 (3C), 69.48 (3C), 65.64 (3C), 32.06 (6C), 29.76 (12C), 29.58 (3C), 29.53 (3C), 29.50 (6C), 29.30 (3C), 28.92 (3C), 26.24 (3C), 26.16 (3C), 22.84 (6C), 14.27 (6C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3734 w, 2952 m, 2921 ss, 2852 s, 1716 s, 1593 s, 1572 s, 1523 w, 1467 m, 1434 s, 1394 m, 1291 s, 1251 ss, 1146 m, 1113 m, 1081 s, 869 m, 840 m, 781 m, 719 s, 638 w, 617 w, 608 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1451.0456 found: 1451.0438.

**Triethyl 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tribenzoate 216**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 200 mg (0.917 mmol, 3.3 eq) ethyl 4-(1*H*-tetrazol-5-yl)benzoate **179**, 0.5 mL (3.8 mmol, 13.7 eq) 2,4,6-collidine and 51 mg (0.28 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 15 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 5:1) afforded 71 mg (0.11 mmol, 39 %) of the product as colorless solid.

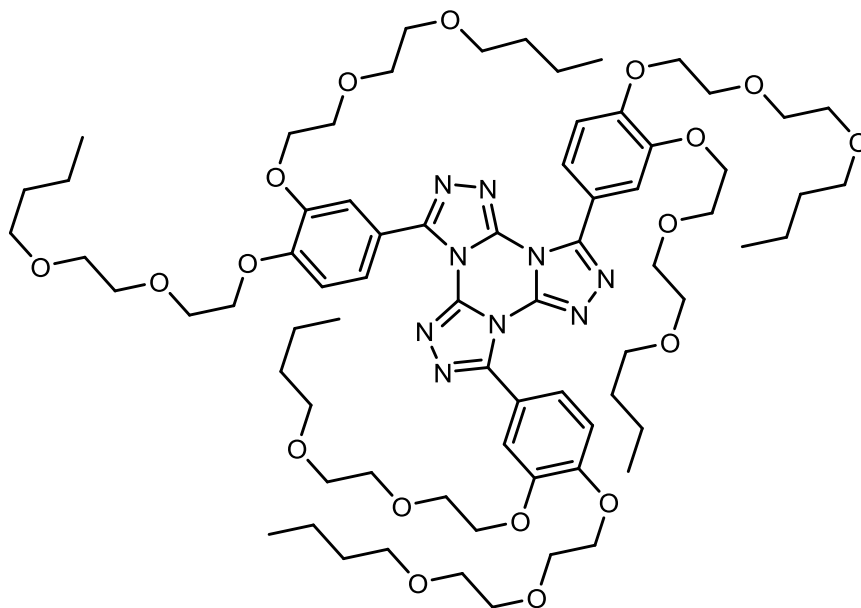
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 6H), 8.17 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 6H), 4.40 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 6H), 1.38 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 9H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 165.56, 148.87, 142.52, 132.87, 130.74, 130.70, 129.68, 129.04, 61.72, 14.61.

**3,7,11-Tris(4-((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 67**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 333 mg (0.929 mmol, 3.2 eq) 1*H*-5-(4-(2-hexyloctyloxy)phenyl)tetrazole **180**, 0.5 mL (3.8 mmol, 13.1 eq) 2,4,6-collidine and 53 mg (0.29 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 20:1) afforded 130 mg (0.12 mmol, 42 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.13 – 8.02 (m, 6H, 2,6-H-Ph), 7.12 – 7.01 (m, 6H, 3,5-H-Ph), 3.93 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.77 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.52 – 1.20 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 1.04 – 0.65 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 162.42 (4-C-Ph), 151.07 (3,7,11-C), 140.61 (4a,8a,12a-C), 131.96 (2,6-C-Ph), 115.80 (1-C-Ph), 114.67 (3,5-C-Ph), 71.20 (OCH<sub>2</sub>), 38.03 (OCH<sub>2</sub>CH), 32.01 (2xCH<sub>2</sub>), 31.50 (2xCHCH<sub>2</sub>), 29.84 (2xCH<sub>2</sub>), 26.97 (2xCH<sub>2</sub>), 22.84 (2xCH<sub>2</sub>), 14.28 (2xCH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2952 m, 2925 ss, 2856 m, 1608 s, 1596 s, 1486 s, 1468 s, 1429 m, 1294 m, 1256 ss, 1179 m, 1016 w, 833 m, 768 m, 750 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1066.7944 found: 1066.7943.

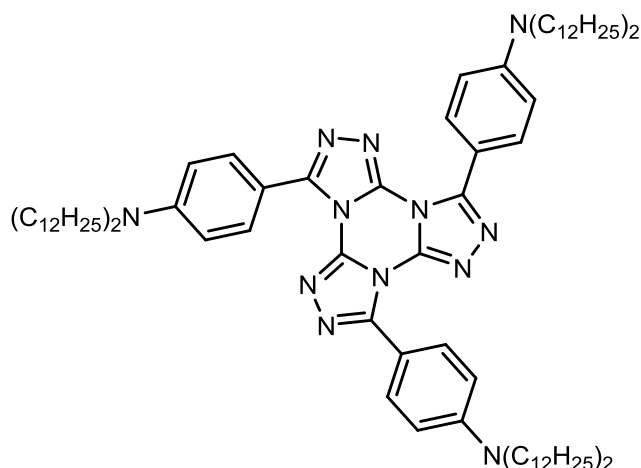
**3,7,11-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **80****



This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 500 mg (1.07 mmol, 3.2 eq) 1H-5-(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tetrazole **183**, 0.2 mL (1.5 mmol, 4.4 eq) 2,4,6-collidine and 62 mg (0.34 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; EA) afforded 330 mg (0.237 mmol, 70 %) of the product as colorless solid.

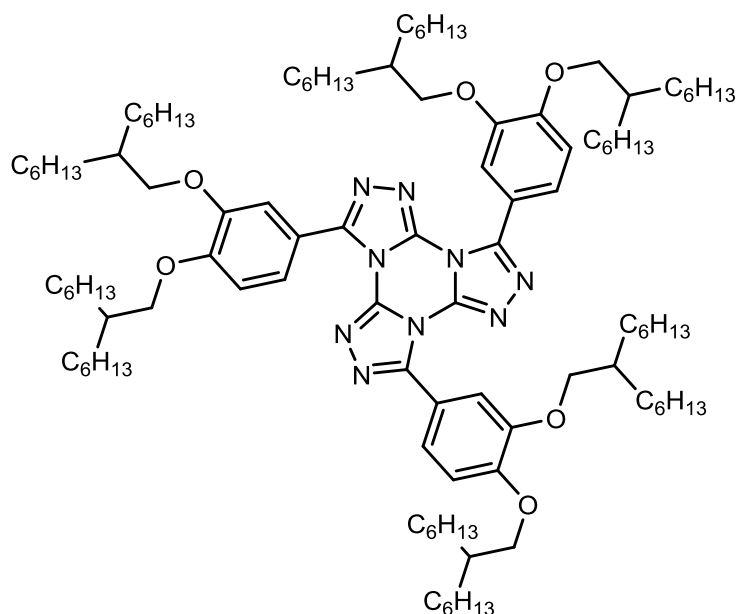
R<sub>f</sub> = 0.50 (SiO<sub>2</sub>; EA). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.80 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 3H, 6-H-Ph), 7.73 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 3H, 2-H-Ph), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 3H, 5-H-Ph), 4.29 – 4.26 (m, 12H, Aryl-OCH<sub>2</sub>), 3.99 – 3.88 (m, 12H, Aryl-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.81 – 3.70 (m, 12H, Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.65 – 3.54 (m, 12H, Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3.44 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.65 – 1.48 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.46 – 1.26 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.11 (4-C-Ph), 150.95 (3,7,11-C), 148.61 (3-C-Ph), 140.63 (4a,8a,12a-C), 124.34 (6-C-Ph), 116.56 (1-C-Ph), 115.86 (2-C-Ph), 113.44 (5-C-Ph), 71.41 (OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 71.36 (OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 71.15 (Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>), 71.05 (Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>), 70.30 (Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 70.27 (Aryl-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 69.70 (Aryl-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 69.67 (Aryl-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 69.15 (Aryl-OCH<sub>2</sub>), 68.88 (Aryl-OCH<sub>2</sub>), 31.86 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 31.84 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 19.42 (OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.39 (OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.08 (CH<sub>3</sub>), 14.07 (CH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 m, 2932 m, 2865 s, 1598 s, 1578 s, 1524 w, 1489 s, 1456 s, 1303 m, 1263 ss, 1227 s, 1114 ss, 1051 s, 974 m, 931 m, 864 m, 809 m, 714 m, 687 w, 659 w. **HRMS-ES(+):** [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1390.812 found: 1390.8107.



**4,4',4''-(Tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(*N,N*-didodecylaniline) 77**

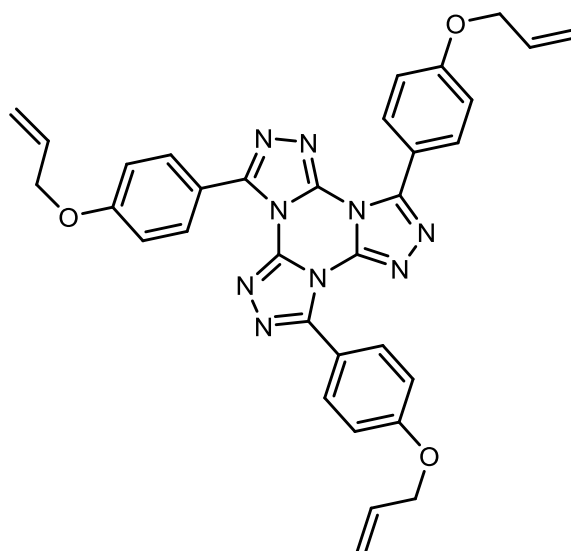
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 337 mg (0.677 mmol, 3.1 eq) 1*H*-5-(4-*N,N*-didodecylaminophenyl)tetrazole, 0.2 mL (1.5 mmol, 6.8 eq) 2,4,6-collidine and 40 mg (0.22 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 15 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol) afforded 231 mg (0.156 mmol, 72 %) of the product as colorless solid.

$R_f = 0.43$  (SiO<sub>2</sub>; EA). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 8.07$  (d, <sup>3</sup> $J = 9.0$  Hz, 6H, 2,6-H-Ph), 6.73 (d, <sup>3</sup> $J = 9.2$  Hz, 6H, 3,5-H-Ph), 3.33 (t, <sup>3</sup> $J = 7.7$  Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>), 1.74 – 1.59 (m, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.17 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.93 – 0.71 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 151.74, 150.46, 140.49, 131.68, 110.72, 109.75, 51.21, 32.08, 29.85, 29.82, 29.80, 29.78, 29.68, 29.51, 27.38, 27.33, 22.85, 14.28$ . IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3081 w, 2921 ss, 2851 s, 1735 w, 1610 ss, 1587 ss, 1531 w, 1482 ss, 1432 s, 1402 m, 1368 s, 1299 m, 1198 s, 1116 w, 1092 w, 946 w, 816 s, 728 m, 701 w. **HRMS-ES(+):** [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1484.3118 found: 1484.3109.

**3,7,11-Tris(3,4-bis((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 86**

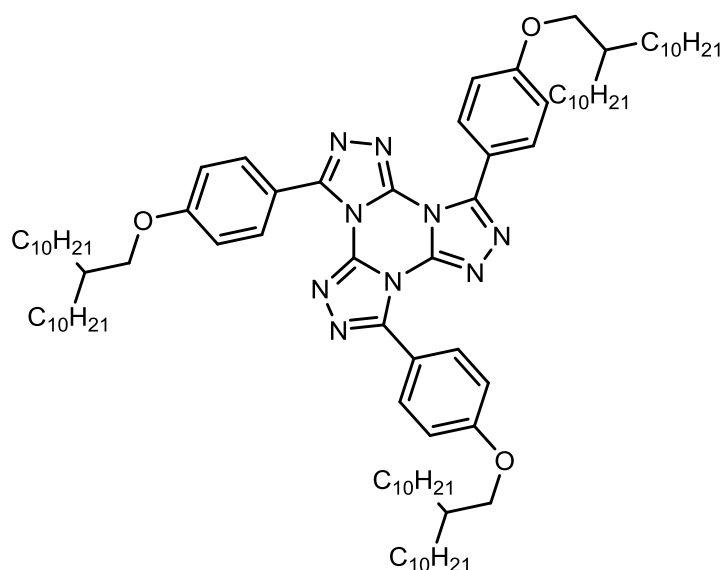
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 940 mg (crude product) 1*H*-5-(3,4-bis(2-hexyloctyloxy)phenyl)tetrazole **182**, 0.5 mL 2,4,6-collidine and 94 mg (0.51 mmol) cyanuric chloride in 25 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 234 mg (0.137 mmol, 27 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.83 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 3H, 6-H-Ph), 7.64 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 3H, 2-H-Ph), 7.01 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 3H), 5-H-Ph, 4.06 – 3.85 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.96 – 1.68 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.54 – 1.20 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.95 – 0.82 (m, 36H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.78, 151.28, 149.32, 140.64, 123.81, 115.76, 114.76, 112.22, 72.10, 71.67, 38.26, 38.19, 32.06, 31.51, 29.93, 27.03, 22.87, 14.27. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 s, 2924 ss, 2855 ss, 1579 s, 1525 m, 1490 s, 1465 ss, 1439 m, 1378 w, 1337 m, 1308 m, 1259 ss, 1229 m, 1196 w, 1145 m, 1100 w, 1021 m, 885 w, 860 w, 809 m, 750 w, 720 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1703.4364 found: 1793.4292.

**3,7,11-Tris(4-(allyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 79**

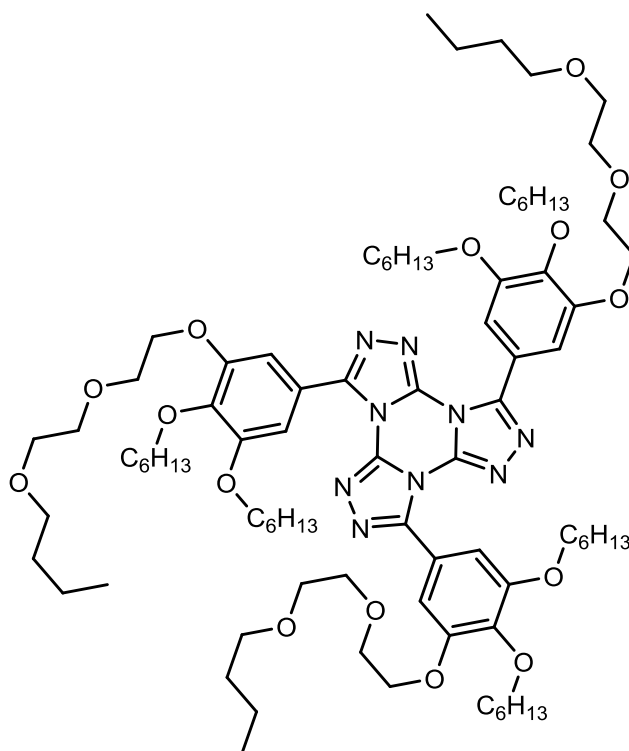
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 0.26 g (1.4 mmol, 3.3 eq) *1H*-5-(4-allyloxyphenyl)tetrazole **186**, 0.25 mL (1.9 mmol, 4.5 eq) 2,4,6-collidine and 78 mg (0.42 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 131 mg (0.219 mmol, 52 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 8.07 – 7.81 (m, 6H, 2,6-H-Ph), 7.33 – 7.10 (m, 6H, 3,5-H-Ph), 6.11 (ddt, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH), 5.47 (d-*pseudo*-q, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 3H, *trans*-H), 5.32 (d-*pseudo*-q, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, 3H, *cis*-H), 4.72 (d-*pseudo*-t, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 160.54, 149.06, 141.78, 133.37, 131.54, 117.99, 116.90, 114.63, 68.50. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3087 w, 2922 w, 2860 w, 1718 w, 1593 ss, 1484 ss, 1426 m, 1365 w, 1327 m, 1252 ss, 1178 ss, 1100 m, 995 s, 936 m, 834 s, 749 s, 731 m, 702 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 598.231 found: 598.2303.

**3,7,11-Tris(4-((2-decyldodecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **69****

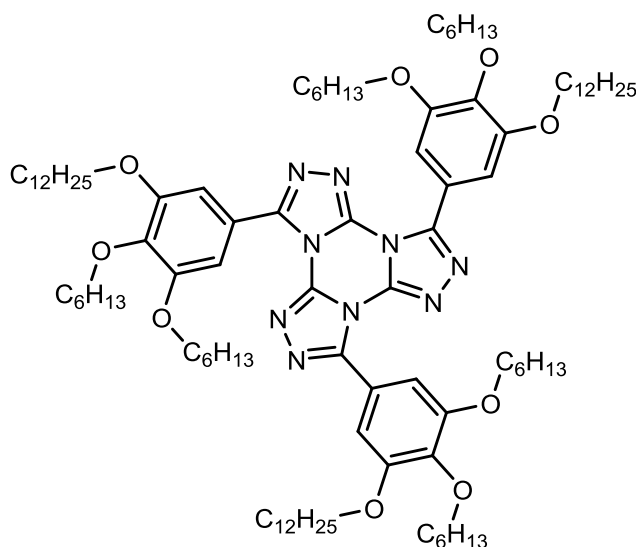
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 357 mg (0.758 mmol, 3.3 eq) 1*H*-5-(4-(2-decyldodecyloxy)phenyl)tetrazole **184**, 0.15 mL (1.1 mmol, 4.8 eq) 2,4,6-collidine and 43 mg (0.23 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol) afforded 205 mg (0.15 mmol, 64 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.18 – 8.04 (m, 6H, 2,6-H-Ph), 7.14 – 7.04 (m, 6H, 3,5-H-Ph), 3.93 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.74 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.51 – 1.12 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.72 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 162.42 (4-C-Ph), 151.07 (3,7,11-C), 140.61 (4a,8a,12a-C), 131.97 (2,6-C-Ph), 115.80(1-C-Ph), 114.67 (3,5-C-Ph), 71.21 (OCH<sub>2</sub>), 38.03 (OCH<sub>2</sub>CH), 32.08, 31.48, 30.18, 29.85, 29.81, 29.51, 27.01, 22.85, 14.29 (2xCH<sub>3</sub>). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2915 m, 2847 m, 1608 s, 1594 s, 1485 s, 1467 m, 1428 m, 1294 m, 1254 ss, 1179 s, 1097 w, 1025 w, 832 m, 730 m, 668 w. HRMS-ES(+): [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1403.17 found: 1403.1668.

**3,7,11-Tris(3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 75**

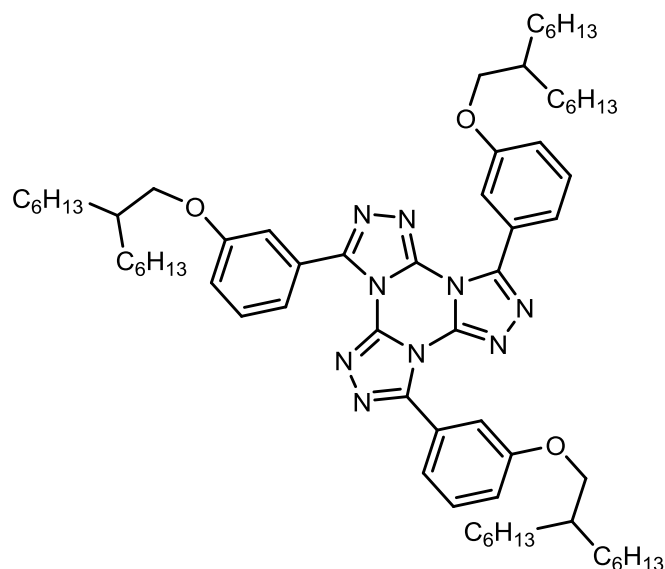
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 120 mg (0.237 mmol, 3.1 eq) 1*H*-5-(3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole **187**, 0.05 mL (0.4 mmol, 5.0 eq) 2,4,6-collidine and 14 mg (0.076 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 10 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol) afforded 10 mg (6.6 μmol, 9 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.46 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.0 Hz, 3H), 7.44 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.0 Hz, 3H), 4.26 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 6H), 4.09 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 6H), 4.07 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 6H), 3.91 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 6H), 3.79 – 3.67 (m, 6H), 3.64 – 3.54 (m, 6H), 3.45 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 6H), 1.92 – 1.68 (m, 12H), 1.60 – 1.45 (m, 18H), 1.41 – 1.23 (m, 36H), 0.98 – 0.59 (m, 27H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.23, 152.76, 151.21, 141.63, 140.71, 118.33, 109.44, 109.18, 73.83, 71.40, 71.06, 70.28, 69.79, 69.44, 69.20, 31.91, 31.84, 31.73, 30.45, 29.41, 25.93, 25.87, 22.86, 22.78, 19.41, 14.27, 14.19, 14.07. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3119 w, 2955 s, 2933 s, 2870 m, 1738 m, 1586 s, 1488 s, 1458 s, 1433 s, 1377 m, 1340 s, 1230 s, 1117 ss, 1004 w, 993 w, 840 w, 760 w, 721 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1511.015 found: 1511.0168.

**3,7,11-Tris(3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 74**

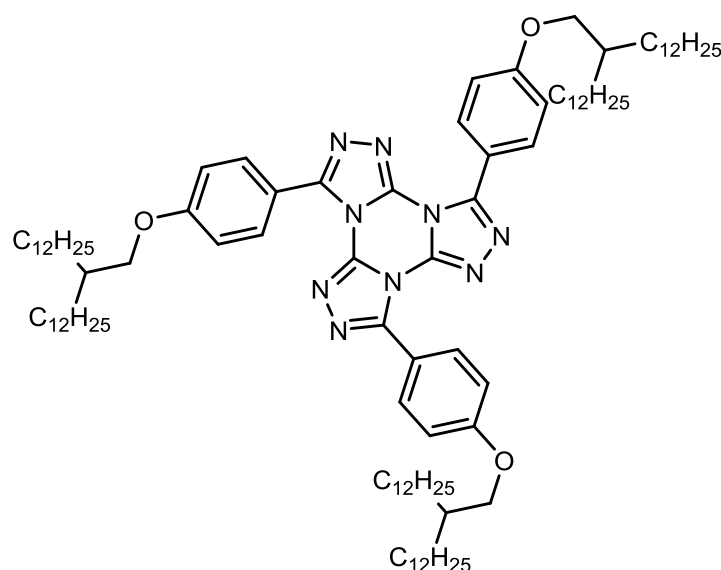
This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 126 mg (0.237 mmol, 3.4 eq) 1*H*-5-(3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole **185**, 0.05 mL (0.4 mmol, 5.7 eq) 2,4,6-collidine and 13 mg (0.070 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 10 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol) afforded 58 mg (0.037 mmol, 15 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.43 (s, 6H), 4.07 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 18H), 1.98 – 1.67 (m, 18H), 1.55 – 1.42 (m, 18H), 1.40 – 1.20 (m, 72H), 1.02 – 0.77 (m, 27H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.17, 151.38, 141.47, 140.72, 118.31, 108.90, 73.79, 69.47, 32.07, 31.92, 31.74, 30.47, 29.85, 29.79, 29.79, 29.60, 29.51, 29.50, 29.43, 26.28, 25.93, 25.89, 22.86, 22.85, 22.78, 14.27, 14.20. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3119 w, 2955 m, 2933 m, 2870 w, 1738 w, 1586 m, 1488 m, 1458 m, 1433 m, 1377 w, 1340 m, 1230 m, 1117 m, 1004 w, 993 w, 840 w, 760 w, 721 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1583.2334 found: 1583.2284.

**3,7,11-Tris(3-((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 217**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 341 mg (0.951 mmol, 3.2 eq) 1*H*-5-(3-((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tetrazole **190**, 0.15 mL (1.1 mmol, 3.8 eq) 2,4,6-collidine and 55 mg (0.296 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 15 mL xylene. The desired product could not be purified through column chromatography or crystallization.

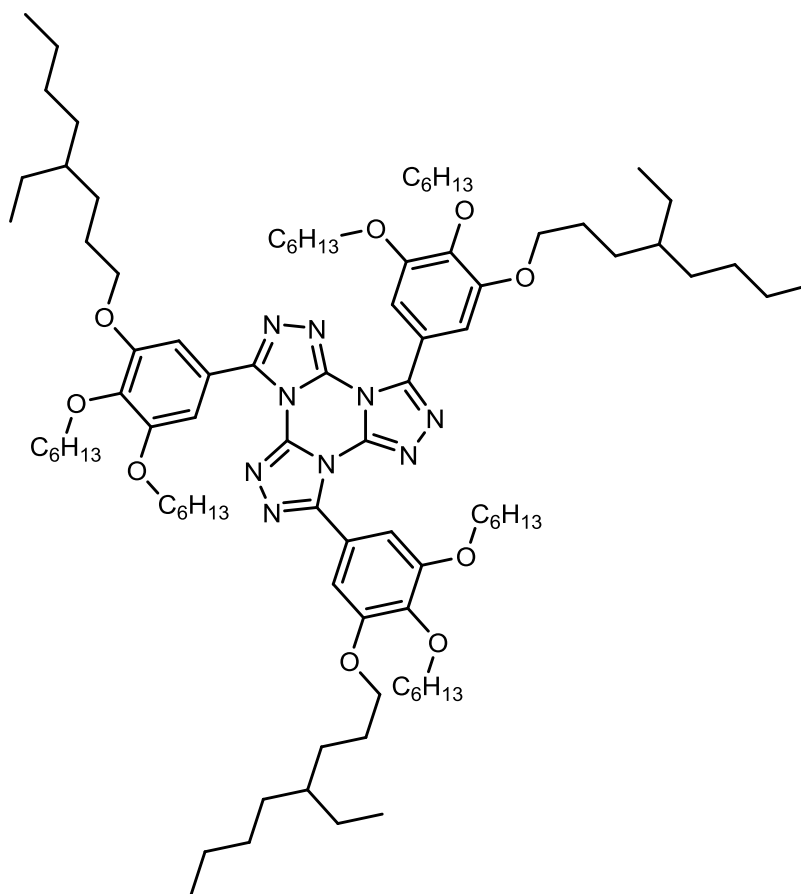
**3,7,11-Tris(4-((2-dodecyltetradecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **70****



This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 186 mg (0.353 mmol, 3.3 eq) *1H*-5-(4-((2-dodecyltetradecyl)oxy)phenyl)tetrazole **191**, 0.05 mL (0.4 mmol, 5.7 eq) 2,4,6-collidine and 20 mg (0.108 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 15 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol) afforded 101 mg (0.064 mmol, 60 %) of the product as colorless solid.

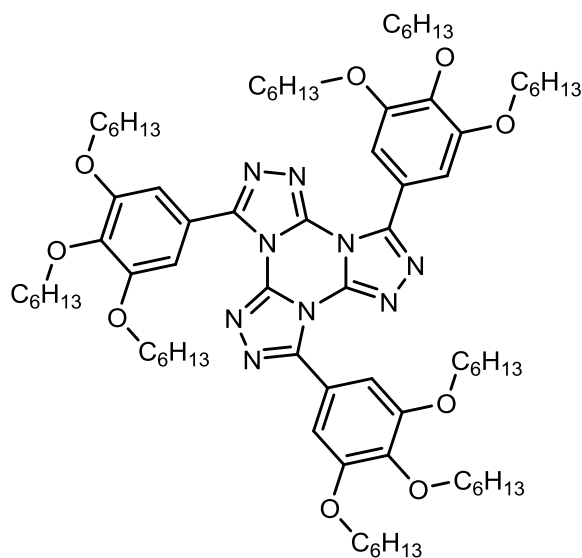
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.37 – 8.05 (m, 6H, 2,6-H-Ph), 7.16 – 6.88 (m, 6H, 3,5-H-Ph), 3.93 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.71 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>H), 1.52 – 1.17 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.98 – 0.76 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 162.42, 151.06, 140.61, 131.96, 115.79, 114.66, 71.21, 38.03, 32.08, 31.48, 30.18, 29.85, 29.81, 29.52, 27.01, 22.85, 14.28. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2921 ss, 2852 ss, 1738 w, 1594 s, 1485 s, 1467 s, 1428 m, 1375 w, 1295 m, 1254 ss, 1179 s, 1017 m, 832 m, 729 m. **HRMS-ES(+):** [M·]<sup>+</sup>: calc.: 1571.3578 found: 1571.3544.



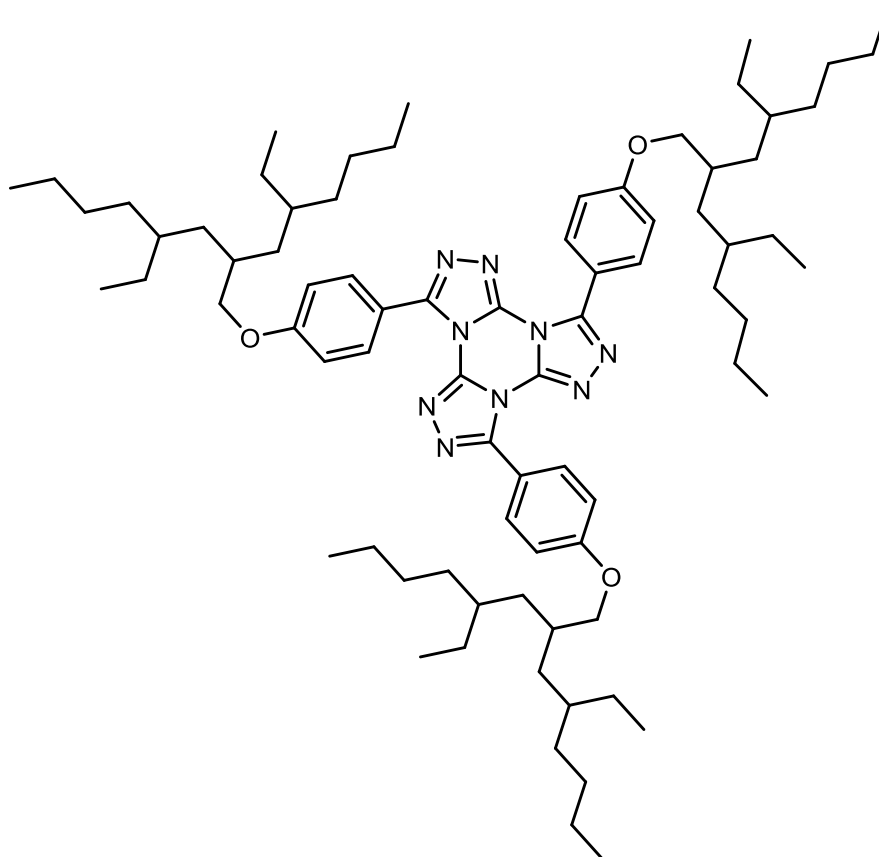
**3,7,11-Tris(3-((4-ethyloctyl)oxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 76**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 65 mg (0.129 mmol, 3.1 eq) 1*H*-5-(3-((4-ethyloctyl)oxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tetrazole **189**, 0.05 mL (0.4 mmol, 5.0 eq) 2,4,6-collidine and 7.7 mg (0.042 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 10 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 33 mg (0.022 mmol, 52 %) of the product as colorless solid.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.43 (s, 6H, 2/6-H-Ph), 4.21 – 3.87 (m, 18H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.66 (m, 18H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.11 (m, H, CH<sub>2</sub>, CH), 0.99 – 0.71 (m, 36H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 153.20, 153.16, 151.38, 141.44, 140.72, 118.31, 108.90, 108.82, 73.80, 69.90, 69.48, 38.80, 32.92, 31.92, 31.74, 30.47, 29.60, 29.44, 29.08, 26.75, 25.95, 25.93, 25.89, 23.29, 22.86, 22.78, 14.31, 14.26, 14.20, 10.99. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3115 w, 2955 s, 2925 s, 2858 s, 1738 w, 1581 ss, 1487 s, 1466 s, 1432 s, 1380 s, 1338 s, 1281 m, 1229 s, 1112 ss, 1005 m, 926 m, 872 m, 837 m, 795 m, 719 m, 704 m, 687 w, 673 w. **HRMS-ES(+):** [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1499.1395 found: 1499.1398.

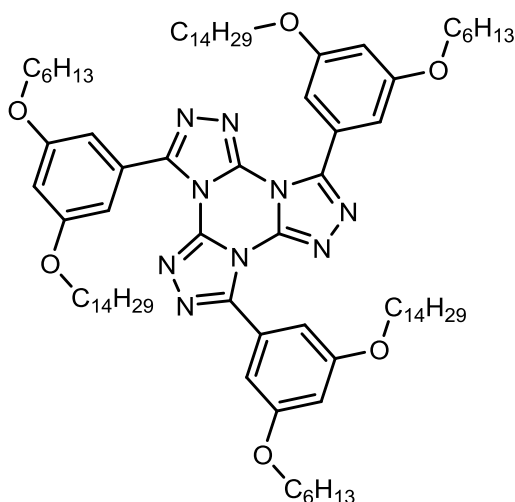
**3,7,11-Tris(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 105**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 261 mg (0.603 mmol, 3.4 eq) 1*H*-5-(3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl)tetrazole **193**, 0.1 mL (0.8 mmol, 4.2 eq) 2,4,6-collidine and 33.0 mg (0.179 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 155 mg (0.120 mmol, 67 %) of the product as colorless solid. The analytical data are in accordance with the literature.[x]

**3,7,11-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 71**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 252 mg (0.608 mmol, 3.3 eq) 5-(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)-1*H*-tetrazole **195**, 0.1 mL (0.8 mmol, 4.3 eq) 2,4,6-collidine and 1.90 mL (0.186 mmol, 1.0 eq, 0.0980 M in xylene) of a cyanuric chloride solution in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 196 mg (0.159 mmol, 85 %) of the product as colorless solid and a diastereomeric mixture.

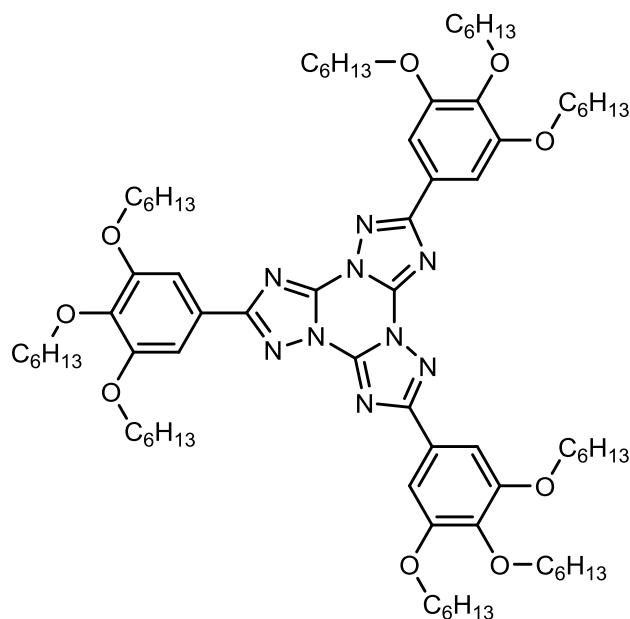
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.21 – 7.94 (m, 6H, 2/6-H-Ph), 7.17 – 6.90 (m, 6H, 3/5-H-Ph), 3.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.83 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH), 1.56 – 1.17 (m, 69H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.00 – 0.74 (m, 36H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 162.45 (4-C-Ph), 151.08 (3,7,11-C), 140.61 (4a,8a,12a-C), 131.96 (2,6-C-Ph), 115.80(1-C-Ph), 114.64 (3,5-C-Ph), 71.86 (OCH<sub>2</sub>), 36.69, 36.64, 36.49, 36.45, 36.35, 33.41, 33.34, 33.29, 33.26, 33.17, 28.97, 28.93, 28.82, 26.41, 26.36, 26.14, 23.37, 23.30, 14.34, 10.91, 10.86, 10.71. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2959 m, 2923 s, 2857 m, 1736 w, 1593 s, 1484 s, 1464 s, 1378 m, 1294 m, 1251 ss, 1177 s, 1018 m, 829 m, 752 m, 728 m, 695 m, 620 m. **HRMS-ES(+)**: [M]<sup>+</sup>: calc.: 1234.9822 found: 1234.982.

**3,7,11-Tris(3-hexyloxy-5-tetradecyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 130**

This compound was prepared according to general procedure DL-TTT from 364 mg (0.793 mmol, 3.2 eq) 5-(3-hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)-1*H*-tetrazole **197**, 0.2 mL (1.5 mmol, 6.1 eq) 2,4,6-collidine and 45.6 mg (0.247 mmol, 1.0 eq) of a cyanuric chloride in 20 mL xylene. Column chromatography (SiO<sub>2</sub> + 2 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tol:EA = 40:1) afforded 206 mg (0.151 mmol, 61 %) of the product as a reddish solid.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.26 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 6H, 2/6-H-Ph), 6.69 (t, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 3H, 4-H-Ph), 4.14 – 3.89 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.96 – 1.63 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.16 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.97 – 0.78 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 160.26, 150.99, 140.58, 125.21, 108.51, 105.49, 68.54, 32.06, 31.72, 31.72, 29.84, 29.82 (2C), 29.80, 29.77, 29.74, 29.56, 29.51, 29.50, 29.32, 29.27, 26.17, 25.84, 22.84, 22.75, 14.28, 14.20. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3116 w, 2922 ss, 2852 s, 1738 m, 1596 s, 1572 m, 1523 w, 1464 m, 1437 m, 1378 m, 1337 m, 1262 w, 1229 m, 1217 m, 1165 s, 1057 m, 840 m, 717 m, 704 w, 685 m, 654 w, 614 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1367.0608 found: 1367.0599.

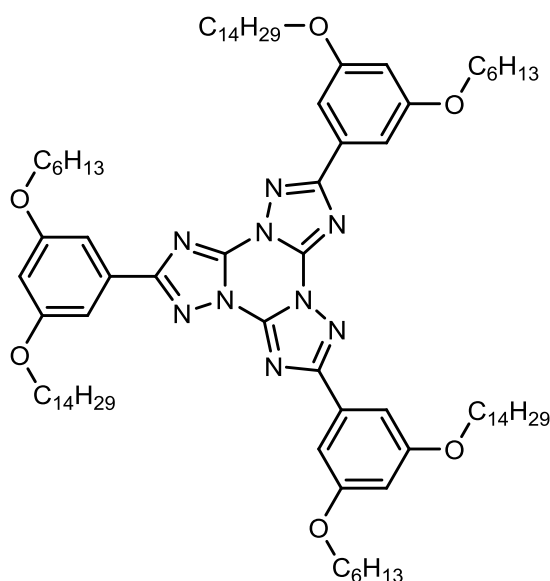
**2,6,10-Tris-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 143**



This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 22.1 mg (0.0171 mmol) 3,7,11-tris-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **105**, 31.3 mg (0.0156 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.208 g octadecane. The mixture was heated for 22 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 7 mg (0.0054 mmol, 32 %) of the desired product.

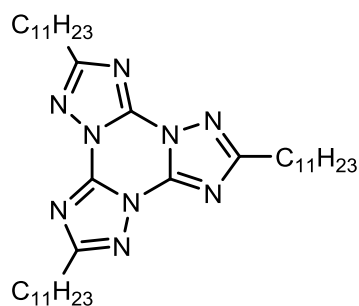
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 (s, 6H), 4.10 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.98 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.93 – 1.76 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 – 1.66 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 – 1.43 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 – 1.30 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 – 0.84 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 165.10, 153.68, 144.68, 140.99, 123.27, 106.20, 73.88, 69.62, 32.16, 31.95, 30.68, 29.69, 26.14, 23.07, 23.02, 14.49, 14.41. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2955 s, 2925 s, 2855 s, 1738 w, 1629 s, 1588 m, 1466 ss, 1435 ss, 1381 s, 1332 s, 1230 s, 1113 ss, 986 m, 926 w, 877 w, 849 m, 795 w, 747 s, 690 w, 634 w, 613 w.

**2,6,10-Tris-(3-hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine **137****



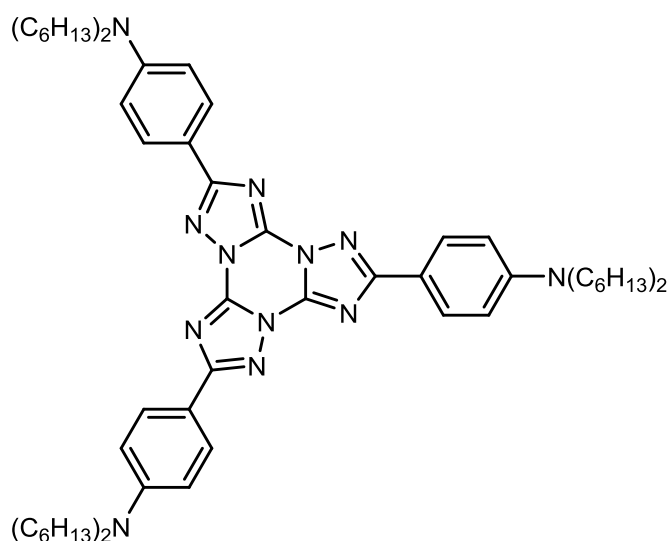
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 56.8 mg (0.0415 mmol) 3,7,11-tris-(3-hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **130**, 58.2 mg (0.289 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 2.025 g octadecane. The mixture was heated for 24.5 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded xx mg (yy mmol, zz %) of the desired product.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.45 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz, 6H), 6.46 (t, <sup>4</sup>*J* = 2.3 Hz, 3H), 3.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 12H), 1.80 – 1.53 (m, 12H), 1.49 – 1.17 (m, 84H), 1.00 – 0.76 (m, 18H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 164.86, 160.66 (3,5-C-Ph), 144.21, 129.74, 105.74 (2,6-C-Ph), 105.07 (4-C-Ph), 68.62, 32.10, 31.78, 29.90 – 29.81 (6C), 29.66, 29.55, 29.39, 29.32, 26.17, 25.82, 22.86, 22.80, 14.29, 14.24. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2923 ss, 2853 s, 1738 m, 1631 s, 1608 s, 1505 m, 1465 s, 1438 m, 1378 m, 1334 m, 1254 m, 1169 s, 1057 m, 852 w, 750 m, 680 m, 630 w, 614 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1367.0608 found: 1367.0591.

**2,6,10-Tri-undecyltris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 151**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 100.1 mg (0.151 mmol) 3,7,11-tri-undecyl([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **132**, 182.8 mg (0.909 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 2.447 g octadecane. The mixture was heated for 42 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 58 mg (0.087 mmol, 58 %) of the desired product.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H), 1.87 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H), 1.43 – 1.34 (m, 6H), 1.34 – 1.18 (m, 42H), 0.85 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 9H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 169.03 (3C), 144.14 (3C), 32.01 (3C), 29.72 (6C), 29.58 (3C), 29.45 (3C), 29.36 (3C), 29.23 (3C), 28.89 (3C), 27.61 (3C), 22.80 (3C), 14.24 (3C). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2923 ss, 2853 s, 1738 m, 1631 s, 1608 s, 1505 m, 1465 s, 1438 m, 1378 m, 1334 m, 1254 m, 1169 s, 1057 m, 852 w, 750 m, 630 w. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 664.5749 found: 664.5728.

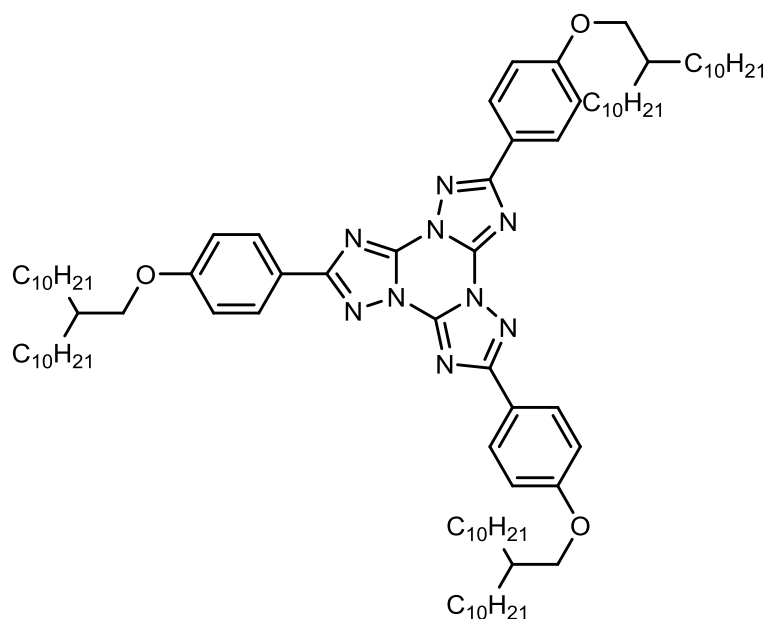
**2,6,10-Tris-(4-*N,N*-dihexylaminophenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-*a*:1',5'-*c*:1'',5''-*e*][1,3,5]triazine 218**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 76 mg (0.078 mmol) 3,7,11-tris-(4-*N,N*-dihexylaminophenyl)[1,2,4]triazolo[4,3-*a*:4',3'-*c*:4'',3''-*e*][1,3,5]triazine **122**, and 1.800 g octadecane. The mixture was heated for 114 h at 240 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 30 mg (0.031 mmol, 39 %) of the desired product.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 6H), 6.68 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 6H), 3.35 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 12H), 1.81 – 1.51 (m, 12H), 1.45 – 1.24 (m, 36H), 1.02 – 0.80 (m, 18H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 165.47, 150.34, 144.42, 129.49, 114.68, 110.94, 51.17, 31.82, 27.34, 26.94, 22.84, 14.21. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 m, 2925 s, 2854 m, 1738 m, 1604 ss, 1469 s, 1433 s, 1353 m, 1336 s, 1188 s, 1062 w, 951 w, 822 m, 751 m, 681 w, 613 m. HRMS-ES(+): [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 979.7484 found: 979.7484.

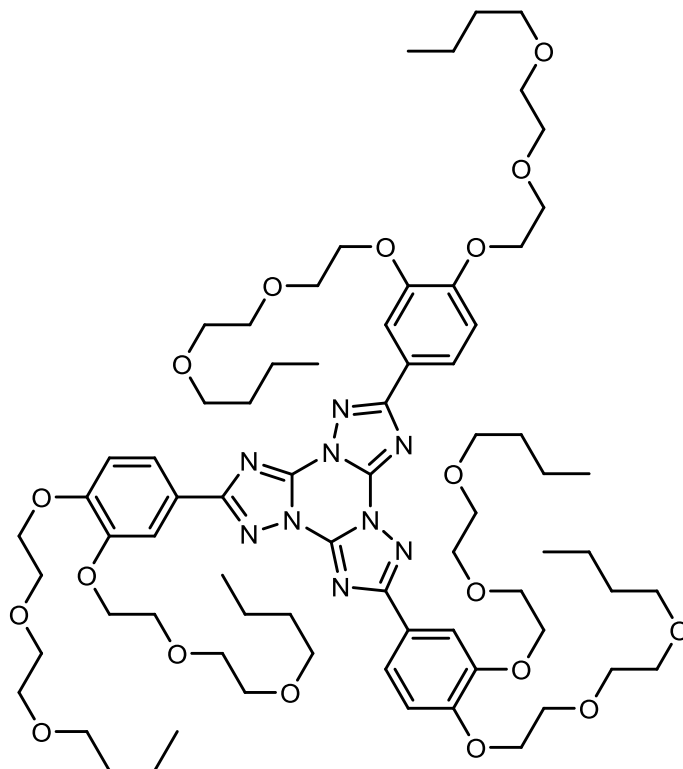


**2,6,10-Tris-(4-(2-decyldodecyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 135**



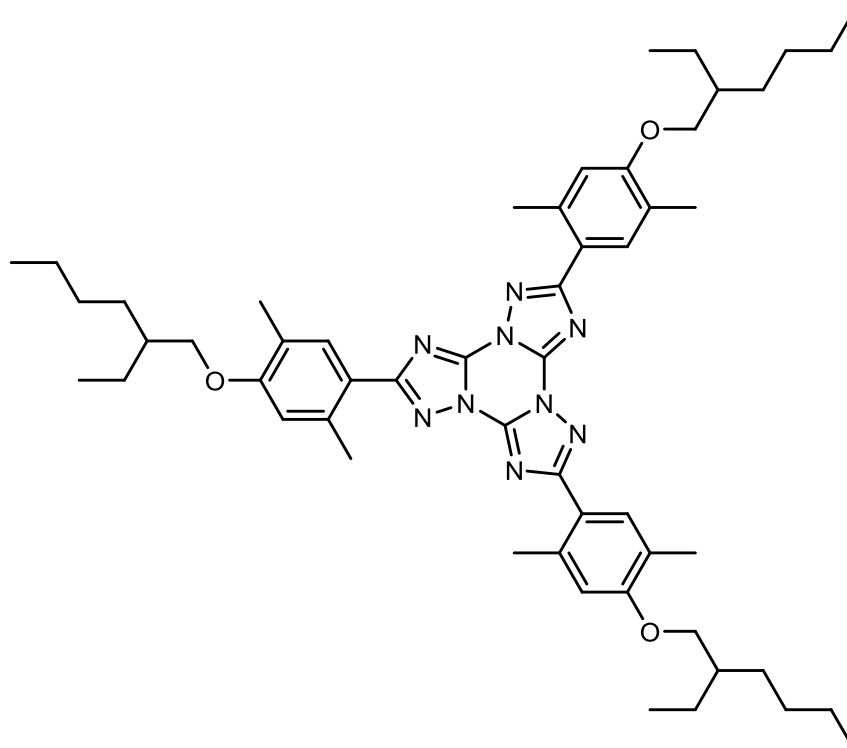
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 99.7 mg (0.0711 mmol) 3,7,11-tris-(4-(2-decyldodecyloxy)phenyl)([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **69**, 95.4 mg (0.474 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.787 g octadecane. The mixture was heated for 31 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 16 mg (0.011 mmol, 16 %) of the desired product.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.43 – 7.85 (m, AA'XX', 6H), 7.09 – 6.76 (m, AA'XX', 6H), 3.91 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 6H), 2.05 – 1.67 (m, 3H), 1.55 – 1.17 (m, 108H), 0.97 – 0.62 (m, 18H).  
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 165.22, 162.35, 144.58, 129.64, 120.46, 114.85, 71.23, 38.08, 32.09, 31.49, 30.19, 29.86, 29.81 (2C), 29.52, 27.02, 22.85, 14.29. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2952 s, 2921 ss, 2852 ss, 1630 ss, 1608 ss, 1577 m, 1534 m, 1463 ss, 1427 ss, 1378 m, 1331 s, 1303 s, 1250 ss, 1170 ss, 1122 m, 1109 m, 1027 s, 954 m, 839 ss, 753 ss, 712 m, 671 m, 634 w, 614 m.

**2,6,10-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 141**

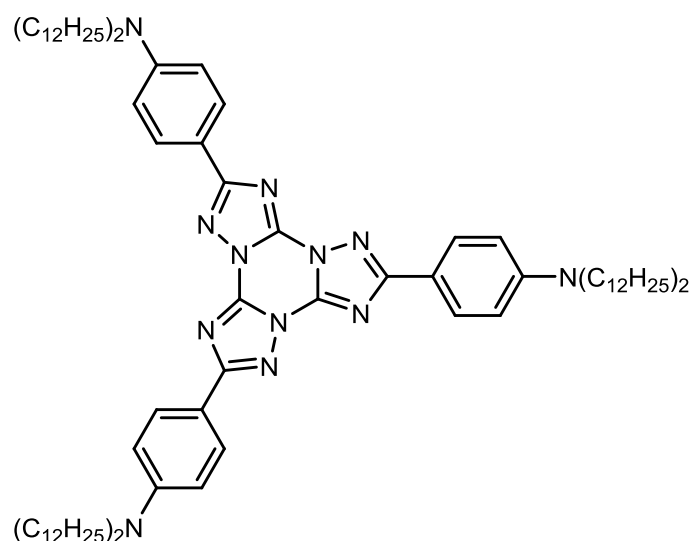
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 67 mg (0.048 mmol) 3,7,11-tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-*a*:4',3'-*c*:4'',3''-*e*][1,3,5]triazine **80**, 60.3 mg (0.300 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.679 g octadecane. The mixture was heated for 31 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 12 mg (0.0086 mmol, 18 %) of the desired product.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.03 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 3H), 7.93 (d,  $^3J$  = 2.0 Hz, 3H), 7.04 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 3H), 4.32 (t,  $^3J$  = 5.0 Hz, 6H), 4.27 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 6H), 4.00 – 3.88 (m, 12H), 3.83 – 3.73 (m, 12H), 3.67 – 3.58 (m, 12H), 3.49 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 6H), 3.48 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 6H), 1.67 – 1.51 (m, 12H), 1.46 – 1.28 (m, 12H), 0.92 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 9H), 0.91 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 9H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 165.25, 152.03, 149.18, 144.63, 122.11, 121.30, 113.79, 113.04, 71.42, 71.17, 71.12, 70.35, 70.32, 69.82, 69.75, 69.22, 68.93, 31.90, 31.87, 19.44, 14.10. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2959 m, 2929 s, 2865 m, 1731 w, 1631 s, 1605 m, 1533 w, 1475 s, 1447 s, 1405 m, 1351 m, 1265 s, 1223 s, 1135 ss, 1054 m, 984 m, 935 m, 868 m, 748 s, 661 w, 638 w, 620 w, 605 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : calc.: 1412.7939 found: 1412.7957.

**2,6,10-Tris(4-((2-ethylhexyl)oxy)-2,5-dimethylphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 219**

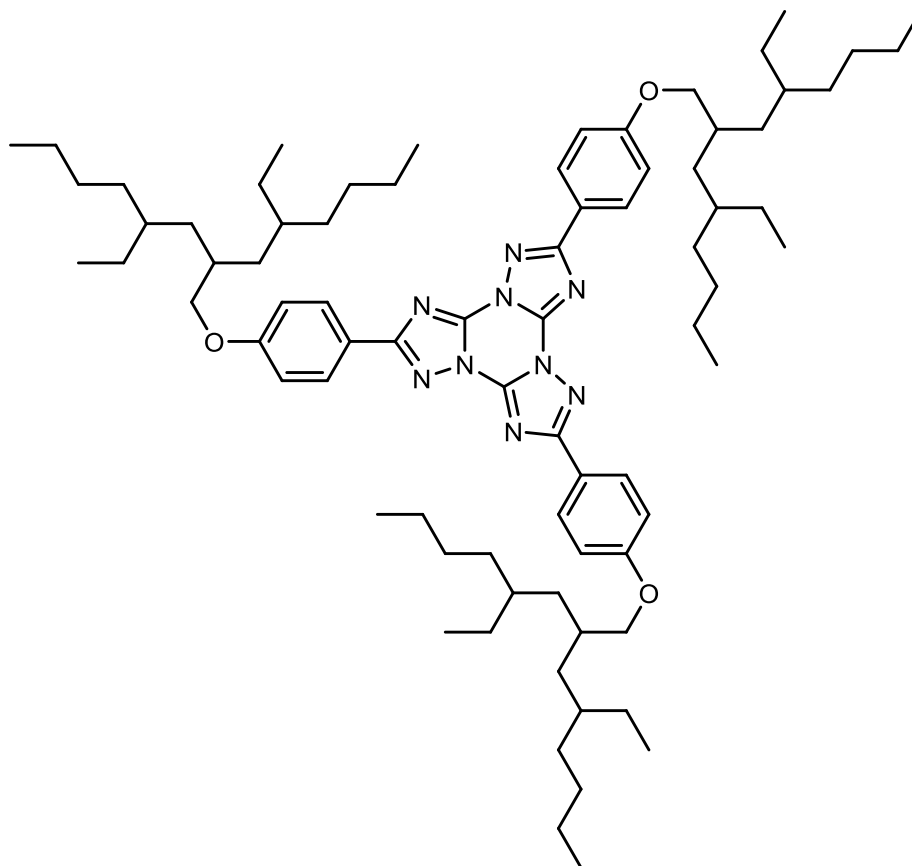
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 58 mg (0.065 mmol) 3,7,11-tris(4-((2-ethylhexyl)oxy)-2,5-dimethylphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-*a*:4',3'-*c*:4'',3''-*e*][1,3,5]triazine, 86 mg (0.34 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.446 g octadecane. The mixture was heated for 23 h 20 min at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 17 mg (0.019 mmol, 29 %) of the desired product.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.14 (s, 3H), 6.67 (s, 3H), 3.90 (d,  $^3J = 5.5$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.85 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 – 1.72 (m, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.67 – 1.40 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 – 1.30 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.05 – 0.89 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.95, 159.55, 144.07, 138.44, 133.13, 124.84, 119.24, 113.78, 70.73, 39.97, 31.14, 29.60, 24.54, 23.54, 23.41, 16.02, 14.57, 11.74. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [ $1/\text{cm}$ ] = 2957 m, 2925 s, 2857 m, 1628 ss, 1571 m, 1517 m, 1488 s, 1455 s, 1380 s, 1363 s, 1329 m, 1249 ss, 1161 ss, 1050 m, 993 m, 906 m, 844 m, 761 m, 688 m, 648 w, 608 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 898.6066 found: 898.6072.

**4,4',4''-(Tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine-2,6,10-triyl)tris(*N,N*-didodecylaniline) 152**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 99 mg (0.067 mmol) 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(*N,N*-didodecylaniline) **77** and 1.673 g octadecane. The mixture was heated for 23 h 15 min at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 32 mg (0.022 mmol, 32 %) of the desired product.

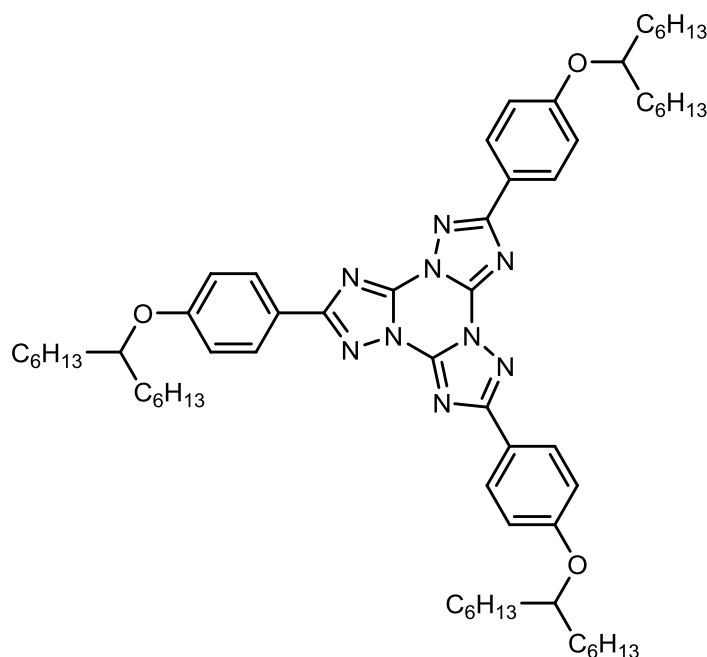
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.23 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 6H), 6.64 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 6H), 3.32 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.86 – 1.50 (m, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.45 – 1.21 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 – 0.61 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.43, 150.34, 144.40, 129.47, 114.72, 110.92, 51.17, 32.09, 29.85, 29.82, 29.80, 29.66, 29.53, 27.41, 27.30, 22.86, 14.29. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3206 w, 2922 ss, 2851 s, 2245 w, 1898 w, 1628 m, 1602 ss, 1542 m, 1467 ss, 1431 ss, 1335 s, 1284 m, 1242 m, 1185 ss, 1119 m, 1065 m, 950 m, 906 s, 822 s, 732 ss.

**2,6,10-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 136**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 98 mg (0.079 mmol) 3,7,11-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **71**, 100 mg (0.50 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.479 g octadecane. The mixture was heated for 39 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 17 mg (0.014 mmol, 17 %) of the desired product.

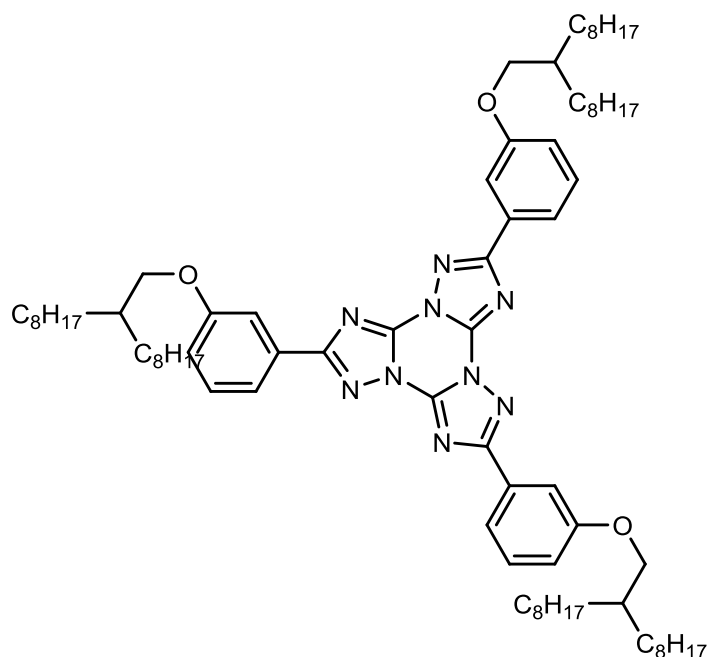
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.44 – 8.27 (m (AA'XX'), 6H), 7.09 – 6.94 (m (AA'XX'), 6H), 3.90 (d,  $^3J = 5.4$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.05 – 1.89 (m, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.43 – 1.19 (m, 66H,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 – 0.74 (m, 36H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.32, 162.38, 144.64, 129.68, 120.49, 114.88, 71.96, 71.89, 71.80, 36.72, 36.69, 36.65, 36.49, 36.44, 36.37, 36.36, 33.41, 33.35, 33.32, 33.28, 33.19, 33.16, 28.98, 28.93, 28.83, 28.80, 26.41, 26.36, 26.18, 23.37, 23.31, 14.34, 10.90, 10.85, 10.74, 10.73. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2955 m, 2925 m, 2857 w, 1630 m, 1609 m, 1464 m, 1428 m, 1331 w, 1276 m, 1257 m, 1171 m, 1120 w, 1020 w, 913 w, 841 w, 751 ss, 634 w. **HRMS-ES(+)**:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : calc.: 1234.9822 found: 1234.9809

**2,6,10-Tris(4-(tridecan-7-yloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 220**



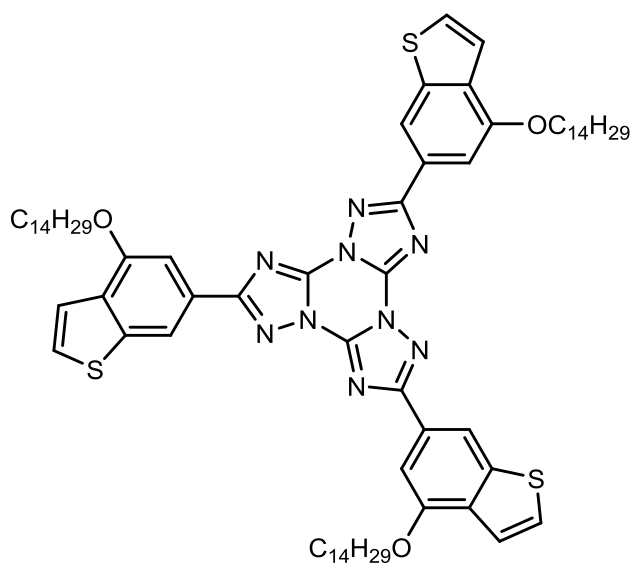
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 73 mg (0.071 mmol) 3,7,11-tris(4-(tridecan-7-yloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **73**, 95 mg (0.47 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.697 g octadecane. The mixture was heated for 26 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 20 mg (0.020 mmol, 27 %) of the desired product.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.35 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 6H), 7.00 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 6H), 4.35 (p, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz, 3H, OCH), 1.87 – 1.55 (m, 12H, OCHCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.11 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.04 – 0.77 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.32, 161.81, 144.66, 129.78, 120.29, 115.89, 78.26, 34.01, 31.93, 29.53, 25.45, 22.76, 14.24. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2923 s, 2854 m, 1630 s, 1606 ss, 1577 m, 1531 w, 1466 ss, 1426 s, 1377 m, 1330 m, 1302 m, 1247 ss, 1170 s, 1122 m, 1064 m, 1010 m, 964 m, 839 m, 754 s, 713 m, 665 w, 634 w. HRMS-ES(+): [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 1024.7474 found: 1024.7459.

**2,6,10-Tris(3-((2-octyldecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 134**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 85 mg (0.069 mmol) 3,7,11-tris(3-((2-octyldecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **83**, 105 mg (0.52 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.731 g octadecane. The mixture was heated for 26 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 18 mg (0.015 mmol, 21 %) of the desired product.

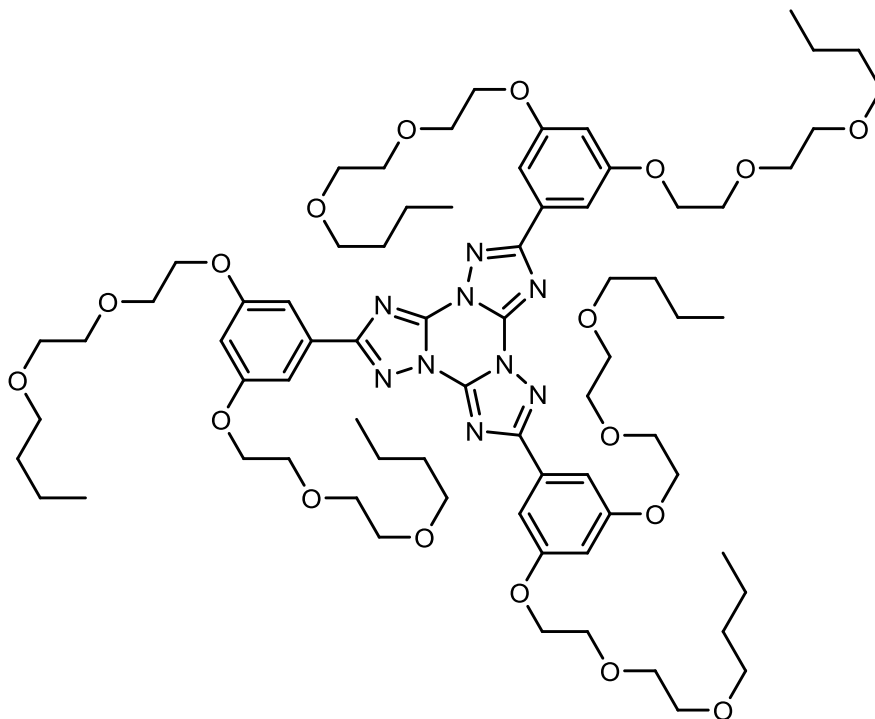
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.05 (dt, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 3H), 7.98 (dd, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 3H), 7.44 (pseudo-t, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 3H), 7.12 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Hz, 3H), 3.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.6 Hz, 6H), 1.92 – 1.69 (m, 3H), 1.53 – 1.14 (m, 84H), 0.99 – 0.73 (m, 18H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.44, 160.01, 144.66, 129.99, 129.31, 120.27, 118.85, 113.09, 71.34, 38.23, 32.08, 31.53, 30.22, 29.85, 29.78, 29.52, 27.05, 22.85, 14.29. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2954 m, 2923 s, 2853 s, 1627 s, 1512 m, 1457 s, 1412 m, 1327 s, 1236 m, 1114 m, 1030 m, 912 m, 746 ss, 684 m, 641 m, 619 ss.

**2,6,10-Tris(4-(tetradecyloxy)benzo[b]thiophen-6-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 149**

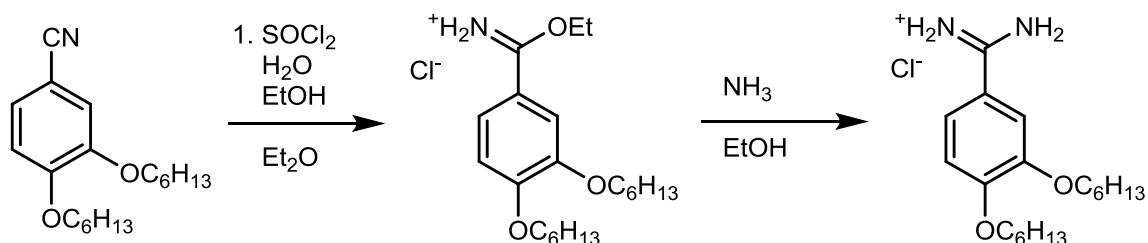
This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 100.3 mg (0.081 mmol) 3,7,11-tris(4-(tetradecyloxy)benzo[b]thiophen-6-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **87**, 145 mg (0.72 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.703 g octadecane. The mixture was heated for 19 h at 235 °C and purified via column chromatography. The reaction afforded 13 mg (0.011 mmol, 13 %) of the desired product.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.45 (s, 3H), 7.57 (d,  $^4J = 1.2$  Hz, 3H), 7.42 (d,  $^3J = 5.3$  Hz, 3H), 7.34 (d,  $^3J = 5.3$  Hz, 3H), 4.19 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H), 1.87 – 1.67 (m, 6H), 1.51 – 1.39 (m, 6H), 1.37 – 1.19 (m, 60H), 0.99 – 0.85 (m, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.94, 154.52, 143.80, 141.16, 132.79, 127.53, 125.42, 120.82, 115.22, 103.11, 69.00, 32.12, 29.94, 29.90 (3C), 29.88, 29.85, 29.74, 29.58, 29.50, 26.30, 22.88, 22.85, 14.28. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 2921 ss, 2851 s, 1716 m, 1625 s, 1567 s, 1507 s, 1456 m, 1427 s, 1389 m, 1355 m, 1326 m, 1308 s, 1254 m, 1183 w, 1106 m, 1039 m, 1016 m, 949 w, 876 m, 843 m, 815 m, 765 m, 746 s, 687 s.



**2,6,10-Tris(3,5-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 221**

This compound was prepared according to general procedure DL-*r*-TTT from 83 mg (0.060 mmol) 3,7,11-tris(3,5-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine **82**, 85 mg (0.42 mmol) *p*-bromobenzoic acid and 1.333 g octadecane. The mixture was heated for 24 h at 235 °C and purified via column chromatography. The desired product could not be obtained in a pure form.

**3,4-Dihexyloxybenzamidine hydrochloride**


0.46 g (1.52 mmol, 1 eq) 3,4-dihexyloxybenzonitrile and 0.2 mL (3.4 mmol, 2.2 eq) ethanol were dissolved in chloroform and HCl-gas was bubbled through the solution for 2 h. The remaining solvent was evaporated and diethyl ether was added to the crude ethyl 3,4-bis(hexyloxy)benzimidate hydrochloride. The remaining solid was filtered and washed with diethyl ether. Recrystallization from ethanol gives pure ethyl 3,4-bis(hexyloxy)benzimidate with the analytical data below. The crude ethyl imidate hydrochloride was otherwise used without purification. The hydrochloride was dissolved in ethanol and ammonia-gas was bubbled through the solution until the ethyl imidate could no longer be detected. The product could be purified via column chromatography (SiO<sub>2</sub> Tol→EA→MeOH/Et<sub>3</sub>N=50/1).

*3,4-Dihexyloxybenzamidine hydrochloride*

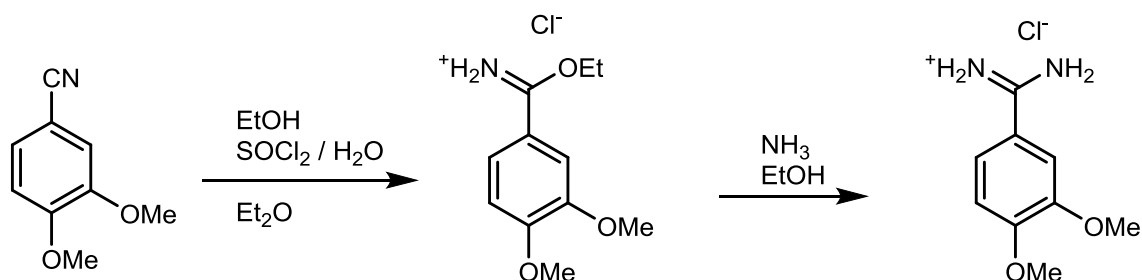
m.p.: 120-137 °C (dec.). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 9.18 (s, 2H), 9.02 (s, 2H), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, 1H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H), 4.08 – 4.01 (m, 4H), 1.80 – 1.66 (m, 4H), 1.47 – 1.37 (m, 4H), 1.38 – 1.27 (m, 8H), 0.96 – 0.84 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 164.59, 153.13, 148.17, 121.96, 119.16, 112.63, 112.56, 68.62, 68.47, 30.99, 30.98, 28.60, 28.48, 25.26, 25.18, 22.17, 22.15, 13.94, 13.93. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3314 br, w, 3088 br, m, 2930 s, 2857 m, 1711 m, 1663 s, 1644 m, 1602 m, 1496 s, 1456 s, 1377 m, 1345 m, 1274 ss, 1247 s, 1149 s, 1094 m, 1065 m, 1038 m, 1014 m, 992 m, 965 w, 933 w, 911 w, 859 m, 824 w, 795 w, 765 w, 709 s, 692 s, 652 m, 617 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 321.2537 found: 321.2545.

*Ethyl 3,4-bis(hexyloxy)benzimidate*

m.p.: 133-134 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.23 (s, 1H), 11.49 (s, 1H), 7.97 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H), 7.92 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H), 4.88 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H), 4.18 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H), 4.06 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H), 2.08 – 1.74 (m, 3H), 1.58 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H), 1.55 – 1.40 (m, 2H), 1.39 – 1.26 (m, 6H), 0.97 – 0.83 (m, 5H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 170.32, 155.57, 149.25, 124.54, 116.87, 113.58, 112.11, 70.73, 69.94, 69.23, 31.74,

31.61, 29.21, 28.96, 25.85, 25.69, 22.73, 22.68, 14.15, 14.11, 14.04. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3012 w, 2952 m, 2925 s, 2855 s, 1739 s, 1629 s, 1601 s, 1528 m, 1455 s, 1378 s, 1345 s, 1279 s, 1237 s, 1133 ss, 1074 s, 997 m, 881 m, 849 m, 743 m, 713 m, 636 m, 613 m.

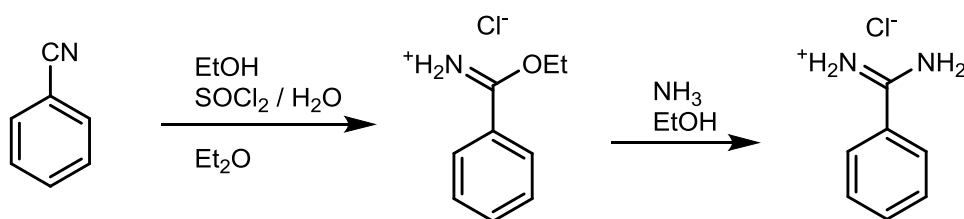
### 3,4-Dimethoxybenzamidine hydrochloride



5.76 g (0.0353 mmol, 1.0 eq) 3,4-dimethoxybenzonitrile, 0.6 mL (0.033 mmol, 0.9 eq) water and 4.0 mL (0.0685 mmol, 2 eq) ethanol were dissolved in 4.5 mL diethyl ether. The mixture was cooled to 0 °C and 2.45 mL (0.034 mmol, 1.0 eq) thionyl chloride were added dropwise. The ice bath was removed and the solution stirred at room temperature overnight. The mixture was cooled, the precipitated solid filtered and washed with diethyl ether. The reaction afforded 4.20 g of ethyl 3,4-dimethoxybenzimidate hydrochloride. The hydrochloride was stirred in ammoniacal ethanol overnight. N<sub>2</sub> was bubbled through the solution and a white solid precipitated. The solid was filtered and afforded 2.89 g (0.013 mmol, 38 % (2 steps)) of the desired product as a colorless solid.

m.p.: 258-259 °C (dec.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  = 8.32 (s, 4H), 7.50 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.86 (s, 3H). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3149 m, 1639 m, 1499 m, 1274 s, 1152 m, 1017 m, 886 m, 814 m, 765 s, 637 m, 623 m.

### Benzamidine hydrochloride

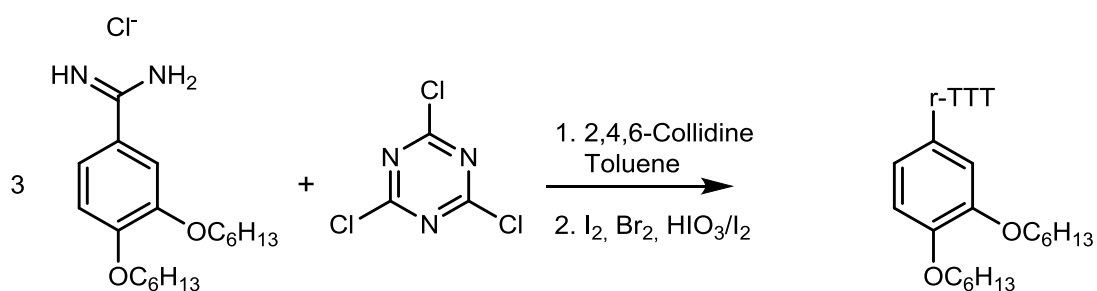


7.5 mL (0.074 mmol, 1.0 eq) benzonitrile, 1.2 mL (0.067 mmol, 0.9 eq) water and 4.5 mL (0.077 mmol, 1 eq) ethanol were dissolved in 4.5 mL diethyl ether. The mixture was cooled to

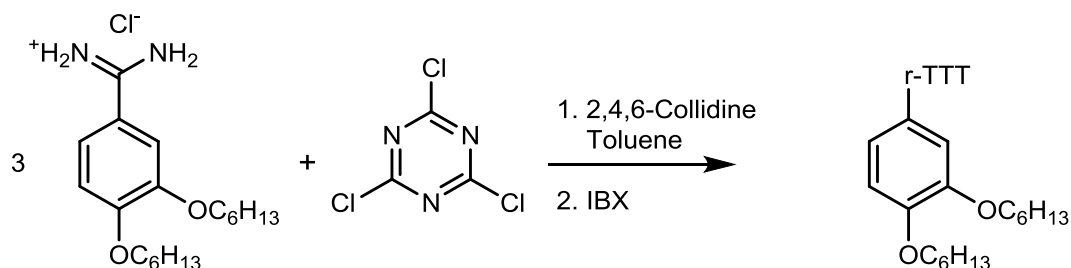
0 °C and 5.05 mL (0.070 mmol, 0.9 eq) thionyl chloride were added dropwise. The ice bath was removed and the solution stirred at room temperature overnight. The mixture was cooled, the precipitated solid filtered and washed with diethyl ether. The reaction afforded 9.5 g of ethyl benzimidate hydrochloride. 5.21 g (0.028 mmol) of the hydrochloride was stirred in ammoniacal ethanol overnight. N<sub>2</sub> was bubbled through the solution and the solvent was evaporated. The crude product was recrystallized from chloroform and afforded 2.63 g (0.017 mmol, 42 % (2 steps)) of the desired product as a colorless solid.

m.p.: 166-168°C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 9.24 (s, 4H), 7.93 – 7.80 (m, 2H), 7.79 – 7.70 (m, 1H), 7.67 – 7.56 (m, 2H). IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3179 m, 3055 m, 1672 ss, 1607 m, 1524 m, 1481 s, 1288 w, 1108 m, 784 m, 714 m, 691 ss, 658 ss, 606 m.

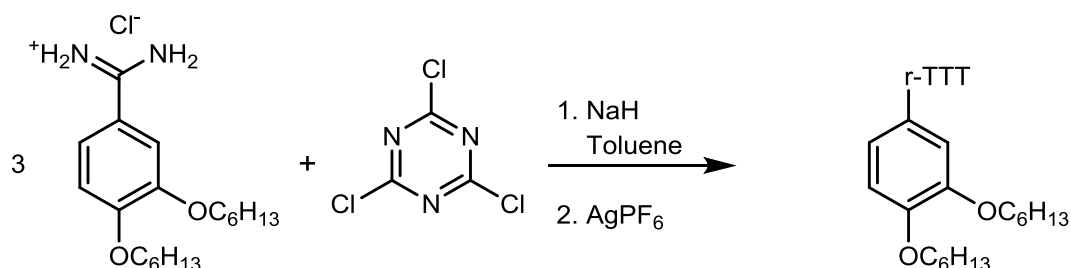
**2,6,10-Tris(3,4-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**



47 mg (0.13 mmol, 3.3 eq) 3,4-dihexyloxybenzimidine hydrochloride, 0.05 mL (0.38 mmol, 9.5 eq) 2,4,6-collidine and 7.8 mg (0.040 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL dry toluene and stirred at room temperature under a nitrogen atmosphere. After 24 h 90 mg (0.35 mmol, 8.8 eq) iodine were added to the mixture and stirred at room temperature. After 24 h bromine was added and the mixture was heated to reflux. After 48 h iodine and iodic acid were added and the mixture was stirred under reflux. The product could not be detected.

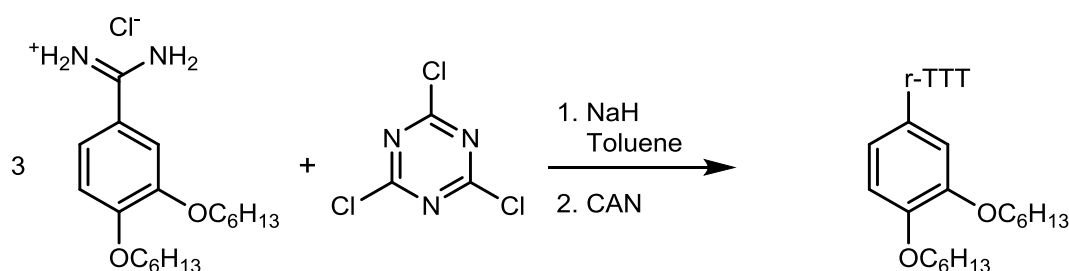
**2,6,10-Tris(3,4-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**


47 mg (0.13 mmol, 3.3 eq) 3,4-dihexyloxybenzamidinium hydrochloride, 0.05 mL (0.38 mmol, 9.5 eq) 2,4,6-collidine and 7.8 mg (0.040 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL dry toluene and stirred at room temperature under a nitrogen atmosphere. After 24 h, 67 mg (0.24 mmol, 6 eq) IBX was added to the mixture and stirred first at room temperature, then 50 °C and then at 80 °C. Column chromatography afforded only 15 mg (0.047 mmol) of the deprotonated starting material.

**2,6,10-Tris(3,4-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**


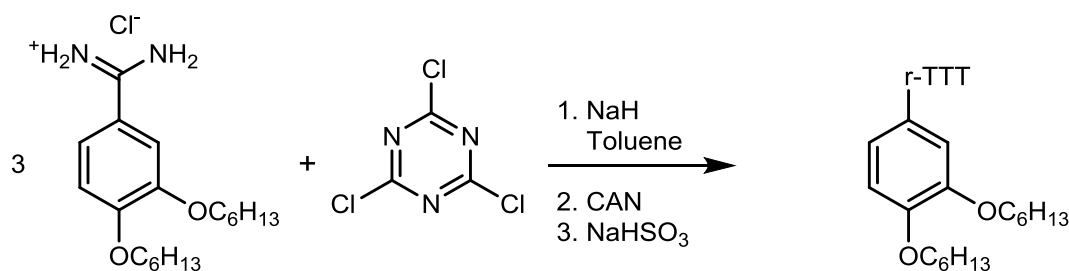
58 mg (0.16 mmol, 3.2 eq) 3,4-dihexyloxybenzamidinium hydrochloride, 45 mg (1.1 mmol, 60 % in mineral oil, 22 eq) sodium hydride suspension and 9.3 mg (0.050 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL dry toluene and stirred at room temperature (CaCl<sub>2</sub>-drying tube). After 5 days, 95 mg (0.38 mmol, 7.5 eq) silver hexafluorophosphate was added to the mixture. The color changed from yellow to brown-black immediately. The desired product could not be detected.

**2,6,10-Tris(3,4-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**

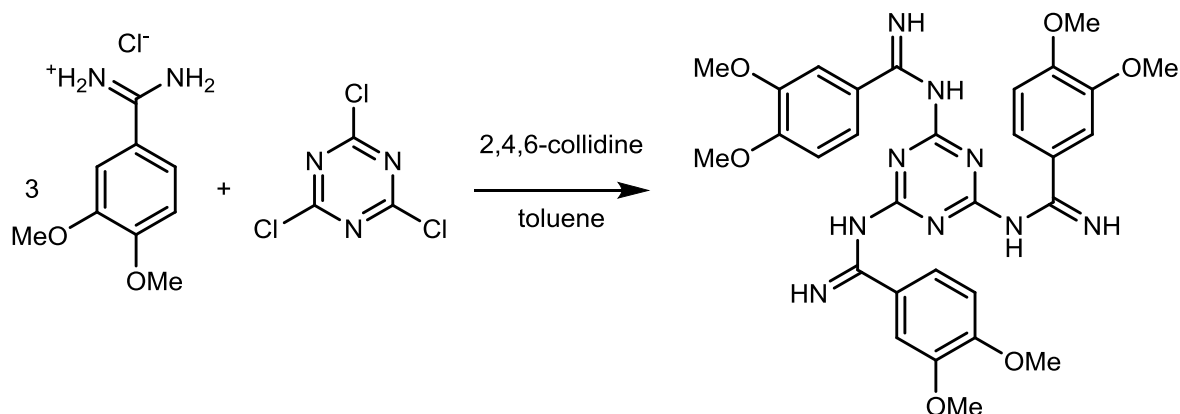


42 mg (0.12 mmol, 3.2 eq) 3,4-dihexyloxybenzamidinium hydrochloride, 59 mg (1.5 mmol, 60 % in mineral oil, 40 eq) sodium hydride suspension and 6.8 mg (0.037 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL dry toluene and stirred at room temperature (CaCl<sub>2</sub>-drying tube). After 105 min, 238 mg (0.43 mmol, 12 eq) ceric ammonium nitrate and 10 mL dry acetonitrile were added to the mixture. The mixture was stirred for 24 h and the desired product could not be obtained.

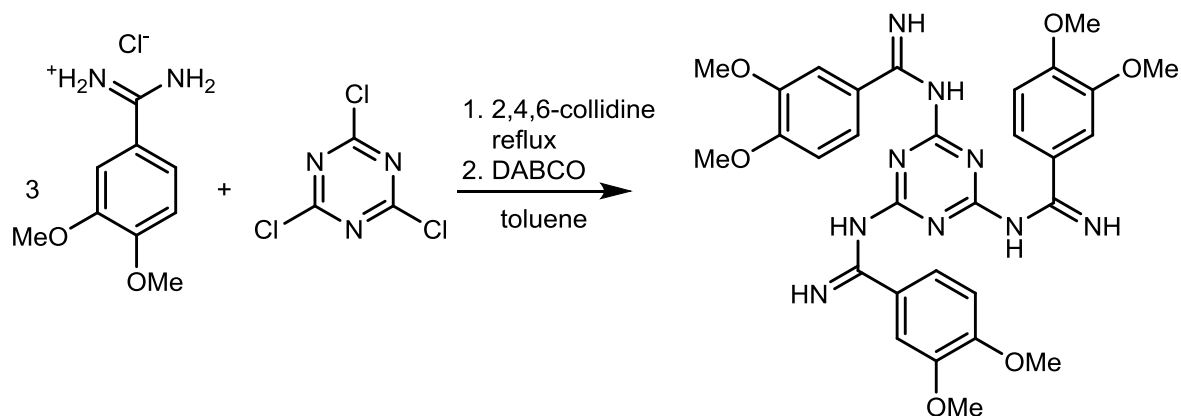
**2,6,10-Tris(3,4-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**



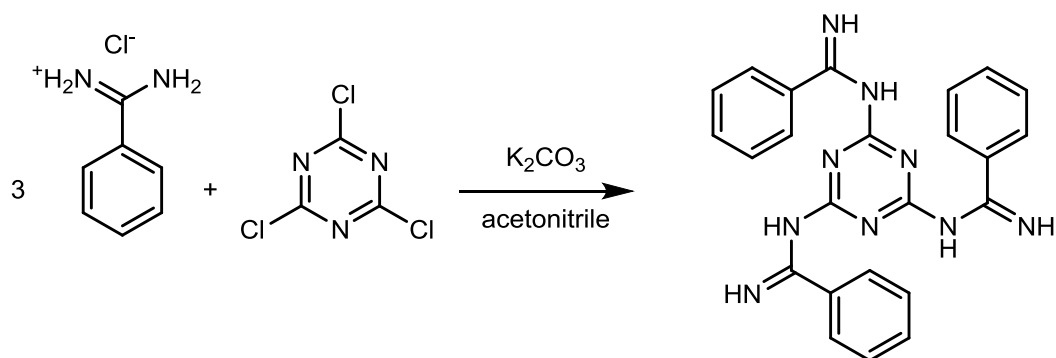
30 mg (0.084 mmol, 3.1 eq) 3,4-dihexyloxybenzamidinium hydrochloride, 51 mg (1.3 mmol, 60 % in mineral oil, 48 eq) sodium hydride suspension and 4.9 mg (0.027 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL dry toluene and stirred at room temperature (CaCl<sub>2</sub>-drying tube). After 60 min, 258 mg (0.47 mmol, 17 eq) ceric ammonium nitrate and 10 mL dry acetonitrile were added to the mixture. The mixture was stirred for 20 min and the mixture was quenched with sodium hydrogensulfite and water. The layers were separated and the aqueous phase extracted with toluene. The combined organic phases were dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified via column chromatography.

***N,N'',N'''*-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(3,4-dimethoxybenzimidamide)**


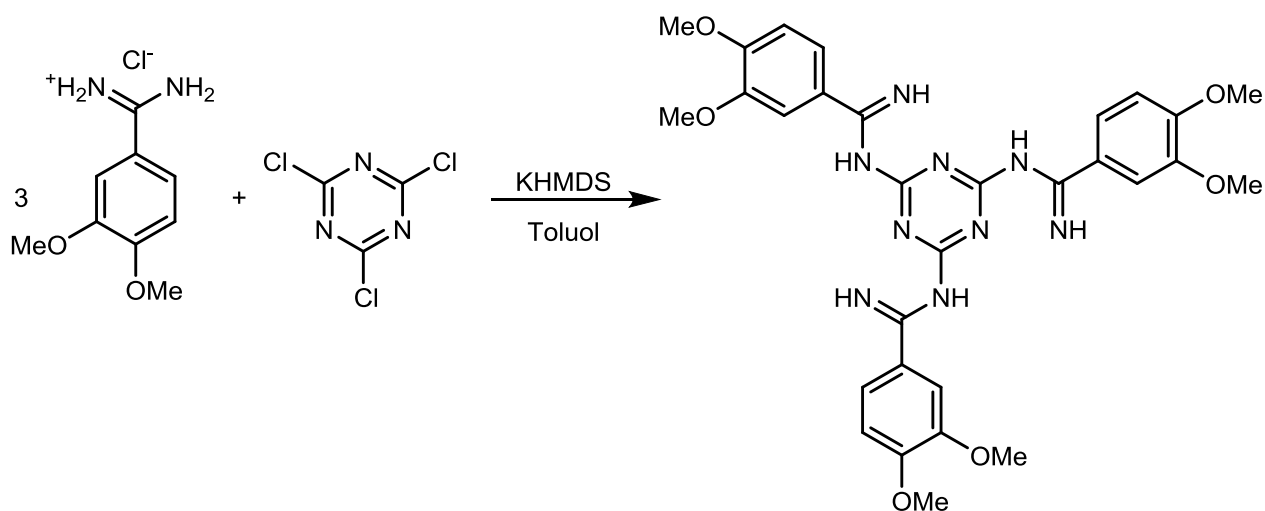
0.722 g (3.33 mmol, 3.1 eq) 3,4-dimethoxybenzimidamide hydrochloride and 0.9 mL (6.8 mmol, 6.3 eq) 2,4,6-collidine were suspended in 25 mL dry toluene and stirred at room temperature. After 1 h, 198 mg (1.07 mmol, 1 eq) cyanuric chloride was added to the mixture and stirred at room temperature. The color changed immediately from colorless to yellow. Only benzimidamide could be detected via NMR and mass spectroscopy.

***N,N'',N'''*-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(3,4-dimethoxybenzimidamide)**


0.308 g (1.42 mmol, 3.2 eq) freshly dried 3,4-dimethoxybenzimidamide hydrochloride and 0.4 mL (3.0 mmol, 6.7 eq) 2,4,6-collidine were suspended in 25 mL dry toluene and stirred at room temperature. After 1 h, 83 mg (0.45 mmol, 1 eq) cyanuric chloride was added to the mixture and stirred at room temperature. The color changed immediately from colorless to yellow. After 4 days, the mixture was heated to reflux. After 2 days 0.17 g (1.5 mmol, 3.4 eq) DABCO was added to the mixture. The product could not be detected.

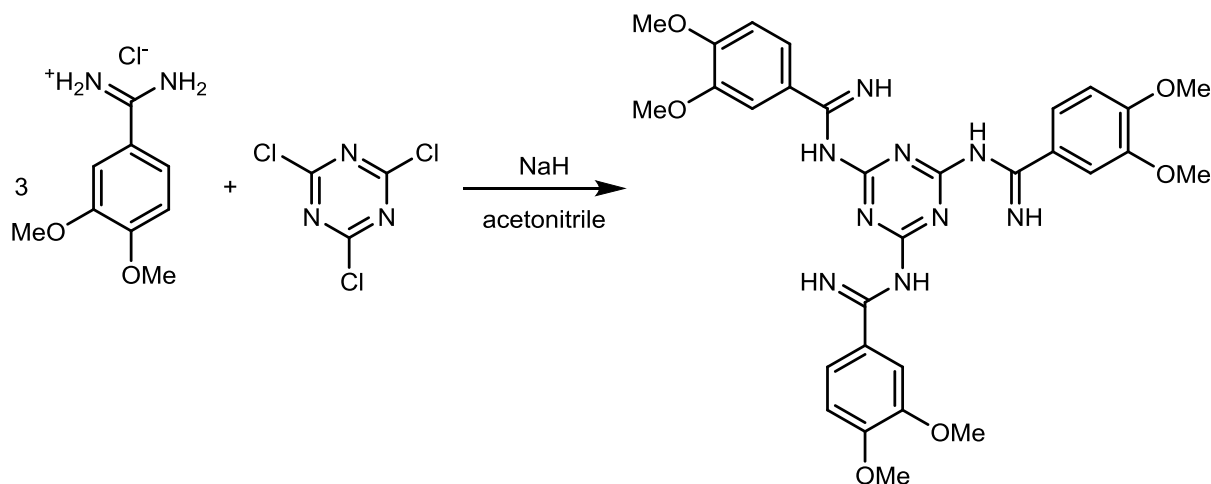
***N,N'',N''''*-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(benzimidamide)**


0.200 g (1.28 mmol, 3.4 eq) freshly dried benzamidine hydrochloride and 875 mg (6.3 mmol, 17 eq) potassium carbonate were suspended in 20 mL dry acetonitrile and stirred at room temperature. After 1 h, 70 mg (0.38 mmol, 1 eq) cyanuric chloride was added to the mixture and stirred for 1 h at room temperature. Thereafter the mixture was heated to reflux. The product could not be detected.

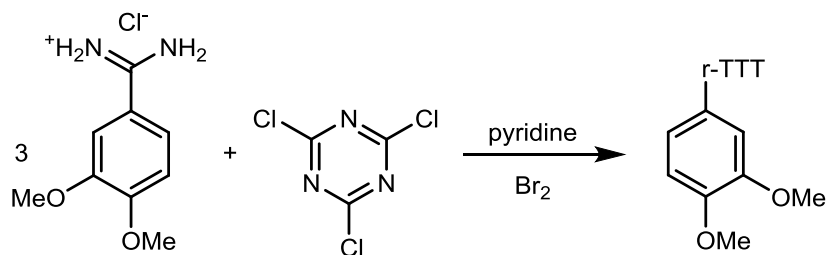
***N,N'',N''''*-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(3,4-dimethoxybenzimidamide)**


0.266 g (1.23 mmol, 3.0 eq) freshly dried 3,4-dimethoxybenzimidine hydrochloride and 13.8 mL (0.5 M, 6.9 mmol, 17 eq) of a KHMDS solution in toluene were suspended in 11 mL dry toluene and stirred at room temperature. After 1 h 75 mg (0.41 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were added to the mixture and stirred at room temperature. Additional KHMDS was added to the mixture but only benzamidine and *N*-triazinylbenzamidines could be detected via mass spectroscopy.

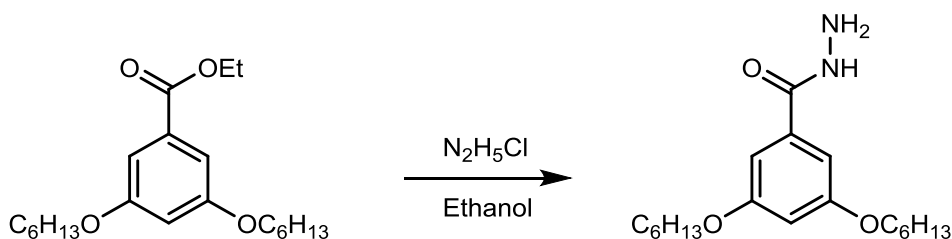


***N,N'',N'''*-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl)tris(3,4-dimethoxybenzimidamide)**


0.551 g (2.54 mmol, 3.1 eq) freshly dried 3,4-dimethoxybenzimidamide hydrochloride and 172 mg (7.2 mmol, 8.9 eq) sodium hydride were suspended in 15 mL dry acetonitrile and stirred at room temperature. After 2 h 150 mg (0.81 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were added to the mixture and stirred at room temperature. Only *N*-triazinylbenzamidines, *N,N''*-(triazindiy)bis(benzamidines) and traces of the desired product could be detected via mass spectroscopy.

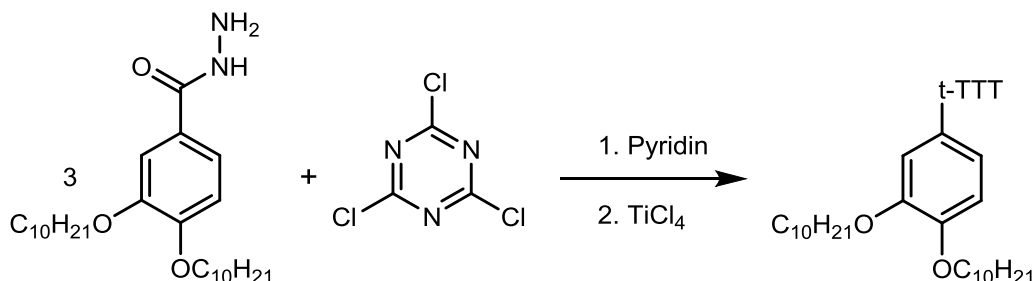
**2,6,10-Tris(3,4-dimethoxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine**


0.208 g (0.96 mmol, 3.3 eq) freshly dried 3,4-dimethoxybenzimidamide hydrochloride were suspended in 10 mL dry pyridine and stirred at room temperature. After 30 min, 54 mg (0.29 mmol, 1 eq) cyanuric chloride was added to the mixture and stirred overnight. 0.44 mL (8.6 mmol, 30 eq) bromine was put to the mixture dropwise and further stirred. The desired product could not be detected.

**3,5-Dihexyloxyphenylhydrazide**

1.50 g (4.46 mmol, 1 eq) of methyl 3,5-dihexyloxybenzoat was dissolved in 20 mL ethanol, 3.73 g (44.4 mmol, 10 eq, 60 %) of hydrazine monohydrate solution was added and the solution was heated to reflux. Additional hydrazine monohydrate solution was added after 24 h (3 mL, 36 mmol, 8 eq) and 48 h (1 mL, 12 mmol, 3 eq). The reaction was quenched after 72 h with water. The mixture was cooled to room temperature and the precipitated solid filtered off and washed with water. The reaction afforded 1.44 g (4.28 mmol, 96 %) of the desired product as a colorless solid.

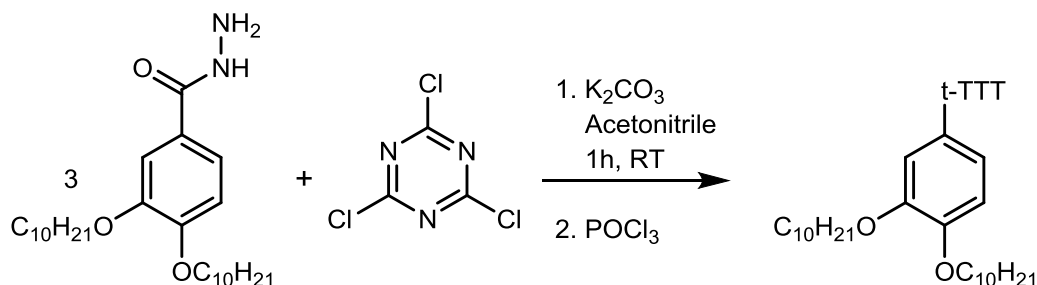
m.p.: 82-83 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.73 (s, 1H, NH), 6.85 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 2H, 2/6-H), 6.56 (t, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, 4-H), 4.01 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.83 – 1.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.19 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.98 – 0.82 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 168.77, 160.55, 134.61, 105.28, 104.93, 68.43, 31.66, 29.23, 25.79, 22.71, 14.15. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  [1/cm] = 3373 w, 3310 w, 3123 w, 2924 m, 2857 m, 1640 m, 1593 s, 1517 s, 1460 m, 1390 w, 1357 m, 1304 m, 1252 w, 1175 ss, 1127 w, 1056 m, 994 w, 873 m, 837 m, 800 w, 766 m, 725 w, 684 m, 653 w, 614 m. **HRMS-ES(+)**: [M+H]<sup>+</sup>: calc.: 337.2486 found: 337.2491

**3,7,11-Tris(3,4-didecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**

109 mg (0.243 mmol, 3.6 eq) 3,4-bis(decyloxy)benzohydrazide was suspended in 10 mL dry pyridine and stirred at room temperature. After 10 min, 12.5 mg (0.068 mmol, 1.0 eq) cyanuric chloride was added and stirred at room temperature. After 24 h, 0.05 mL (4.6 mmol, 68 eq)

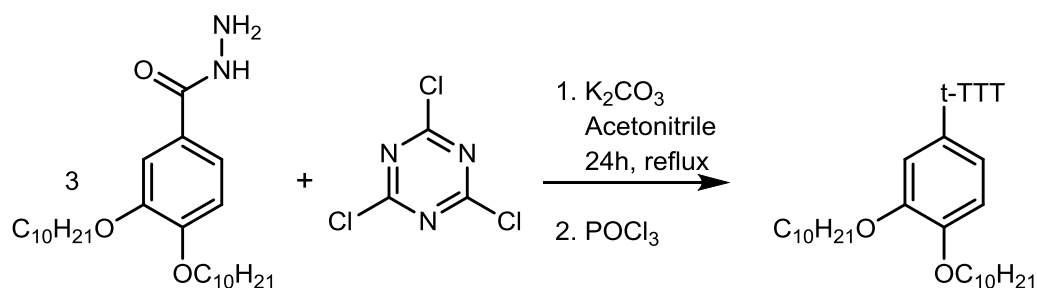
titanium tetrachloride was added and the mixture further stirred. The desired product could not be detected.

**3,7,11-Tris(3,4-didecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**

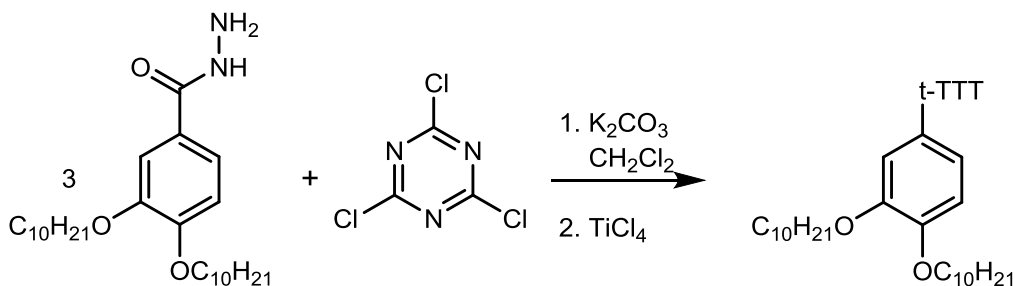


19 mg (0.042 mmol, 3.1 eq) 3,4-bis(decyloxy)benzohydrazide, 34 mg (0.25 mmol, 18 eq) potassium carbonate and 2.5 mg (0.014 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 3 mL dry acetonitrile and stirred at room temperature. After 1 h, 0.1 mL (0.11 mmol, 8.1 eq) phosphorus oxychloride was added and stirred at room temperature. The desired product could not be detected via NMR- or mass spectroscopy.

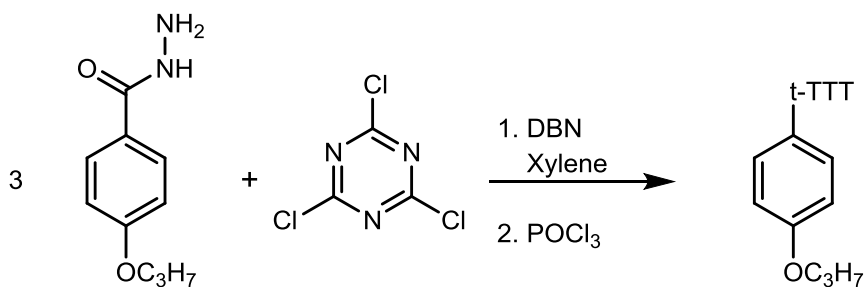
**3,7,11-Tris(3,4-didecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**



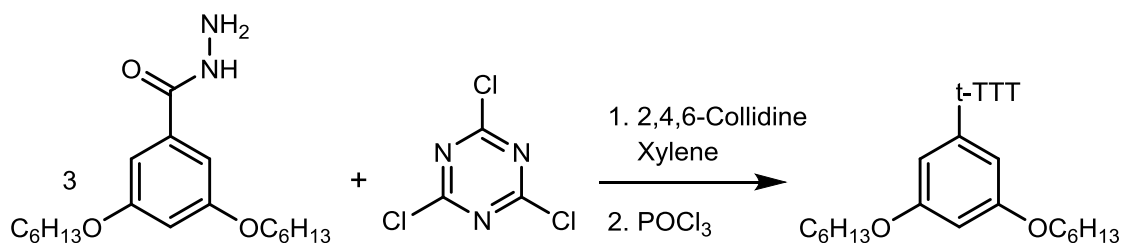
19 mg (0.042 mmol, 3.1 eq) 3,4-bis(decyloxy)benzohydrazide, 34 mg (0.25 mmol, 18 eq) potassium carbonate and 2.5 mg (0.014 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 3 mL dry acetonitrile and stirred at reflux. After 24 h, 0.1 mL (0.11 mmol, 8.1 eq) phosphorus oxychloride was added and further stirred at reflux. The desired product could be detected via NMR- and mass spectroscopy.

**3,7,11-Tris(3,4-didecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


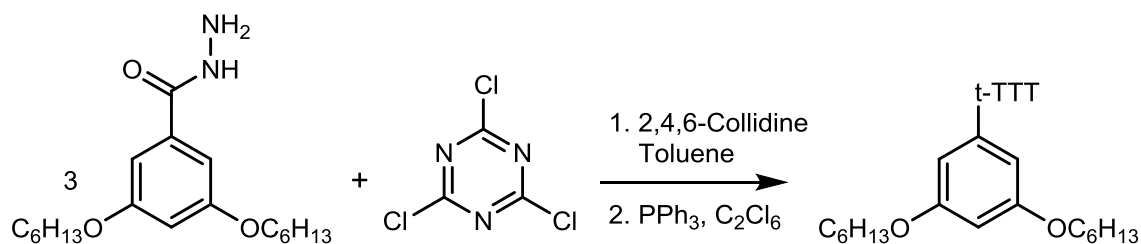
50 mg (0.11 mmol, 3.0 eq) 3,4-bis(decyloxy)benzohydrazide, 61 mg (0.44 mmol, 12 eq) potassium carbonate and 6.8 mg (0.037 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 6 mL dichloromethane and stirred at room temperature. After 3 days, 0.1 mL (0.8 mmol, 22 eq) 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene was added and further stirred at room temperature. After 24 h, titanium tetrachloride was added and the mixture further stirred. The desired product could not be detected via NMR- or mass spectroscopy.

**3,7,11-Tris(4-propoxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


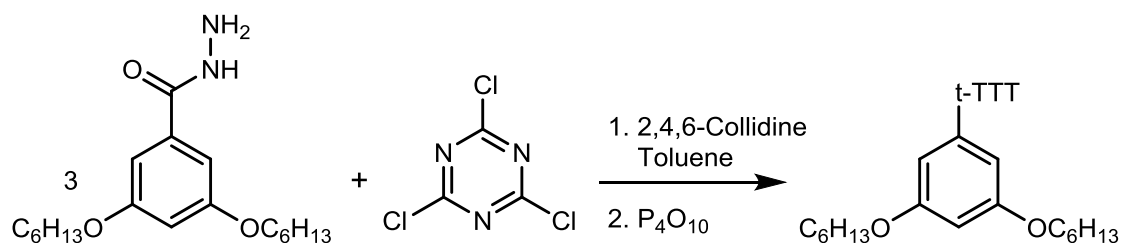
141 mg (0.73 mmol, 3.3 eq) 4-propoxybenzohydrazide, 0.1 mL (0.8 mmol, 3.6 eq) 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene were suspended in 15 mL xylene and stirred at room temperature. After 15 min, 41 mg (0.22 mmol, 1 eq) cyanuric chloride was added to the mixture. After 1 h, the mixture was heated to 120 °C and stirred for 24 h. Phosphorus oxychloride (0.16 mL, 1.7 mmol, 7.8 eq) was added at that temperature and the mixture was stirred for 24 h. The desired product could not be detected.

**3,7,11-Tris(3,5-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


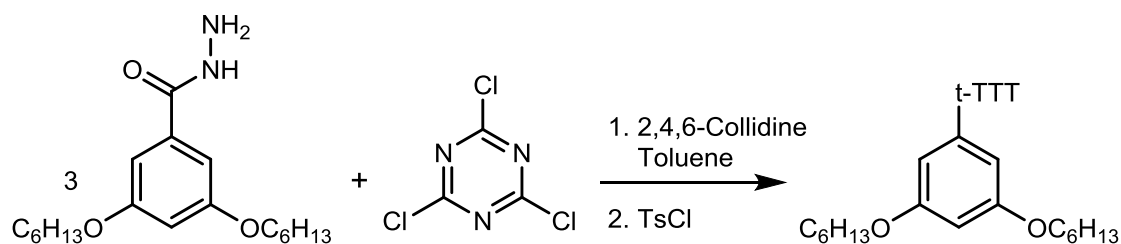
103 mg (0.31 mmol, 3.4 eq) 3,5-bis(hexyloxy)benzohydrazide in 10 mL xylene were added dropwise to a solution of 17 mg (0.092 mmol, 1 eq) cyanuric chloride and 0.04 mL (0.3 mmol, 3.4 eq) 2,4,6-collidine at room temperature. The solution was then stirred at 90 °C for 16 h. Phosphorus oxychloride (0.1 mL, 1.1 mmol, 3.6 eq) was added at room temperature and the mixture was heated to 90 °C and stirred for 24 h. The desired product could be obtained.

**3,7,11-Tris(3,5-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


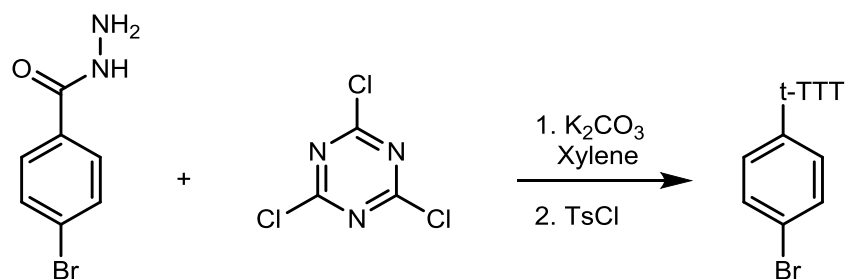
112 mg (0.33 mmol, 3.8 eq) 3,5-bis(hexyloxy)benzohydrazide, 0.2 mL (1.5 mmol, 17 eq) 2,4,6-collidine and 10 mg (0.087 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were dissolved in 30 mL dry toluene and stirred at 90 °C. After 16 h, 93 mg (0.35 mmol, 4.1 eq) triphenylphosphine and 84 mg (0.35 mmol, 4.1 eq) hexachloroethane were added to the mixture and stirred at 50 °C for 24 h. Only triphenyl((triphenyl-*l*-5-phosphanylidene)amino)phosphonium chloride could be obtained from the reaction.

**3,7,11-Tris(3,5-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


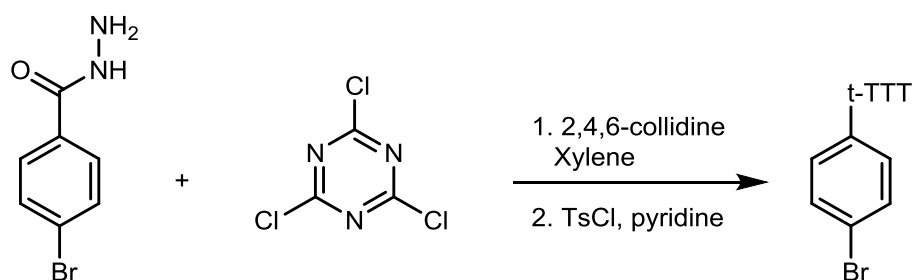
209 mg (0.62 mmol, 3.9 eq) 3,5-bis(hexyloxy)benzohydrazide, 0.15 mL (1.1 mmol, 6.9 eq) 2,4,6-collidine and 29 mg (0.16 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were dissolved in 10 mL dry toluene and stirred at 90 °C. After 16 h, phosphorus pentoxide was added to the mixture and further stirred at 90 °C for 24 h. The product could not be detected. The uncyclized product could be found in traces.

**3,7,11-Tris(3,5-dihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


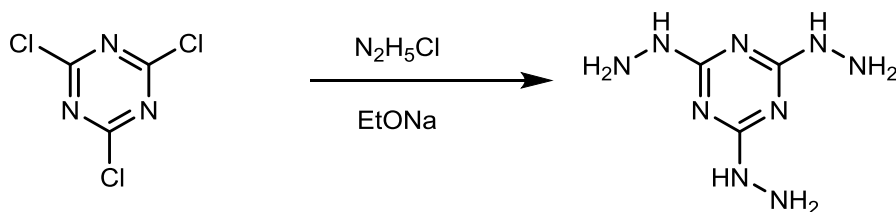
136 mg (0.40 mmol, 4.0 eq) 3,5-bis(hexyloxy)benzohydrazide, 0.1 mL (0.8 mmol, 7.5 eq) 2,4,6-collidine and 19 mg (0.10 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were dissolved in 10 mL dry toluene and stirred at 90 °C. After 16 h 1,0 mL (7,5 mmol, 75 eq) 2,4,6-collidine and 383 mg (2.0 mmol, 20 eq) *p*-toluenesulfonyl chloride were added to the mixture and further stirred at 90 °C for 24 h. The desired product could not be detected in the reaction mixture.

**3,7,11-Tris(4-bromophenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


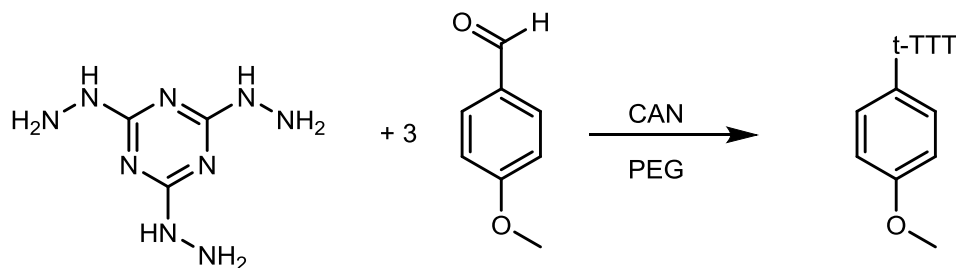
0.26 g (1.21 mmol, 3.3 eq) 4-bromobenzohydrazide, 0.38 g (2.75 mmol, 7.4 eq) potassium carbonate and were suspended in 18 mL xylene and stirred at room temperature. After 5 min 68 mg (0.37 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were added to the mixture. After 24 h the mixture was heated to 80 °C and stirred for 24 h. *p*-tolylsulfonyl chloride (1.05 g, 5.5 mmol, 15 eq) was added at room temperature and the mixture was stirred for 24 h. The desired product could not be detected.

**3,7,11-Tris(4-bromophenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine**


0.27 g (1.26 mmol, 3.2 eq) 4-bromobenzohydrazide, 0.2 mL (1.5 mmol, 3.8 eq) 2,4,6-collidine and 74,1 mg (0.40 mmol, 1 eq) cyanuric chloride were suspended in 10 mL xylene and stirred at room temperature. After 24 h, 0.54 g (2.8 mmol, 7.1 eq) *p*-tolylsulfonyl chloride and 20 mL pyridine were added to the mixture and heated to 100 °C. The desired product could not be detected.

**2,4,6-Trihydrazinyl-1,3,5-triazine DL020**

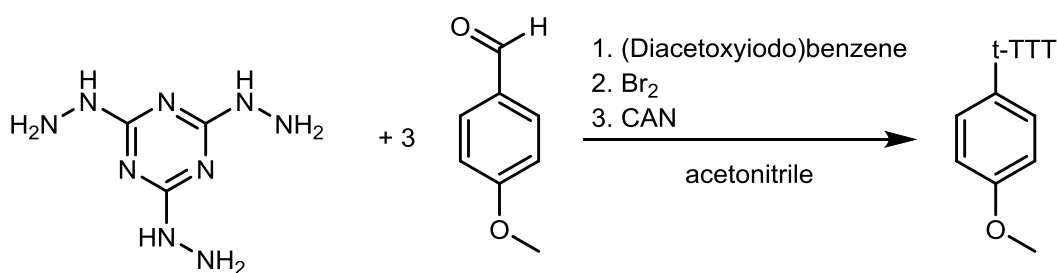
8.80 g (0.38 mol) sodium were dissolved in 300 mL dry ethanol and 13.12 g (0.19 mol) hydrazine hydrochloride were added to the solution. To the resulting colorless suspension cyanuric chloride (freshly recrystallized, 10.30 g, 0.056 mol) was added and the mixture was stirred at room temperature. After 1 h the suspension was filtered and the solid washed with ethanol.

**3,7,11-Tris(4-methoxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine<sup>[71]</sup>**

226 mg (1.32 mmol, 1 eq) 2,4,6-trihydrazinyl-1,3,5-triazine, 0.51 mL (4.2 mmol, 3.2 eq) anisaldehyde and 132 mg (0.24 mmol, 0.2 eq) ceric ammonium nitrate (CAN) were dissolved in 5 mL PEG and stirred at 80 °C. Additional CAN was added to the reaction after 24 h and 48 h. Bubbles were formed after the addition of CAN immediately. The reaction was quenched with water, filtered and the filter cake dissolved with dichloromethane. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed under reduced pressure. Only 1,2-bis((E)-4-methoxybenzylidene)hydrazine could be obtained.

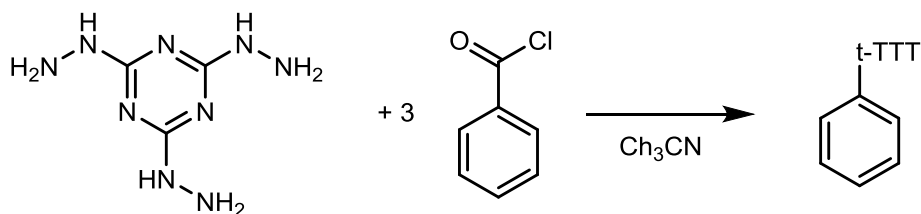


**3,7,11-Tris(4-methoxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine DL022**



242 mg (1.41 mmol, 1 eq) 2,4,6-trihydrazinyl-1,3,5-triazine and 0.55 mL (4.5 mmol, 3.2 eq) 4-anisaldehyde were suspended in 20 mL dry acetonitrile and stirred at room temperature. After 16 h 0.74 g (2,3 mmol, 1.6 eq) (diacetoxyiodo)benzene were added to the mixture and further stirred at room temperature. After 24 h the desired product could not be detected and 0.25 mL (4.9 mmol, 3.5 eq) bromine were added to the solution and stirred at room temperature. After 24 h the desired product could not be detected and 4.61 g (8.4 mmol, 6.0 eq) ceric ammonium nitrate were added to the solution and stirred at room temperature. Bubbles were formed after the addition of CAN immediately. The desired product could not be obtained.

**3,7,11-Triphenyltris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine DL024**



0.23 g (1.3 mmol, 1 eq) 2,4,6-Trihydrazinyl-1,3,5-triazine and 2 mL (17 mmol, 13 eq) benzoyl chloride were suspended in 20 mL dry acetonitrile and stirred at room temperature. After 16 h the reaction was quenched with water, filtered and the filter cake was dried. Only *N'*-benzoylbenzohydrazide could be detected via NMR- and mass spectroscopy.

- [1] C. Hilsum, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2010**, 368, 1027.
- [2] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.* **1973**, 9, 130.
- [3] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science (New York, N.Y.)* **2001**, 293, 1119.
- [4] T. Kreouzis, K. J. Donovan, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, Q. Liu, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 1797.
- [5] a) I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 5442; b) S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, 44, 7390.
- [6] F. Reinitzer, *Monatsh Chem* **1888**, 9, 421.
- [7] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 42.
- [8] a) D. Vorländer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1907**, 40, 1415; b) D. Vorländer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1908**, 41, 2033.
- [9] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana - J Phys* **1977**, 9, 471.
- [10] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann et al., *Chem. Rev.* **2016**, 116, 1139.
- [11] S. Singh, *Phase Transitions* **2000**, 72, 183.
- [12] D. Guillon, P. E. Cladis, J. Stamatoff, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 1598.
- [13] T. W. Warmerdam, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. C. van Miltenburg, D. Frenkel, R. J. J. Zijlstra, *Liquid Crystals* **1988**, 3, 1087.
- [14] T. Narayanan, A. Kumar, *Physics Reports* **1994**, 249, 135.
- [15] S. K. Varshney, V. Prasad, H. Takezoe, *Liquid Crystals* **2011**, 38, 53.
- [16] M. Lehmann, M. Hügel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, 54, 4110.
- [17] a) X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2684; b) W. Pisula, Z. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, T. Metzroth, J. Gauss, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7481.
- [18] A. N. Cammidge, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2006**, 364, 2697.
- [19] A. N. Cammidge, C. Chausson, H. Gopee, J. Li, D. L. Hughes, *Chem. Commun.* **2009**, 46, 7375.
- [20] A. N. Cammidge, H. Gopee, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, 397, 117.

- [21] A. N. Cammidge, R. J. Turner, R. D. Beskeni, T. Almutairi, *Liquid Crystals* **2017**, *42*, 1.
- [22] S.-I. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoe, K. Tanaka, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 167.
- [23] K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *116*, 299.
- [24] a) C. P. Umesh, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Liquid Crystals* **2015**, *42*, 1269; b) T. Yasuda, T. Shimizu, F. Liu, G. Ungar, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437.
- [25] T. Rieth, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2014**.
- [26] A. A. Vieira, H. Gallardo, J. Barberá, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5916.
- [27] K. A. Hofmann, O. Ehrhart, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 2731.
- [28] Huisgen Rolf, Sturm Hans Jürgen, Seidel Michael, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1555.
- [29] Tartakovsky, V. A., Frumkin, A. E., Churakov, A. M., Strelenko, Yu. A., *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 719.
- [30] T. Rieth, N. Röder, M. Lehmann, H. Detert, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 93.
- [31] T. Rieth, T. Marszalek, W. Pisula, H. Detert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5000.
- [32] S. Glang, D. Borchmann, T. Rieth, H. Detert, *AST* **2012**, *77*, 118.
- [33] S. Glang, T. Rieth, D. Borchmann, I. Fortunati, R. Signorini, H. Detert, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3116.
- [34] Pisula Wojciech, Feng Xinliang, Müllen Klaus, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634.
- [35] R. A. Marcus, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *438*, 251.
- [36] A. G. Dal-Bó, G. G. L. Cisneros, R. Cercena, J. Mendes, L. M. da Silveira, E. Zapp, K. G. Domiciano, R. da Costa Duarte, F. S. Rodembusch, T. E. A. Frizon, *Dyes and Pigments* **2016**, *135*, 49.
- [37] K. A. Hofmann, O. Ehrhart, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1911**, *44*, 2713.
- [38] Kaiser, D. W., Peters, G. A., Wystrach, V. P., *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1610.
- [39] a) R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos, R. L. Longo, *Chem. Commun.* **2008**, *46*, 5134; b) **2008**.
- [40] S. Glang, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2009**.
- [41] M. Müller, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2015**.
- [42] H. E. Fierz-David, M. Matter, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1937**, *53*, 424.

- [43] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10379.
- [44] J. M. Carney, P. J. Donoghue, W. M. Wuest, O. Wiest, P. Helquist, *Organic letters* **2008**, *10*, 3903.
- [45] J. Malthête, J. Canceill, J. Gabard, J. Jacques, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2823.
- [46] A. C. Cope, E. M. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2644.
- [47] a) Johanna Kölling, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2018**; b) J. L. Meidner, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2016**; c) N. Schupp, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2017**; d) P. Wicker, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2017**.
- [48] J. S. McFadyen, T. S. Stevens, *Journal of Chemical Society* **1936**, 584.
- [49] M. Suzuki, D. M. Misic, O. Koyama, K. Kawazoe, *Chemical Engineering Science* **1978**, *33*, 271.
- [50] H. Detert, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**.
- [51] R. Cristiano, J. Eccher, I. H. Bechtold, C. N. Tironi, A. A. Vieira, F. Molin, H. Gallardo, *Langmuir* **2012**, *28*, 11590.
- [52] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [53] S. Kumar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **2001**.
- [54] Pisula W., Tomović Ž., El Hamaoui B., Watson M. D., Pakula T., Müllen K., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893.
- [55] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [56] W. Zhu, G. Moore, B. Aitken, S. Clark, S. Sen, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 7715.
- [57] L. Li, W. H. de Jeu, *Faraday Disc.* **2005**, *128*, 299.
- [58] a) G. Colombo, S. Kim, T. Schweizer, B. Schroyen, C. Clasen, J. Mewis, J. Vermant, *Journal of Rheology* **2017**, *61*, 1035; b) K. Masschaele, J. Fransaer, J. Vermant, *Soft Matter* **2011**, *7*, 7717; c) J. Min Kim, A. P. R. Eberle, A. Kate Gurnon, L. Porcar, N. J. Wagner, *Journal of Rheology* **2014**, *58*, 1301.
- [59] K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, H. Takezoe, T. Kusumoto, T. Hiyama, A. Yoshizawa, *Liquid Crystals* **2002**, *29*, 221.
- [60] T. Rieth, S. Glang, D. Borchmann, H. Detert, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2015**, *610*, 89.
- [61] N. Röder, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2017**.
- [62] a) D. W. Scott, D. R. Douslin, M. E. Gross, G. D. Oliver, H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 883; b) J. R. Rumble, D. R. Lide, T. J. Bruno (Hrsg.) *CRC handbook of*

- chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **2018**.
- [63] C. Herrmann, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2015**.
- [64] a) J. A. Davies, A. Elangovan, P. A. Sullivan, B. C. Olbricht, D. H. Bale, T. R. Ewy, C. M. Isborn, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10565; b) S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kaiser, G. von Freymann, *Dyes and Pigments* **2016**, *127*, 73.
- [65] S. Xu, T. Cai, Z. Yun, *Synlett* **2016**, *27*, 221.
- [66] J. Derosa, M. L. O'Duill, M. Holcomb, M. N. Boulous, R. L. Patman, F. Wang, M. Tran-Dubé, I. McAlpine, K. M. Engle, *The Journal of organic chemistry* **2018**, *83*, 3417.
- [67] D. T. Cohen, S. L. Buchwald, *Organic letters* **2015**, *17*, 202.
- [68] E. Kobayashi, H. Togo, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4226.
- [69] S. K. Prajapati, A. Nagarsenkar, B. N. Babu, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 3507.
- [70] K. Neimert-Andersson, E. Blomberg, P. Somfai, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3746.
- [71] M. Nakka, P. Sarakula, R. Tadikonda, S. Vidavalur, S. Rayavarapu, *Synthesis* **2015**, *47*, 517.

## Anhang

## Röntgendaten

Tabelle 13: Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen

| <b>67</b> bei 25 °C; Col <sub>h</sub> = 27,3 Å |   |   |                      |                     |
|--|---|---|----------------------|---------------------|
| h  | k | l | d <sub>theo</sub> /Å | d <sub>exp</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 23,7                 | 23,7                |
| 1  | 1 | 0 | 13,7                 | 13,6                |
| 2  | 0 | 0 | -                    | -                   |
| 2  | 1 | 0 | 8,9                  | 8,9                 |

Tabelle 14: Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen (\*Korrelationslänge)

| <b>69</b> bei 25 °C; Col <sub>h</sub> = 31,0 Å |   |   |                     |                      |
|--|---|---|---------------------|----------------------|
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 26,8                | 26,8                 |
| 1  | 1 | 0 | 15,4                | 15,5                 |
| 2  | 0 | 0 | 13,3                | 13,4                 |
| 2  | 1 | 0 | 10,1                | 10,1                 |
| Halo   |   |   | 4,4                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,8                 | 7,0*                 |
| <b>69</b> bei 49 °C; Col <sub>h</sub> = 30,9 Å |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 26,7                | 26,7                 |
| 1  | 1 | 0 | 15,4                | 15,4                 |
| 2  | 0 | 0 | 13,3                | 13,4                 |
| 2  | 1 | 0 | 10,1                | 10,1                 |
| Halo   |   |   | 4,4                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,8                 | 7,0*                 |
| <b>69</b> bei 71 °C; Col <sub>h</sub> = 30,8 Å |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 26,7                | 26,7                 |
| 1  | 1 | 0 | 15,3                | 15,4                 |
| 2  | 0 | 0 | 13,3                | 13,3                 |
| 2  | 1 | 0 | 10,1                | 10,1                 |
| Halo   |   |   | 4,5                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,6                 | 17,9*                |
| <b>69</b> bei 25 °C; Col <sub>h</sub> = 30,8 Å |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |

Anhang

|               |   |   |      |       |
|---------------|---|---|------|-------|
| 1             | 0 | 0 | 26,7 | 26,7  |
| 1             | 1 | 0 | 15,4 | 15,4  |
| 2             | 0 | 0 | 13,3 | 13,3  |
| 2             | 1 | 0 | 10,1 | 10,1  |
| Halo          |   |   | 4,4  |       |
| $\pi$ - $\pi$ |   |   | 3,5  | 19,7* |

Tabelle 15: Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen (\*Korrelationslänge)

|   |   |   |                     |                      |
|---|---|---|---------------------|----------------------|
| <b>70 bei 25 °C; Col<sub>h</sub> = 32,5 Å</b> |   |   |                     |                      |
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 28,1                | 28,1                 |
| 1   | 1 | 0 | 16,3                | 16,2                 |
| 2   | 0 | 0 | 14,0                | 14,1                 |
| 2   | 1 | 0 | 10,6                | 10,6                 |
| Halo  |   |   | 4,5                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                 |   |   | 3,6                 | 31,5*                |
| <b>70 bei 49 °C; Col<sub>h</sub> = 32,3 Å</b> |   |   |                     |                      |
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 28,0                | 28,0                 |
| 1   | 1 | 0 | 16,1                | 16,2                 |
| 2   | 0 | 0 | 14,0                | 14,0                 |
| 2   | 1 | 0 | -                   | -                    |
| Halo  |   |   | 4,5                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                 |   |   | 3,6                 | 7,9*                 |
| <b>70 bei 71 °C; Col<sub>h</sub> = 32,2 Å</b> |   |   |                     |                      |
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 27,9                | 27,9                 |
| 1   | 1 | 0 | 16,1                | 16,1                 |
| 2   | 0 | 0 | 13,9                | 13,9                 |
| 2   | 1 | 0 | 10,5                | 10,5                 |
| Halo  |   |   | 4,6                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                 |   |   | 3,6                 | 23,8*                |
| <b>70 bei 25 °C; Col<sub>h</sub> = 32,5 Å</b> |   |   |                     |                      |
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 28,1                | 28,1                 |
| 1   | 1 | 0 | 16,3                | 16,2                 |
| 2   | 0 | 0 | 14,0                | 14,1                 |
| 2   | 1 | 0 | 10,6                | 10,6                 |
| Halo  |   |   | 4,4                 |                      |

## Anhang

|               |     |       |
|---------------|-----|-------|
| $\pi$ - $\pi$ | 3,6 | 31,5* |
|---------------|-----|-------|

*Tabelle 16:* Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen (\*Korrelationslänge)

| <b>76 bei 100 °C; Col<sub>h</sub> = 25,0 Å</b> |   |   |                     |                      |
|--|---|---|---------------------|----------------------|
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 21,7                | 21,7                 |
| 1  | 1 | 0 | 12,5                | 12,5                 |
| 2  | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2  | 1 | 0 | 8,2                 | 8,2                  |
| Halo   |   |   | 4,7                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,9                 | 12,0*                |
| <b>76 bei 70 °C; Col<sub>h</sub> = 25,3 Å</b>  |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 21,9                | 21,9                 |
| 1  | 1 | 0 | 12,8                | 12,7                 |
| 2  | 0 | 0 | 11,0                | 11,0                 |
| 2  | 1 | 0 | 8,4                 | 8,3                  |
| Halo   |   |   | 4,4                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,5                 | 15,2*                |

*Tabelle 17:* Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen (\*Korrelationslänge)

| <b>84 bei 25 °C; Col<sub>h</sub> = 32,5 Å</b>  |   |   |                     |                      |
|--|---|---|---------------------|----------------------|
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 24,1                | 24,1                 |
| 1  | 1 | 0 | 13,9                | 13,9                 |
| 2  | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2  | 1 | 0 | 9,1                 | 9,1                  |
| Halo   |   |   | 4,9                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,4                 | 51,7*                |
| <b>84 bei 130 °C; Col<sub>h</sub> = 32,3 Å</b> |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 23,4                | 23,4                 |
| 1  | 1 | 0 | 13,5                | 13,5                 |
| 2  | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2  | 1 | 0 | 8,9                 | 8,8                  |
| Halo   |   |   | 4,9                 |                      |
| $\pi$ - $\pi$                                  |   |   | 3,7                 | 16,2*                |
| <b>84 bei 100 °C; Col<sub>h</sub> = 32,2 Å</b> |   |   |                     |                      |



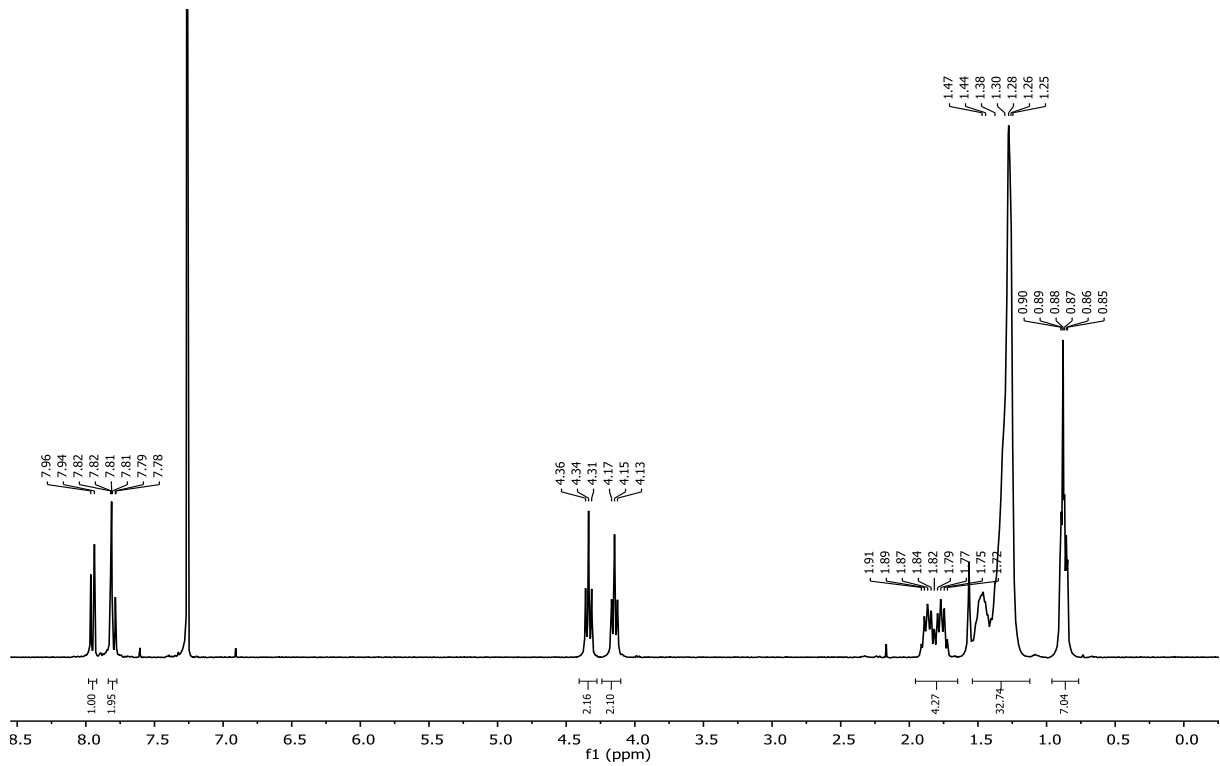
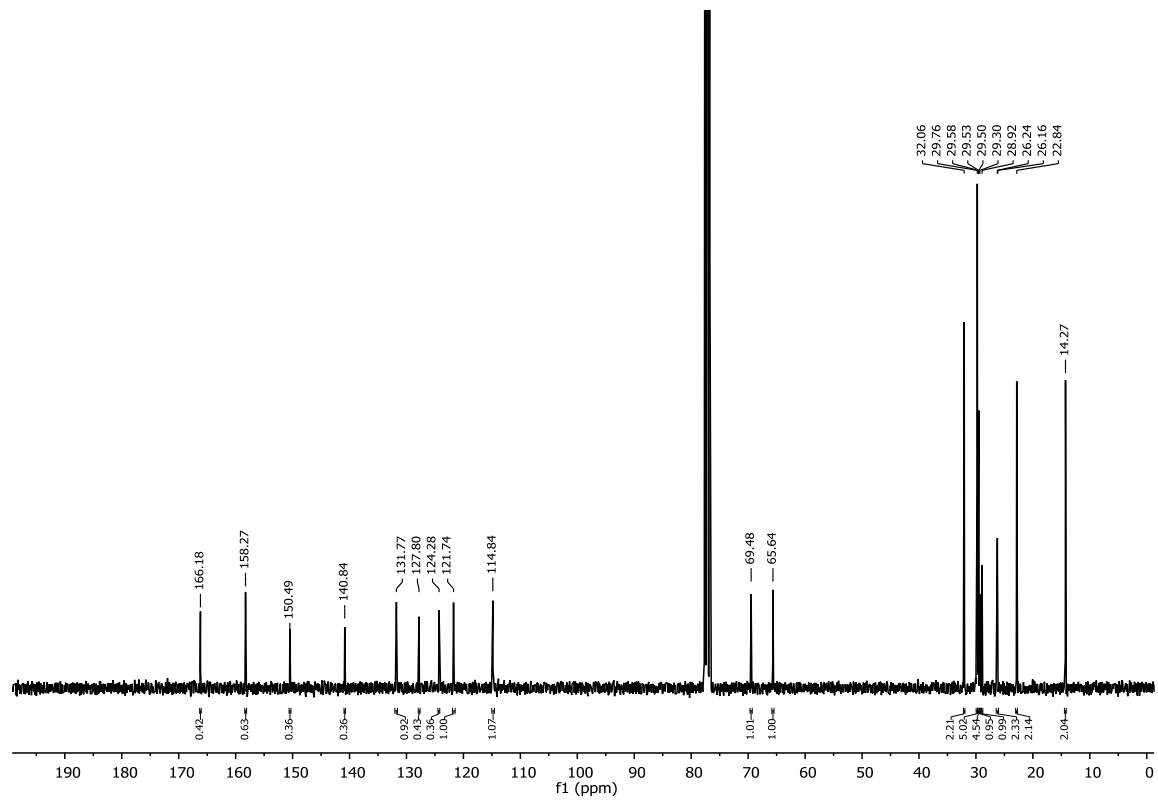
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
|--|---|---|---------------------|----------------------|
| 1  | 0 | 0 | 23,6                | 24,0                 |
| 1  | 1 | 0 | 13,6                | 13,6                 |
| 2  | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2  | 1 | 0 | 8,9                 | 8,9                  |
| Halo   |   |   | 4,9                 |                      |
| π-π  |   |   | 3,6                 | 16,3*                |
| <b>84</b> bei 25 °C; Col <sub>h</sub> = 32,5 Å |   |   |                     |                      |
| h  | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1  | 0 | 0 | 24,0                | 24,0                 |
| 1  | 1 | 0 | 13,8                | 13,9                 |
| 2  | 0 | 0 | 11,9                | 12,0                 |
| 2  | 1 | 0 | 9,1                 | 9,1                  |
| Halo   |   |   | 4,9                 |                      |
| π-π  |   |   | 3,4                 | 60,2*                |

Tabelle 18: Vergleich von experimentellen und theoretischen Reflexpositionen (\*Korrelationslänge)

| <b>143</b> bei 25 °C; Col <sub>h</sub> = 28,1 Å |   |   |                     |                      |
|---|---|---|---------------------|----------------------|
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 24,4                | 24,4                 |
| 1   | 1 | 0 | -                   | -                    |
| 2   | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2   | 1 | 0 | 9,2                 | 9,2                  |
| Halo  |   |   | 4,2                 |                      |
| π-π   |   |   | 3,5                 | 45,4*                |
| <b>143</b> bei 80 °C; Col <sub>h</sub> = 28,6 Å |   |   |                     |                      |
| h   | k | l | d <sub>exp</sub> /Å | d <sub>theo</sub> /Å |
| 1   | 0 | 0 | 24,8                | 24,8                 |
| 1   | 1 | 0 | -                   | -                    |
| 2   | 0 | 0 | -                   | -                    |
| 2   | 1 | 0 | -                   | -                    |
| Halo  |   |   | 4,4                 |                      |
| π-π   |   |   | 3,6                 | 26,9*                |

## NMR-Daten

**Tris(decyl) 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(2-(decyloxy)benzoate) 222**

Abbildung 115:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 222Abbildung 114:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von 222

Triethyl 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tribenzoate **216**

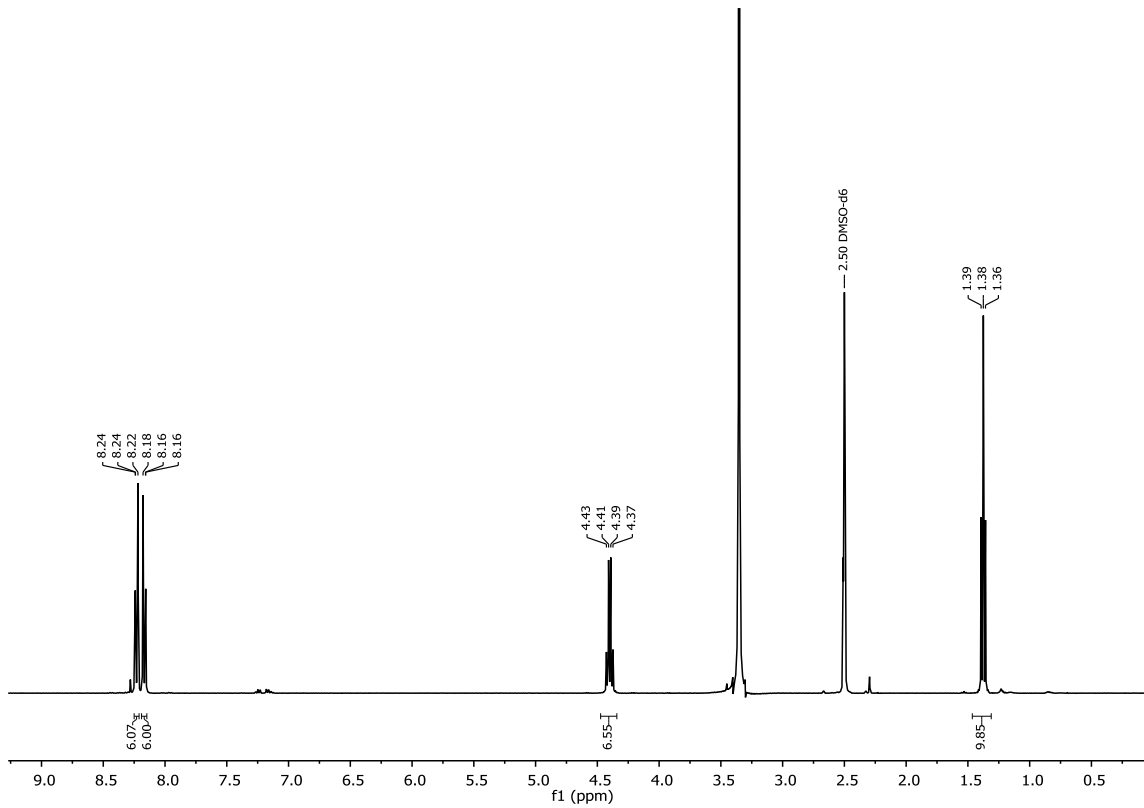


Abbildung 117:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **216**

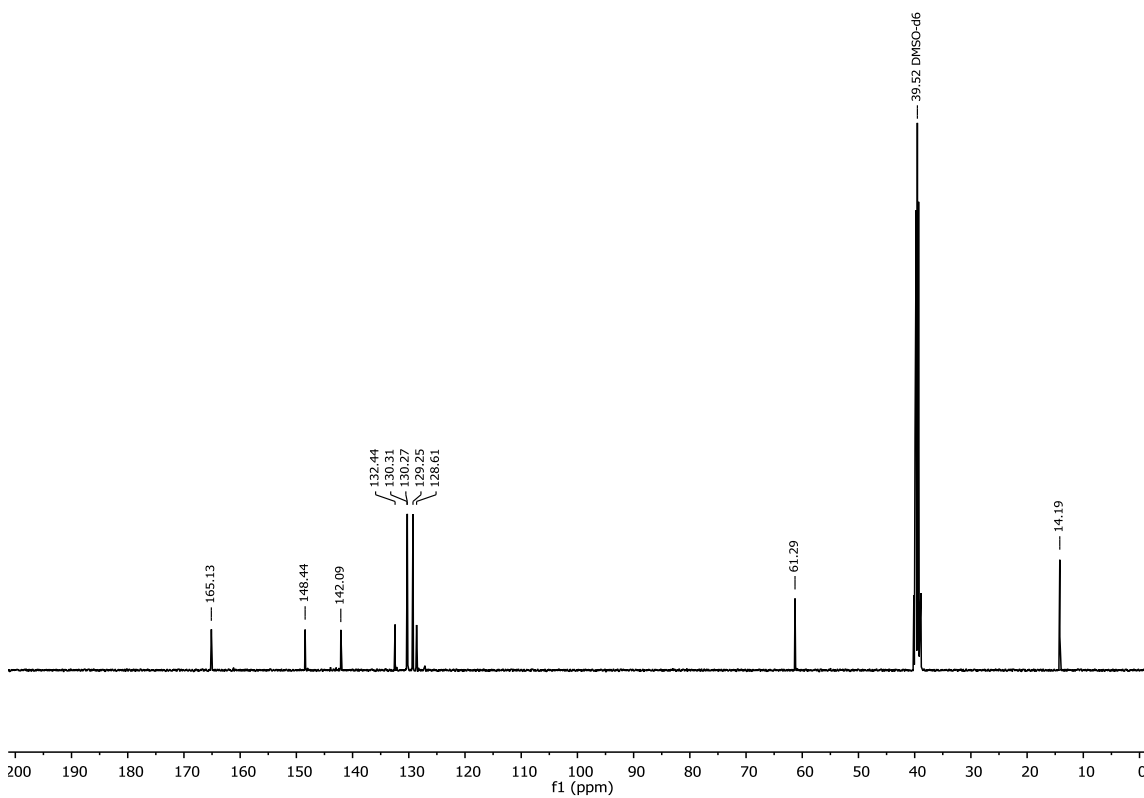
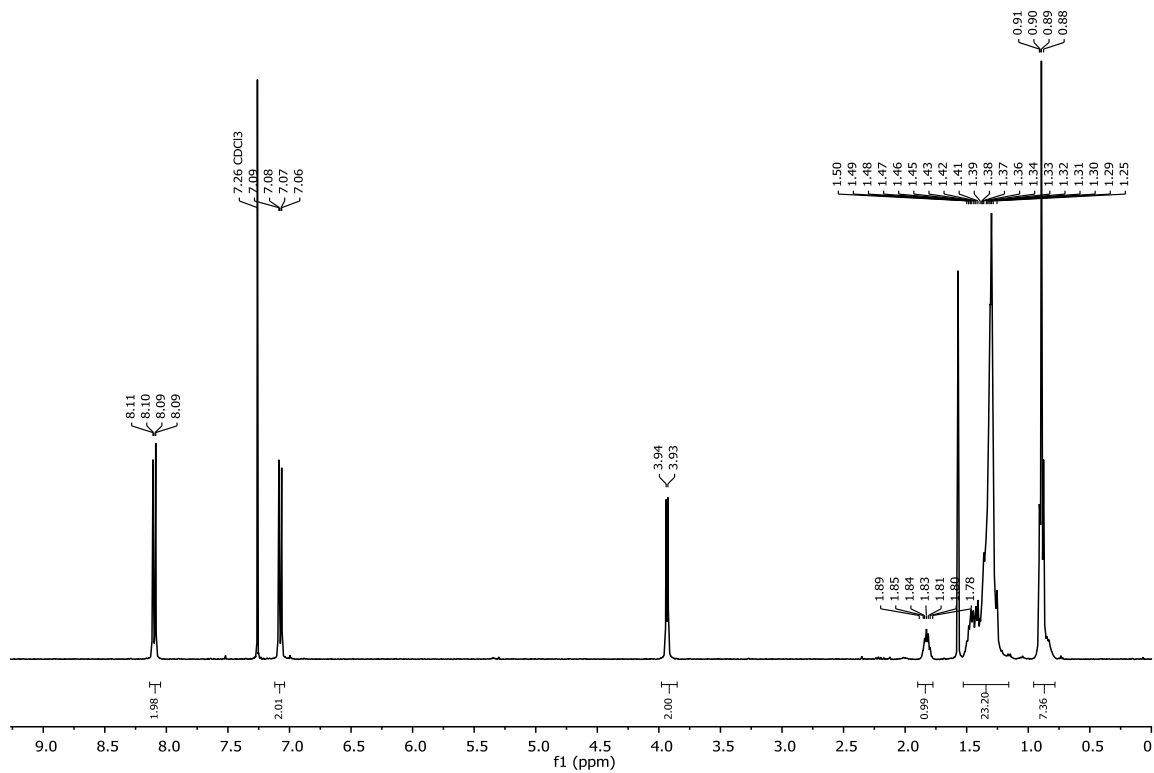
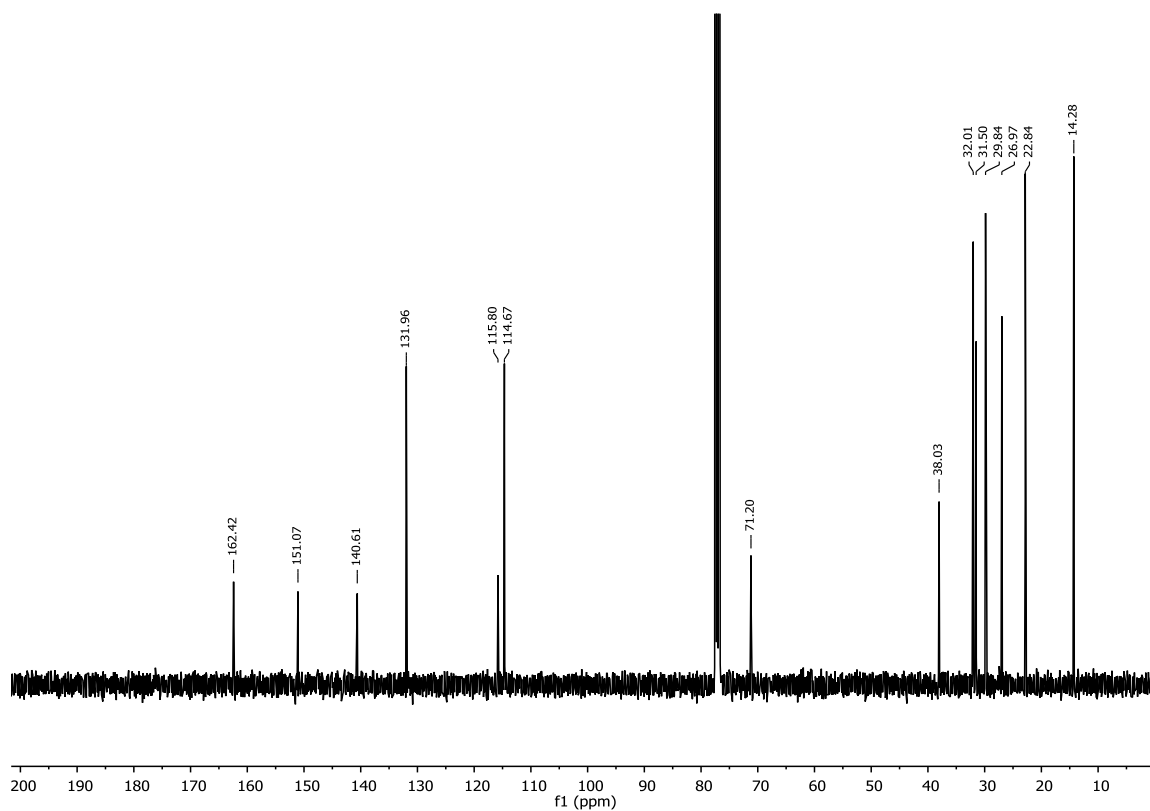


Abbildung 116:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **216**

**3,7,11-Tris(4-((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 67**

Abbildung 118:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 67Abbildung 119:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 67

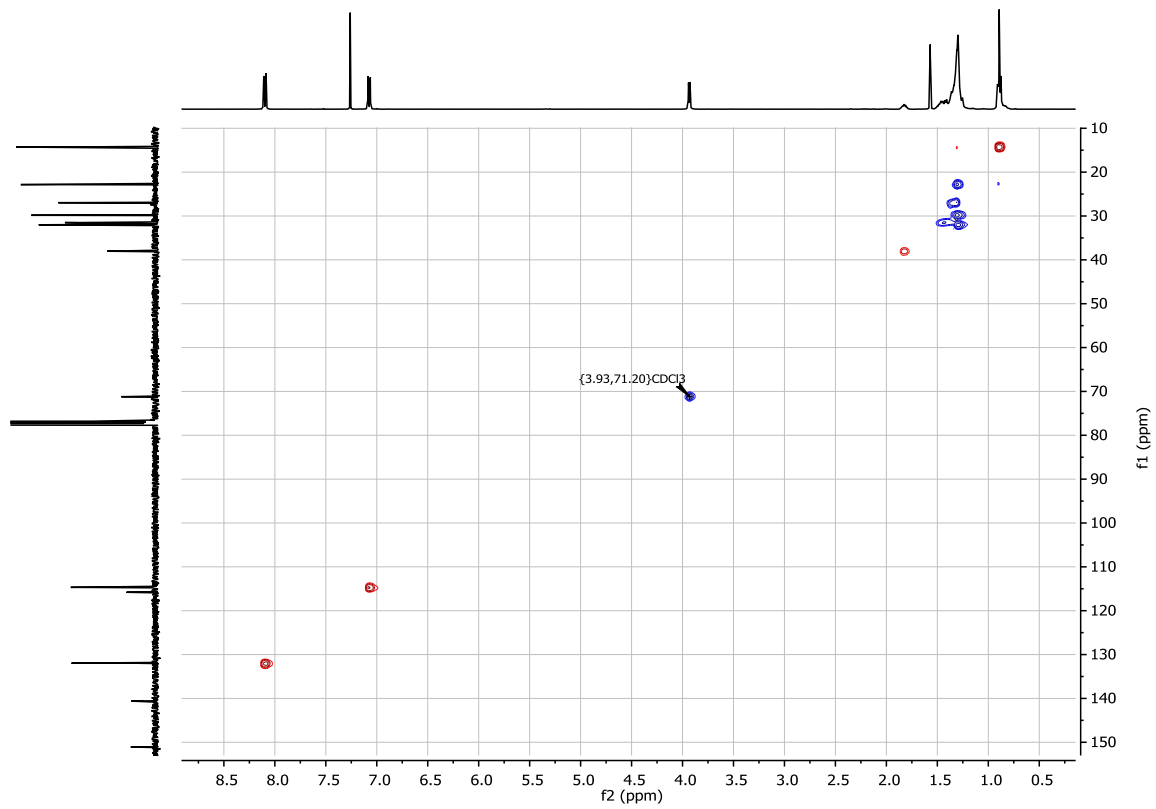


Abbildung 121: HSQC-Spektrum von 67

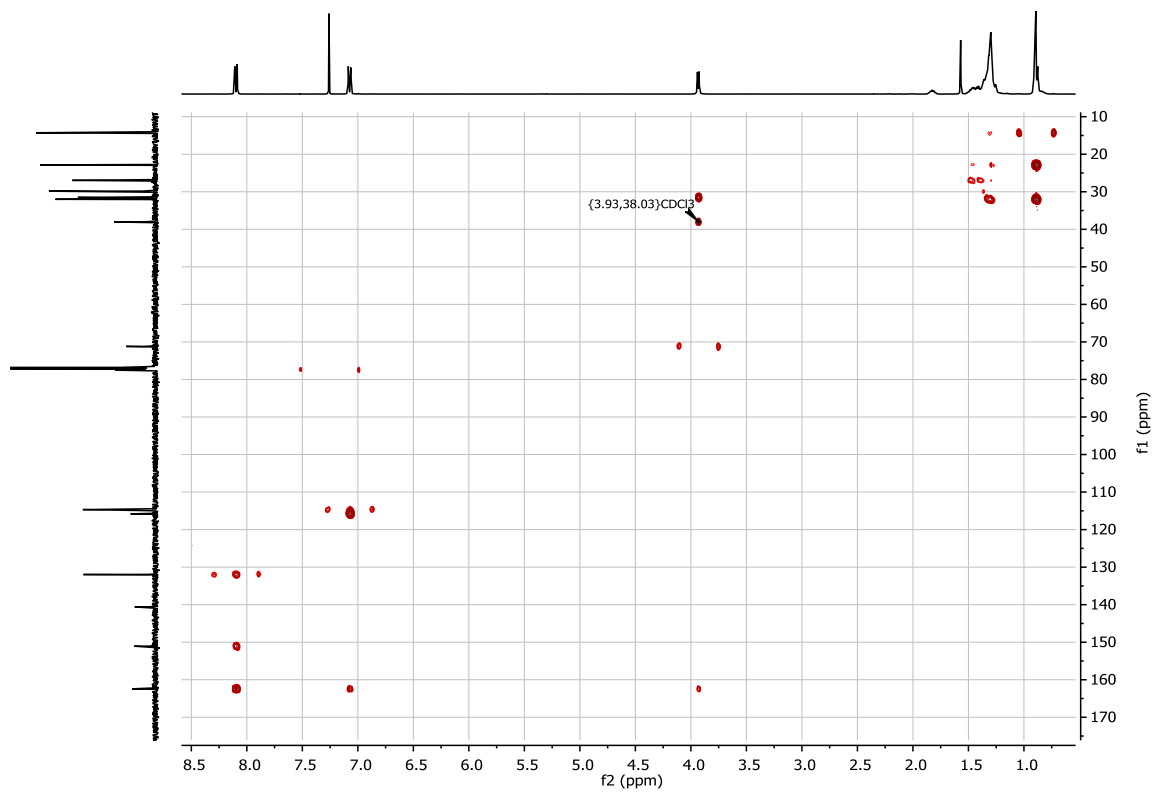
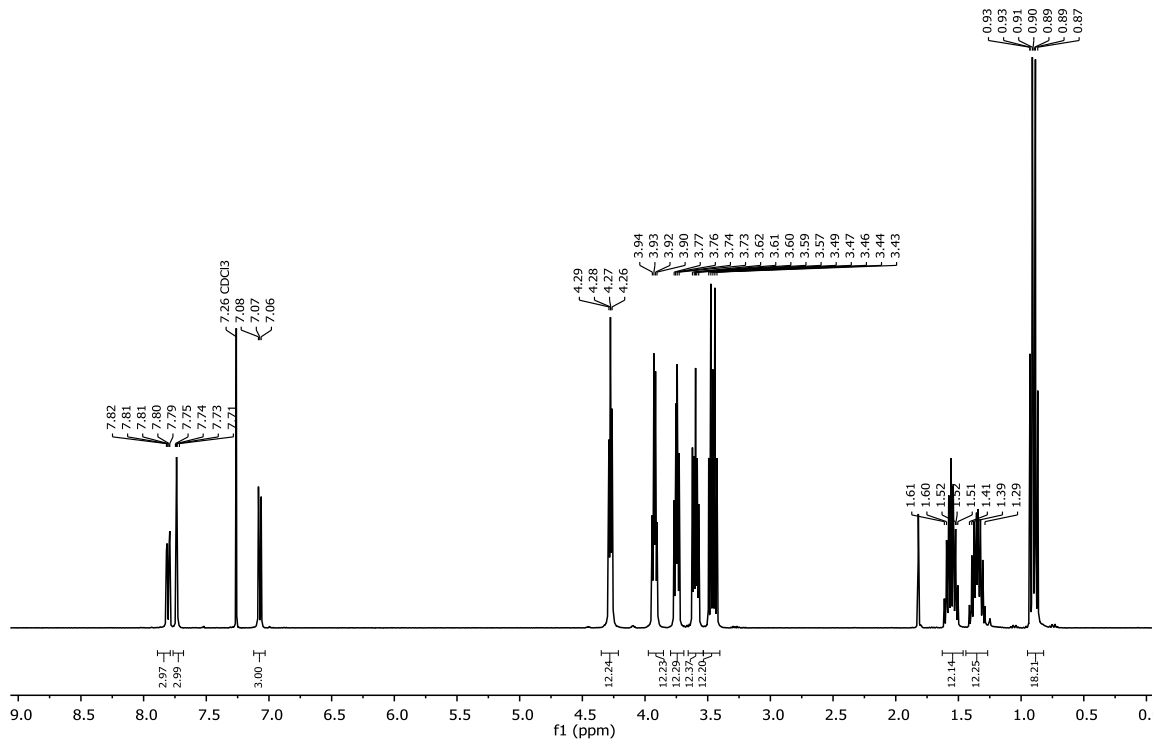
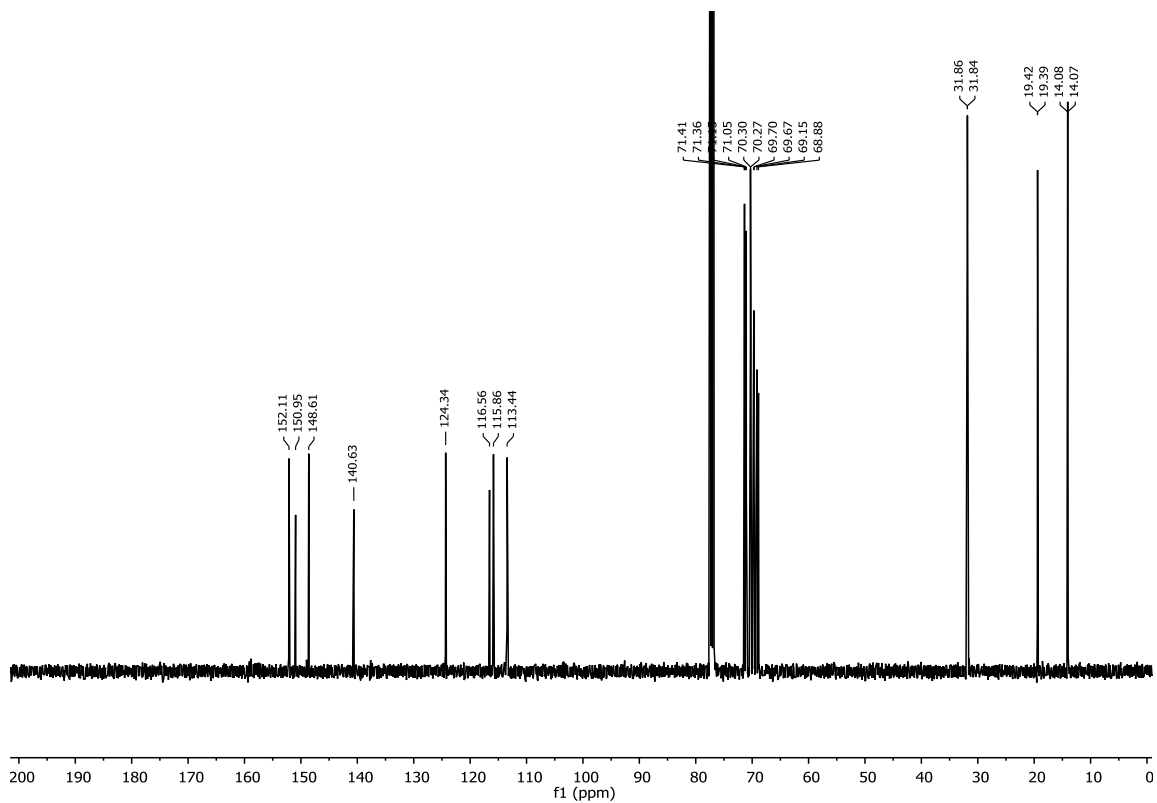


Abbildung 120: HMBC-Spektrum von 67

**3,7,11-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 80**

Abbildung 123: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 80Abbildung 122: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 80

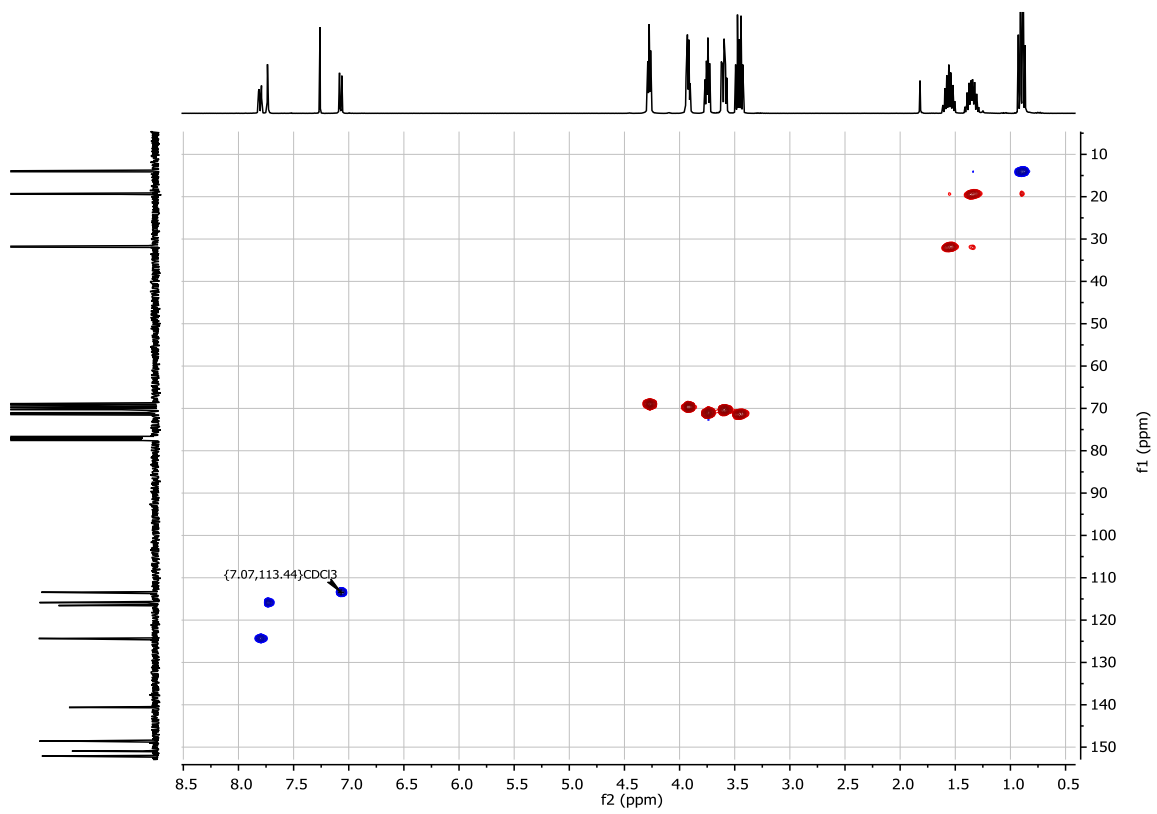


Abbildung 125: HSQC-Spektrum von 80

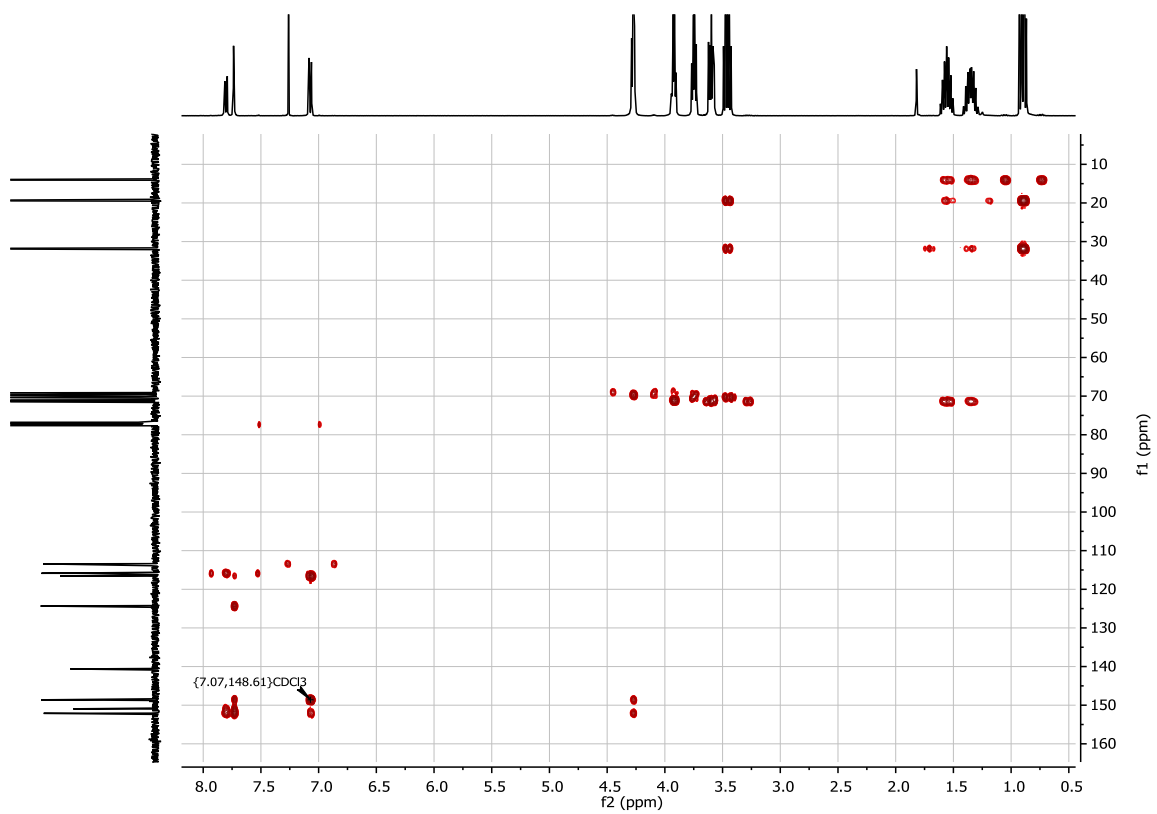
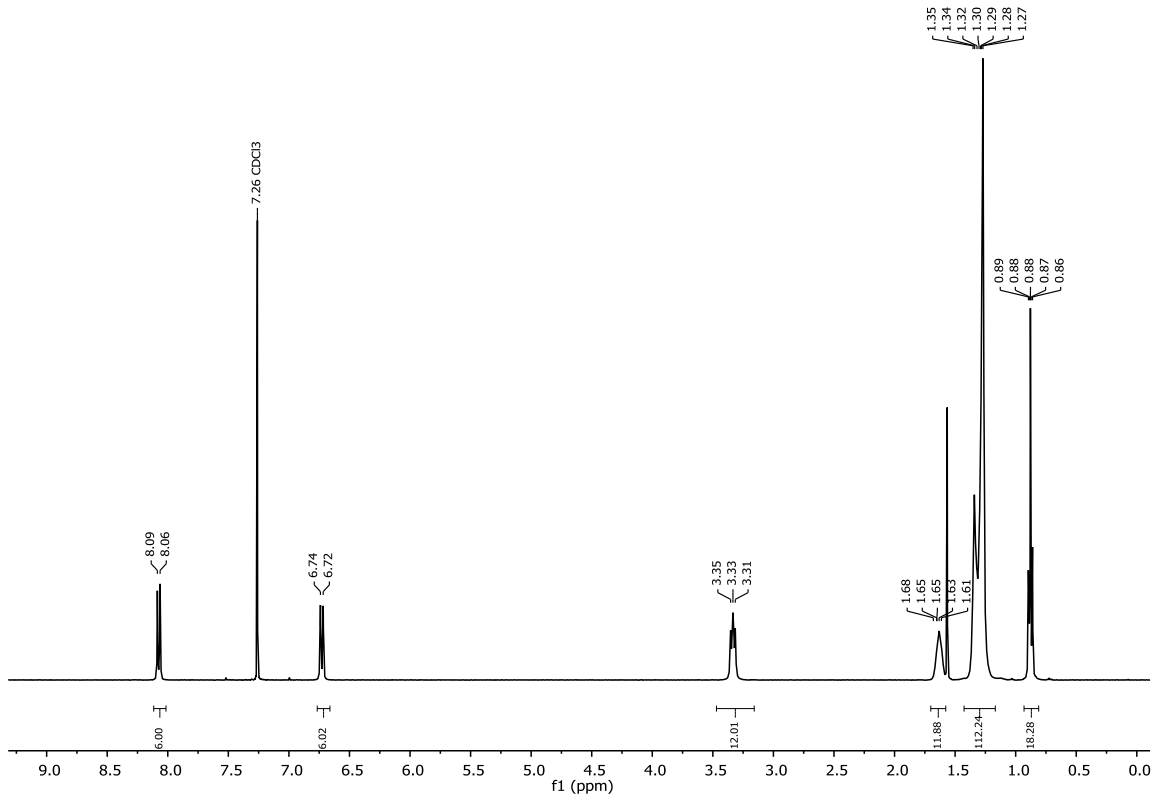
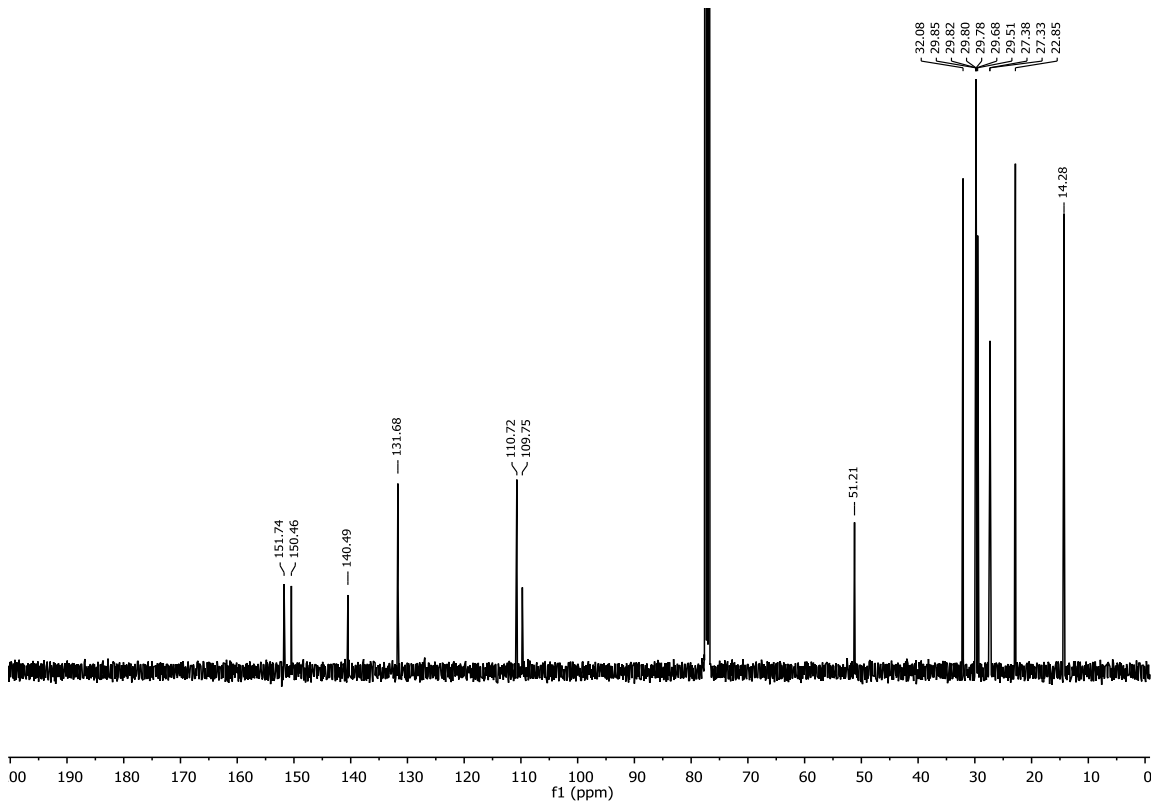


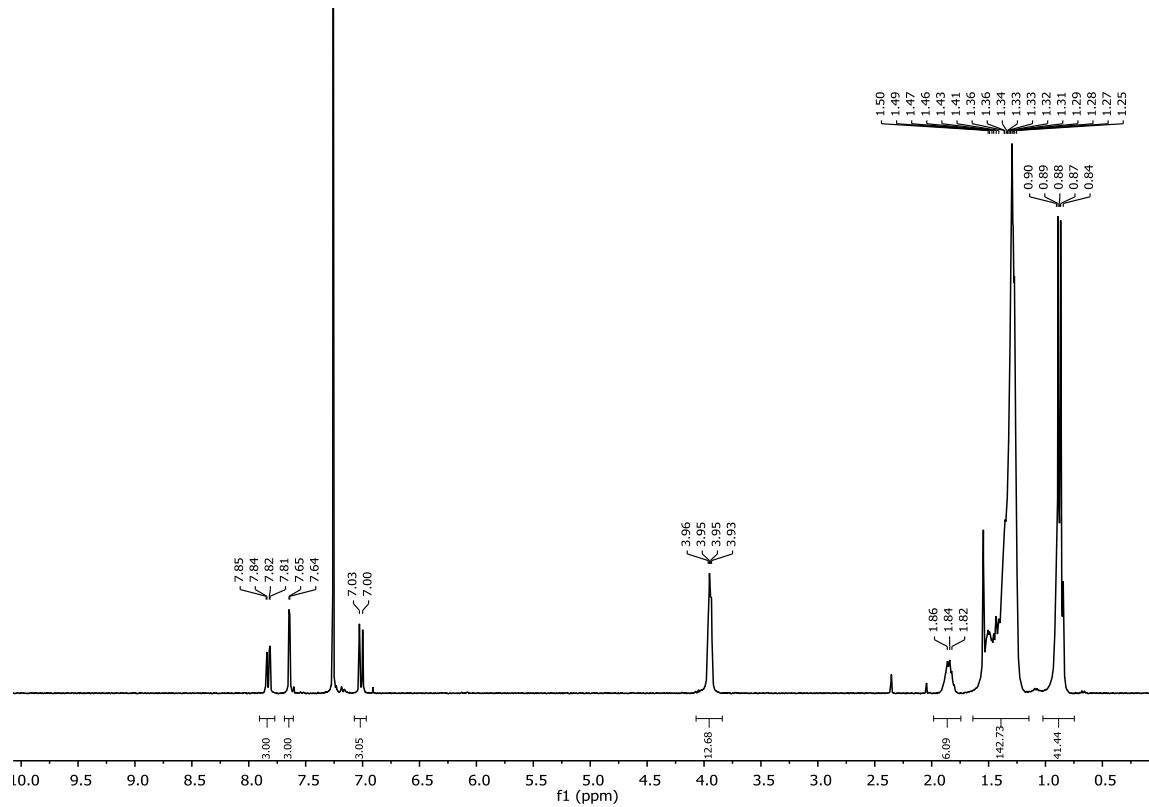
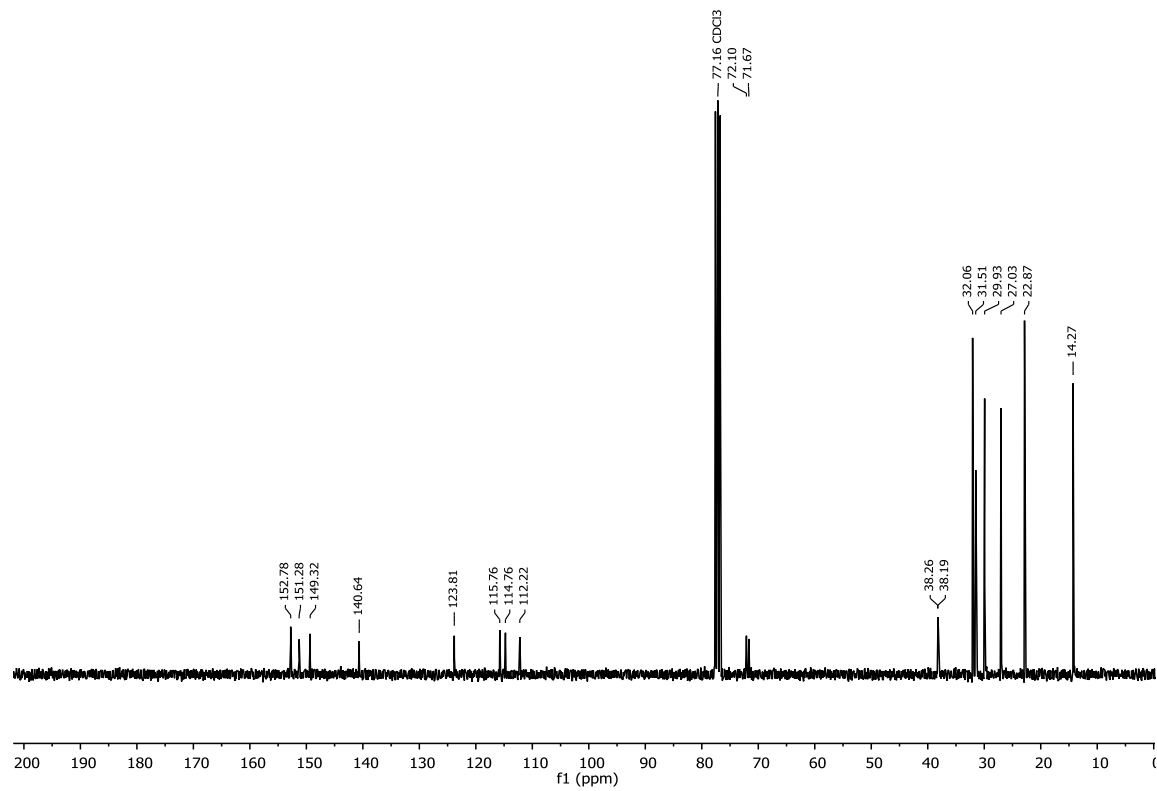
Abbildung 124: HMBC-Spektrum von 80

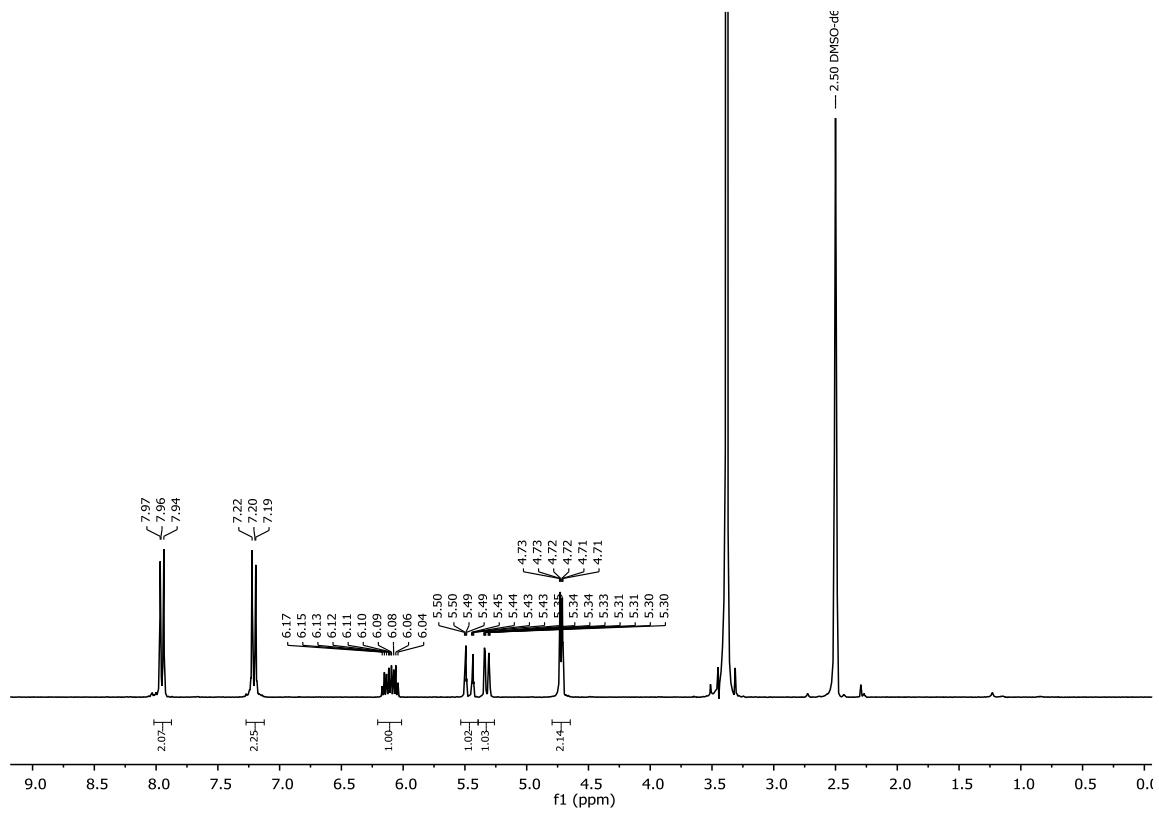
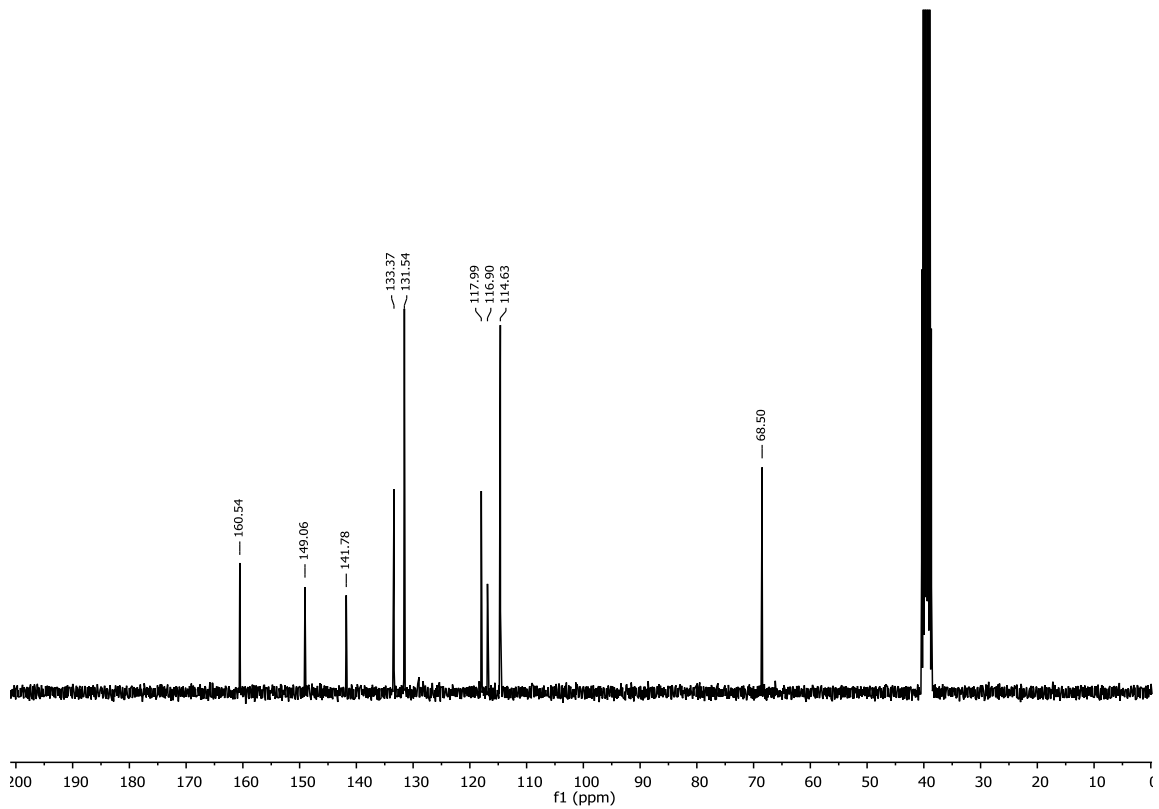


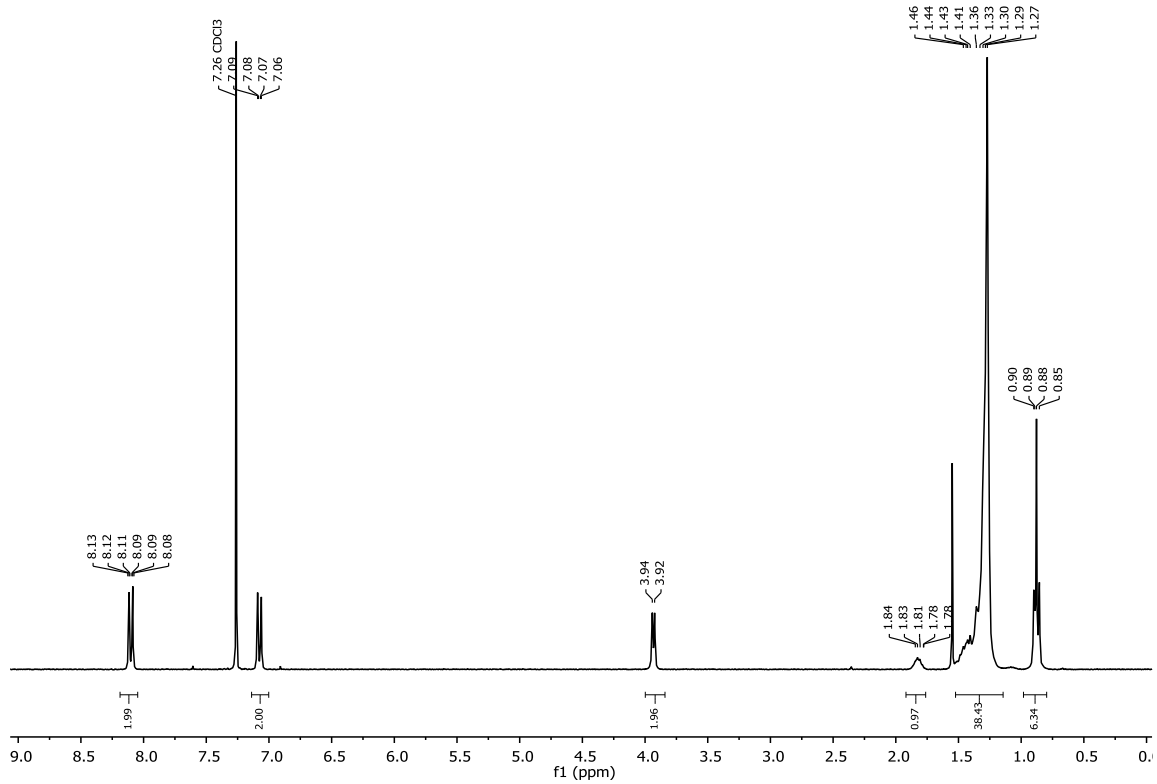
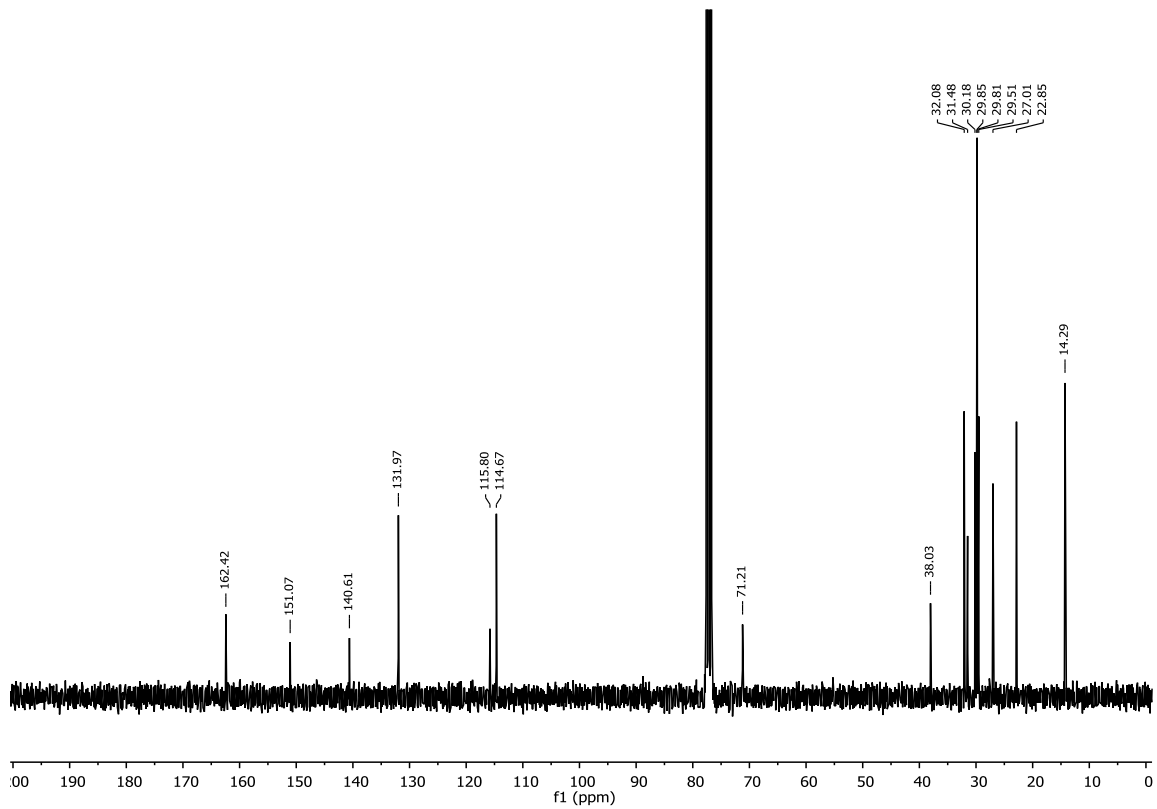
Abbildung 126: COSY-Spektrum von 80



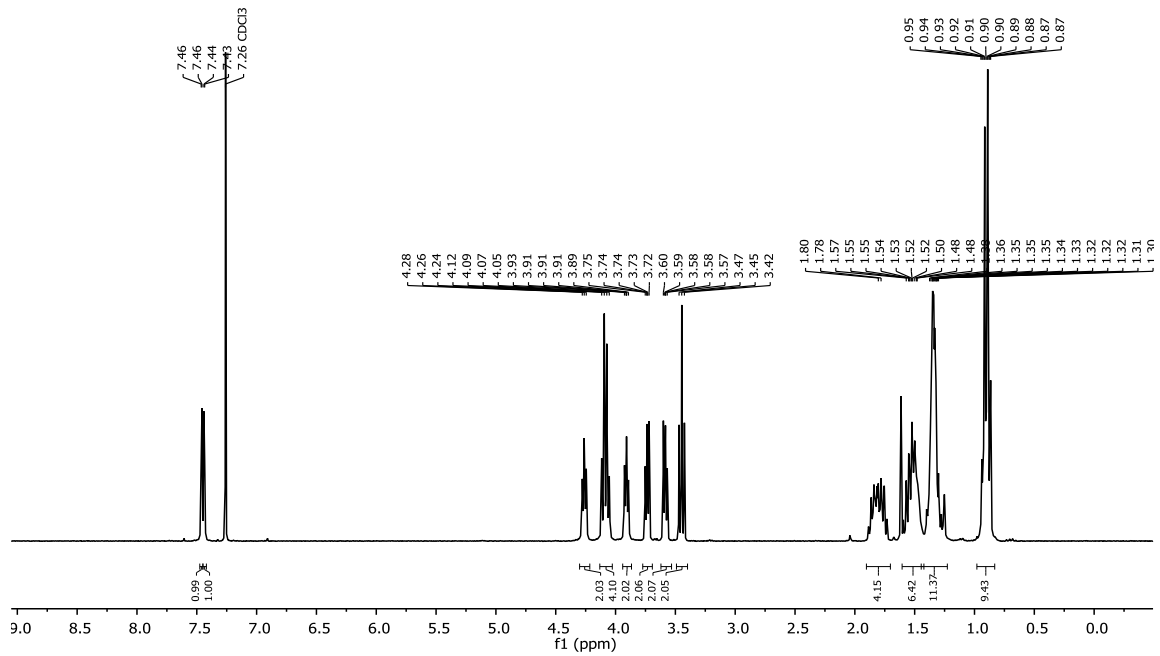
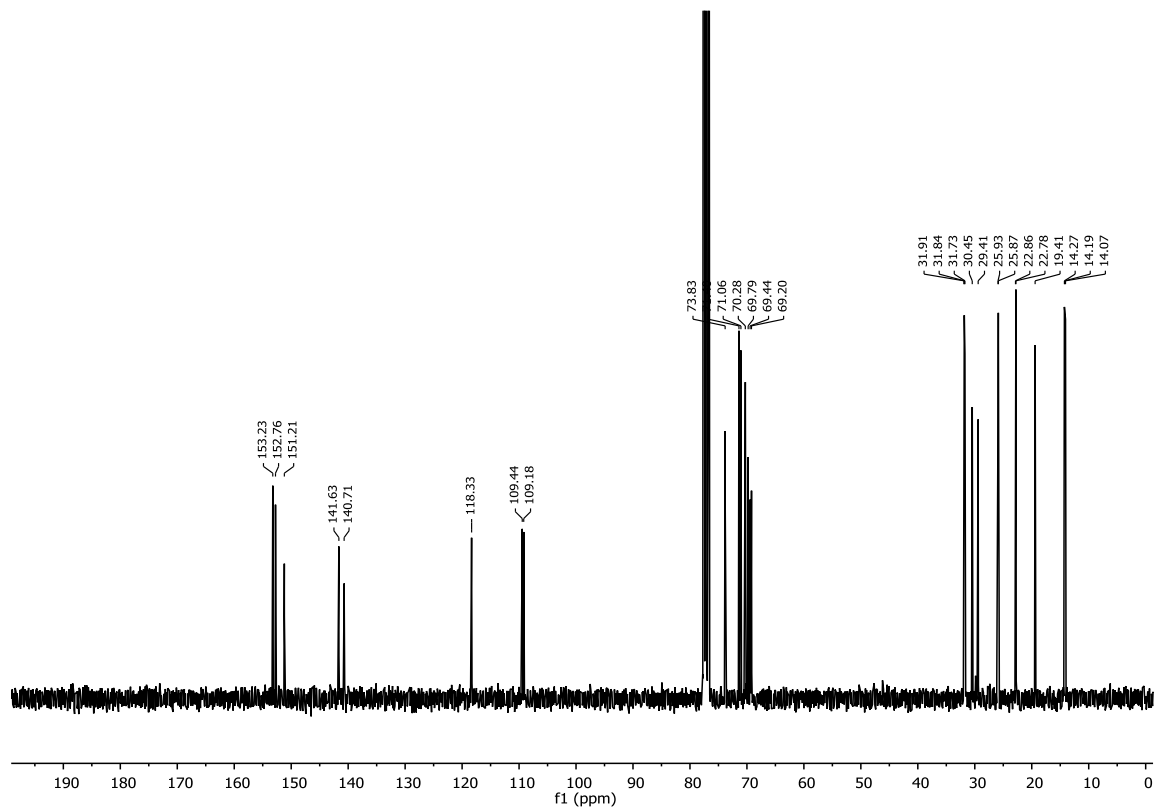
**4,4',4''-(Tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(*N,N*-dodecylaniline) 77**Abbildung 128: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 77Abbildung 127: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 77

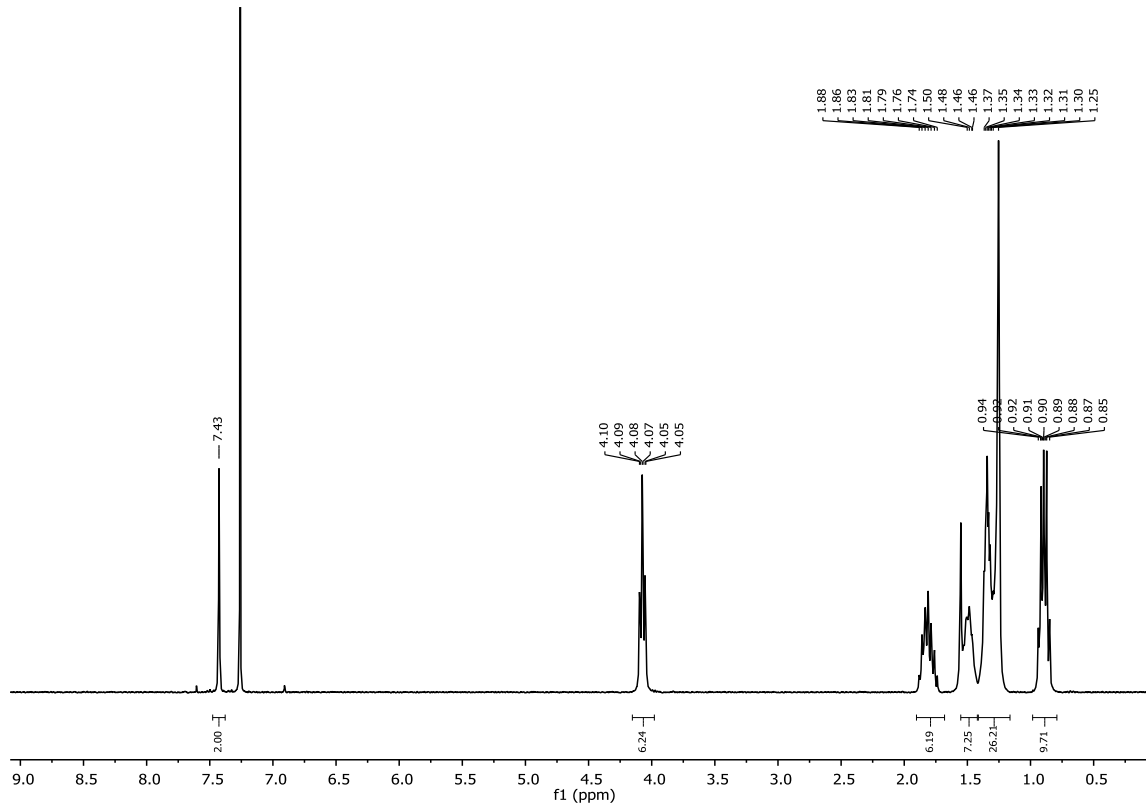
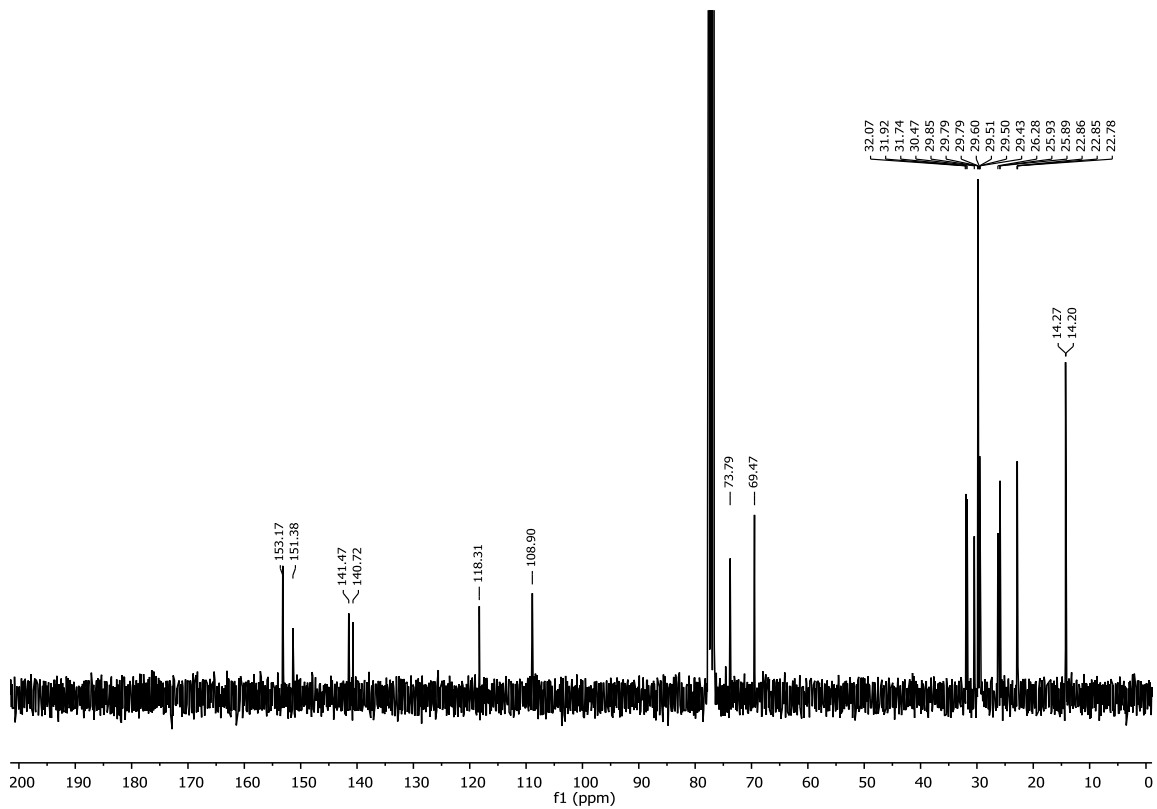
**3,7,11-Tris(3,4-bis((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 86**Abbildung 129: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 86Abbildung 130: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 86

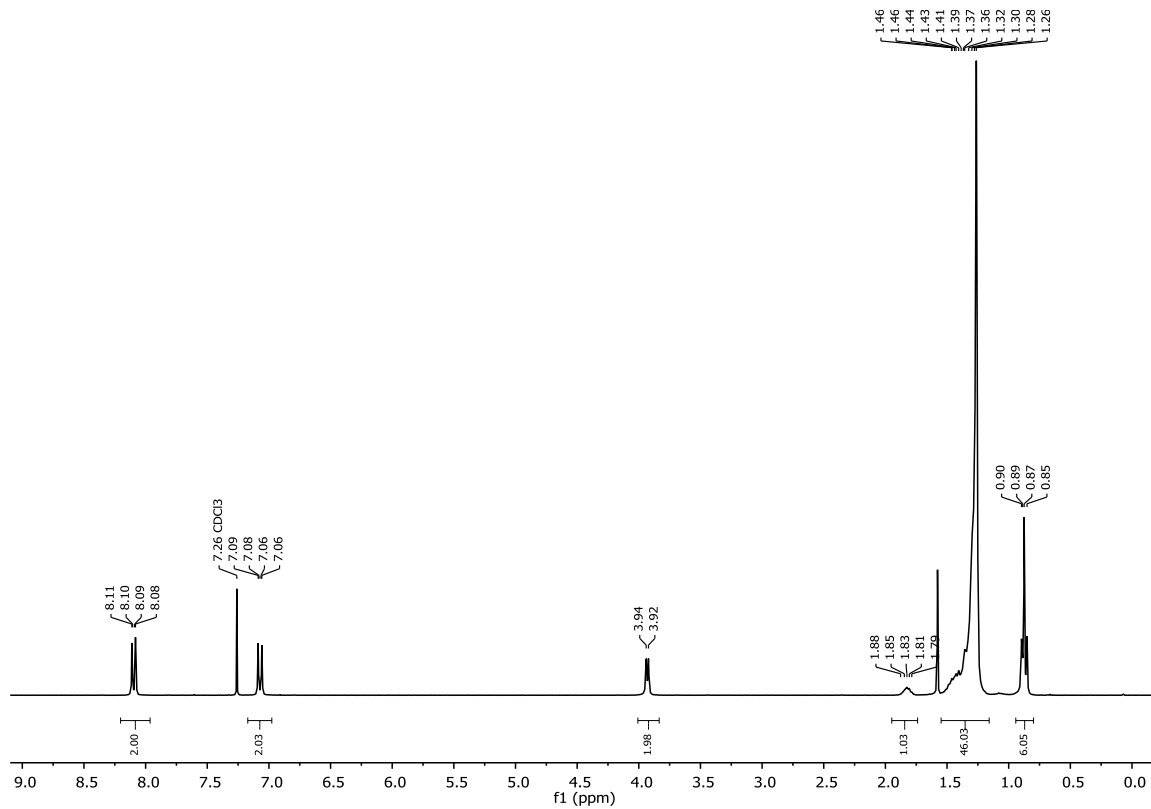
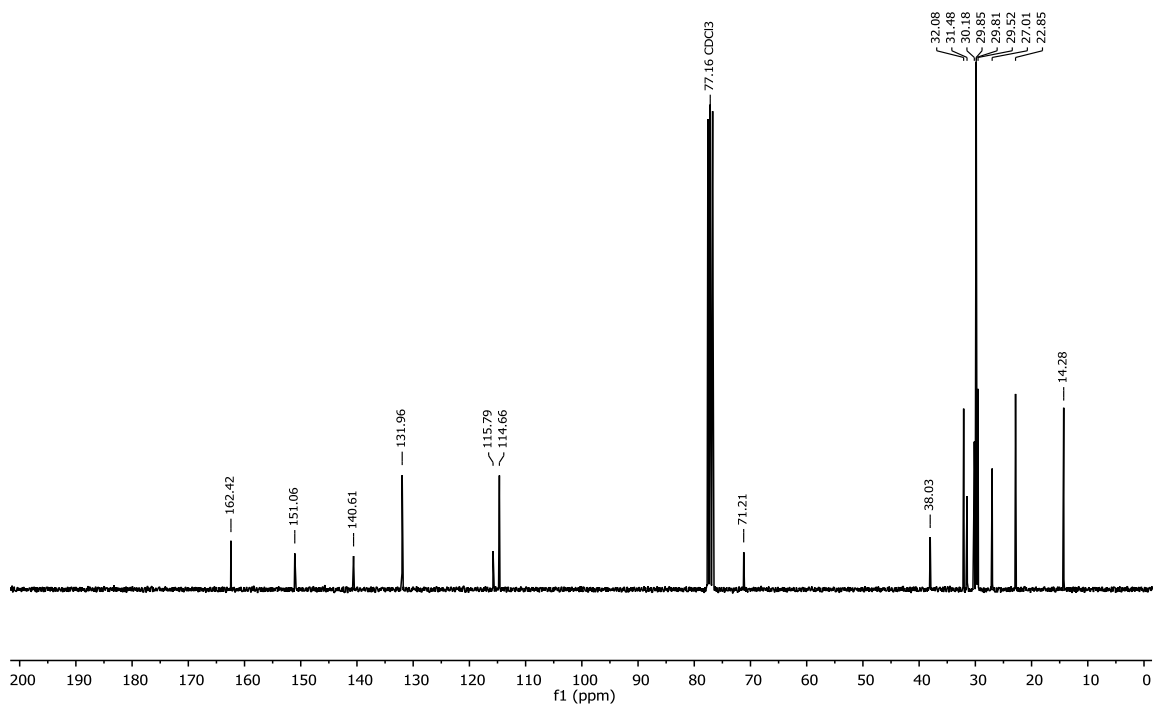
**3,7,11-Tris(4-(allyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 79**Abbildung 132: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 79Abbildung 131: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 79

**3,7,11-Tris(4-((2-decyldodecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 69**Abbildung 133: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 69Abbildung 134: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 69

**3,7,11-Tris(3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 75**

Abbildung 136: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 75Abbildung 135: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 75

**3,7,11-Tris(3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 74**Abbildung 138:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 74Abbildung 137:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 74

**3,7,11-Tris(4-((2-dodecyltetradecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 70**Abbildung 140: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 70Abbildung 139: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 70

**3,7,11-Tris(3-((4-ethyloctyl)oxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 76**

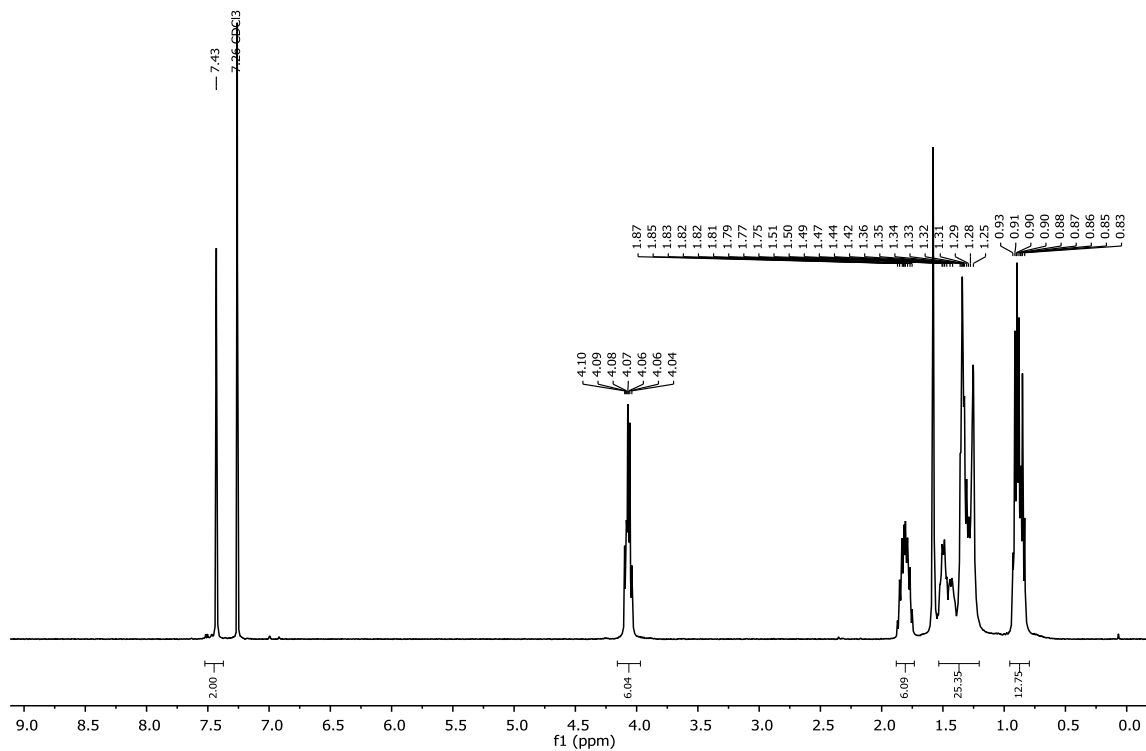


Abbildung 142:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 76

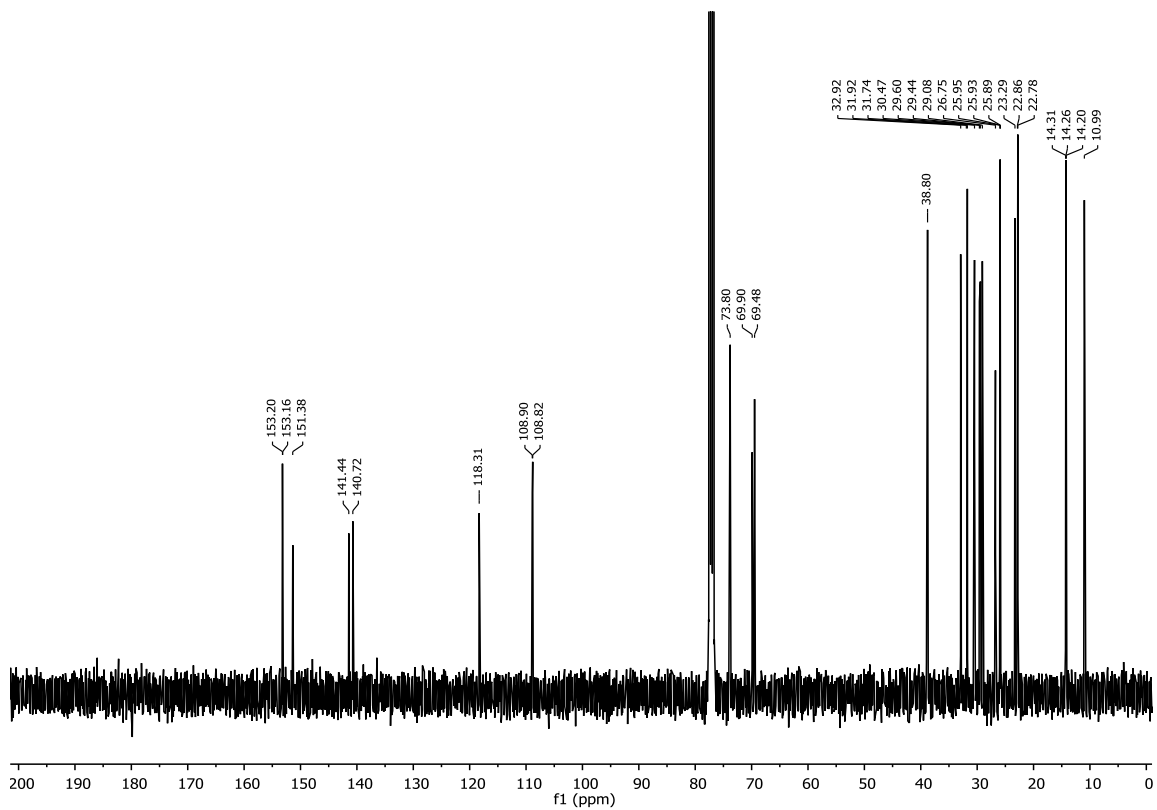
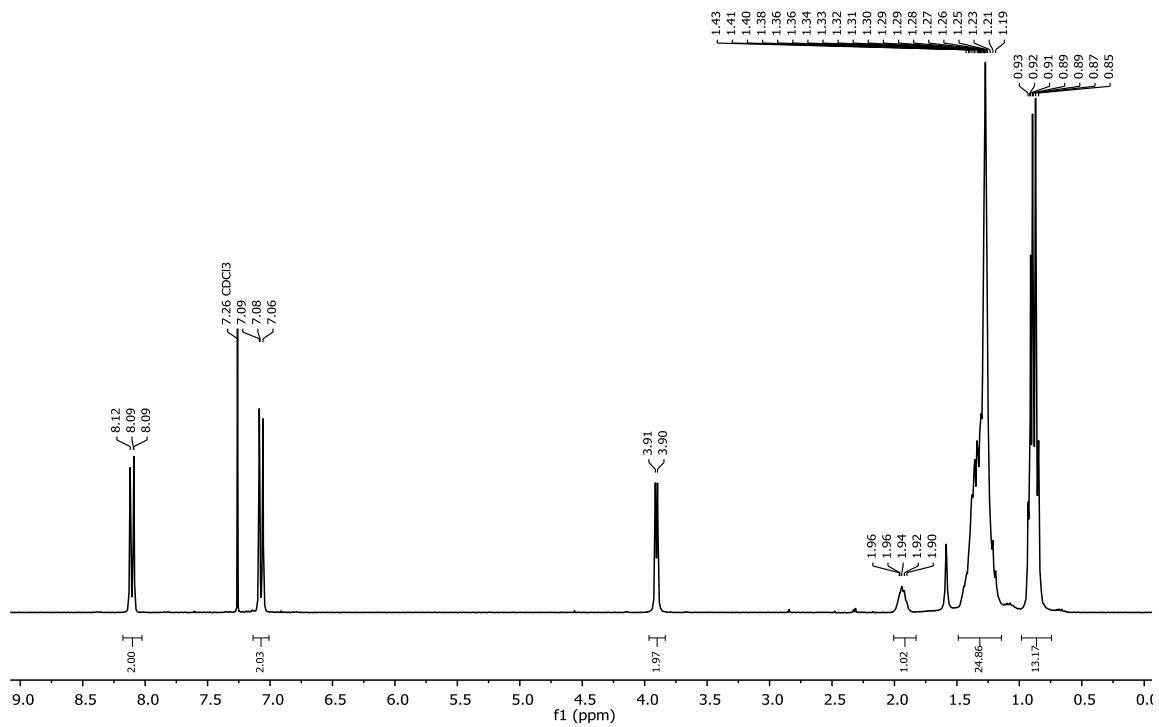
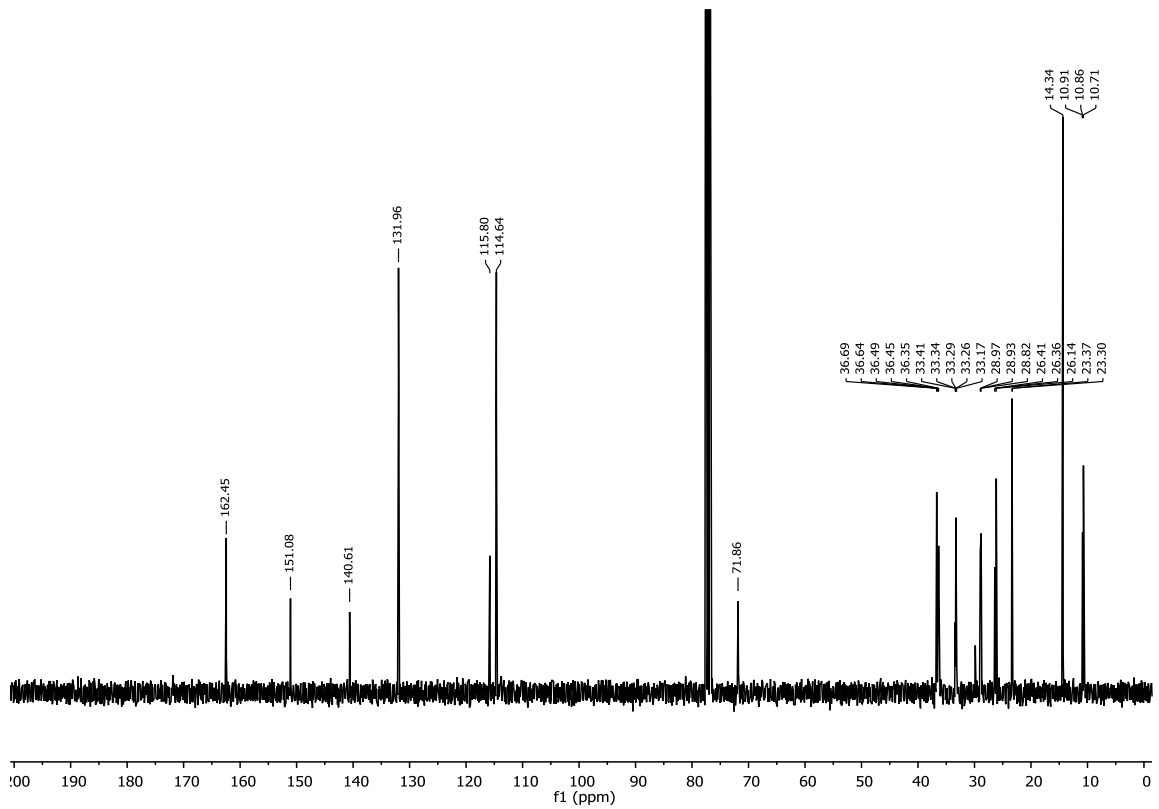


Abbildung 141:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 76



**3,7,11-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 71**Abbildung 144: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 71Abbildung 143: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 71

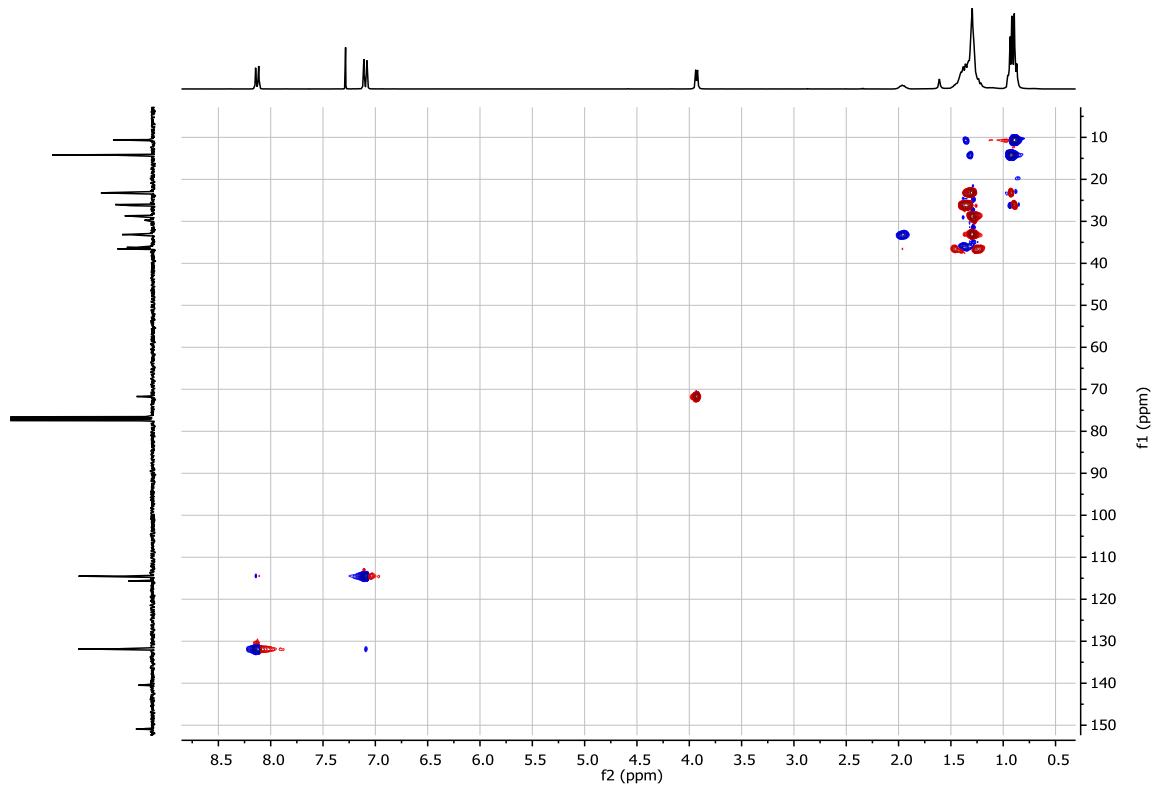


Abbildung 146: COSY-Spektrum von **71**

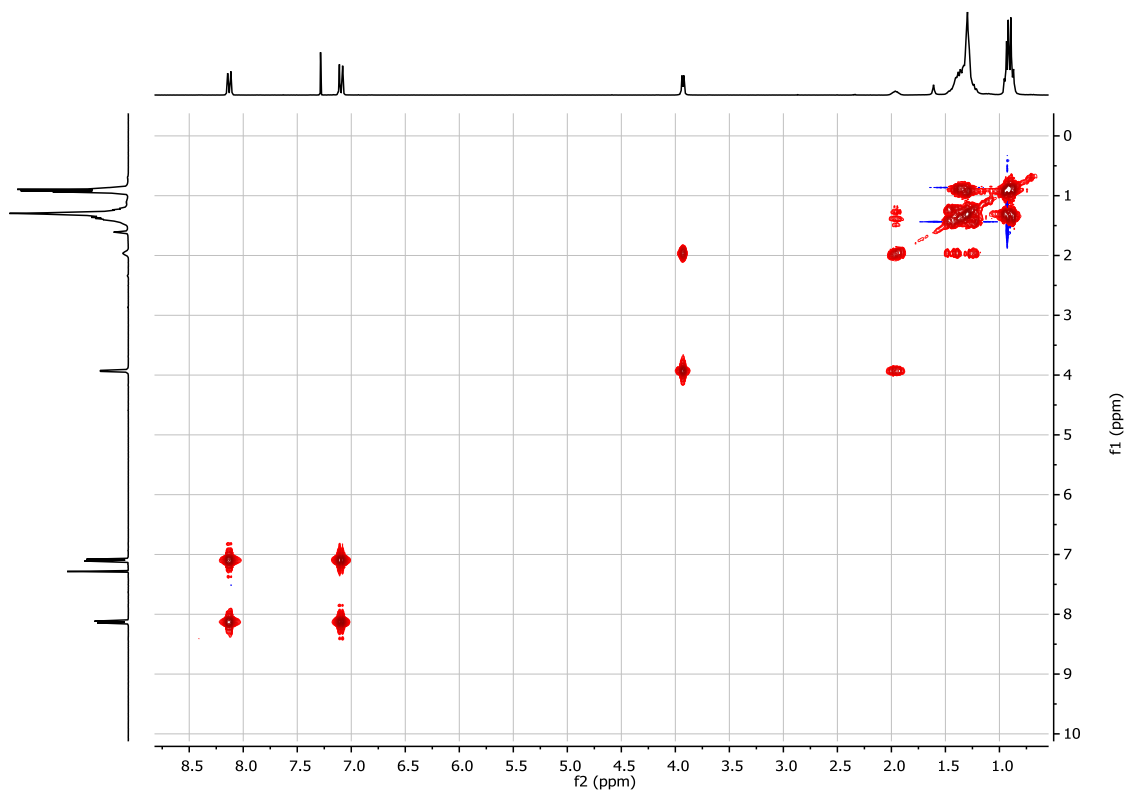


Abbildung 145: HSQC-Spektrum von **71**

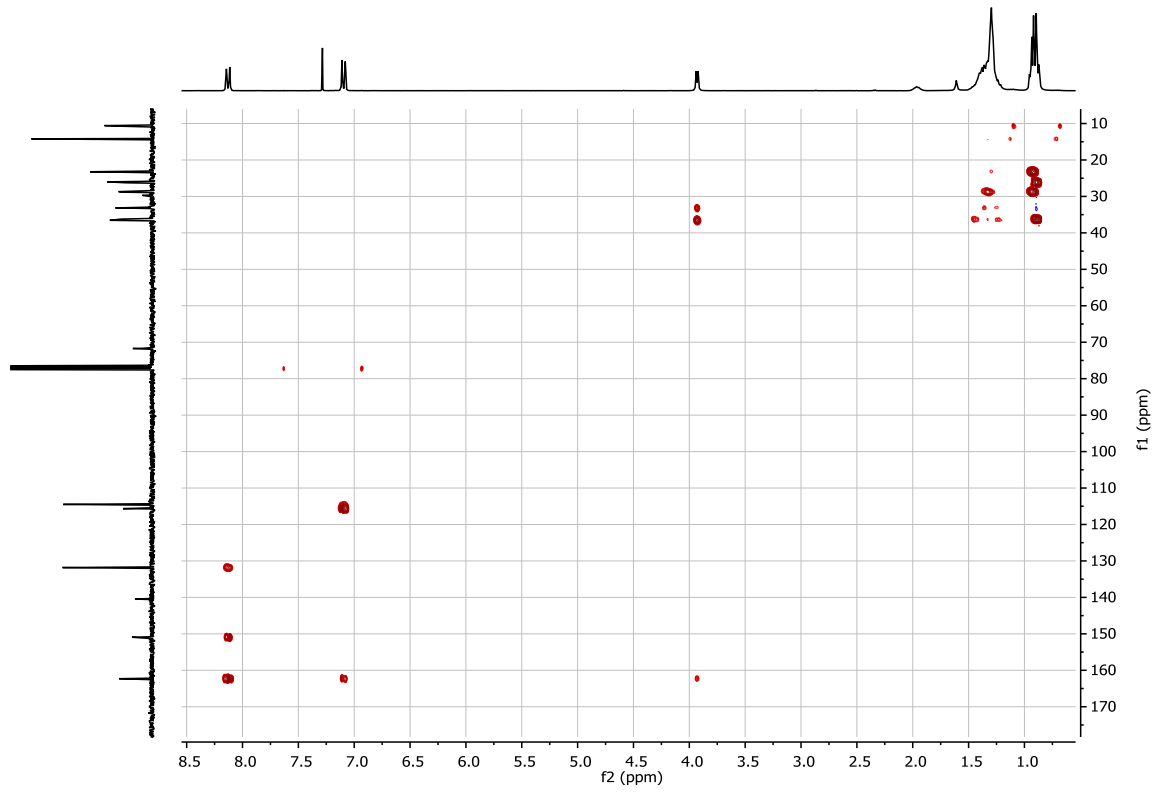


Abbildung 147: HMBC-Spektrum von 71

**3,7,11-Tris(3-hexyloxy-5-tetradecyloxy)phenyltris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 130**

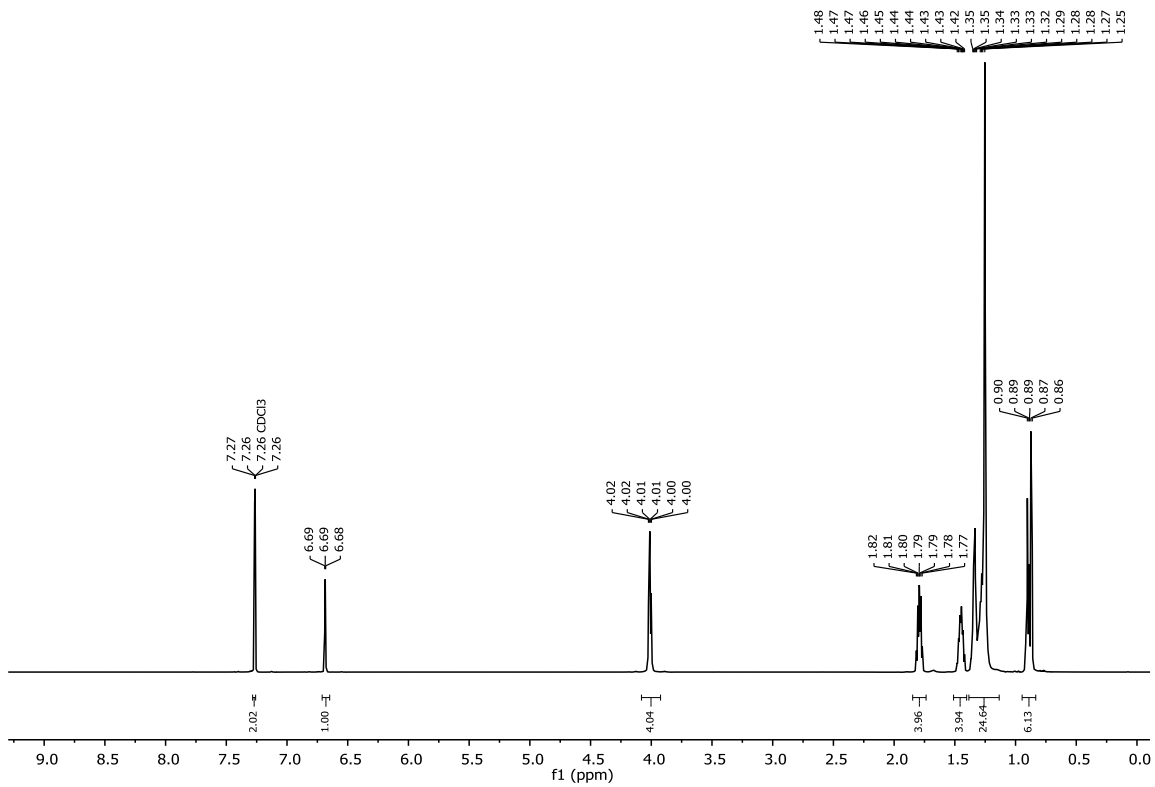


Abbildung 149: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 130

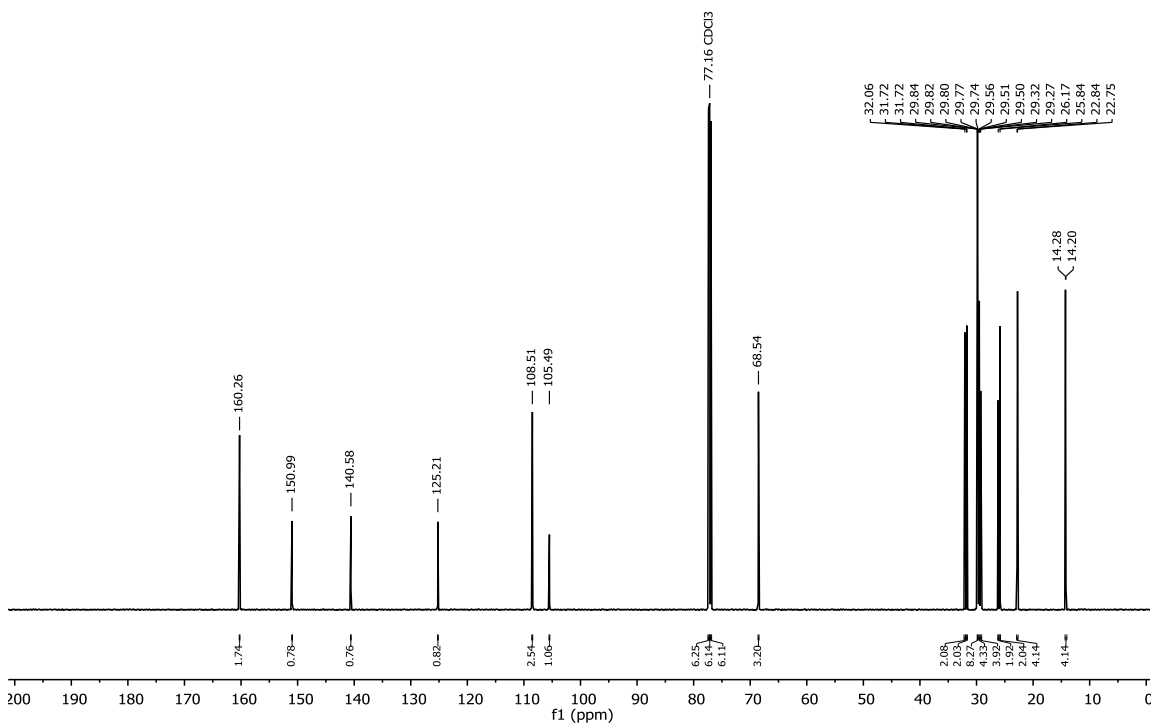
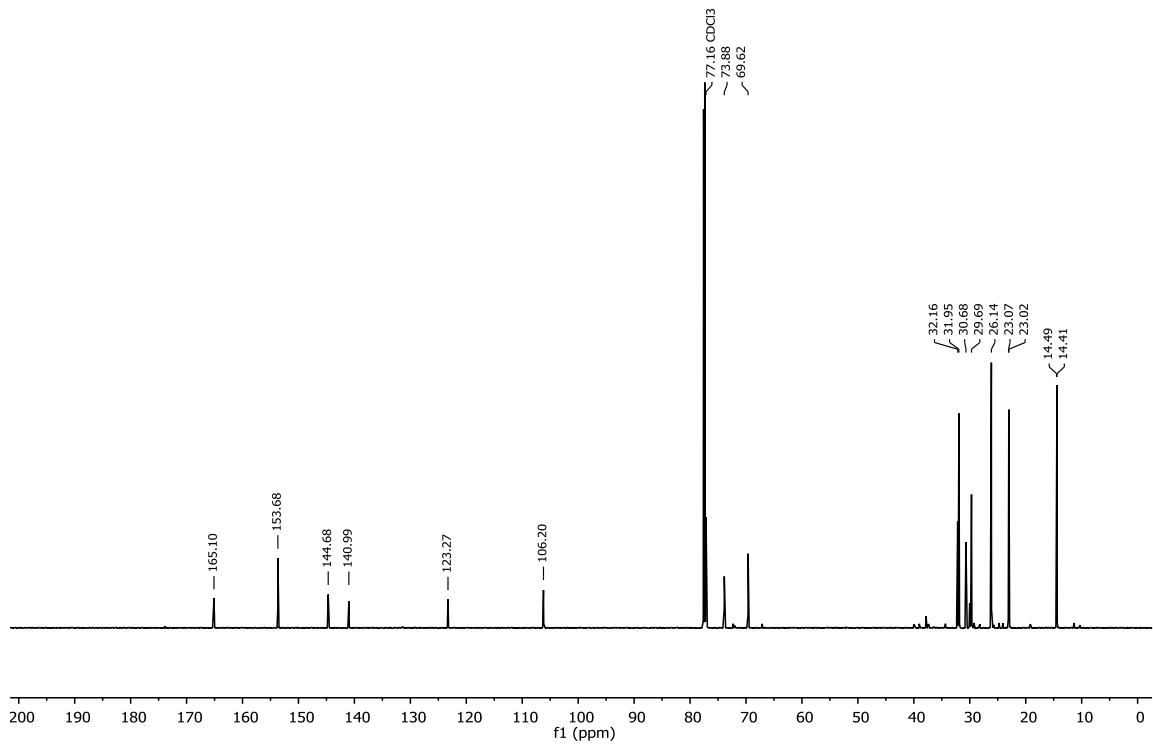
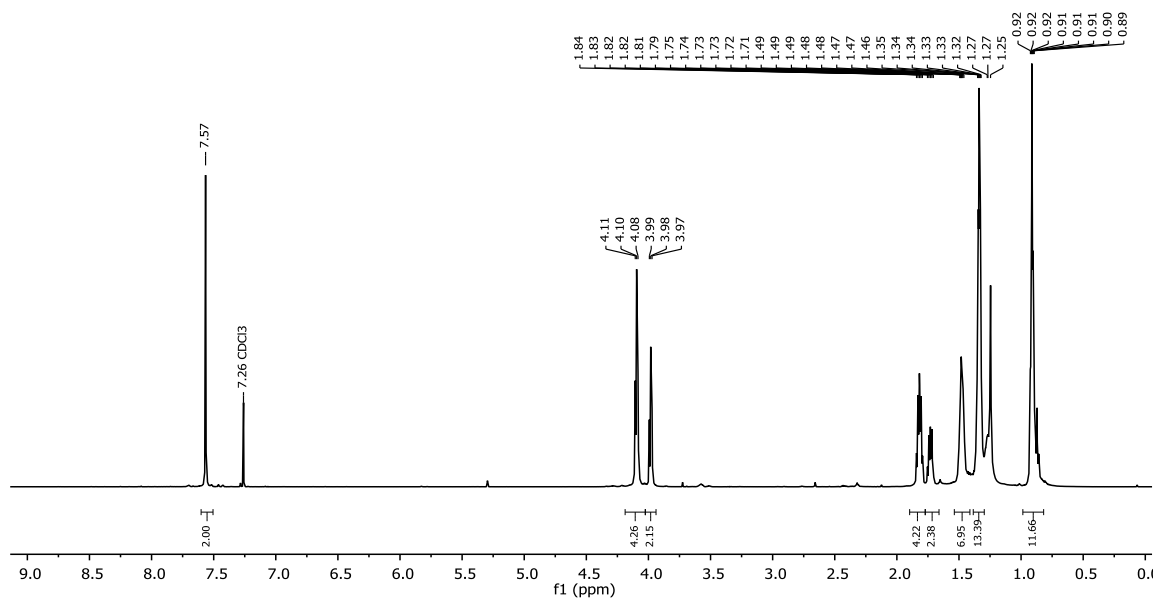
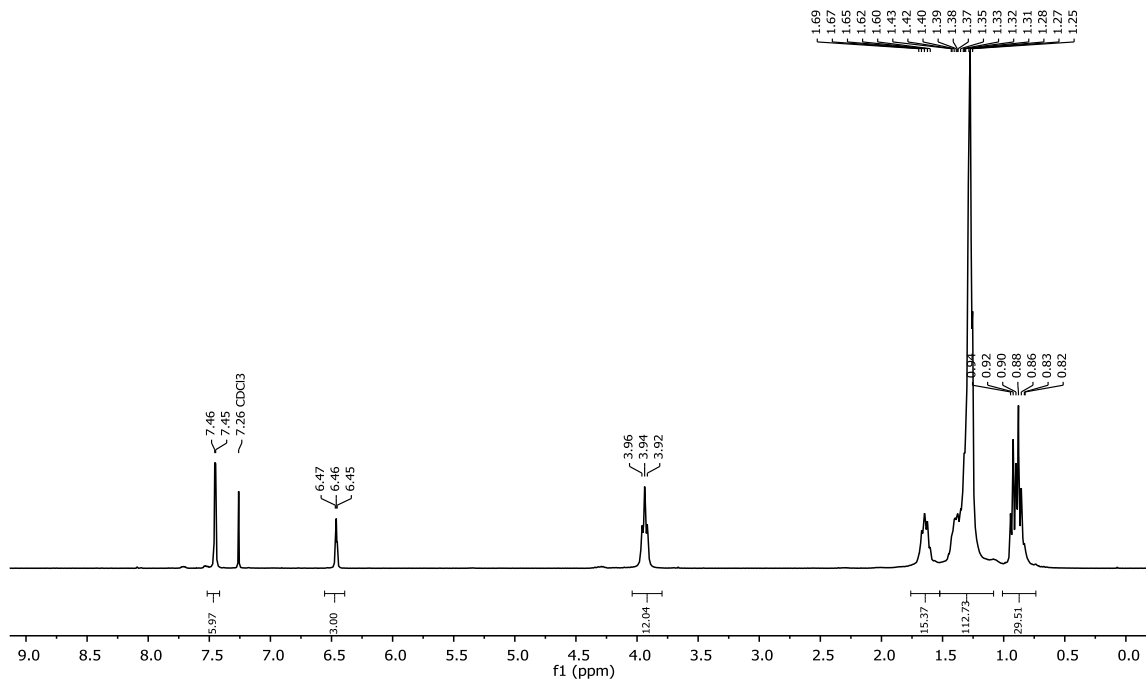
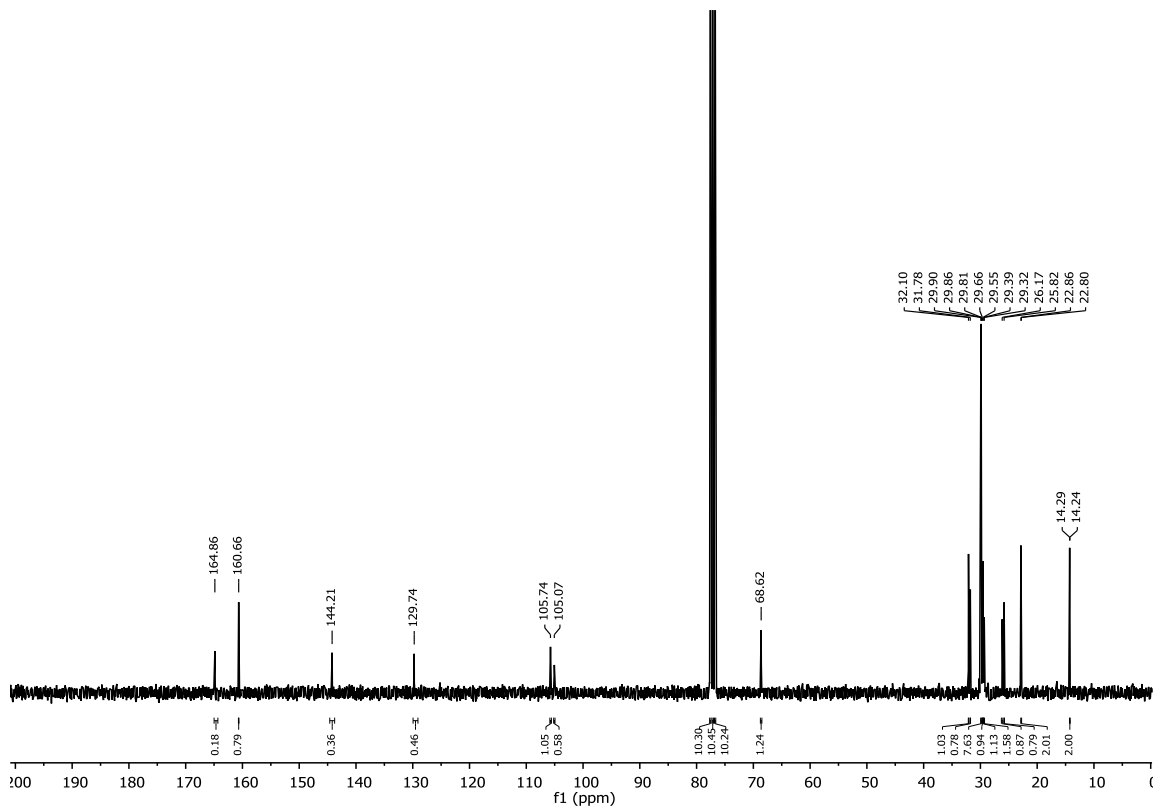
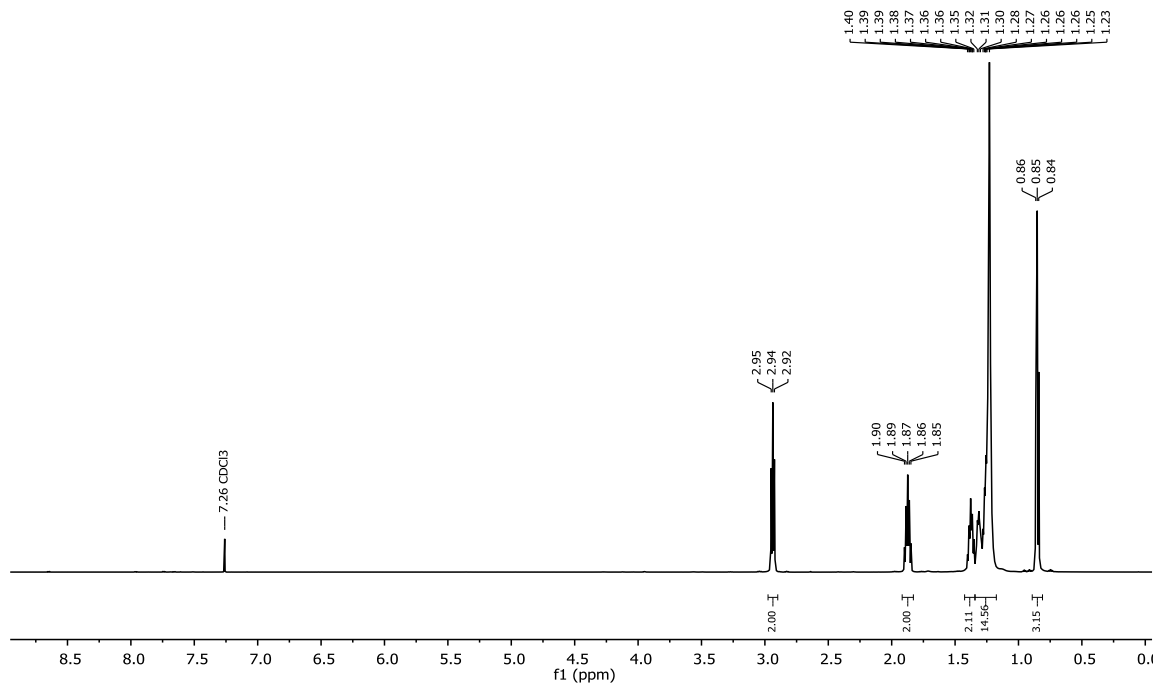
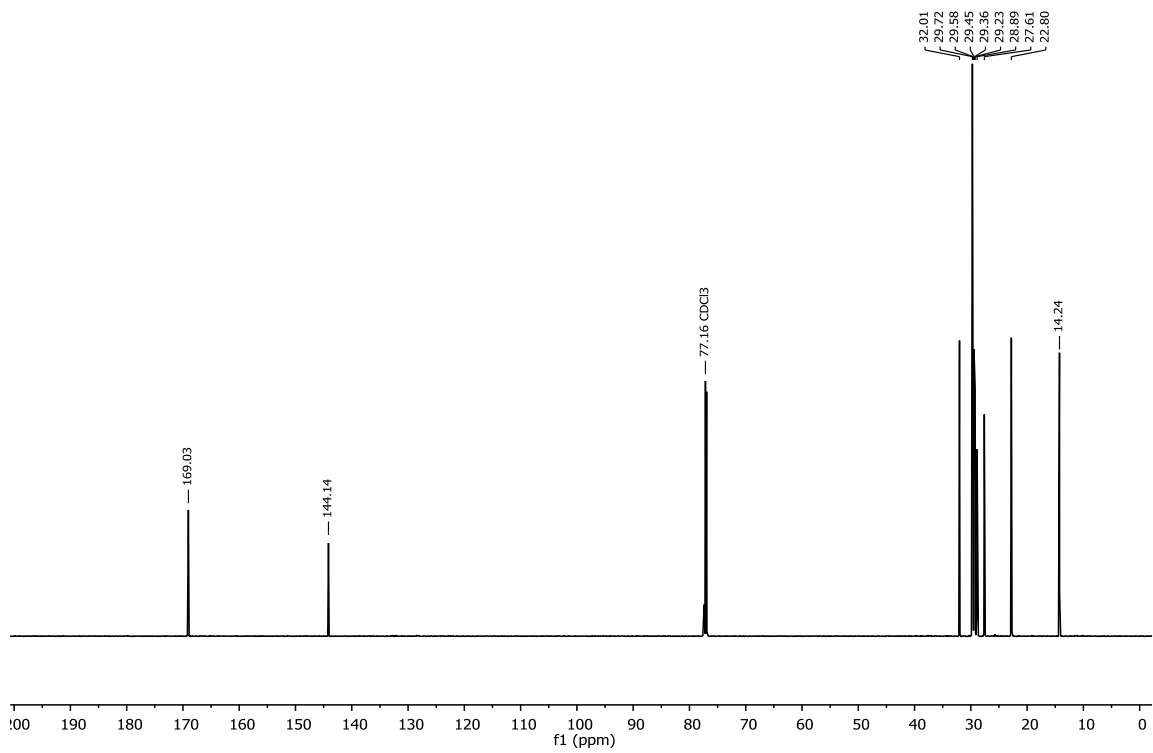


Abbildung 148: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 130

**2,6,10-Tris-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 143**Abbildung 150: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **143**Abbildung 151: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **143**

**2,6,10-Tris-(3-hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 137**Abbildung 153: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 137Abbildung 152: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 137

**2,6,10-Tri-undecyltris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 151**Abbildung 155: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 151Abbildung 154: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 151

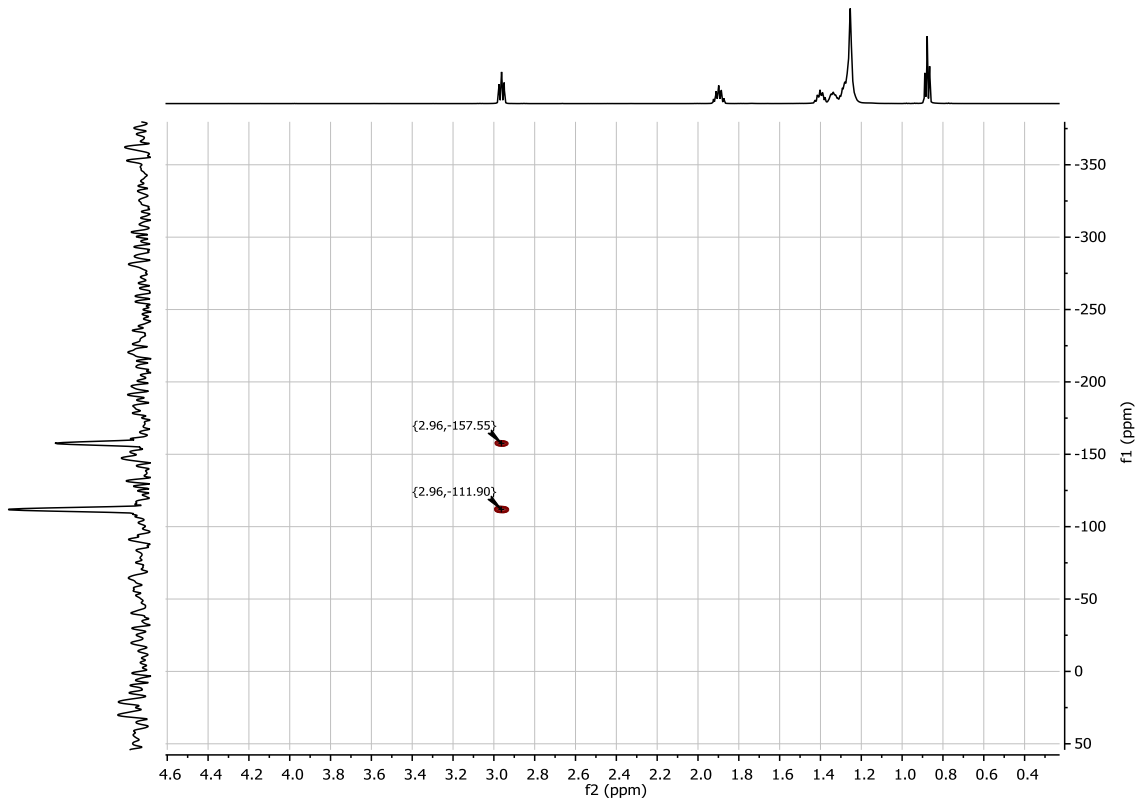


Abbildung 157:  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-Spektrum von 151

**3,7,11-Tri-undecyltris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 132**

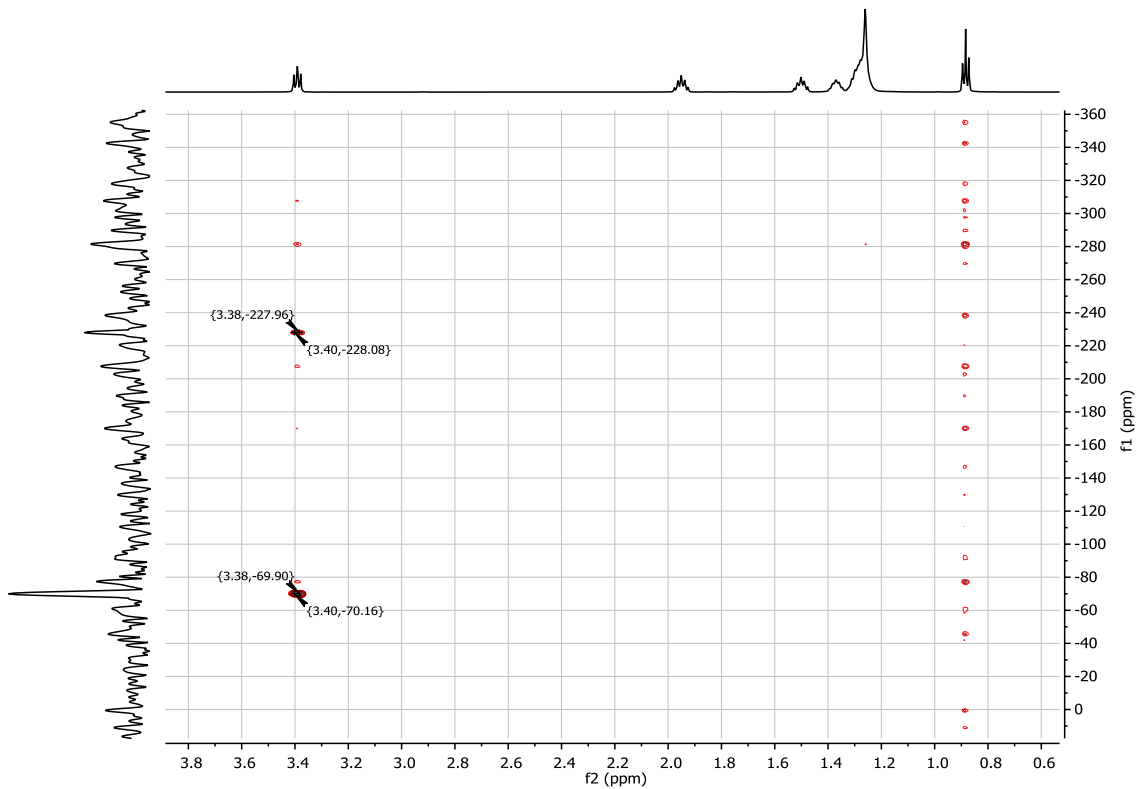
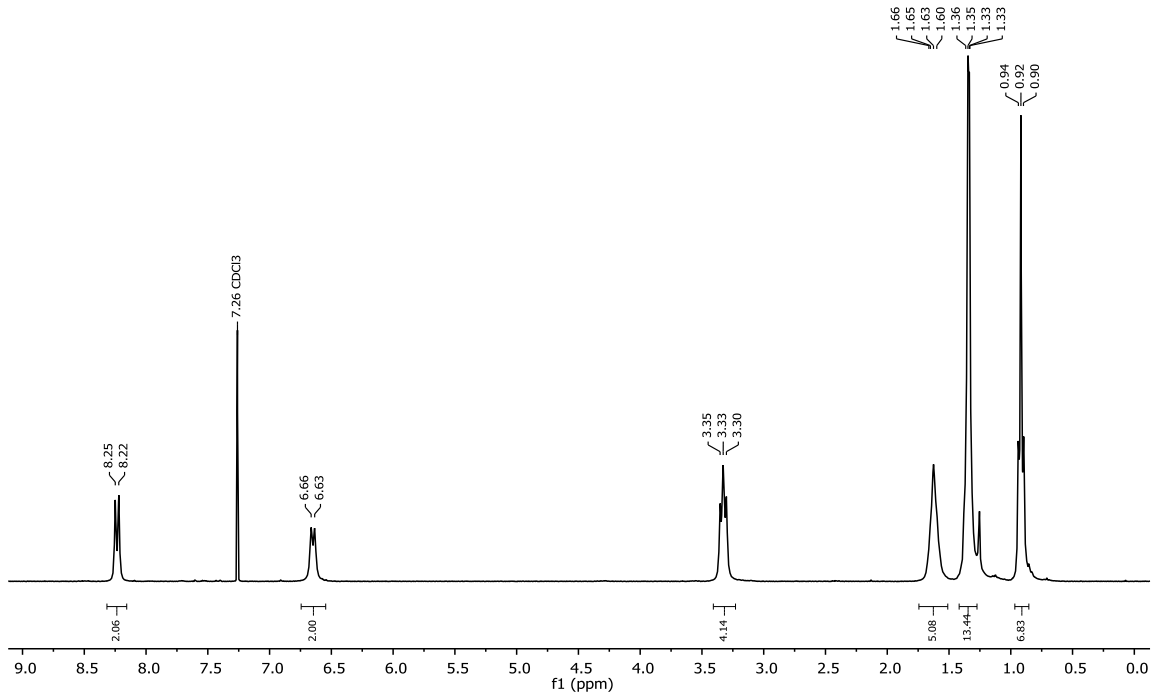
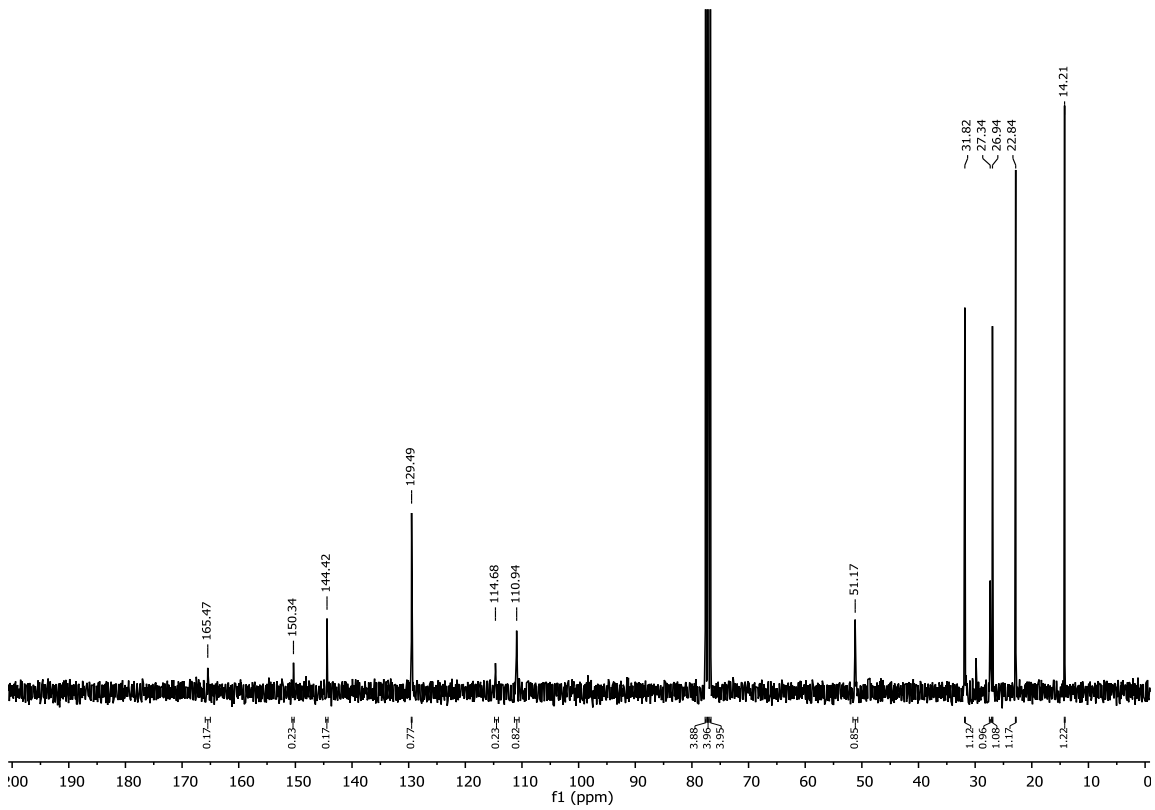
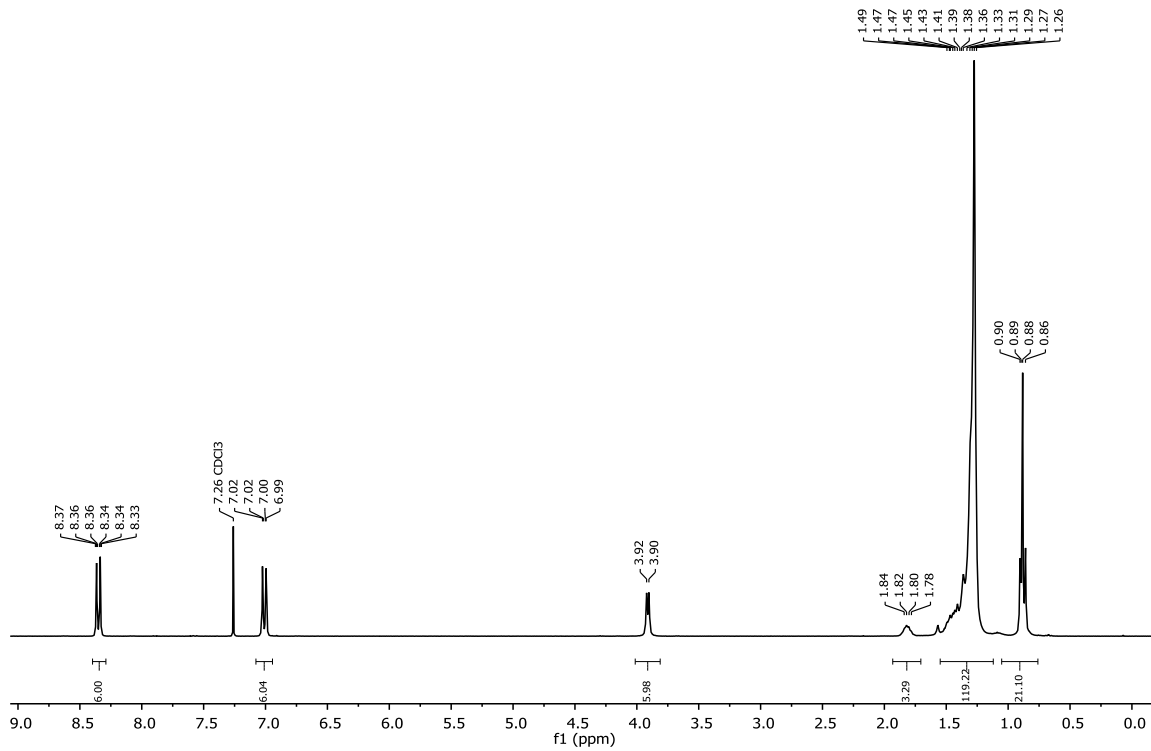
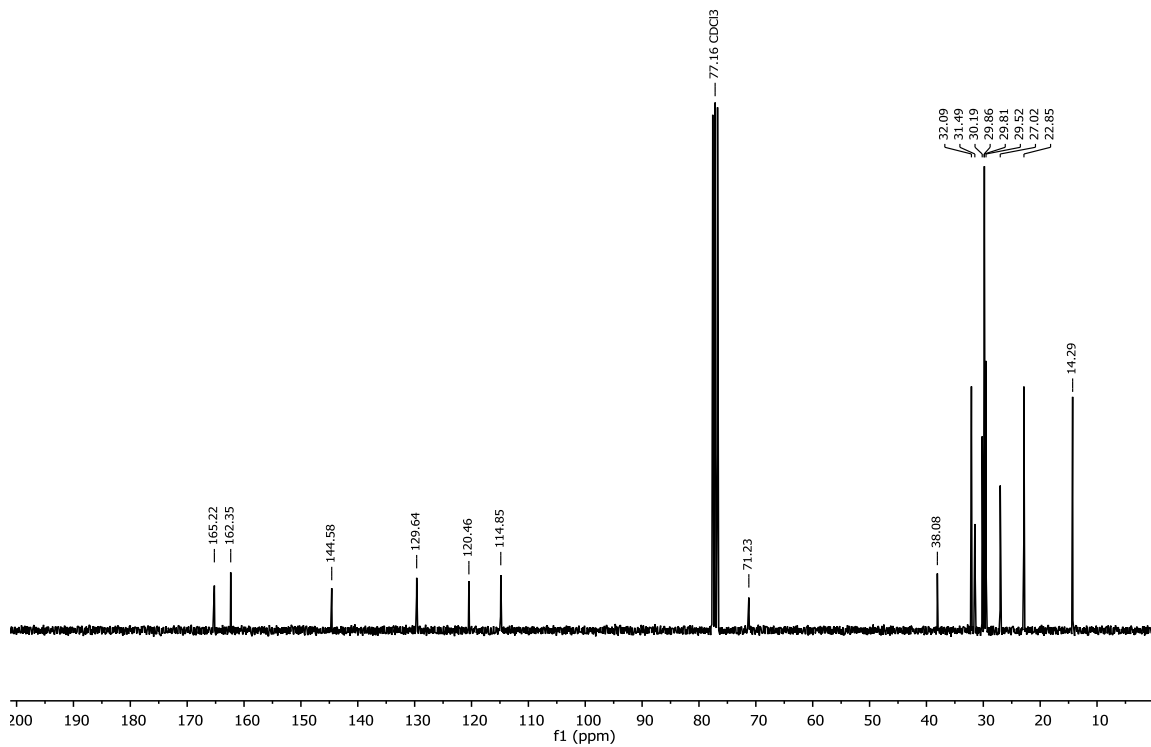


Abbildung 156:  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-Spektrum von 132



**2,6,10-Tris-(4-*N,N*-dihexylaminophenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-*a*:1',5'-*c*:1'',5''-e][1,3,5]triazine 218**Abbildung 159: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 218Abbildung 158: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 218

**2,6,10-Tris-(4-(2-decyldodecyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 135**Abbildung 161: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 135Abbildung 160: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 135

**2,6,10-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 141**

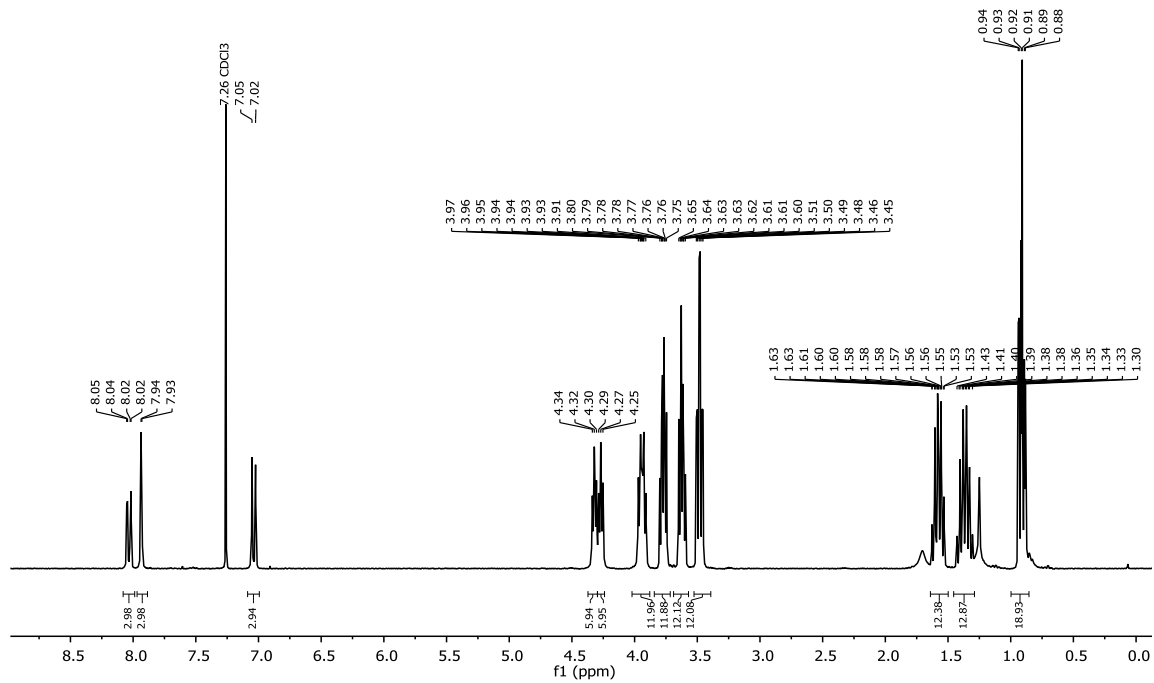


Abbildung 163:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **141**

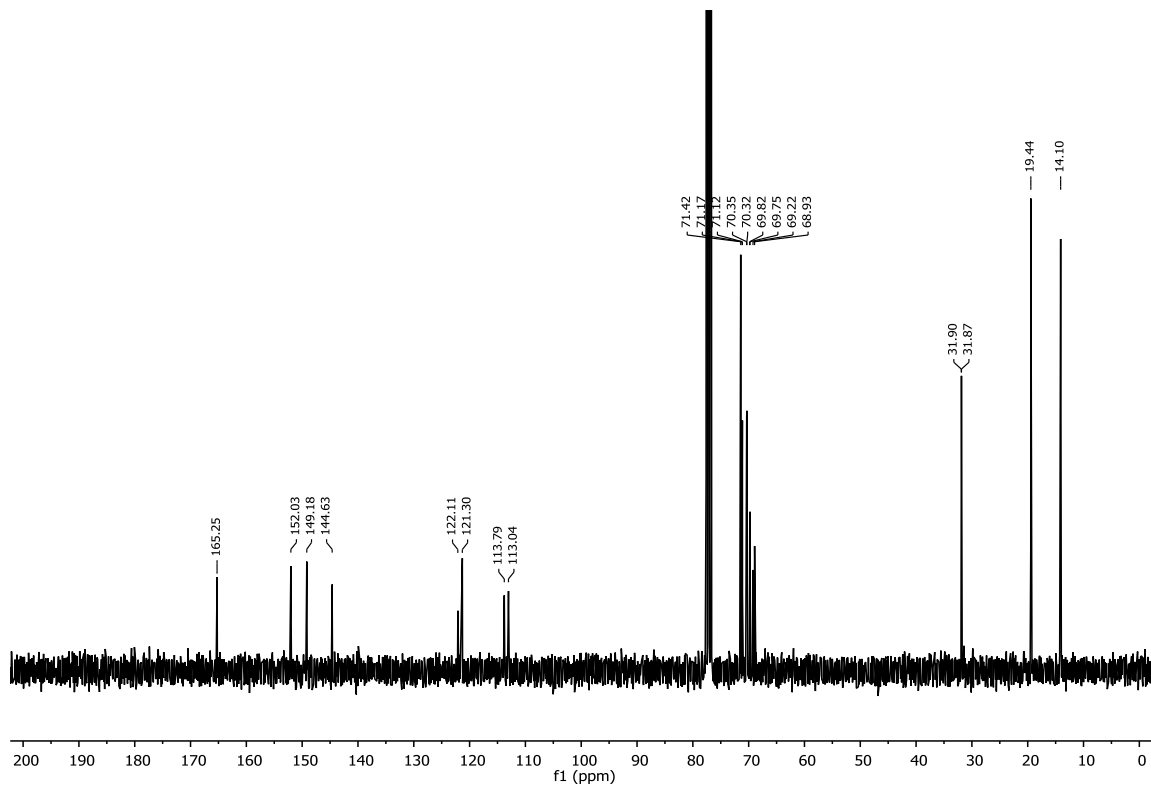
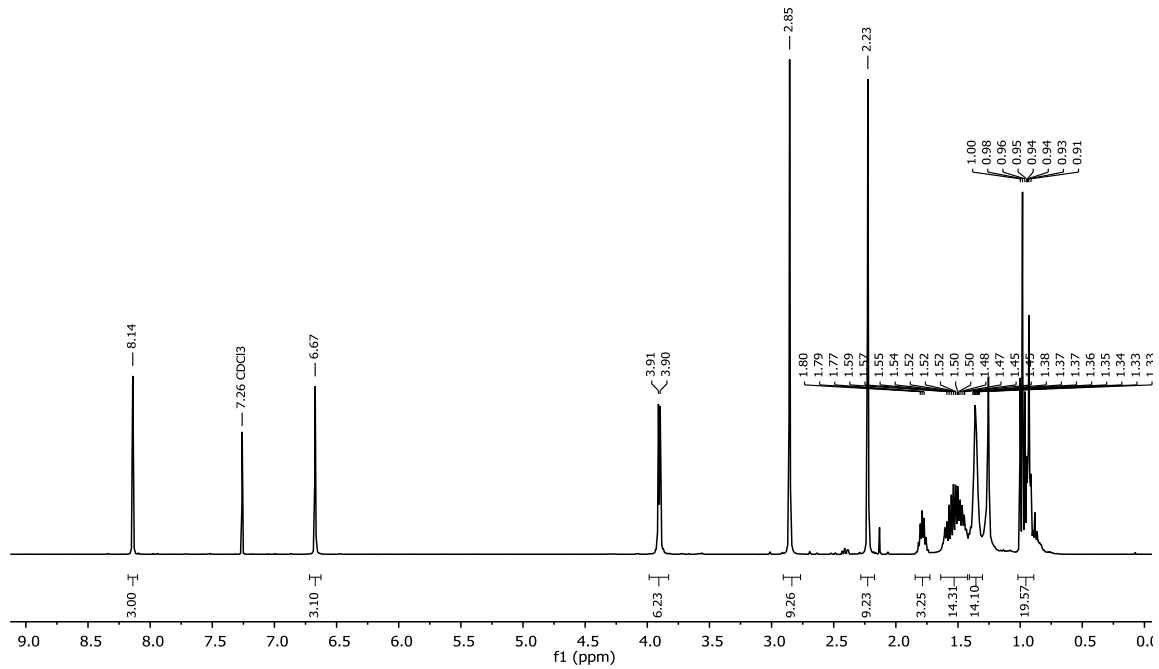
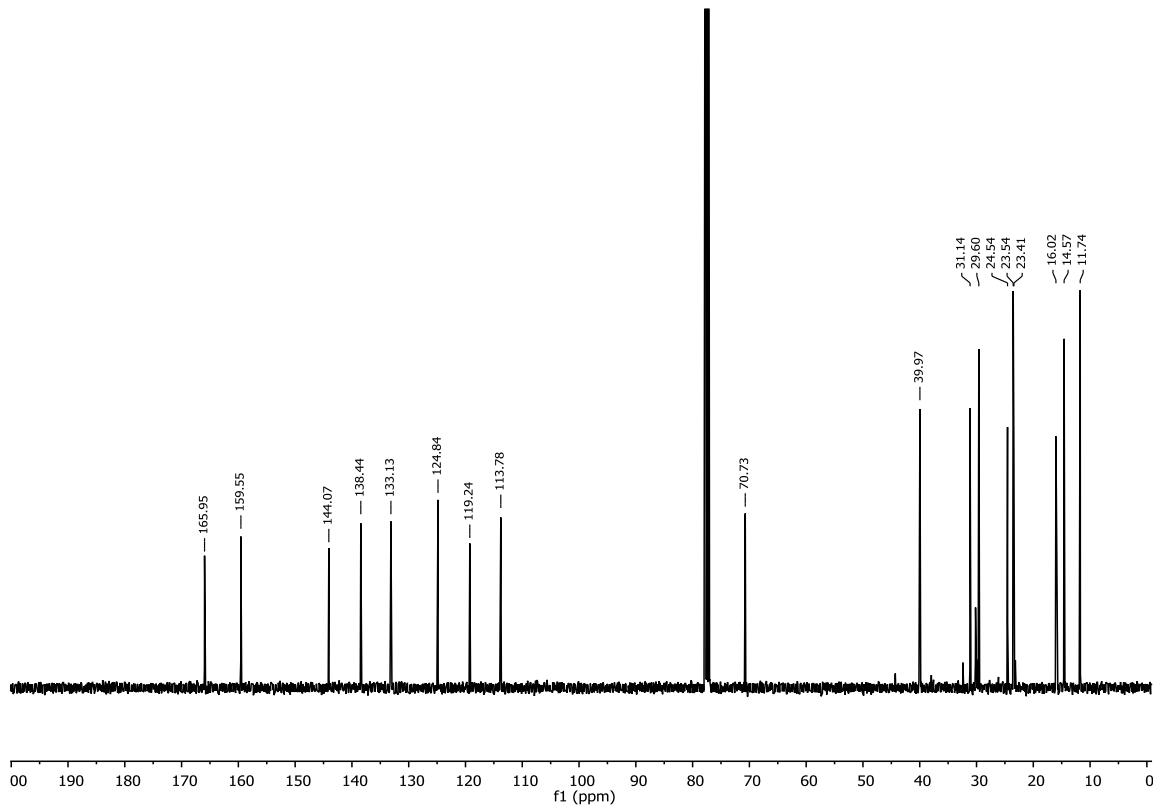
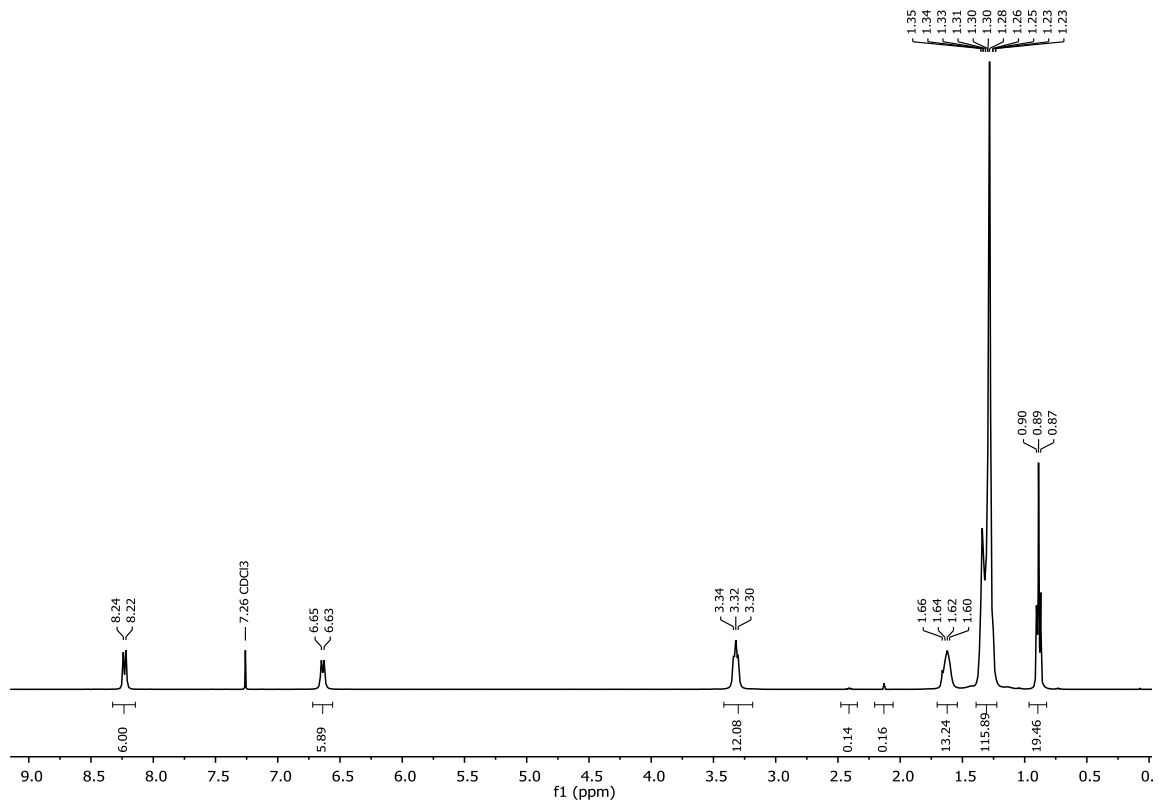
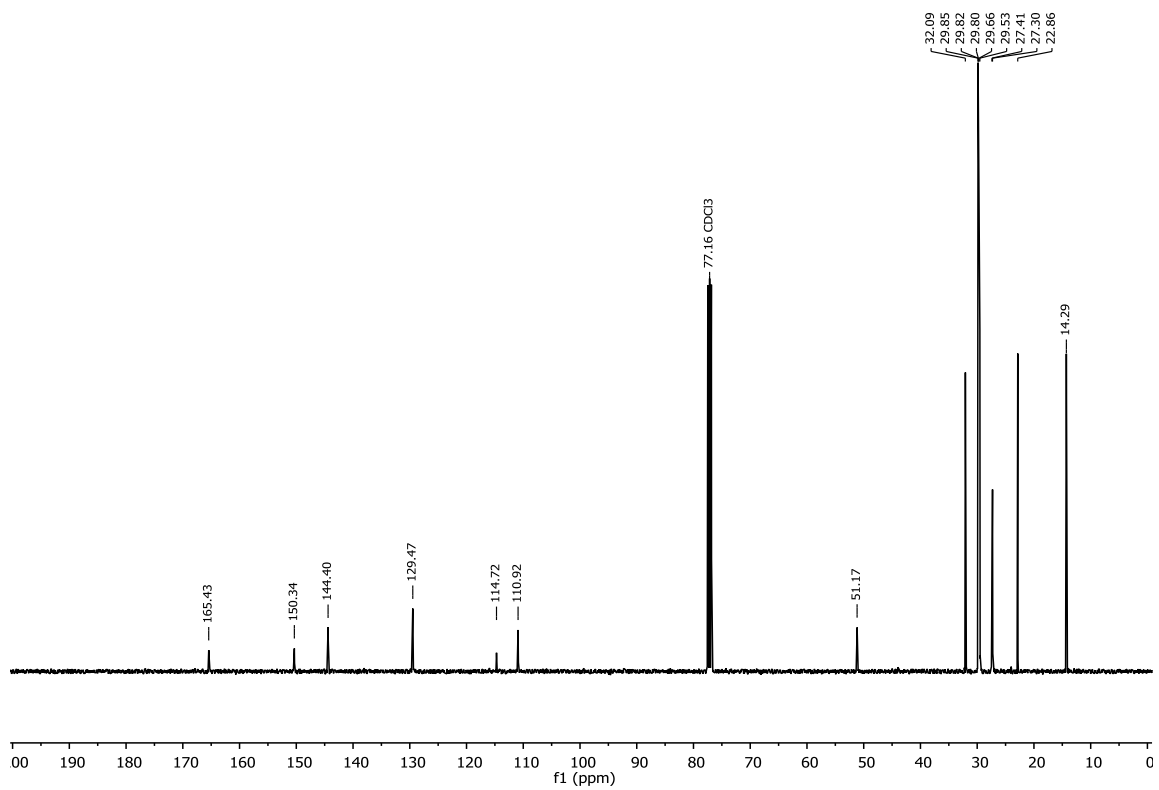


Abbildung 162:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **141**

**2,6,10-Tris(4-((2-ethylhexyl)oxy)-2,5-dimethylphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine **219****

Abbildung 164:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **219**Abbildung 165:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **219**

**4,4',4''-(Tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5''-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine-2,6,10-triyl)tris(N,N-didodecylaniline) 152**Abbildung 167: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 152Abbildung 166: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 152

**2,6,10-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 136**

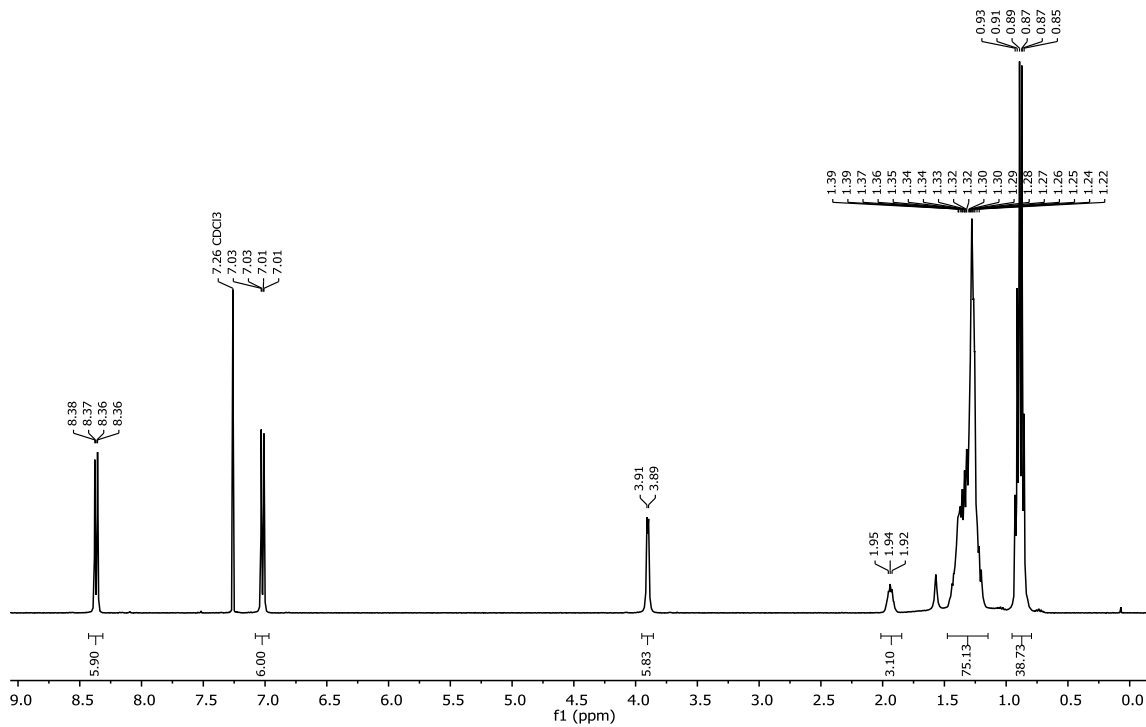


Abbildung 169: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 136

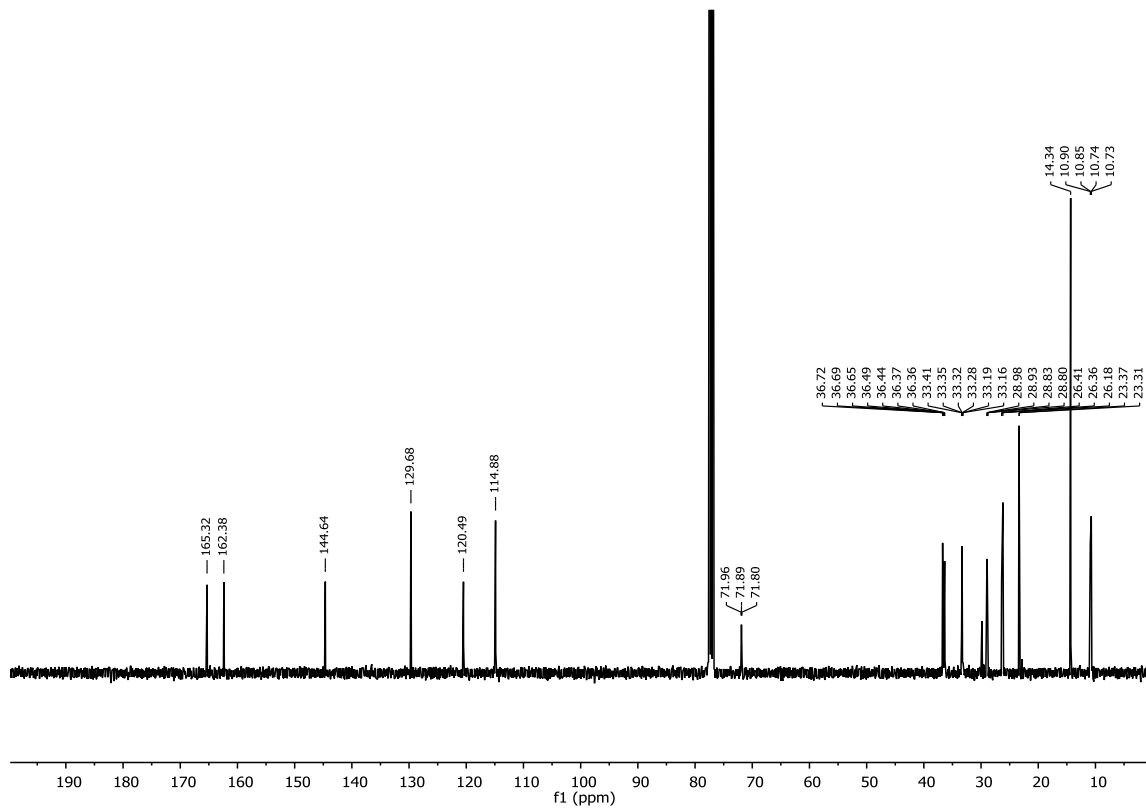
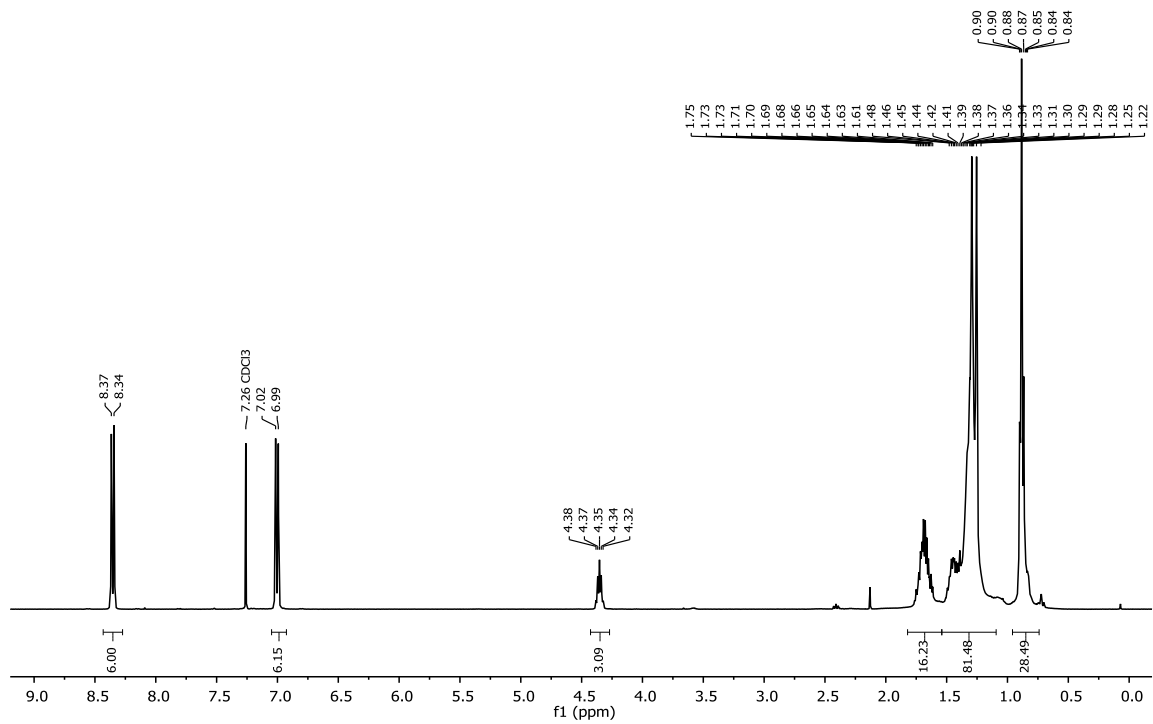
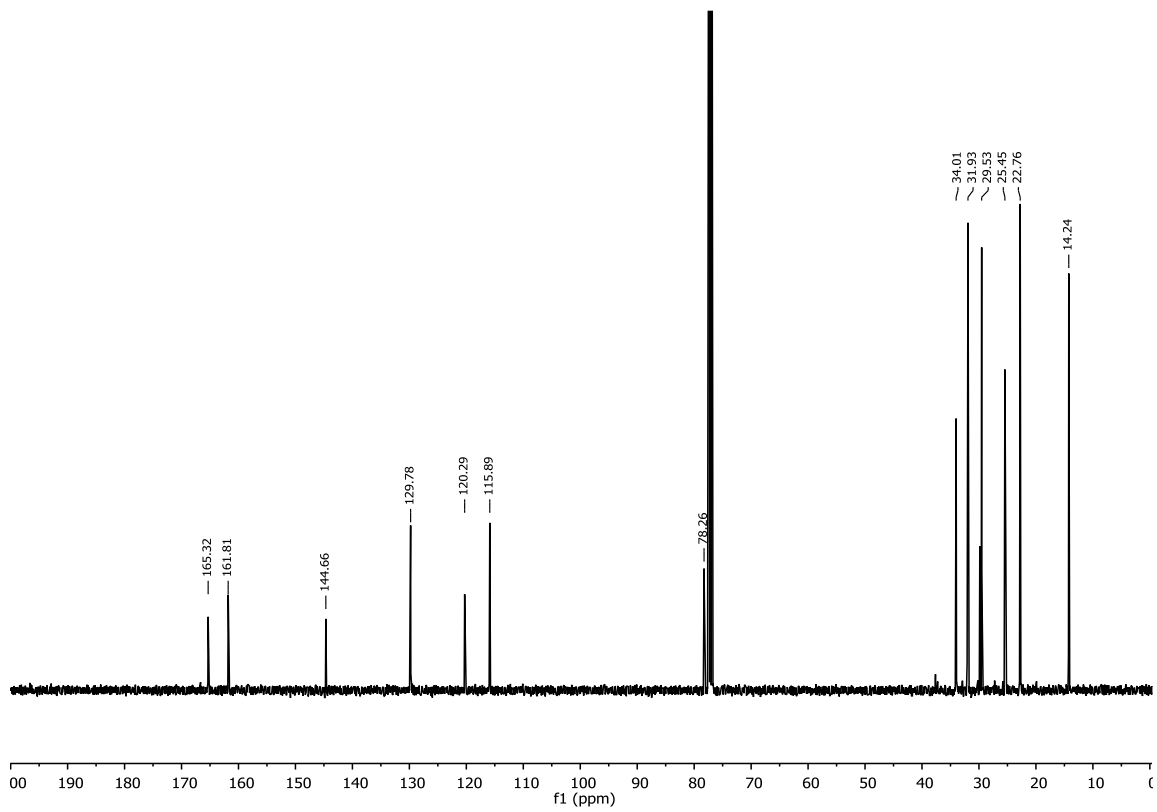


Abbildung 168: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 136

**2,6,10-Tris(4-(tridecan-7-yloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 220**Abbildung 170: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 220Abbildung 171: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 220

**2,6,10-Tris(3-((2-octyldecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 134**

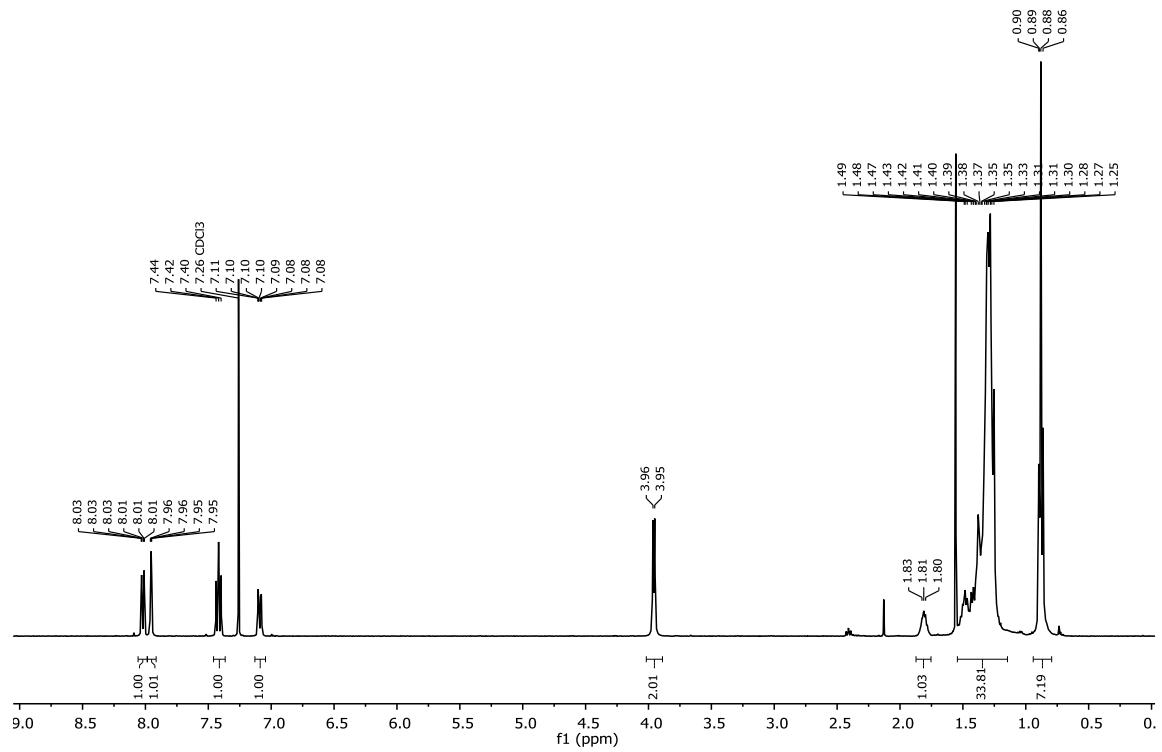


Abbildung 173: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **134**

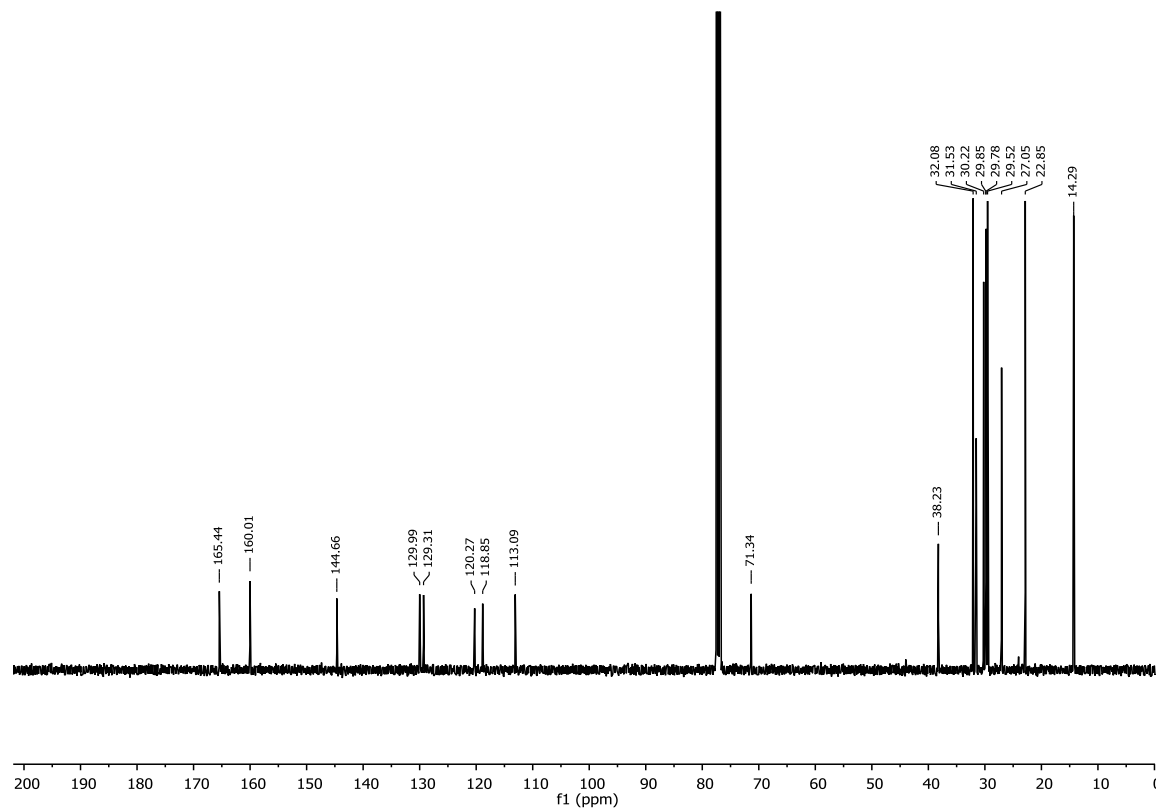
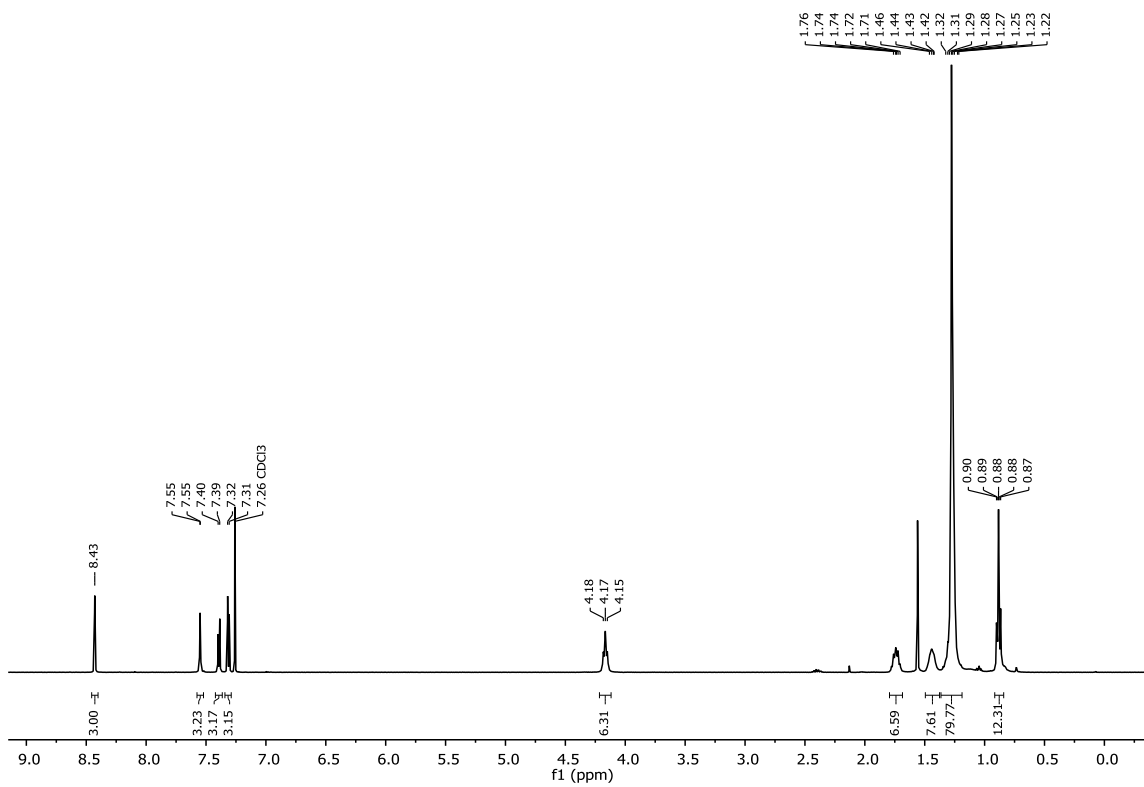
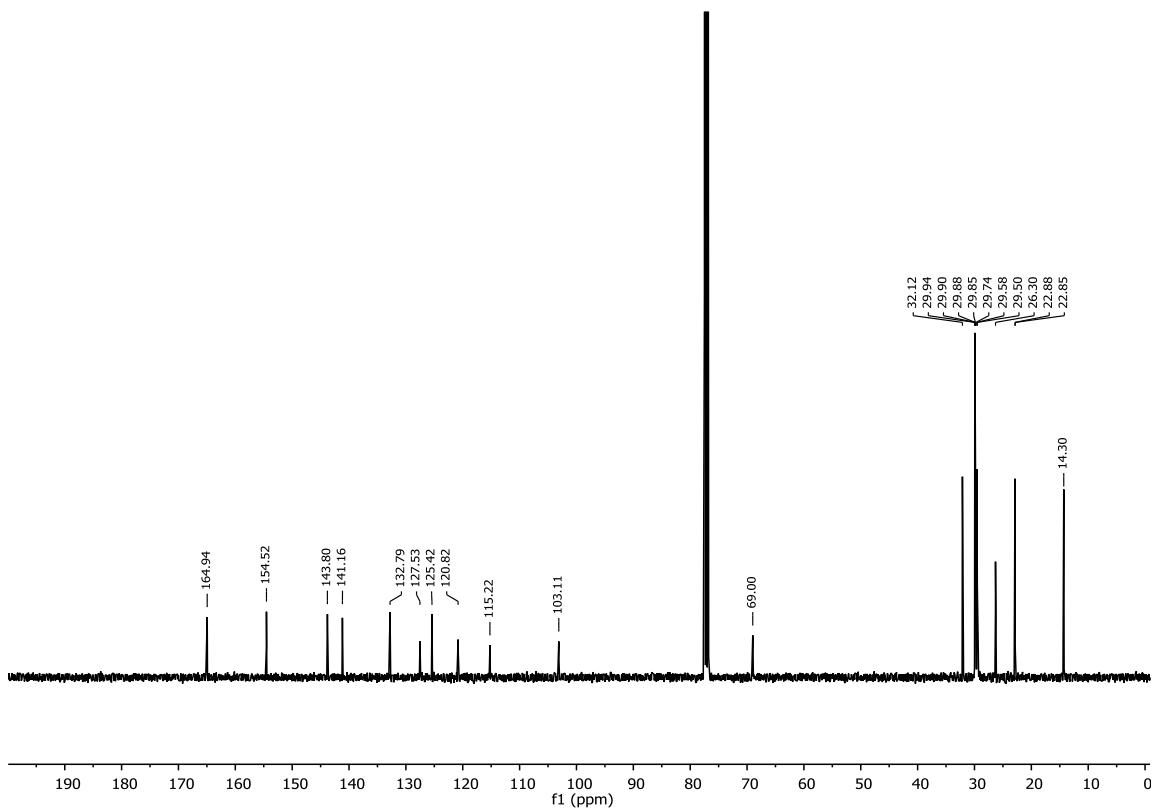


Abbildung 172: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **134**



**2,6,10-Tris(4-(tetradecyloxy)benzo[b]thiophen-6-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 149**Abbildung 175:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **149**Abbildung 174:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **149**

## DSC-Daten

**Tris(decyl) 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-triyl)tris(2-(decyloxy)benzoate) 222**

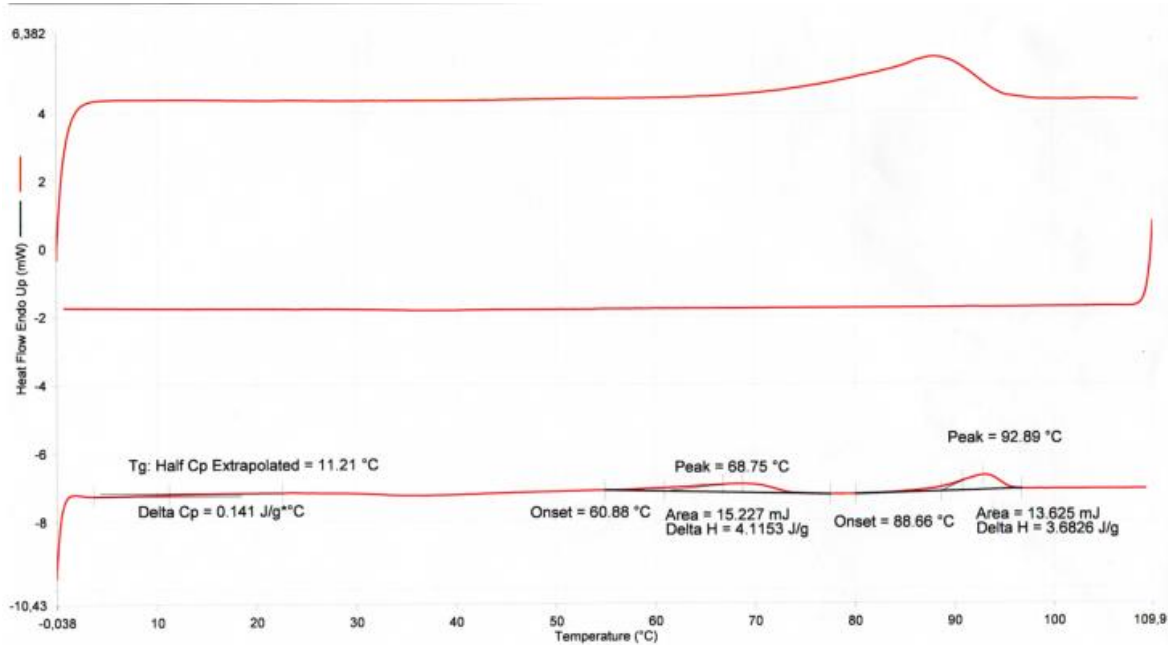


Abbildung 176: Thermogramm von 222

**3,7,11-Tris(4-((2-hexyloctyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 67**

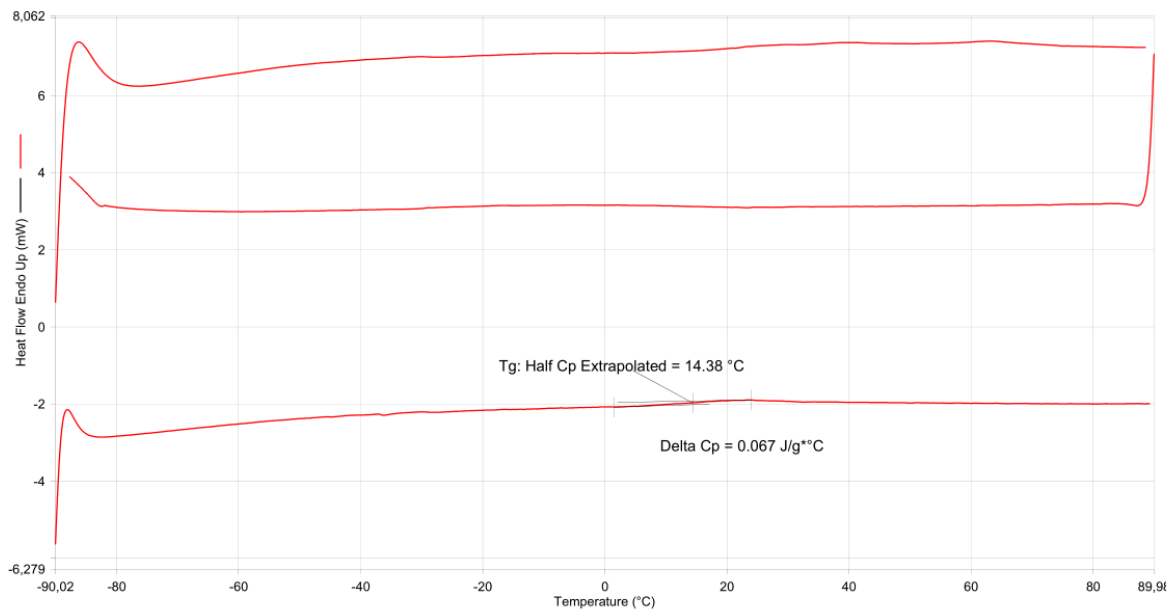


Abbildung 177: Thermogramm von 67

**3,7,11-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 80**

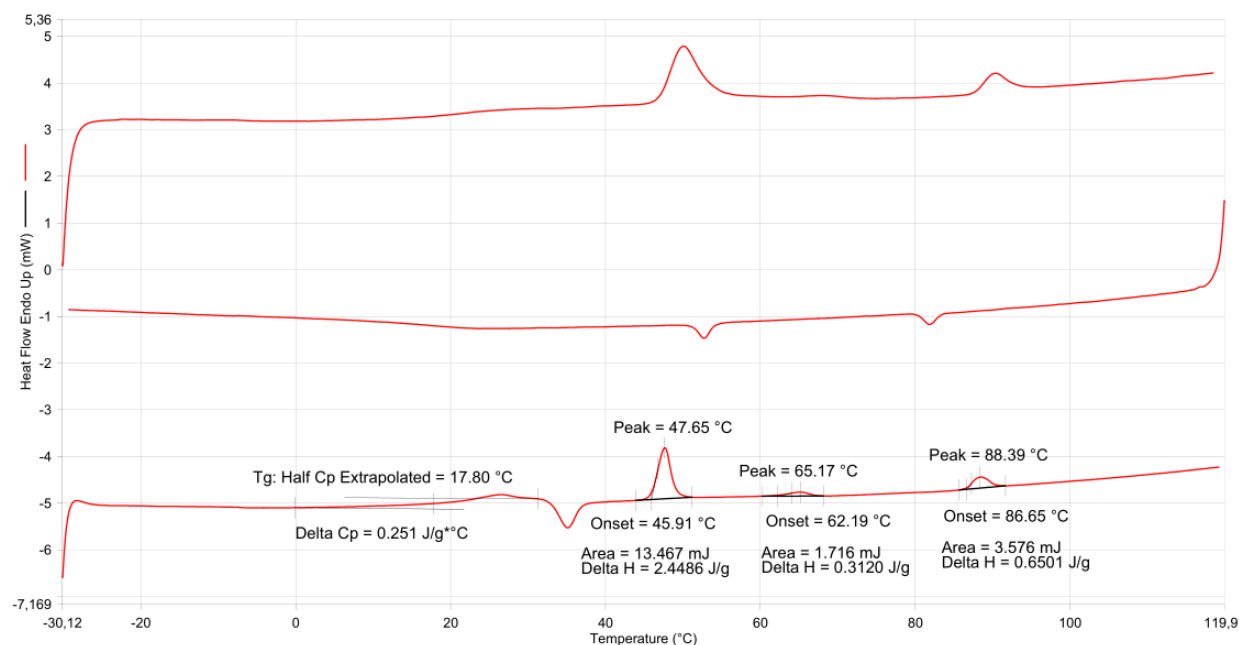


Abbildung 178: Thermogramm von 80

**3,7,11-Tris(4-((2-decyldodecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 69**

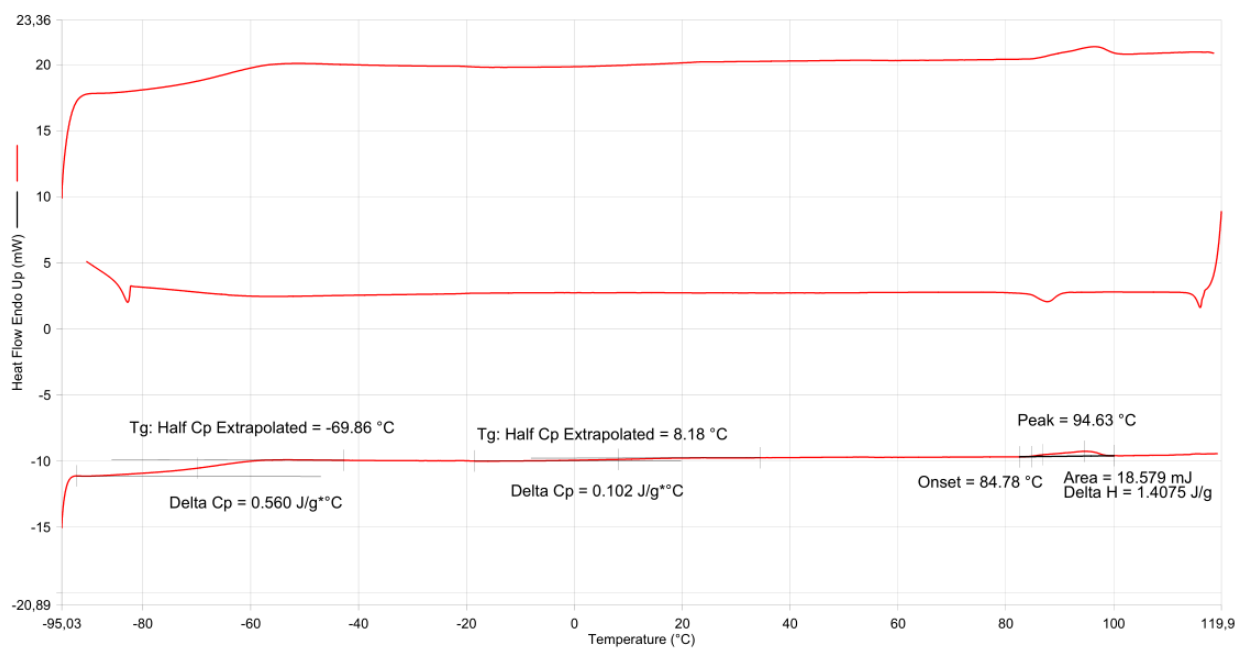


Abbildung 179: Thermogramm von 69

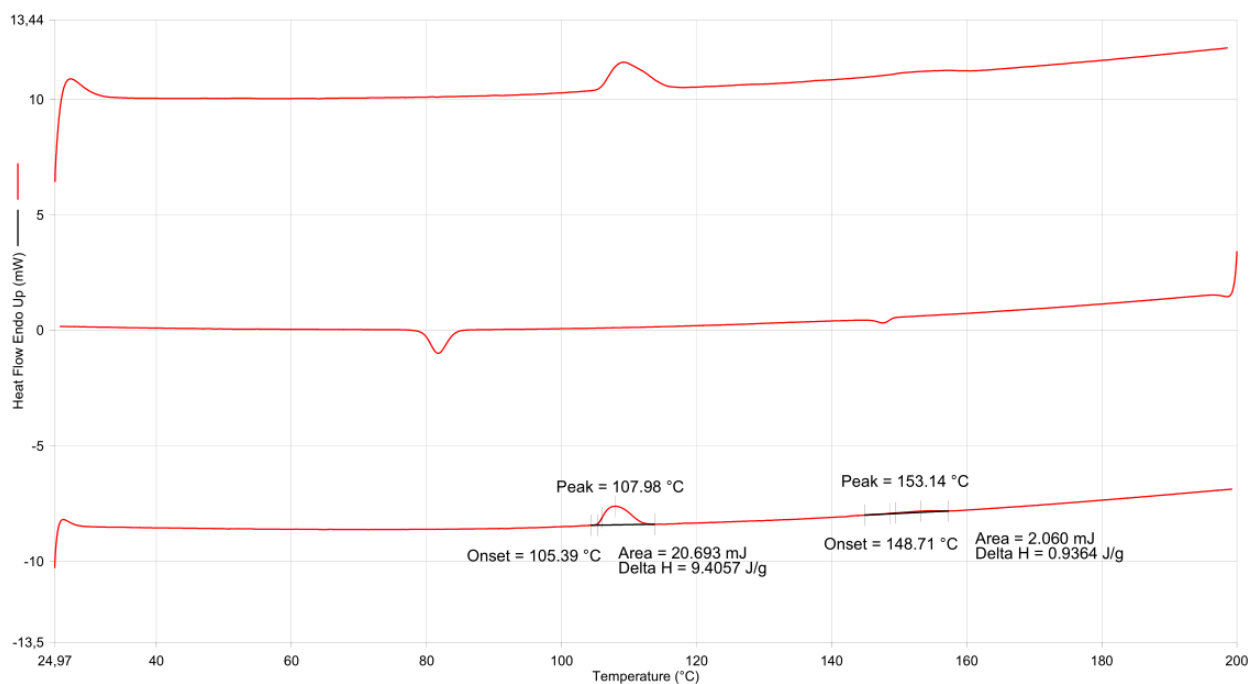
**3,7,11-Tris(3-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 75**

Abbildung 180: Thermogramm von 75

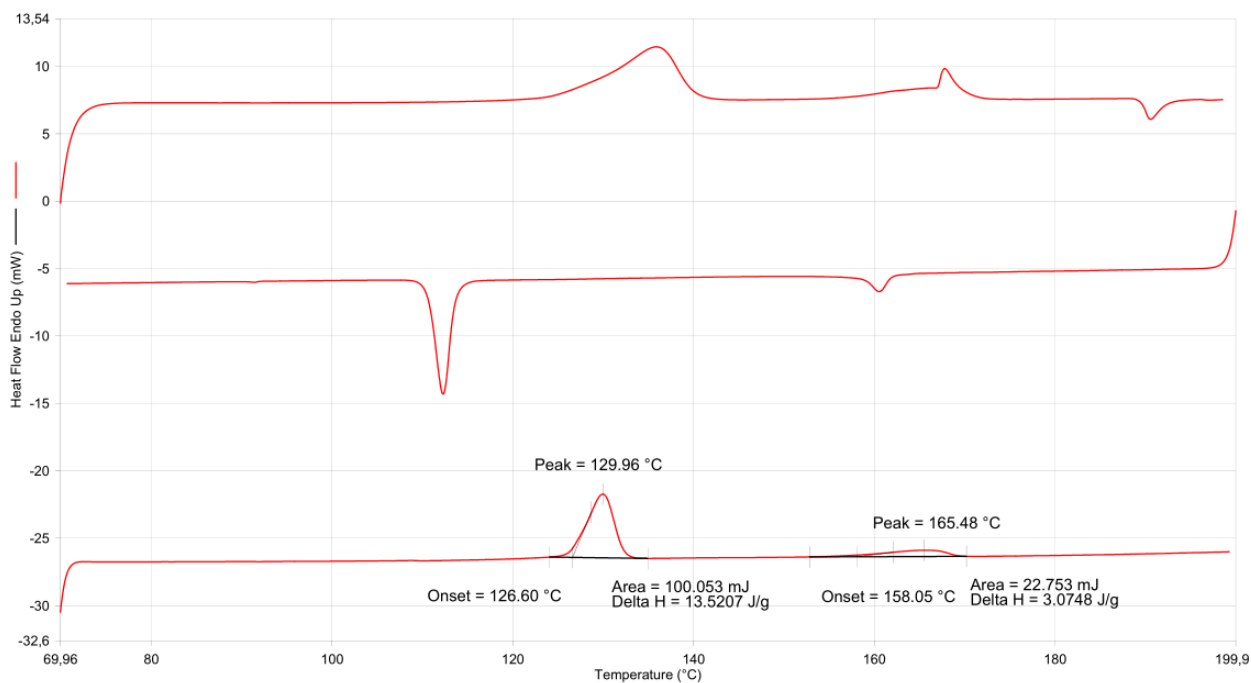
**3,7,11-Tris(3-(dodecyloxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 74**

Abbildung 181: Thermogramm von 74

**3,7,11-Tris(4-((2-dodecyltetradecyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 70**

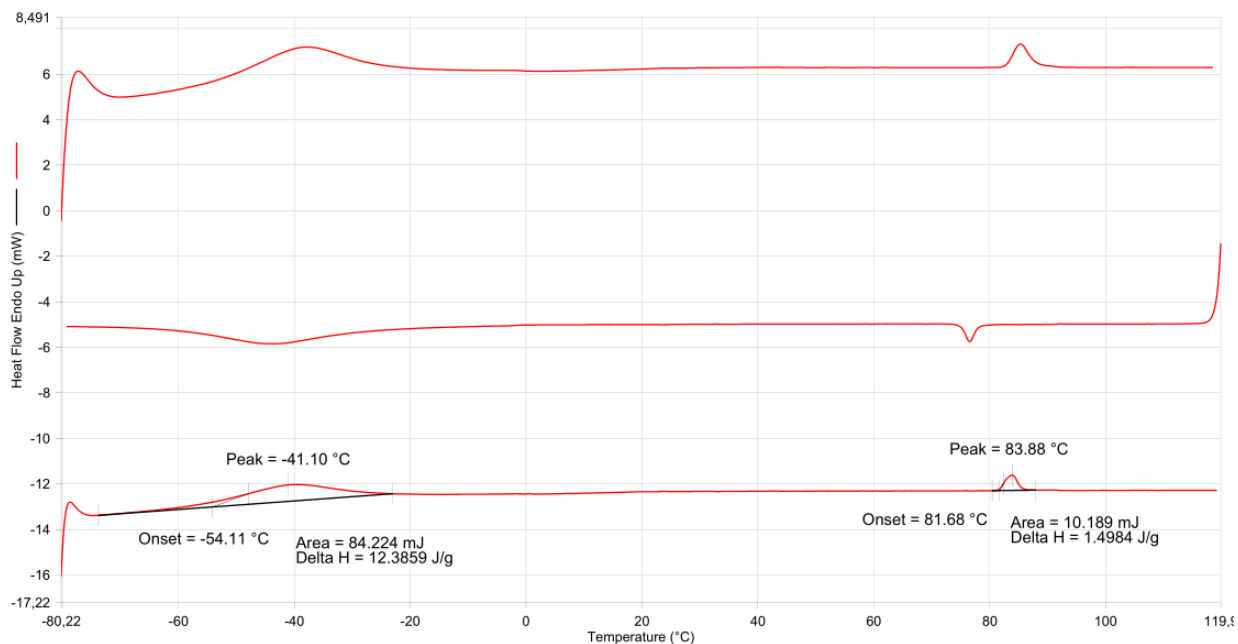


Abbildung 182: Thermogramm von 70

**3,7,11-Tris(3-((4-ethyloctyl)oxy)-4,5-bis(hexyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 76**

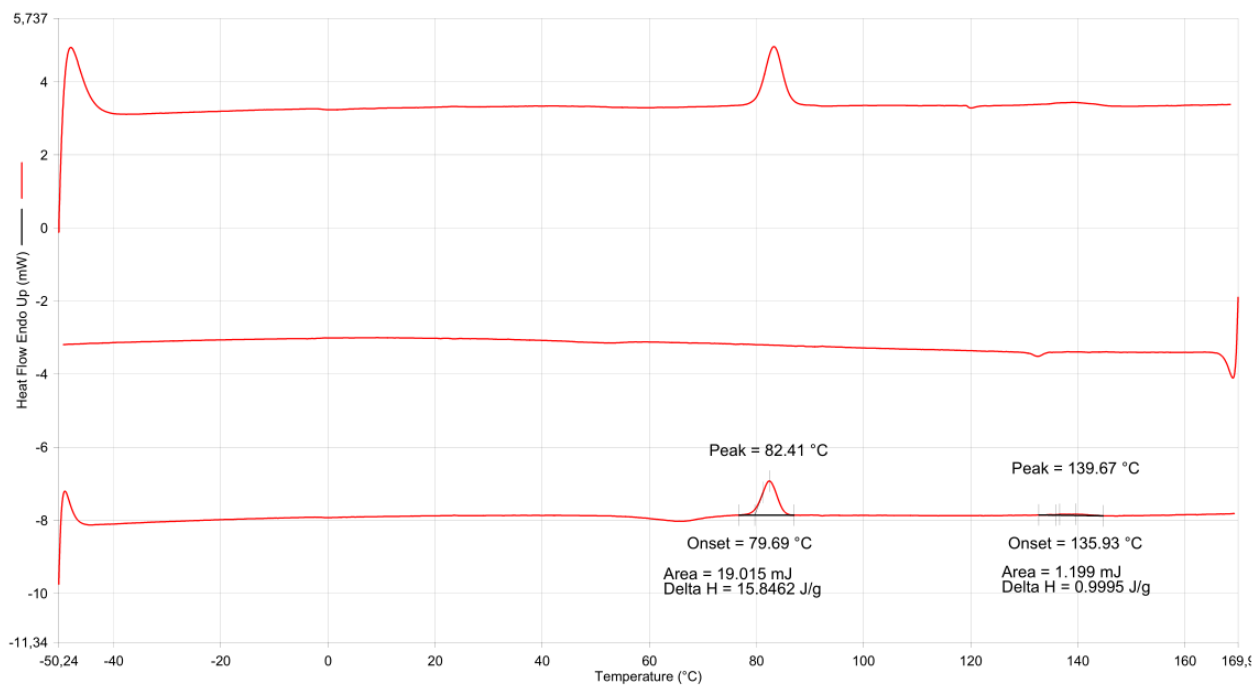


Abbildung 183: Thermogramm von 76

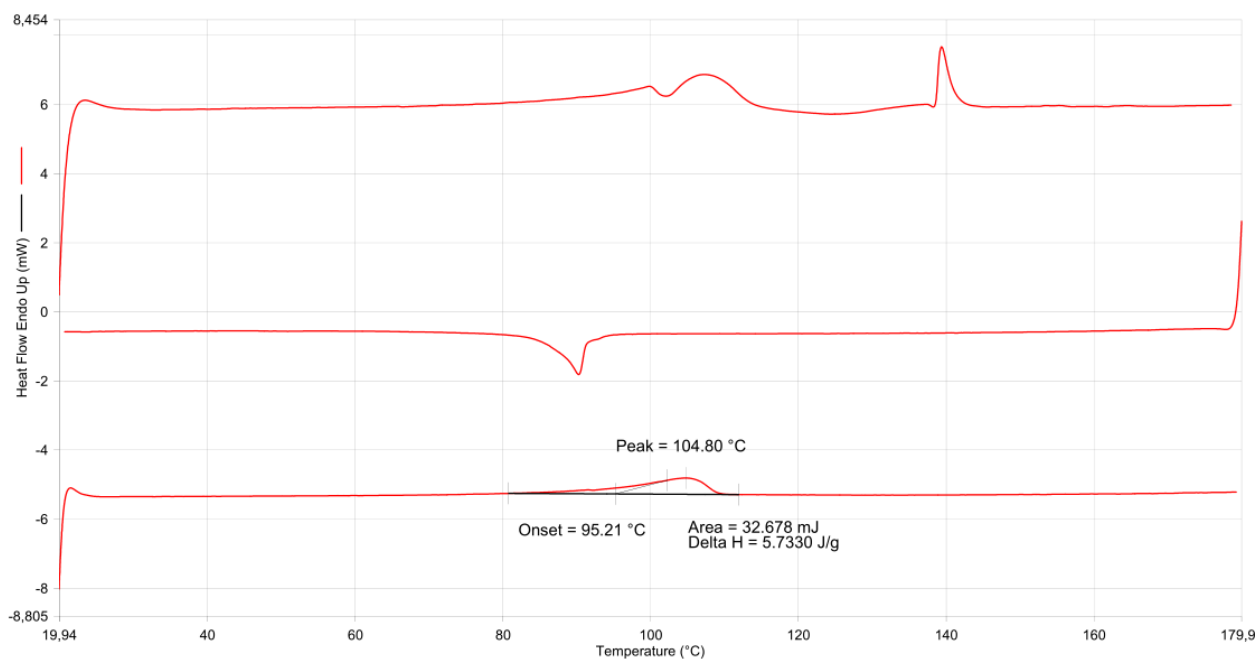
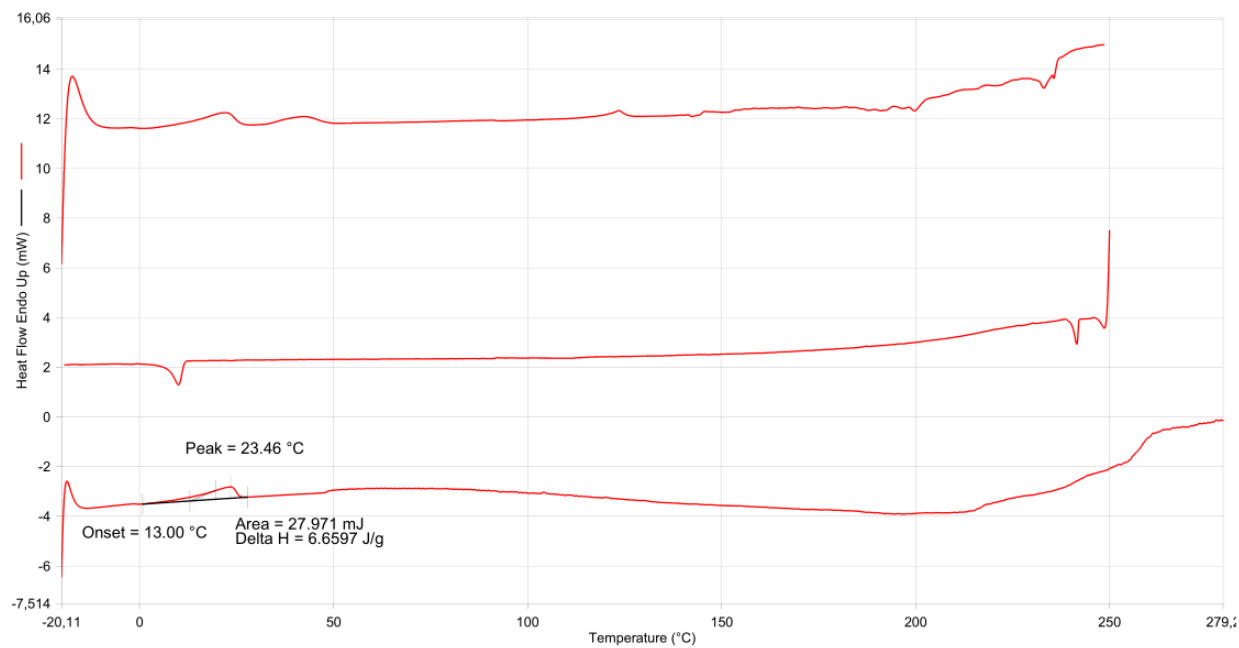
**3,7,11-Tris(4-((4-ethyl-2-(2-ethylhexyl)octyl)oxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine 71**

Abbildung 184: Thermogramm von 71

**2,6,10-Tris-(3,4,5-trihexyloxyphenyl)([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 143**

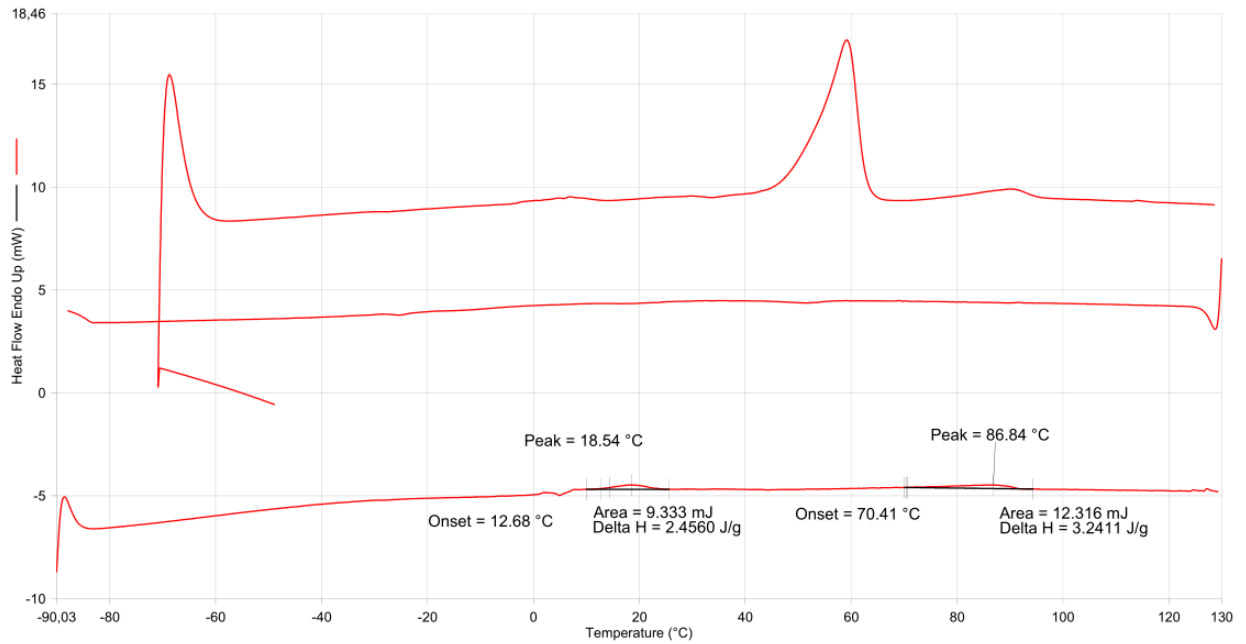
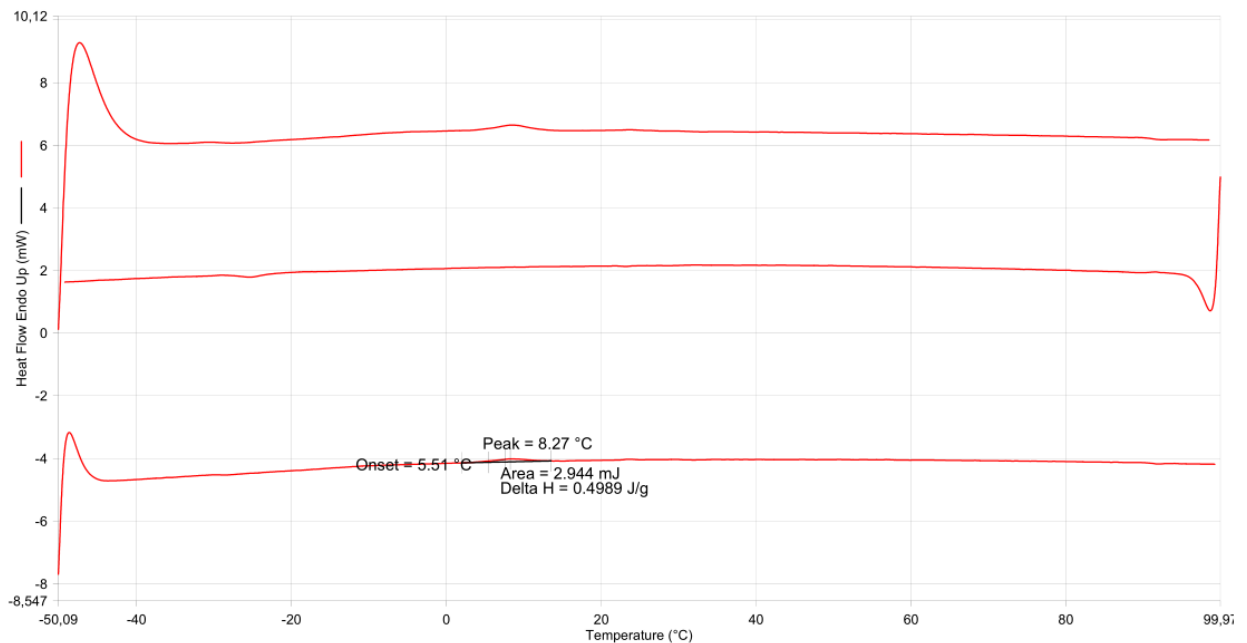
**2,6,10-Tris-(3-hexyloxy-5-tetradecyloxyphenyl)([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 137****2,6,10-Tris-(4-(2-decyldodecyloxy)phenyl)([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 135**

Abbildung 185: Thermogramm von 135

**2,6,10-Tris(3,4-bis(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazine 141**

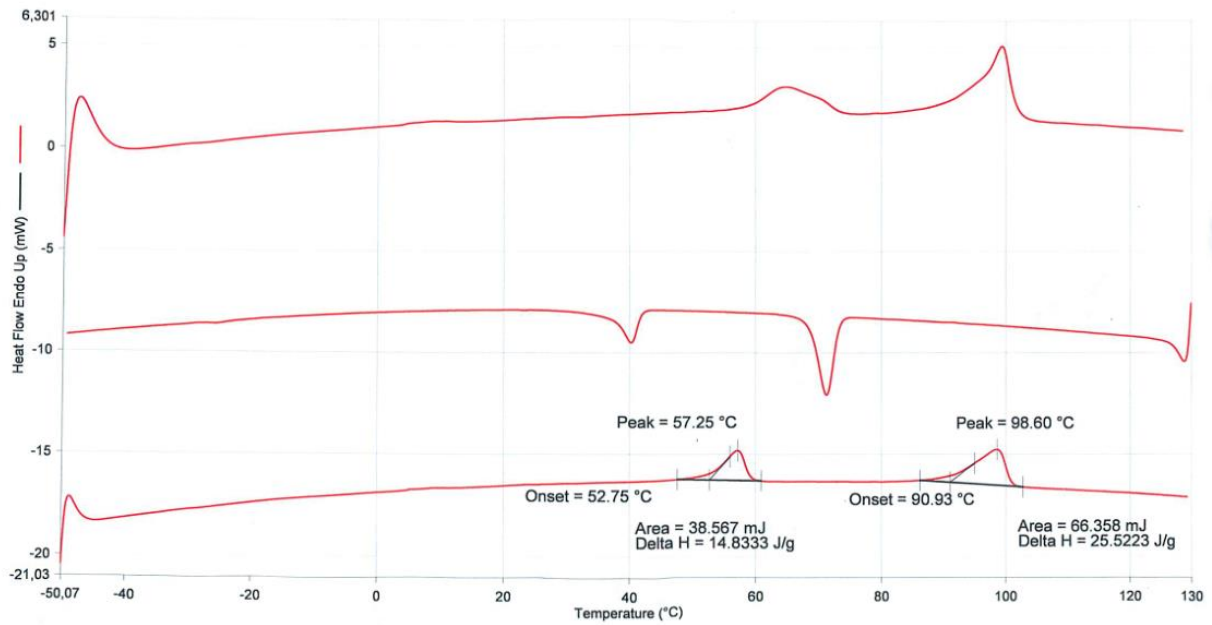


Abbildung 186; Thermogramm von **141**



