

Stilbenoide Sternsysteme

-

Synthese und Eigenschaften

Dissertation zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Hans Christof Holst
geb. in Gießen

Mainz 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 24.02.2003

Dekan: Prof. Dr. R. Zentel

1. Berichterstatter
2. Berichterstatter

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Dezember 2002 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Meier danke ich herzlich für die Stellung und großzügige Förderung dieses faszinierenden Themas, sowie die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	SYNTHESE STILBENOIDER STERNVERBINDUNGEN	5
2.1	Methoden zum Aufbau stilbenoider Verbindungen	5
2.2	Benennung der Verbindungen	8
2.3	Synthese der Armbausteine	8
2.4	Synthese der Hexastyrylbenzole	12
2.5	Synthese der Tristyryltriazone	16
3	NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG	25
3.1	Tristyrylmesitylene	25
3.2	Sternförmige Phosphonate	29
3.3	Hexastyrylbenzole	30
3.4	Tristyryltriazone	32
3.5	Untersuchung der Dynamik von Verbindung <u>K3</u>	38
4	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	45
4.1	Einführung	45
4.2	Hexastyrylbenzole	46
4.3	Tristyryltriazone	50
4.4	Einfluß starker Säuren	52
4.5	Effektive Konjugationslänge	60
5	FLÜSSIGKRISTALLINE EIGENSCHAFTEN	67
5.1	Thermotrope Flüssigkristalle	67

5.2	Diskotische Flüssigkristalle	68
5.3	Phasenverhalten der Tristyryltriazone	72
6	PHOTOCHEMIE	85
6.1	Photochemie stilbenoider Verbindungen	85
6.2	Photochemie der Hexastyrylbenzole	87
6.3	Photochemie der Tristyryltriazone	90
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	99
8	EXPERIMENTELLER TEIL	105
8.1	Allgemeines	105
8.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	107
8.3	Herstellung der Kernbausteine	110
8.4	Herstellung der Armbausteine	115
8.5	Herstellung der Hexastyrylbenzole	139
8.6	Herstellung der Tristyryltriazone	166
9	LITERATURVERZEICHNIS	213
10	ANHANG	219
10.1	Anhang A: Abkürzungen und Symbole	219
10.2	Anhang B: Röntgenstrukturdaten von <u>K3</u>	221
10.3	Anhang C: Verzeichnis der Verbindungen	226

1 Einleitung

Stilbenoide Verbindungen sind Substanzen, die aus Stilbeneinheiten aufgebaut sind. Ihr Umfang reicht von niedermolekularen Verbindungen über Oligomere und Polymere bis hin zu ihren heterocyclischen Analoga (Bild 1-1). Die stilbenoiden Einheiten können dabei sowohl linear, als auch gewinkelt miteinander verknüpft sein. Als Beispiele für die unterschiedlichen Substanzklassen stilbenoider Verbindungen seien hier neben dem Stilben selbst die Oligo- und Polyphenylvinylene, das *m*-Distyrylbenzol und mit dem *p*-Distyrylpyrazin eine stickstoffanaloge stilbenoide Verbindung aufgeführt.

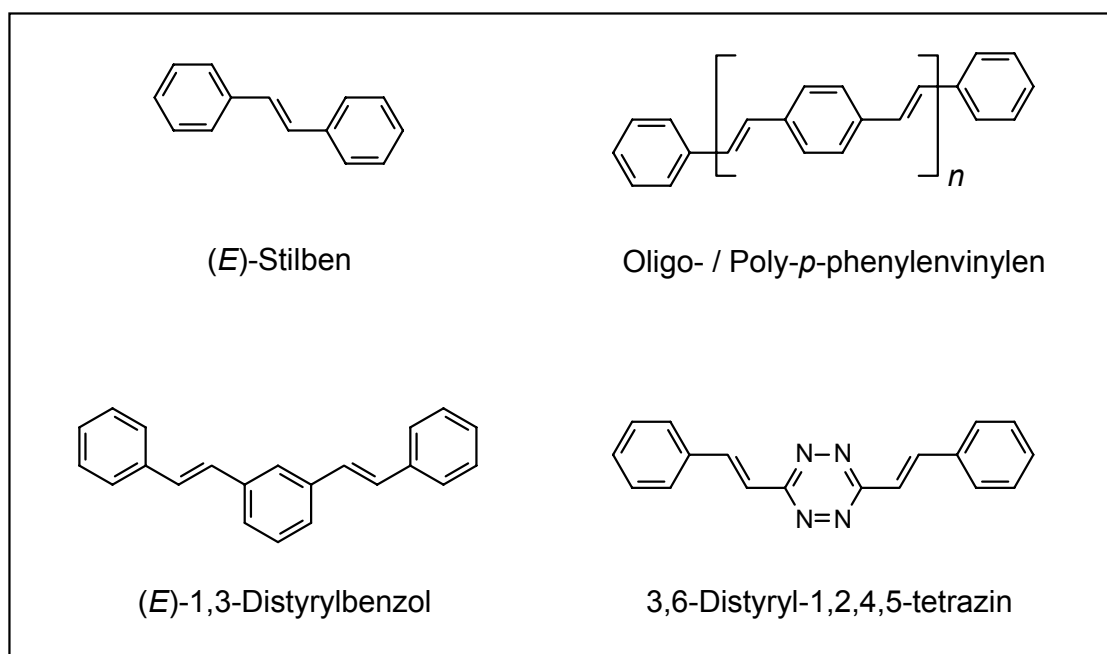


Bild 1-1 Beispiele stilbenoider Verbindungen.

Aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs sowie der großen Variationsbreite an Substitutionsmöglichkeiten gelingt es, die materialwissenschaftlich interessanten optischen, elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften stilbenoider Verbindungen fast beliebig zu modifizieren. Infolgedessen und wegen ihrer oft selektiv verlaufenden Photochemie konnten sie Anwendungen als optische Aufheller, Photoleiter, Photoresistmaterialien, auf dem Gebiet organischen Leuchtdioden, der optischen Datenspeicherung und der nicht-linearen Optik finden^[1]. Nicht zuletzt hat auch ihre hohe thermische und chemische Stabilität zur Realisierung dieser Anwendungen beigetragen.

Stilbenoide Sternsysteme entstehen, wenn mehr als zwei Styryleinheiten radialsymmetrisch an einem zentralen aromatischen Kernbaustein angebracht werden (Bild 1-2). Aus früheren Arbeiten unserer Gruppe ist für die sternförmigen Tri-^[2] und Tetrastrylbenzole^[3] mit geeigneter lateraler Alkoxyflügelkettensubstitution das Auftreten diskotischer LC-Phasen bekannt.

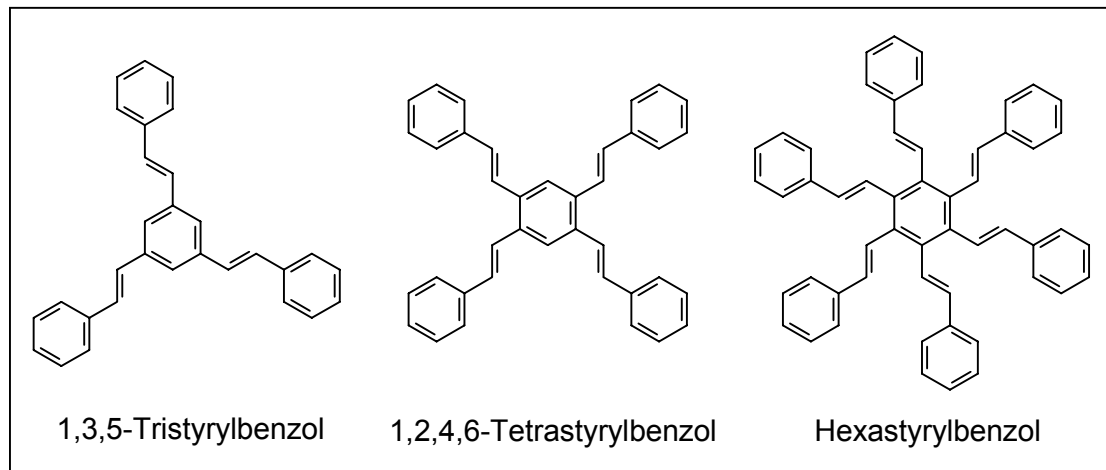


Bild 1-2 Sternförmige Oligostyrylarene.

Aufbauend auf der von H. Meier, N.Hanold und H.Kalbitz^[4] entwickelten Syntheseroute zu Hexastryrylbenzolen soll in dieser Arbeit versucht werden, durch Alkoxy substitution in allen sechs Styrylarmen, flüssigkristalline Phasen zu induzieren. Aufgrund ihrer scheibenförmigen Gestalt sind auch hier diskotische LC-Phasen zu erwarten. Insbesondere die photophysikalischen Eigenschaften diskotischer Flüssigkristalle sind in jüngster Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[5].

Auf dem Gebiet der stilbenoiden Verbindungen mit stickstoffhaltigen Zentralbausteinen ist Flüssigkristallinität bereits in zahlreichen Fällen beobachtet worden^{[6],[7],[8]} (Bild 1-3). Während in der Reihe alkoxy substituierter Distyrylpyridazine besonderes Augenmerk auf der Photoschaltbarkeit zwischen unterschiedlichen LC-Phasen durch reversible *cis/trans*-Isomerisierungen liegt, besteht bei den gewinkelten und sternförmigen Verbindungen mit der im Normalfall irreversiblen [2+2]-Photocycloaddition der olefinischen Doppelbindungen die Möglichkeit zur Entwicklung optischer Datenspeichersysteme. Viele diskotische Materialien^[9], wie auch das Tetrastrylpyrazin im Fall der achtfachen Dodecyloxysubstitution^[10], bilden kolumnare Mesophasen aus und besitzen photoleitende Eigenschaften.

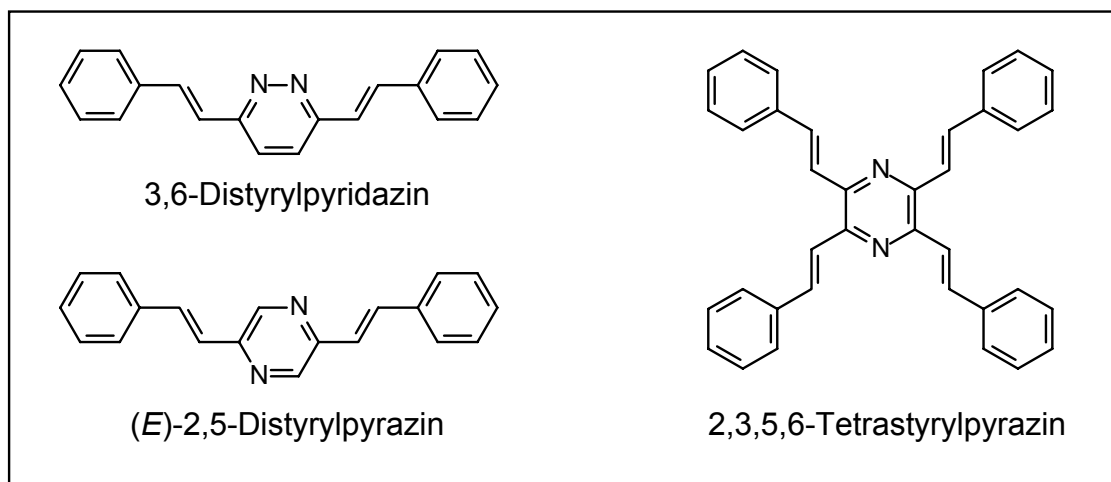


Bild 1-3 Grundkörper heterocyclischer stilbenoider Flüssigkristalle.

In der Substanzklasse der heterocyclischen stilbenoiden Verbindungen sollen die bis auf ihren Grundkörper^[11] bislang kaum erforschten 2,4,6-Tristyryl-1,3,5-triazine synthetisch erschlossen und bei Variation von Anzahl und Länge der Flügelketten auf flüssigkristalline Eigenschaften hin untersucht werden. Eine wichtige Rolle wird hierbei die Photosensitivität möglicher LC-Phasen spielen.

Viele optische wie elektrische Materialeigenschaften werden von der Ausdehnung eines konjugierten π -Elektronensystems bestimmt. Sie wachsen bei zunehmender Erweiterung der Konjugation allerdings nicht ins Unendliche, sondern konvergieren für gewöhnlich gegen einen Grenzwert. Dieses Verhalten wird dadurch begründet, daß bei sehr großen Molekülen, wie im Fall linear konjugierter Polymere, die Konjugation aufgrund von Strukturdefekten und Torsionen geschwächt oder sogar unterbrochen wird. Viele Eigenschaften des Polymers werden deshalb von der Länge sogenannter "effektiv konjugierter Segmente"^[12] und nicht von seiner Gesamtlänge bestimmt. Man spricht hierbei von der effektiven Konjugationslänge (EKL). Um die effektive Konjugationslänge für einen bestimmten Strukturtyp abzuschätzen hat sich die Anwendung einer von H. Meier und Mitarbeitern entwickelten Fitfunktion^[13] bewährt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die effektive Konjugationslänge eines Polymers aus den Daten von Oligomeren desselben Strukturtyps zu berechnen. Die Übertragbarkeit dieser Theorie von linearen auf sternförmige Systeme wurde bereits für die styrylsubstituierten Triphenylmethane gezeigt^[14]. Deshalb liegt ein weiteres Ziel der Arbeit in der Synthese sternförmiger Verbindungen mit erweiterter Konjugation in den stilbenoiden Armen, um das Konvergenzverhalten für das langwellige Absorptionsmaximum zu ermitteln.

2 Synthese stilbenoider Sternverbindungen

2.1 Methoden zum Aufbau stilbenoider Verbindungen

Entscheidend für die Synthese stilbenoider Sternverbindungen sind im wesentlichen die Konfigurationsreinheit und damit Einheitlichkeit der Endprodukte sowie genügend hohe Ausbeuten in den einzelnen Reaktionen, da diese in allen Syntheseschritten an ein und demselben Kernbaustein mehrfach stattfinden müssen. Um diese Bedingungen zu erfüllen wurde auf eine konvergente Synthesestrategie zurückgegriffen. Das bedeutet, daß der zentrale Kernbaustein und die Armbausteine getrennt voneinander dargestellt und in einer, oder, im Fall der Hexastyrylbenzole, in zwei dreifachen Kupplungsreaktionen miteinander verknüpft werden. Als Methoden zum Aufbau der stilbenoiden Doppelbindungen zwischen zwei Aryleinheiten, der möglichst (*E*)-selektiv erfolgen sollte, dienten die Heck- und die Horner-Reaktion sowie eine aldolanaloge Kondensation zwischen einem aktivierten Methylaromaten und substituierten Benzaldehyden. Die McMurry-Reaktion^[15], die sich sinnvoll nur zum Aufbau symmetrisch substituierter Stilbene eignet, kam hier nicht zum Einsatz; ebenso die "Anilsynthese" nach Siegrist^[16], die sich zwar grundsätzlich zur Synthese unsymmetrisch substituierter Stilbensysteme mit hoher (*E*)-Selektivität eignet, aber häufig hinsichtlich ihrer Ausbeuten den anderen Methoden nachsteht. Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz vorgestellt.

2.1.1 Heck-Reaktion^[17]

Im Gegensatz zu den übrigen Methoden wird bei der Heck-Reaktion keine Doppelbindung gebildet, sondern eine Einfachbindung zwischen einem Aromaten oder Alken und einer Vinylkomponente, deren C-C-Doppelbindung im Produkt erhalten bleibt. Dazu setzt man ein Aryl- oder Alkenylhalogenid mit einem Alken unter Verwendung eines Palladiumkatalysators um, dem meist ein Triarylphosphin als Ligand zugesetzt wird, wobei das Halogen durch die Alkenylgruppe ersetzt wird. Um stilbenoide Systeme zu erhalten, läßt man Brom- oder Iodaromaten mit Vinylaromaten unter Verwendung katalytischer Mengen an Palladiumacetat / Triphenyl- oder Tris-*o*-tolylphosphin sowie Triethylamin als Base reagieren (Bild 2-1). Der Reaktionsmechanismus wird dahingehend erklärt^[18], daß sich in situ aus dem Pd^(II)-Salz reduktiv die von zwei Phosphinliganden stabilisierte katalytisch wirksame Pd⁽⁰⁾-Spezies bildet, welche dann oxidativ an das Arylhalogenid addiert wird. Das so gebildete Arylpalladiumhalogenid insertiert anschließend in das Alken. Im letzten Schritt wird das Alkenylaren in einer β -Hydrid-Eliminierung gebildet und der Katalysator unter Abspaltung von Halogenwasserstoff durch die Base regeneriert.

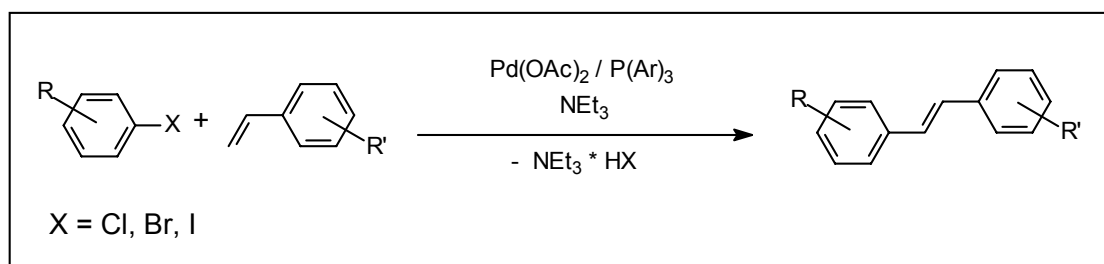


Bild 2-1: Heck-Reaktion

Die Reaktion liefert gute bis sehr gute Ausbeuten bei der Synthese stilbenoider Verbindungen, so daß auch eine mehrfache Reaktion an ein und demselben Multihalogenaromaten und sogar in direkter Nachbarschaft^[18] möglich erscheint. Außerdem besitzt die Reaktion eine hohe (*E*)-Selektivität und die ansonsten häufig als Nebenreaktion zu beobachtende α -Insertion, die zur Bildung von 1,1-disubstituierten Olefinen führt, findet bei der hier durchgeführten Reaktion an 2,4,6-Tribrommesitylen aus sterischen Gründen nicht statt.

2.1.2 Phosphoraktivierte Kondensationsreaktionen

Anders als bei der Heck-Reaktion wird bei den phosphoraktivierten Kondensationsreaktionen eine Doppelbindung zwischen den beteiligten Reaktionspartnern geknüpft. Das allgemeine Prinzip beruht darauf, daß von einer durch den benachbarten Phosphor aktivierten Methylengruppe im basischen Milieu ein Proton abstrahiert wird. Das so gebildete stabilisierte Carbanion addiert sich nun an einen Carbonyl-Kohlenstoff. Die Doppelbindung bildet sich schließlich, da aufgrund der hohen Affinität des Phosphors zum Sauerstoff eine PO-Komponente eliminiert wird.

Im Fall der Wittig-Reaktion^[20] können Benzylphosphoniumsalze mit Benzaldehyden zu stilbenoiden Verbindungen umgesetzt werden. Die eingesetzte Base, meist ein Alkoholat, Lithiumalkyl oder Natriumhydrid, bildet dabei ein Phosphoniumylid, welches an den Aldehyd addiert. Aus dem so entstandenen 1,2-Oxaphosphetan bildet sich schließlich die Doppelbindung unter Austritt von Triphenylphosphinoxid (Bild 2-2). Da die Stereoselektivität der Reaktion im Fall der hier verwendeten semistabilen Ylide gering ist^[21], wurde sie lediglich zur Synthese der Vinylverbindungen verwendet. Hierzu wurde anstatt der Benzylphosphoniumsalze das "Methylwittigsalz" (Methyltriphenylphosphoniumbromid oder -iodid) eingesetzt.

Zur Bildung stilbenoider Doppelbindungen wurde von der weitgehend trans-stereoselektiven Variante nach Horner^[22] Gebrauch gemacht. Dabei verwendet man anstatt der Phosphoniumsalze Alkylphosphonsäureester, die leicht aus den entsprechenden Halogeniden über die Michaelis-Arbusow-Reaktion erhältlich sind und

deren wesentlich bessere Löslichkeit im Reaktionsmedium einen weiteren Vorteil gegenüber der Wittig-Reaktion bietet. Wie bei der Wittig-Reaktion wird die dem Phosphoratom benachbarte Methylengruppe durch die Base deprotoniert und das so gebildete Carbanion an die Carbonylkomponente addiert. Im letzten Schritt entsteht die Doppelbindung unter Eliminierung von Dialkylphosphat.

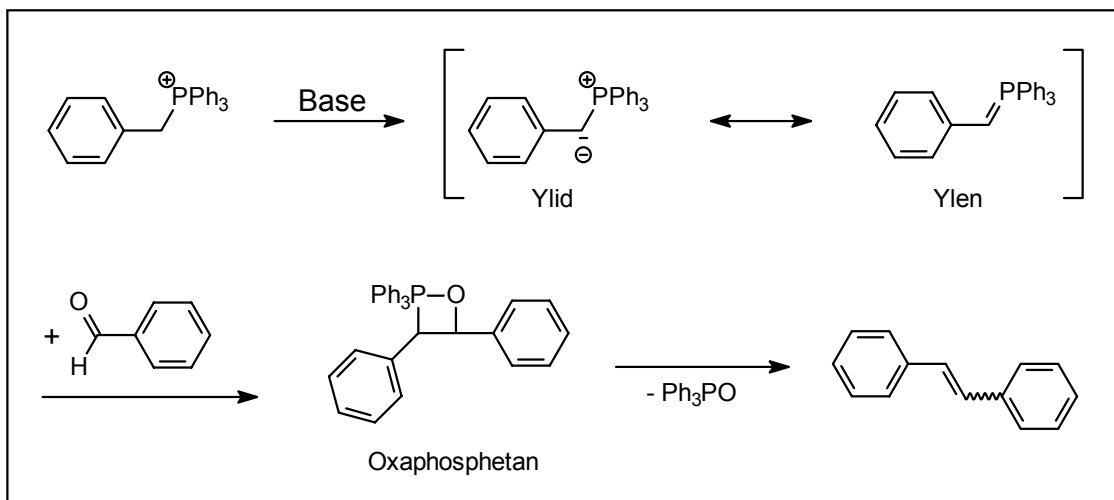


Bild 2-2: Wittig-Reaktion

2.1.3 Aldolanaloge Kondensationsreaktionen

Als dritte Möglichkeit zum Aufbau stilbenoider Doppelbindungen wurde eine aldolanaloge Kondensation zwischen aktivierten Methylaromaten und Benzaldehyden genutzt. Bei der eingesetzten Methylkomponente handelt es sich um das 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin, bei dem die Methylgruppen wegen der sp^2 -Stickstoffatome in *ortho*- und *para*-Stellung eine stark erhöhte Acidität aufweisen, so daß sogar Kondensationen an allen drei Methylgruppen möglich sind^[11]. Ähnliche Reaktionen zwischen α - sowie γ -Picolin und Benzaldehyd zu den entsprechenden Stilbazolen sind bereits seit langem bekannt^[23]. Intermediär wird ein Alkohol gebildet, dessen Dehydratisierung bevorzugt zur Bildung der (*E*)-konfigurierten Doppelbindung führt^[24] (Bild 2-3).

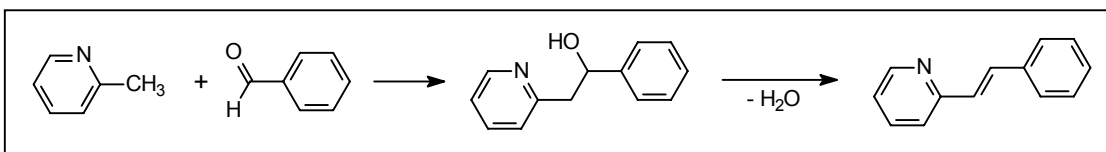


Bild 2-3: Stilbazolbildung durch aldolanaloge Kondensationsreaktion.

2.2 Benennung der Verbindungen

Die im Rahmen diese Arbeit synthetisierten Verbindungen werden nach einem eigenen System bezeichnet. Die jeweilige Bezeichnung beginnt mit einem Großbuchstaben, der den Substanztyp angibt. Ein **K** steht dabei für einen Kernbaustein, ein **A** für einen Armbaustein, ein **H** für ein Hexastyrylbenzol, ein **T** für ein Tristyryltriazin und ein **V** für eine Verbindung, die zu Vergleichszwecken hergestellt wurde. Darauf folgt eine fortlaufende Zahl. Wurden von einer Substanz Analogverbindungen mit variierender Alkylkettenlänge synthetisiert, so werden diese mit Kleinbuchstaben durchnummeriert. Ein weiterer Großbuchstabe am Ende der Bezeichnung kommt zum Einsatz, wenn es sich um ein Monokondensationsprodukt **M**, ein Biskondensationsprodukt **B** oder eine selektiv deuterierte Verbindung **D** handelt.

2.3 Synthese der Armbausteine

Als Armbausteine, die über C-C-Doppelbindungen an das jeweilige Zentrum geknüpft werden, fungieren in Abhängigkeit der Kupplungsreaktion substituierte Benzaldehyde oder Styrole. Die *para*-alkoxysubstituierten Benzaldehyde **A1** werden nach einer Vorschrift von C.F.Allen und J.W.Gates^[25] durch Veretherung von *para*-Hydroxybenzaldehyd mit Alkylbromiden in Aceton oder Dioxan hergestellt (Bild 2-4).

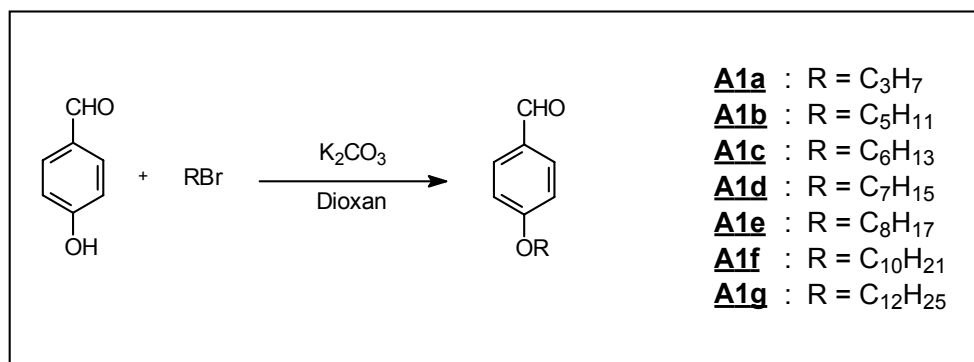


Bild 2-4: Veretherung von *para*-Hydroxybenzaldehyd.

Die 3,4,5-trisalkoxysubstituierten Benzaldehyde **A4** werden in einer dreistufigen Synthesesequenz ausgehend von Gallussäureethylester synthetisiert, da die direkte Veretherung des 3,4,5-Trishydroxybenzaldehyds nur in sehr geringen Ausbeuten gelingt. Der Gallussäureethylester wird dazu zunächst an allen drei Hydroxygruppen verethert, anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum Benzylalkohol **A3** reduziert und schließlich mit DDQ zum gewünschten Aldehyd **A4** oxidiert (Bild 2-5).

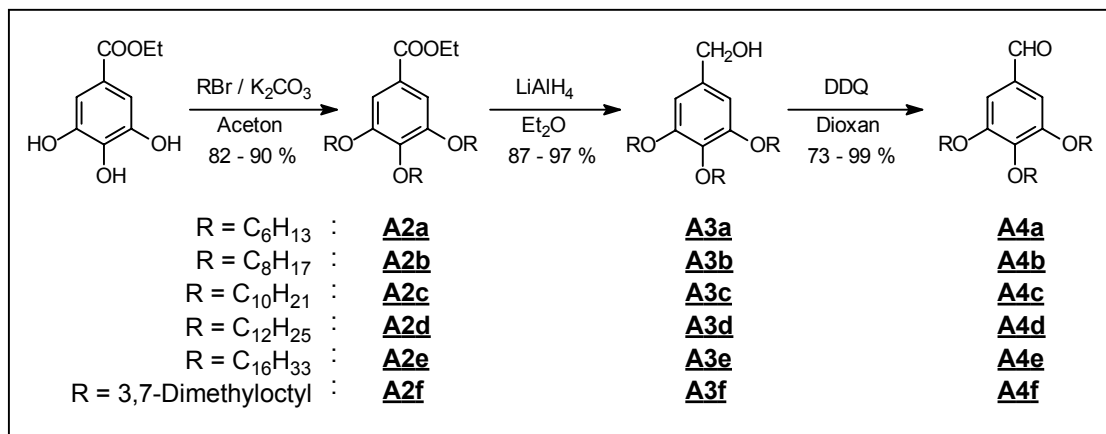


Bild 2-5: Herstellung der 3,4,5-Trisalkoxybenzaldehyde.

Um die Konjugation in den stilbenoiden Armen zu erweitern, ist es nötig, zwischen dem Benzaldehyd und seinen Alkoxy substituenten weitere Styryleinheiten einzufügen. Im Fall des Stilbenaldehyds **A6** gelingt das durch Horner-Reaktion von Terephthaldialdehyddiethylacetal mit dem Phosphonester **A5**, welcher über eine Michaelis-Arbusow-Reaktion an *p*-Hexyloxybenzylbromid^[26] erhalten wird (Bild 2-6).

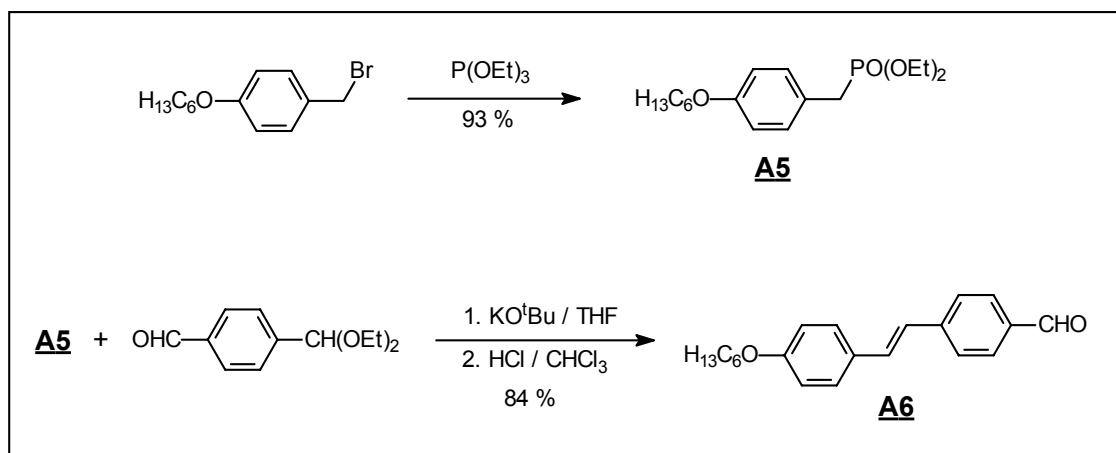


Bild 2-6: Herstellung von 4-((E)-2-[4-(Hexyloxy)phenyl]ethenyl)benzaldehyd **A6**.

Da man in diesem Fall ausgehend von einem Phosphonat zu einer Formylgruppe in der Kupplungsposition gelangt, eignet sich diese Methode nicht zu einem sukzessiven und damit in sich gekoppelten Aufbau von Armbausteinen, die jeweils um eine Styryleinheit erweitert sind. Eine solche, von Benzaldehyden ausgehende, in sich gekoppelte Synthesevariante wird durch den Einsatz des Verlängerungsbausteins **A8**^[27] möglich, für den hier eine neue Synthesevariante beschrieben ist, über die der Baustein in guten Ausbeuten auch im Multigrammaßstab erhältlich ist (Bild 2-7).

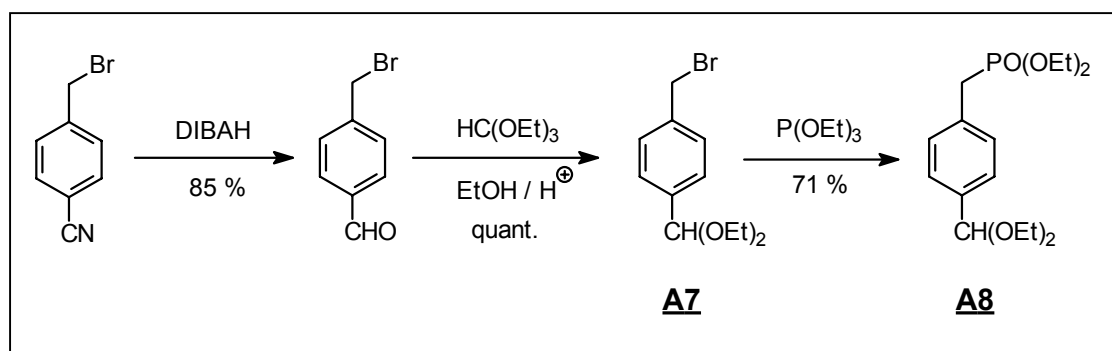


Bild 2-7: Herstellung von Diethyl-4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat **A8**.

Durch Wohl-Ziegler-Bromierung von *p*-Tolunitril und anschließender Reduktion mit DIBALH gelangt man zum *p*-Brommethylbenzaldehyd^[28]. Bevor die Brommethylgruppe zum Phosphonat umgewandelt werden kann, wird die oxidationsempfindliche Formylgruppe durch Acetalisierung geschützt. Um die säurelabile Schutzgruppe während der Reinigung nach der folgenden Umsetzung mit Triethylphosphit nicht wieder zu verlieren, muß über basisches Aluminiumoxid chromatographiert werden. Mit Hilfe des Bausteins **A8** ist es jetzt möglich, beliebige Benzaldehyde über die Horner-Reaktion in guten Ausbeuten um eine Styryleinheit zu verlängern. Diese Prinzip wurde mehrfach hintereinander auf die Verbindung **A4a** angewandt, so daß man schließlich bis zu dem um drei Styryleinheiten verlängerten Armbaustein **A11** gelangt (Bild 2-8).

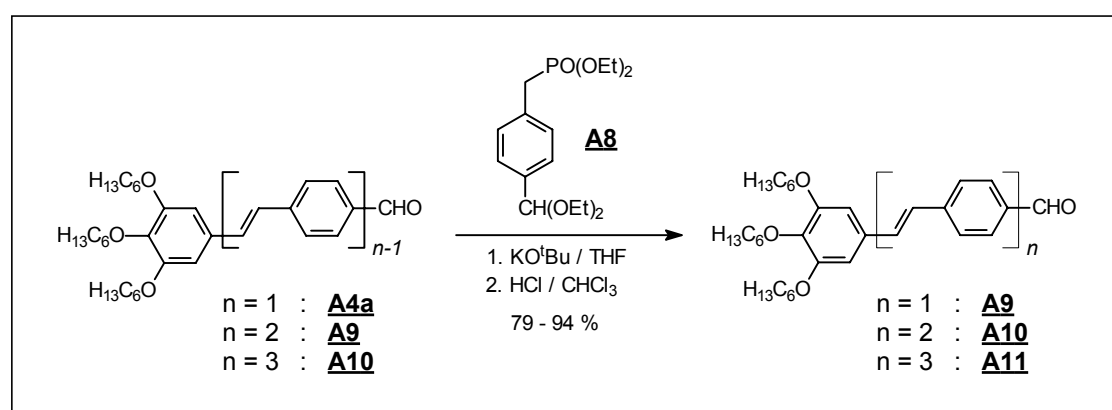


Bild 2-8: Sukzessive Verlängerung des Armbausteins um Styryleinheiten.

Im Gegensatz zu den Armbausteinen mit endständigen Formylgruppen, die als Reaktanden für die Horner-Olefinierung und die Kondensationsreaktionen an aktivierten Methylgruppen Verwendung finden, werden für den Einsatz in der Heck-Kupplung Vinylverbindungen benötigt. Diese werden über die Wittig-Reaktion mit

Triphenylmethylphosphoniumbromid oder -iodid aus den entsprechenden Aldehyden gewonnen (Bild 2-9).

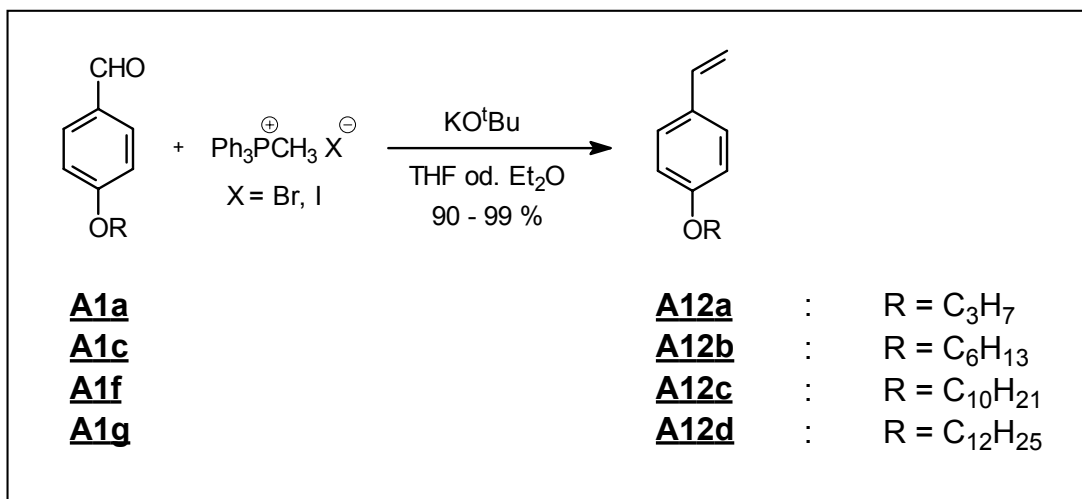


Bild 2-9: Herstellung p-alkoxy substituierter Vinylbenzole.

Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit werden bei Einsatz des Stilbenaldehyds **A6** deutlich geringere Ausbeuten als bei Einsatz der Benzaldehyde **A1** erreicht (Bild 2-10), obwohl unter Rückfluß gearbeitet wurde.

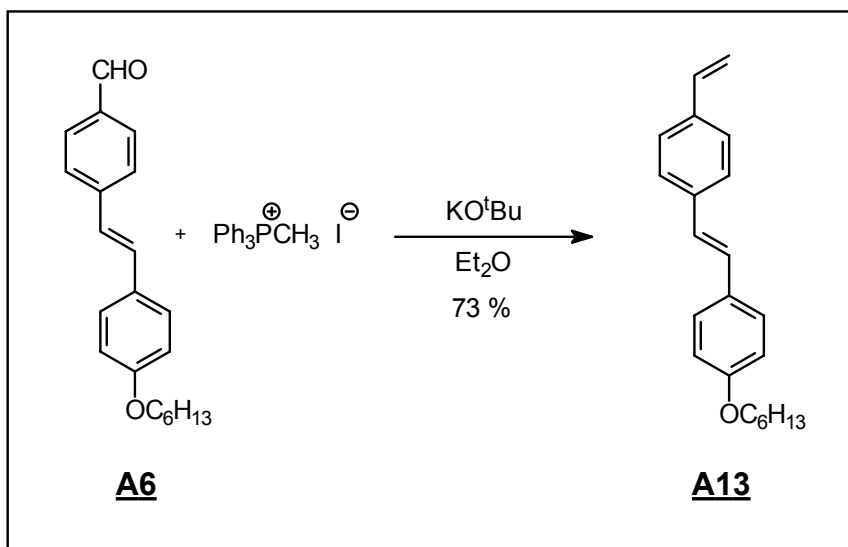


Bild 2-10: Synthese des Vinylstilbens **A13**.

2.4 Synthese der Hexastyrylbenzole

Bei der Synthese der Hexastyrylbenzole hat sich gezeigt, daß die sechs Styrylarme am günstigsten in einer Reaktionssequenz aus einer dreifachen Heck-Reaktion gefolgt von einer dreifachen Horner-Reaktion an den Benzolkern anbringen lassen^[4]. Die umgekehrte Reihenfolge, der Einsatz anderer Methoden der Doppelbindungsknüpfung oder gar eine sechsfache Heck-Reaktion^[18] führten nicht zum Erfolg.

Im ersten Schritt wird als Kernbaustein 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol^[29] **K1** in einer dreifachen Heck-Reaktion mit den *para*-substituierten Vinylbenzolen **A12** zu den entsprechenden 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tristyrylbenzolen **H1** umgesetzt (Bild 2-11). Die Ausbeuten schwanken dabei zwischen 50% und 29%. Versuche, die Ausbeuten durch Einsatz von 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol^[30] **K2** statt des 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1** zu steigern, führten zu einem Anstieg von Nebenprodukten, die durch Dehalogenierung entstanden waren.

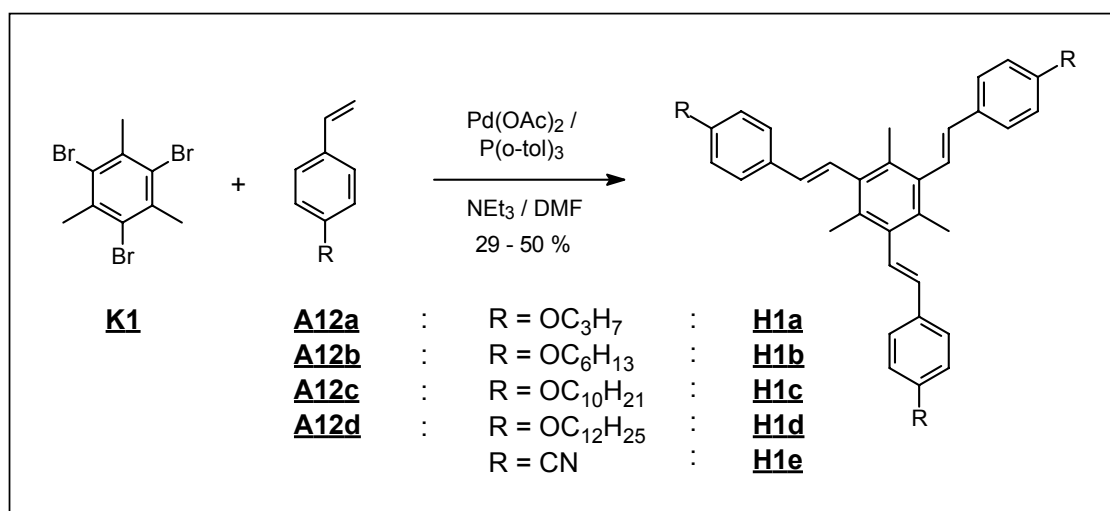


Bild 2-11: Heck-Reaktion zu Tristyrylmesitylenen **H1**.

Die Verlängerung der Konjugation in den Armen sollte durch den Einsatz von Vinylstilbenen in der Heck-Reaktion erreicht werden. Die Reaktion mit dem Vinylstilben **A12e** verläuft glatt zum Tristilbenylmesitylen **H2** (Bild 2-12), wogegen mit 4-[(*E*)-2-(4-Vinylphenyl)ethenyl]benzonitril^[31] nur das Zweifach-Kupplungsprodukt **H3** entsteht, welches sich dann aufgrund seiner Unlöslichkeit der Weiterreaktion entzieht (Bild 2-13). Aber auch das Tristilbenylmesitylen **H2** eignet sich nicht als Ausgangsbaustein zur Synthese von Hexastilbenylbenzolen, da die NBS-Bromierung sehr unselektiv erfolgt und der im Anschluß benötigte Phosphonsäureester nicht zu isolieren ist.

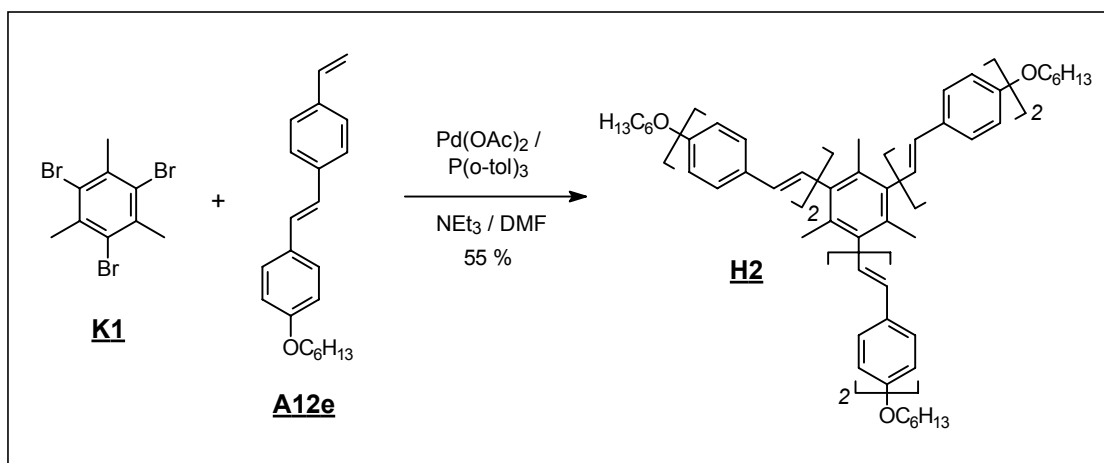


Bild 2-12: Heck-Reaktion zum Tristyrylbenzylmesitylenen **H2**.

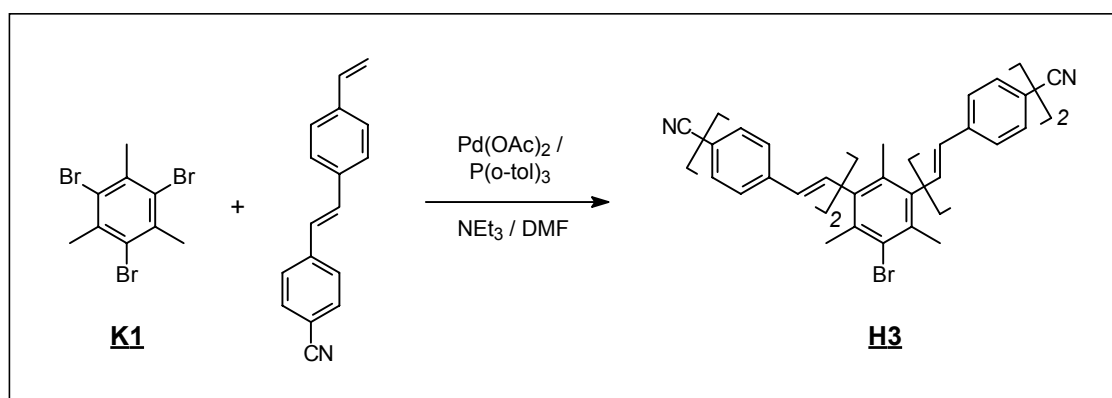


Bild 2-13: Heck-Reaktion mit 4-[(E)-2-(4-Vinylphenyl)ethenyl]benzonitril.

Die für die zweite Kupplungsreaktion benötigten Phosphonsäureester **H4** lassen sich durch Wohl-Ziegler-Bromierung der benzylichen Methylgruppen und anschließende Michaelis-Arbusow-Reaktion mit Triethylphosphit gewinnen (Bild 2-14). Der ausbeutebegrenzende Schritt ist dabei der erste, dessen vielfältige Bromierungsprodukte sich durch einfache Chromatographie nicht voneinander trennen lassen. Deshalb setzt man das entstandene Produktgemisch ohne weitere Reinigung zum gewünschten Phosphonsäureester um, der sich jetzt wesentlich einfacher von den Nebenprodukten der Bromierungsreaktion abtrennen läßt.

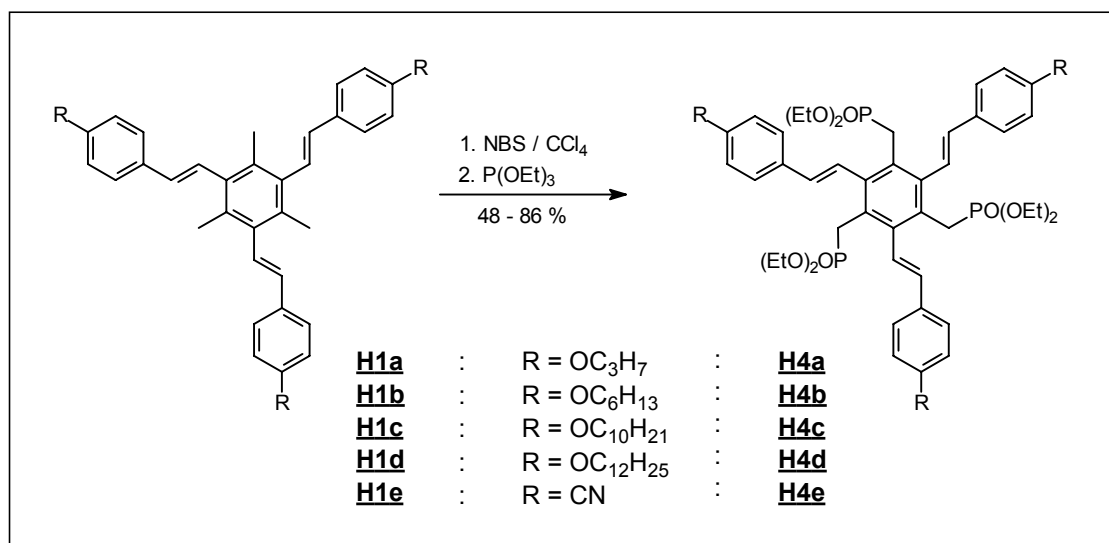


Bild 2-14: Herstellung der Phosphonate **H4**.

Die Hexastyrylbenzole **H5** erhält man schließlich durch Horner-Reaktion an den Phosphonsäureestern **H4** (Bild 2-15). Um den erhöhten sterischen Anspruch zu überwinden und eine möglichst vollständige Reaktion der Phosphonatgruppen zu ermöglichen wird die sehr kleine und starke Base Natriumhydrid verwendet und das Reaktionsgemisch mehrere Tage bei 80 °C kräftig gerührt. Auf diese Weise können für eine Dreifach-Reaktion erstaunlich hohe Ausbeuten von bis zu 80% erreicht werden.

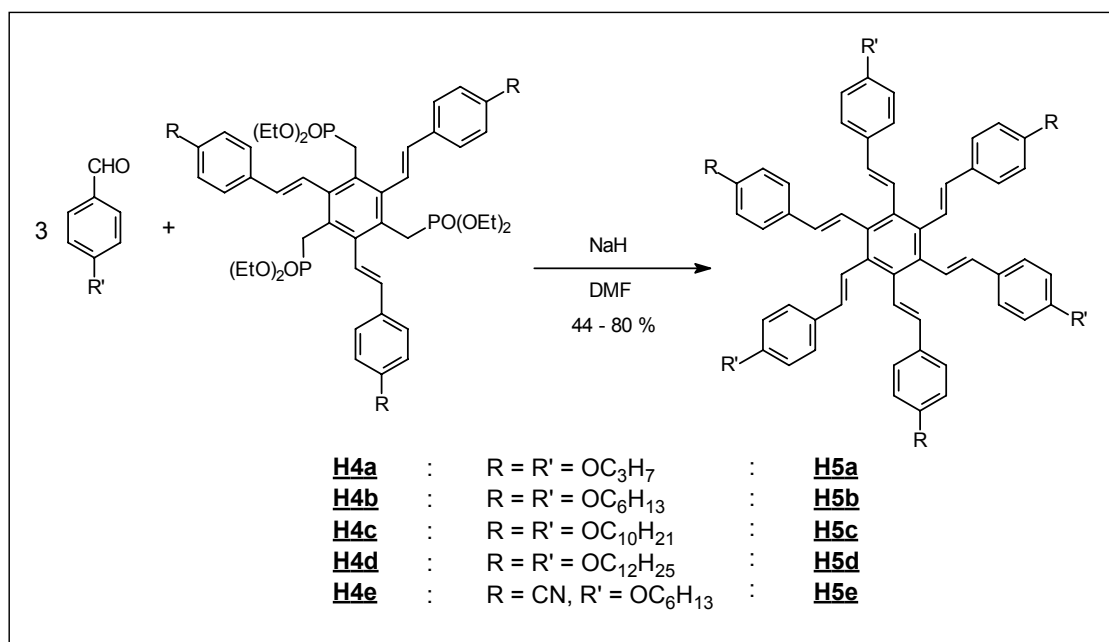


Bild 2-15: Horner-Reaktion zu den Hexastyrylbenzolen **H5**.

Um die kritische NBS-Bromierung in der Synthesesequenz zu vermeiden und somit zu den angestrebten Verbindungen mit erweiterter Konjugation in den Armen zu gelangen, wurde auch versucht, Hexastyrylbenzole ausgehend von anderen Kernbausteinen zu synthetisieren. Zum einen wurde 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzol^[32] **K6** und zum anderen 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trisformylbenzol^[32] **K4** als alternatives Startmaterial eingesetzt. Die Synthese der Bausteine erfolgt jeweils in zwei Stufen, ausgehend von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol^[29] **K1** bzw. 1,3,5-Tribrombenzol (Bild 2-16).

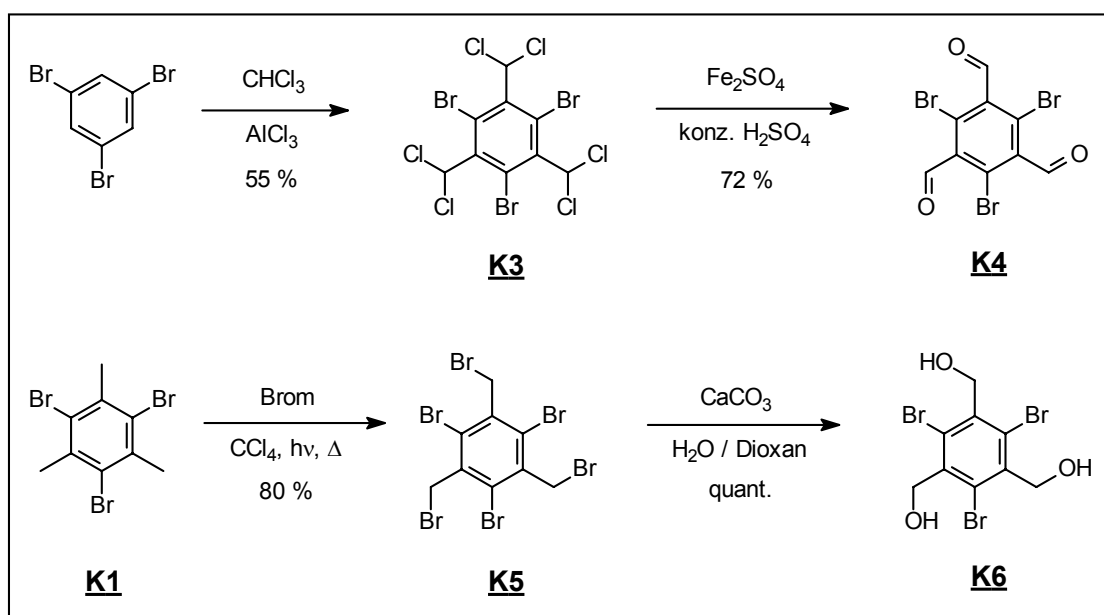


Bild 2-16: Synthese alternativer Kernbausteine.

Nach einer dreifachen Heck-Reaktion wäre es nun möglich, direkt, bzw. nach Oxidation der Hydroxymethylgruppen, über die Horner-Olefinierung zu den Hexastyrylbenzolen zu gelangen, ohne daß eine NBS-Bromierung zwischengeschaltet werden muß. Beide Varianten scheiterten allerdings bereits im ersten Schritt, der Heck-Reaktion, die jeweils nur unvollständig und unter partieller Dehalogenierung verlief (Bild 2-17).

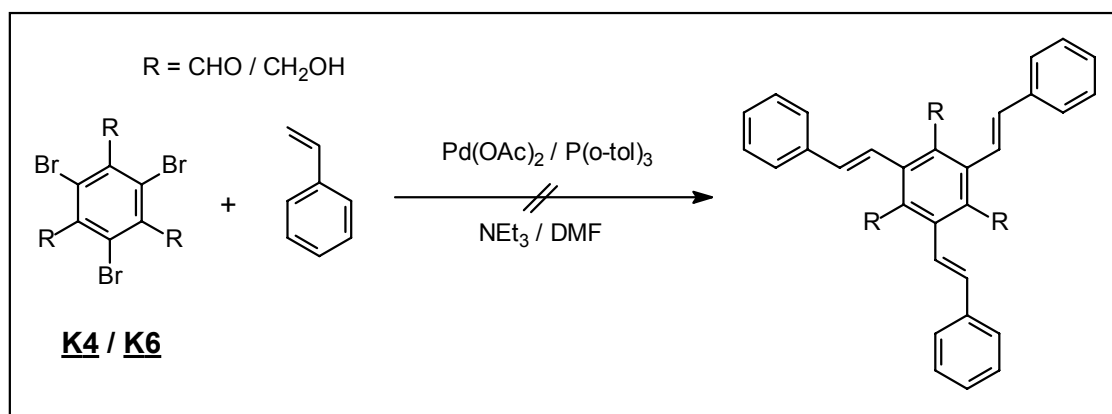


Bild 2-17: Heck-Reaktion an alternativen Kernbausteinen.

2.5 Synthese der Tristyryltriaazine

Da im Fall der Hexastyrylbenzole keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden konnten und auch eine Erweiterung der Konjugation in den Armen nicht möglich war, wurde im Anschluß versucht, ähnliche sternförmige Verbindungen, basierend auf einem s-Triazin-Zentrum, das an den Kohlenstoffatomen mit drei Armen verbunden werden soll, aufzubauen. Die Arme sollen dabei analog zu den Hexastyrylbenzolen über stilbenoide Doppelbindungen angebracht werden, so daß man Tristyryltriaazine bzw. deren Analoga mit erweiterter Konjugation in den Armen erhält. Alle Tristyryltriaazine wurden ausgehend von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** als Kernbaustein dargestellt. Synthesevarianten, die von Cyanurchlorid oder 2,4,6-Tris-(chlormethyl)-1,3,5-triazin ausgehen, waren in unserer Arbeitsgruppe bereits getestet worden, verliefen aber nicht erfolgreich^[33]. 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** erhält man durch Trimerisierung von 1-Ethoxyethaniminiumchlorid^[34] in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Natriumacetat (Bild 2-18). Obwohl die säurekatalysierte Trimerisierung des freien Iminoessigsäureethylesters zu höheren Ausbeuten führt^[35], wurde sie wegen dessen Instabilität und der damit verbundenen schlechten Lagerfähigkeit sowie des wesentlich höheren Arbeitsaufwandes nicht verwendet.

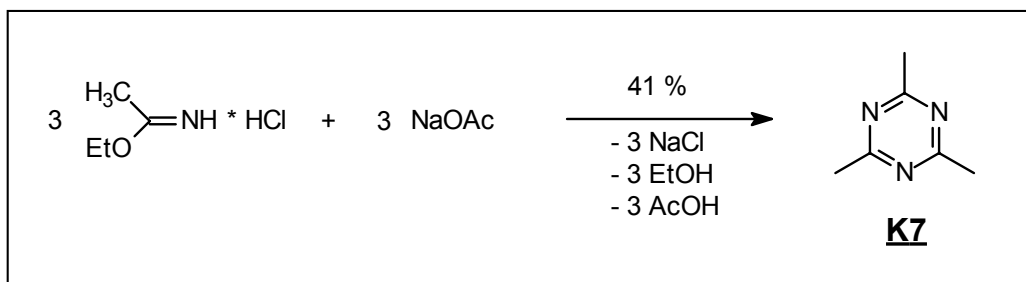


Bild 2-18: Trimerisierung von 1-Ethoxyethaniminiumchlorid.

Die Kondensation von Trimethyltriazin **K7** mit Benzaldehyd verläuft in konzentrierter Schwefelsäure in guten Ausbeuten, führt bei Verwendung alkoxy-substituierter Benzaldehyde aber zu deren Verseifung^[36] und wurde deshalb nicht verwendet. Durch die elektronegativen Stickstoffatome in den 2- und 4-Positionen ist die Acidität der Methylgruppen des Trimethyltriazins **K7** so stark erhöht, daß eine Kondensation mit Benzaldehyden auch im basischen Medium möglich wird. Literaturbekannt^[11] war bisher nur das unsubstituierte Tristyryltriazin **T1**, das durch Kondensation von Trimethyltriazin **K7** mit Benzaldehyd in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung bei Raumtemperatur gewonnen wurde. Zunächst wurden in Analogie dazu Benzaldehyd und *para*-substituierte Benzaldehyde mit Trimethyltriazin **K7** unter Rückfluß umgesetzt (Bild 2-19). Diese Bedingungen erwiesen sich schon bald als unzureichend, da die Ausbeuten mit steigender Länge der Alkylketten infolge von Löslichkeitsproblemen abnahmen. Als Nebenprodukte traten vermehrt die unvollständigen Kondensationsprodukte mit nur einem oder zwei Armen auf. Als günstiges Reaktionsmedium erwies sich Kalium-*tert*-butylat in THF, in dem die Umsetzungen entsprechend der Löslichkeit von Edukten und Produkten sogar bei Raumtemperatur erfolgen konnten. Außerdem konnte gezeigt werden, daß durch geschickte Wahl des Reaktionsmediums, sowie der richtigen Stöchiometrie die unvollständigen Ein- und Zweifach-Kondensationsprodukte sogar selektiv zu den Hauptprodukten gemacht werden konnten (Bild 2-26). In Fällen, bei denen sich das Produkt nur schwer von überschüssigem Eduktaldehyd isolieren läßt, empfiehlt es sich, vor Abbruch der Reaktion noch etwas Trimethyltriazin **K7** als "Opferreagens" zuzugeben und bis zur vollständigen Umsetzung des Aldehyden nachzurühren. Die dabei entstehenden unvollständigen Kondensationsprodukte lassen sich aufgrund ihrer stärkeren Polarität sehr leicht durch Chromatographie an Kieselgel abtrennen.

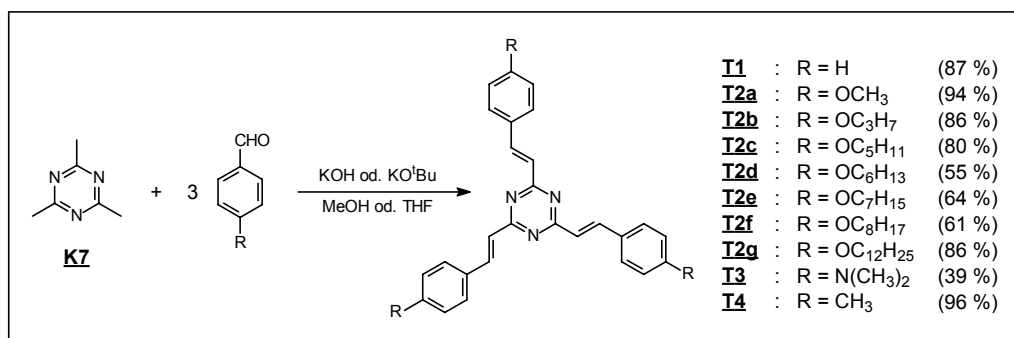


Bild 2-19: Herstellung der Tristyltriaazine **T1** bis **T4**.

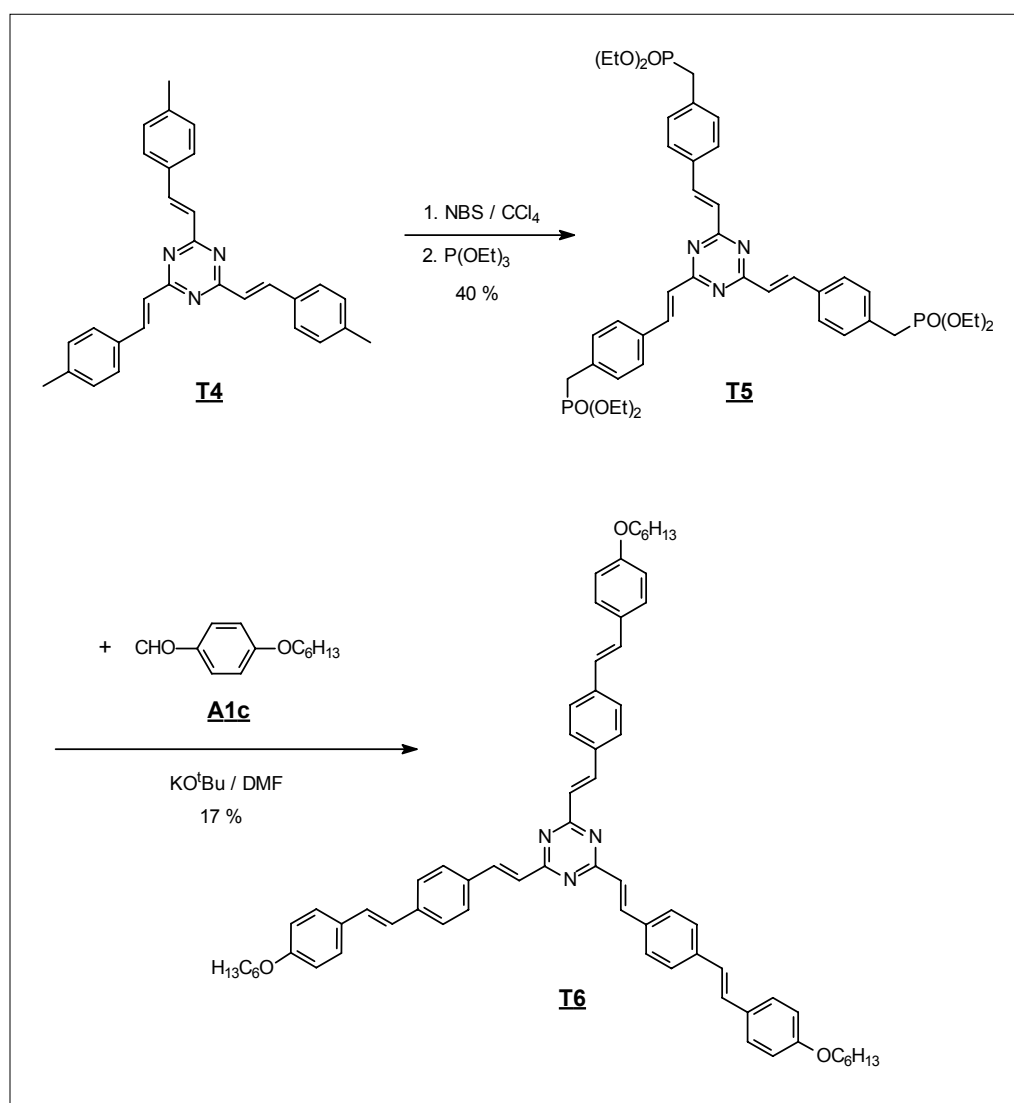


Bild 2-20: Erweiterung der Konjugation in den Armen der Tristylmesitylene.

Ausgehend von 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-methylphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T4** wurde analog zu den Phosphonaten **H4** die Verbindung **T5** dargestellt, um anschließend über die Horner-Reaktion zu Tristyryltriazinen mit erweiterter Konjugation in den Armen zu gelangen (Bild 2-20). Wegen der geringen Löslichkeit der Produkte gelingt dies gerade noch für Verbindung **T6**, wenn auch in sehr niedriger Ausbeute.

Der Versuch, das nächst höher konjugierte Strukturanalogon durch Einsatz des Stilbenaldehyds **A6** in der Horner-Reaktion mit dem Phosphonester **T5** zu erzeugen, scheiterte dagegen an Löslichkeitsproblemen. Das gewünschte Produkt konnte zwar massenspektrometrisch mit minimaler Intensität in der Reaktionslösung detektiert werden, war wegen seiner geringen Menge aus dieser allerdings nicht zu isolieren (Bild 2-21). Die Synthese höher konjugierter Tristyryltriaazine gelang (Bild 2-24) durch den Einsatz von Armbausteinen, die mehr als eine löslichkeitsvermittelnde Alkoxyseitenkette tragen.

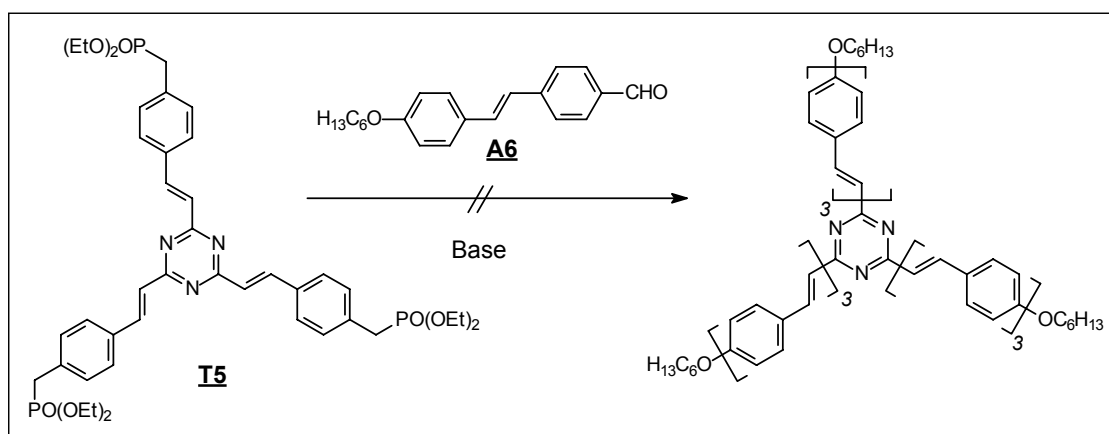


Bild 2-21: Limitierung der Methode.

Die Verbindungen **T2** (Bild 2-19) zeigten keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Allerdings findet man ungewöhnlich breite Schmelzpeaks in den DSC-Aufnahmen der *para*-alkoxy-substituierten Verbindungen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen in den Alkylketten **T2d-T2g**. Aufgrund dieser Beobachtung lag es nahe, die Anzahl der Alkoxyketten an den Armen zu erhöhen, um flüssigkristalline Phasen zu erhalten. Die Anzahl der Alkoxyseitenketten wurde zunächst durch Einsatz von 3,4-Bis(octyloxy)benzaldehyd^[37] auf zwei in allen drei Armen gesteigert (Bild 2-22). Das resultierende Tristyryltriazin **T7** zeigt nun auch flüssigkristalline Eigenschaften. Diese sind allerdings auf einen sehr schmalen Temperaturbereich von weniger als 10 K begrenzt.

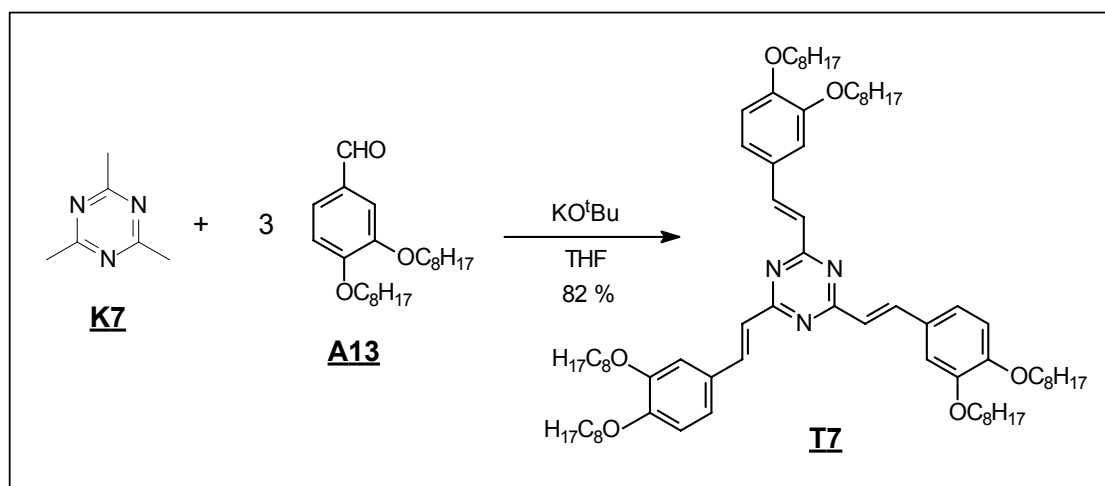


Bild 2-22: Herstellung des Tristyryltriiazins **17**.

Im Fall der Tristyrylbenzole war bereits bekannt, daß bei gleichzeitiger Alkoxysubstitution in den 3-, 4- und 5-Stellungen der peripheren Benzolringe LC-Phasen gebildet werden^[38]. Deshalb wurde dieses Substitutionsmuster auf die Tristyryltriazine übertragen (Bild 2-23).

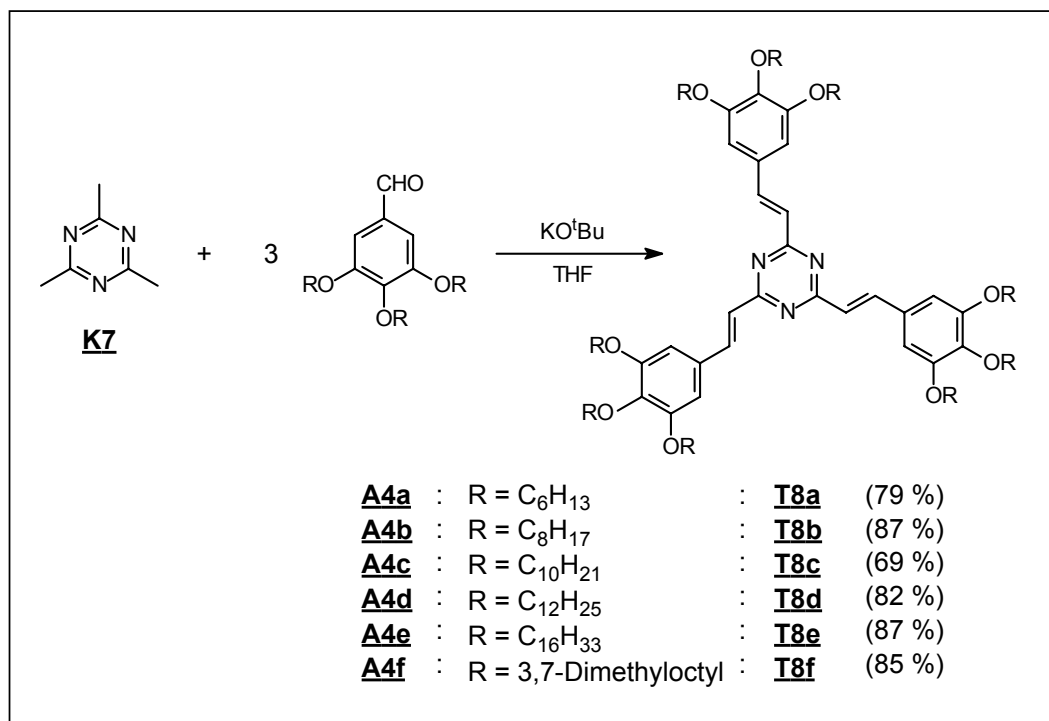


Bild 2-23: Herstellung flüssigkristalliner Tristyryltriazine **18**.

Dazu wurde das Trimethyltriazin mit den dreifach alkoxysubstituierten Benzaldehyden **A4** umgesetzt. Alle Tristyryltriazone **T8**, die auf diese Weise in guten Ausbeuten erhalten wurden, zeigen Flüssigkristallinität mit zum Teil großen Phasenbreiten.

Die Erweiterung der Konjugation in den Armen, durch Einfügen weitere Styryleinheiten zwischen den Triazinkern und die alkoxykettenträgenden peripheren Benzolringe, wurde durch den Einsatz der Aldehyde **A9-A11** in der Kondensationsreaktion möglich (Bild 2-24). Aus Gründen der mit wachsendem n sinkenden Löslichkeit der Verbindungen **T9-T11** sinken auch deren Ausbeuten stetig, so daß die Synthese des entsprechenden Sternmoleküls mit $n = 4$ nicht mehr sinnvoll erscheint.

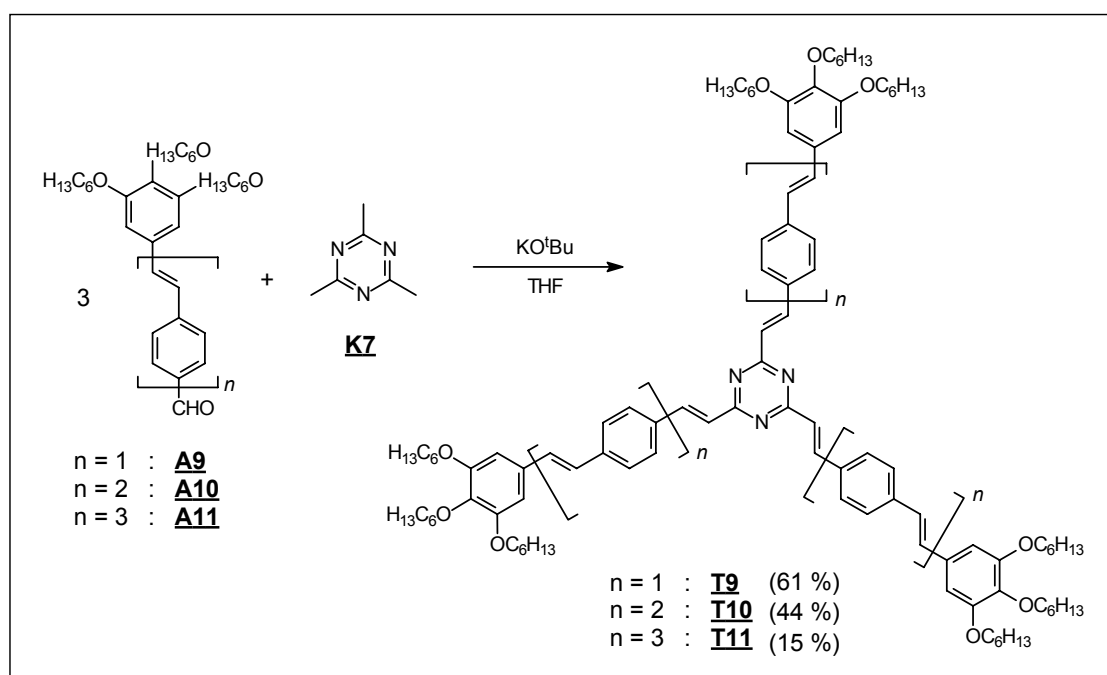


Bild 2-24: Synthese sternförmiger Triazine mit erweiterter Konjugation in den Armen.

In Analogie zu Untersuchungen an Tristilbenylderivaten des Benzols^[2] wurde versucht, das Auftreten diskotisch-nematischer Mesophasen zu induzieren, indem die Alkoxyketten an den Armbausteinen **A14** und **A15** so angebracht wurden, daß sie in den Triazinen **T12** und **T13** die Freiräume zwischen den Armen ausfüllen und nicht wie in den bisherigen Fällen zu einer Mikrophasensegregation und damit zu einer kolumnaren Anordnung der Moleküle führen können (Bild 2-25).

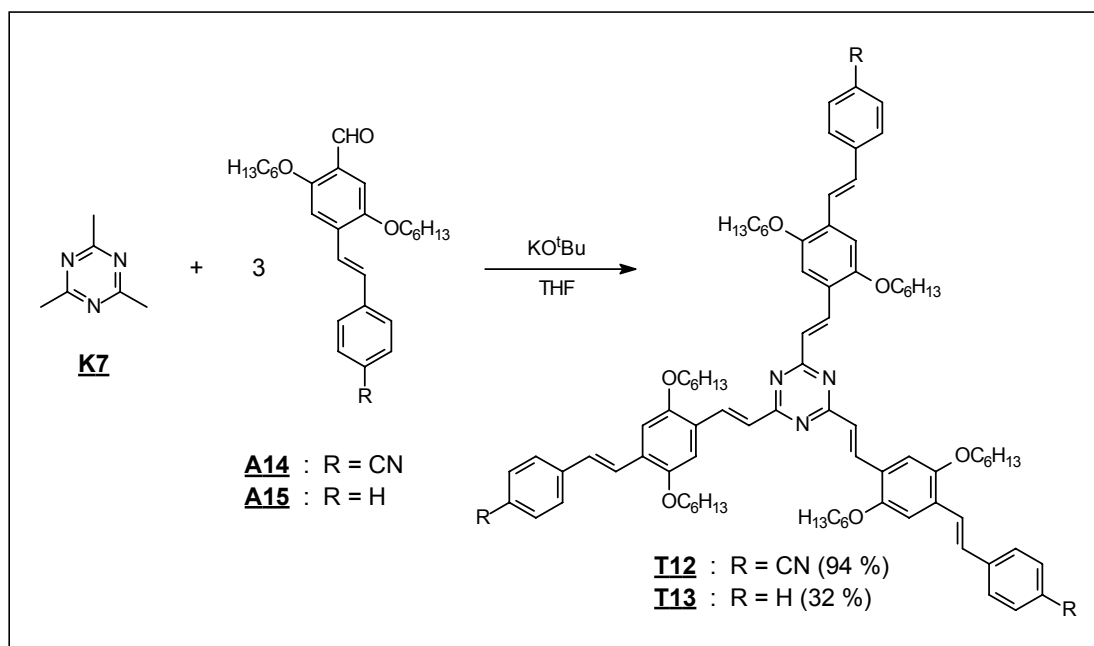


Bild 2-25: Herstellung der Triazine **T12** und **T13**.

Setzt man die Benzaldehyde mit dem Trimethyltriazin im Verhältnis 1:1 oder 2:1 um, so kann man erzwingen, daß die bereits zuvor als Nebenprodukte beobachteten Verbindungen, bei denen die Kondensation nur an einer oder zwei Methylgruppen stattgefunden hat, als Hauptprodukte entstehen. Dies wurde exemplarisch in einigen Fällen gezeigt (Bild 2-26). Besonderes Interesse besteht an solchen Verbindungen mit freien Funktionalitäten, da sie als Bausteine in der Synthese von Polymeren oder großen Ringen sowie phasmodischen oder bananenförmigen Flüssigkristallen^[39] eingesetzt werden können.

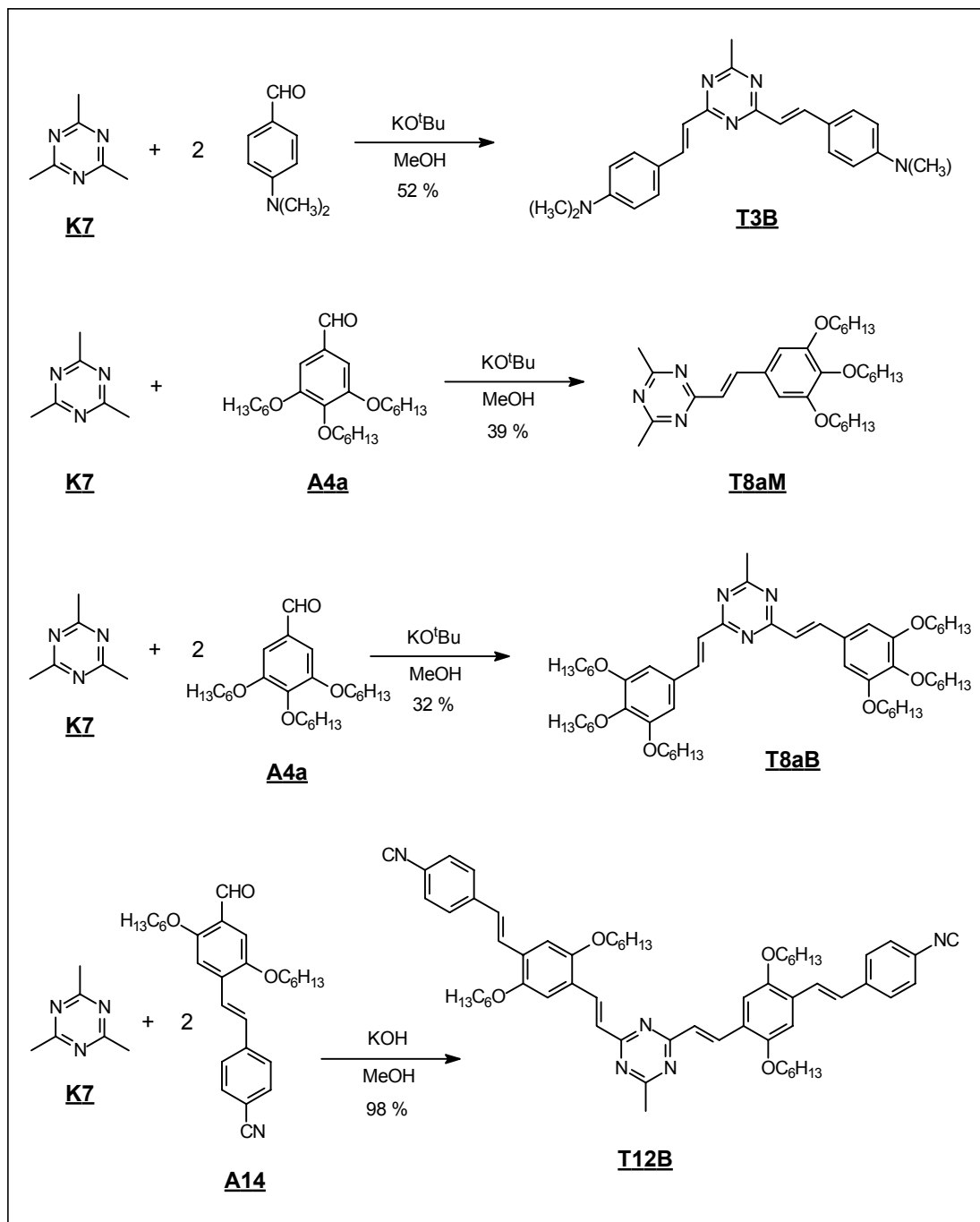


Bild 2-26: Selektiv partielle Kondensationsreaktionen.

3 NMR-Spektroskopische Charakterisierung

Im folgenden werden NMR-spektroskopische Daten und Besonderheiten exemplarisch für die einzelnen Substanzklassen der in dieser Arbeit synthetisierten sternförmigen Moleküle beschrieben.

3.1 Tristyrylmesitylene

Die *para*-alkoxysubstituierten Tristyrylmesitylene weisen im Aliphatenbereich der ^1H -NMR-Spektren neben den Resonanzen der jeweiligen Alkoxy substituenten ein Singulett bei $\delta = 2.33$ bis 2.38 für die benzyllischen Methylgruppen am zentralen Benzolring auf. Im Aromatenbereich findet man ein AA'BB'-Spinsystem für die je vier Protonen der 1,4-disubstituierten Benzolringe, wobei die zur Alkoxygruppe *ortho*-ständigen bei höherem Feld ($\delta = 6.88$ bis 6.92) und die zur Alkoxygruppe *meta*-ständigen bei tieferem Feld ($\delta = 7.42$ bis 7.46) liegen. Die olefinischen Protonen der *trans*-konfigurierten Doppelbindungen ergeben ein AB-Spinsystem mit der für die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung typischen Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} \approx 16$ Hz. Die genaue Zuordnung der beiden Signale zu innerem und äußerem Proton (Bild 3-1) ist allerdings nicht trivial. Am Beispiel von Verbindung **H1b** soll hier die Analyse des Problems beschrieben werden. Das Dublett bei tieferem Feld erscheint ($\delta = 6.45$) etwas verbreitert gegenüber dem bei höherem Feld ($\delta = 7.00$).

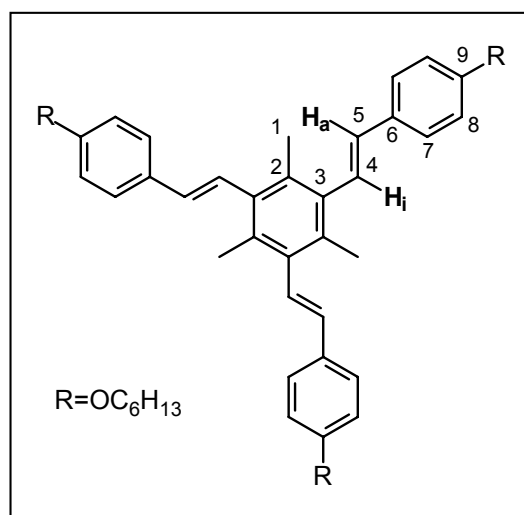


Bild 3-1 Lage von innerem (H_i) und äußerem (H_a) olefinischen Proton.

Dies könnte durch eine kleine, nicht aufgelöste Long-Range-Kopplung zu den Protonen der benzylichen Methylgruppen bzw. zu den ortho-Protonen des peripheren Benzolrings begründet sein. Da die H,H-Kopplungen über vier oder mehr Bindungen von ähnlicher Größe sind, kann ein Homodecoupling-Experiment hier keine eindeutige Klärung bringen. Falls die Verbindung im zeitlichen Mittel eine ebene Struktur aufweist, sollte der räumliche Abstand zwischen den Protonen der benzylichen Methylgruppen und dem äußeren Proton H_a deutlich kleiner sein als zu dem inneren Proton H_i , was zu einem großen Intensitätsunterschied zwischen den beiden zugehörigen Dubletts im NOE-Differenzspektrum führen müßte, wenn auf die benzylichen Methylgruppen eingestrahlt wird. Das Experiment liefert allerdings annähernd gleiche Intensitäten für beide Signale (Bild 3-2). Der Grund dafür liegt in der starken sterischen Hinderung zwischen den Protonen der olefinischen Doppelbindung und den Methylgruppen, die zu einem Herausdrehen der Doppelbindung aus der Ebene des zentralen Benzolringes führt. Eine semiempirische Molekülrechnung (AM1 Geometrieoptimierung) bestätigt dies. Der Torsionswinkel liegt danach im Mittel bei etwa 58° , was zu beinahe gleichen Abständen zwischen den beiden olefinischen Protonen und den Methylgruppen führt.

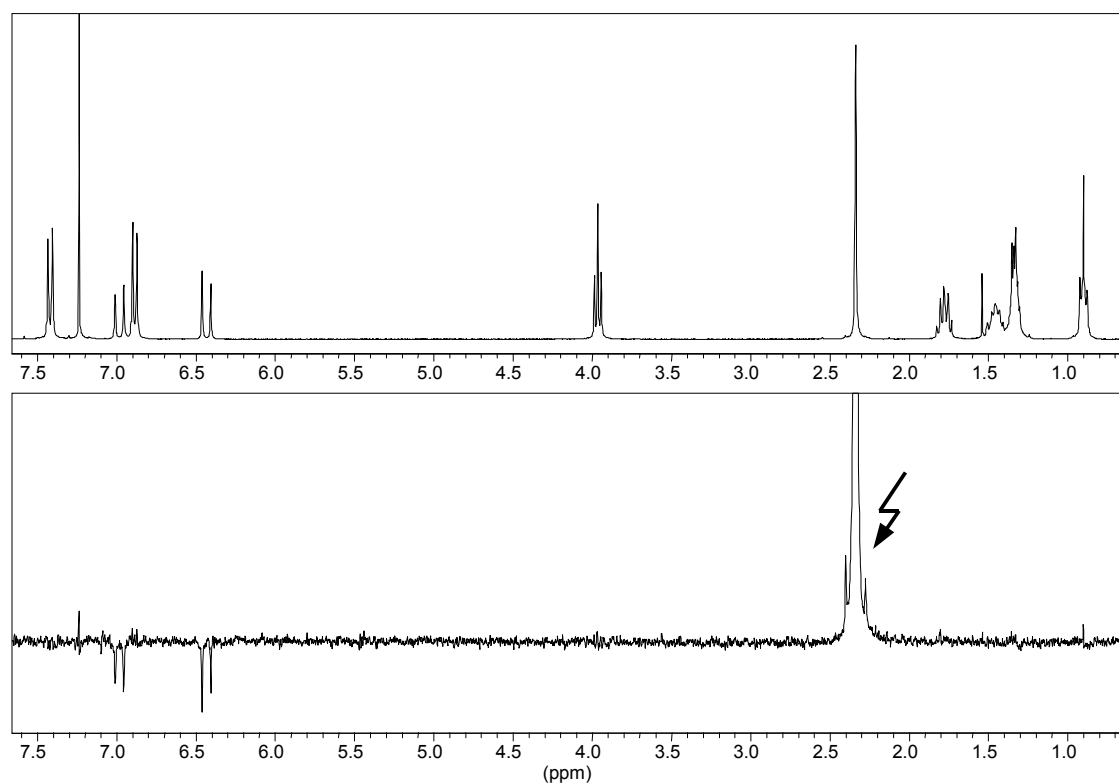


Bild 3-2 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (oben) und NOE-Differenzspektrum (unten) von **H1b**.

Eine vorläufige Zuordnung erhält man durch die zweidimensionale heteronukleare Korrelationsspektroskopie. Bei der Aufnahme eines HMBC-Spektrums werden bevorzugt Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen über mehr als eine Bindung registriert (Bild 3-3). Unter der Prämisse, daß bei Aromaten die $^3J_{C,H}$ -Kopplung größer als die $^2J_{C,H}$ -Kopplung ist, ist es möglich, zunächst von den sicher zugeordneten benzylicischen Methylprotonen sowie den zu den Alkoxysubstituenten *ortho*-ständigen Protonen auf die quartären Kohlenstoffatome 3 und 6 zu schließen. Ausgehend von diesen gelingt nun wiederum die Zuordnung der olefinischen Protonen 4 und 5.

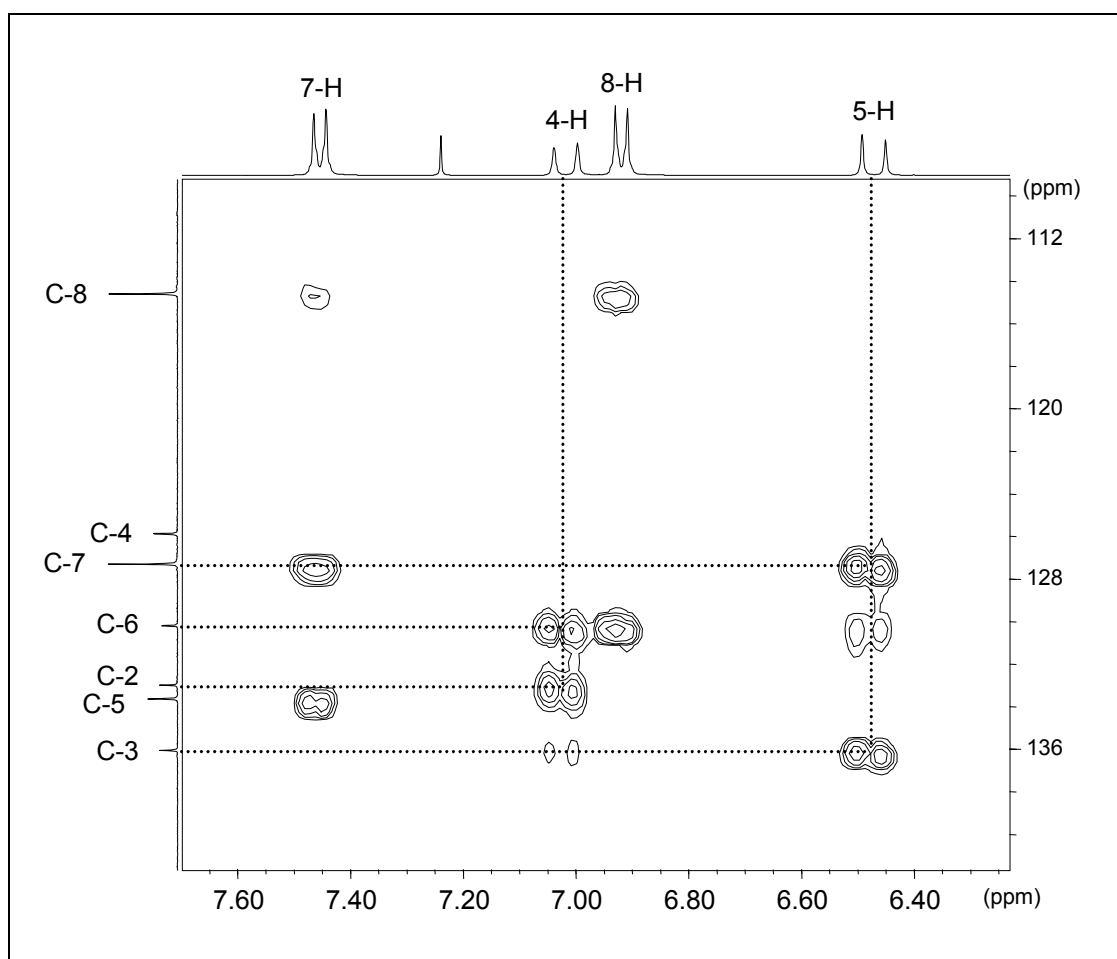


Bild 3-3 Ausschnitt des HMBC-Spektrums von **H1b**.

Wie bereits erwähnt, geschieht diese Zuordnung unter einer Prämisse für die Größe der long-range-Kopplungen. Eine Zuordnung, die ohne jegliche vorausgesetzte Annahmen auskommt, erreicht man durch die Synthese der deuterierten Modellverbindung **V1D** (Bild 3-4).

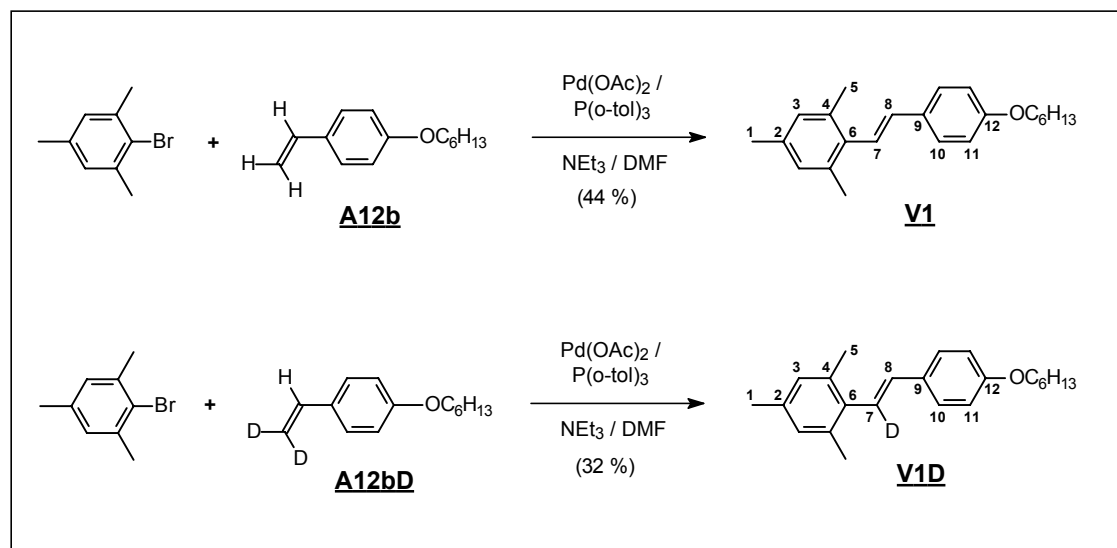


Bild 3-4 Synthese der Modellverbindungen **V1** und **V1D**.

Die nicht deuterierte Modellverbindung **V1** liefert ein ^1H -NMR-Spektrum, das dem von Verbindung **H1b** bis auf ein zusätzliches Singulett für das Proton 3 im Aromatenbereich und unterschiedliche Intensitätsverhältnisse gleicht. Im Fall der an Kohlenstoffatom 7 deuterierten Verbindung **V1D** verschwindet das Dublett für das innere Wasserstoffatom und das Dublett für das äußere Wasserstoffatom wird auf ein durch die $^3J_{\text{D,H}}$ -Kopplung stark verbreitertes Singulett reduziert. Da der Deuterierungsgrad nur ca. 80% beträgt, sind noch Restsignale der undeuterierten Verbindung zu sehen (Bild 3-5). Die Zuordnung des Hochfeldsignals zum äußeren und des Tieffeldsignals zum inneren Proton an der olefinischen Doppelbindung ist damit zweifelsfrei bewiesen. Dieses Ergebnis lässt sich auf die Verbindungsklassen der Phosphonate und Hexastyrylbenzole übertragen.

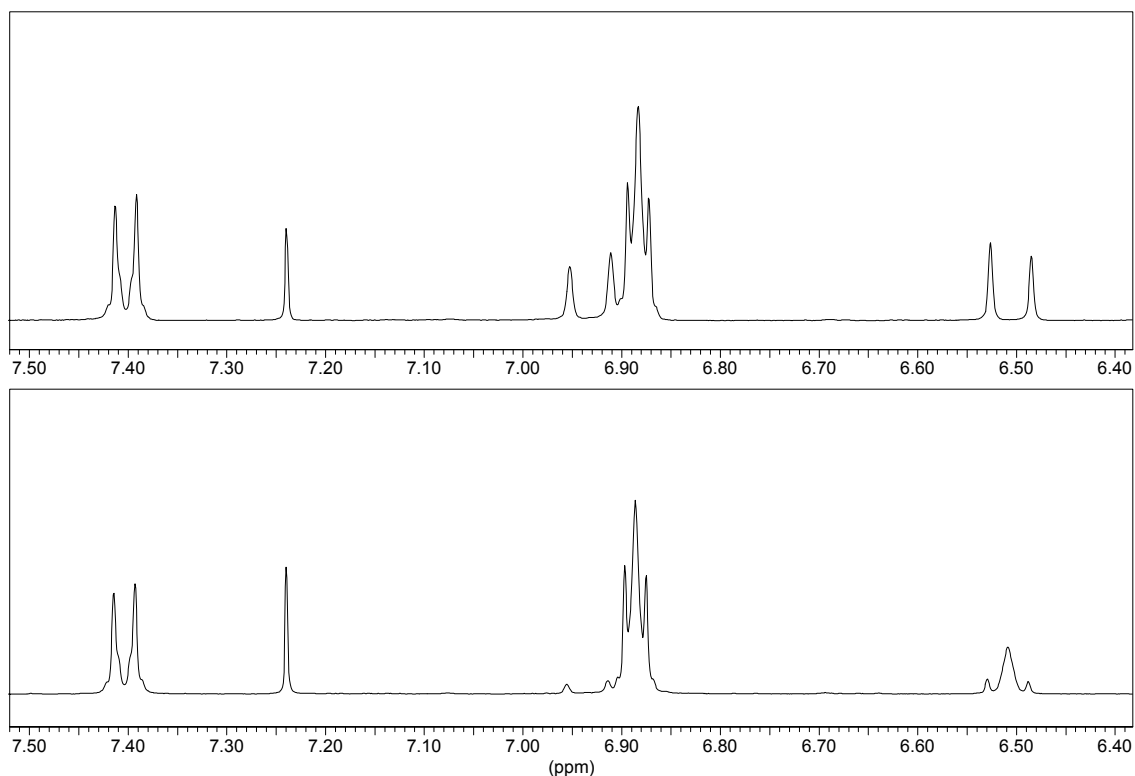


Bild 3-5 Aromatenbereich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **VI** (oben) und **VID** (unten).

In den ^{13}C -NMR-Spektren der alkoxysubstituierten Tristyrylmesitylene **H1** lassen sich die Signale der Kohlenstoffatome 1 (19.1 ppm), 7 (127.3 ppm), 8 (114.7 ppm) und 9 (158.8 ppm) direkt aufgrund ihrer Lagen und Intensitäten zuordnen. Sie differieren abhängig von der Länge der Alkoxykette, wie auch die übrigen Signale im Aromatenbereich, um ein bis zwei Einheiten in der ersten Nachkommastelle. Analog zu den quartären Kohlenstoffatomen 3 (136.1 ppm) und 6 (130.3 ppm) erfolgt die Zuordnung der Kohlenstoffatome 2 (133.0 ppm), 4 (126.0 ppm) und 5 (133.7 ppm) über die zweidimensionale Heterokorrelation. Bzgl. der Numerierung siehe Bild 3-1.

3.2 Sternförmige Phosphonate

Bei den Phosphonsäurediethylestern **H4** ist die starke Kopplung mit den Phosphorkernen bei der Signalzuordnung der Protonen sowie der Kohlenstoffatome hilfreich. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen sind die Signale der olefinischen Protonen 3 (7.32 ppm) und 4 (6.52 ppm) bezüglich der Tristyrylmesitylene durch die Anwesenheit der Phosphonatgruppe zu tiefem Feld hin verschoben. Für die zu den Alkoxyketten *ortho*-ständigen Protonen 7/7' (6.92 ppm) wird ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Die zu den Alkoxyketten *meta*-ständigen Protonen 6/6' absorbieren fast unverändert bei 7.44 ppm. Das Signal für die dem Phosphoratom direkt benachbarten

Protonen der Methylengruppe erscheint als ein Dublett (3.48 ppm) mit einer für benachbarte Phosphoratome typischen Kopplungskonstanten von ${}^2J_{\text{H,P}} = 22.9$ Hz.

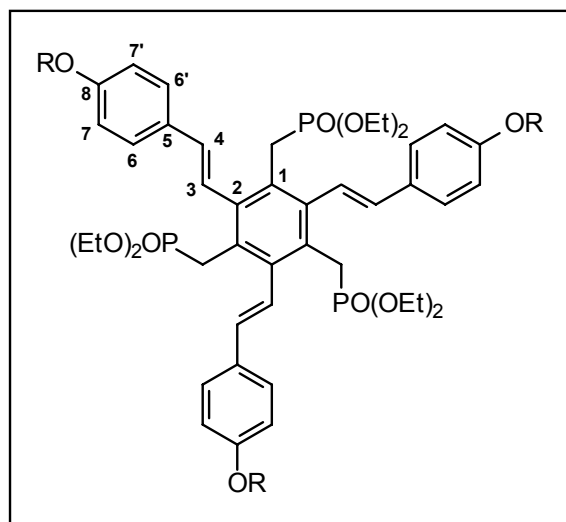


Bild 3-6 Numerierung der sternförmigen Phosphonate **H4**.

In den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren liegen die Signale für die Kohlenstoffatome in den Styrylresten annähernd unverändert im Vergleich zu den Tristyrylmesitylenen. Alle übrigen Resonanzen zeigen Kopplungen zu einem oder im Fall der beiden quartären Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings zu mehreren Phosphoratomen, was zu Signalaufspaltungen oder bei sehr kleinen Kopplungen zu stark verbreiterten Linien führt. Die Ethylestergruppen absorbieren bei 16.4 ppm (CH_3) und 61.8 ppm (CH_2) mit starker Linienverbreiterung. Das gleiche gilt für die beiden quartären Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings, die bei 128.3 ppm (C-1) und 139,3 ppm (C-2) liegen. In einigen Fällen beobachtet man für C-2 eine quartettähnliche Signalaufspaltung mit Kopplungskonstanten im Bereich von 4 bis 6 Hz. Der dem Phosphoratom direkt benachbarte Methylenkohlenstoff zeigt ein Dublett bei 30.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^1J_{\text{P,C}} = 137$ Hz.

3.3 Hexastyrylbenzole

Der wesentliche Unterschied zu den Spektren der Tristyrylmesitylene besteht im Fehlen der ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ - Signale für die benzyliche Methylgruppe und der Erhöhung der Symmetrie der Verbindungen. Die Hexastyrylbenzole besitzen eine sechszählige Symmetrieachse, die senkrecht auf dem zentralen Benzolring steht, im Vergleich zu

einer dreizähligen Achse im Fall der Tristyrylmesitylene. Das führt zu nur noch einem Signal für die quartären Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings.

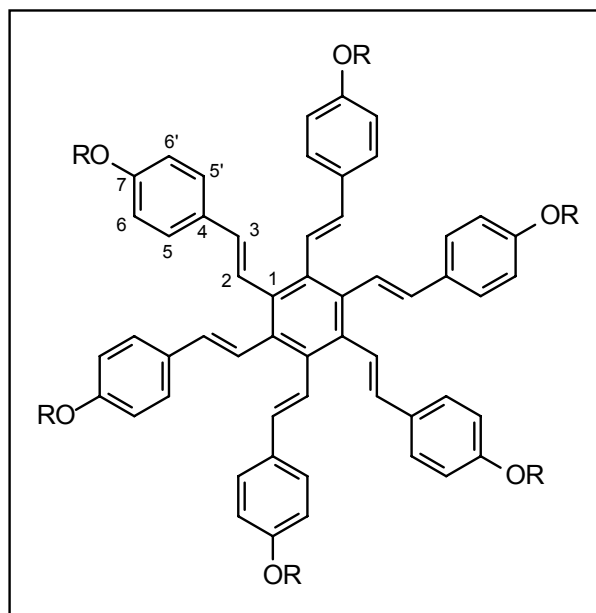


Bild 3-7 Numerierung der Hexastyrylbenzole **H5a-d**.

Während man für die Resonanzen der Protonen der *E*-konfigurierten Doppelbindung Dubletts ($^3J_{H,H} = 16.7$ Hz) in den gleichen Lagen wie bei den Tristyrylmesitylenen findet, liegen die Protonen der peripheren Benzolringe deutlich zu hohem Feld verschoben. Sie ergeben ein AA'BB'-Spinsystem mit chemischen Verschiebungen von 6.64 ppm für die Protonen 6/6' und 6.33 ppm für die Protonen 5/5'. Die ^{13}C -Kerne liegen bis auf die Ausnahmen von C-1 (133.7-134.2 ppm) und C-2 (127.1 ppm) bei gleichen Verschiebungen wie ihre Pendants bei den Tristyrylmesitylenen.

Im Fall der Cyanoverbindung **H5e** ist die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht möglich. Selbst das ^1H -NMR-Spektrum gelingt nur bei erhöhter Temperatur (80 °C) in Dideuterotetrachlorethan. Bei tiefstem Feld absorbiert das AA'BB'-Spinsystem der Cyanophenylgruppe (13/13'-H bei 7.52 ppm und 12/12'-H bei 7.40) gefolgt vom olefinischen Proton 9-H bei 7.37 ppm ($^3J_{H,H} = 17.0$ Hz) dessen Kopplungspartner 10-H bei 6.78 ppm liegt. Die Protonen des *para*-Alkoxystyrylarms absorbieren bei tieferem Feld als die entsprechenden Protonen der Verbindung **H5b**. Die beiden Protonen der Doppelbindung 2-H und 3-H bilden ein AB-Spinsystem bei 7.04 und 6.63 ppm mit einer Kopplungskonstante von 16.7 Hz. Die Protonen 5, 5', 6 und 6' bilden ein AA'BB'-Spinsystem bei 7.22 und 6.81 ppm.

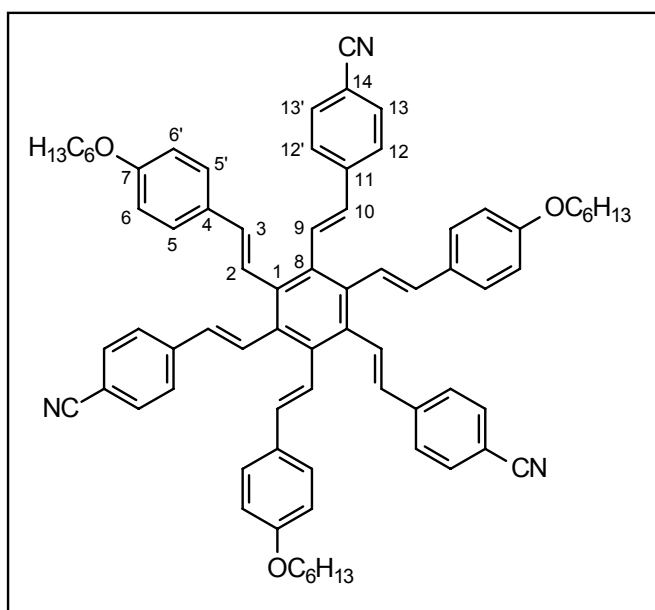


Bild 3-8 Numerierung des Hexastylbenzols **H5e**.

3.4 Tristyltriazine

Die Tristyltriazine besitzen, genau wie die Tristylmesitylene eine dreizählige Symmetrieachse, die senkrecht auf der Ebene des zentralen Benzolkerns steht. Dadurch wird die Anzahl der Linien in den Spektren gegenüber Substanzen vergleichbarer Größe mit niedrigerer Symmetrie stark verringert, was ihre Zuordnung erleichtert. Bei den Tristyltriazinen **T2** beobachtet man lediglich vier Signale im Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Das AA'BB'-Spinsystem absorbiert bei 7.61 ppm (6/6') und 6.92 ppm (5/5'). Auffällig sind die stark unterschiedlichen Verschiebungen der Protonen der olefinischen Doppelbindung, die ein AB-Spinsystem bilden, dessen Signale um mehr als 1 ppm differieren. Die beiden entsprechenden Dubletts besitzen für alle synthetisierten Styryltriazine Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{H,H}} = 15.7 - 16.1$ Hz und liegen bei 8.06 - 8.31 ppm für das äußere Proton 3 und bei 6.91 - 7.17 ppm für das innere Proton 2. Im Fall der Verbindungen vom Typ **T8** erhält man für die Protonen 5 und 5' an den peripheren Benzolringen ein Singulett bei 6.88 ppm.

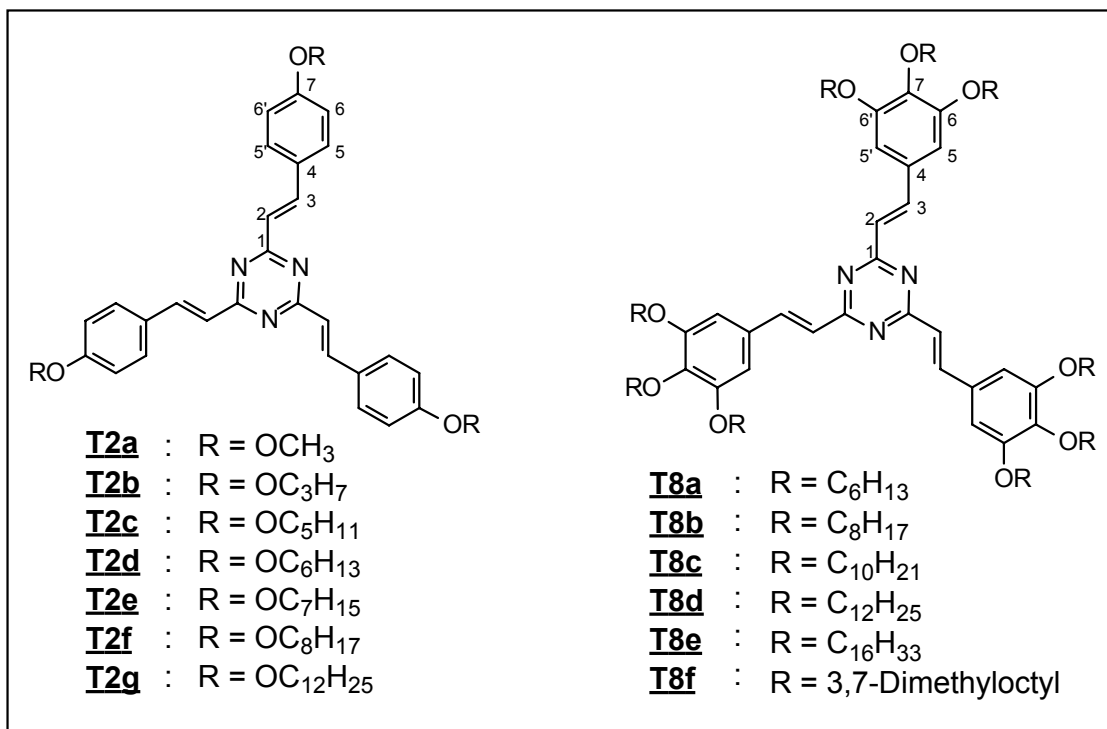


Bild 3-9 Numerierung der Tristyryltriazine **T2** und **T8**.

Charakteristisch für die ¹³C-NMR-Spektren der Tristyryltriazine ist die Lage des quartären Kohlenstoffatoms des Triazinrings bei 171 ppm und des äußeren Kohlenstoffatoms der Doppelbindung C-3, das mit 141 ppm um mehr als 7 ppm zu tiefem Feld hin verschoben ist bzgl. des vergleichbaren Kohlenstoffatoms C-5 bei den Tristyrylmesitylenen. Die übrigen Resonanzen der Styrylarme variieren im Vergleich zu den Tristyrylmesitylenen nur um ein bis zwei ppm.

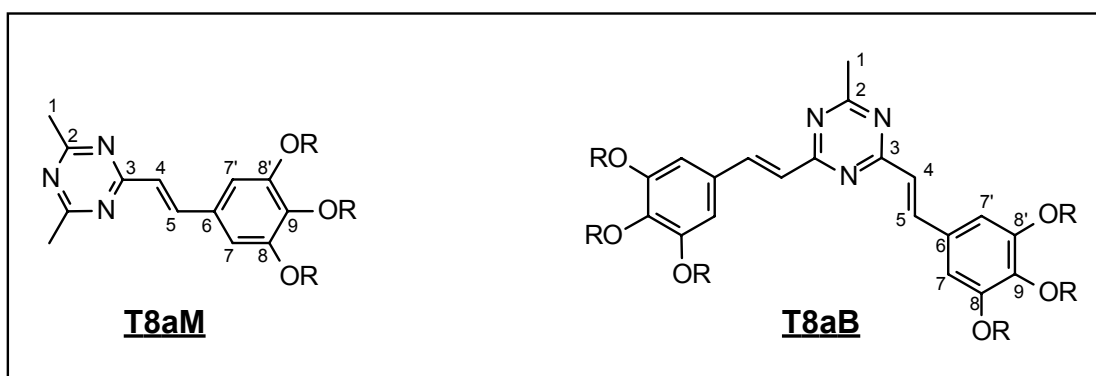


Bild 3-10 Numerierung der zwei- und dreiarmigen Styryltriazine **T8aM** und **T8aB**.

Die Verbindungen **T8aM** und **T8Ab**, die nur einen bzw. zwei Styrylarme tragen, ergeben ähnliche Spektren mit einem zusätzlichen Signal für die Methylgruppe(n) am Triazinring bei ca. 2.6 ppm und Signalen für die übrigen Protonen, die mit sinkender Anzahl an Styrylarmen einen größer werdenden Hochfeldshift im Vergleich zur dreiarmligen Verbindung **T8a** erfahren (Bild 3-11).

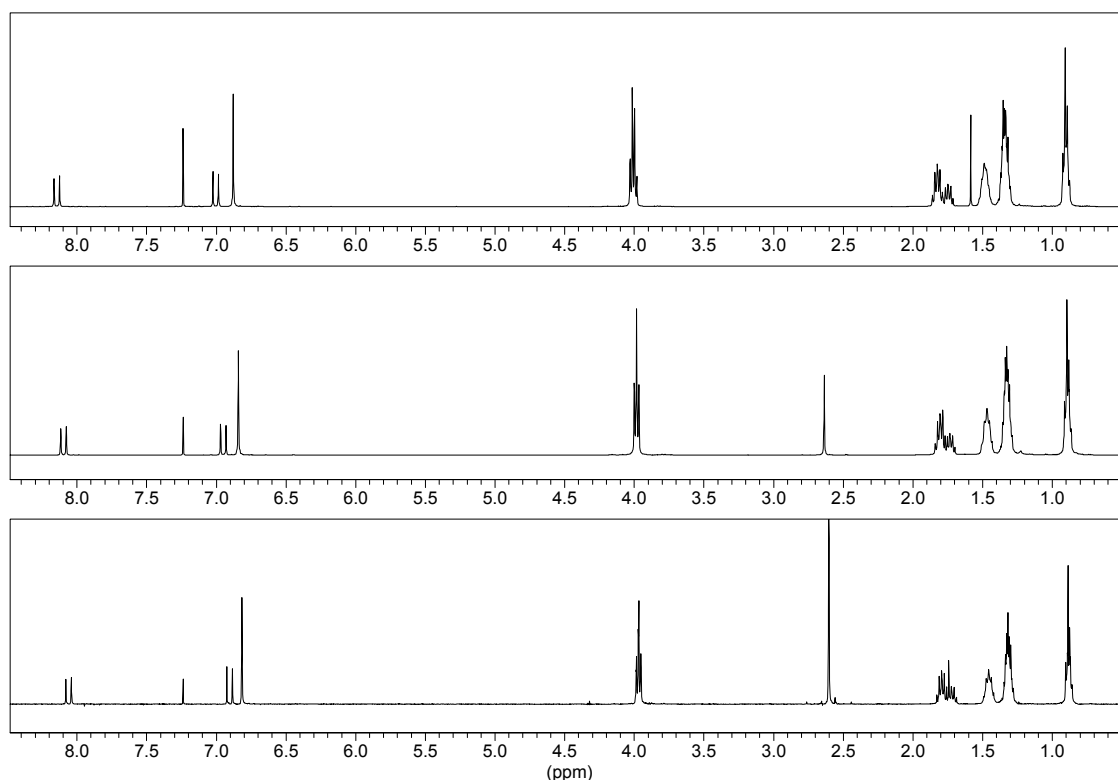


Bild 3-11 Hochfeldshift der Protonen-Signale bei sinkender Anzahl an Styrylarmen:
oben **T8a**, Mitte **T8aB**, unten **T8aM**.

Auch im Fall der Triazine mit erweiterter Konjugation in den Armen **T9**, **T10** und **T11** ist die vollständige Zuordnung der ^1H -Signale mittels zweidimensionaler Methoden möglich. Die ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **T10** und **T11** lassen sich aufgrund starker Überlagerungen im Bereich zwischen 126 und 137 ppm nicht mehr alle eindeutig identifizieren. Die allgemeine Vorgehensweise zur Signalzuordnung soll hier im folgenden anhand von Verbindung **T9** (Bild 3-12) exemplarisch demonstriert werden.

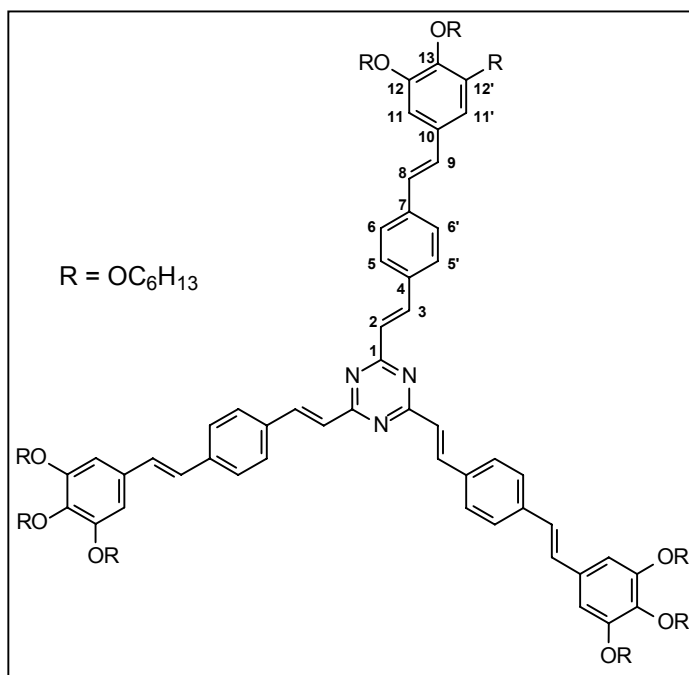


Bild 3-12 Numerierung des Tristyryltriiazins **T9**.

Im ¹H-Spektrum lassen sich die meisten Signale im Aromatenbereich bereits anhand der Integration und durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen zuordnen (schwarze Numerierung in Bild 3-13). Mit den so festgelegten, sicheren ¹H-NMR-Signalen kann man über ein HMQC-Spektrum, bei dem die Kohlenstoffatome mit den direkt an sie gebundenen Protonen korreliert werden, die nicht quartären Kohlenstoffatome zuordnen (blaue Numerierung in Bild 3-13).

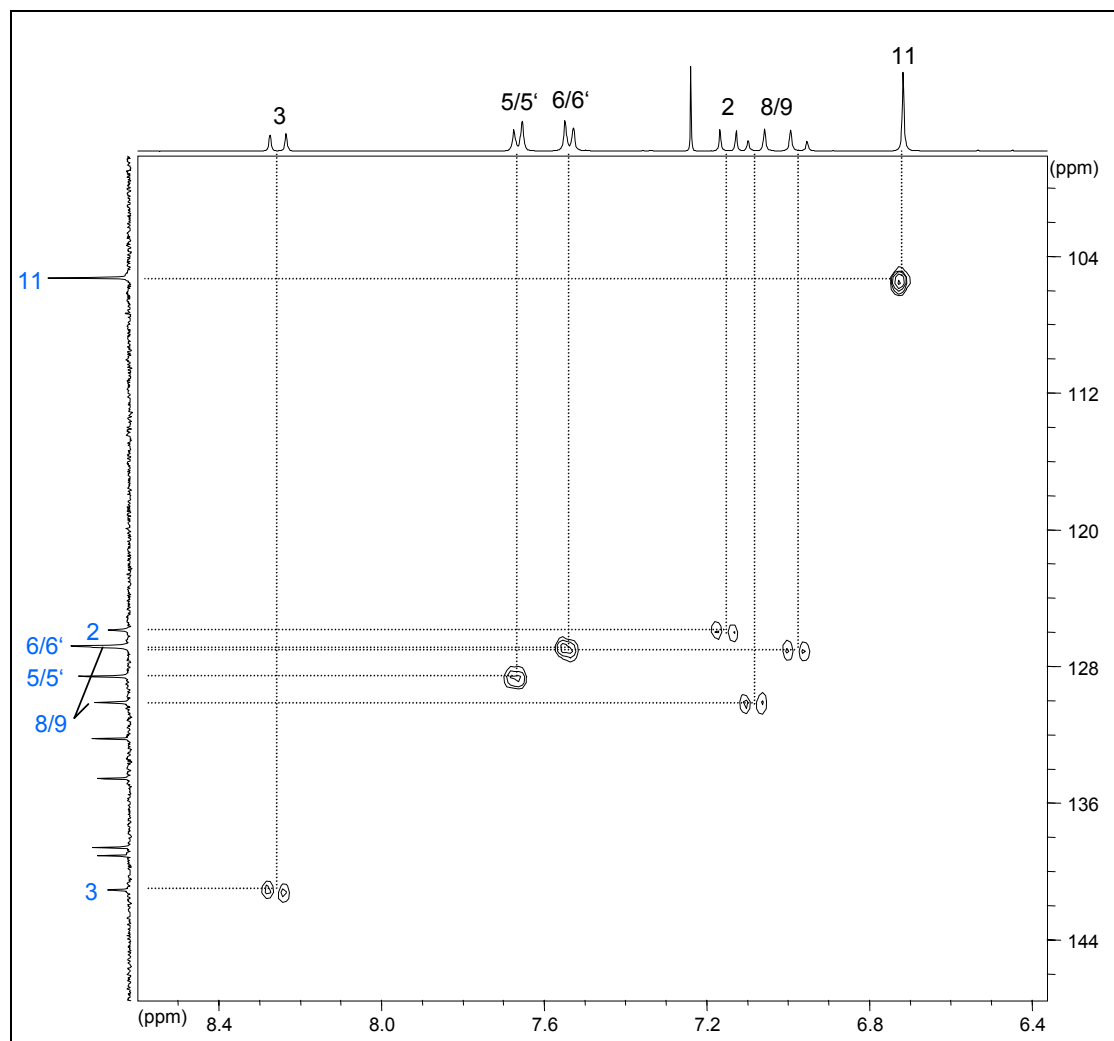


Bild 3-13 Ausschnitt aus dem HMQC-Spektrum von Verbindung **19**.

Die Differenzierung zwischen den Protonen 8 und 9 sowie die Zuordnung der noch verbliebenen quartären Kohlenstoffatome erfolgt über ein HMBC-Spektrum (blaue Numerierung in Bild 3-14), in dem bevorzugt Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen über mehr als eine Bindung registriert werden. Die Korrelationen über zwei Bindungen ($^2J_{\text{C,H}}$) sind hier durch grüne und diejenigen über drei Bindungen ($^3J_{\text{C,H}}$) sind hier durch rote gestrichelte Linien dargestellt.

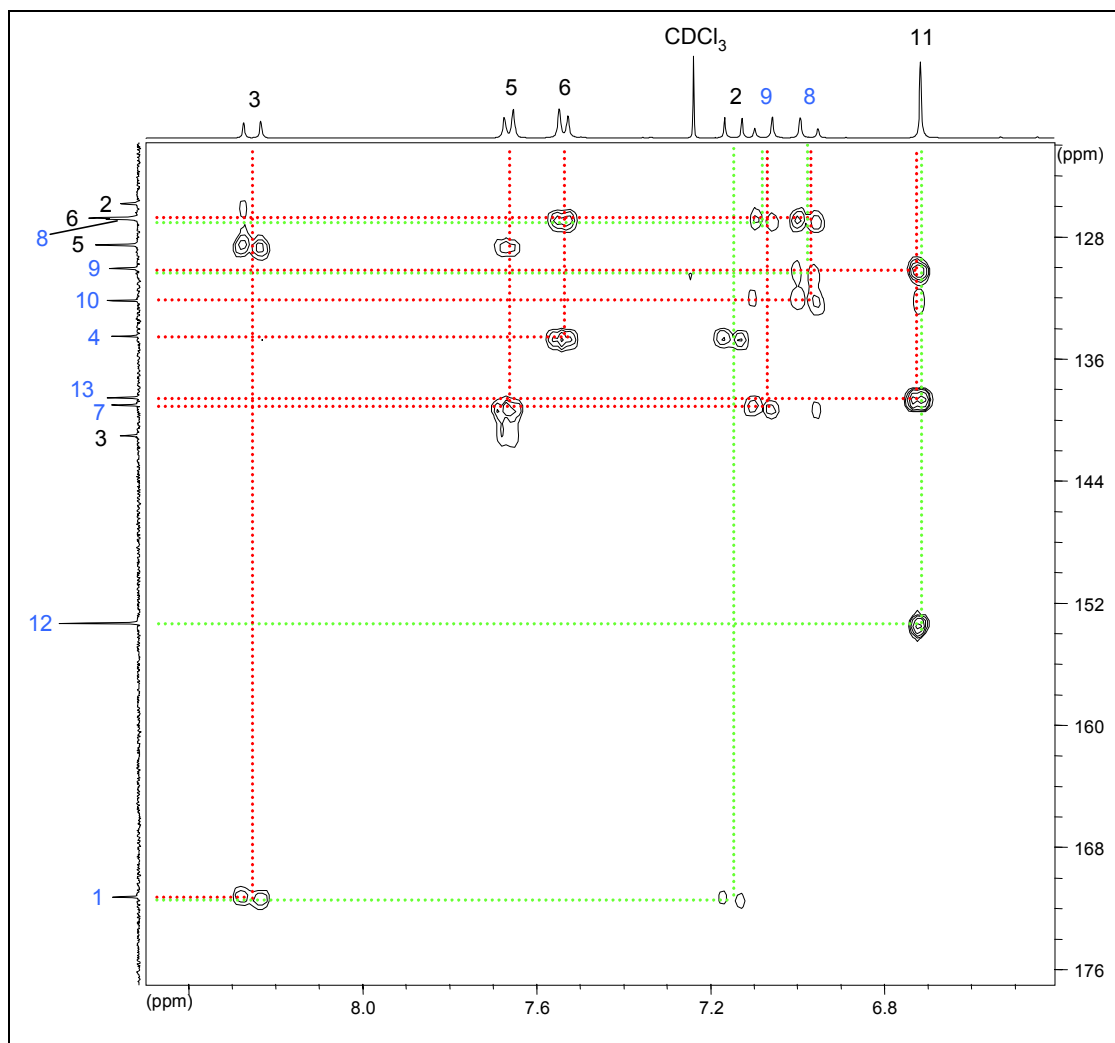


Bild 3-14 Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum von Verbindung **T9**.

3.5 Untersuchung der Dynamik von Verbindung **K3**

Das ^1H -NMR-Spektrum des in Kap. 2.4 beschriebenen 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris-(dichlormethyl)benzols **K3** erscheint zunächst überraschend (Bild 3-15).

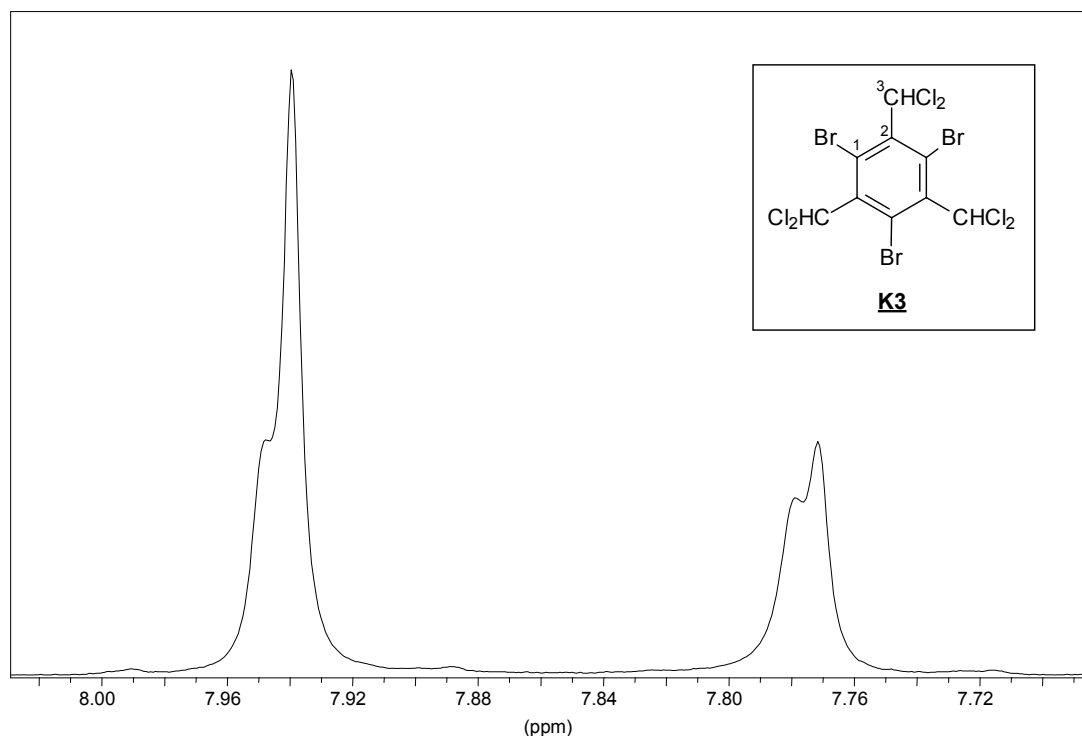


Bild 3-15 ^1H -NMR-Spektrum von **K3** bei 298 K in CDCl_3 .

Anstatt, wie erwartet, eines einzigen Singulets findet man vier breite, zum Teil überlagerte Resonanzen. Da sowohl die Dünnschichtchromatographie, die Massenspektrometrie wie auch die Verbrennungsanalyse die erwarteten Ergebnisse liefern, kann eine Verunreinigung der Substanz durch Nebenprodukte ausgeschlossen werden. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für die Kohlenstoffatome jeweils vier Linien im Bereich von 125-130 ppm für C-1, 130-140 ppm für C-2 und 71-72 ppm für C-3. Das Phänomen erklärt sich, wenn man temperaturabhängige Messungen durchführt. In Bild 3-16 ist der Temperaturverlauf der ^1H -Resonanzen von Verbindung **K3** in Deuterotetrachlorethan zwischen $-15\text{ }^\circ\text{C}$ und $92\text{ }^\circ\text{C}$ abgebildet. Bei Erhöhung der Temperatur verschmelzen die Linien zu einem einzigen scharfen Signal, wie man es für eine symmetrische Verbindung erwartet. Bei tiefen Temperaturen findet man vier scharfe Signale, von denen drei die gleiche Intensität besitzen. Zur besseren Übersicht sind in Bild 3-17 die Spektren bei tiefster und höchster Temperatur dargestellt.

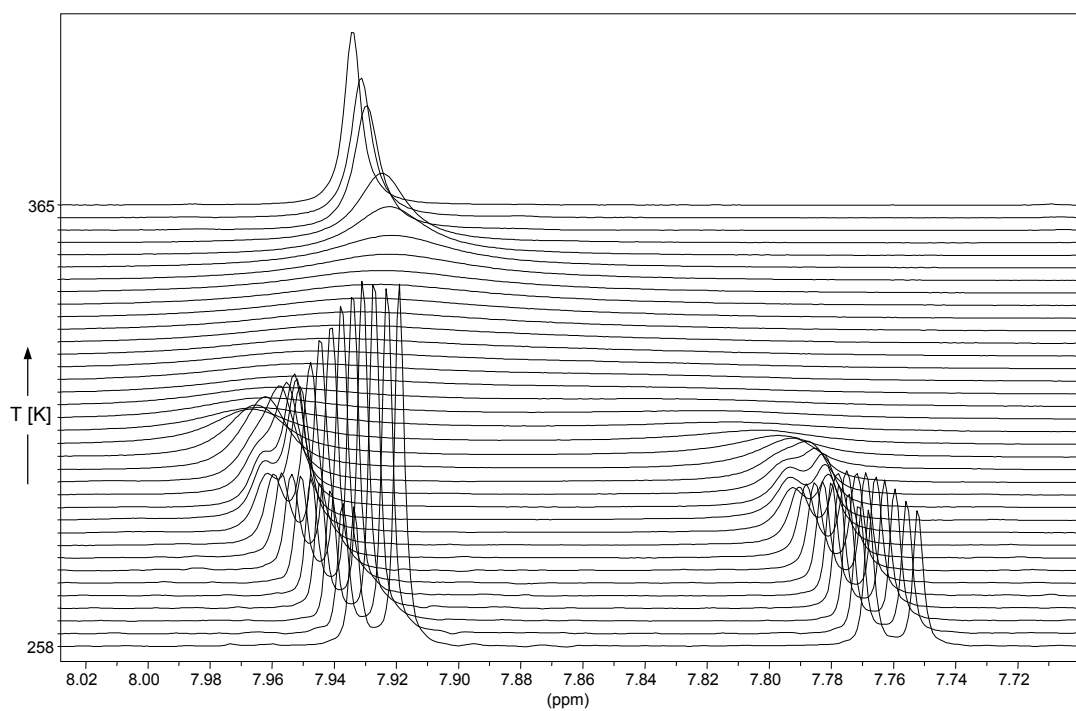


Bild 3-16 Temperaturverlauf der ^1H -Resonanzen von Verbindung **K3**.

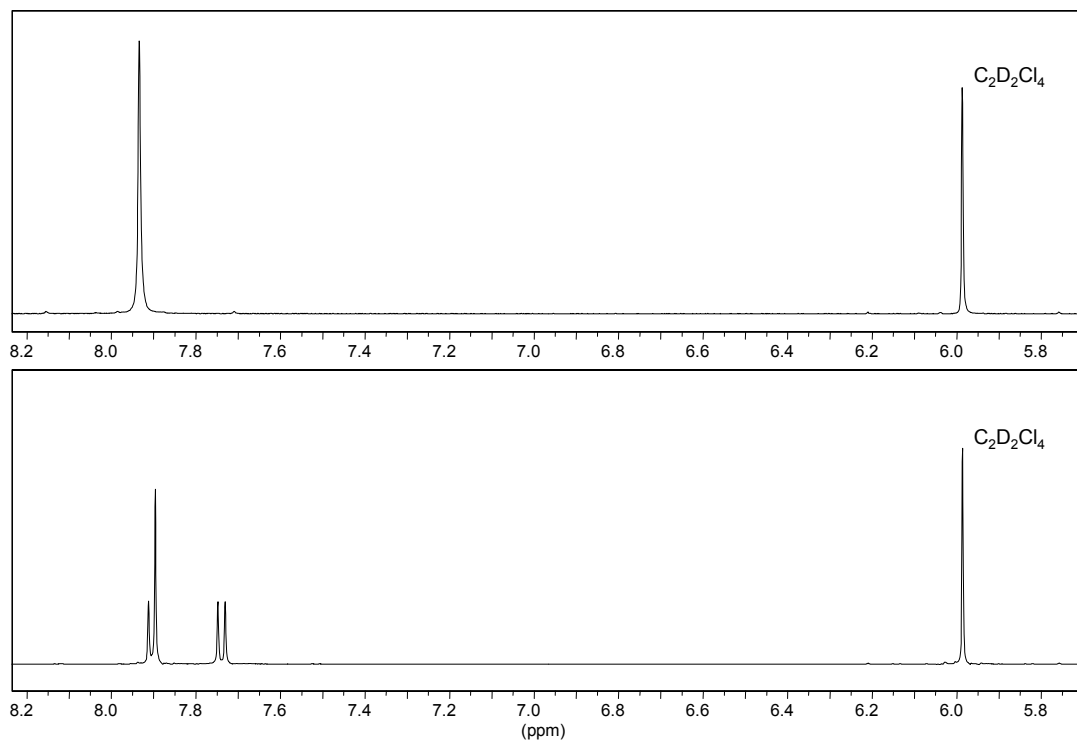


Bild 3-17 ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **K3**. Messung bei 365 K (oben) und bei 258 K (unten).

Während das Molekül im kristallinen Zustand, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt (Anhang B), in der zentrosymmetrischen Form S (Bild 3-19) vorliegt, ist die Ursache des Phänomens in der Dynamik der Dichlormethylgruppen in Lösung begründet. Aus Kraftfeldrechnungen geht hervor, daß diese ihre energieärmste Konformation einnehmen, wenn sich das Wasserstoffatom in der Ebene des Benzolrings befindet und die beiden Chloratome ober- und unterhalb dieser Ebene angeordnet sind.

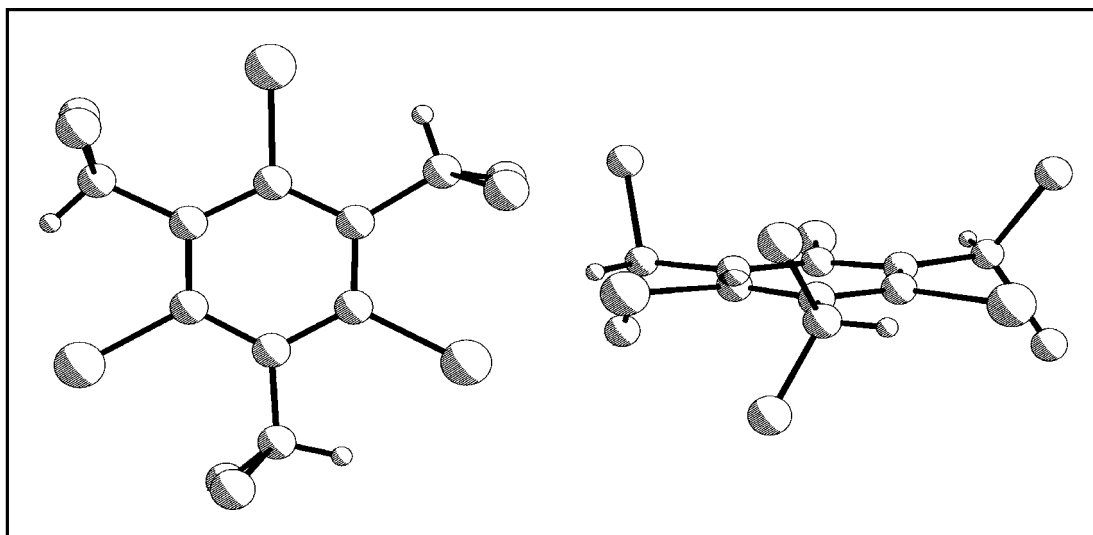


Bild 3-18 Struktur von K3 aufgrund von Röntgenstrukturdaten: Projektion links senkrecht und rechts annähernd parallel zur Ringebene.

Da das Molekül drei Dichlormethylgruppen in 1-, 3- und 5-Stellung besitzt, ergeben sich zwei energiearme Konformere, ein zentrosymmetrisches S mit dreizähliger Symmetrieachse, bei dem alle drei Dichlormethylgruppen dieselbe chemische Umgebung haben und infolge der Isochronie nur ein Signal liefern und eines mit stark erniedrigter Symmetrie U, bei dem die drei Protonen aufgrund ihrer Anisochronie zu drei Signalen gleicher Intensität führen. Gleiches gilt für die Resonanzen der Kohlenstoffatome. Bei hohen Temperaturen sind die Rotationen der Dichlormethylgruppen schnell bzgl. der NMR-Zeitskala, so daß nicht mehr zwischen den beiden Konformeren differenziert werden kann und ein einziges Mittelwertsignal detektiert wird. Man befindet sich im Gebiet des schnellen Austauschs der Dichlormethylgruppen. Bei tiefen Temperaturen "frieren die Rotationen ein", d.h. die beiden Konformere werden unterscheidbar, weil der Austausch zwischen den Dichlormethylgruppen langsam im Vergleich zur NMR-Zeitskala wird. Das ist nach der Unschärferelation dann der Fall, wenn die Lebensdauer τ der Konformere größer als $(2\pi\delta\nu)^{-1}$ wird, wobei $\delta\nu$ den Abstand zwischen zwei zu unterscheidenden Signalen in Hz angibt. Die Zuordnung der Signale (siehe Kap. 8.3.3) erfolgt analog zu den Arbeiten

von T.Schäfer et al., die die identische Problematik bei der Nonachlorverbindung, dem 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol behandelt haben^[40].

Neben dem Gleichgewicht zwischen der symmetrischen Form **S** und der unsymmetrischen Form **U**, finden auch noch innerhalb von **U** Austauschprozesse statt (Bild 3-19). Die kreisförmigen Pfeile geben dabei an, welche der Dichlormethylgruppen bei dem jeweiligen Vorgang rotiert. Die gebogenen Doppelpfeile geben an, welche Protonen dabei miteinander austauschen. Man nennt diese Prozesse intramolekularen wechselseitigen (mutual) Austausch, d.h. Austausch innerhalb einer Spezies desselben Moleküls. Dabei wird durch Drehung der Dichlormethylgruppe 1 oder 4 um 180° das Molekül in sich selbst überführt. Nur bei Rotation der Gruppe 3 wird **U** wieder in **S** überführt, dabei handelt es sich um einen intramolekularen, nicht wechselseitigen (non-mutual) Austausch, d.h. ein Austausch zwischen zwei Spezies desselben Moleküls.

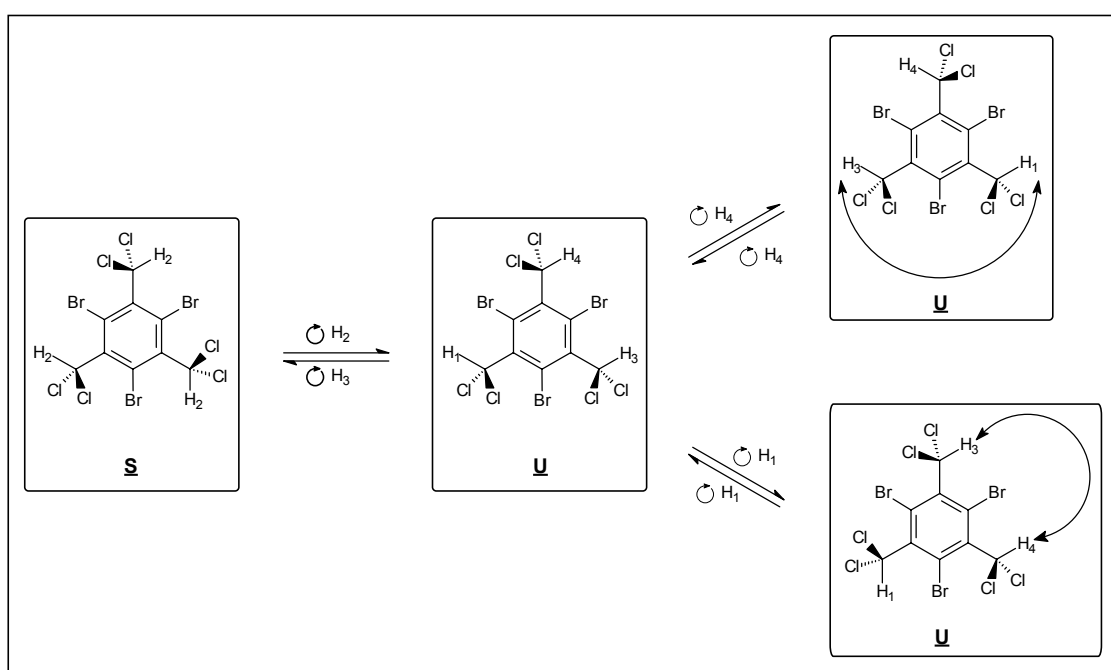


Bild 3-19 Austauschprozesse in Verbindung **K3** in Lösung.

Die Abschätzung der energetischen Barriere für die Rotation der Dichlormethylgruppe bei der Koaleszenztemperatur erfolgt über eine Näherungsformel^[41] (Gleichung 3.1) für die *Freie Enthalpie der Aktivierung* ΔG^\ddagger . Die Koaleszenztemperatur T_c wird aus den ¹H-NMR-Spektren zu $335 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ bestimmt (Bild 3-20). Die Differenz der Resonanzfrequenzen der beteiligten Kerne $\delta\nu$ im Gebiet des langsamen Austauschs berechnet sich in diesem Fall nach Gleichung (Gleichung 3.2) und liegt bei 40.3 Hz, ermittelt bei 258 K. Dabei wird für die drei Resonanzfrequenzen der unsymmetrischen Spezies (ν_1 , ν_3 , ν_4) der Mittelwert gebildet und von der Resonanz der symmetrischen Spezies (ν_2) abgezogen. Der auf diese Weise ermittelte Wert für die Rotationsbarriere

beträgt $\Delta G^\ddagger = 16.7 \pm 0.3$ kcal/mol. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem von Schäfer^[40] für die chloranaloge Verbindung 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol über eine Linienformanalyse ermittelten Wert von $\Delta G^\ddagger = 16.3 \pm 0.4$ kcal/mol.

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \left(22,96 + \ln \frac{T_c}{\delta\nu} \right) \quad \text{Gleichung 3.1}$$

$$\delta\nu = \nu_2 - \frac{\nu_1 + \nu_3 + \nu_4}{3} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Gleichung 3.3}$$

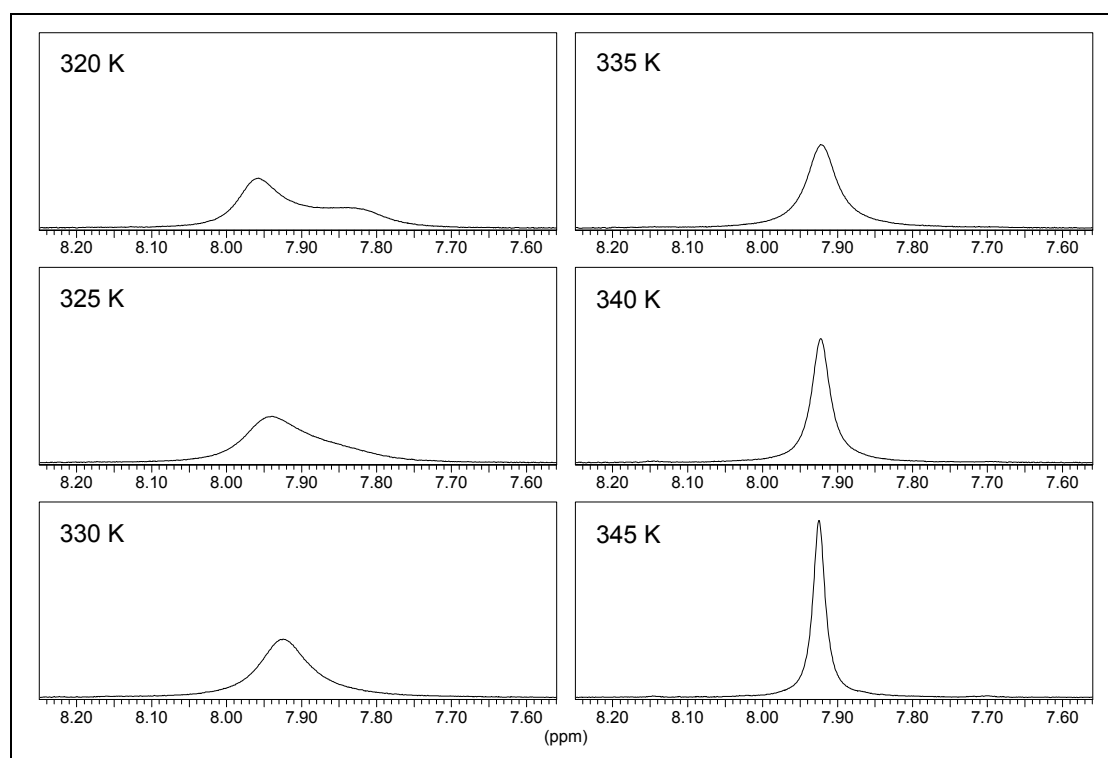


Bild 3-20 400 MHz-¹H-NMR-Spektren von **K3** im Koaleszenzbereich.

Die auf diesem Weg erhaltenen Energiebarrieren gelten wegen des temperaturabhängigen Entropieterms ΔS^\ddagger in (Gleichung 3.3) nur für die Koaleszenztemperatur. In Lösung überwiegt bereits bei tiefen Temperaturen die unsymmetrische Spezies U. Aus der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 258 K ergibt sich ein Verhältnis von 1.15:1 für [U]:[S]. Nach semiempirischen Rechnungen ist die symmetrische Spezies S um etwa 0.3 kcal/mol thermodynamisch stabiler als die unsymmetrische Spezies U. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch einen zusätzlichen statistischen Entropieterm von $R \cdot \ln 3$ für die unsymmetrische Spezies U erklären. Im betrachteten Temperaturbereich bedeutet dies eine "energetische Absenkung" von U um 0.5 bis 0.8 kcal/mol gegenüber S. Der für beide Spezies unterschiedliche Entropieterm ΔS^\ddagger in (Gleichung 3.3) führt mit steigender Temperatur zu einem immer größer werdenden Überschuß von U in der Mischung, was auch experimentell beobachtet wird.

4 UV/Vis-Spektroskopie

4.1 Einführung

In der UV/Vis-Spektroskopie wird die Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung im Bereich zwischen 200 und 800 nm registriert. Die Absorptionen sind dabei auf die Anregung von Elektronen zurückzuführen, die aus besetzten bindenden oder nichtbindenden in leere antibindende Molekülorbitale angehoben werden. Das Molekül geht dabei aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand über. Je kleiner der energetische Abstand der beteiligten Orbitale ist, desto langwelliger liegt häufig die Absorption des entsprechenden Übergangs. Die Rückkehr des Moleküls in den elektronischen Grundzustand erfolgt durch Abgabe der absorbierten Energie in Form von Strahlung (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder strahlungslos in Form von Wärme. Die verschiedenen Vorgänge werden in einem Jablonski-Diagramm (Bild 4-1) veranschaulicht.

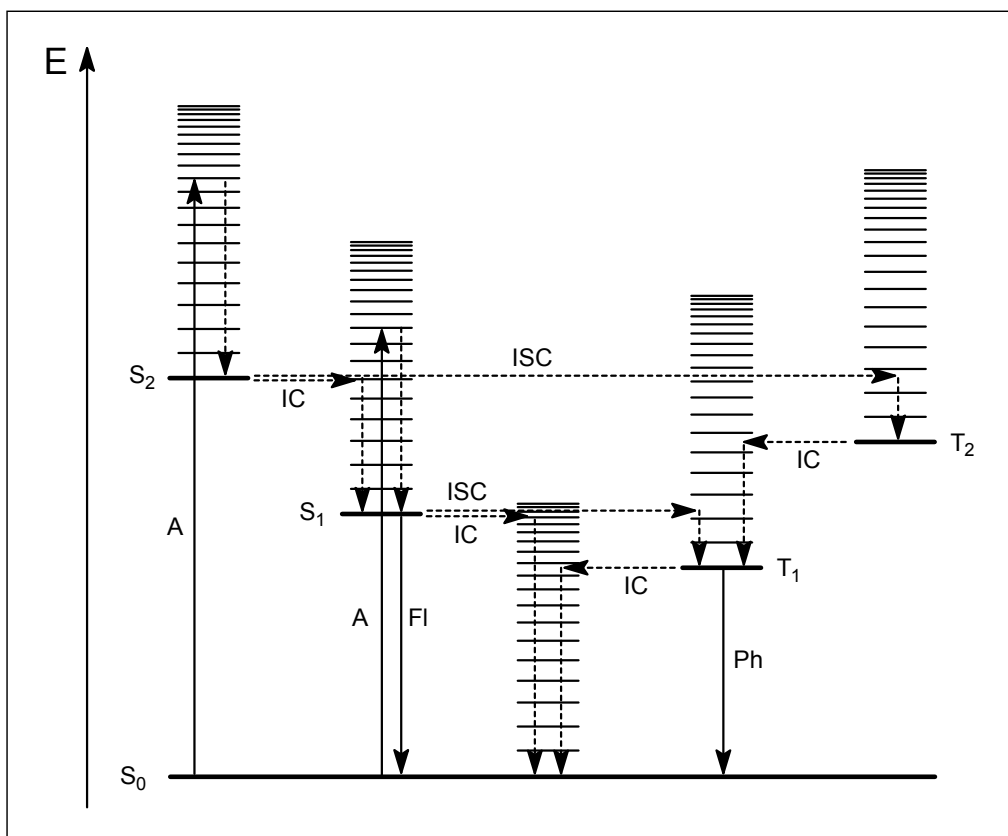


Bild 4-1 Jablonski-Diagramm

Die durchgezogenen Pfeile stellen mit Strahlung verbundene (A = Absorption, Fl = Fluoreszenz, Ph = Phosphoreszenz), die gestrichelten Pfeile strahlungslose Prozesse dar. Bei den strahlungslosen Prozessen unterscheidet man zwischen zwei isoenergetischen Prozessen, internal conversion (IC, erlaubter Übergang zwischen elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität) und intersystem crossing (ISC, Übergang zwischen elektronischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, spinverboten), und der Schwingungsrelaxation, die unter Energieabgabe an die Umgebung stattfindet (senkrechte gestrichelte Pfeile). Nach der Regel von Kasha finden Fluoreszenz ($K = 10^7 - 10^9 \text{ s}^{-1}$) und Phosphoreszenz ($K = 10^5 - 10 \text{ s}^{-1}$) aus den Schwingungsgrundzuständen des elektronisch angeregten Singulettzustandes (S_1) oder Triplettzustandes (T_1) statt, da sie im Vergleich zur Schwingungsrelaxation ($K = 10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$) langsam sind. Weitere Möglichkeiten der Energieabgabe bilden chemische Reaktionen sowie der Energietransfer auf andere Moleküle.

Im Fall der stilbenoiden Verbindungen ist das System der konjugierten π -Elektronen verantwortlich für die intensiven Banden im UV/Vis-Bereich. Der Übergang erfolgt dabei aus einem besetzten π -Orbital in ein unbesetztes π^* -Orbital, wobei für gewöhnlich der Übergang aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) den größten Anteil besitzt. In konjugierten π -Systemen ist die Lage des langwelligeren Absorptionsmaximums ein Maß für die Ausdehnung der Konjugation sowie die Planarität des Moleküls. Je mehr π -Zentren an dem konjugierten System beteiligt sind und je perfekter diese in einer Ebene angeordnet sind, desto langwelliger liegt der HOMO-LUMO-Übergang.

4.2 Hexastyrylbenzole

Die Absorptionsspektren der alkoxy-substituierten Hexastyrylbenzole besitzen ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 341 \text{ nm}$, welches gleichzeitig die intensivste Bande im Spektrum darstellt. Im Vergleich zu den Tristyrylmesitylenen, bei denen die langwellige Absorptionsbande nur als Schulter eines kürzerwelligeren Übergangs zu sehen ist, ist das langwellige Absorptionsmaximum um etwa 35 nm bathochrom verschoben. Am Beispiel der Verbindungen H1b und H5b (Bild 4-2) ist der Sachverhalt in Form der UV-Spektren abgebildet (Bild 4-3). Die bathochrome Verschiebung des langwelligeren Übergangs ist durch die Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems zu erklären. Im Fall der Tristyrylmesitylene sind die Styryleinheiten am zentralen Benzolring *meta*-verknüpft und stehen nicht in direkter Konjugation zueinander. Beim Übergang zu den Hexastyrylbenzolen ändert sich das, weil hier mit allen sechs Positionen des zentralen Benzolrings Styryleinheiten verknüpft sind, und somit, neben den Styrylgruppen in *meta*-Stellung, auch jeweils die in *ortho*- und *para*-Stellungen styrylsubstituiert sind. Um die Torsion der Styryleinheiten aus der

Ebene des zentralen Benzolrings UV-spektroskopisch nachzuweisen wurde das Distyrylbenzol **V2** (Bild 4-4) als Vergleichsverbindung hergestellt.

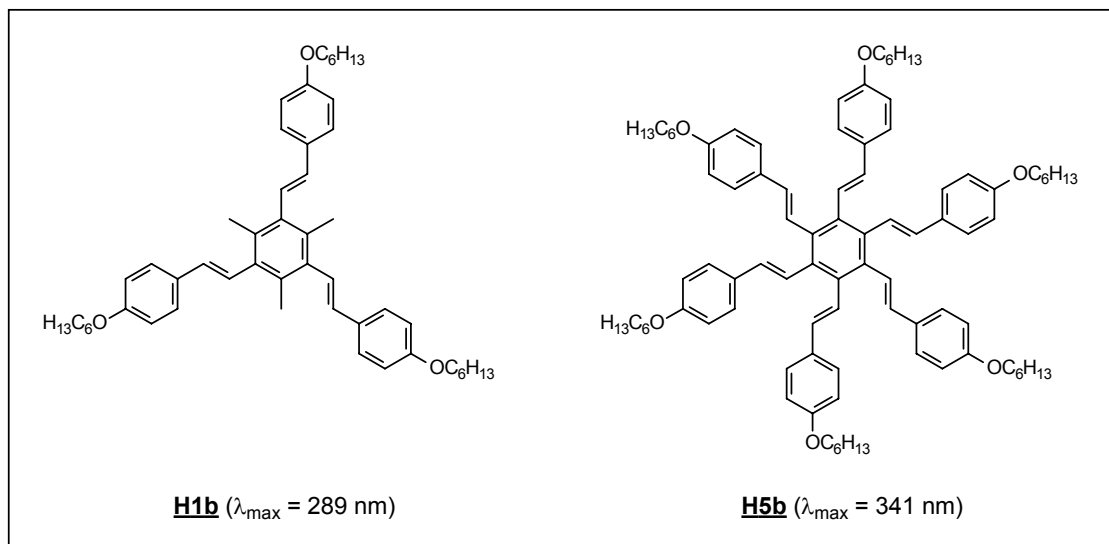


Bild 4-2 Langwellige Absorptionsmaxima des Tristyrylmesitylens **H1b** und des Hexastyrylbenzols **H5b**.

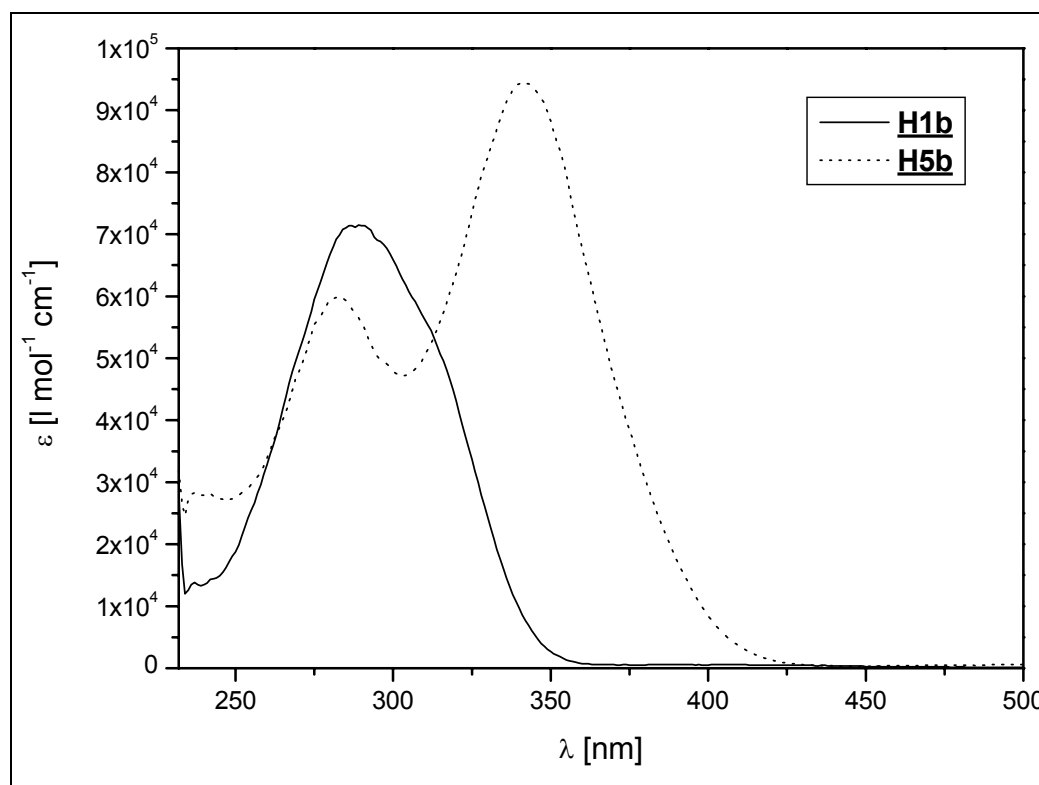


Bild 4-3 Vergleich der UV-Spektren von **H1b** und **H5b** in Chloroform.

Für den Fall, daß die Hexastyrylbenzole in einer annähernd ebenen Konformation vorliegen, sollte die entsprechend alkoxysubstituierte Verbindung **H5d** (Bild 4-4) ihr langwelliges Absorptionsmaximum bei etwa gleicher Wellenlänge wie **V2** besitzen.

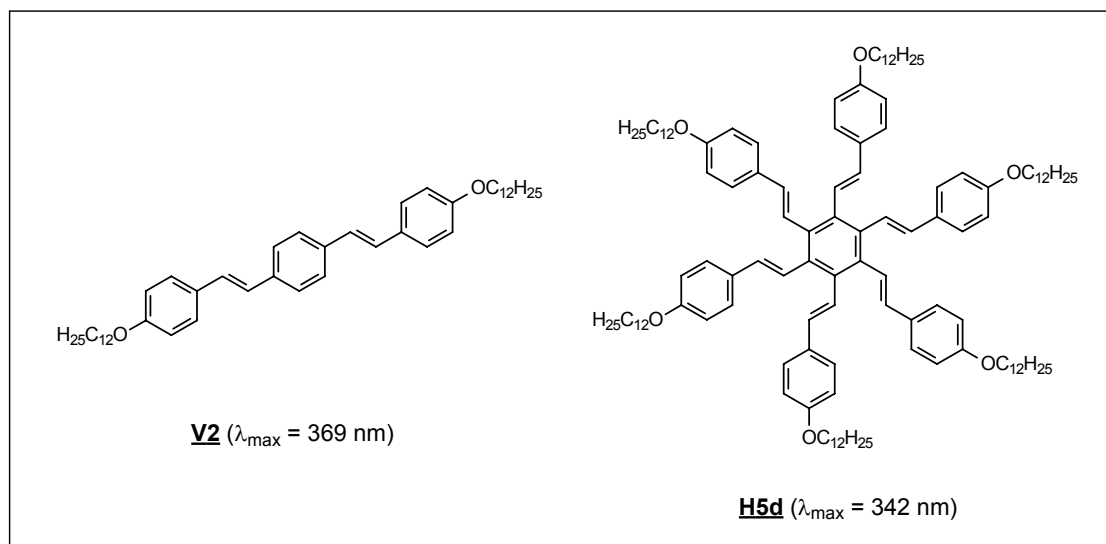


Bild 4-4 Langwellige Absorptionsmaxima des Distyrylbenzols **V2** und des Hexastyrylbenzols **H5d**.

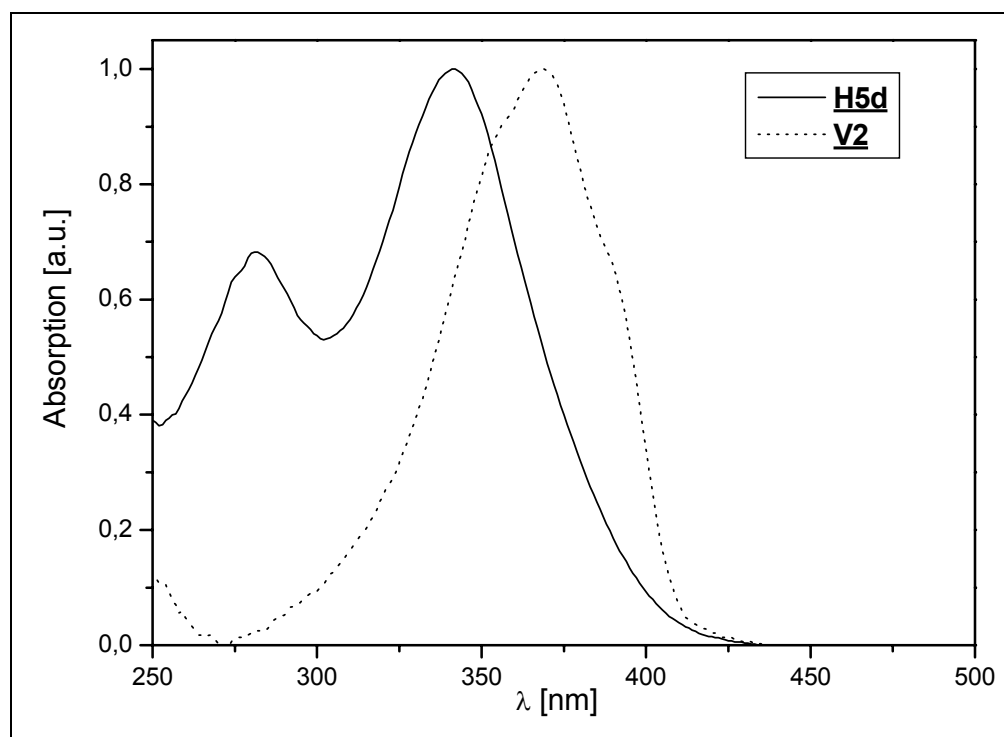


Bild 4-5 Vergleich der UV-Spektren von **V2** und **H5d** in Methylenchlorid.

Bei einer Torsion der Styrylreste bezüglich des zentralen Benzolrings aufgrund sterischer Hinderung durch die benachbarten Styrylreste muß der langwellige Übergang infolge der damit verbundenen verminderten Konjugation bei kürzeren Wellenlängen erscheinen als bei **V2**. In Bild 4-5 ist diese hypsochrome Verschiebung durch Torsion der Styrylgruppen wiedergegeben. Das sterisch nicht gehinderte Distyrylbenzol **V2** absorbiert um 27 nm langwelliger als das Hexastyrylbenzol **H5d**, dessen Konjugation durch die nicht ebene Geometrie beeinträchtigt ist. Auch für die Verbindung **H5e**, deren Styrylarme abwechselnd mit Hexyloxy- und Cyanogruppen substituiert sind, ist dieser Vergleich mit Hilfe von Literaturdaten^[42] für ein analog substituiertes Distyrylbenzol **V3** möglich. Der langwellige Übergang liegt für das Hexastyrylbenzol **H5e** wegen seiner Donor-Akzeptor-Substitution gegenüber den rein donorsubstituierten Hexastyrylbenzolen **H5a-d** um etwa 10 nm bathochrom verschoben aber bezüglich des zum Vergleich herangezogenen 4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzonnitrils **V3** (Bild 4-6) um 23 nm hypsochrom verschoben (Messung jeweils in Chloroform). Die UV-spektroskopischen Daten für die langwelligsten Absorptionsmaxima der Hexastyrylbenzole sind in Tabelle 4.1 tabellarisch zusammengefaßt.

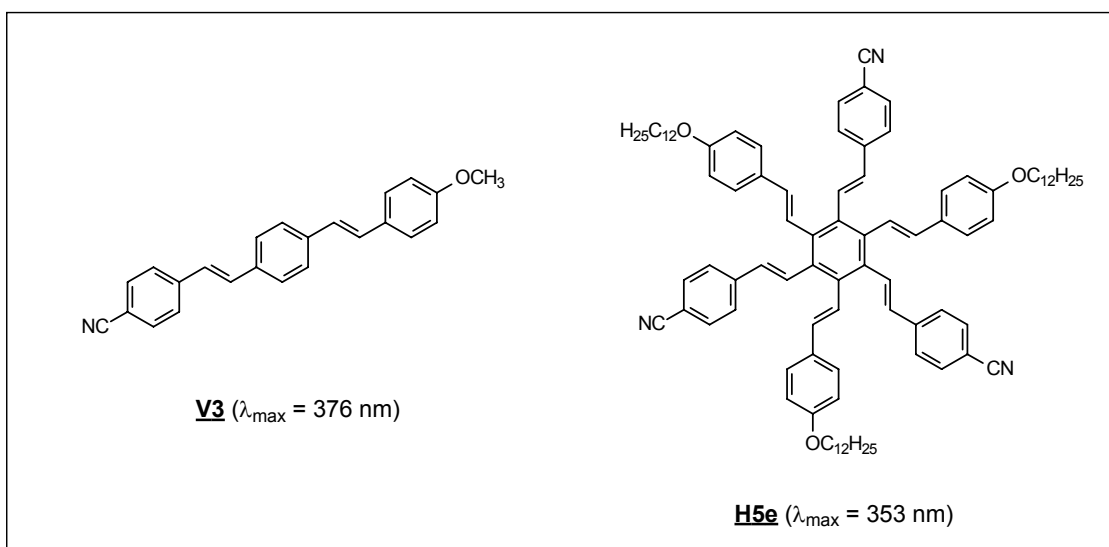


Bild 4-6 Langwellige Absorptionsmaxima des Distyrylbenzols **V3** und des Hexastyrylbenzols **H5e**.

Verbindung	Substituenten	λ_{\max} [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	E [eV]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
H5a	OC ₃ H ₇	342	29240	3,62	88500
H5b	OC ₆ H ₁₃	341	29326	3,64	94400
H5c	OC ₁₀ H ₂₁	341	29326	3,64	93700
H5d	OC ₁₂ H ₂₅	342	29240	3,62	87900
H5e	OC ₆ H ₁₃ / CN	353	28329	3,51	94800

Tabelle 4.1 UV-spektroskopische Daten der Hexastyrylbenzole **H5a-d** in Methylenchlorid.

4.3 Tristyryltriazine

Der elektronenarme zentrale Triazinring wirkt als Akzeptor im konjugierten π -Elektronensystem der Tristyryltriazine. Durch eine Donorsubstitution an den äußeren Benzolringen gelangt man zu Donor-Akzeptor-Systemen, was sich in einer bathochromen Verschiebung des langwelligeren Absorptionsmaximums mit zunehmender Stärke der Donorsubstituenten bemerkbar macht (Bild 4-7 und Bild 4-8).

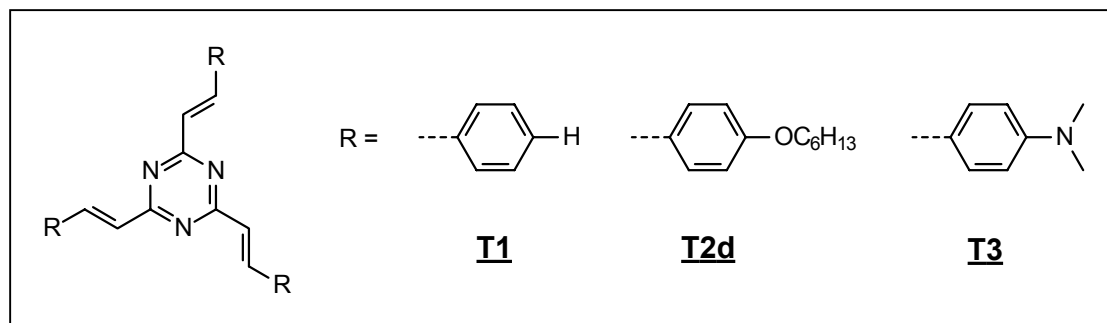


Bild 4-7 Tristyryltriazine mit unterschiedlicher Substitution in den Styryleinheiten.

Beim Vergleich des Tristyryltriazines **T8a** mit dem zweiarmigen Bistyryltriazin **T8aB** und dem einarmigen Styryltriazin **T8aM** (Bild 4-9) fällt auf, daß sich die Lage des langwelligeren Absorptionsmaximums nur geringfügig ändert. Das bedeutet, daß sich das am Übergang beteiligte π -Elektronensystem aufgrund der *meta*-Verknüpfung der Arme vom Zentrum aus jeweils nur über einen Styrylrest erstreckt. Im Gegensatz dazu steigt der Extinktionskoeffizient mit der Anzahl konjugierter π -Elektronen kontinuierlich an (Bild 4-10).

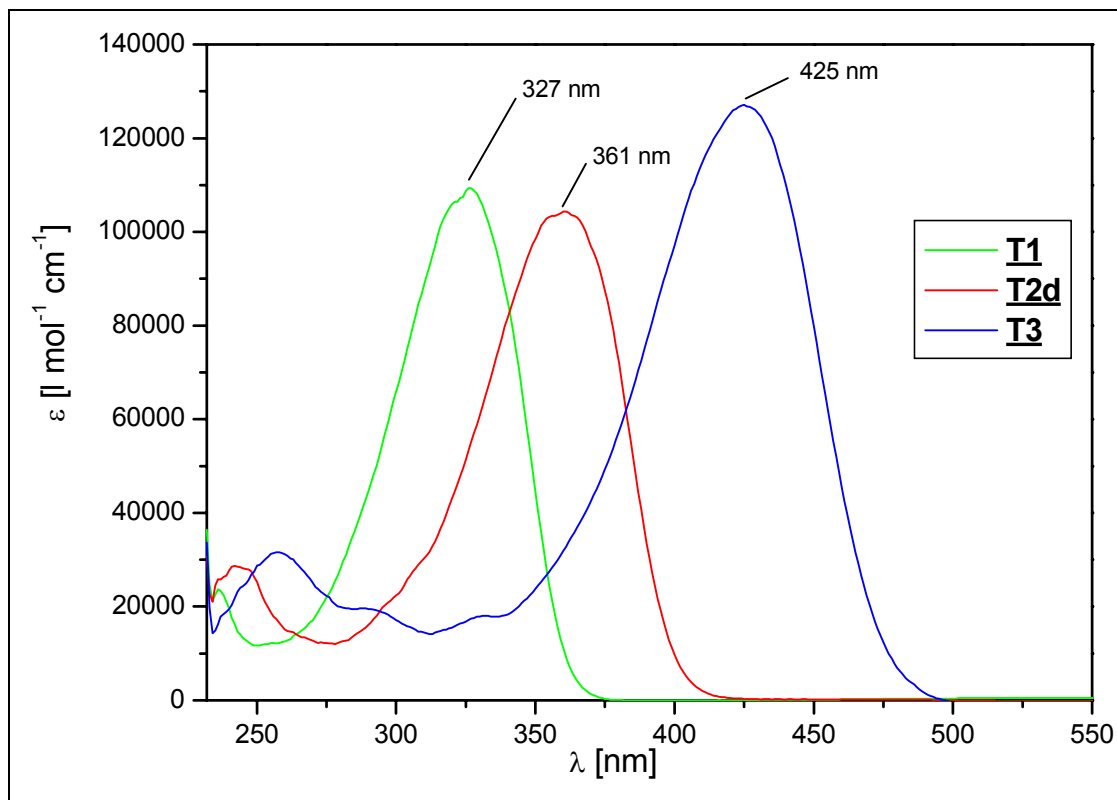


Bild 4-8 Änderung des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit der Substitution in den Styryleinheiten (Messung in Methylenchlorid).

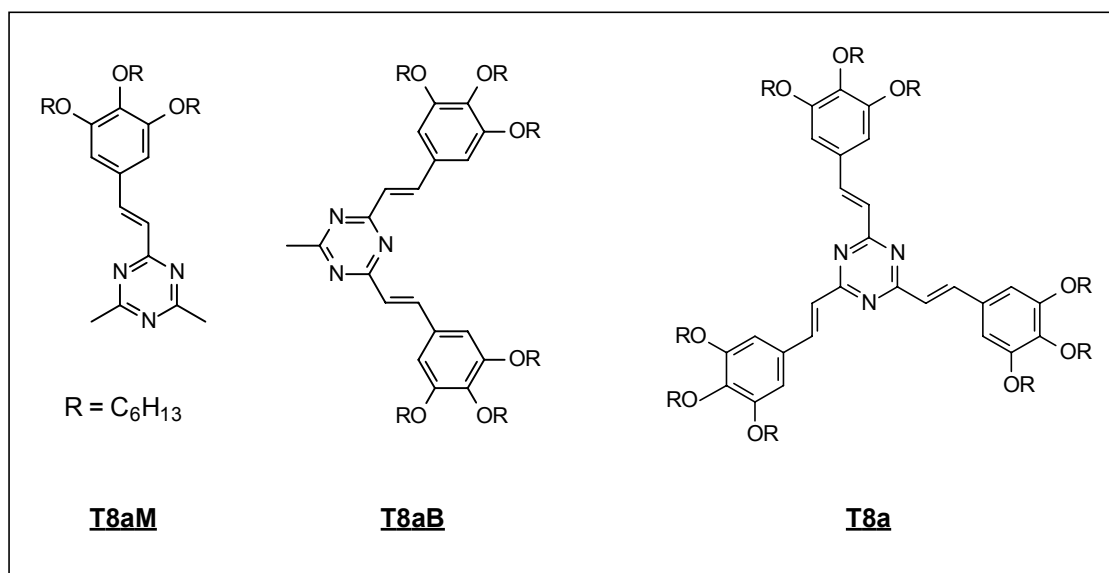


Bild 4-9 Triazine mit unterschiedlicher Anzahl an Styrylarmen.

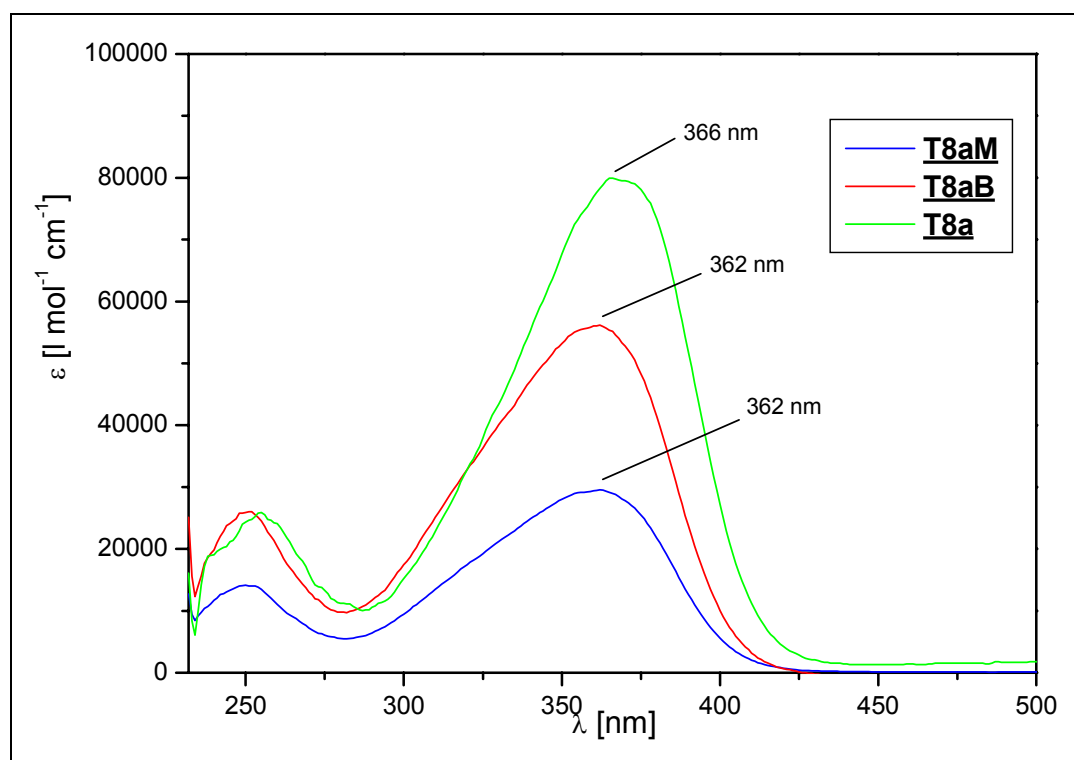


Bild 4-10 Änderung des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von der Anzahl der Styryleinheiten (Messung in Methylenechlorid).

4.4 Einfluß starker Säuren

Bei allen untersuchten Tristyryltriiazinen verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum unter Einfluß starker Säuren bathochrom um 60 bis 122 nm. Zur Demonstration wurde Chloroform-Lösungen der Tristyryltriiazine im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-5} mol/l Trifluoressigsäure (TFA) zugemischt. Die schwächere Essigsäure genügt nicht, um den Effekt zu bewirken. Um die Unabhängigkeit des Effekts von den Substituenten an den Styryleinheiten zu zeigen, werden die Fälle des unsubstituierten Tristyryltriiazins **T1**, des hexyloxysubstituierten Tristyryltriiazins **T2d** und des dimethylaminosubstituierten Tristyryltriiazins **T3** im folgenden näher diskutiert.

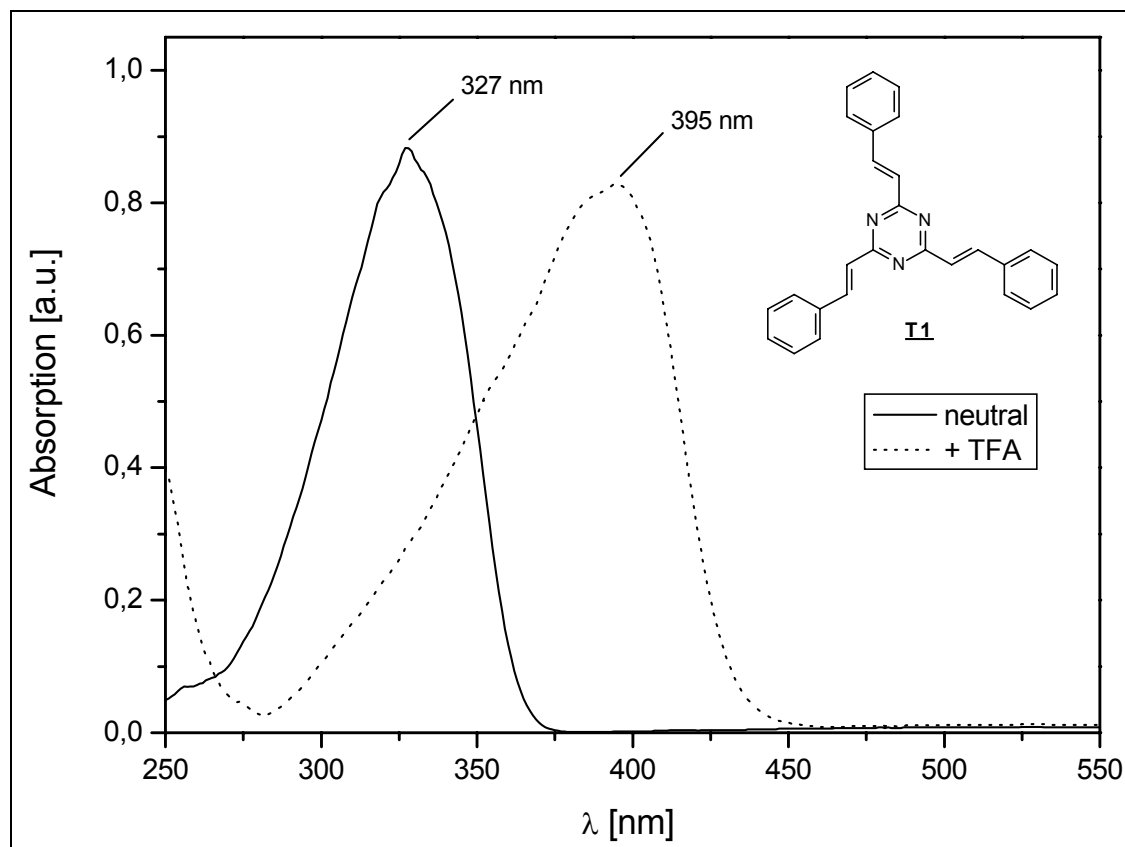


Bild 4-11 Einfluß von Säure auf das Absorptionsspektrum von **T1**.

Die zunächst farblose Lösung von **T1** in Chloroform ($c \approx 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l) verfärbt sich bereits bei Zugabe geringster Spuren an Trifluoressigsäure intensiv gelb und behält die Farbe auch bei weiterer Säurezugabe bei (Bild 4-11). Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beträgt 68 nm. Die Reversibilität des Effekts ist für den Fall der Zugabe von Trifluoressigsäure zu **T2d** in Dioxan und anschließende Neutralisation mit Natriumcarbonat dargestellt (Bild 4-12).

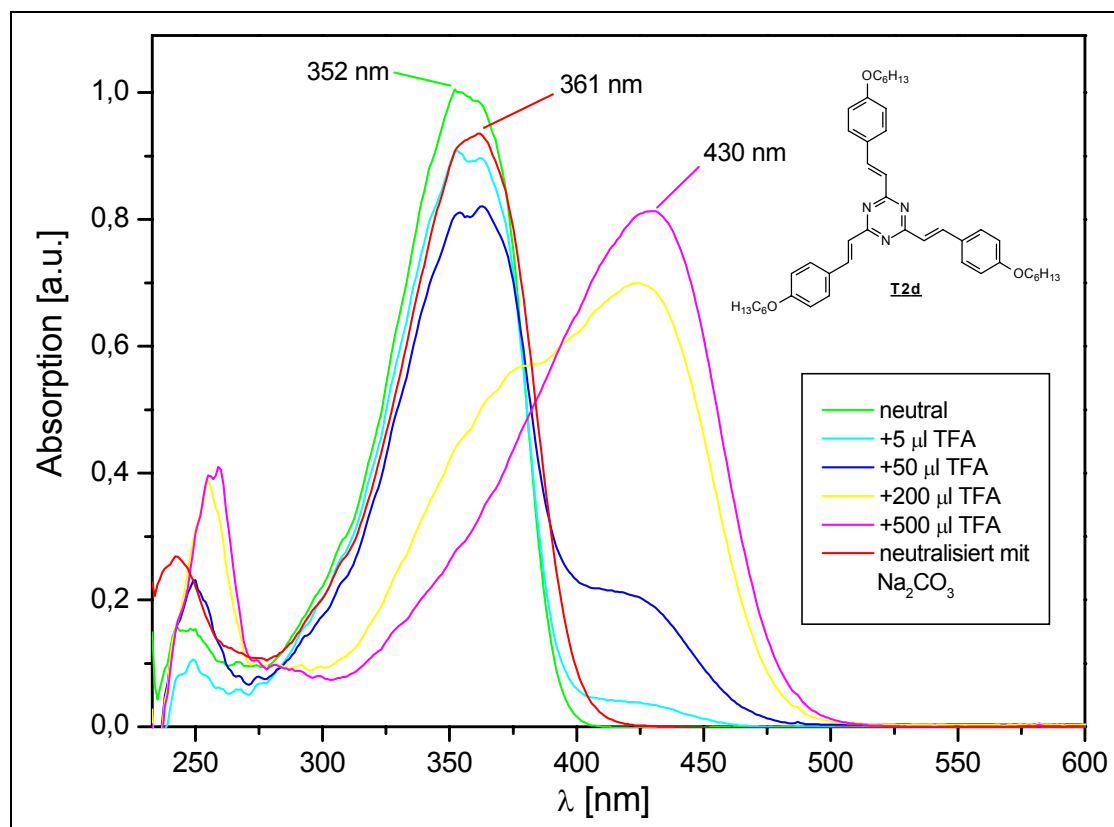


Bild 4-12 Einfluß der Säurezugabe auf das Absorptionsspektrum von **T2d**.

Auch in diesem Fall färbt sich die Lösung ($c = 9.6 \cdot 10^{-6}$ mol/l) bereits bei Zugabe des ersten Tropfens Trifluoressigsäure gelb. Die Intensität der Bande bei 350 bis 360 nm nimmt dabei ab und mit steigender Säurekonzentration entsteht eine neue Bande bei 430 nm. Diese Bande verschwindet nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat wieder vollständig, während sich die ursprüngliche Bande zurückbildet (rote Kurve in Bild 4-12). Ein weiteres Phänomen wird bei Verbindung **T3** beobachtet. Die im Neutralzustand leuchtend gelbe Lösung ($c \approx 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) wird bei Zugabe von Trifluoressigsäure zunächst tief violett (Bild 4-13) und entfärbt sich aber im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Beispielen bei weiterer Säurezugabe annähernd vollständig (Bild 4-14). Für die Absorptionsspektren (Bild 4-15) bedeutet dies, daß sich die intensive langwellige Bande zunächst von 427 nm (gelbe Kurve) um 122 nm bathochrom nach 549 nm (violette Kurve) verschiebt, um bei weiterer Säurezugabe wieder fast vollständig zu verschwinden, während sie sich im ultravioletten Bereich um 184 nm hypsochrom verschoben bei 365 nm wieder aufbaut (schwarze Kurve).

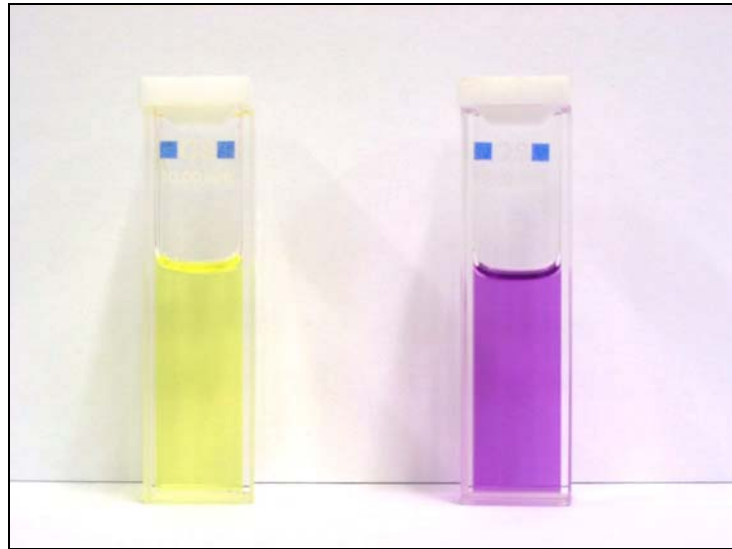


Bild 4-13 T3 in Chloroform, links neutral, rechts + 5 µl TFA.

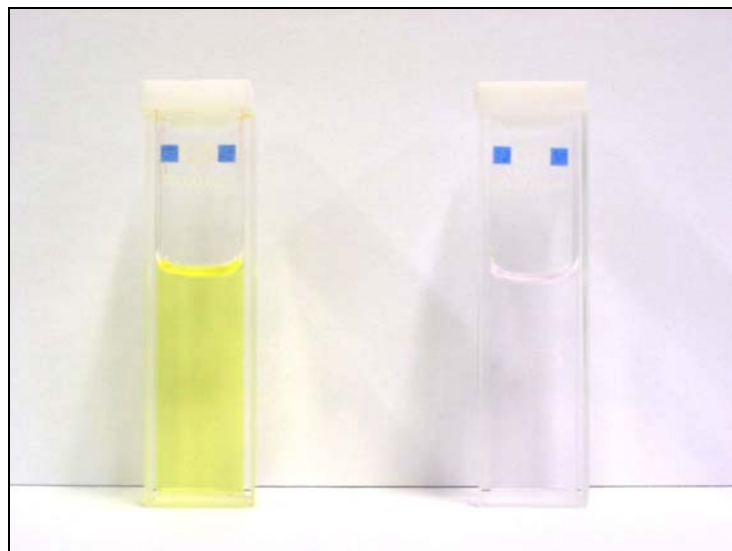


Bild 4-14 T3 in Chloroform, links neutral, rechts + 25 µl TFA.

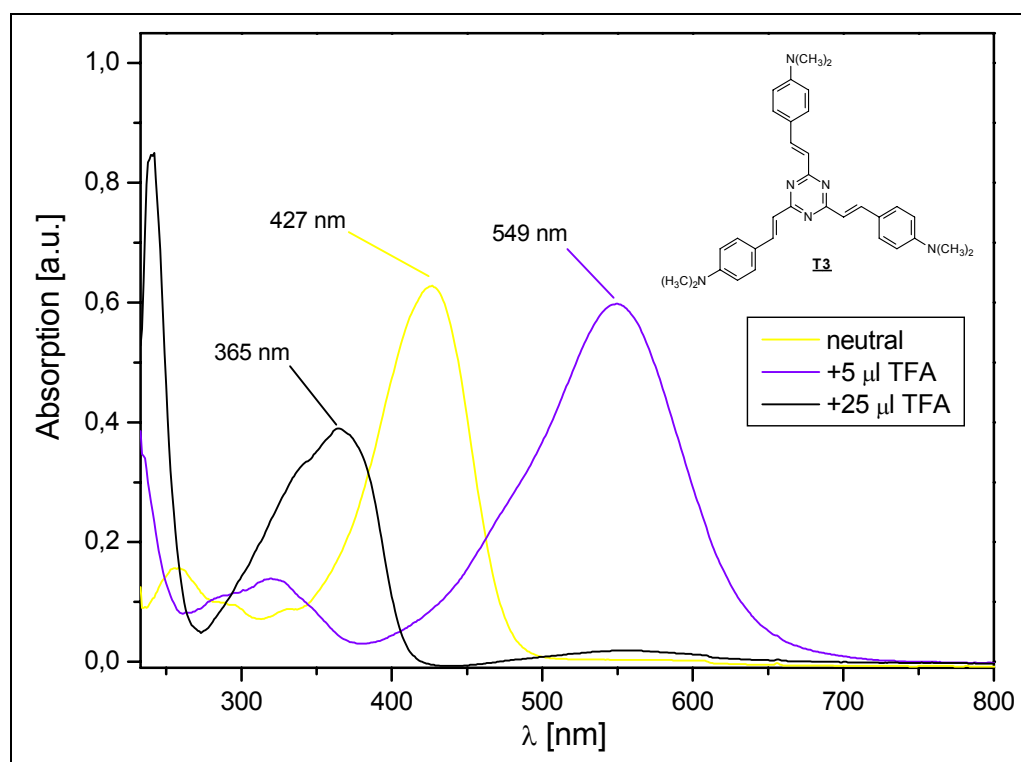


Bild 4-15 Änderung des Absorptionsspektrums von **T3** bei Säurezugabe.

Mit der NMR-Spektroskopie steht eine Technik zur Verfügung, mit deren Hilfe die Protonierungsvorgänge genauer untersucht werden können. In den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **T3** (Bild 4-17) erkennt man, daß der erste Protonierungsschritt die Protonen der olefinischen Doppelbindung am stärksten beeinflusst (Tabelle 4.2), während sich die Lage der aromatischen Protonen nur wenig und in unterschiedliche Richtung und die der Methylgruppen ebenfalls kaum ändert. Bei weiterer Säurezugabe erleiden alle Signale neben einer starken Linienverbreiterung eine Verschiebung zu tieferem Feld um mehr als 0.4 ppm. Am stärksten betroffen sind dabei die zur Dimethylaminogruppe *ortho*-ständigen Protonen H-6 und H-6'. Daraus läßt sich folgern, daß im ersten Schritt zunächst der zentrale Triazinring protoniert wird, wodurch der Donor-Akzeptor-Charakter der Verbindung noch verstärkt wird und sich das Absorptionsmaximum bathochrom verschiebt. Ein weiteres Indiz für die Ausbildung der einfach protonierten mesomeren Grenzstrukturen (violett in Bild 4-16) ist die Schwächung des Doppelbindungscharakters der olefinischen Doppelbindung, die sich in einer Verringerung der Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen von 15.9 auf 15.2 Hz bemerkbar macht. Erst bei großem Säureüberschuß findet die Protonierung auch an den peripheren Dimethylaminogruppen statt (grau in Bild 4-16). Der so entstandene Akzeptor-Akzeptor-Charakter der Verbindung erklärt die starke hypsochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums aus dem sichtbaren in den ultravioletten Bereich.

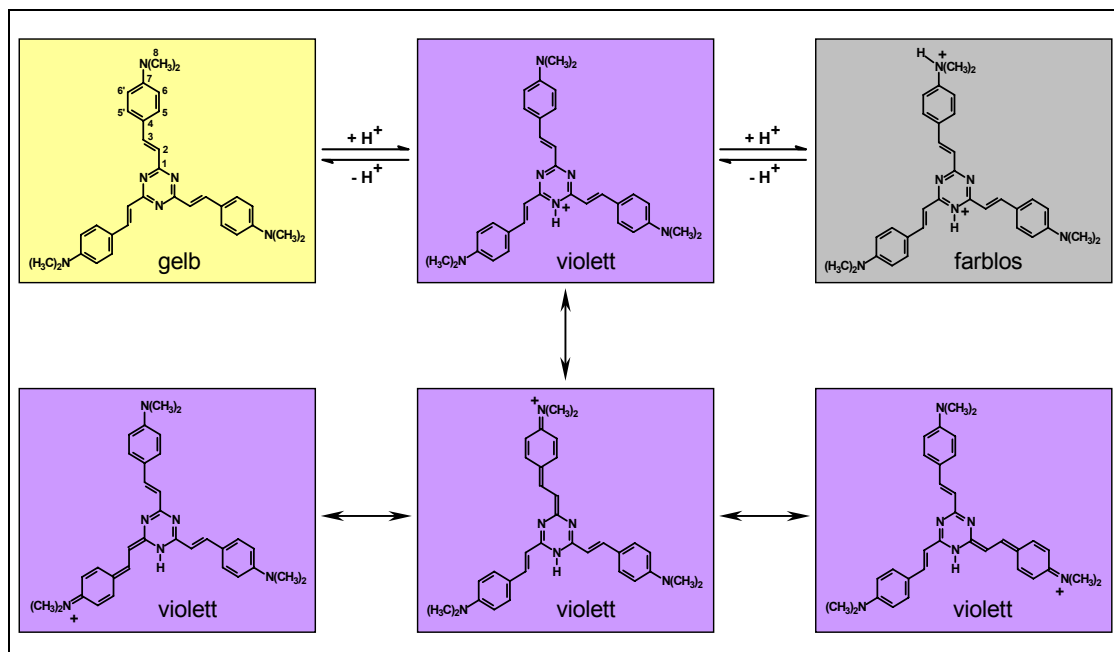


Bild 4-16 Protonierungsgleichgewicht für Verbindung **T3**.

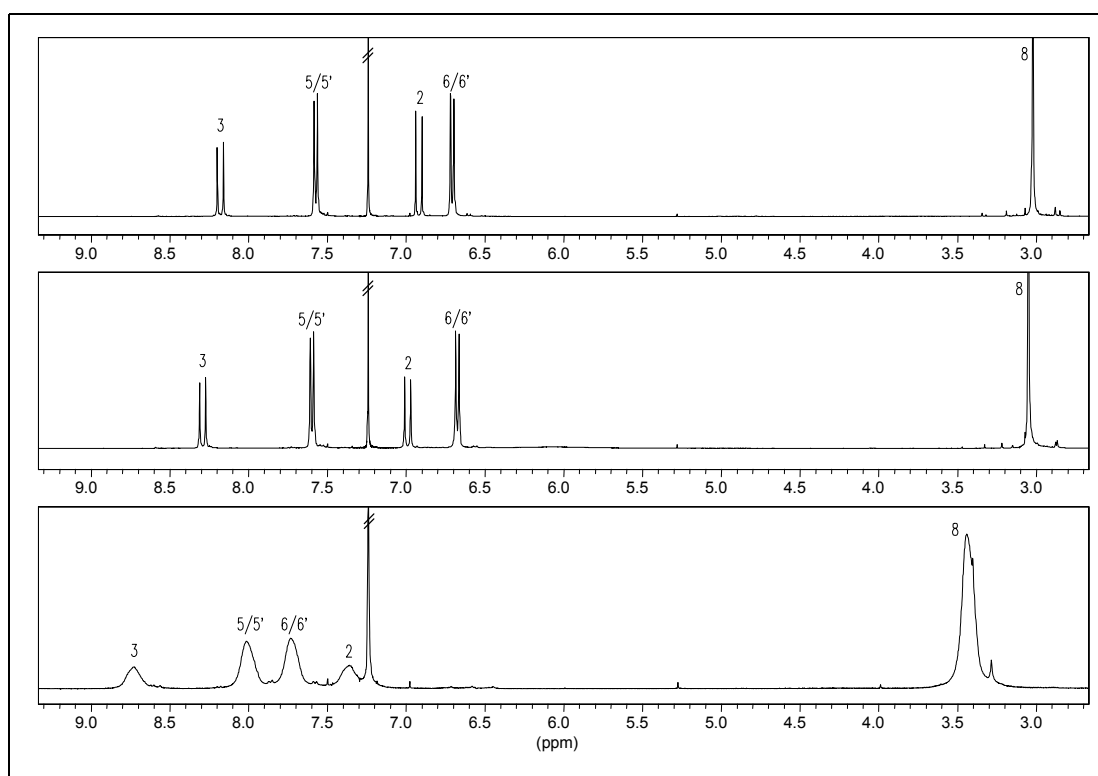


Bild 4-17 1H -NMR-Spektren von **T3** in Deuteriochloroform. oben: neutral (gelbe Lösung)
Mitte: sauer (violette Lösung)
unten: stark sauer (farblos)

Da in den Spektren der angesäuerten Proben keine zusätzlichen Signale auftauchen, muß in der Verbindung die C_3 -Symmetrie formal erhalten sein. Dies läßt sich durch eine, bzgl. der NMR-Zeitskala, schnelle Tautomerie (Protonenaustausch zwischen den Stickstoffatomen) erklären.

Zustand	neutral (gelb)	sauer (violett)		sauer (farblos)	
Signal-Nr.	δ [ppm]	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
2	6.92	6.99	0.07	7.36	0.44
3	8.18	8.29	0.11	8.73	0.55
5/5'	7.57	7.60	0.03	8.01	0.44
6/6'	6.71	6.67	-0.04	7.73	1.02
8	3.02	3.05	0.03	3.44	0.42

Tabelle 4.2 1H -Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen für **T3** in Deuteriochloroform.

Auch die ^{13}C -Messungen bestätigen die oben getroffene Annahme für den ersten Protonierungsschritt (Bild 4-18 und Tabelle 4.3).

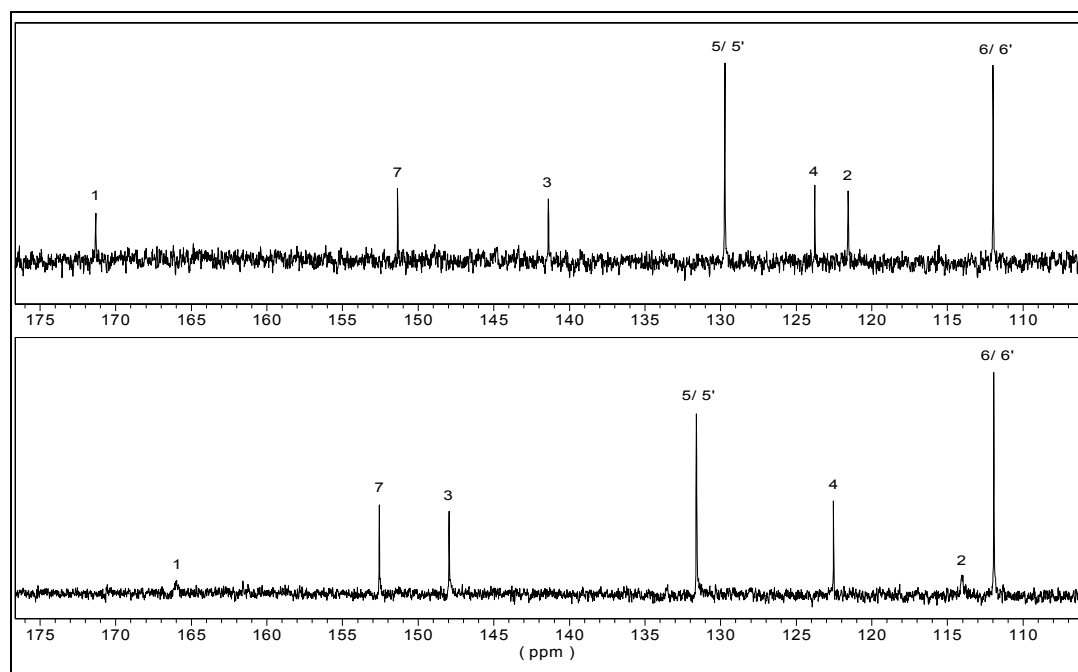


Bild 4-18 ^{13}C -NMR-Spektren von **T3** in Deuteriochloroform.

oben: neutral (gelbe Lösung)
unten: sauer (violette Lösung)

Die Kohlenstoffatome, deren Resonanzen die stärksten Verschiebungen erfahren, sind diejenigen, die die kürzeste Entfernung zu den Stickstoffatomen des zentralen Triazinrings besitzen. Besonders auffällig sind die Verbreiterungen der Signale der Kohlenstoffatome 1 und 2, die sich kaum vom Grundrauschen der Basislinie abheben und nur mittels zweidimensionaler Heterokorrelation sicher zu detektieren sind (Bild 4-19). Die ^{13}C -NMR-Messung der durch weitere Säurezugabe wieder farblosen Probe ergab keine scharfen Resonanzen mehr. Alle Signale verschwinden hierbei im Grundrauschen der Basislinie.

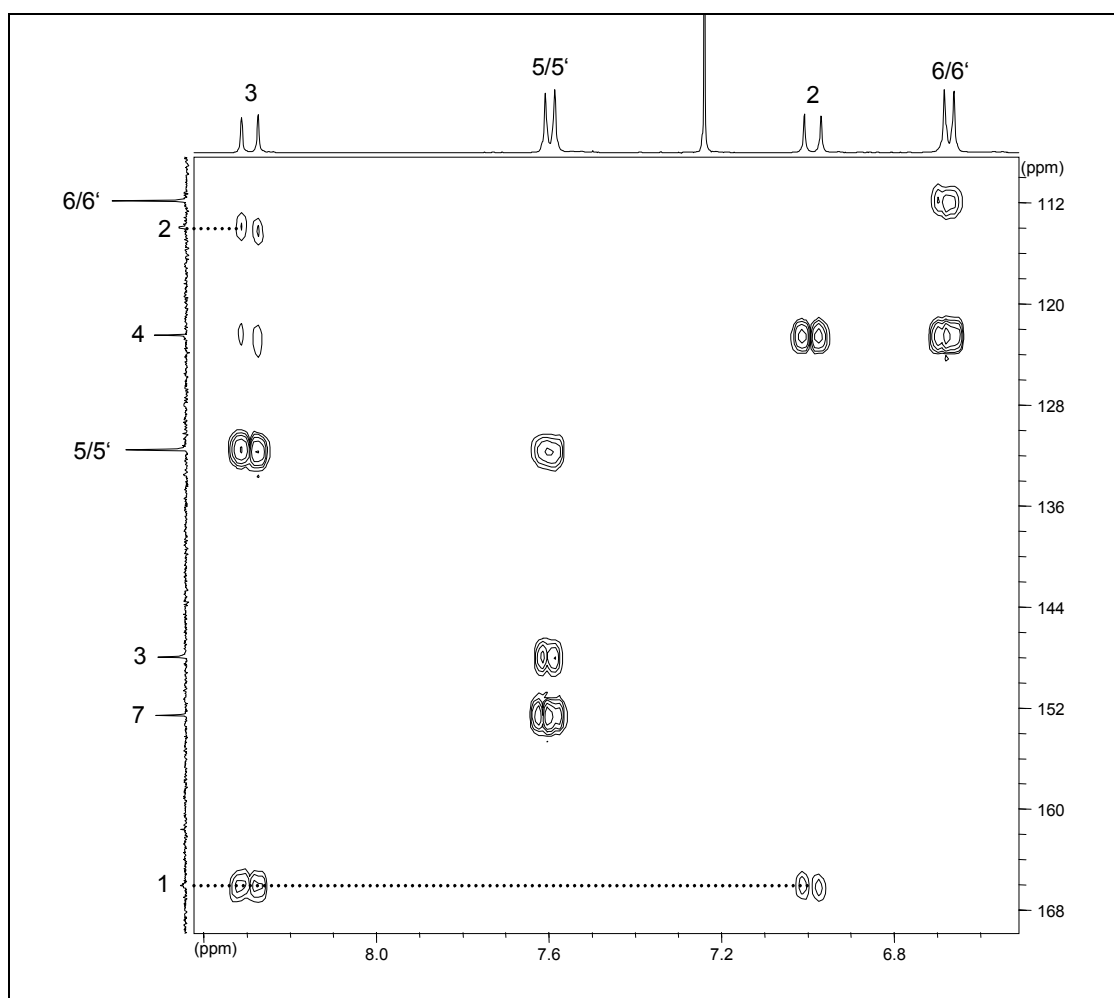


Bild 4-19 HMBC-Spektrum von Verbindung **13** (saure Lösung: CDCl_3 / TFA).

Zustand	neutral (gelb)	sauer (violett)	
Signal-Nr.	δ [ppm]	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
1	171.3	166.0	-5.3
2	121.5	114.0	-7.5
3	141.4	148.0	6.6
4	123.8	122.5	-1.3
5/5 ^c	129.7	131.6	1.9
6/6 ^c	112.0	111.9	-0.1
7	151.3	152.6	1.3
8	40.2	40.1	-0.1

Tabelle 4.3 ¹³C-Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen für **T3** in Deuteriochloroform.

Die Farbveränderungen sind auch hier wie bei den vorherigen Beispielen in beiden Stufen durch Basenzusatz (Triethylamin oder Natriumcarbonat) vollständig reversibel. Das bedeutet, daß sich die Verbindung durch Änderung der Säurekonzentration zwischen drei verschiedenen, optisch detektierbaren Zuständen hin und her “schalten“ läßt. Im Gegensatz zum dimethylaminosubstituierten Triazin **T3** ist der zweite Protonierungsschritt, der die hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande bewirkt, bei den alkoxy-substituierten Tristyryltriazen bereits nicht mehr möglich. Die Alkylarylether-Sauerstoffatome besitzen eine zu geringe Basizität, um protoniert zu werden. Für die p-alkoxy-substituierte Verbindung **T2d** findet man unter Säurezugabe bzgl. der Signalverschiebungen in den Kernresonanzspektren ein, dem ersten Protonierungsschritt im Fall von **T3**, identisches Verhalten.

4.5 Effektive Konjugationslänge

Bei Molekülen, die aus sich wiederholenden π -konjugierten Einheiten bestehen, beobachtet man, daß bestimmte optische und elektrische Eigenschaften, wie z.B. das langwellige Absorptionsmaximum, mit steigender Anzahl der Wiederholungseinheiten gegen einen Grenzwert konvergieren. Der Begriff der “Effektiven Konjugationslänge“ (EKL) für diesen Grenzwert geht auf die von Hörhold et al. für Poly-*para*-phenylen-vinylene aufgestellte Theorie der effektiv konjugierten Segmente^[12] zurück, die besagt, daß die oben genannten Eigenschaften im Fall konjugierter Polymere nicht durch die Gesamtlänge der Polymerkette, sondern durch kürzere Segmente bestimmt werden. Die

EKL gibt an, ab welcher Ausdehnung eines konjugierten π -Systems sich die betrachtete Eigenschaft nicht mehr ändert. Sie wird als ganze Zahl n angegeben, die für die Anzahl der Repetiereinheiten steht, ab deren Überschreitung sich die beobachtete Eigenschaft im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit nicht mehr ändert.

Mit den Molekülen **T8a** bis **T11** (Bild 4-20) konnte eine Reihe sternförmiger konjugierter Oligomere synthetisiert werden, die die Strukturprinzipien der Poly-*para*-phenylenvinylene mit denen diskotischer Systeme vereinigt. Die EKL wird mit Hilfe einer von H. Meier et al. entwickelten Fitfunktion^[13] (Gleichung 4.1) anhand der langwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen ermittelt.

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1) \cdot e^{-b \cdot (n-1)} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

λ_1 steht dabei für die Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums der Verbindung mit $n = 1$, λ_{∞} und b sind die Parameter, die für die Anpassung der Fitfunktion an die experimentellen Daten variiert werden; λ_{∞} ergibt dabei den Grenzwert des Absorptionsmaximums für $n \rightarrow \infty$. Die EKL ergibt sich bzgl. der Genauigkeit der Messung der Wellenlänge aus der Bedingung $\lambda_{\infty} - \lambda_{EKL} \leq 1 \text{ nm}$.

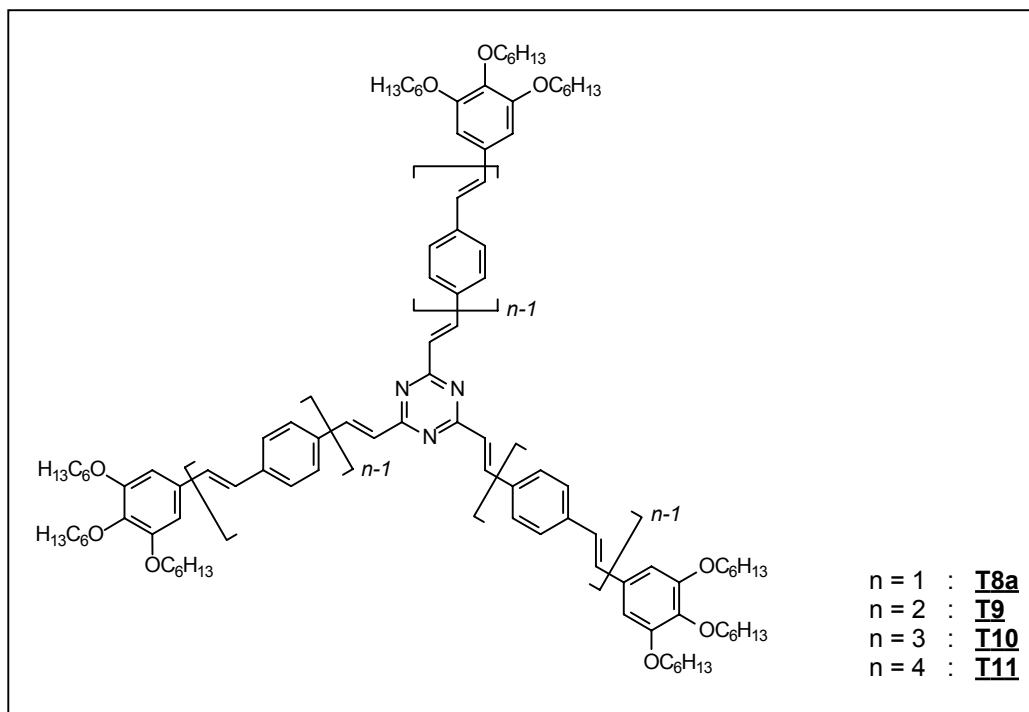


Bild 4-20 Triazinmoleküle mit erweiterter Konjugation in den Armen zur Bestimmung der EKL.

Bei der Bestimmung der EKL konnte nur auf die vier ersten Glieder der Reihe zurückgegriffen werden, da die nächst höheren Vertreter aus Gründen der unzureichenden Löslichkeit synthetisch nicht mehr zugänglich sind. Die in Methylencchlorid gemessenen Absorptionsspektren der Verbindungen sind in Bild 4-21 abgebildet.

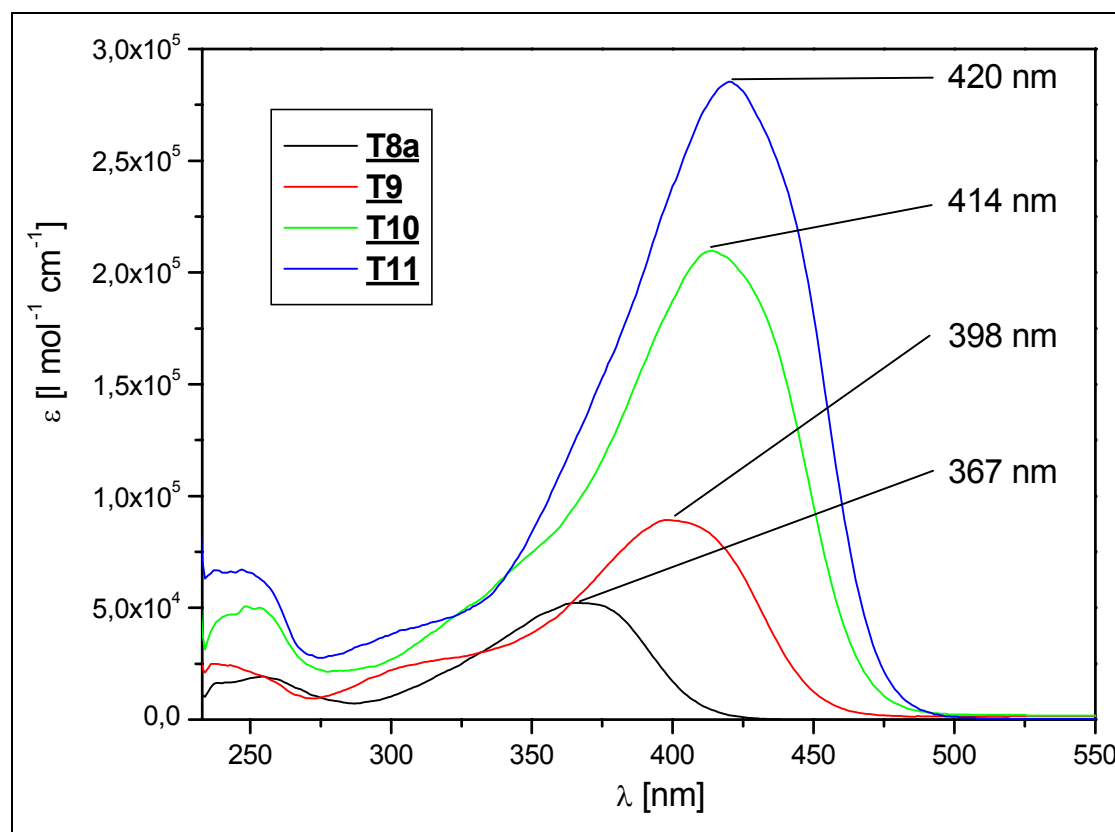


Bild 4-21 Absorptionsspektren von **T8a**, **T9**, **T10** und **T11** in Methylencchlorid.

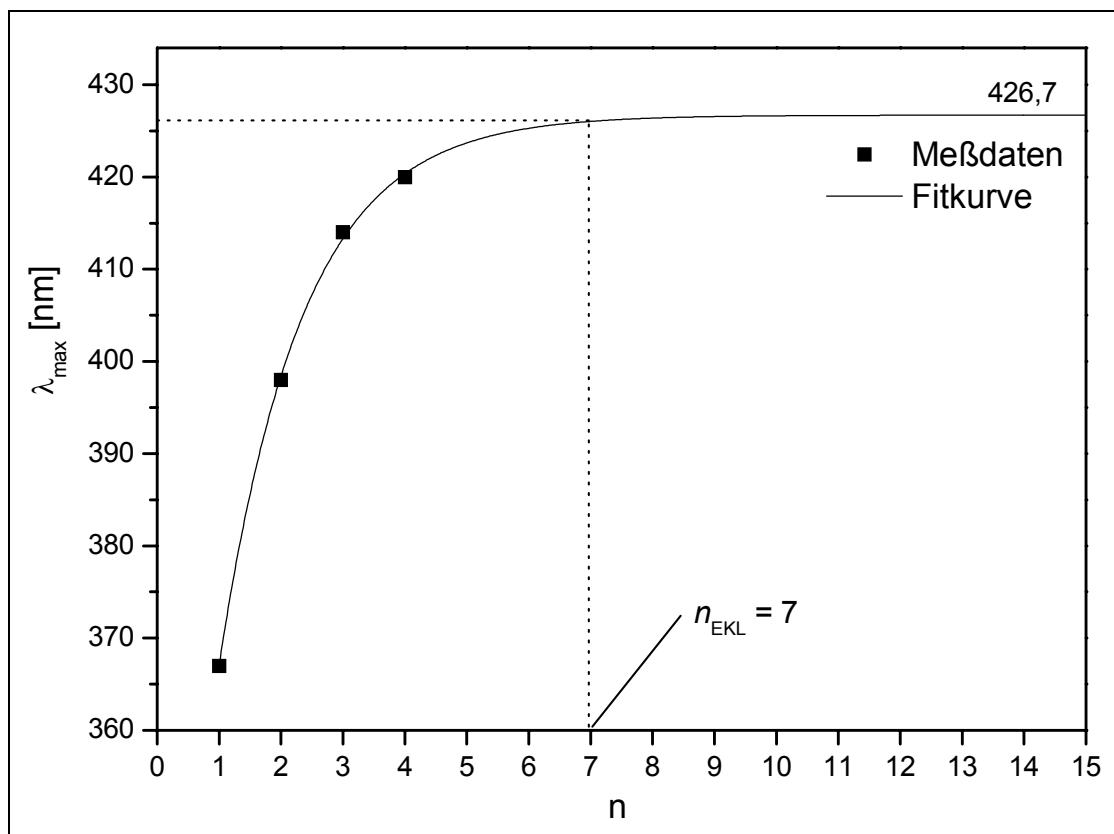


Bild 4-22 Bestimmung der EKL mittels Anpassung einer Fitfunktion an die Meßdaten.

Bei Protonierung der Verbindungen durch Zugabe starker Säuren (siehe dazu auch Kapitel 4.4) verschieben sich die Absorptionsmaxima langwellig. Auch für die protonierten Formen der Verbindungen **T8a**, **T9**, **T10** und **T11** konnte die EKL bestimmt werden (Bild 4-24). Dazu wurden die UV-Lösungen durch tropfenweise Zugabe von Trifluoressigsäure solange angesäuert, bis sich das langwellige Maximum in den Absorptionsspektren (Bild 4-23) nicht mehr änderte. Die bestimmten Werte für die EKL (Tabelle 4.4) liegen mit $n = 6$ und 7 in beiden Fällen deutlich niedriger als die für bekannte Serien linearer stilbenoider Verbindungen^{[13],[43]} ($n_{\text{EKL}} = 10-11$). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen für die ebenfalls sternförmigen Triphenylmethane und -methylumionen (Bild 4-25) mit identischen konjugierten stilbenoiden Armen^[14]. Die schnellere Konvergenz in den Reihen der sternförmigen Oligomere läßt sich durch mögliche Wechselwirkungen zwischen den OPV-Ketten, sowie einer Abnahme des push-pull Effekts mit größer werdender Entfernung zwischen Donor und Akzeptor begründen.

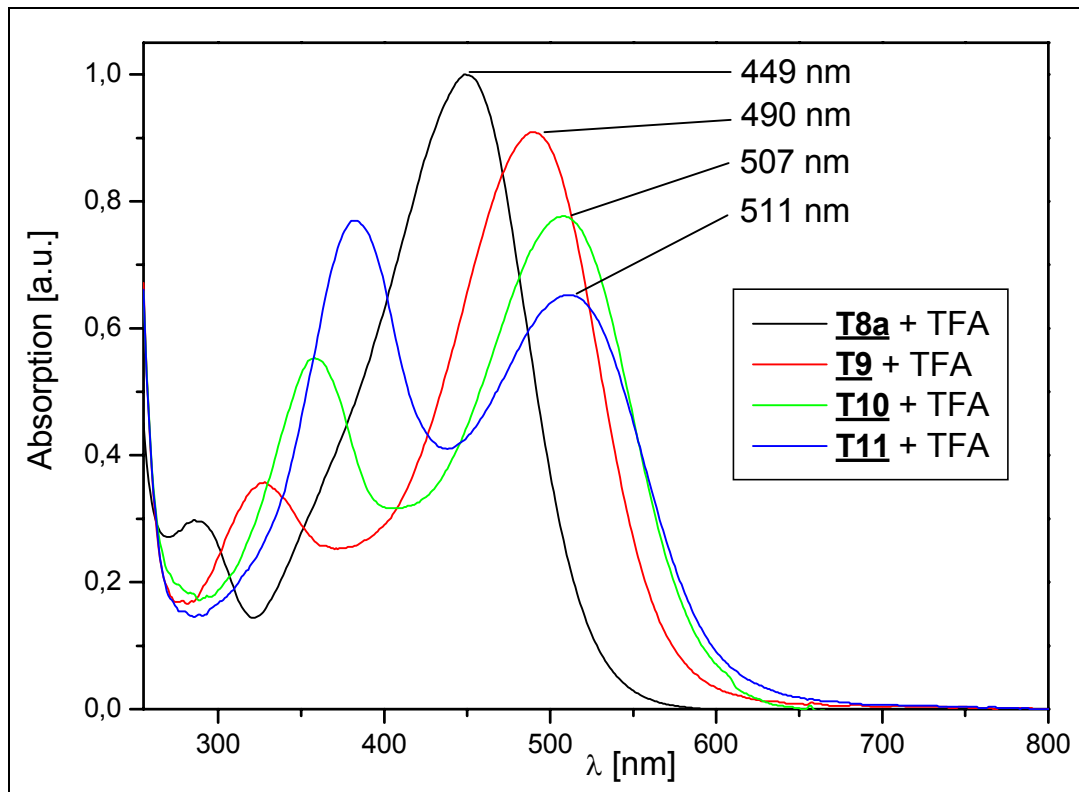


Bild 4-23 Absorptionsspektren von **T8a**, **T9**, **T10** und **T11** in mit TFA angesäuertem Chloroform..

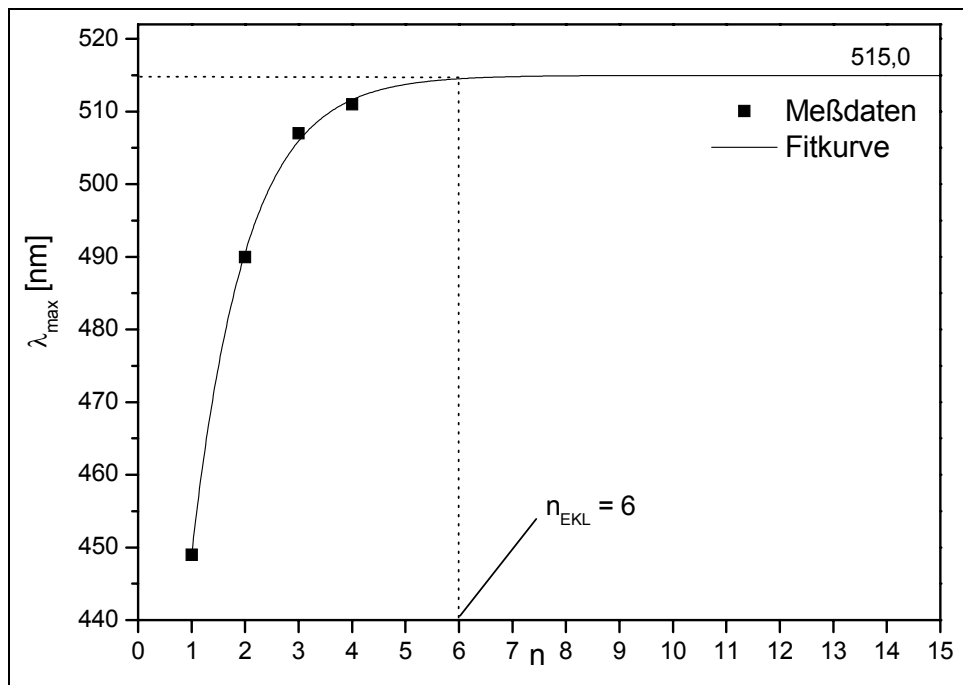


Bild 4-24 Bestimmung der EKL mittels Anpassung einer Fitfunktion an die Meßdaten.

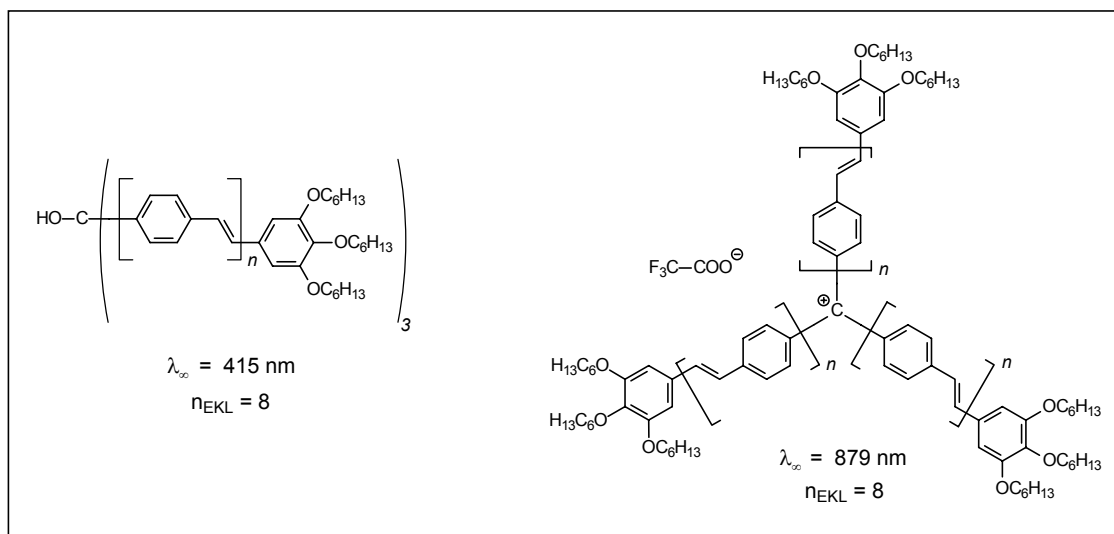


Bild 4-25 EKL-Werte für andere sternförmige Verbindungstypen.

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der EKL-Bestimmung beider Reihen nach Anpassung von Gleichung 4.1 an die Meßwerte zusammengefaßt. Der Parameter b ist dabei ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Konvergenz erreicht wird. Diese ist um so höher, je größer der Parameter b ist. χ^2 drückt die Güte der Anpassung der Fitfunktion an die Datenpunkte aus. Kleinere Werte stehen hier für eine bessere Übereinstimmung von Fitfunktion und Meßdaten.

	λ_{\max} [nm]				λ_{∞} [nm]	ΔE [eV]	n_{EKL}	b	χ^2
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$					
neutral	367	398	414	420	426,7	2,90	7	0,747	0,39
+ TFA	449	490	507	511	515,0	2,41	6	0,994	0,92

Tabelle 4.4 Ergebnisse der EKL-Bestimmung.

Bei sehr starkem Donor-Akzeptor-Charakter ist in Reihen linear konjugierter Oligomere, wie z.B. den Oligo-*para*-phenylenvinylenen mit Dialkylaminosubstitution auf der Donorseite und Nitrosubstitution auf der Akzeptorseite (Bild 4-26), auch schon der gegenläufige Trend zu hypsochromen Verschiebungen des langwelligen Absorptionsmaximums mit steigendem n beobachtet worden^[44].

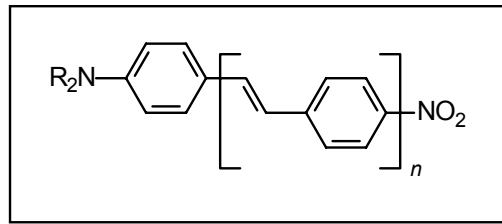


Bild 4-26 Donor-Akzeptor-OPV Reihe.

Hier stellt sich die Frage, ob sich Tristyryltriazine, die in der *para*-Position ihrer Arme starke Donoren, wie z.B. Dialkylaminogruppen, tragen bei einer repetitiven Verlängerung der Konjugation durch die Einführung weiterer Styrylgruppen im Fall der Protonierung des zentralen Triazinrings ein ähnliches Verhalten zeigen. In der Synthese der dazu nötigen Verbindungen wird man dabei aufgrund der schlechten Löslichkeit der Tristyryltriazine mit erweiterter Konjugation in den Armen im Vergleich zu Verbindung **T3** bei den Alkylaminogruppen von Methyl zu längerkettigen oder sogar verzweigten Alkylketten übergehen müssen.

5 Flüssigkristalline Eigenschaften

5.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Thermotrope Flüssigkristalle sind Verbindungen, die beim Erwärmen aus dem festen nicht direkt in den isotropen flüssigen Zustand übergehen, sondern eine oder mehrere Phasen durchlaufen, in denen unter Einschränkung der dreidimensionalen Ordnung der Moleküle ein gewisser ein- oder zweidimensionaler Ordnungsgrad aufrecht erhalten wird. Im monotropen Fall kann eine solche Phase auch nur im Abkühlprozeß zu beobachten sein. Der Begriff Mesophase für den flüssigkristallinen Zustand beinhaltet, daß es sich dabei um eine "Mischung" aus einem hochgeordneten kristallinen und dem völlig ungeordneten flüssigen Zustand handelt. Diese Mesophasen besitzen, mit Ausnahme der "Blue Phases"^[45], im Gegensatz zur isotropen Schmelze anisotrope physikalische Eigenschaften, wie sie in Kristallen vorkommen, sie sind aber im Vergleich zu diesen beweglicher. Im Kristall besteht für jedes Molekül, sowohl für seine Position, wie auch für seine Orientierung eine Nah- und Fernordnung. In den Mesophasen ist zumindest eines dieser Ordnungsprinzipien aufgehoben.

Die Entdeckung der Flüssigkristalle geht auf den österreichischen Botaniker Friedrich Reinitzer zurück, der im Jahr 1888 über zwei Schmelzpunkte beim Cholesterylbenzoat berichtete^[46]. Der Begriff "flüssige Kristalle" (engl. liquid crystal = LC) wurde erstmals von dem deutschen Physiker Otto Lehmann verwendet, der das von Reinitzer beschriebene Phänomen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie näher untersuchte^[47]. Zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Mesophasen werden heute neben der Polarisationsmikroskopie die Methoden der Differentialkalorimetrie (DSC) und der Röntgenbeugung verwendet.

Die Vorhersage eines flüssigkristallinen Phasenverhaltens ist bis heute lediglich auf Basis empirischer Regeln möglich. Als strukturelle Voraussetzung für die Bildung von LC-Phasen gilt eine Formanisotropie der Moleküle, die durch starre Grundkörper, welche mit lateralen Flügelketten verknüpft sind, erreicht wird. Die Klassifizierung der thermotropen Flüssigkristalle erfolgt aufgrund ihrer Molekülgestalt in Calamiten (stäbchenförmig) und Diskoten (scheibenförmig). Als Bindeglied zwischen diesen beiden Klassen gelten die Phasmiden^[39], deren Flügelketten beidseitig, halbkreisartig, an einem stäbchenförmigen Zentralbaustein angebracht sind. In jüngster Zeit sind auch gewinkelte Strukturen (v- und bananenförmig) im Hinblick auf ihre ferroelektrischen Eigenschaften Gegenstand der Forschung^{[48],[49]}. Beim Einbau der mesogenen Gruppen in Polymere gelangt man zu den polymeren Flüssigkristallen. Dabei wird zwischen dem Einbau in das Polymerrückgrat und dem Einbau als Flügelgruppe unterschieden. Man spricht von flüssigkristallinen Haupt- und Seitenkettenpolymeren^[50].

Auf die diskotischen Flüssigkristalle soll im folgenden näher eingegangen werden, da sich ihnen die in dieser Arbeit untersuchten Tristyryltriazone wegen ihrer scheibenförmigen Molekülgestalt zuordnen lassen.

5.2 Diskotische Flüssigkristalle

Die diskotischen Flüssigkristalle wurden erst 1977 von Chandrasekhar^[51] in Form der Hexaalkanoylbenzole entdeckt, obwohl ihre Existenz bereits 1923 von Vorländer postuliert wurde^[52]. Diese große Zeitspanne ist um so erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß dieselben Moleküle bereits 1937 an anderer Stelle^[53] synthetisiert wurden, ihr flüssigkristalliner Charakter aber unentdeckt blieb. Das gemeinsame Strukturprinzip der Diskoten besteht aus einem starren, meist aromatischen Kern mit radial um ihn herum angeordneten Flügelketten. Die diskotischen Mesophasen werden bezüglich ihrer molekularen Ordnung in nematisch diskotische (N_D) und kolumnar diskotische (Col) Phasen unterteilt^[54] (Bild 5-1). In den nematischen Phasen besitzen die Scheiben lediglich eine Orientierungsordnung und keine Positionsordnung. Die kolumnaren Phasen zeichnen sich durch eine säulenartige Stapelung der Moleküle aus.

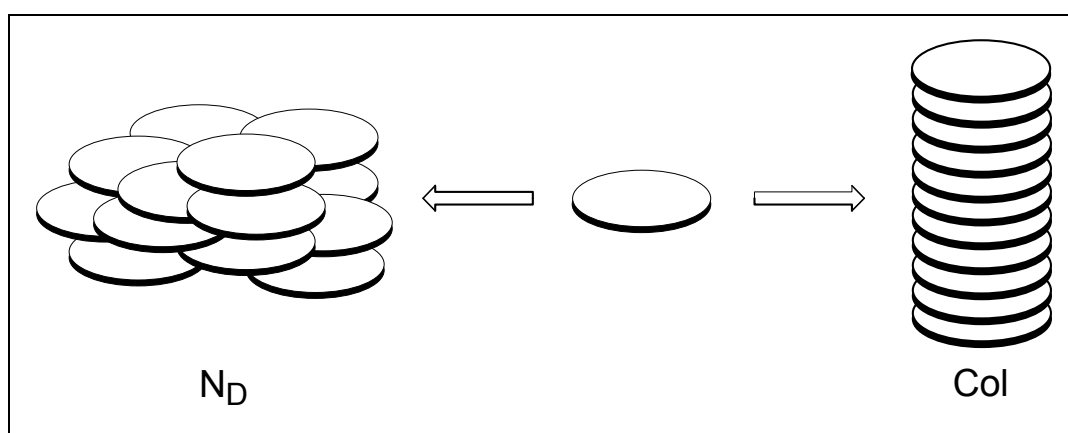


Bild 5-1 Ordnungsprinzipien diskotischer Mesogene.

Die Kolumnen können – abgesehen von der nematisch kolumnaren Anordnung – eine Positionsnahordnung ausbilden (Bild 5-2). Die so entstehenden zweidimensionalen Überstrukturen sind die Grundlage für eine weitere Unterteilung der kolumnaren Mesophasen in hexagonale (Col_h), rechteckige (Col_r) und verzerrte (Col_{ob} , oblique) Phasen (Bild 5-3).

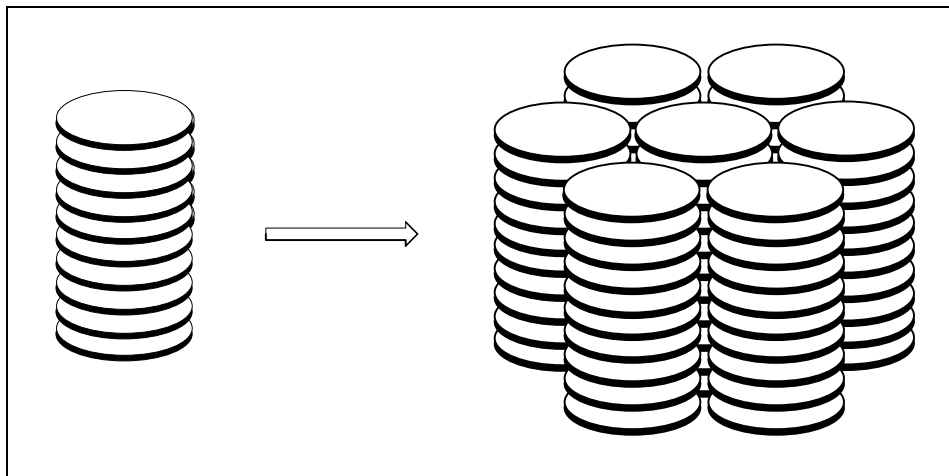


Bild 5-2 Zusammenlagerung einzelner Kolonnen zu zweidimensionalen Überstrukturen.

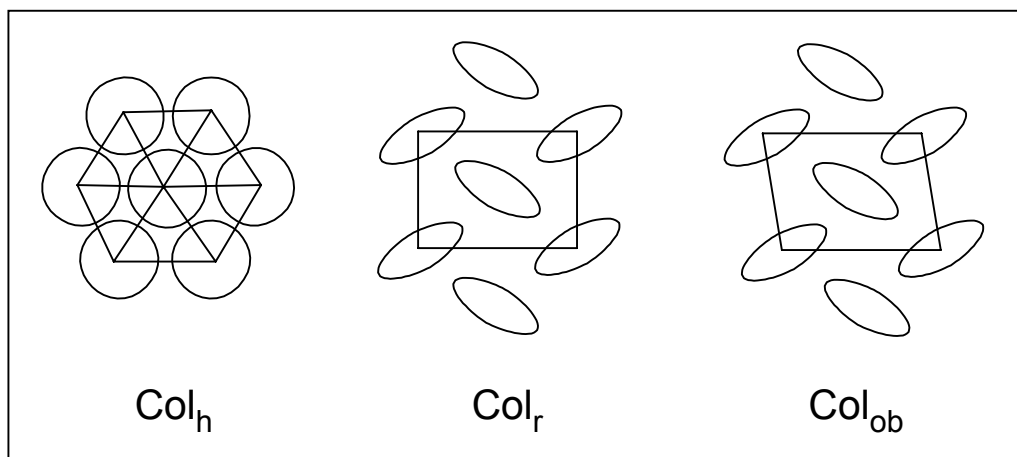


Bild 5-3 Gittertypen zweidimensionaler Überstrukturen.

Nematisch kolumnare Phasen, bei denen die Kolumnenachsen lediglich eine Vorzugsrichtung aufweisen und nicht zweidimensional geordnet sind, sind ebenfalls bekannt (Bild 5-4).

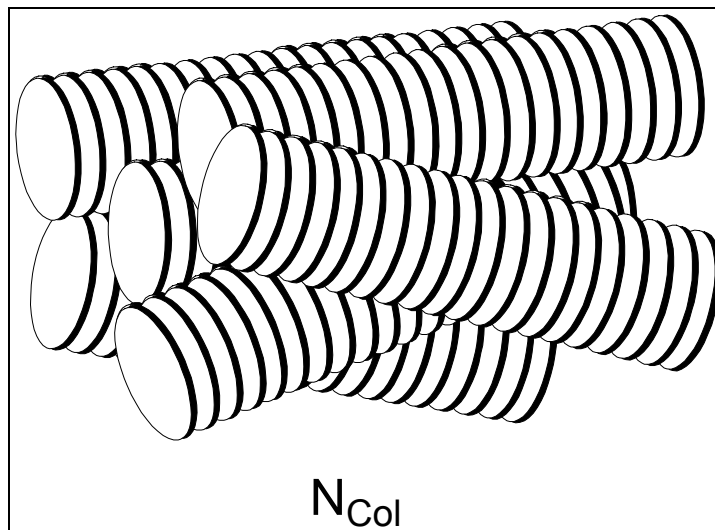


Bild 5-4 Ordnung in der nematisch diskotischen Phase.

Auch die Ordnung innerhalb der Kolumnen kann variieren. Man unterscheidet zwischen geordneten (o), ungeordneten (d) und gekippten (t) Typen, was durch eine weitere Indizierung der Phasenbezeichnung kenntlich gemacht wird (Bild 5-5).

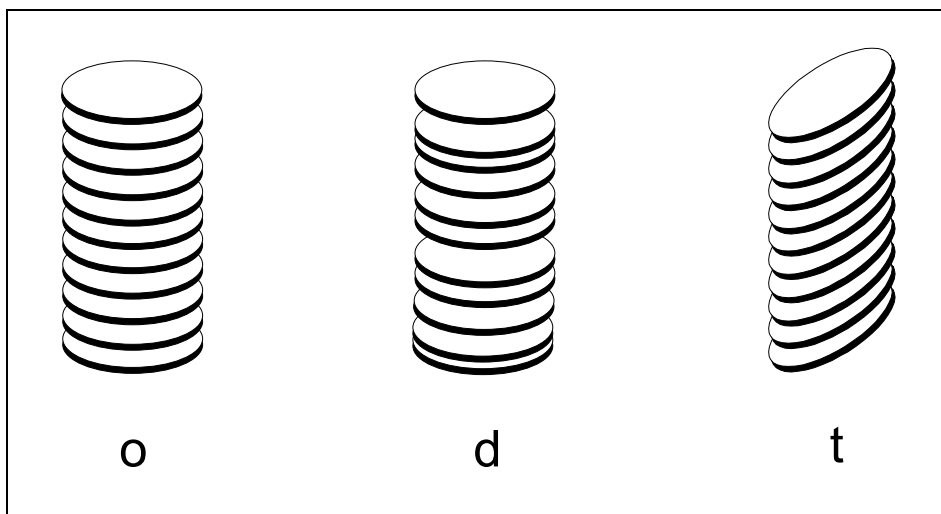


Bild 5-5 Ordnungsprinzipien innerhalb der Kolumnen.

Bereits in den ersten Jahren nach ihrer Entdeckung sind zahlreiche weitere diskotische Flüssigkristalle synthetisiert worden^[55]. Die meisten von ihnen besitzen einen flachen aromatischen Zentralbereich, der von Benzol, Triphenylen, Anthracen, Porphyrin etc. gebildet und von mindestens vier Flügelketten flankiert wird. Die Verknüpfung der meist langkettigen Alkylketten geschieht dabei entweder direkt oder aber über Ether-,

Thioether- und Estergruppen. Es sind aber auch Verknüpfungselemente bekannt, die weitere aromatische Einheiten beinhalten wie z.B. die Phenylethynyl- und die Styrylgruppe^[10]. Bei den Hexaphenylethynylbenzolen^[56] sowie den Hexabenzocoronenen^[57] beträgt der Durchmesser der radialsymmetrischen Zentralteile mehr als 10 Å, bei arenokondensierten Annulenen^[58] und stilbenoiden Dendrimeren^[2] sogar mehr als 20 Å. Man spricht von sogenannten Superdisc-Mesogenen. Das Zentrum eines diskotischen Flüssigkristalls muß nicht notwendigerweise aromatischen Charakter aufweisen. Praefcke hat Diskoten synthetisiert, die auf einem zentralen Inositolbaustein basieren^[59].

Obwohl technische Anwendungen bisher auf die calamitischen Systeme beschränkt sind^{[45],[60]}, zeichnen sich auch für diskotische Flüssigkristalle mögliche Einsatzgebiete, insbesondere im Bereich der Sensortechnik und Photoleitung, ab^{[54],[5],[61]}. Die meisten Arbeiten auf letzterem Gebiet sind an Triphenylenen und Phthalocyaninen durchgeführt worden^[9]. Besonders effizient verläuft der Ladungsträgertransport in den kolumnaren LC-Phasen der Hexabenzocoronene^[62], aber auch stilbenoide Verbindungen mit einem heterocyclischen Kern, wie das in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte alkoxy-substituierte Tetrastyrylpyrazin^[6] (Bild 5-6), zeigen bei Messungen der Photoleitfähigkeit hohe mittlere Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu 0.1 cm²/Vs^[10]. Hierbei hat sich gezeigt, daß zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen in sternförmigen Systemen nicht unbedingt sechs Arme, wie bei den oben genannten Hexaphenylethynylbenzolen, nötig sind. Flüssigkristalline Phasen können bereits von dreiarmligen Styrylsystemen, die auf einem Benzolkern basieren, ausgebildet werden^[63]. Besonders breite Phasen erhält man dabei, wenn sich die Arme in Form eines Dendrimers weiter verzweigen^[64].

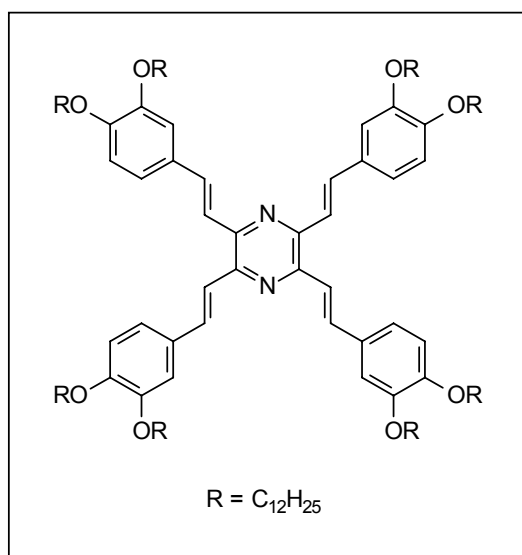


Bild 5-6 Flüssigkristallines Tetrastyrylpyrazin

5.3 Phasenverhalten der Tristyryltriazone

Der aromatische s-Triazin-Ring ist in der Lage, als Kernbaustein diskotischer Mesogene zu dienen^[65], wobei das Auftreten von LC-Phasen stark von der Art seiner Substituenten abhängig ist^[66]. Dies trifft auch für die Tristyryltriazone zu, bei denen die Anzahl der lateralen Alkoxyketten ausschlaggebend für die Ausbildung von Mesophasen ist. Bei den *para*-alkoxysubstituierten Tristyryltriazenen **T2a-g** handelt es sich um kristalline Substanzen, die scharfe Schmelzpunkte aufweisen. Nur für den Fall der Hexyloxysubstitution **T2d** beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop ein sehr langsames Aufschmelzen von Mikrokristalliten in die isotrope Phase (Bild 5-8 links). In der ersten Heizkurve der DSC findet man einen Schmelzpeak mit einem Maximum bei 96 °C, dessen Anstieg über einen breiten Temperaturbereich verläuft und vor dem Maximum noch eine Schulter aufweist. Vermutlich existiert eine Mesophase in einem sehr engen Temperaturbereich. Sowohl in der Kühlkurve als auch in der zweiten Heizkurve sind keine Übergänge zu beobachten. Vermisst man die Probe nach fünf Tagen erneut, so erscheint der Schmelzpeak in der ersten Heizkurve wieder. Dieses Verhalten zeigt, daß sich die Kristallisation stark Unterkühlen läßt und in der erstarrten Schmelze nur sehr langsam erfolgt.

Bringt man, wie bei Verbindung **T7** geschehen, zwei Alkoxyketten in den 3- und 4-Positionen jedes Styrylarms an, so bildet sich zwischen 75 °C und 82 °C eine schmale LC-Phase aus. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich in diesem Bereich eine scherbbare Textur (Bild 5-8 rechts). Auch hier tritt die Kristallisation in der Kühlkurve der DSC erst stark unterkühlt bei 50 °C auf.

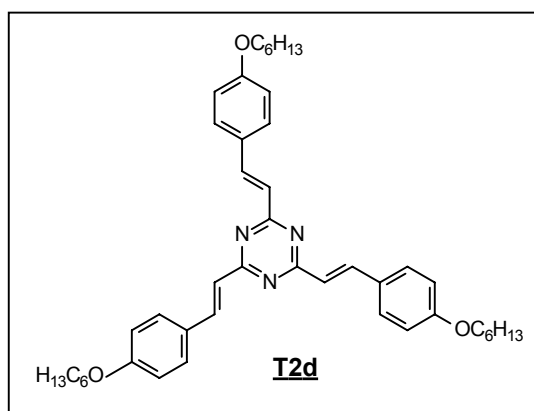
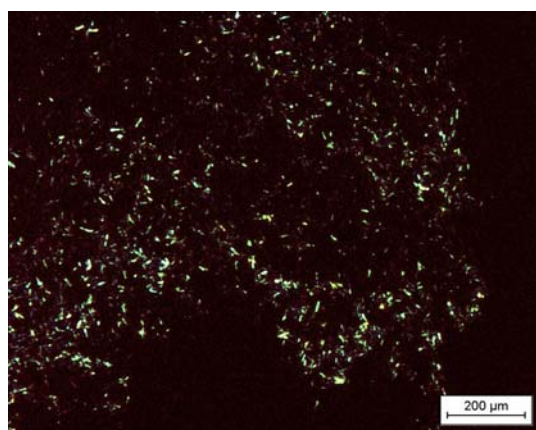


Bild 5-7 Aufschmelzen von **T2d** (95 °C).

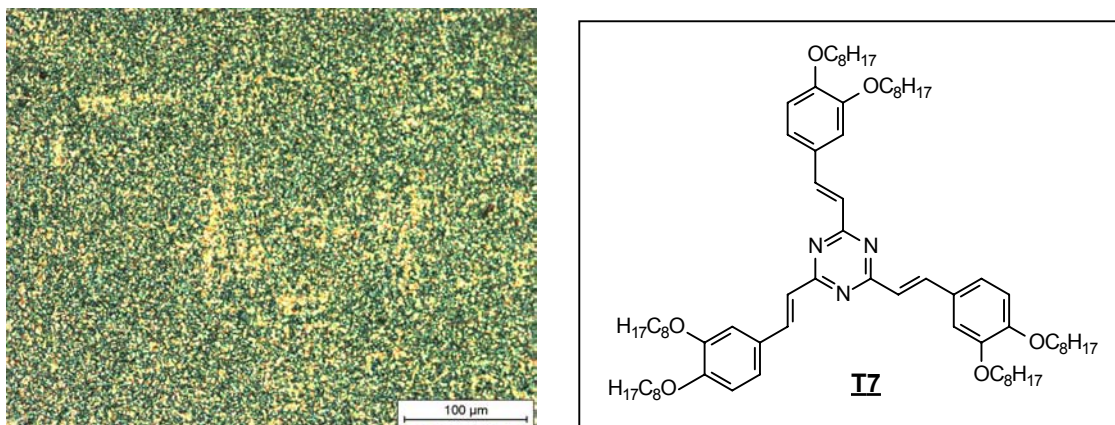


Bild 5-8 Textur von **T7** (76 °C).

Zu Systemen mit flüssigkristallinen Eigenschaften in breiten Temperaturbereichen gelangt man bei den Tristyryltriainen erst dann, wenn pro Styrylarm drei Alkoxy substituenten eingebracht werden. Alle synthetisierten Tristyryltriazine des Strukturtyps **T8a-f** (Bild 5-9) besitzen über weite Temperaturbereiche LC-Phasen. Die aus den DSC-Messungen gewonnenen Phasenübergangstemperaturen und –enthalpien sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Da sich die Peaks der DSC-Kurven in ihrer Temperaturbreite stark unterscheiden, sind die Onset-Temperaturen zum Vergleich der Phasenbreiten und –lagen weniger gut geeignet. In Tabelle 5.1 sind deshalb neben den Onsettemperaturen die Peakwerte der Übergänge aus den Heizkurven bzgl. der Alkoxykettenlänge für die Verbindungen **T8a-e** dargestellt. Während die Abnahme der Phasenübergangstemperatur von der Mesophase in die isotrope Schmelze ($T_{m \rightarrow i}$) mit steigender Kettenlänge annähernd linear verläuft, durchläuft die Phasenübergangstemperatur von der kristallinen in die Mesophase ($T_{k \rightarrow m}$) ein Minimum für die Verbindung **T8c** mit Decyloxyketten.

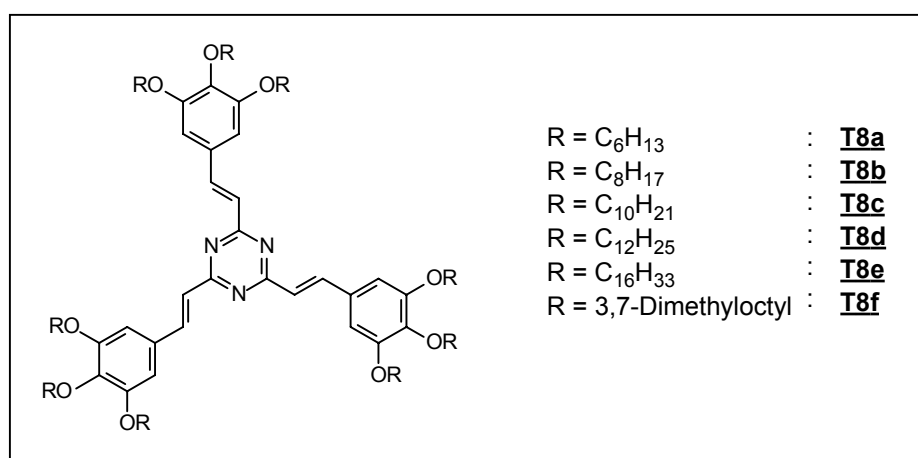


Bild 5-9 Verbindungen vom Strukturtyp **T8**.

Substanz	Übergang	kristallin → flüssigkristallin			flüssigkristallin → isotrop		
		Temperatur [°C]		Enthalpie [kJ/mol]	Temperatur [°C]		Enthalpie [kJ/mol]
	Meßrichtung	Onset	Peak		Onset	Peak	
<u>T8a</u>	1. Kühlkurve	49.5	47.6	5,3	110.8	108.8	7.6
	2. Heizkurve	63.4	68.4	8.6	109.5	112.0	7.8
<u>T8b</u>	1. Kühlkurve	-	-	-	101.3	96.4	6.6
	2. Heizkurve	32.2 ^a	42.6 ^a	2.3 ^a	86.3	101.8	8.8
<u>T8c</u>	1. Kühlkurve	-10.4	-33.7	18.6	88.4	84.2	7.4
	2. Heizkurve	-56.6	-23.2	21.7	79.0	90.1	8.5
<u>T8d</u>	1. Kühlkurve	5.2	1.7	42.5	87.8	86.9	9.86
	2. Heizkurve	2.6	8.7	37.4	88.1	90.1	12.0
<u>T8e</u>	1. Kühlkurve	43.4	42.3	69.7	79.1	77.9	12.8
	2. Heizkurve	48.8	50.3	127,5	76.8	80.3	14.3
<u>T8f</u>	1. Kühlkurve	-	-	-	-	-	-
	2. Heizkurve	-	-	-	36.5	45.3	8.0

Tabelle 5.1 Daten aus den DSC-Messungen. ^a Übergang ist nur in der ersten Heizkurve zu beobachten.

Alle DSC-Messungen wurden mit einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt. Für die Substanzen beobachtet man im Bereich ihrer Mesophasen scherbare Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Diese sind zusammen mit den entsprechenden DSC-Kurven in Bild 5-10 bis Bild 5-15 abgebildet. Die Phasenübergänge zwischen LC-Phase und isotroper Phase sind für **T8a-e** enantiotrop. Gleiches gilt für die Übergänge von der kristallinen in die Mesophase, mit Ausnahme der Verbindung **T8b**, bei der dieser Übergang offenbar stark verzögert eintritt. Er ist weder in der Kühlkurve, noch in der zweiten Heizkurve zu beobachten. Verißt man dieselbe Probe nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur erneut, taucht der Übergang in der ersten Heizkurve wieder auf. Die Kristallisation erfolgt hier ebenfalls nur sehr langsam.

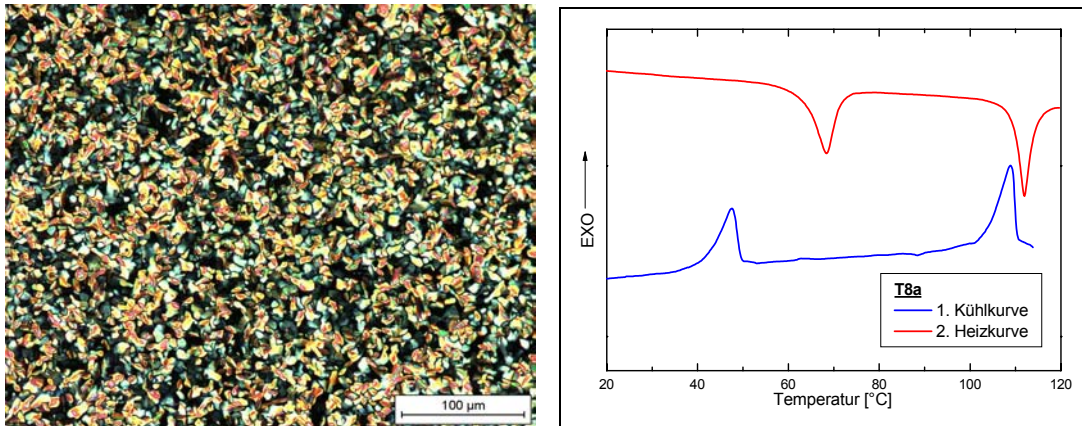


Bild 5-10 Texturaufnahme bei 80 °C und DSC-Diagramm von **T8a** (Heizrate: 10 °C/min).

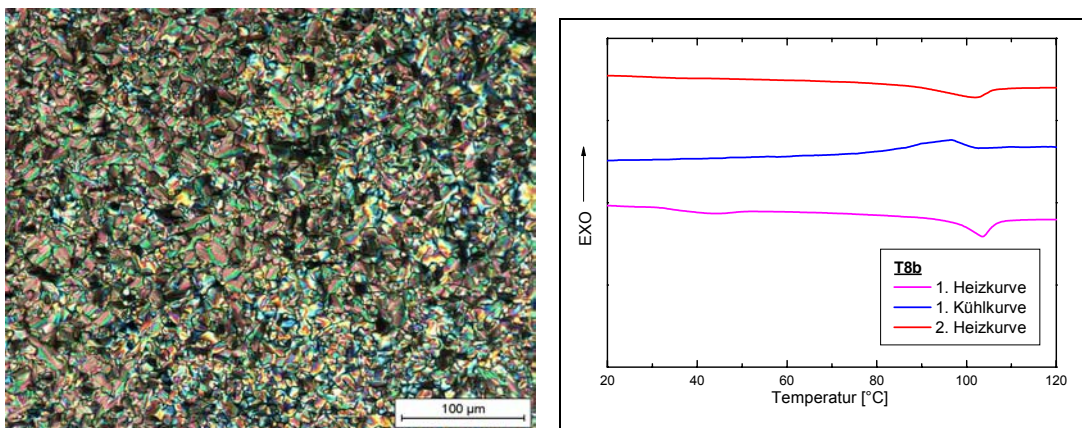


Bild 5-11 Texturaufnahme bei 55 °C und DSC-Diagramm von **T8b** (Heizrate: 10 °C/min).

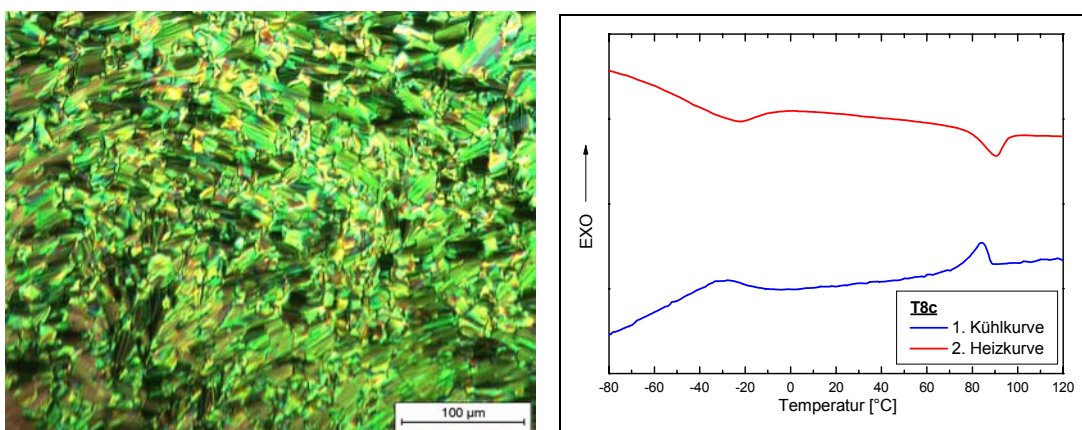


Bild 5-12 Texturaufnahme bei 35 °C und DSC-Diagramm von **T8c** (Heizrate: 10 °C/min).

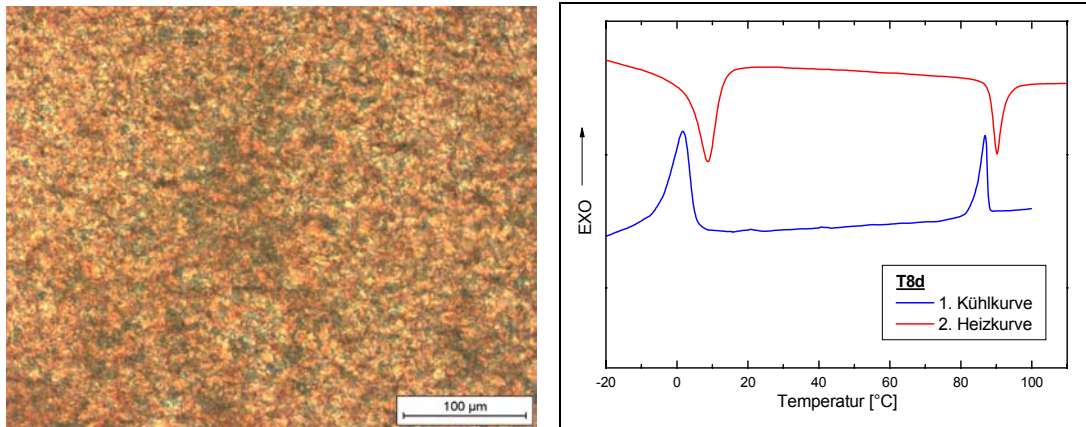


Bild 5-13 Texturaufnahme bei 32 °C und DSC-Diagramm von **T8d** (Heizrate: 10 °C/min).

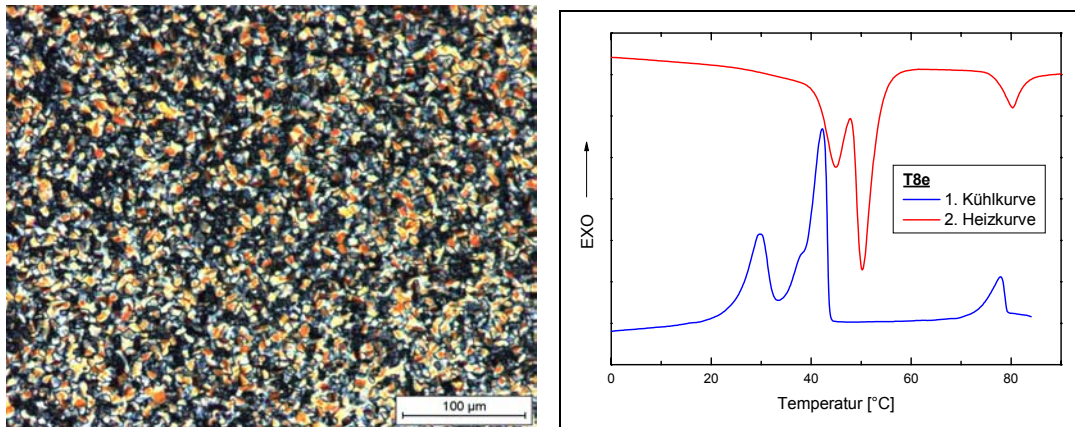


Bild 5-14 Texturaufnahme bei 60 °C und DSC-Diagramm von **T8e** (Heizrate: 10 °C/min).

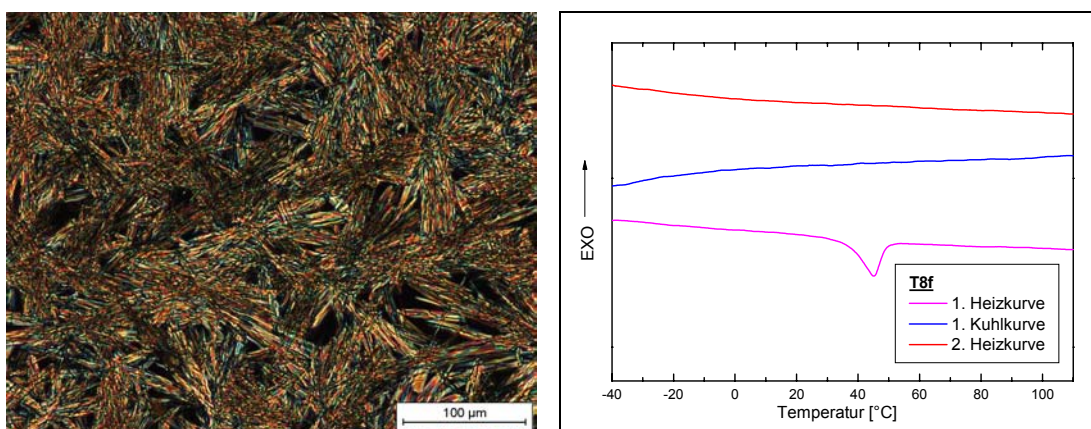


Bild 5-15 Texturaufnahme bei 32 °C und DSC-Diagramm von **T8f** (Heizrate: 10 °C/min).

Bei Verbindung **T8e** tritt in der ersten Kühlkurve (29.6 °C) sowie in der zweiten Heizkurve (44.9 °C) ein dem ersten Schmelzpeak bei tieferer Temperatur vorgelagerter Übergang ($\Delta H = 54.0$ kJ/mol) auf, der in der ersten Heizkurve nicht zu sehen war. Während dieser Phasenumwandlung beobachtet man, daß die Substanz vom festen in einen hochviskosen Zustand übergeht. Die Probe wird dabei unter starker Druckausübung auf das Deckgläschen scherbbar. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen Übergang zwischen einer kristallinen und einer plastisch kristallinen Phase. Erst bei der direkt folgenden Phasenumwandlung von mehr als doppelt so großer Übergangsenthalpie ($\Delta H = 127.5$ kJ/mol) geht die Substanz in die niederviskose LC-Phase über. Die Textur der Probe ändert sich dabei nicht.

Im Fall der Verbindung **T8f** wird trotz Messung bis -40 °C keine Kristallisation beobachtet. Der Übergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase erfolgt bei 45.3 °C und erscheint nur in der ersten Heizkurve. Auch unter dem Polarisationsmikroskop bildet sich die LC-Phase beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze nicht sofort zurück. Sie ist erst nach Lagerung der Probe bei Raumtemperatur über Nacht wieder zu beobachten. Der Einsatz der verzweigten Dimethyloctyloxyketten in der Peripherie führt zu einer niederviskosen LC-Phase, die den Raumtemperaturbereich bis weit in den negativen Temperaturbereich überspannt.

Aus Bild 5-16 wird ersichtlich, daß es möglich ist, sowohl die Lage wie auch die Breite der Mesophase in gewissen Bereichen über die Länge der peripheren Alkoxyseitenketten zu steuern. Die Möglichkeit der Steuerung des Übergangs von der kristallinen in die Mesophase ist für mögliche Anwendungen sehr wichtig. Besonders interessant ist hierbei, daß dieser Übergang je nach verwendeter Kettenlänge weit unter- oder oberhalb sowie in den Bereich der Raumtemperatur gelegt werden kann.

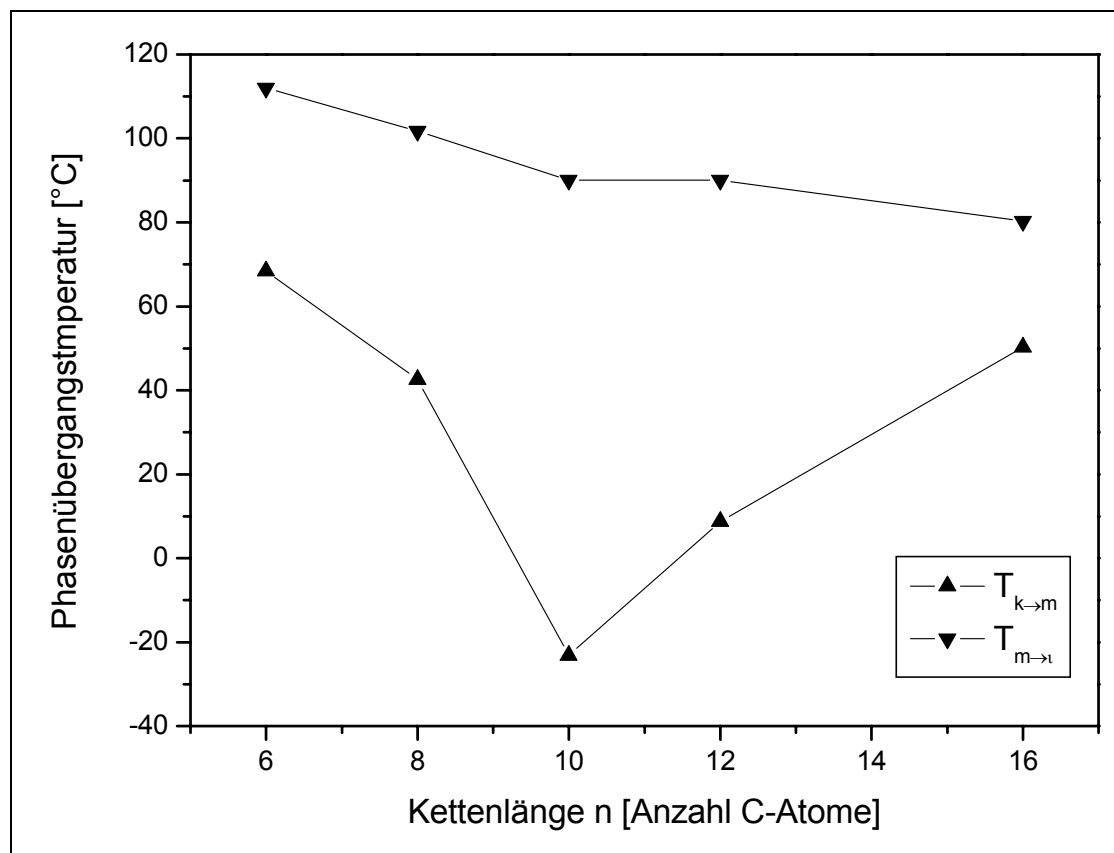


Bild 5-16 Lage der Phasenübergänge von **T8a-e** in Abhängigkeit von der Alkoxykettenlänge.

Aufgrund der flachen scheibenförmigen Gestalt der Moleküle, sowie der Texturen, die keinen Hinweis auf eine nematische Phase geben, liegt die Annahme nahe, daß es sich bei den Mesophasen um kolumnare Phasen handelt. Dies konnte an den Verbindungen **T8a-e** durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt werden. Dazu wurden aus den Substanzen Filamente hergestellt, in denen die Kolumnen orientiert vorliegen. Diese wurden im Gebiet der jeweiligen Mesophasen vermessen. Die Orientierung wird erreicht, indem die temperierte, viskose Probensubstanz durch eine Düse zu einem Filament gepreßt wird (Bild 5-17 oben). Bei kolumnaren Substanzen richten sich die Domänen dabei so aus, daß die Kolumnenachsen parallel zur Achse des Filaments ausgerichtet sind (Bild 5-17 links). Daraus resultiert eine Aufteilung des Beugungsmusters in äquatoriale und meridionale Reflexe (Bild 5-17 rechts).

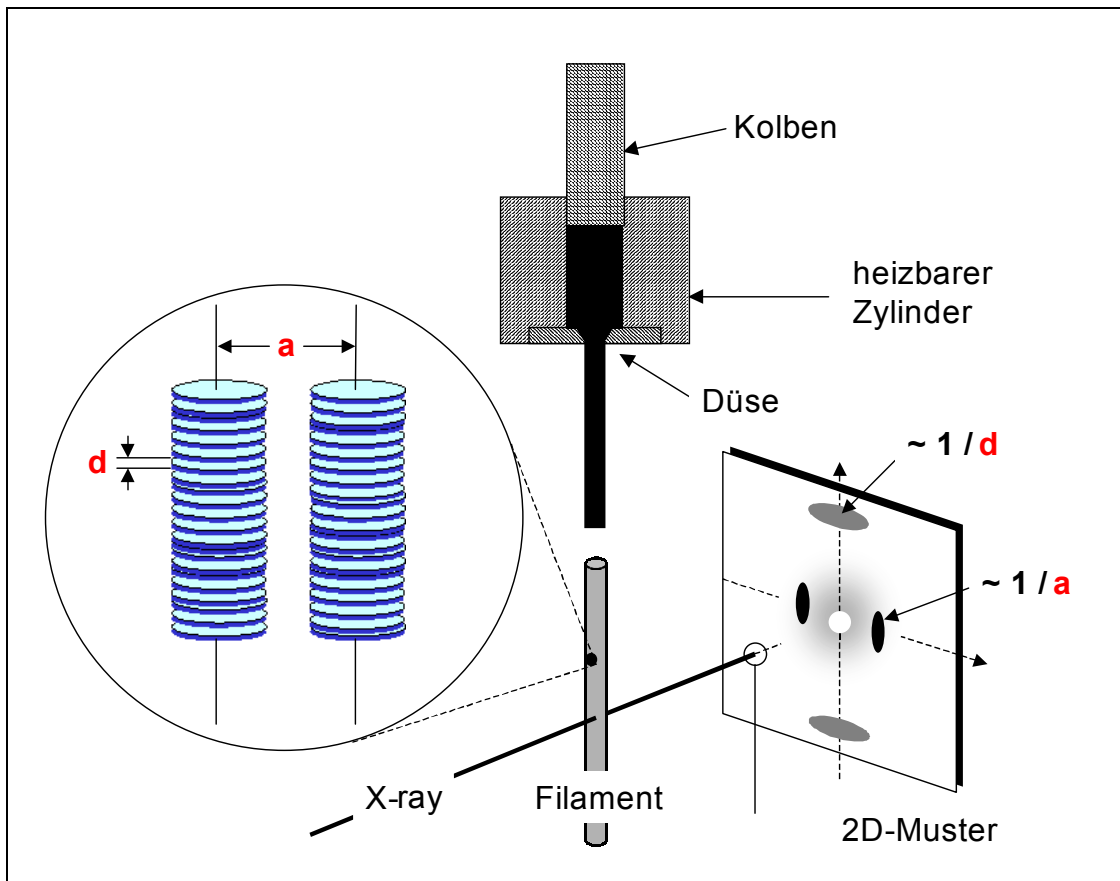


Bild 5-17 Prinzip der Röntgenbeugung an orientierten Proben.

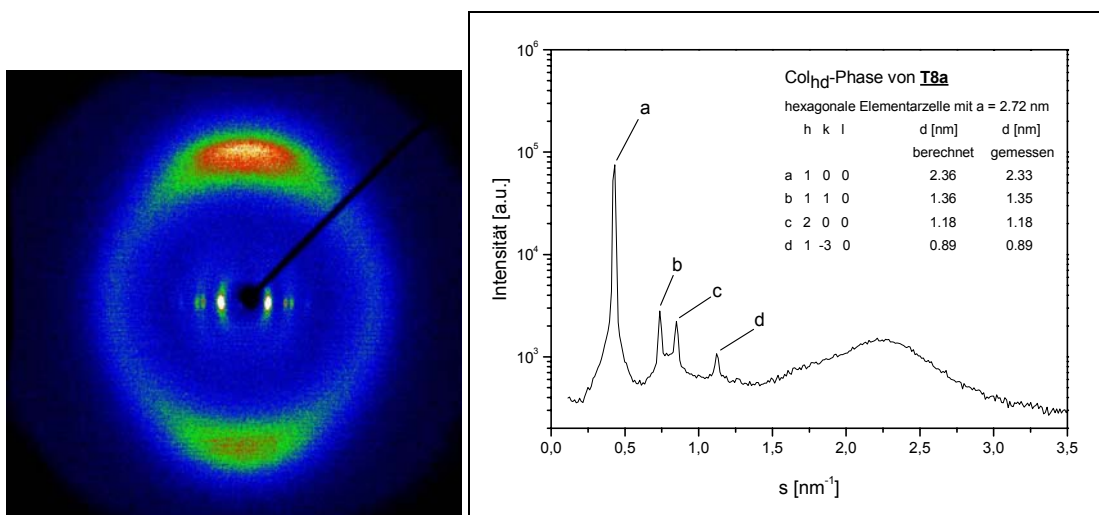


Bild 5-18 links: 2D-Beugungsmuster von **T8a** rechts: 1D-Darstellung (Mess temperatur 77 °C).

Aus den äquatorialen Reflexen läßt sich der Gittertyp der zweidimensionalen Ordnung innerhalb der Domänen sowie der interkolumnare Abstand ableiten. Die axialen Reflexe geben Auskunft über den mittleren Abstand zwischen den Alkoxyketten und über eine mögliche Ordnung innerhalb der Kolumnen. Aus den Streuwinkeln θ der Reflexe können über die Braggsche Gleichung ($d = k\lambda / 2\sin\theta$) Netzebenenabstände d berechnet werden. Ein zweidimensionales Beugungsmuster und die entsprechende Auftragung der über die Kreisfläche integrierten Intensität der Reflexe gegen den Streuvektor ($s = 1/d$) sind in Bild 5-18 exemplarisch für Verbindung **T8a** dargestellt. Die Reflexe im Kleinwinkelbereich lassen einen hohen Ordnungsgrad der Phase erkennen. Das Abstandsverhältnis der Reflexe gibt Aufschluß über die jeweilige laterale Ordnung der ausgerichteten Kolumnen. Die Abstände der Reflexe zum Mittelpunkt des Röntgendiffraktogramms in Einheiten des Streuvektors betragen 0.43, 0.74 und 0.85 nm^{-1} . Ihr Verhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2$ entspricht der Theorie nach einem hexagonalen Gitter. Die Kantenlänge a der hexagonalen Elementarzelle ergibt sich über die Indizierung der Reflexe mit den Millerschen Indizes h und k nach Gleichung 6.1.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \times \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + hk) \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Auch die übrigen untersuchten Tristyryltrialazine dieses Strukturtyps besitzen ebenfalls eine hexagonale Ordnung der kolumnaren Mesophasen. Der mittlere Abstand der Moleküle innerhalb der Kolumnen ergibt sich als Reziprokwert des Streuvektors für das Maximum des Halos im Weitwinkelbereich des Diffraktogramms und beträgt für die Verbindungen **T8a-e** jeweils 4.5 Å. Der Halo wird in keinem Fall von einem scharfen Reflex überlagert, welcher einen regelmäßigen Abstand der aromatischen Kernbereiche voneinander anzeigen würde. Das bedeutet, daß es sich um Phasen handelt, die bzgl. der Ordnung innerhalb der Kolumnen ungeordnet sind (Col_{hd}). Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente an den Triazinen **T8a-e** sind in Tabelle Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Substanz	Meßtemperatur [°C]	a [Å]	d [Å]	Phasentyp
T8a	77	27.2	4.5	Col_{hd}
T8b	77	30.2	4.5	Col_{hd}
T8c	27	32.3	4.5	Col_{hd}
T8d	27	34.6	4.5	Col_{hd}
T8e	57	39.8	4.5	Col_{hd}

Tabelle 5.2 Ergebnisse der Röntgenmessungen.

Verbindung **T8a** zeigt eine Besonderheit bzgl. ihres kristallinen Zustands. Kühlt man das in der Mesophase vermessene Filament langsam auf Raumtemperatur ab und vermisst es erneut, so erhält man ein sehr komplexes Beugungsmuster, das Hinweise auf das Vorliegen einer helikalen Struktur innerhalb der Kolumnen gibt (Bild 5-19). Typisch für solche helikalen Strukturen sind die schicht- und kreuzförmig angeordneten Reflexe des Röntgendiffraktogramms^[67].

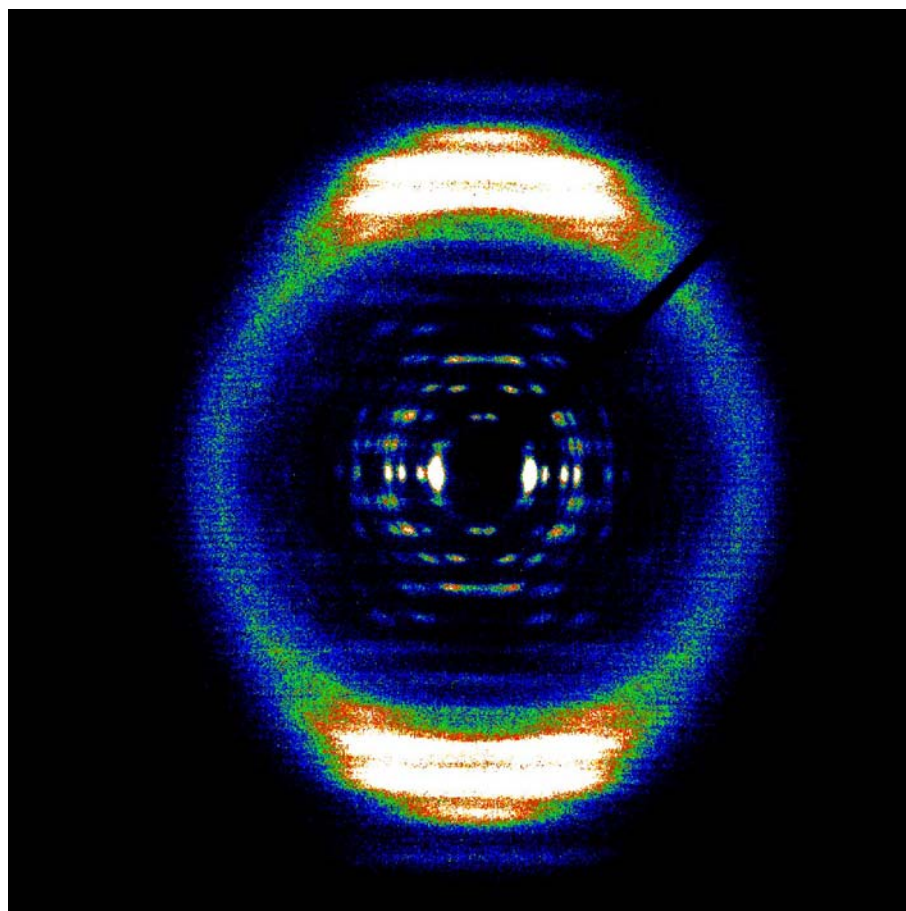


Bild 5-19 Beugungsmuster der kristallinen Phase von **T8a** bei Raumtemperatur.

Die genaue Aufklärung der Anordnung der Moleküle in der Helix bedarf noch weiterer Untersuchungen und Simulationen.

Die Verbindungen **T12** und **T13** (Bild 5-20) wurden synthetisiert, weil ihre isocyclischen Analoga mit zentralem Benzolkern nematische LC-Phasen aufwiesen^[2]. Es sollte festgestellt werden, ob es möglich ist, die Induktion nematischer Phasen durch Anbringung der Flügelketten im inneren Bereich des starren Grundkörpers auf die Systeme mit dem polaren Triazinkern zu übertragen. Diese Bauweise verhindert im Fall

der Benzolanaloga die Mikrophasensegregation von aromatischen und aliphatischen Einheiten und blockiert somit die Stapelung der Moleküle in Kolonnen.

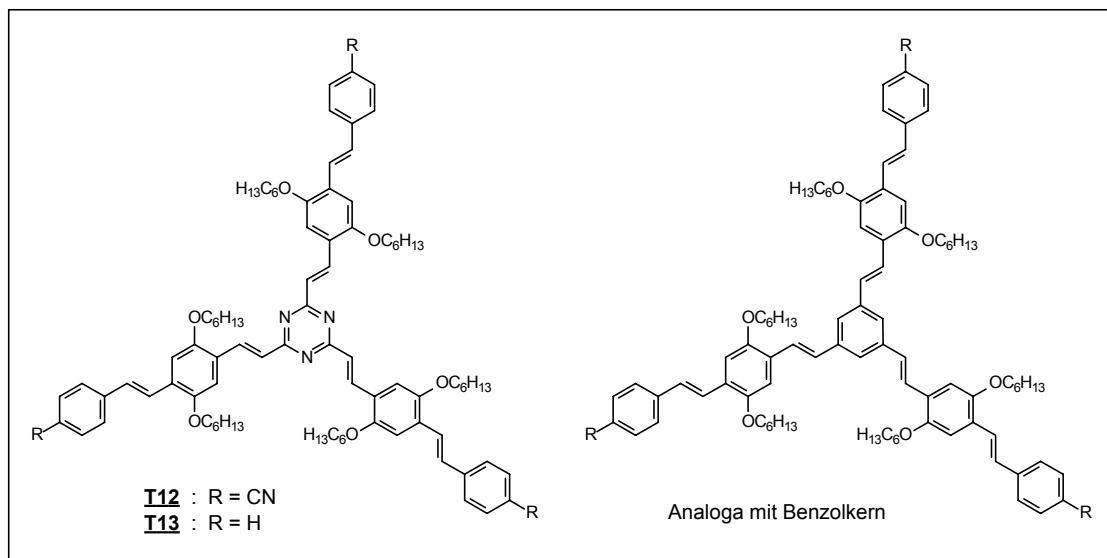


Bild 5-20 Tristilbenyltriazine **T12** und **T13** sowie ihre Benzolanaloga.

Tatsächlich beobachtet man für Verbindung **T13** eine für Nematene typische Schlierentextur unter dem Polarisationsmikroskop (Bild 5-21 links). Die Textur von Verbindung **T12** (Bild 5-21 rechts) läßt sich nicht direkt einem Phasentyp zuordnen (Bild 5-21 rechts). Die Substanzen erweichen bei 95 °C (**T13**) und 210 °C (**T12**) und gehen bei 107 °C (**T13**) und 236 °C (**T12**) in die isotrope Schmelze über.

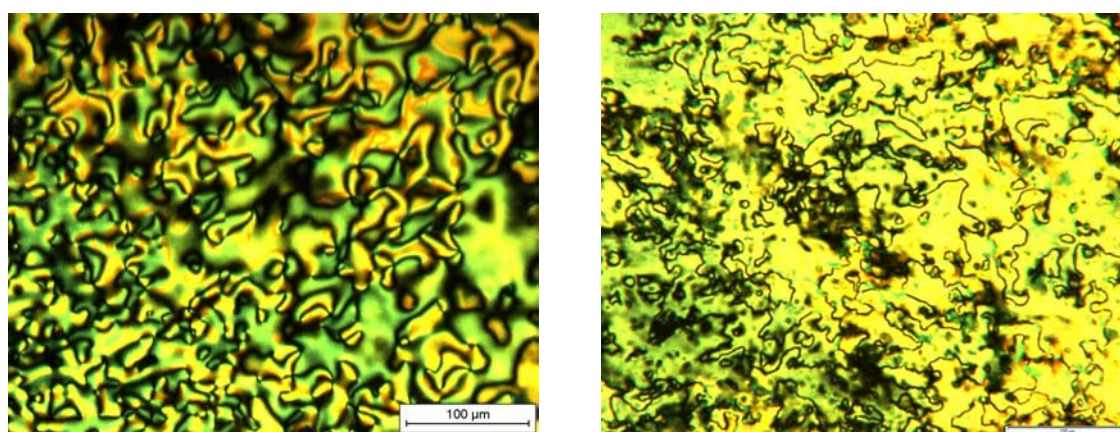


Bild 5-21 links: Schlierentextur von **T13** bei 99 °C rechts: Textur von **T12** bei 225 °C.

In der DSC ist jeweils nur der Übergang von der Mesophase in die isotrope Schmelze zu erkennen. Die entsprechenden Übergangsenthalpien liegen mit $\Delta H = 35.0$ kJ/mol (**T13**) und 49.8 kJ/mol (**T12**) ungewöhnlich hoch für eine Umwandlung von einer Mesophase in die isotrope Schmelze. Bei Verbindung (**T12**) taucht der Übergang in der Kühlkurve stark unterkühlt bei 213 °C auf, während für Verbindung (**T13**) in der Kühlkurve kein Übergang beobachtet wird.

Die zweiarmige Verbindung **T12B** weist ebenfalls flüssigkristalline Eigenschaften auf. Ab 140 °C bildet sich eine scherbare Textur aus (Bild 5-22). Der Übergang in die isotrope Phase lässt sich unter dem Polarisationsmikroskop bei 185 °C verfolgen.

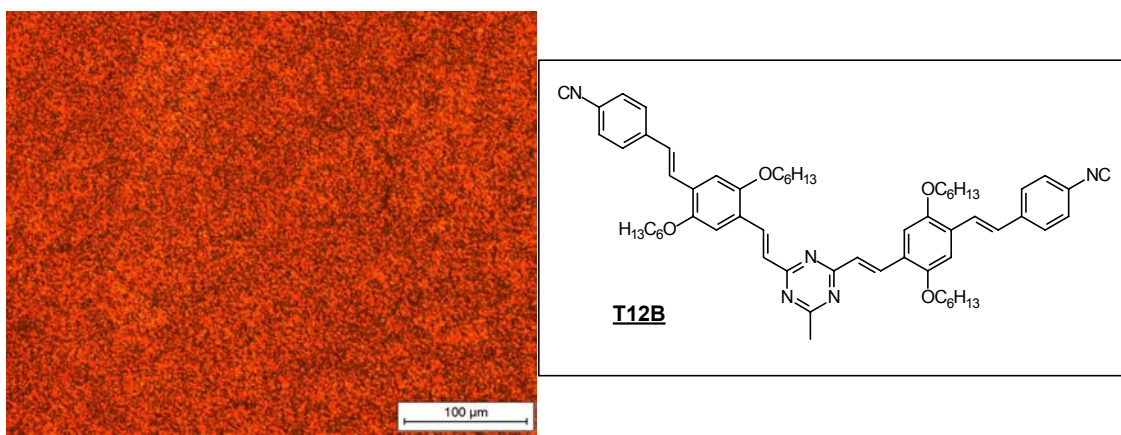


Bild 5-22 Textur von **T12b** bei 161 °C.

Das Auftreten flüssigkristalliner Phasen bei den zweiarmigen “Distilbenyltriazenen“ führt zu einem neuen Strukturtyp bananenförmiger Flüssigkristalle, die aufgrund ihrer möglichen ferroelektrischen Eigenschaften von besonderem materialwissenschaftlichem Interesse sind^{[68],[48],[49]}.

6 Photochemie

6.1 Photochemie stilbenoider Verbindungen

Wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften gehören stilbenoide Verbindungen zu den am besten untersuchten Substanzklassen in der Photochemie^[1]. Ihre chemische und thermische Stabilität sowie die vielfältigen Zugangswege und Substitutionsmöglichkeiten haben ihnen den Weg zu zahlreichen materialwissenschaftlichen Anwendungen auf dem Gebiet der optischen Aufheller, LED-Materialien, Photoleiter, Photoresists und in der nicht-linearen Optik eröffnet. Elektronisch angeregte Stilbene können, neben physikalischen Desaktivierungsprozessen, verschiedene photochemische Reaktionswege eingehen (Bild 6-1). Im wesentlichen sind dies *cis/trans*-Isomerisierungen, Cyclisierungen, Cyclodimerisierungen sowie Oligo- und Polymerisierungen.

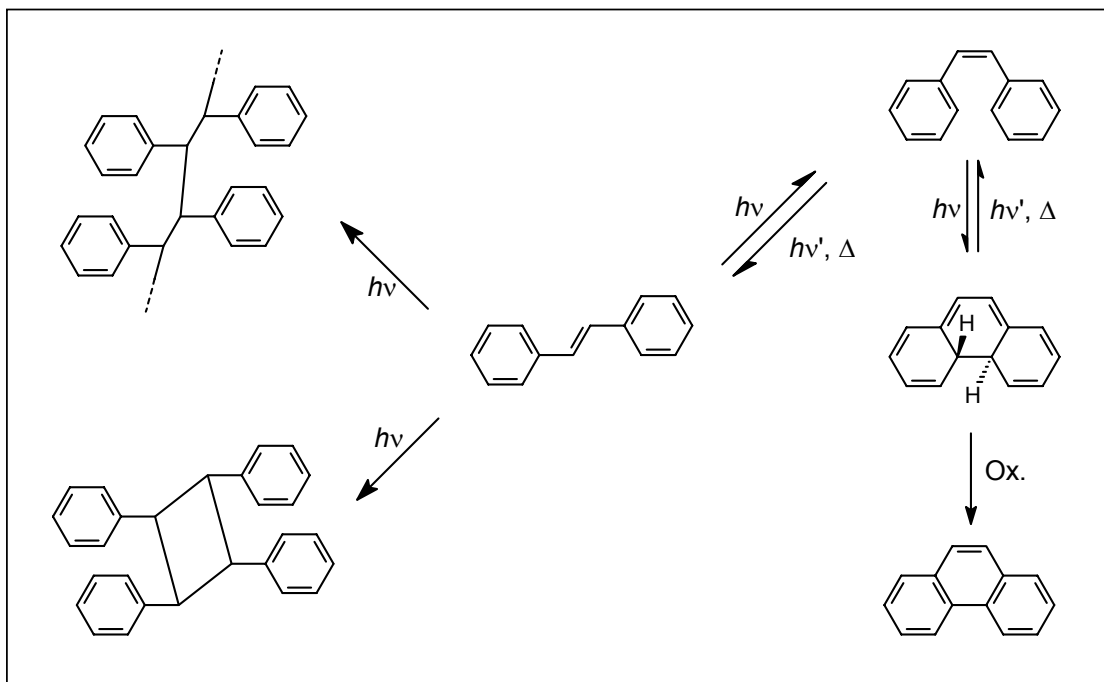


Bild 6-1 Konkurrierende photochemische Reaktionswege des Stilbens.

Bereits seit langem bekannt^[69] ist die *cis/trans*-Isomerisierung der Stilbene. Da es sich beim *E*-Stilben um die thermodynamisch stabilere Spezies handelt, gelingt die Bildung des *Z*-Stilbens ausgehend von *E*-Stilben nur auf photochemischem Weg. Die

Rückreaktion ist dagegen auch thermisch möglich, insbesondere in Anwesenheit von Katalysatoren. Im photostationären Gleichgewicht ergeben sich die Konzentrationen der beiden Komponenten entsprechend der verwendeten Wellenlänge nach ihren Extinktionskoeffizienten und den Quantenausbeuten Φ für die Isomerisierung (Gleichung 6.1). Eine gezielte Anreicherung eines der beiden Isomere ist durch geschickte Wahl der Belichtungswellenlänge in der Regel möglich, da der Quotient der Quantenausbeuten etwa 1 ist^[1].

$$\frac{[E]}{[Z]} = \frac{\Phi_{Z \rightarrow E} \cdot \varepsilon_Z}{\Phi_{E \rightarrow Z} \cdot \varepsilon_E} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Ausgehend vom *E*-Stilben kann sich nach der photochemischen Isomerisierung zum *Z*-Stilben eine Photocyclisierung zum Dihydrophenanthren anschließen. Die Reaktion verläuft nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[70] konrotatorisch und ist sowohl photochemisch (bei Einstrahlung mit anderer Wellenlänge) wie auch thermisch umkehrbar. In Anwesenheit von Oxidationsmitteln schließt sich eine irreversible Aromatisierung zum Phenanthren an.

Eine dritte Variante photochemischer Reaktionen an stilbenoiden Verbindungen liegt in der bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Ciamician und Silber entdeckten Cyclodimerisierung über $[\pi^2s+\pi^2s]$ -Cycloadditionen zweier olefinischer Doppelbindungen^[71]. Diese Reaktionsmöglichkeit kommt erst zum Tragen, wenn innerhalb der Lebensdauer des elektronisch angeregten S_1 -Zustands die diffusionskontrollierte Bildung von Singulett-Excimeren möglich ist. Wegen der sehr kurzen Fluoreszenzlebensdauern der *Z*-Isomeren ($\tau = 0.7 - 1.4$ ps für *Z*-Stilben), ist dieser Reaktionspfad *E*-konfigurierten stilbenoiden Verbindungen, die wesentlich längere Fluoreszenzlebensdauern ($\tau = 80 - 140$ ps für *E*-Stilben) aufweisen, wenn auch nur in konzentrierten Lösungen ($c \geq 10^{-2}$ mol/l), vorbehalten^[1]. Auch als Grundzustandskomponente sind die *Z*-Isomeren nicht an der Bildung der Excimere beteiligt^[72]. Für Di-, Tri- und Tetrastyrylbenzole mit gewinkelter Struktur findet man Fluoreszenzlebensdauern im Nanosekundenbereich, so daß in diesen Fällen die Cyclodimerisierung als konkurrierender Prozeß zur Fluoreszenz und der *E/Z*-Isomerisierung bereits bei niedrigeren Konzentrationen auftritt^[1].

Sind in einer Verbindung mehrere stilbenoide Doppelbindungen vorhanden, sollte die Bildung von Oligomeren und Polymeren durch repetitive intermolekulare Cyclodimerisierungen auf photochemischem Weg möglich sein. In der Tat gelingt dies für das (*E,E*)-2,5-Distyrylpyrazin (Bild 6-2) durch topochemische Reaktionskontrolle im Festkörper^[73]. Die dazu notwendige räumliche Anordnung der Moleküle im Kristall ist für das photostabile carbocyclische Analogon (*E,E*)-1,4-Distyrylbenzol nicht gegeben^[1].

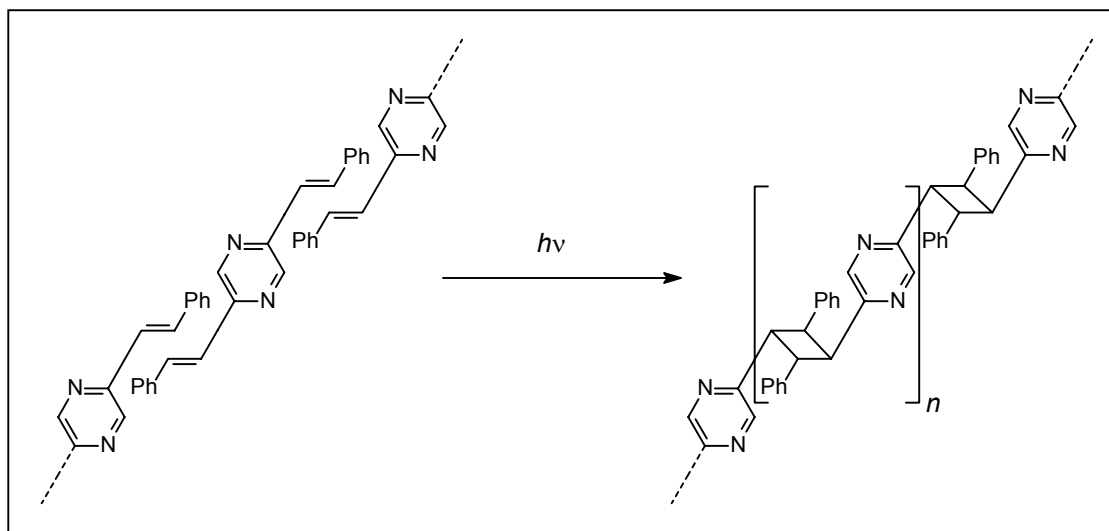


Bild 6-2 Topochemisch kontrollierte Photopolymerisation im Festkörper.

In Lösung spielt die Cyclodimerisierung bei der Bildung hochmolekularer Produkte eine untergeordnete Rolle. Die Produktbildung wird durch radikalische Kettenprozesse, die zu wenig strukturreinen Oligomeren und Polymeren führen, bestimmt. Aus materialwissenschaftlicher Sicht sind solche Polymerisationen, bei denen die Möglichkeit zur Photovernetzung durch mehrere stilbenoide Gruppen gegeben ist, für die Photoresisttechnik von großem Interesse^[74].

6.2 Photochemie der Hexastyrylbenzole

Während die Hexastyrylbenzole im Festkörper photostabil sind, weisen sie in Lösung bereits in niedrigen Konzentrationen ($c \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) am Tageslicht einen schnellen Photoabbau auf, der durch selektive Einstrahlung in das Absorptionsmaximum noch stark beschleunigt werden kann. Am Beispiel von Verbindung **H5b** (Bild 6-3 und Bild 6-4) erkennt man den vollständigen Abbau der olefinischen Doppelbindungen, der mit dem Verschwinden der langwelligen Absorptionsbande in den UV-Vis-Spektren einhergeht. Die Bildung von intramolekular cyclisierten Photoprodukten, wie in Bild 6-5 gezeigt, ist auszuschließen, da entsprechende Kopplungsmuster für die aliphatischen Vier- und Fünfringprotonen in den ¹H-NMR-Spektren nicht zu sehen sind. Vielmehr ist aufgrund der breiten Signale der drei Stunden bei 366 nm belichteten Probe davon auszugehen, daß sich in unspezifischer Weise Oligo- oder Polymere bilden. Als Nebenreaktion beobachtet man die Photooxidation der olefinischen Doppelbindung durch anwesenden Luftsauerstoff in Form des durch Ringöffnung intermediär gebildeter 1,2-Dioxetane entstandenen *p*-Hexyloxybenzaldehyds (scharfe Signale in Bild 6-6 unten).

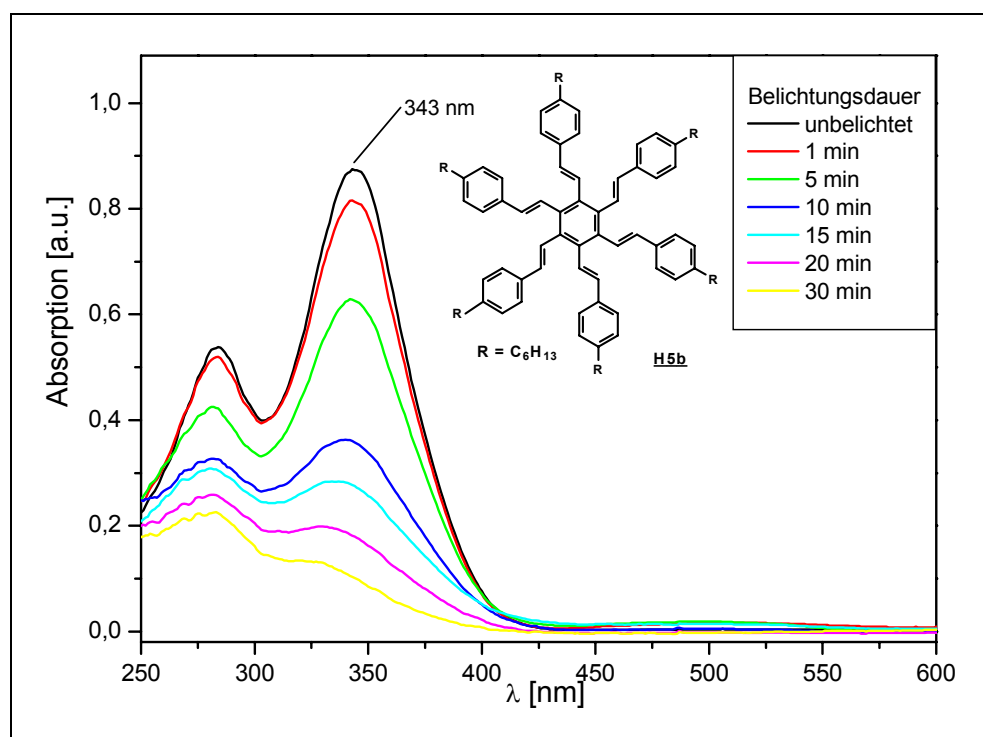


Bild 6-3 Photoabbau von **H5b** in Chloroform am Tageslicht.

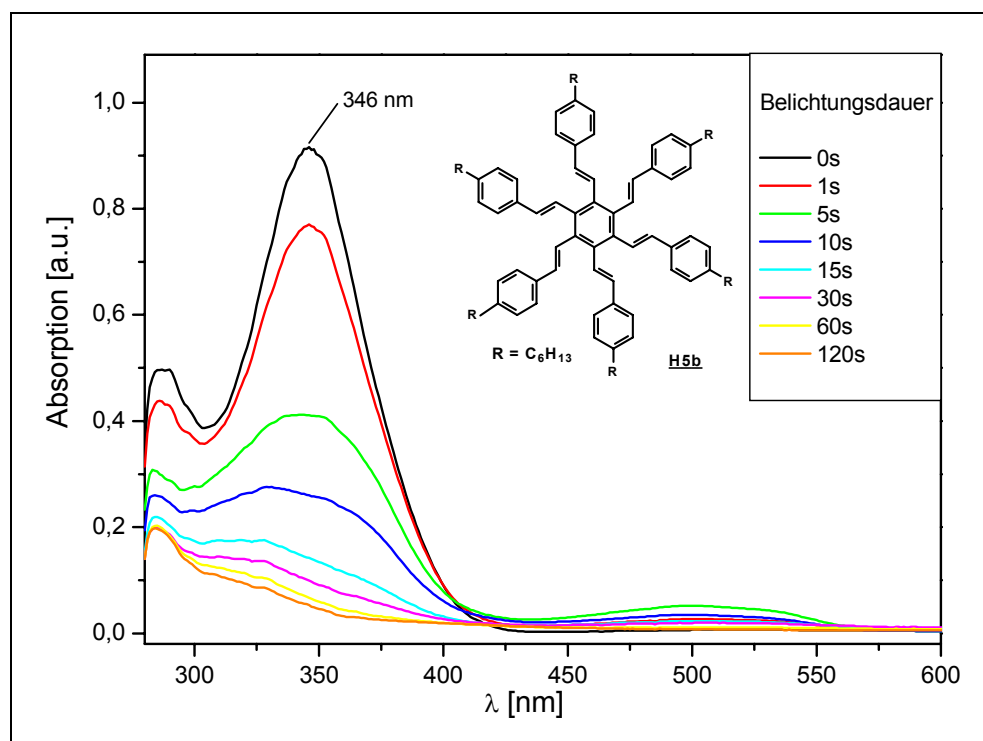


Bild 6-4 Photoabbau von **H5b** in Benzol unter monochromatischer Bestrahlung bei 366 nm..

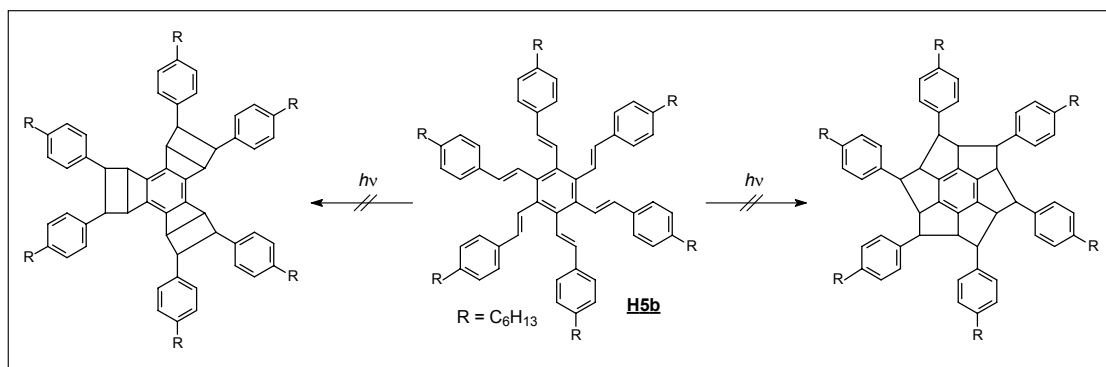


Bild 6-5 Nicht beobachtete intramolekulare Photocyclisierungen.

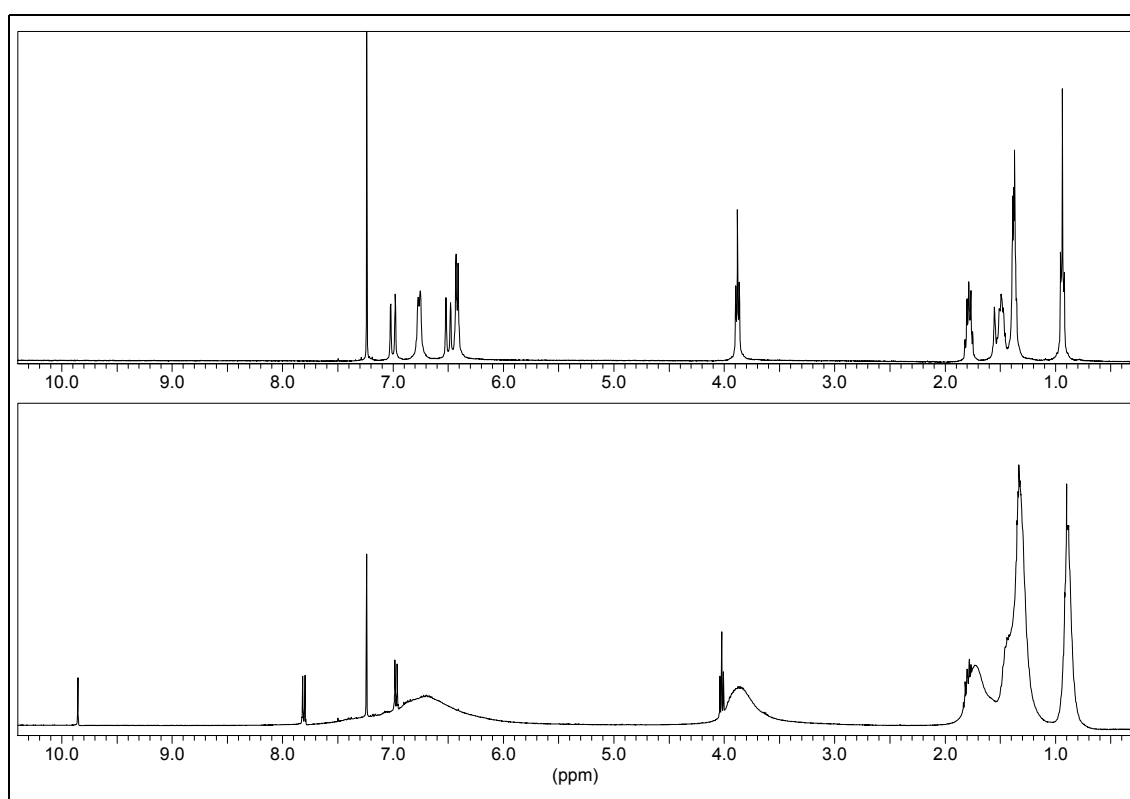


Bild 6-6 1H -NMR-Spektren von **H5b** in $CDCl_3$ oben: vor der Belichtung, unten: 3h bei 366 nm belichtet.

Der Anteil der durch Oxidation gespaltenen Doppelbindungen beträgt, bestimmt aus der Integration der 1H -NMR-Signale, etwa 3.5%. Aus der hohen Photoreaktivität der sechs olefinischen Doppelbindungen pro Molekül ergibt sich die Einsatzmöglichkeit der Hexastyrylbenzole als Photovernetzer in der Polymerchemie.

6.3 Photochemie der Tristyryltriazone

Bei den Tristyryltriazenen **T8a-e** beobachtet man bereits im Licht des Polarisationsmikroskops einen schnellen Abbau ihrer LC-Phasen. Aus der Tatsache, daß die Substanzen bei Temperaturen unterhalb ihrer Kristallisationspunkte photostabil sind, läßt sich folgern, daß die Packung der Moleküle in der festen Phase keine photochemische Reaktion zuläßt. Bestrahlung der Verbindung **T8a** bei 366 nm und Raumtemperatur ließ die Probe unverändert. Erst bei erhöhter Beweglichkeit der Moleküle in der LC-Phase setzt unter Belichtung eine photochemische Reaktion ein, die sich durch das Verschwinden der Textur bereits weit unterhalb des Klärpunkts von **T8a** (110 °C) bemerkbar macht. Erhitzt man die Probe dagegen im Dunkeln, so kann die Textur bis zum Übergang in die isotrope Schmelze bei 110 °C beobachtet werden. Auch nach mehrstündigem Erhitzen der Probe in den Hochtemperaturbereich der LC-Phase konnten unter Lichtausschluß keine Veränderungen der Probe festgestellt werden. Thermogravimetrische Analysen haben ergeben, daß die Tristyryltriazone vom Typ **T8** selbst unter Sauerstoffeinwirkung bis 300 °C thermisch stabil sind. Der photochemische Abbau der LC-Phase bei 80 °C ist in Bild 6-7 und Bild 6-8 wiedergegeben.

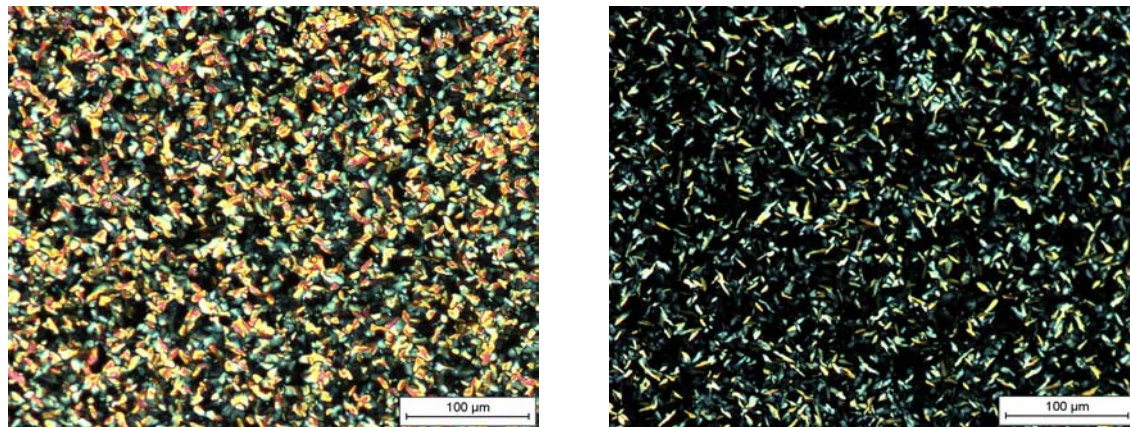


Bild 6-7 links: Textur von **T8a** vor der Lichteinwirkung
rechts: beginnender Photoabbau im Mikroskoplicht.

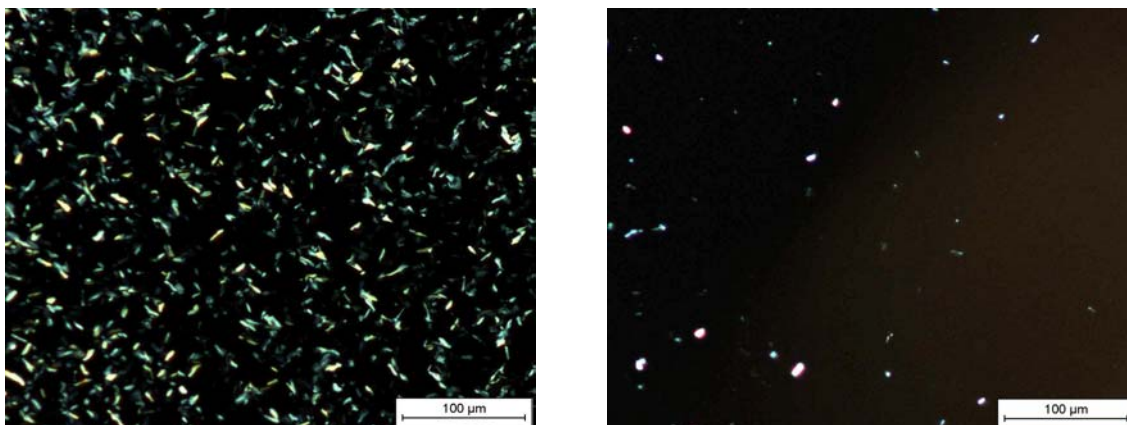
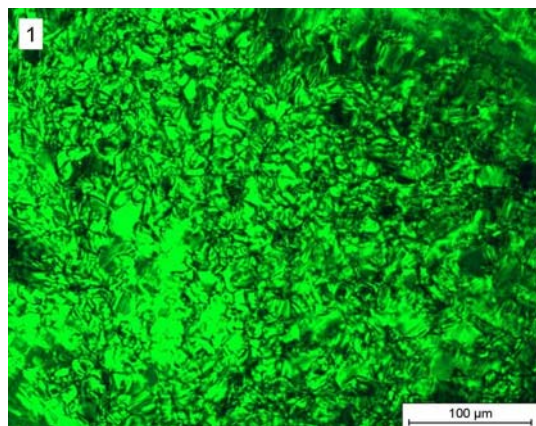


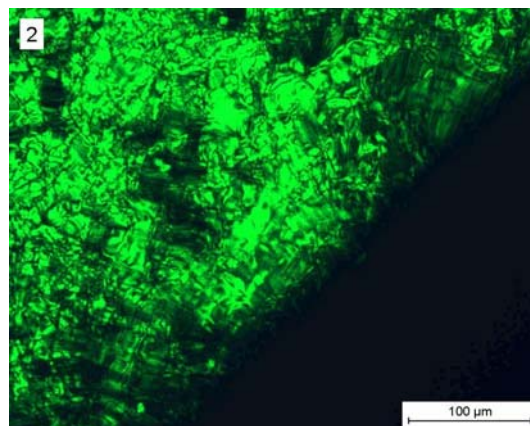
Bild 6-8 links: nach einer Minute,

rechts: nach zwei Minuten im Mikroskoplicht.

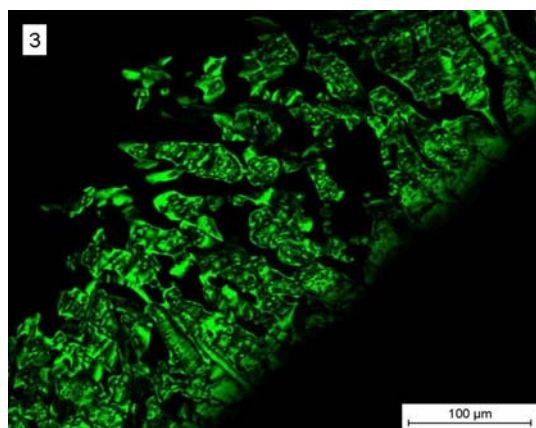
Um die Vorgänge während der Belichtung der LC-Phase von **T8a** genauer zu untersuchen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem ein Teil der Probe durch eine Abdeckung vom einfallenden Licht ausgeschlossen wurde. Außerdem wurde ein Interferenzfilter (546 nm) in den Strahlengang gebracht, der nur für den Belichtungszeitraum entfernt wurde und dessen durchgelassene Wellenlänge nicht von der Probe absorbiert wird. Aus diesem Grund sind die Aufnahmen in Bild 6-9 grün gefärbt. In Aufnahme 1 ist die LC-Phase bei 95 °C vor der Belichtung zu sehen. Aufnahme 2 zeigt den Start der Belichtung, wobei der untere rechte Bildausschnitt abgedeckt wurde und deshalb schwarz erscheint. Die Probe wird in diesem Teil nicht belichtet. Die Aufnahmen 3, 4 und 5 geben den voranschreitenden Photoabbau der LC-Phase mit Belichtungszeiten von 5, 10 und 15 Minuten wieder. Nach 15 Minuten ist die Textur im belichteten Bereich vollständig verschwunden. Kühlt man die Probe jetzt langsam ab, so bildet sich ab etwa 85 °C erneut eine Textur aus (Aufnahmen 6 und 7). Nach Entfernung der Abdeckung bei Raumtemperatur erkennt man deutlich die Grenzlinie zwischen der belichteten und der unbelichteten Zone (Aufnahme 8). Unter erneutem Erhitzen der Probe geht der belichtete Bereich ab 85 °C in die isotrope Phase über, während die Textur in dem vor Licht geschützten Teil unverändert bestehen bleibt (Aufnahmen 9 und 10). Bei Temperaturen über 100 °C beginnt auch der unbelichtete Teil der Probe in die isotrope Phase überzugehen (Aufnahme 11). Bei 110 °C ist die gesamte Probe isotrop. Daß die Grenzlinie zwischen den Bereichen dabei erhalten bleibt, wird im folgenden Kühlvorgang ersichtlich (Aufnahme 12). Die Heiz- und Kühlvorgänge sind mehrfach reversibel, ohne daß eine Vermischung der beiden Phasen an der Grenzfläche stattfindet. Die Verbindungen **T8b-e** mit unterschiedlicher Länge der Alkoxyseitenketten zeigen ein identisches Verhalten in den entsprechenden Temperaturbereichen.



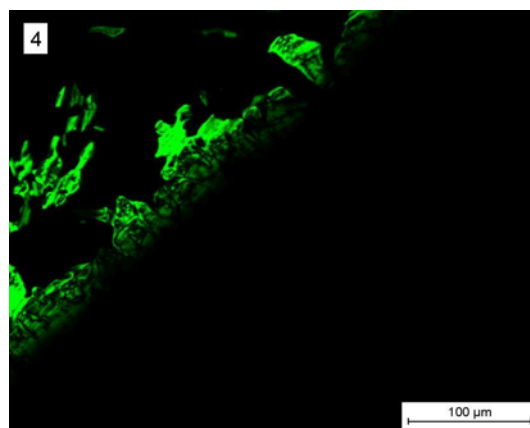
T = 95 °C



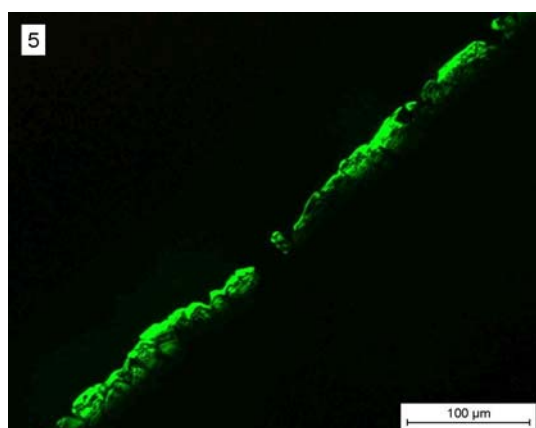
T = 95 °C



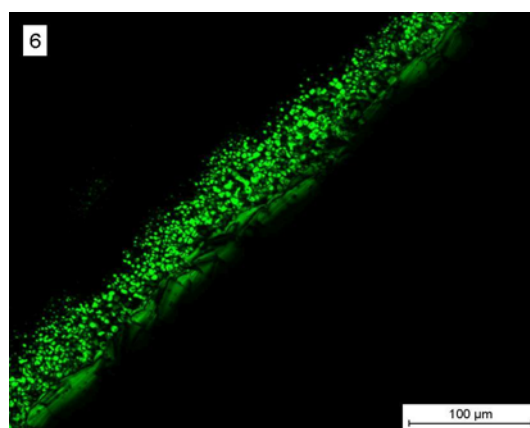
T = 95 °C



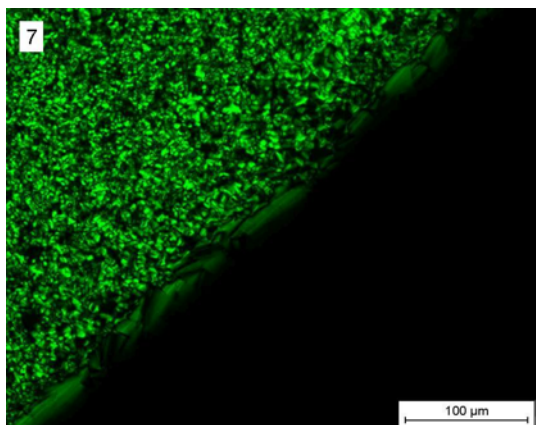
T = 95 °C



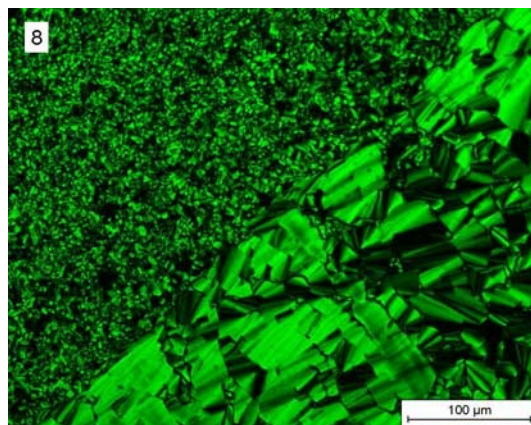
T = 95 °C



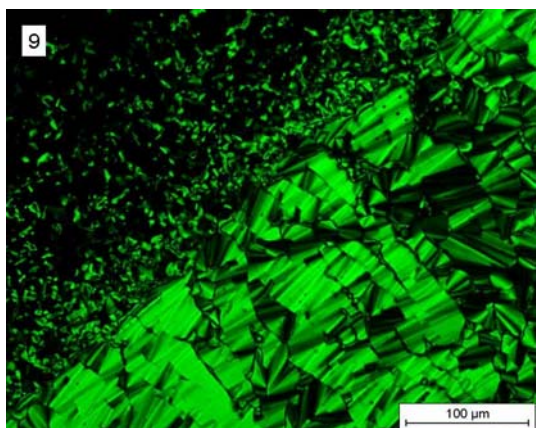
T = 85 °C



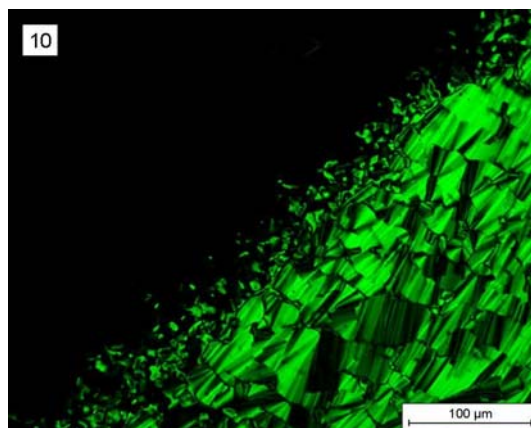
T = 70 °C



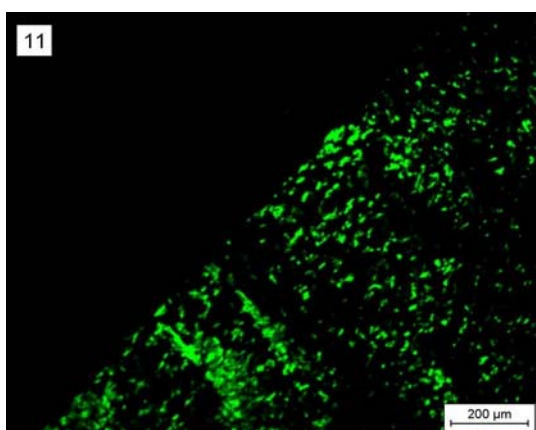
T = 25 °C



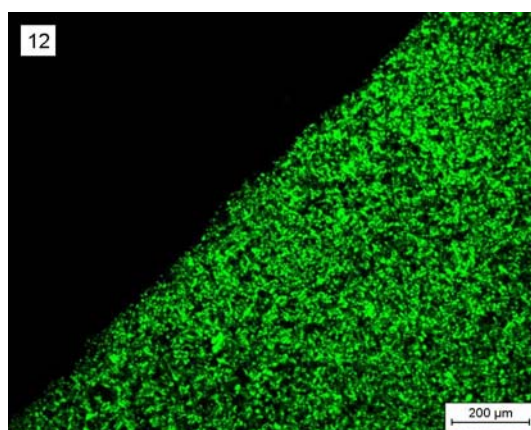
T = 85 °C



T = 95 °C



T = 105 °C



T = 95 °C

Bild 6-9 Belichtung der LC-Phase von ***T8a***.

Das Experiment zeigt, daß es möglich ist, die Eigenschaften dünner Schichten der Tristyryltriazine **T8a-e** durch Belichtung bei geeigneter Temperatur dauerhaft ortsabhängig zu ändern. Damit sind die Verbindungen potentielle Kandidaten als neue Materialien auf dem Gebiet der optischen Datenspeicherung.

Es ist bekannt, daß bereits geringe Anteile an *cis*-konfigurierten Verbindungen oder anderen Photoprodukten sowie sonstigen Verunreinigungen zum Absenken der Übergangstemperatur in die isotrope Phase bzw. zum vollständigen Verschwinden der LC-Phase führen können^[8]. Um herauszufinden welcher photochemische Prozeß während der Belichtung abläuft, wurde eine makroskopische Probe von **T8a** drei Stunden bei 95 °C und 366 nm belichtet und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (Bild 6-10).

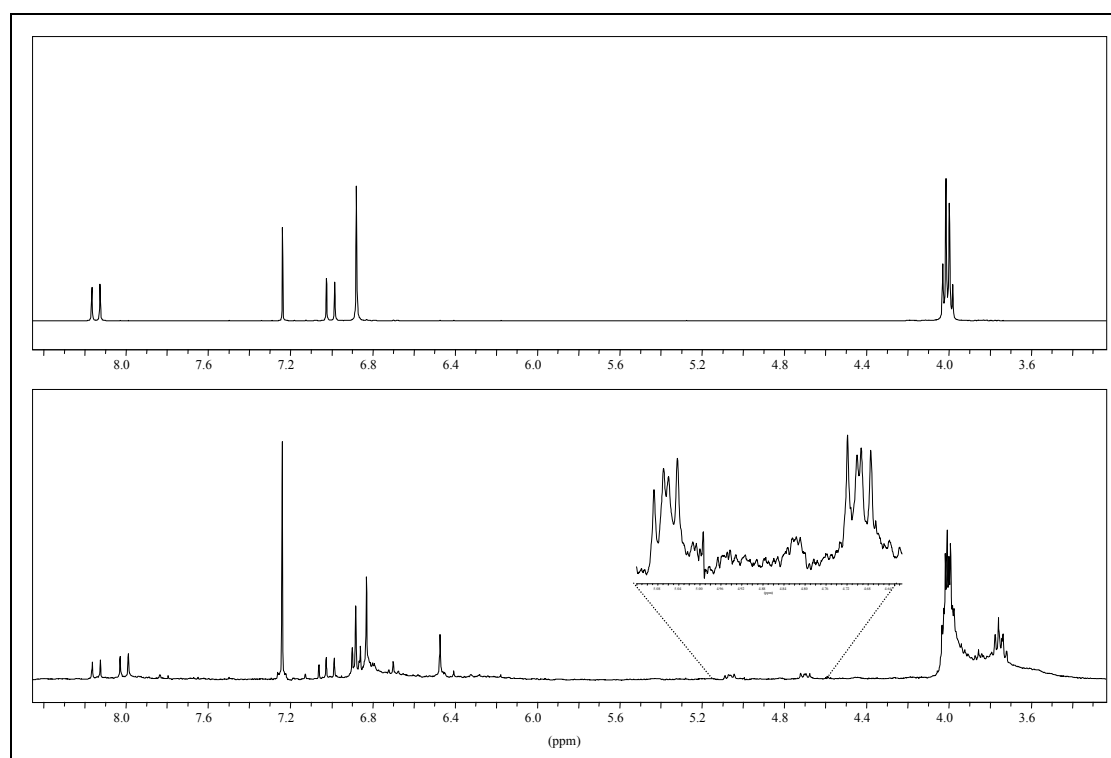


Bild 6-10 oben: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **T8a** (unbelichtet)
unten: gleicher Ausschnitt nach der Belichtung in der LC-Phase.

Anhand der Signale der olefinischen Doppelbindung im Tieffeldbereich ist zu erkennen, daß sich neben der noch vorhandenen unveränderten Verbindung **T8a** eine weitere Komponente gebildet hat. Die beiden Signalsätze zwischen 4.6 und 5.1 ppm (vergrößerte Darstellung in Bild 6-10 unten) lassen auf ein dimeres Photoprodukt schließen, das sich unter Bildung eines Cyclobutanrings durch eine Cycloaddition zweier olefinischer Doppelbindungen gebildet hat. Über ein entsprechendes dimeres Photoprodukt wurde bereits von H.-G. Elias^[75] im Zusammenhang mit

Belichtungsversuchen am 2,4-Diphenyl-6-styryl-1,3,5-triazin berichtet, ohne daß dessen Konfiguration ermittelt werden konnte. Aus dem Integrationsverhältnis des Signals der Cyclobutanprotonen (4 Protonen) zu dem der Doppelbindungsprotonen bei 8.0 ppm (ebenfalls 4 Protonen) kann man folgern, daß es sich um eine dimere Verbindung handeln muß, zu deren Bildung pro Molekül **T8a** jeweils nur eine der drei möglichen olefinischen Doppelbindungen beigetragen hat. Die chromatographische Abtrennung des Dimers gelingt aufgrund des nahezu identischen Retentionsverhaltens nicht.

Im Fall des Tristyryltriaziens **T13** (Bild 6-11) kann man jedoch nach längerem Stehen einer Probe in fester Phase am Tageslicht bei Raumtemperatur eine Verbindung isolieren, die im Bereich der Cyclobutanprotonen zwei Signalsätze mit einem zu dem oben beschriebenen Dimer der Verbindung **T8a** identischen Kopplungsmuster aufweist (Bild 6-12). Auch in diesem Fall kann aus dem Integrationsverhältnis der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf ein Photodimer geschlossen werden, das durch eine einzige Cyclodimerisierung olefinischer Protonen entstanden ist. Weiterhin läßt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum schließen, daß jeweils eine der inneren Doppelbindungen an der Produktbildung beteiligt sein muß und die äußeren Doppelbindungen nicht reagieren.

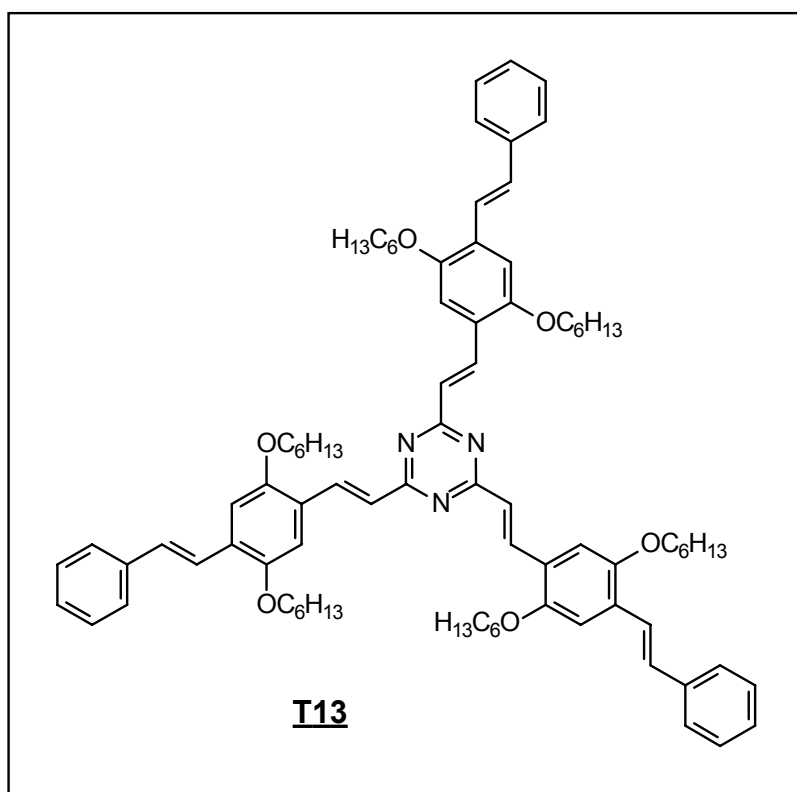


Bild 6-11 Struktur von **T13**.

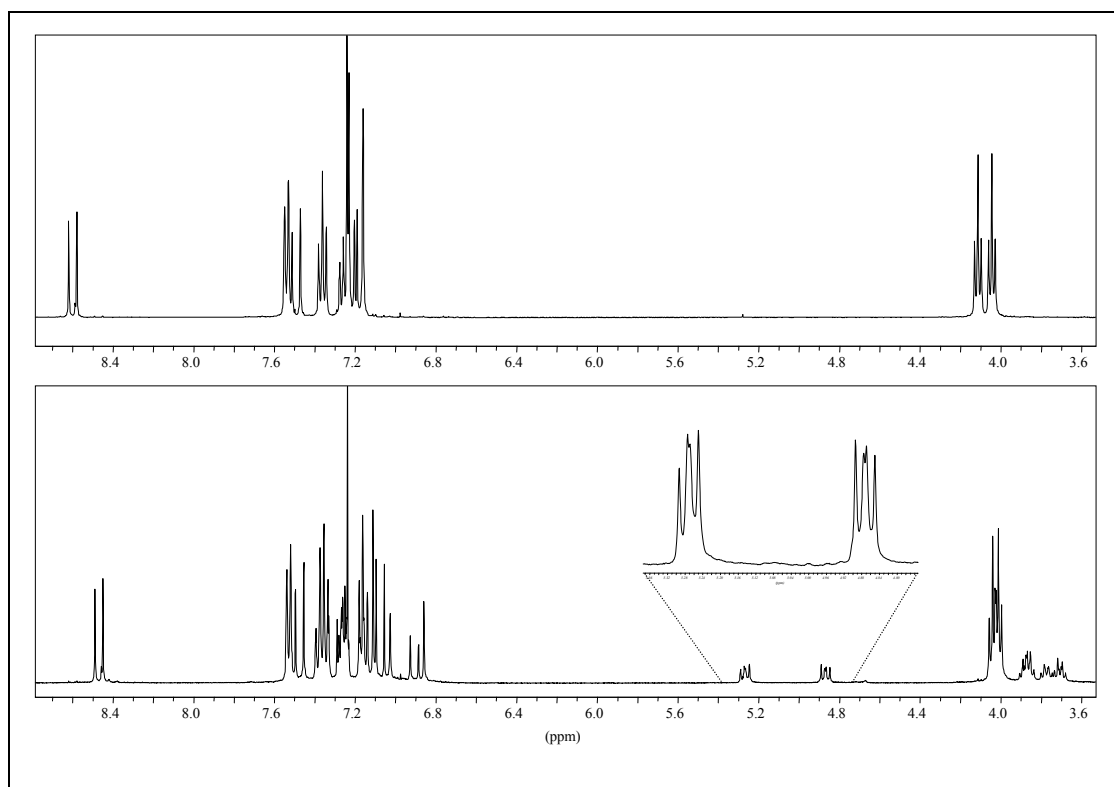


Bild 6-12 oben: Ausschnitt des 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **T13**
 unten: gleicher Ausschnitt des Dimeren **T13D**.

Für die Cyclodimerisierung zweier *trans*-konfigurierter, unsymmetrisch substituierter Doppelbindungen ergeben sich vier mögliche Produkte. Es sind jeweils zwei Kopf-Kopf- und zwei Kopf-Schwanz-Dimere möglich. In Bild 6-13 und Bild 6-14 sind die Strukturen der vier Isomere mit Angabe ihrer Symmetrien und der aufgrund ihrer Geometrie zu erwartenden Spinsysteme und Kopplungen dargestellt. Die Buchstaben P und T stehen für die Phenyl- und Triazinsubstituenten der Doppelbindungen und sind, aus Gründen der Übersichtlichkeit, in der Darstellung der Ringstrukturen weggelassen.

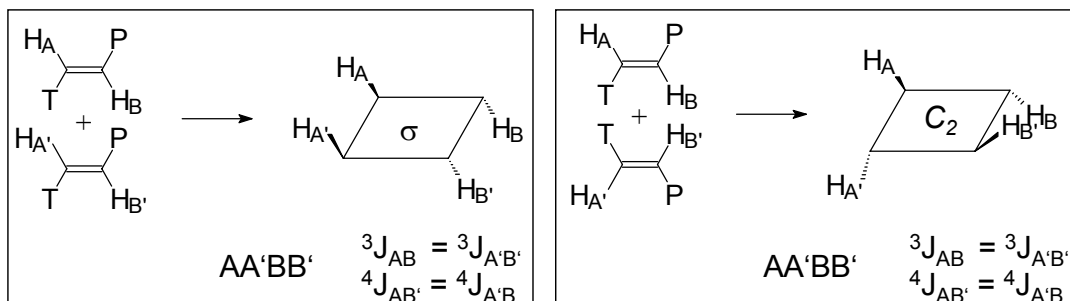


Bild 6-13 Möglichkeiten der Kopf-Kopf-Dimerisierung.

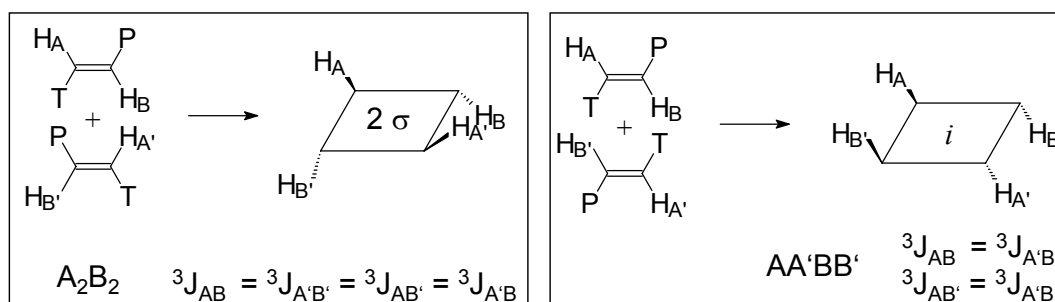


Bild 6-14 Möglichkeiten der Kopf-Schwanz-Dimerisierung.

Welches dieser Isomere vorliegt, läßt sich durch Vergleich des experimentell ermittelten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit simulierten Spektren klären. Nur für den Fall der Kopf-Schwanz-Dimere mit Inversionssymmetrie (Bild 6-14 rechts) resultiert aus der Simulation ein dem experimentellen Spektrum entsprechendes Kopplungsmuster für die Cyclobutanprotonen (Bild 6-15). Für die vicinalen Kopplungskonstanten erhält man Werte von 7.2 und 10.0 Hz. Eine Zuordnung der Werte zur *cis*- und *trans*-Kopplung kann aufgrund der Simulation nicht getroffen werden. Für *cis*-Kopplungen werden am Vierring Werte zwischen 6.1 und 11.4 Hz gefunden, für *trans*-Kopplungen Werte zwischen 2.2 und 10.7 Hz. Die Fernkopplungen zwischen A und A' sowie B und B' ergeben sich zu $|^4J| = 0.5$ und 0.8 Hz.

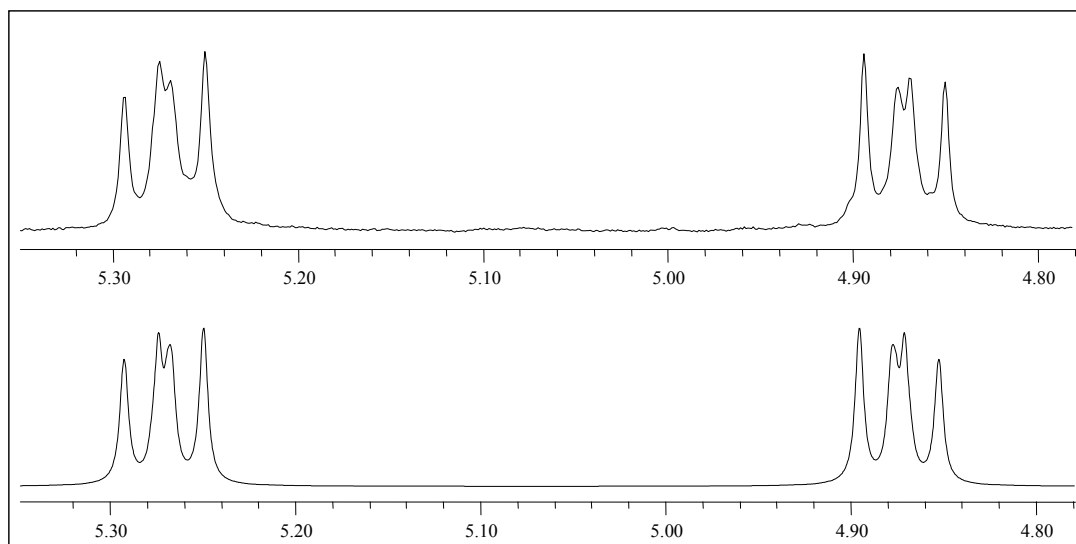


Bild 6-15 Ausschnitt der Cyclobutanresonanzen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **T13**
 oben: experimentelles Spektrum
 unten: simuliertes Spektrum.

Aus dem Vergleich mit der Simulation ergibt sich, daß die Photocyclodimerisierung selektiv zur Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren mit Inversionsymmetrie führt. In Bild 6-16 ist die zur Bindungsknüpfung nötige Geometrie der Anordnung der "Tristyryltriazin-Monomere" dargestellt.

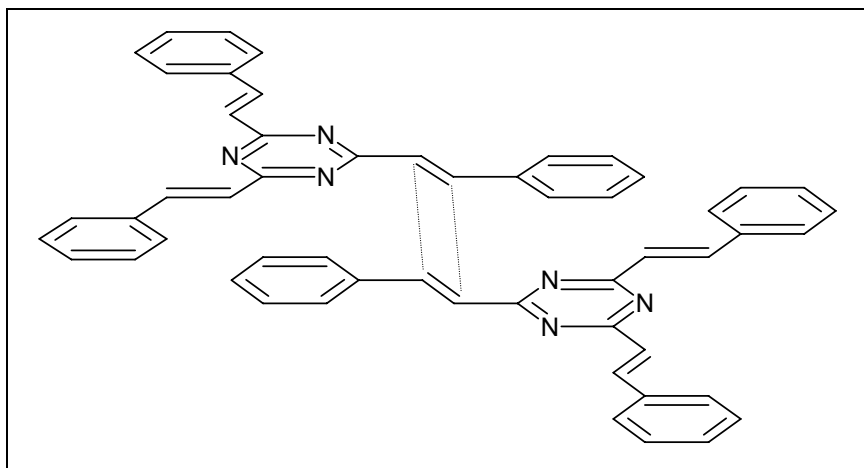


Bild 6-16 Zur Photocyclodimerisierung nötige Anordnung der Tristyryltriazone.

Die hohe Photoreaktivität der Verbindung **T13** läßt sich durch ihren nematischen Charakter erklären. Aus dem Ausbleiben eines Kristallisationspeaks in der DSC (siehe Kapitel 5.3) kann man auf ein langsames "Einfrieren" des nematischen Ordnungszustands (siehe Bild 5-1) beim Übergang in die feste Phase ausgehen. Dies hat zur Folge, daß sich bereits in der festen Phase eine Vielzahl von Molekülen in einer für die Photodimerisierung günstigen Anordnung befinden.

Das Ergebnis steht ebenfalls im Einklang mit der Beobachtung, daß die Tristyryltriazone vom Typ **T8** erst nach dem Übergang in die bewegliche Mesophase unter Lichteinwirkung dimerisieren und im kristallinen Zustand, in dem die Moleküle fest an die kolumnare Ordnung gebunden sind, keine Photoreaktion eingehen. Dieses Verhalten ist aus materialwissenschaftlicher Sicht für den Einsatz als Datenspeichermedium erwünscht, da es möglich ist, den Temperaturbereich der LC-Phase so zu steuern, daß ein Schreibvorgang erst nach Erhitzen der Speicherschicht (z.B. durch einen Laserstrahl) möglich ist und der Datenträger bei Raumtemperatur automatisch schreibgeschützt ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften stilbenoider Sternverbindungen. Es wurden eine Reihe alkoxy-substituierter Hexastyrylbenzole und Tristyryltriaazine hergestellt und bzgl. ihrer thermischen (flüssigkristallinen) und photochemischen Eigenschaften untersucht.

Zu den Hexastyrylbenzolen (**H5a-e**) hat sich als einzig gangbarer Weg eine Synthesesequenz aus einer dreifachen Heck-Reaktion und einer anschließenden dreifachen Horner-Olefinierung erwiesen (Bild 7-1). Die umgekehrte Reaktionsfolge führt zu äußerst schwer zu reinigenden Verbindungen.

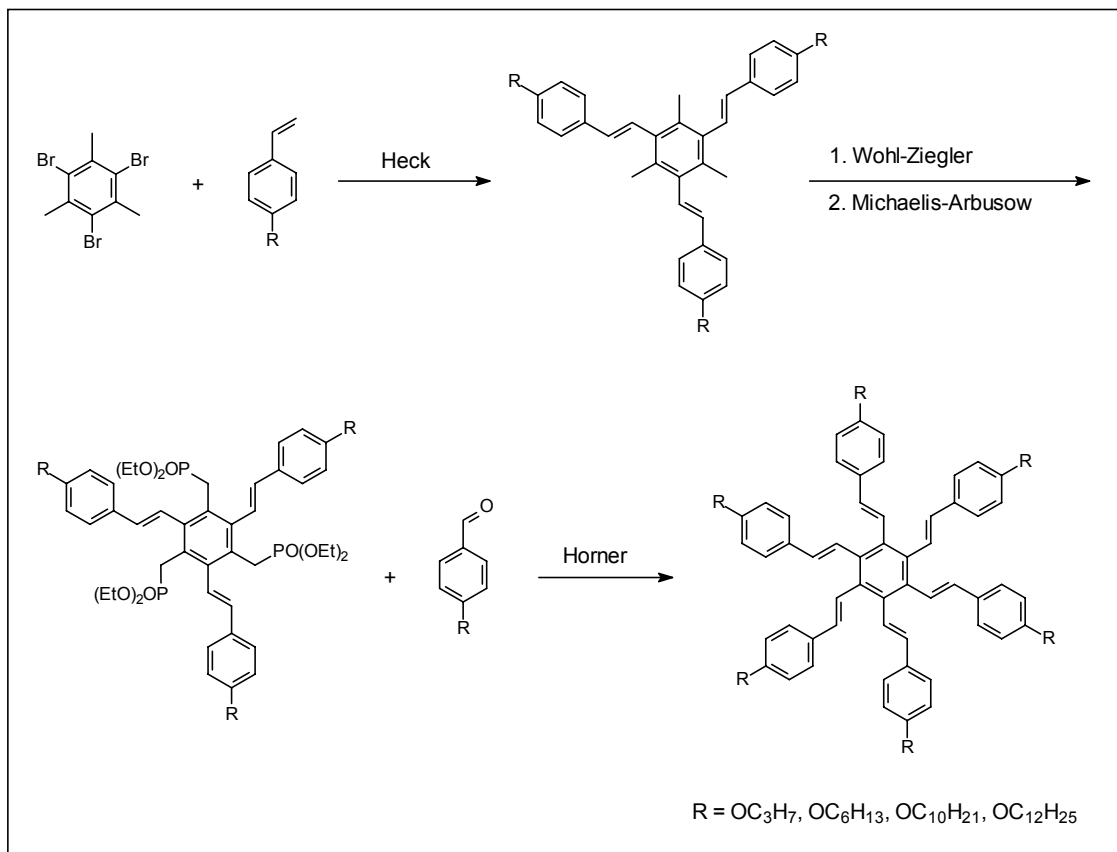


Bild 7-1 Syntheseroute zu Hexastyrylbenzolen.

Die *para*-alkoxy-substituierten Hexastyrylbenzole bilden keine LC-Phasen aus. Die Substanzen zeigen in Lösung eine äußerst hohe Photoreaktivität. Bereits am Tageslicht setzt eine statistische Vernetzung ein, die zum vollständigen Abbau der

Stilbenchromophore führt. In der Polymerchemie und der Photoresisttechnik besteht für den Einsatz solcher hocheffektiv photovernetzenden Substanzen ein breites Anwendungsgebiet.

Die Synthese der Tristyryltriazone gelingt über eine dreifache Kondensationsreaktion der stark aciden Methylgruppen des 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazins mit Benzaldehyden (Bild 7-2).

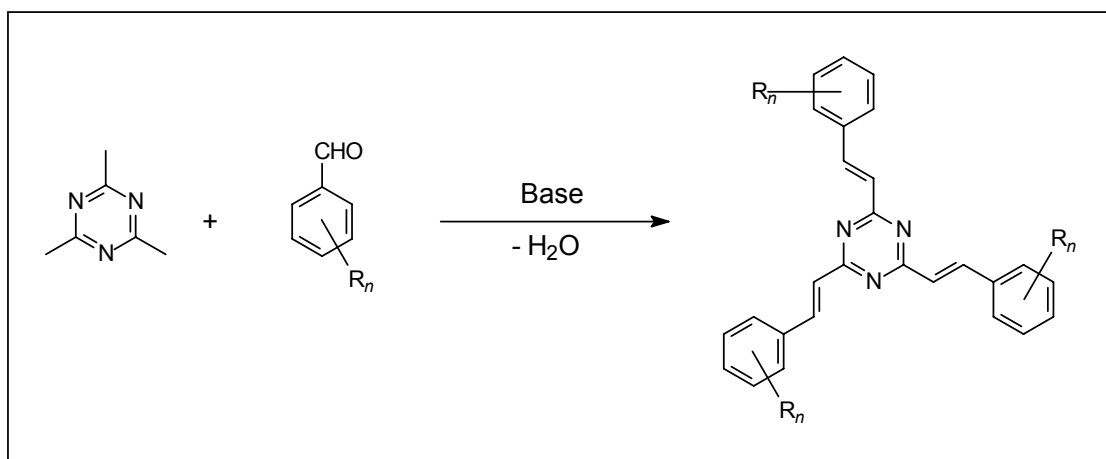


Bild 7-2 Synthese alkoxy-substituierter Tristyryltriazone.

Durch Variation von Länge und Anzahl der Alkoxyflügelketten der eingesetzten Aldehyde war es möglich, einen neuen Strukturtyp diskotischer Mesogene zu synthetisieren. Im Fall der Tristyryltriazone vom Typ **T8**, deren drei Styrylarme jeweils in 3-,4- und 5-Position Alkoxyseitenketten tragen (Bild 7-3), bilden sich hexagonale kolumnare Mesophasen aus (Col_{hd}), die mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie, der Differentialkalorimetrie und der Röntgenbeugung charakterisiert wurden. Es konnte gezeigt werden, daß sich durch die Änderung der Länge und Art (Verzweigung im Fall **T8f**) der Flügelketten die Temperaturbereiche, in denen stabile Mesophasen auftreten, gezielt variieren lassen, was für materialwissenschaftliche Anwendungsmöglichkeiten von besonderem Interesse ist. Die für die Verbindungen vom Typ **T8** für unterschiedliche Alkoxyseitenkettenlängen erreichten Temperaturintervalle sind in Bild 7-4 dargestellt. Die Phasenübergangstemperatur von der Mesophase in die isotrope Schmelze ist hier mit $T_{m \rightarrow i}$, die von der kristallinen in die Mesophase mit $T_{k \rightarrow m}$ bezeichnet.

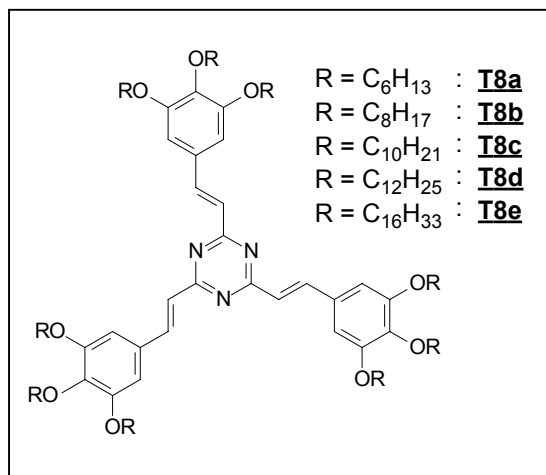
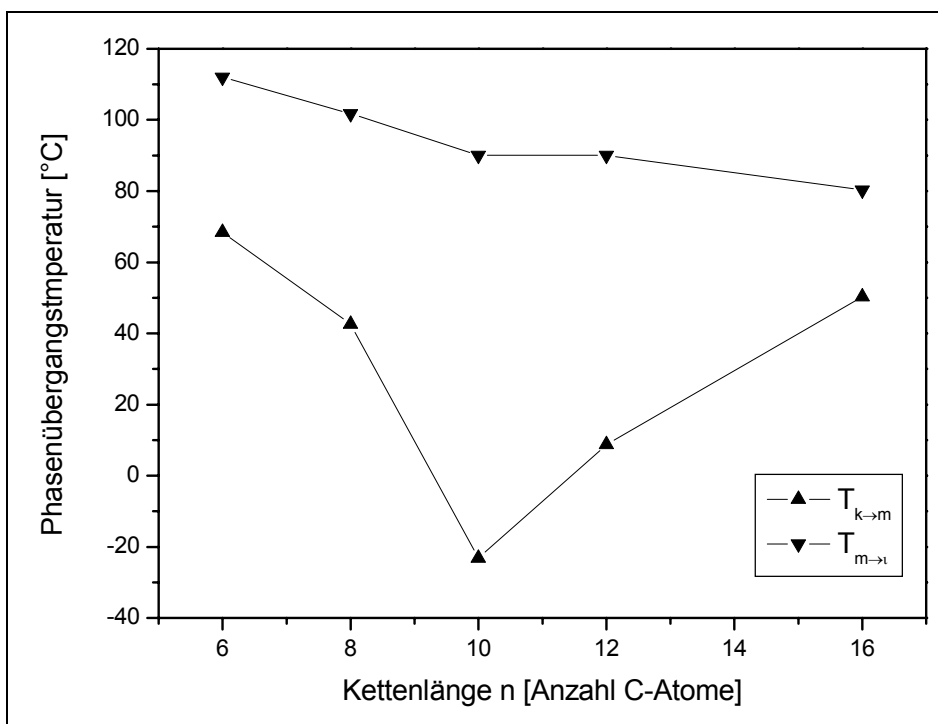


Bild 7-3 Struktur der Verbindungen vom Typ T8.

Bild 7-4 Lage der Phasenübergänge von **T8a-e** in Abhängigkeit von der Alkoxykettenlänge.

Die Tristyryltriazine **T8a-e** weisen innerhalb ihrer LC-Phasen eine selektive Photoreaktivität auf, die sich in einem schnellen Abbau der Texturen schon unter dem Polarisationsmikroskop bemerkbar macht, sofern das Mikroskoplicht nicht entsprechend ihres Absorptionsbereichs gefiltert wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß hierbei selektiv Kopf-Schwanz-Dimere (Bild 7-5) der Tristyryltriazine gebildet

werden, welche zu einer Destabilisierung der Mesophase durch Erniedrigung ihres Klärpunkts führen. Gezielte Belichtungsversuche an **T8a** haben gezeigt, daß es möglich ist, die LC-Phase ortsabhängig zu zerstören, ohne daß sie in benachbarten Bereichen, die dem Licht nicht ausgesetzt sind, verändert wird. Hier bieten sich weitere Untersuchungen mit dem Ziel möglicher Anwendungen in der optischen Datenspeicherung an. Ein weiteres materialwissenschaftliches Gebiet, in welches zahlreiche diskotische Flüssigkristalle bereits vorgedrungen sind, ist die Photoleitfähigkeit.

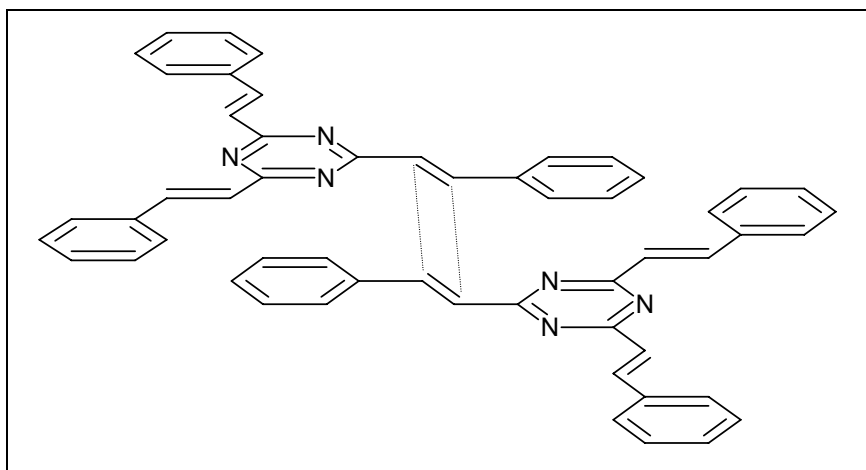


Bild 7-5 Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren durch Photocyclodimerisierung der Tristyryltriazine.

Unter Säureeinfluß zeigen die Tristyryltriazine eine bathochrome Verschiebung ihres langwelligen Absorptionsmaximums, was durch eine Protonierung des zentralen Triazinrings und den dadurch verstärkten “push-pull Effekt“ der Verbindungen erklärt wird. Die Reversibilität des Vorgangs durch Neutralisation macht es im Fall der dimethylaminosubstituierten Verbindung **T3** möglich, zwischen drei Farbzuständen “hin und her zu schalten“, da sich an den basischen Dimethylaminogruppen bei extremem Säureüberschuß ein zweiter Protonierungsschritt anschließt, der den Donor-Akzeptor-Charakter der Verbindung komplett aufhebt und das langwellige Absorptionsmaximum hypsochrom aus dem sichtbaren bis in den UV-Bereich hinein verschiebt.

Über eine konvergente, und innerhalb der Armbausteine gekoppelte, Synthesestrategie war die Herstellung einer Reihe von Tristyryltriazininen (**T8a**, **T9**, **T10**, **T11**) mit sich repetitiv erweiternder π -Konjugation möglich (Bild 7-6).

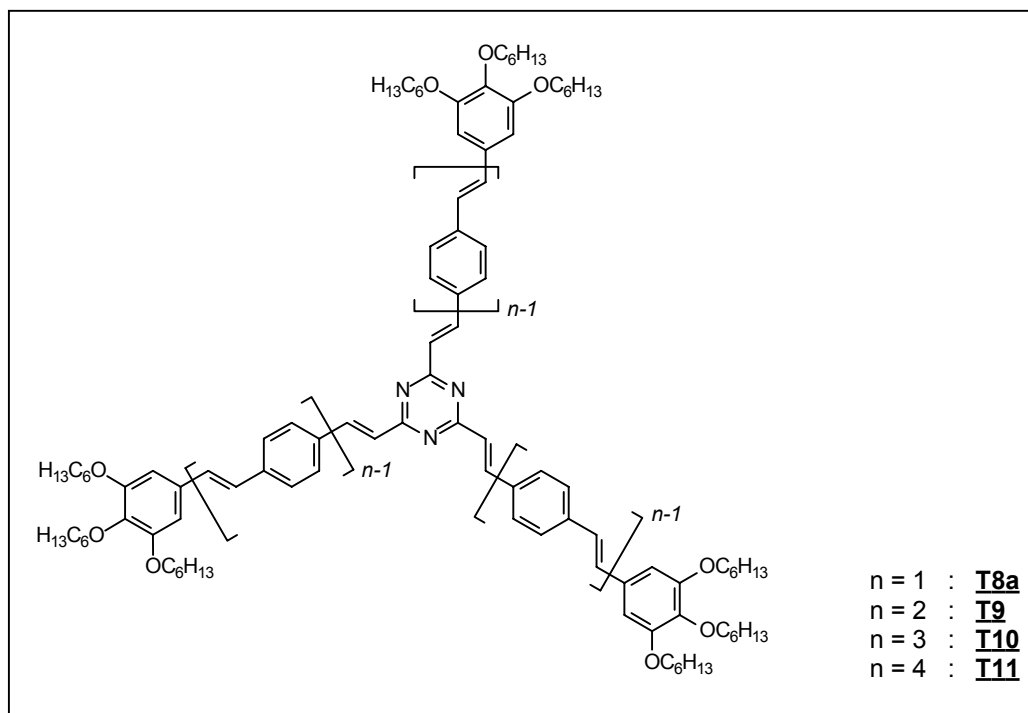


Bild 7-6 Tristyryltriazine mit erweiterter Konjugation.

Innerhalb dieser Reihe konnte, entsprechend den Untersuchungen an linear konjugierten Systemen^{[13],[43]}, ein Konvergenzverhalten für das langwellige Absorptionsmaximum in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen festgestellt werden. Die “Effektive Konjugationslänge“ wurde zu $n = 7$ (bzw. 6 für die protonierte Reihe) bestimmt.

Für zukünftige Untersuchungen wird von Interesse sein, ob ein solches Konvergenzverhalten auch für eine am zentralen Triazinring protonierte Reihe mit einem stärkeren Donorsubstituenten, wie z.B. der Dialkylaminogruppe, beobachtet wird oder ob die langwellige Absorption bei Erweiterung der Konjugation in diesem Fall ein Maximum durchläuft, wie das für die Reihe der Oligo-*para*-phenylenvinylene mit Dialkylaminosubstitution auf der Donorseite und Nitrosubstitution auf der Akzeptorseite beobachtet wurde^[44].

Die Protonierung des zentralen Triazinrings führt möglicherweise zu einer neuen Klasse nicht-dipolarer zentrosymmetrischer NLO-Chromophore, die in jüngster Zeit näher untersucht wurden^[76]. In diesem Zusammenhang soll auch auf die Möglichkeit der Synthese von octupolaren Oligomeren und Polymeren auf Tristyryltriabinbasis hingewiesen werden (Bild 7-7 oben). Entsprechende carbocyclische Systeme werden auf dem Gebiet der Zwei-Photonen Absorption erforscht^[77]. Auf dem Sektor der Flüssigkristalle ist die Entwicklung neuartiger phasmidischer Mesogene denkbar (Bild 7-7 unten).

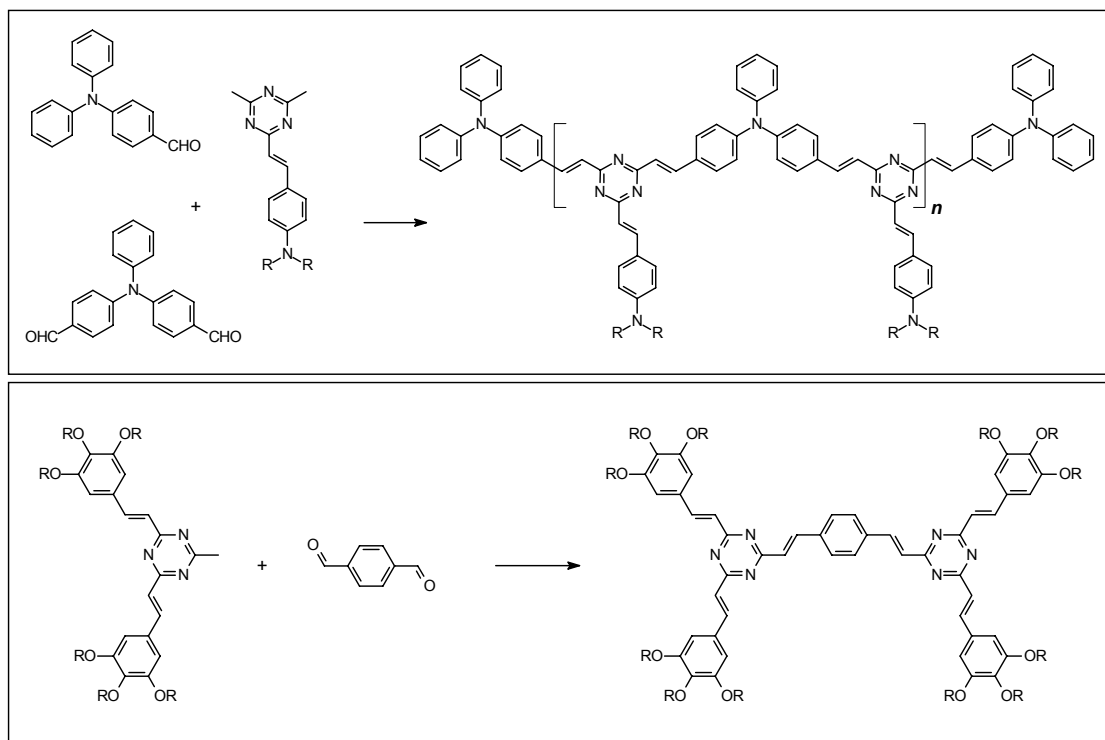


Bild 7-7 oben: Möglichkeit der Bildung octupolarer Oligomere und Polymere
 unten: Synthese phasmidischer Mesogene.

Die Möglichkeit der gezielten Herstellung der zur Synthese dieser Verbindungen benötigten Mono- und Distyryltriazine durch Kondensation substituierter Benzaldehyde mit nur einer bzw. zwei der drei Methylgruppen des Trimethyltriazins wurde im Rahmen dieser Arbeit in Form der Substanzen **T3B**, **T8aM**, **T8aB** und **T12B** bereits demonstriert.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Die analytischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

PFT-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren:	AC-200, AC-300, AMX-400, ARX-400 oder Avance-600 der Fa. Bruker. Lösungsmittelsignale oder TMS als interner Standard, gemessen in CDCl ₃ wenn nicht anders angegeben.
IR-Spektren:	Spektrum GX der Fa. Perkin Elmer; als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten sowie in abgeschwächter Totalreflexion auf Nicolet 5SXB mit Golden-Gate ATR-Einheit der Firma LOT-Oriel.
EI-Massenspektren:	MAT CH7A der Fa. Varian (70eV Ionisierungsenergie).
FD-Massenspektren:	MAT 95 der Fa. Finnigan.
UV/Vis-Spektren:	MCS 320/340 der Fa. Zeiss.
Fluoreszenzspektren:	LS-50B der Fa. Perkin Elmer.
Differentialkalorimetrie:	DSC 7 der Fa. Perkin Elmer.
Thermogravimetrische Analysen:	Pyris 6 TGA der Fa. Perkin Elmer.
Polarisationsmikroskopie:	Jenapol der Fa. Zeiss ausgestattet mit einem Heiztisch vom Typ TMS 93 der Fa. Linkam und einer Digitalkamera vom Typ CC-12 der Fa. Soft Imaging System.
Röntgenbeugung:	Turbo CAD 4 mit Drehanode, Enraf-Nonius, Cu-K _α .

Alle Schmelzpunkte ohne Angabe einer Meßmethode wurden an einem elektrisch beheizten Schmelzpunktapparat vom Typ SMP/3 der Fa. Stuart Scientific bestimmt. Alle Klärpunkte (T_{cl}) wurden mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie oder der Differentialkalorimetrie bei einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ermittelt. Es sind die Onsettemperaturen sowie in Klammern die Peaktemperaturen angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt.

Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) bzw. Aluminiumoxid (basisch, Brockmann-Aktivität 1) der Fa. Macherey-Nagel, für die Detektion DC-Fertigfolien vom Typ Alugram SIL G bzw. Polygram ALOX N mit Fluoreszenzindikator der Fa. Macherey-Nagel verwendet.

Für semiempirische Molekülrechnungen wurde die Software WinMOPAC V2.01 von Fujitsu eingesetzt. Die Molekülstrukturen wurden dazu mittels einer Kraftfeldmethode mit der Software PCModel V7.00 der Firma Serena Software geometrisch voroptimiert. Zur Simulation von Kernresonanzspektren das Programm MestRe-C 2.3.

Die Experimente zur Röntgenbeugung der Flüssigkristalle wurden von Prof. T. Pakula (MPI für Polymerforschung, Mainz) durchgeführt.

Die Benennung der Substanzen erfolgt nach IUPAC-Nomenklatur. Bei der Numerierung der Atome wird in vielen Fällen aufgrund der Übersichtlichkeit davon abgewichen. Die Daten beziehen sich dann auf die Numerierung der abgebildeten Strukturformel und nicht auf die IUPAC-Numerierung.

Literaturbekannte Substanzen wurden dann aufgenommen, wenn sie auf eine andere Art und Weise synthetisiert wurden oder wenn die Literaturstelle keine oder unvollständige spektroskopische Angaben enthielt.

8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

8.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Benzylphosphonsäurediethylestern aus Methylaromaten

Teil A

Die Phosphonsäurediethylester erhält man durch Wohl-Ziegler-Bromierung^{[78],[79]} und anschließende Michaelis-Arbusow-Reaktion^[80] der jeweiligen Methylverbindungen. Diese werden dazu in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der äquimolaren Menge oder aber einem leichten Überschuß an NBS sowie 2 mg AIBN pro 1 mmol NBS unter Rückfluß umgesetzt, bis das gesamte Succinimid an der Oberfläche schwimmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Teil B

Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung mit einem Überschuß an Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Dazu erhitzt man die Mischung der beiden Substanzen auf 150 °C und destilliert das entstehende Ethylbromid kontinuierlich ab. Nach fünf Stunden wird überschüssiges Triethylphosphit im Vakuum entfernt und das Rohprodukt destillativ oder chromatographisch gereinigt.

8.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Vinylbenzolen

Die Vinylverbindungen werden aus den Benzaldehyden über die Wittig-Reaktion^[20] synthetisiert. Zu einer Lösung von Kalium-*tert*-butylat in trockenem THF wird das "Methylwittigsalz" (Methyltriphenylphosphoniumbromid^[20] oder -iodid^[81]) im Argongegenstrom zugegeben. Anschließend läßt man den entsprechenden Benzaldehyd äquimolar oder in leichtem Überschuß, gelöst in trockenem THF, zutropfen. Als Lösungsmittel kann abweichend auch trockener Diethylether verwendet werden. Die Reaktionsmischung wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die DC-Kontrolle keinen Aldehyd mehr anzeigt. Der Abbruch erfolgt durch Zugabe von Methanol. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und vom unlöslichen Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Nach Entfernen des Ethers wird an Kieselgel chromatographiert.

8.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Verlängerung von Benzaldehyden um eine Styryleinheit

Die Verlängerung von Benzaldehyden um eine Styryleinheit erfolgt mittels der Horner-Reaktion^[22]. Der entsprechende Aldehyd sowie der Synthesebaustein **A8** werden in trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von Kalium-*tert*-butylat in der gleichen Menge THF zugetropft. Nach Rühren über Nacht gießt man die Reaktionslösung auf 2 g Eis pro 1 ml THF und gibt 5 ml Chloroform pro 1 ml THF sowie 10 ml 2n Salzsäure pro 1 mmol eingesetztem Synthesebaustein **A8** zur Spaltung des Acetals hinzu. Nach erneutem Rühren über Nacht trennt man die organische Phase ab, schüttelt gegen Wasser, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und noch einmal gegen Wasser aus und trocknet schließlich über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man den um eine Styryleinheit verlängerten Aldehyd als Rohprodukt, das chromatographisch oder durch Umkristallisation bzw. Umfällen gereinigt wird.

8.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Tristyrylmesitylene sowie höher konjugierter Analoga

Zur Herstellung der Tristyrylmesitylene setzt man 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1** mit der dreifachen molaren Menge oder einem Überschuß der entsprechenden Vinylverbindung in einer Heck-Reaktion^[17] um. Der Katalysator wird in situ aus einem Gemisch aus Palladium(II)-acetat und Tris-*o*-tolylphosphin gebildet. Die vier Komponenten werden in einer Mischung aus DMF und Triethylamin gelöst. Die Lösung wird durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit Argon sorgfältig entgast und anschließend auf 100 °C erhitzt. Sobald die DC-Kontrolle keine Veränderung mehr zeigt, verdünnt man mit Chloroform, filtriert warm von ausgefallenen Palladiumverbindungen ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und gegen 2n Salzsäure sowie gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase anschließend über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum von Chloroform befreit. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert.

8.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Hexastyrylbenzole

Die Hexastyrylbenzole werden aus den Phosphonsäurediethylestern **H4a-e** über eine Horner-Olefinierung^[22] dargestellt. Dazu wird als Base Natriumhydrid in trockenem

DMF unter Schutzgas vorgelegt und bei 80 °C das Gemisch aus dem jeweiligen Phosphonsäurediethylester und entsprechendem Benzaldehyd, gelöst in der gleichen Menge DMF, zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen läßt man abkühlen und bricht die Reaktion durch Zugabe derselben Menge an Wasser ab. Das Produkt wird abgesaugt, mit Methanol nachgewaschen und zur Reinigung mehrere Stunden in Aceton aufgeschlämmt, wobei restliche Verunreinigungen in Lösung gehen.

8.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Tristyryltriazone sowie höher konjugierter Analoga

Methode A

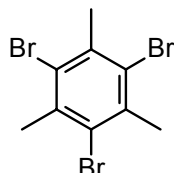
Zu einer Lösung von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** in 20%iger methanolischer KOH wird der Aldehyd, gelöst im gleichen Volumen Methanol, in stöchiometrischer Menge oder aber im bis zu 33%igen Überschuß bei Raumtemperatur auf einmal zugegeben. Anschließend erhitzt man zum Rückfluß, bis die DC-Kontrolle keine Veränderung mehr zeigt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und gründlich mit Methanol nachgewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel und/oder Umkristallisation bzw. Umfällen.

Methode B

Zu einer Lösung von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und Kalium-*tert*-butylat in destilliertem THF wird der Aldehyd, gelöst im gleichen Volumen THF, in stöchiometrischer Menge oder aber im bis zu 33%igen Überschuß bei Raumtemperatur auf einmal zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt, bis die DC-Kontrolle keine Veränderung mehr zeigt. Falls Löslichkeitsprobleme es erfordern, kann auch hier unter Rückfluß gearbeitet werden. Längere Reaktionszeiten haben keinen schädlichen Einfluß gezeigt. Die Aufarbeitung erfolgt, indem man das Rohprodukt, ggf. unter Eiskühlung, durch Zutropfen von Methanol aus der Reaktionslösung ausfällt. Anschließend wird durch Chromatographie an Kieselgel und/oder Umkristallisation bzw. Umfällen gereinigt.

8.3 Herstellung der Kernbausteine

8.3.1 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tribrombenzol^[29] **K1**



Die Verbindung wird entsprechend einer Literaturvorschrift^[29] von P.G. Hennion und J.G. Anderson hergestellt. Bei 0°C werden 35 ml (0.25 mol) Mesitylen über einen Zeitraum von zwei Stunden zu einer Mischung von 125 ml (2.425 mol) Brom und 6.0 g (0.107 mol) Eisenpulver unter kräftigem Rühren zugetropft; danach wird noch 4 Stunden nachgerührt. Überschüssiges Brom wird abdestilliert. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und gegen NaHSO₃-Lösung, NaHCO₃-Lösung sowie zweimal gegen Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 60.0 g (67%) eines weißen, kristallinen Feststoffs, Smp. 225-227°C (Lit.^[29] 224-225 °C).

¹H NMR (200 MHz)

δ = 2.62 (s, CH₃)

¹³C NMR (50 MHz)

δ = 26.3 (CH₃), 125.0 (C-1), 137.0 (C-2)

EI-MS:

m/z (%): 115 (100) [M⁺ -3 Br -2 H]; 116 (78) [M⁺ -3 Br -1 H]; 117 (55) [M⁺ -3 Br]; 195, 196, 197, 198, 199 (8, 16, 8, 15, 2) [M⁺ -2 Br]; 275, 276, 277, 278, 279, 280 (33, 5, 63, 7, 31, 3) [M⁺ -Br]; 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361 (25, 4, 74, 8, 72, 7, 23, 2) [M⁺]

FD-MS:

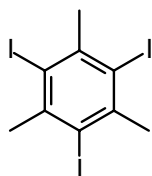
m/z (%): 353.6 (26), 354.6 (1), 355.6 (100), 356.7 (5), 357.7 (66), 359.5 (10) [M⁺]

C ₉ H ₉ Br ₃ (356.9):	ber. C 30.29%	H 2.54%	Br 67.17%
	gef. C 30.24%	H 2.51%	Br 66.94%

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3024 \text{ cm}^{-1}$, 2947, 2927, 2857, 1635, 1542, 1377, 1353, 1270, 1094, 1020, 954, 907, 648

8.3.2 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol^[30] **K2**



Zu einer Mischung aus 100 ml Essigsäure, 4 ml konz. Schwefelsäure, 4 ml konz. Salpetersäure und 76.14 g (0.30 mol) Iod werden bei 100 °C 13.90 ml (0.10 mol) Mesitylen in 30 ml Essigsäure innerhalb von 30 min. zugetropft und anschließend noch jeweils 2 ml Schwefelsäure und Salpetersäure zugegeben. Man rührt noch 6 Stunden bei 100 °C nach, läßt abkühlen und gibt vorsichtig solange Wasser zu, bis die Lösung klar wird und ein brauner Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt, in 10%iger Natriumhydrogensulfid-Lsg. gerührt und erneut abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 30.8 g (62.0%) 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol in Form von weißen Nadeln. Smp.: 211 °C (Lit.^[30] 208 °C)

¹H NMR (400 MHz)

$\delta = 2.99$ (s, CH₃)

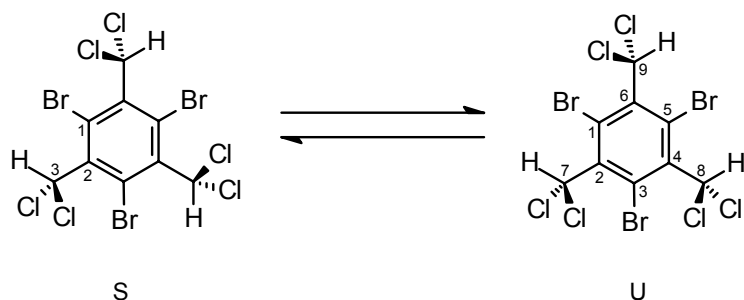
¹³C NMR (100 MHz)

$\delta = 39.5$ (CH₃), 101.1 (C-1), 144.2 (C-2)

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3013 \text{ cm}^{-1}$, 2941, 2851, 1630, 1516, 1432, 1376, 1331, 1252, 1094, 1012, 939, 885, 607.

8.3.3 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol K3



In einem Bombenrohr werden 1.00 g (3.18 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol, 0.50 g (3.75 mmol) Aluminiumchlorid sowie 10 ml frisch über Phosphorpentoxid destilliertes Chloroform unter Rühren für 16 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionslösung in 10 ml Wasser gegossen, mit 20 ml Chloroform verdünnt, kurz durchgeschüttelt und wieder von der wäßrigen Phase getrennt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Filtrat möglichst weit eingeeengt und zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule gegeben, von welcher es mit niedrigsiedendem Petrolether eluiert wird. Durch anschließende Umkristallisation aus niedrigsiedendem Petrolether erhält man farblose Kristalle, die ausschließlich das S-Konformere enthalten (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang B) und bei 205.5 °C schmelzen. Ausbeute: 985 mg (55%). In Lösung weist das Molekül eine interessante Dynamik auf, die in Kap. 3.5 näher besprochen wird.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 7.77$ (s, 9- H_U), 7.78 (s, 8- H_U), 7.94 (s, H_S), 7.95 (s, 7- H_U)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 71.0$ ($\text{C}_\text{U-7}$), 71.1 ($\text{C}_\text{S-3}$), 71.7 ($\text{C}_\text{U-8}$), 71.8 ($\text{C}_\text{U-9}$), 125.3 ($\text{C}_\text{U-5}$), 127.0 ($\text{C}_\text{S-1}$), 127.4 ($\text{C}_\text{U-1}$), 129.8 ($\text{C}_\text{U-3}$), 130.0 ($\text{C}_\text{U-6}$), 135.9 ($\text{C}_\text{U-4}$), 138.3 ($\text{C}_\text{S-2}$), 140.2 ($\text{C}_\text{U-2}$)

FD-MS:

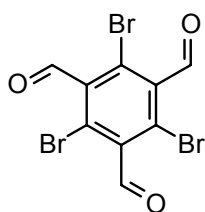
m/z (%): 558 (9), 559 (1), 560 (44), 561 (4), 562 (85), 563 (7), 564 (100), 565 (10), 566 (81), 567 (6), 568 (30), 569 (2), 570 (9) [M^+]

C ₉ H ₉ Br ₃ (563,55):	ber. C 19.18%	H 0.54%
	gef. C 19.10%	H 0.71%

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3037 \text{ cm}^{-1}$, 1516, 1362, 1257, 1222, 990, 784, 704

8.3.4 2,4,6-Tribrom-1,3,5-benzoltricarbaldehyd^[32] **K4**



500 mg (0.887 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol **K3** werden zusammen mit 20 mg (0.072 mmol) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in 5 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren auf 130°C erhitzt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird zur Vernichtung in 2n Natronlauge abgeleitet. Nach zweieinhalb Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Man läßt noch 90 Minuten nachrühren, kühlt auf 0 °C ab, gibt vorsichtig 20 ml Eiswasser hinzu und läßt die Mischung weitere 30 Minuten rühren. Anschließend wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (7 x 7 cm, Methylenchlorid) und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 255 mg (72%) eines weißen Pulvers, das bei 250 °C unter Zersetzung schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

$\delta = 10.13$ (s, CHO)

¹³C NMR (100 MHz)

$\delta = 125.5$ (3 C, C-2, C-4, C-6), 136.8 (3 C, C-1, C-3, C-5), 189.5 (3 C, CHO)

FD-MS:

m/z (%): 396 (25), 397 (5), 398 (100), 399 (4), 400 (89), 401 (13), 402 (35), 403 (1)
[M⁺]

$C_9H_3Br_3O_3$ (398,83):	ber. C 27.10%	H 0.76%
	gef. C 26.88%	H 0.93%

IR (KBr):

$$\tilde{\nu} = 3392 \text{ cm}^{-1}, 2894, 1702, 1537, 1401, 1335, 993, 945$$

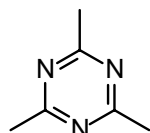
8.3.5 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(brommethyl)benzol K5

Zur Herstellung siehe Lit. [32].

8.3.6 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzol K6

Zur Herstellung siehe Lit. [32].

8.3.7 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin^[35] K7



20.0 g (0.162 mol) 1-Ethoxyethaniminiumchlorid^[34] und 13.3 g (0.162 mol) Natriumacetat werden bei Raumtemperatur 2 Tage lang kräftig durchmischt; dabei verflüssigt sich die Reaktionsmischung. Nach Zugabe von 100 ml Methylenchlorid neutralisiert man vorsichtig mit Natriumcarbonat, filtriert ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methylenchlorid nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Filtrat einer Vakuumdestillation unterworfen. Das 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin geht bei 65 torr und 85 °C über, wobei es zu einem farblosen Feststoff erstarrt. Ausbeute 2.73 g (41%) (Lit.^[35] 85-90%).

¹H NMR (200 MHz)

$\delta = 2.52$ (s, CH₃)

^{13}C NMR (50 MHz)

$\delta = 25.4$ (CH_3), 175.9 (C_q)

EI-MS:

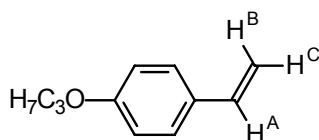
m/z (%): 40.9 (89) [CH_3CN], 81.7 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$], 123.1 (65) [M^+]

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$, 1561 , 1535 , 1431 , 1388 , 1024 , 929 , 767

8.4 Herstellung der Armbausteine

8.4.1 1-Propoxy-4-vinylbenzol^[82] **A12a**



15.00 g (91 mmol) 4-Propoxybenzaldehyd^[83] **A1a**, 43.60 g (122 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid^[20], 13.70 g (122 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 500 ml THF werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.2 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 x 15 cm, Petrolether / Methylenechlorid 2:1) erhält man die Substanz als farblose Flüssigkeit, die im Gefrierschrank erstarrt. Ausbeute 14.81 g (99.7%).

^1H NMR (200 MHz)

$\delta = 1.08$ (t, 3 H, CH_3), 1.85 (m, 2 H, CH_2), 3.94 (t, 2 H, OCH_2), 5.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.7$ Hz, 1 H, H^{C}), 5.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, 1 H, H^{B}), 6.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 10.7$ Hz, 1 H, H^{A}), 6.90 (2 H, 2-H, 6-H, AA'), 7.38 (2 H, 3-H, 5-H, BB')

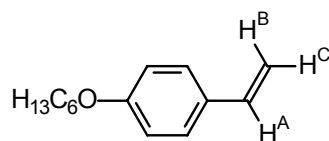
^{13}C NMR (50 MHz)

$\delta = 10.5$ (1 C, CH_3), 22.5 (1 C, CH_2), 69.5 (1 C, OCH_2), 111.3 (1 C, CH_2 vinyl), 114.5 (2 C, C-2, C-6), 127.3 (2 C, C-3, C-5), 130.2 (1 C, C-4), 136.3 (1 C, CH vinyl), 158.9 (1 C, C-1)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3086 \text{ cm}^{-1}$, 3040, 3003, 2964, 2936, 2877, 1628, 1606, 1574, 1509, 1472, 1410, 1392, 1319, 1300, 1289, 1244, 1174, 1116, 1068, 1049, 1017, 978, 898, 833

8.4.2 1-Hexyloxy-4-vinylbenzol^[84] **A12b**



51.60 g (250 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd^[84] **A1c**, 90.00 g (252 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid^[20], 37.0 g (330 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 500 ml THF werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.2 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (15 x 15 cm, Petrolether / Diethylether 10:1) erhält man die Substanz als farblose Flüssigkeit, die im Gefrierschrank erstarrt. Ausbeute 46.30 g (90.8%) (Lit.^[84] 91,8%).

¹H NMR (200 MHz)

$\delta = 0.91$ (t, 3 H, CH₃), 1.37 (m, 6 H; CH₂), 1.78 (m, 2 H, β -CH₂), 3.95 (t, 2 H, OCH₂), 5.11 (dd, ³J_{H,H} = 11.2 Hz, |²J_{H,H}| = 1.0 Hz, 1 H, H^C), 5.60 (dd, ³J_{H,H} = 17.6 Hz, |²J_{H,H}| = 1.0 Hz, 1 H, H^B), 6.66 (dd, ³J_{H,H} = 17.6 Hz, ³J_{H,H}' = 11.2 Hz, 1 H, H^A), 6.85 (2 H, 2-H, 6-H, AA'), 7.33 (2 H, 3-H, 5-H, BB')

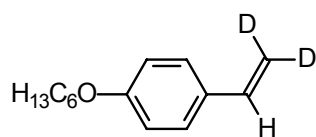
¹³C NMR (50 MHz)

$\delta = 14.0$ (1 C, CH₃), 22.6 (1 C, ϵ -CH₂), 25.7 (1 C, γ -CH₂), 29.2 (1 C, β -CH₂), 31.6 (1 C, δ -CH₂), 68.1 (1 C, OCH₂), 111.3 (1 C, CH₂ vinyl), 114.6 (2 C, C-2, C-6), 127.3 (2 C, C-3, C-5), 130.3 (1 C, C-4), 136.3 (1 C, CH vinyl), 159.0 (1 C, C-1)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu} = 3087 \text{ cm}^{-1}$, 3065, 3040, 3005, 2956, 2932, 2871, 2860, 1628, 1608, 1574, 1510, 1470, 1410, 1392, 1320, 1300, 1290, 1248, 1174, 1115, 1061, 1021, 989, 938, 898, 834, 807, 739, 638, 567

8.4.3 [1-(2,2-Dideuteroethenyl)-4-hexyloxybenzol] **A12bD**

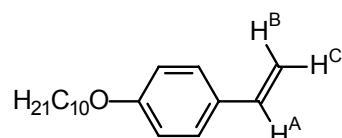


2.58 g (12.50 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd^[84] **A1c**, 4.95 g (13.75 mmol) Trideuteromethyltriphenylphosphoniumbromid^[85], 2.00 g (16.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 70 ml THF werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.2 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (5 x 10 cm, Methylenchlorid) erhält man die Substanz als farblose Flüssigkeit, die im Gefrierschrank erstarrt. Ausbeute 1.64 g (63.5%). Der Deuterierungsgrad beträgt aufgrund von Restwasserspuren im Lösungsmittel nur ca. 80%.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.89 (t, 3 H, CH₃), 1.32 (m, 4 H; CH₂), 1.44 (m, 2 H; CH₂), 1.76 (m, 2 H, β -CH₂), 3.94 (t, 2 H, OCH₂), 6.63 (m, 1 H, H_{vinyl}), 6.83 (2 H, 3-H, 5-H, AA'), 7.31 (2 H, 2-H, 6-H, BB')

8.4.4 1-Decyloxy-4-vinylbenzol^[84] **A12c**



7.87 g (30.0 mmol) 4-Decyloxybenzaldehyd^[83] **A1f**, 3.93 g (30.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid^[81], 14.0 g (35.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 160 ml THF werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.2 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (6 x 10 cm, Methylenchlorid) erhält man die Substanz als weißen Feststoff (Smp. 33 °C). Ausbeute 7.52 g (96.3%) (Lit.^[84] 24%).

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.92 (t, 3 H, CH₃), 1.30 (m, 12 H; CH₂), 1.46 (m, 2 H, γ -CH₂), 1.79 (m, 2 H, β -CH₂), 3.96 (t, 2 H, OCH₂), 5.13 (dd, ³J_{H,H} = 11.0 Hz, |²J_{H,H}| = 0.9 Hz, 1 H, H^C), 5.62

(dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $|^2J_{\text{H,H}}| = 0.9$ Hz, 1 H, H^B), 6.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 1 H, H^A), 6.85 (2 H, 2-H, 6-H, AA'), 7.33 (2 H, 3-H, 5-H, BB')

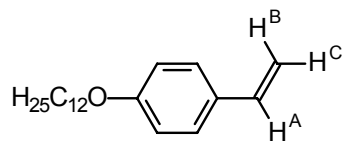
¹³C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (1 C, CH₃), 22.7 / 26.1 / 29.4 / 29.5 / 29.6 / 32 (8 C, CH₂), 68.1 (1 C, OCH₂), 111.3 (1 C, CH₂ vinyl) 114.6 (2 C, C-2, C-6), 127.4 (2 C, C-3, C-5), 130.4 (1 C, C-4), 136.4 (1 C, CH vinyl), 159.1 (1 C, C-1)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3085$ cm⁻¹, 3041, 3001, 2955, 2934, 2918, 2872, 2850, 1629, 1605, 1575, 1510, 1473, 1464, 1410, 1394, 1382, 1320, 1302, 1290, 1253, 1175, 1118, 1052, 1032, 1017, 994, 901, 839, 826, 737, 729, 719

8.4.5 1-Dodecyloxy-4-vinylbenzol **A12d**



12.50 g (43.1 mmol) 4-Dodecyloxybenzaldehyd^[83] **A1g**, 20.20 g (50.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid^[81], 5.60 g (50 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 360 ml Diethylether werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.2 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (8 x 8 cm, Methylenchlorid) erhält man die Substanz als weißen Feststoff (Smp. 44-45 °C). Ausbeute 11.45 g (92.2%).

¹H NMR (200 MHz)

$\delta = 0.91$ (t, 3 H, CH₃), 1.37 (m, 18 H; CH₂), 1.78 (m, 2 H, β -CH₂), 3.95 (t, 2 H, OCH₂), 5.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, $|^2J_{\text{H,H}}| = 0.9$ Hz, 1 H, H^C), 5.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $|^2J_{\text{H,H}}| = 0.9$ Hz, 1 H, H^B), 6.66 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, H^A), 6.85 (2 H, 2-H, 6-H, AA'), 7.33 (2 H, 3-H, 5-H, BB')

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (1 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.6 / 31.9 (10 C, CH_2), 68.1 (1 C, OCH_2), 111.3 (1 C, $\text{CH}_2_{\text{vinyl}}$) 114.6 (2 C, C-2, C-6), 127.3 (2 C, C-3, C-5), 130.3 (1 C, C-4), 136.3 (1 C, CH_{vinyl}), 159.0 (1 C, C-1)

FD-MS:

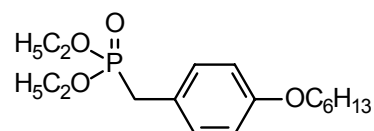
m/z (%): 288 (100), 289 (18), 290 (2) [M^+]

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ (288.47):	ber. C 83.27%	H 11.18%
	gef. C 83.18%	H 11.35%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$, 3042, 3004, 2955, 2934, 2916, 2872, 2848, 1629, 1607, 1575, 1510, 1473, 1463, 1410, 1394, 1383, 1317, 1302, 1289, 1252, 1175, 1117, 1037, 1020, 1007, 995, 900, 838, 825, 729, 719

8.4.6 Diethyl-4-(hexyloxy)benzylphosphonat A5



In einer Michaelis-Arbusow-Reaktion^[80] (siehe Allgemeine Arbeitsvorschrift 8.2.1 Teil B) werden 56.00 g (0.207 mol) 1-Brommethyl-4-hexyloxybenzol^[26] mit 50 ml (0.287 mol) Triethylphosphit 3 Stunden bei 150 °C umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (Sdp. 135–145 °C, 0.005 torr). Man erhält 63.5 g (93.4%) einer farblosen Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.86$ (t, 3 H, $\text{CH}_3_{\text{hexyl}}$), 1.19 (t, 6 H, $\text{CH}_3_{\text{Ester}}$), 1.29 (m, 4 H; CH_2), 1.40 (m, 2 H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.72 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.00 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 21.1 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2P), 3.88 (t, 2 H, OCH_2), 3.96 (m, 4 H, POCH_2), 6.79 (2 H, 3-H, AA'), 7.15 (2 H, 2-H, BB')

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 13.9$ (1 C, $\text{CH}_3_{\text{Hexyl}}$), 16.3 (d, $^3J(\text{C,P}) = 5.8$ Hz, 2 C, $\text{CH}_3_{\text{Ester}}$), 22.5 (1 C, $\varepsilon\text{-CH}_2$), 25.6 (1 C, $\gamma\text{-CH}_2$), 29.2 (1 C, $\beta\text{-CH}_2$), 31.5 (1 C, $\delta\text{-CH}_2$), 32.7 (d, $J(\text{C,P}) = 139.5$ Hz, 1 C, CH_2P), 61.9 (d, $^2J(\text{C,P}) = 5.8$ Hz, 2 C, POCH_2), 68.0 (2 C, $\text{OCH}_2_{\text{Hexyl}}$), 114.6 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz, 2 C, C-3), $123.$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.2$ Hz, 1 C, C-1), 130.6 (d, $^3J(\text{C,P}) = 7.3$ Hz, 2 C, C-2), 158.1 (d, $^5J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz, 1 C, C-4),

FD-MS:

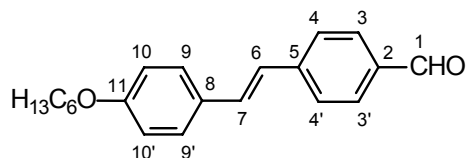
m/z (%): 329 (100), 330 (19), 331 (2) [M^+], 657 (2), 658 (2), 659 (1) [M_2^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{P}$ (328.38):	ber. C 62.18%	H 8.90%
	gef. C 61.95%	H 9.18%

IR (NaCl):

$\tilde{\nu} = 3037$ cm^{-1} , 2889, 1611, 1583, 1516, 1470, 1457, 1444, 1424, 1391, 1368, 1298, 1213, 1179, 1164, 1130, 1099, 989, 852, 799, 728, 701, 668, 637

8.4.7 4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}(\text{Hexyloxy})\text{phenyl}]\text{ethenyl}\}$ benzaldehyd **A6**



Die Synthese der Verbindung erfolgt über die Horner-Reaktion^[22]. 31.20 g (0.951 mol) Diethyl-4-(hexyloxy)benzylphosphonat **A5** sowie 21.00 g (0.101 mol) Terephthaldialdehydmonodiethylacetal werden in 225 ml trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung zu einer Suspension von 30.00 g (0.267 mol) Kalium-*tert*-butylat in der gleichen Menge THF zugetropft. Nach einer Stunde entfernt man die Eiskühlung und läßt über Nacht bei Raumtemperatur Rühren. Anschließend gießt man die Reaktionslösung zur Spaltung des Acetals in 500 ml 2n Salzsäure und rührt 5 Stunden bei 60 °C. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Abkühlen abgesaugt und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 24.7 g (84.3%) in Form eines blaßgelben Pulvers, das bei 128-129 °C schmilzt.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3), 1.32 (m, 4 H, CH_2), 1.45 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.78 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.96 (t, 2 H, OCH_2), 6.89 (2 H, 10-H, 10'-H, AA'), 6.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 1 H, 6-H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 1 H, 7-H), 7.45 (2 H, 9-H, 9'-H, BB'), 7.59 (2 H, 4-H, 4'-H, AA'), 7.83 (2 H, 3-H, 3'-H, BB'), 9.95 (s, 1 H, 1-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.0 (1 C, CH_3), 22.6 (1 C, $\varepsilon\text{-CH}_2$), 25.7 (1 C, $\gamma\text{-CH}_2$), 29.2 (1 C, $\beta\text{-CH}_2$), 31.6 (1 C, $\delta\text{-CH}_2$), 69.2 (1 C, OCH_2), 114.9 (2 C, C-10, C-10'), 125.1 (1 C, C-6), 126.6 (2 C, C-4, C-4'), 128.2 (2 C, C-9, C-9'), 129.2 (1 C, C-8), 130.2 (2 C, C-3, C-3'), 131.9 (1 C, C-7), 135.1 (1 C, C-2), 144.0 (1 C, C-5), 159.7 (1 C, C-11), 191.1 (1 C, C-1)

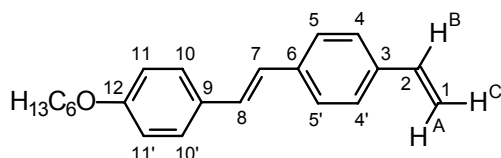
FD-MS:

m/z (%): 308 (100) 309 (21) 310 (3) [M^+]

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (308.42): ber. C 81.78% H 7.84%
gef. C 81.66% H 8.02%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3024 cm^{-1} , 2955, 2935, 2862, 1685, 1596, 1564, 1514, 1501, 1473, 1425, 1394, 1381, 1347, 1301, 1270, 1249, 1218, 1176, 1165, 1115, 1057, 1027, 996, 968, 957, 875, 827, 805, 725

8.4.8 1-(Hexyloxy)-4-[(E)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]benzol A12e

Zu einer Suspension von 9.24 g (0.030 mol) 4-[(E)-2-[4-(Hexyloxy)phenyl]ethenyl]benzaldehyd **A6** und 3.93 g (0.035 mol) Kalium-*tert*-butylat in 350 ml trockenem Diethylether werden unter Argon langsam 14.14 g (0.035 mol) Methyltriphenylphosphoniumiodid^[81] über einen Feindosierpulvertrichter zugegeben.

Es wird eine Stunde zum Sieden erhitzt und bei Raumtemperatur über Nacht nachgerührt. Durch Zugabe von Methanol wird die Reaktion abgebrochen und durch Filtration wird das Produkt von unlöslichem Triphenylphosphinoxid sowie noch vorhandenem Ausgangsmaterial getrennt. Nach Entfernen des Ethers wird an Kieselgel chromatographiert (10 x 15 cm, Methylenchlorid). Man erhält 6.7 g (73.0%) eines schwach grüngelblich schimmernden Pulvers (Smp.: 172-173 °C).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)^[86]

δ = 0.89 (t, 3 H, CH₃), 1.32 (m, 4 H, CH₂), 1.45 (m, 2 H, γ -CH₂), 1.77 (m, 2 H, β -CH₂), 3.96 (t, 2 H, OCH₂), 5.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, H^C), 5.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1 H, H^B), 6.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J'_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, H^A), 6.87 (2 H, 11-H, 11'-H, AA'), 6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 1 H, 7-H), 7.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 1 H, 8-H), 7.37 (2 H, 4-H, 4'-H, AA'), 7.42 (2 H, 10-H, 10'-H, BB'), 7.43 (2 H, 5-H, 5'-H, BB')

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)^[86]

δ = 14.0 (1 C, CH₃), 22.6 (1 C, ε -CH₂), 25.7 (1 C, γ -CH₂), 29.3 (1 C, β -CH₂), 31.6 (1 C, δ -CH₂), 68.2 (1 C, OCH₂), 113.4 (1 °C, C-1), 114.8 (2 C, C-11, C-11'), 126.1 (1 C, C-7), 126.4 (2 C, C-5, C-5'), 126.5 (2 C, C-4, C-4'), 127.7 (2 C, C-10, C-10'), 128.3 (1 C, C-8), 130.0 (1 C, C-9), 136.5 (1 C, C-3), 136.6 (1 C, C-2), 137.4 (1 C, C-6), 159.0 (1 C, C-12)

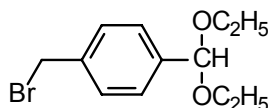
FD-MS:

m/z (%): 307 (100) 308 (22) 309 (3) [M⁺]

C ₂₂ H ₂₆ O (306.44):	ber. C 86.23%	H 8.55%
	gef. C 85.99%	H 8.73%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 3020, 3002, 2954, 2933, 2860, 1624, 1604, 1598, 1574, 1513, 1473, 1419, 1407, 1394, 1379, 1300, 1269, 1249, 1220, 1176, 1113, 1057, 1028, 992, 969, 958, 905, 870, 837, 792, 747, 725, 695

8.4.9 1-Brommethyl-4-(diethoxymethyl)benzol A7

1.05g (5.3 mmol) 4-(Brommethyl)benzaldehyd^[28] werden für 3 Stunden zusammen mit 30 ml trockenem Ethanol, 9 ml Triethylorthoformiat sowie 1.0 g saurem Ionentauscher vom Typ Dowex 50WX8 bei 60 °C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Anschließend engt man auf das halbe Volumen ein, gibt 1.0 g Natriumcarbonat zu, rührt weitere 10 Minuten, filtriert die Reaktionslösung ab und wäscht den Filterkuchen gut mit trockenem Ethanol nach. Das Produkt erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels und Reagenses am Rotationsverdampfer als farblose Flüssigkeit in annähernd quantitativer Ausbeute (1.29 g) und der erforderlichen Reinheit für die weitere Umsetzung.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 1.22 (t, 6 H, CH₃), 3.46-3.64 (m, 4 H, OCH₂), 4.47 (s, 2 H, CH₂Br), 5.47 (s, 1 H, H_{Acetal}), 7.36 (2 H, 2-H, 6-H), 7.43 (2 H, 3-H, 5-H) AA'BB'

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

δ = 15.2 (2 C, CH₃), 33.2 (2 C, CH₂Br), 61.1 (2 C, OCH₂), 101.1 (1 C, C_{Acetal}), 127.1 (2 C, C-3, C-5), 128.9 (2 C, C-2, C-6), 137.7 (1 C, C-1), 139.4 (1 C, C-4)

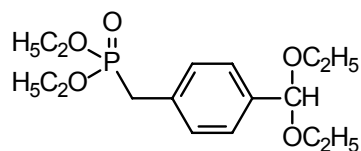
FD-MS:

m/z (%): 272 (100), 273 (14), 274 (95), 275 (13) [M⁺]

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2975 cm⁻¹, 2929, 2880, 1512, 1481, 1443, 1371, 1339, 1228, 1208, 1176, 1113, 1055, 921, 847, 828, 787, 609

8.4.10 Diethyl-4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat^[27] **A8**



1.25 g (5.1 mmol) 1-Brommethyl-4-(diethoxymethyl)benzol **A7** werden zusammen mit 2.0 ml (11.6 mmol) Triethylphosphit unter Rühren auf 160 °C erhitzt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer destilliert man überschüssiges Triethylphosphit im Vakuum ab und reinigt den Rückstand chromatographisch an basischem Aluminiumoxid (16 x 5 cm, Ethylacetat). Man erhält 1.20 g (71.2%) (Lit.^[27] 20% über 3 Stufen) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 1.21, 1.22 (jeweils t, 12 H, CH₃), 3.13 (d, ²*J*(H,P) = 21.5 Hz, 2 H, CH₂P), 3.46-3.62 (m, 4 H, OCH₂), 3.99 (m, 4 H, POCH₂), 5.47 (s, 1 H, H_{Acetal}), 7.28 (2 H, 2-H, AA'), 7.40 (2 H, 3-H, BB')

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 15.2 (2 C, CH₃_{Acetal}), 16.3 (d, ³*J*(C,P) = 6.1 Hz, 2 C, CH₃_{Ester}), 33.5 (d, *J*(C,P) = 137.3 Hz, 1 C, CH₂P), 60.9 (2 C, OCH₂_{Acetal}), 62.1 (d, ²*J*(C,P) = 6.1 Hz, 2 C, POCH₂), 101.2 (1 C, C_{Acetal}), 126.8 (d, ⁴*J*(C,P) = 2.9 Hz, 2 C, C-3), 129.5 (d, ³*J*(C,P) = 6.1 Hz, 2 C, C-2), 131.6 (d, ²*J*(C,P) = 9.2 Hz, 1 C, C-1), 137.7 (d, ⁵*J*(C,P) = 3.1 Hz, 1 C, C-4),

FD-MS:

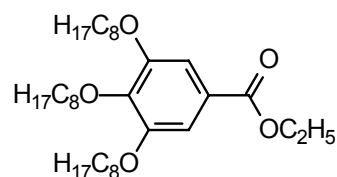
m/z (%): 330 (100), 331 (19), 332 (2) [M⁺]

C ₁₆ H ₂₇ O ₅ P (330.36):	ber. C 58.17%	H 8.24%
	gef. C 57.91%	H 8.59%

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2978 cm^{-1} , 2930, 2908, 2878, 1513, 1480, 1444, 1392, 1370, 1340, 1250, 1164, 1097, 1054, 1026, 966, 856, 814, 767, 547

8.4.11 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoesäureethylester A2b



Die Verbindung wird analog der Literaturvorschrift^[25] präpariert. Dazu werden 5.0 g (25.3 mmol) Gallussäureethylester, 16.2 g (83.8 mmol) 1-Bromooctan sowie 15 g Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton zusammen mit einer Spatelspitze Kaliumiodid 5 Tage unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und über Kieselgel chromatographiert (12 x 8 cm, Toluol). Man erhält 11.90 g (88.3%) einer farblosen Flüssigkeit, die noch leicht mit 1-Bromooctan verunreinigt ist.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.87 (t, 9 H, CH₃), 1.27 (m, 24 H, CH₂), 1.36 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.73 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.80 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 4.00 (t, 6 H, OCH₂), 4.33 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 6.88 (s, 2 H, 2-H, 6-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (9 C, CH₃), 14.4 (1 C, OCH₂CH₃), 22.6 / 26.1 / 29.2 / 29.3 / 29.4 / 30.3 / 31.8 / 31.9 (18 C, CH₂), 60.9 (1 C, OCH₂CH₃), 69.2 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.4 (1 C, *para*-OCH₂), 108.0 (2 C, C-2, C-6), 125.0 (1 C, C-1), 142.3 (1 C, C-4), 152.8 (2 C, C-3, C-5), 166.4 (1 C, C=O)

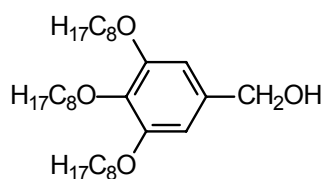
FD-MS:

m/z (%): 535 (100), 536 (36), 537 (9), 538 (1) [M⁺], 1070 (4), 1071 (3), 1072 (1) [M₂⁺]

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} , 2923, 2854, 1717, 1586, 1499, 1466, 1429, 1366, 1331, 1214, 1110, 1032, 952, 863, 765

8.4.12 3,4,5-Tris(octyloxy)benzylalkohol **A3b**



Die Herstellung der Verbindung erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift^[87] zur Reduktion von Carbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid. Ausgehend von 11.80 g 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoesäureethylester **A2b** erhält man 8.50 g (78.4%) 3,4,5-Tris(octyloxy)benzylalkohol in Form eines farblosen Waxes. Smp.: 50 °C.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.87 (t, 9 H, CH_3), 1.26 (m, 24 H, CH_2), 1.45 (m, 6 H, CH_2), 1.76 (m, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.91 (t, 2 H, *para*- OCH_2), 3.95 (t, 4 H, *meta*- OCH_2), 4.56 (s, 2 H, CH_2OH), 6.53 (s, 2 H, 2-H, 6-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

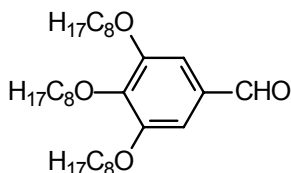
δ = 14.1 (9 C, CH_3), 22.6 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.5 / 30.3 / 31.8 (18 C, CH_2), 65.6 (1 C, CH_2OH), 69.1 (2 C, *meta*- OCH_2), 73.4 (1 C, *para*- OCH_2), 105.3 (2 C, C-2, C-6), 137.6 (1 C, C-1), 139.0 (1 C, C-4), 153.2 (2 C, C-3, C-5)

FD-MS:

m/z (%): 491 (8), 492 (2), 493 (100), 494 (28), 495 (5), 538 (1) [M^+]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955, 2920, 2851, 1589, 1504, 1467, 1437, 1391, 1333, 1227, 1112, 1075, 1010, 986, 831, 812, 723

8.4.13 3,4,5-Tris(octyloxy)benzaldehyd **A4b**



Die Verbindung wird entsprechend einer Arbeitsvorschrift^[88] zur Oxidation von Benzylalkoholen mit DDQ synthetisiert. Dazu setzt man 8.34 g (17 mmol) 3,4,5-Tris(octyloxy)benzylalkohol **A3b** mit 4.54 g (20 mmol) DDQ in 80 ml trockenem Dioxan über Nacht bei Raumtemperatur um. Die anfangs violette Reaktionslösung färbt sich dabei braun. Anschließend filtriert man ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das so erhaltene Rohprodukt wird destillativ gereinigt. Man erhält 6.10 g (73.5%) einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 220 °C bei 0,02 Torr).

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.86 (t, 9 H, CH₃), 1.26 (m, 24 H, CH₂), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.73 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.80 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 4.01 (t, 4 H, *meta*-OCH₂), 4.03 (t, 2 H, *para*-OCH₂), 7.06 (s, 2 H, 2-H, 6-H), 9.80 (s, 1 H, CHO)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (9 C, CH₃), 22.6 / 26.0 / 29.2 / 29.3 / 29.4 / 30.3 / 31.8 / 31.9 (18 C, CH₂), 69.2 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.6 (1 C, *para*-OCH₂), 107.8 (2 C, C-2, C-6), 131.4 (1 C, C-1), 143.8 (1 C, C-4), 153.5 (2 C, C-3, C-5), 191.3 (1 C, CHO)

FD-MS:

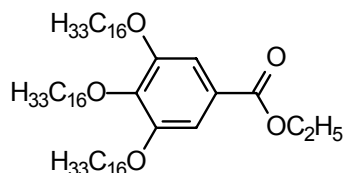
m/z (%): 490 (100), 491 (36), 492 (7), 493 (1) [M⁺], 981 (4), 982 (3), 983 (1) [M₂⁺]

C ₃₁ H ₅₄ O ₄ (490.76):	ber. C 75.87%	H 11.09%
	gef. C 75.71%	H 11.17%

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} , 2928, 2856, 2727, 1698, 1583, 1497, 1468, 1441, 1382, 1330, 1229, 1145, 1115, 1006, 953, 841, 829, 744, 723

8.4.14 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoesäureethylester A2e



Die Verbindung wird analog der Literaturvorschrift^[25] präpariert. Dazu werden 5.0 g (25.3 mmol) Gallussäureethylester, 25.4 g (83.3 mmol) 1-Bromhexadecan sowie 15 g Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton zusammen mit einer Spatelspitze Kaliumiodid 5 Tage unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung heiß filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 18.0 g (82.0%) eines weißen Pulvers (Smp. 58 °C)

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.86 (t, 9 H, CH₃), 1.24 (m, 72 H, CH₂), 1.36 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.72 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.79 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, OCH₂), 4.33 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 7.24 (s, 2 H, 2-H, 6-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (9 C, CH₃), 14.4 (1 C, OCH₂CH₃), 22.7 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.6 / 29.7 / 30.3 / 31.9 (42 C, CH₂), 60.9 (1 C, OCH₂CH₃), 69.1 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.4 (1 C, *para*-OCH₂), 108.0 (2 C, C-2, C-6), 125.0 (1 C, C-1), 142.3 (1 C, C-4), 152.8 (2 C, C-3, C-5), 166.4 (1 C, C=O)

FD-MS:

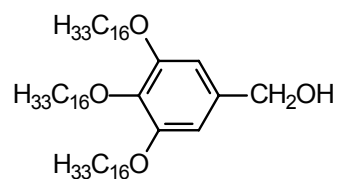
m/z (%): 871 (3), 872 (100), 873 (65), 874 (24), 875 (5), 876 (1) [M⁺], 1741 (1), 1742 (1), 1743 (2), 1744 (3), 1745 (1) [M₂⁺]

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2916, 2871, 2848, 1713, 1583, 1500, 1473, 1463, 1425, 1385, 1367, 1328, 1246, 1214, 1110, 1041, 1017, 991, 971, 863, 769, 717

$\text{C}_{57}\text{H}_{106}\text{O}_5$ (871.45): ber. C 78.56% H 12.26%
 gef. C 78.48% H 12.47%

8.4.15 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylalkohol **A3e**



Die Herstellung der Verbindung erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift zur Reduktion von Carbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid^[87]. Ausgehend von 9.00 g 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoesäureethylester **A2e** erhält man 7.79 g (91.2%) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylalkohol in Form von weißglänzenden Plättchen (Smp. 61 °C).

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.86$ (t, 9 H, CH_3), 1.23 (m, 72 H, CH_2), 1.44 (m, 6 H, CH_2), 1.71 (m, 2 H, *para*- β - CH_2), 1.77 (m, 4 H, *meta*- β - CH_2), 3.91 (t, 2 H, *para*- OCH_2), 3.94 (t, 4 H, *meta*- OCH_2), 4.57 (s, 2 H, CH_2OH), 6.53 (s, 2 H, 2-H, 6-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (9 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.4 / 29.7 / 30.3 / 31.9 (42 C, CH_2), 65.7 (1 C, CH_2OH), 69.1 (2 C, *meta*- OCH_2), 73.4 (1 C, *para*- OCH_2), 105.3 (2 C, C-2, C-6), 136.0 (1 C, C-1), 137.6 (1 C, C-4), 153.3 (2 C, C-3, C-5)

FD-MS:

m/z (%): 828 (9), 829 (5), 830 (100), 831 (59), 832 (17), 833 (3) [M^+], 1659 (2), 1660 (2), 1661 (1) [M_2^+]

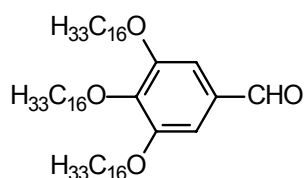
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3539 \text{ cm}^{-1}$, 3469, 2953, 2926, 2871, 2848, 1593, 1502, 1472, 1462, 1438, 1387, 1328, 1225, 1117, 1081, 1060, 1016, 964, 814, 719

$\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_4$ (829.41): ber. C 79.65% H 12.64%

gef. C 79.58% H 12.67%

8.4.16 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzaldehyd **A4e**



Die Verbindung wird entsprechend einer Arbeitsvorschrift^[88] zur Oxidation von Benzylalkoholen mit DDQ synthetisiert. Dazu setzt man 7.75 g (9.34 mmol) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylalkohol **A3e** mit 2.33 g (10.5 mmol) DDQ in 80 ml trockenem Dioxan über Nacht bei 60 °C um. Die anfangs violette Reaktionslösung färbt sich dabei braun. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und kristallisiert den Reaktionsrückstand aus Aceton um. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (18 x 8 cm, Methylenchlorid). Man erhält 7.70 g (99.6%) eines weißen Feststoffs (Smp. 70 °C).

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.86$ (t, 9 H, CH_3), 1.23 (m, 72 H, CH_2), 1.45 (m, 6 H, CH_2), 1.72 (m, 2 H, *para*- β - CH_2), 1.80 (m, 4 H, *meta*- β - CH_2), 4.01 (t, 2 H, *para*- OCH_2), 4.03 (t, 4 H, *meta*- OCH_2), 7.06 (s, 2 H, 2-H, 6-H), 9.80 (s, 1 H, CHO)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (9 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.2 / 29.4 / 29.5 / 29.6 / 29.7 / 30.3 / 31.9 (42 C, CH_2), 69.2 (2 C, *meta*- OCH_2), 73.6 (1 C, *para*- OCH_2), 107.8 (2 C, C-2, C-6), 131.4 (1 C, C-1), 143.8 (1 C, C-4), 153.5 (2 C, C-3, C-5), 191.3 (1 C, CHO)

FD-MS:

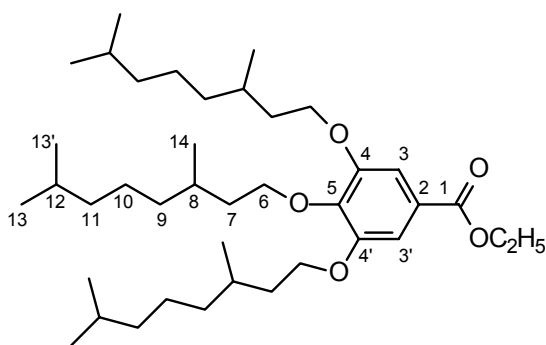
m/z (%): 825 (3), 826 (2), 827 (100), 828 (64), 829 (19), 830 (4), 831 (1) [M^+], 1655 (1) [M_2^+]

$C_{55}H_{102}O_4$ (827.40): ber. C 79.84% H 12.43%
 gef. C 79.95% H 12.49%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2953 \text{ cm}^{-1}$, 2914, 2847, 2731, 1691, 1587, 1502, 1469, 1440, 1380, 1336, 1246, 1226, 1145, 1119, 981, 965, 823, 746, 719

8.4.17 3,4,5-Tris(3,7-dimethyloctyloxy)benzoesäureethylester **A2f**



Die Verbindung wird analog der Literaturvorschrift^[25] präpariert. Dazu werden 4.0 g (20.2 mmol) Gallussäureethylester, 15.0 g (67.8 mmol) racemisches 3,7-Dimethyloctylbromid^[89] sowie 12 g Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton zusammen mit einer Spatelspitze Kaliumiodid und einem Tropfen Aliquat 366 vier Tage unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 11.20 g (89.6%) einer farblosen Flüssigkeit, die für die folgende Umsetzung nicht weiter gereinigt werden muß.

 ^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.84$ (d, 18 H, 13-H, 13'-H), 0.89 (d, 3 H, *para*-14-H), 0.92 (d, 6 H, *meta*-14-H), 1.10-1.95 (m, 30 H, CH und CH₂), 1.36 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 4.02 (t, 6 H, 6-H), 4.33 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 7.24 (s, 2 H, 3-H, 3'-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.4 (1 C, OCH_2CH_3), 19.6 (3 C, C-14), 22.6 / 22.7 (6 C, C-13, C13'), 24.7 (3 C, C-10), 28.0 (3 C, C-12), 29.6 (1 C, *para*-C-8), 29.8 (2 C, *meta*-C-8), 36.3 (3 C, C-9), 37.3 (2 C, *meta*-C-7), 37.5 (1 C, *para*-C-7), 39.2 (2 C, *meta*-C-11), 39.3 (1 C, *para*-C-11), 61.0 (1 C, OCH_2CH_3), 67.4 (2 C, *meta*- OCH_2), 71.7 (1 C, *para*- OCH_2), 107.8 (2 C, C-3, C-3'), 125.0 (1 C, C-2), 142.2 (1 C, C-5), 152.8 (2 C, C-4, C-4'), 166.5 (1 C, C=O)

FD-MS:

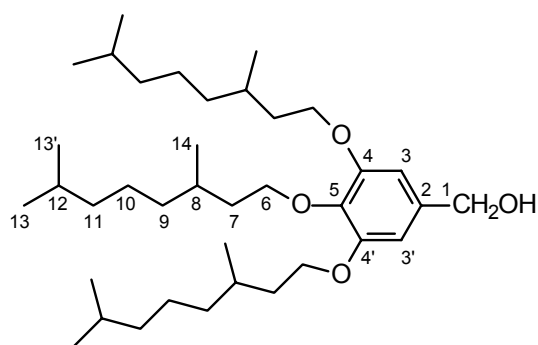
m/z (%): 619 (100) 620 (35), 621 (4) [M^+], 1238 (1) [M_2^+]

$\text{C}_{39}\text{H}_{70}\text{O}_5$ (618.98): ber. C 75.68% H 11.40%
gef. C 75.41% H 11.53%

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} , 2927, 2870, 1718, 1587, 1500, 1466, 1430, 1384, 1367, 1332, 1212, 1114, 1034, 996, 957, 865, 765

8.4.18 3,4,5-Tris(3,7-dimethyloctyloxy)benzylalkohol A3f



Die Herstellung der Verbindung erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift zur Reduktion von Carbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid^[87]. Ausgehend von 10.50 g 3,4,5-Tris((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoesäureethylester A2f erhält man 9.50 g (97%) 3,4,5-Tris((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzylalkohol als farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.84 (d, 18 H, 13-H, 13'-H), 0.89 (d, 3 H, *para*-14-H), 0.91 (d, 6 H, *meta*-14-H), 1.10-1.90 (m, 30 H, CH und CH₂), 3.98 (m, 6 H, 6-H), 4.57 (s, 2 H, CH₂OH), 6.54 (s, 2 H, 3-H, 3'-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

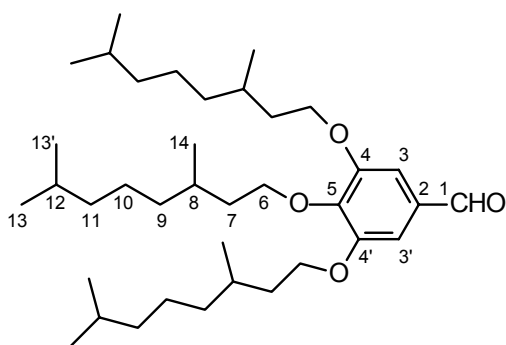
δ = 19.6 (3 C, C-14), 22.6 / 22.7 (6 C, C-13, C13'), 24.7 (3 C, C-10), 27.97 (3 C, C-12), 29.7 (1 C, *para*-C-8), 29.8 (2 C, *meta*-C-8), 36.4 (3 C, C-9), 37.3 (2 C, *meta*-C-7), 37.5 (1 C, *para*-C-7), 39.3 (2 C, *meta*-C-11), 39.4 (1 C, *para*-C-11), 65.7 (1 C, CH₂OH), 67.4 (2 C, *meta*-OCH₂), 71.6 (1 C, *para*-OCH₂), 105.2 (2 C, C-3, C-3'), 136.0 (1 C, C-2), 137.5 (1 C, C-5), 153.3 (2 C, C-4, C-4')

FD-MS:

m/z (%): 577 (100), 578 (29)

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 3396 cm⁻¹, 2954, 2920, 2870, 1591, 1504, 1467, 1438, 1384, 1366, 1330, 1234, 1116, 1049, 1000, 969, 918, 832, 734, 698

8.4.19 3,4,5-Tris(3,7-dimethyloctyloxy)benzaldehyd A4f

Die Verbindung wird entsprechend einer Arbeitsvorschrift^[88] zur Oxidation von Benzylalkoholen mit DDQ synthetisiert. Dazu setzt man 9.00 g (15.6 mmol) 3,4,5-Tris((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzylalkohol A3f mit 3.90 g (17.2 mmol) DDQ in 80 ml trockenem Dioxan über Nacht bei Raumtemperatur um. Die anfangs violette Reaktionslösung färbt sich dabei braun. Anschließend filtriert man ab und entfernt das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (12 x 8 cm, Methylenchlorid). Man erhält 7.80 g (87%) einer farblosen Flüssigkeit.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.84 (d, 6 H, *para*-13-H, *para*-13'-H), 0.85 (d, 12 H, *meta*-13-H, *meta*-13'-H), 0.90 (d, 3 H, *para*-14-H), 0.93 (d, 6 H, *meta*-14-H), 1.10-1.90 (m, 30 H, CH und CH₂), 4.04 (m, 6 H, 6-H), 7.07 (s, 2 H, 3-H, 3'-H) 9.82 (s, 1 H, CHO)

^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 19.6 (3 C, C-14), 22.6 / 22.7 (6 C, C-13, C13'), 24.7 (3 C, C-10), 27.97 (3 C, C-12), 29.6 (1 C, *para*-C-8), 29.8 (2 C, *meta*-C-8), 36.2 (3 C, C-9), 37.3 (2 C, *meta*-C-7), 37.4 (1 C, *para*-C-7), 39.2 (2 C, *meta*-C-11), 39.3 (1 C, *para*-C-11), 67.1 (2 C, *meta*-OCH₂), 71.8 (1 C, *para*-OCH₂), 107.8 (2 C, C-3, C-3'), 131.4 (1 C, C-2), 143.7 (1 C, C-5), 153.5 (2 C, C-4, C-4'), 191.3 (1 C, CHO)

FD-MS:

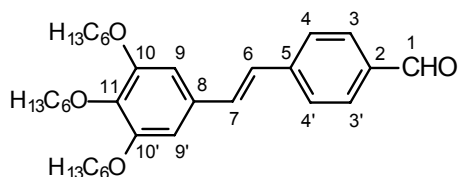
m/z (%): 575 (100), 576 (43), 577 (8)

$\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{O}_4$ (574.92):	ber. C 77.30%	H 11.57%
	gef. C 77.15%	H 11.71%

IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} , 2927, 2870, 2723, 1698, 1585, 1497, 1467, 1440, 1383, 1366, 1328, 1229, 1139, 1116, 1045, 993, 968, 918, 845, 829, 747, 735, 589

8.4.20 4- $\{(E)\text{-}2\text{-}[3,4,5\text{-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl\}$ benzaldehyd^[64] **A9**



Die Verbindung wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 0 synthetisiert. Ausgehend von 4.06 g (10 mmol) 3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd^[90], 3.30 g (10 mmol) Diethyl-4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat **A8**, 2.24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 40 ml trockenem THF erhält man nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, 18 x 10 cm, Methylenchlorid) 4.02 g (79%) eines gelben Öls, das unterhalb Raumtemperatur wachsartig erstarrt.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.88 (t, 3 H, *para*-CH₃), 0.89 (t, 6 H, *meta*-CH₃), 1.33 (m, 12 H, CH₂), 1.48 (m, 6 H, CH₂), 1.74 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.81 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 3.97 (t, 2 H, *para*-OCH₂), 4.01 (t, 4 H, *meta*-OCH₂), 6.72 (s, 2 H, 9-H, 9'-H), 6.98 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 1 H, 6-H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 1 H, 7-H), 7.61 (2 H, 4-H, 4'-H, AA'), 7.84 (2 H, 3-H, 3'-H, BB'), 9.97 (s, 1 H, 1-H)

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 22.6 / 25.7 / 29.3 / 30.2 / 31.5 / 31.7 (12 C, CH₂), 69.2 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (1 C, *para*-OCH₂), 105.5 (2 C, C-9, C-9'), 126.2 (1 C, C-6), 126.7 (2 C, C-4, C-4'), 130.2 (2 C, C-3, C-3'), 131.7 (1 C, C-8), 132.4 (1 C, C-7), 135.1 (1 C, C-2), 139.0 (1 C, C-11), 143.5 (1 C, C-5), 153.3 (2 C, C-10, C-10'), 191.5 (1 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 508 (100) 509 (30) 510 (8) 511 (1) [M⁺]

C ₃₃ H ₄₈ O ₄ (508.74):	ber. C 77.91%	H 9.51%
	gef. C 77.98%	H 9.52%

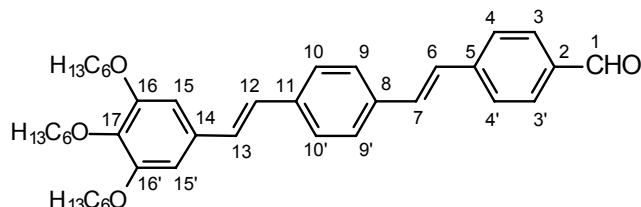
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 2931, 2859, 2731, 1698, 1590, 1579, 1566, 1501, 1468, 1433, 1387, 1342, 1305, 1260, 1216, 1166, 1114, 1004, 962, 926, 868, 830, 704, 623

UV (CHCl₃):

λ_{\max} (log ϵ) = 355 nm (4.44)

8.4.21 4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-benzaldehyd **A10**



Die Verbindung wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 0 synthetisiert. Ausgehend von 3.74 g (7.35 mmol) 4-{(*E*)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzaldehyd **A9**, 2.52 g (7.67 mmol) Diethyl-4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat **A8**, 900 mg (8.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 30 ml trockenem THF erhält man nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, 16 x 10 cm, Methylenchlorid) 4.20 g (93.5%) eines gelben Feststoffs (Smp.: 73 °C).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)^[86]

δ = 0.93 (t, 3 H, *para*-CH₃), 0.94 (t, 6 H, *meta*-CH₃), 1.37 (m, 12 H, CH₂), 1.52 (m, 6 H, CH₂), 1.73 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.84 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 3.96 (t, 2 H, *para*-OCH₂), 4.03 (t, 4 H, *meta*-OCH₂), 6.75 (s, 2 H, 15-H, 15'-H), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 1 H, 12-H), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 1 H, 13-H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.54 (2 H, 10-H, 10'-H, AA'), 7.57 (2 H, 9-H, 9'-H, BB'), 7.68 (2 H, 4-H, 4'-H, AA'), 7.87 (2 H, 3-H, 3'-H, BB'), 9.98 (s, 1 H, 1-H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)^[86]

δ = 14.2 (2 C, *meta*-CH₃), 14.3 (1 C, *para*-CH₃), 23.0 / 23.0 / 23.1 / 26.2 / 29.8 / 30.7 / 32.0 / 32.2 (12 C, CH₂), 69.4 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.8 (1 C, *para*-OCH₂), 105.2 (2 C, C-15, C-15'), 127.1 (2 C, C-10, C-10'), 127.2 (2 C, C-4, C-4'), 127.2 (1 C, C-6), 127.3 (1 C, C-12), 127.6 (2 C, C-9, C-9'), 129.6 (1 C, C-13), 130.4 (2 C, C-3, C-3'), 131.9 (1 C, C-7), 132.7 (1 C, C-14), 135.8 (1 C, C-2), 136.1 (1 C, C-8), 138.0 (1 C, C-11), 138.6 (1 C, C-17), 143.7 (1 C, C-5), 153.7 (2 C, C-16, C-16'), 191.7 (1 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 610 (100) 611 (38) 612 (4) [M⁺]

C ₄₁ H ₅₂ O ₄ (610.87):	ber. C 80.61%	H 8.91%
	gef. C 80.59%	H 8.93%

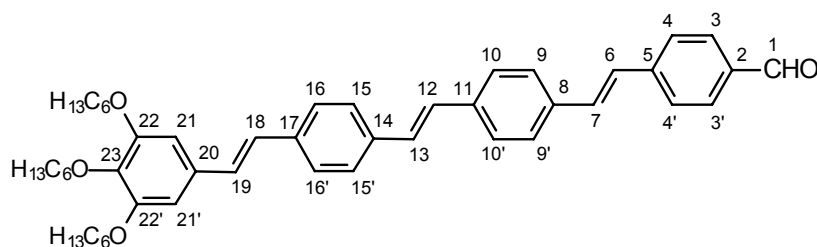
IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2956 cm⁻¹, 2928, 2870, 2858, 1699, 1594, 1579, 1507, 1467, 1432, 1387, 1344, 1315, 1261, 1168, 1130, 1117, 957, 831, 797, 624, 536

UV/VIS (CHCl₃):

λ_{\max} (log ϵ) = 380 nm (4.65)

8.4.22 4-((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)-ethenyl]phenyl}ethenyl)benzaldehyd **A11**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 0 setzt man 2.00g (3.27 mmol) 4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]benzaldehyd **A10**, 1.20 g (3.63 mmol) Diethyl-4-(diethoxymethyl)benzylphosphonat **A8**, 483 mg (4.30 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 30 ml trockenes THF für drei Stunden bei Raumtemperatur und weitere drei Stunden bei 50 °C um. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umfällen aus Chloroform mit Methanol, welches 5% Wasser enthalten sollte, um eine Reacetalisierung des Aldehyds zu vermeiden. Man erhält 1.84 g (78.9%) eines orangefarbenen Feststoffs (Smp.: 196 °C).

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.85-0.95 (m, 6 H, CH₃), 1.34 (m, 12 H, CH₂), 1.49 (m, 6 H, CH₂), 1.75 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.82 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 3.97 (t, 2 H, *para*-OCH₂), 4.01 (t, 4 H, *meta*-OCH₂), 6.71 (s, 2 H, 21-H, 21'-H), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 16.1 Hz, 1 H, 18-H), 7.02 (d, ³J_{H,H} = 16.1 Hz, 1 H, 19-H), 7.09 (d, ³J_{H,H} = 16.5 Hz, 1 H, 12-H), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 16.5 Hz, 1 H, 13-H), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 1 H, 6-H), 7.24 (d,

$^3J_{\text{H,H}} = 16.3$ Hz, 1 H, 7-H), 7.48 (4 H, 15-H, 15'-H, 16-H, 16'-H, AA'BB'), 7.51 (4 H, 9-H, 9'-H, 10-H, 10'-H, AA'BB'), 7.63 (2 H, 4-H, 4'-H, AA'), 7.85 (2 H, 3-H, 3'-H, BB'), 9.97 (s, 1 H, 1-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.0$ (2 C, *meta*-CH₃), 14.1 (1 C, *para*-CH₃), 22.6 / 22.7 / 25.8 / 29.4 / 30.3 / 31.6 / 31.8 (12 C, CH₂), 69.4 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (1 C, *para*-OCH₂), 105.2 (2 C, C-21, C-21'), 126.7 (2 C, C-16, C-16'), 126.9 (6 C, C-15, C-15', C-10, C-10', C-4, C4'), 127.1 (1 C, C-6), 127.2 (1 C, C-18), 127.3 (2 C, C-9, C-9'), 127.8 (1 C, C-12), 128.7 (1 C, C-13), 128.9 (1 C, C-19), 130.2 (2 C, C-3, C-3'), 131.7 (1 C, C-7), 132.5 (1 C, C-20), 135.3 (1 C, C-2), 135.8 (1 C, C-8), 136.2 (1 C, C-14), 137.0 (1 C, C-17), 137.6 (1 C, C-11), 138.4 (1 C, C-23), 143.4 (1 C, C-5), 153.3 (2 C, C-22, C-22'), 191.5 (1 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 356 (5) [M²⁺], 712 (100) 713 (59) 714 (18) 715 (3) [M⁺]

C ₄₉ H ₆₀ O ₄ (713.01):	ber. C 82.54%	H 8.48%
	gef. C 82.52%	H 8.46%

IR (KBr):

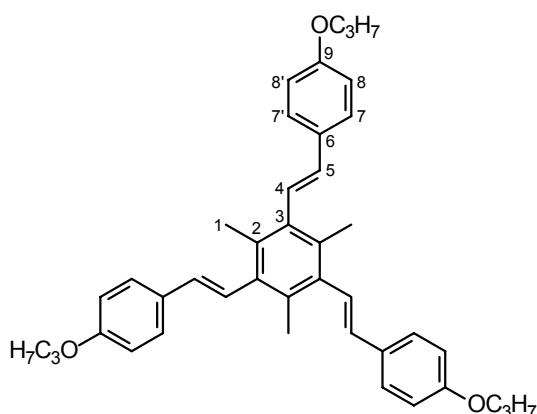
$\tilde{\nu} = 3024$ cm⁻¹, 2956, 2931, 2871, 2859, 2731, 1698, 1628, 1601, 1589, 1579, 1504, 1468, 1431, 1386, 1343, 1322, 1258, 1234, 1214, 1166, 1114, 1013, 964, 834, 788, 725, 703, 626, 548

UV (CHCl₃):

λ_{max} (log ϵ) = 397 nm (4.81)

8.5 Herstellung der Hexastyrylbenzole

8.5.1 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]benzol **H1a**



3.73 g (23 mmol) *p*-Propoxystyrol **A12a**, 2.05 g (5.75 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 130 mg (0.575 mmol) Palladium(II)-acetat, 350 mg (1.15 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 4 ml Triethylamin sowie 30 ml DMF werden 5 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 x 15 cm, Petrolether/Chloroform 3:1) erhält man 1.48 g (42.9%) eines weißen Pulvers, das bei 80 °C schmilzt.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)

δ = 1.06 (t, 9 H, CH₃), 1.83 (m, 6 H, CH₂), 2.38 (s, 9 H, 1-H), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 5-H), 6.92 (6 H, 8-H, 8'-H, AA'), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 4-H), 7.46 (6 H, 7-H, 7'-H, BB')

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)

δ = 10.5 (3 C, CH₃), 19.1 (1 C, C-1), 22.6 (3 C, CH₂), 69.6 (3 C, OCH₂), 114.7 (6 C, C-8, C-8'), 125.9 (3 C, C-4), 127.3 (6 C, C-7, C-7'), 130.2 (3 C, C-6), 133.0 (3 C, C-2), 133.7 (3 C, C-5), 136.1 (3 C, C-3), 158.8 (3 C, C-9)

FD-MS:

m/z (%): 600 (100), 601 (35), 602 (2), 603 (1) [M⁺]

C ₄₂ H ₄₈ O ₃ (600.84):	ber. C 83.96%	H 8.05%
	gef. C 83.77%	H 8.26%

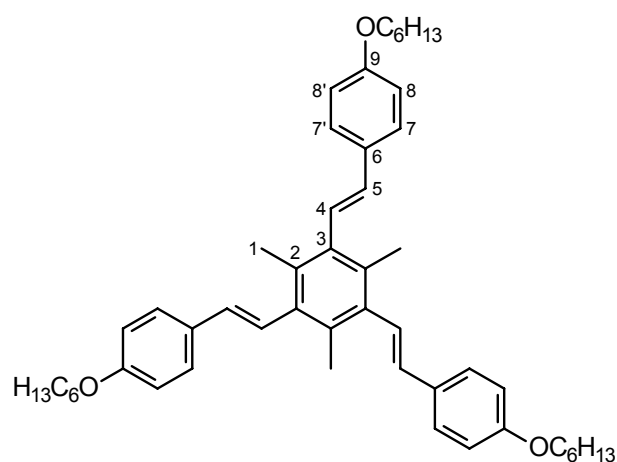
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹, 2934, 2873, 1604, 1574, 1508, 1469, 1390, 1300, 1240, 1172, 1111, 1065, 1046, 1017, 975, 859, 816

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 280 nm (4.77)

8.5.2 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1b**



30.0 g (147 mmol) *p*-Hexyloxystyrol **A12b**, 9.0 g (25 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 1.0 g (4.5 mmol) Palladium(II)-acetat, 3.6 g (11.8 mmol) Tris-*o*-tolyolphosphin, 30 ml Triethylamin sowie 60 ml DMF werden 4 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 x 15 cm, Methylenchlorid) und anschließender Umkristallisation aus Petrolether erhält man 5.30 g (28.9%) eines weißen Pulvers, das bei 76 °C schmilzt.

^1H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.91 (t, 9 H, CH₃), 1.35 (m, 12 H, CH₂), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.79 (m, 6 H, β -CH₂), 2.35 (s, 9 H, 1-H), 3.97 (t, 6 H, OCH₂), 6.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 3 H, 5-H), 6.90 (6 H, 8-H, 8'-H, AA'), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 3 H, 4-H), 7.43 (6 H, 7-H, 7'-H, BB')

 ^{13}C NMR (50 MHz)^[86]

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 19.1 (3 C, C-1), 22.6 (3 C, ε -CH₂), 25.7 (3 C, γ -CH₂), 29.2 (3 C, β -CH₂), 31.6 (3 C, δ -CH₂), 68.1 (3 C, OCH₂), 114.7 (6 C, C-8, C-8'), 125.9 (3 C, C-4), 127.3 (6 C, C-7, C-7'), 130.2 (3 C, C-6), 133.0 (3 C, C-2), 133.7 (3 C, C-5), 136.1 (3 C, C-3), 158.8 (3 C, C-9)

FD-MS:

m/z (%): 727 (100), 728 (60), 729 (12), 730 (2) [M^+]

$\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{O}_3$ (727.08):	ber. C 84.25%	H 9.15%
	gef. C 84.24%	H 9.29%

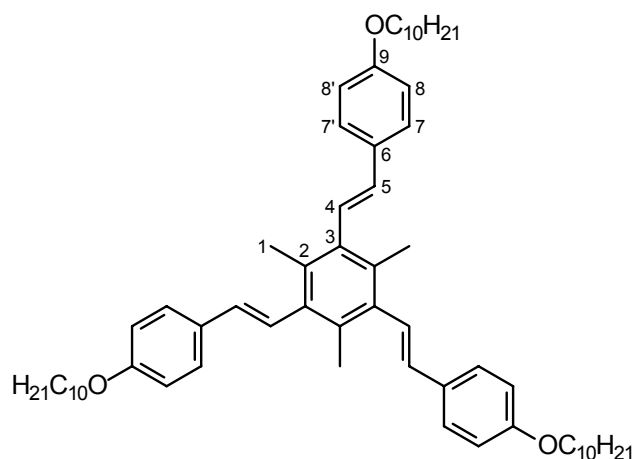
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} , 2929, 2869, 1604, 1573, 1508, 1468, 1390, 1301, 1241, 1172, 1111, 1067, 1046, 1017, 980, 936, 860, 816, 727

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \varepsilon$) = 289 nm (4.85)

8.5.3 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-decyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1c**



6.00 g (23 mmol) *p*-Decyloxystyrol **A12c**, 2.05 g (5.75 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 130 mg (0.575 mmol) Palladium(II)-acetat, 350 mg (1.15 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 30 ml Triethylamin sowie 30 ml DMF werden 5 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 x 15 cm, Chloroform) und anschließender Umkristallisation aus Aceton erhält man 2.55 g (49.6%) eines weißen Pulvers, das bei 67 °C schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.87 (t, 9 H, CH₃), 1.26 (m, 36 H, CH₂), 1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.78 (m, 6 H, CH₂), 2.34 (s, 9 H, 1-H), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.44 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 3 H, 5-H), 6.89 (6 H, 8-H, 8'-H, AA'), 6.98 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 3 H, 4-H), 7.42 (6 H, 7-H, 7'-H, BB')

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (3 C, CH₃), 19.1 (3 C, C-1), 22.7 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.6 / 31.9 (24 C, CH₂), 68.2 (3 C, OCH₂), 114.8 (6 C, C-8, C-8'), 126.1 (3 C, C-4), 127.4 (6 C, C-7, C-7'), 130.4 (3 C, C-6), 133.1 (3 C, C-2), 133.8 (3 C, C-5), 136.1 (3 C, C-3), 158.9 (3 C, C-9)

FD-MS:

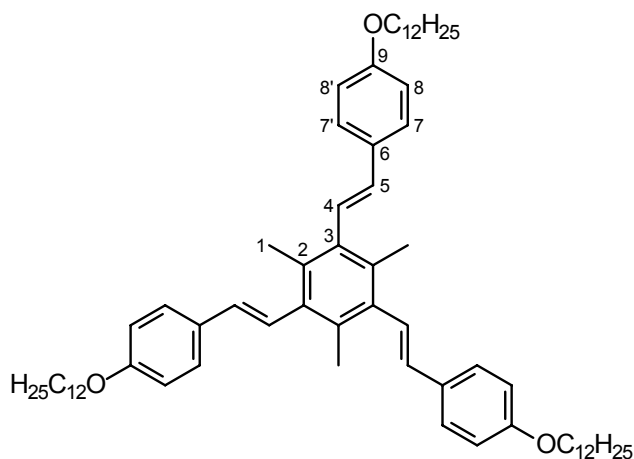
m/z (%): 895 (100), 896 (74), 897 (28), 898 (6), 899 (2) [M⁺]

C ₆₃ H ₉₀ O ₃ (895.40):	ber. C 84.51%	H 10.13%
	gef. C 84.47%	H 10.19%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2921 cm⁻¹, 2851, 1605, 1573, 1509, 1467, 1391, 1301, 1248, 1172, 1110, 1069, 1015, 979, 860, 818, 721

8.5.4 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[(E)-2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1d**



10.00 g (34.7 mmol) *p*-Dodecyloxystyrol **A12d**, 3.10 g (8.7 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 200 mg (0.89 mmol) Palladium(II)-acetat, 1.050 g (3.47 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 12 ml Triethylamin sowie 20 ml DMF werden 5 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 x 15 cm, Chloroform) und anschließender Umkristallisation aus Petrolether erhält man 3.15 g (37.1%) eines weißen Pulvers, das bei 57-58 °C schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.86 (t, 9 H, CH₃), 1.25 (m, 48 H, CH₂), 1.44 (m, 6 H, CH₂), 1.77 (m, 6 H, CH₂), 2.33 (s, 9 H, 1-H), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.43 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 3 H, 5-H), 6.88 (6 H, 8-H, 8'-H, AA'), 6.98 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 3 H, 4-H), 7.42 (6 H, 7-H, 7'-H, BB')

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (3 C, CH_3), 19.1 (3 C, C-1), $22.7 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.6 / 31.9$ (24 C, CH_2), 68.2 (3 C, OCH_2), 114.8 (6 C, C-8, C-8'), 126.1 (3 C, C-4), 127.4 (6 C, C-7, C-7'), 130.4 (3 C, C-6), 133.0 (3 C, C-2), 133.7 (3 C, C-5), 136.1 (3 C, C-3), 158.9 (3 C, C-9)

FD-MS:

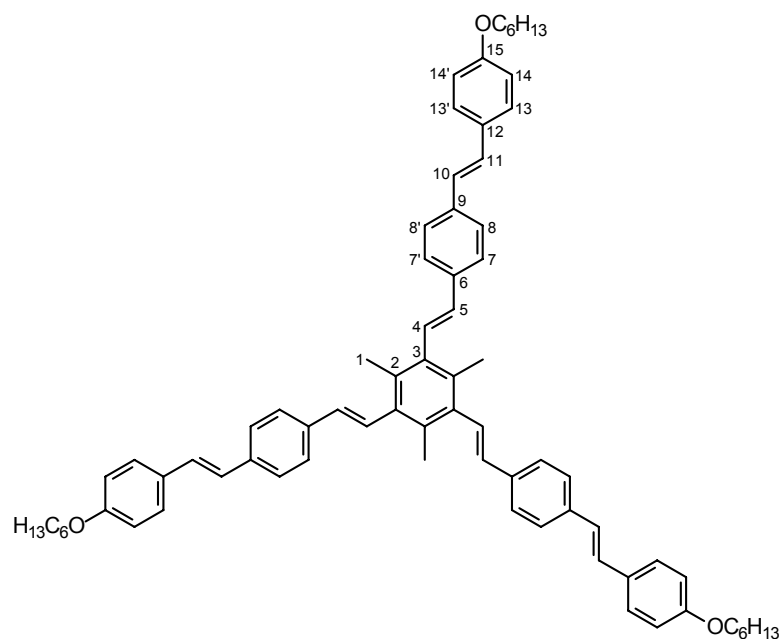
m/z (%): 490 (1) [M^{2+}], 979 (100), 980 (61), 981 (26), 982 (6), 983 (1) [M^+]

$\text{C}_{69}\text{H}_{102}\text{O}_3$ (979.56):	ber. C 84.60%	H 10.50%
	gef. C 84.31%	H 10.36%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2919 \text{ cm}^{-1}$, 2850, 1606, 1574, 1509, 1467, 1390, 1302, 1248, 1172, 1111, 1071, 1013, 981, 862, 819, 721

8.5.5 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzol H2



3.50 g (11.4 mmol) 1-(Hexyloxy)-4-[(E)-2-(4-vinylphenyl)ethenyl]benzol **A12e**, 1.00 g (2.8 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 126 mg (0.56 mmol) Palladium(II)-acetat, 342 mg (1.12 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 15 ml Triethylamin sowie 15 ml DMF werden 6 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (6 x 12 cm, warmes Toluol) und anschließender Umkristallisation aus Toluol erhält man 1.60 g (55.4%) eines hellgelben Pulvers, das bei 157-162 °C schmilzt.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)^[86]

δ = 0.91 (t, 9 H, CH₃), 1.35 (m, 12 H, CH₂), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.78 (m, 6 H, β -CH₂), 2.37 (s, 9 H, 1-H), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 3 H, 5-H), 6.88 (6 H, 14H, 14'-H, AA'), 6.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 3 H, 10-H), 7.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 3 H, 11-H), 7.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 3 H, 4-H), 7.44 (6 H, 13-H, 13'-H, BB'), 7.48 (12 H, 7-H, 7'-H, 8-H, 8'-H, AA'BB')

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)^[86]

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 19.2 (3 C, C-1), 22.6 (3 C, ϵ -CH₂), 25.7 (3 C, γ -CH₂), 29.2 (3 C, β -CH₂), 31.6 (3 C, δ -CH₂), 68.0 (3 C, OCH₂), 114.7 (6 C, C-14, C-14'), 126.0 (3 C, C-10), 126.5 (12 C, C-7, C-7', C-8, C-8'), 127.7 (6 C, C-13, C-13'), 127.9 (3 C, C-4), 128.3 (3 C, C-11), 129.8 (3 C, C-12), 133.2 (3 C, C-2), 134.1 (3 C, C-5), 135.9 (3 C, C-3), 136.4 (3 C, C-6), 137.0 (3 C, C-9), 158.9 (3 C, C-15)

FD-MS:

m/z (%): 516 (6), 517 (8), 518 (1) [M^{2+}], 1032 (2), 1033 (74), 1034 (100), 1035 (19), 1036 (8) [M^+]

$\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{O}_3$ (1033.49):	ber. C 87.16%	H 8.19%
	gef. C 87.15%	H 8.50%

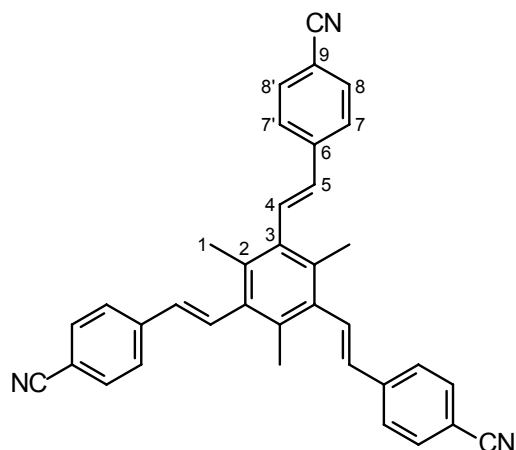
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3021 cm^{-1} , 2951, 2925, 2855, 1604, 1573, 1511, 1466, 1422, 1390, 1300, 1245, 1172, 1108, 1026, 961, 822, 725

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 353 nm (5.25)

8.5.6 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzol **H1e**



870 mg (6.74 mmol) 4-Vinylbenzonitril^[91], 700 mg (1.96 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 45 mg (0.20 mmol) Palladium(II)-acetat, 234 mg (0.77 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 2 ml Triethylamin sowie 5 ml DMF werden 6 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (6 x 30 cm, Methylenechlorid) und anschließender Umkristallisation aus Aceton erhält man 450 mg (45.9%) eines weißen Pulvers, das bei 199 °C schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 2.32 (s, 9 H, 1-H), 6.52 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 16.7 Hz, 3 H, 5-H), 7.26 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 16.7 Hz, 3 H, 4-H), 7.57 / 7.65 (12 H, 7-H, 7'-H, 8-H, 8'-H, AA'BB')

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 19.0 (3 C, C-1), 111.0 (3 C, C-9), 118.8 (3 C, CN), 126.7 / 132.5 (12 C, C-7, C-7', C-8, C-8'), 131.6 / 133.2 (6 C, C-4, C-5), 133.5 / 135.4 / 141.7 (9 C_q, C-2, C-3, C-6)

FD-MS:

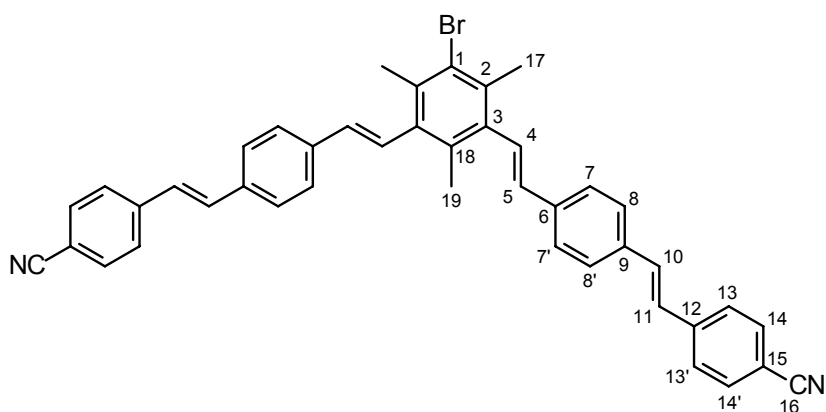
m/z (%): 501 (100), 502 (50), 503 (7), 504 (1) [M⁺]

C ₃₆ H ₂₇ N ₃ (501.36):	ber. C 86.20%	H 5.43%	N 8.38%
	gef. C 85.98%	H 5.67%	N 8.31%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2997 \text{ cm}^{-1}$, 2222, 1631, 1600, 1504, 1443, 1410, 1372, 1290, 1174, 1015, 975, 867, 805

8.5.7 3,5-Bis((E)-2-{4-[(E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,4,6-trimethylbrombenzol **H3**



3.00 g (13.0 mmol) 4-[(E)-2-(4-Vinylphenyl)ethenyl]benzonitril^[31], 1.16 g (3.25 mmol) 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol **K1**, 72.8 mg (0.325 mmol) Palladium(II)-acetat, 395 mg (1.30 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 15 ml Triethylamin sowie 25 ml DMF werden 14 Tage lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (5 x 25 cm, Toluol) erhält man 453 mg (21.2%) in Form von grüngelb leuchtenden Nadeln, die bei 268-272 °C unter Zersetzung schmelzen.

¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄)^[86]

$\delta = 2.23$ (s, 3 H, 19-H), 2.43 (s, 6 H, 17-H), 6.43 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 2 H, 5-H), 7.03 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 2 H, 11-H), 7.09 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 2 H, 4-H), 7.16 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 3 H, 10-H), 7.46 (4 H, 7-H, 7'-H, AA'), 7.49 (4 H, 8-H, 8'-H, BB'), 7.53 (4 H, 13-H, 13'-H, AA'), 7.57 (4 H, 14-H, 14'-H, BB')

FD-MS:

m/z (%): 656 (82), 657 (35), 658 (100), 659 (45), 660 (9), 661 (1) [M^+]

$C_{43}H_{33}BrN_2$ (657.65):	ber. C 78.53%	H 5.06%	N 4.26%
	gef. C 78.41%	H 5.13%	N 4.29%

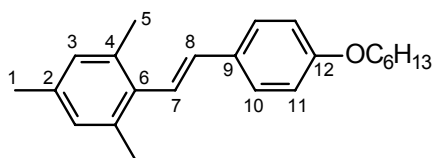
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3023 \text{ cm}^{-1}$, 2954, 2219, 1632, 1597, 1511, 1447, 1417, 1379, 1333, 1296, 1196, 1174, 1108, 1089, 1015, 969, 956, 876, 866, 825, 805, 731

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$

8.5.8 2- $\{(E)\text{-}2\text{-}[4\text{-}(\text{Hexyloxy})\text{phenyl}]\text{ethenyl}\}$ -1,3,5-trimethylbenzol V1



1.02 g (5.00 mmol) *p*-Hexyloxystyrol **A12b**, 995 mg (5.00 mmol) 2-Brom-1,3,5-trimethylbenzol^[92], 22.5 mg (0.10 mmol) Palladium(II)-acetat, 61.1 mg (0.20 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 1.4 ml Triethylamin sowie 4 ml DMF werden 24 Stunden lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (4 x 15 cm, Petrolether) und Umkristallisation aus *iso*-Propanol erhält man 710 mg (44.1%) der Substanz in Form von weiß glänzenden Plättchen, die bei 66-67 °C schmelzen.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)

$\delta = 0.90$ (t, 3 H, CH_3), 1.33 (m, 4 H, CH_2), 1.46 (m, 2 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, $\beta\text{-}CH_2$), 2.27 (s, 3 H, 1-H), 2.32 (s, 6 H, 5-H), 3.96 (t, 2 H, OCH_2), 6.50 (d, $^3J_{H,H} = 16.4 \text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 6.88 (2 H, 11-H, 11'-H, AA'), 6.88 (s, 2 H, 3-H), 6.93 (d, $^3J_{H,H} = 16.4 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 7.40 (2 H, 10-H, 10'-H, BB')

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (1 C, CH_3), 20.9 (1 C, C-1), 21.0 (2 C, C-5), 22.6 (1 C, $\epsilon\text{-CH}_2$), 25.7 (1 C, $\gamma\text{-CH}_2$), 29.2 (1 C, $\beta\text{-CH}_2$), 31.6 (1 C, $\delta\text{-CH}_2$), 68.2 (1 C, OCH_2), 114.8 (2 C, C-11, C-11'), 124.7 (1 C, C-7), 127.3 (2 C, C-10, C-10'), 128.7 (2 C, C-3), 130.5 (1 C, C-9), 133.2 (1 C, C-8), $134.3 / 136.0 / 136.1$ (4 C, C-2, C-4, C-6), 158.8 (1 C, C-12)

FD-MS:

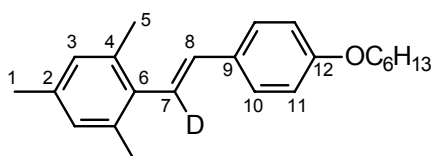
m/z (%): 322 (100), 323 (25), 324 (4) [M^+]

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}$ (322.49):	ber. C 85.66%	H 9.38%
	gef. C 85.54%	H 9.13%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3028 \text{ cm}^{-1}$, 2048, 2922, 2869, 2855, 1603, 1574, 1509, 1465, 1375, 1305, 1284, 1240, 1211, 1178, 1113, 1070, 1029, 975, 934, 849, 823, 803, 725

8.5.9 2- $\{(E)\text{-1-Deutero-2-[4-(hexyloxy)phenyl]ethenyl}\}$ -1,3,5-trimethylbenzol **V1D**



515 mg (2.50 mmol) *p*-Hexyloxystyrol- d_2 **A12bD**, 995 mg (5.00 mmol) 2-Brom-1,3,5-trimethylbenzol^[92], 45.0 mg (0.20 mmol) Palladium(II)-acetat, 122.2 mg (0.40 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 0.8 ml Triethylamin sowie 2 ml DMF werden 16 Stunden lang nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.4 umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (4 x 15 cm, Petrolether) und Umkristallisation aus *iso*-Propanol erhält man 260 mg (32.2%) der Substanz in Form von weiß glänzenden Plättchen.

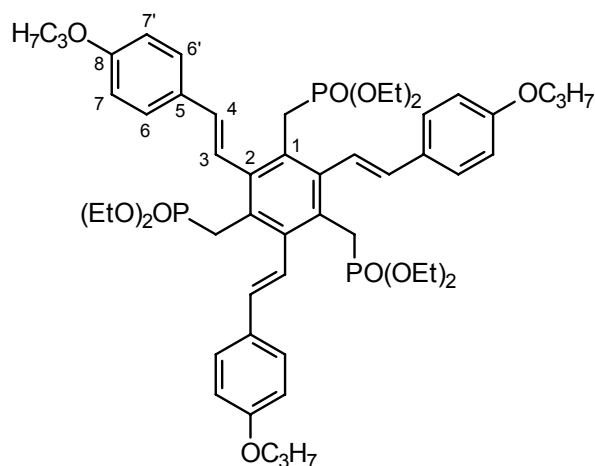
^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3), 1.33 (m, 4 H, CH_2), 1.46 (m, 2 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.27 (s, 3 H, 1-H), 2.32 (s, 6 H, 5-H), 3.96 (t, 2 H, OCH_2), 6.51 (s, 1 H, 8-H), 6.88 (2 H, 11-H, 11'-H, AA'), 6.89 (s, 2 H, 3-H), 7.40 (2 H, 10-H, 10'-H, BB')

^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.0 (1 C, CH_3), 20.9 (1 C, C-1), 21.0 (2 C, C-5), 22.6 (1 C, $\epsilon\text{-CH}_2$), 25.7 (1 C, $\gamma\text{-CH}_2$), 29.3 (1 C, $\beta\text{-CH}_2$), 31.6 (1 C, $\delta\text{-CH}_2$), 68.2 (1 C, OCH_2), 114.8 (2 C, C-11, C-11'), 124.4 (t, $^2J(\text{C,D}) = 30.5$ Hz, 1 C, C-7), 127.3 (2 C, C-10, C-10'), 128.7 (2 C, C-3), 130.5 (1 C, C-9), 133.1 (1 C, C-8), 134.2 / 136.0 / 136.1 (4 C, C-2, C-4, C-6), 158.9 (1 C, C-12)

8.5.10 1,3,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]benzol **H4a**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1 werden 900 mg (1.50 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]benzol **H1a** mit 820 mg (4.60 mmol) NBS und 9 mg AIBN in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das so erhaltene Benzylbromid wird als Rohprodukt (1.4 g) direkt mit 7 ml Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Den Phosphonester erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (5 x 10 cm, Ethylacetat / Aceton 1:1) als hochviskoses honigfarbenes Öl. Ausbeute: 1.31 g (86.2%).

^1H NMR (200 MHz)

δ = 1.02 (t, 9 H, CH_3), 1.17 (t, 18 H, CH_3 Ester), 1.80 (m, 6 H, CH_2), 3.48 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 23.0$ Hz, 6 H, CH_2P), 3.92 (m, 18 H, OCH_2), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.1$ Hz, 3 H, 4-H), 6.87 (6 H, 7-H, 7'-H, AA'), 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.1$ Hz, 3 H, 3-H), 7.45 (6 H, 6-H, 6'-H, BB')

 ^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 10.4 (3 C, CH_3), 16.3 (6 C, CH_3 Ester), 22.5 (3 C, CH_2), 30.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 136.6$ Hz, 3 C, CH_2P), 62.1 (6 C, POCH_2), 69.5 (3 C, OCH_2), 114.6 (6 C, C-7, C-7'), 126.5 (3 C, C-3), 127.6 (6 C, C-6, C-6'), 128.3 (m, 3 C, C-1), 130.0 (3 C, C-5), 133.7 (3 C, C-4), 139.3 (m, 3 C, C-2), 158.9 (3 C, C-8)

FD-MS:

m/z (%): 505 (1) [M^{2+}], 1009 (100), 1010 (44), 1011 (18), 1012 (4), 1013 (1) [M^+]

$\text{C}_{54}\text{H}_{75}\text{O}_{12}\text{P}_3$ (1009.10):

ber. C 64.27%

H 7.49%

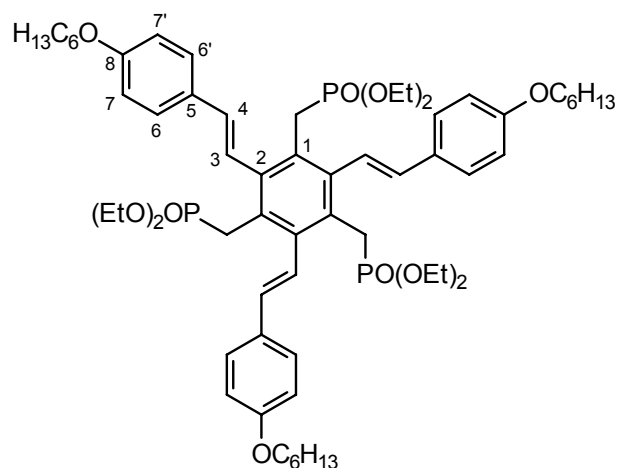
gef. C 63.98%

H 7.77%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2969 cm^{-1} , 2934, 2904, 2877, 1605, 1575, 1509, 1474, 1391, 1302, 1238, 1174, 1097, 1045, 1019, 957, 851, 815, 775

8.5.11 1,3,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4b**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1 werden 1.50 g (2.06 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1b** mit 1.33 g (6.33 mmol) NBS und 12 mg AIBN in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das so erhaltene Benzylbromid wird als Rohprodukt (2.85 g) direkt mit 10 ml Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Den Phosphonester erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (5 x 10 cm, Ethylacetat/Aceton 1:1) als hochviskoses honigfarbenes Öl. Ausbeute: 1.46 g (62.4%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)

$\delta = 0.89$ (t, 9 H, CH_3), 1.17 (t, 18 H, CH_3 Ester), 1.33 (m, 12 H, CH_2), 1.44 (m, 6 H, CH_2), 1.76 (m, 6 H, CH_2), 3.48 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 22.9$ Hz, 6 H, CH_2P), 3.94 (m, 18 H, OCH_2), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 4-H), 6.86 (6 H, 7-H, 7'-H, AA'), 7.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 3-H), 7.45 (6 H, 6-H, 6'-H, BB')

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (3 C, CH_3), 16.4 (6 C, CH_3 Ester), 22.6 (3 C, $\epsilon\text{-CH}_2$), 25.7 (3 C, $\gamma\text{-CH}_2$), 29.2 (3 C, $\beta\text{-CH}_2$), 30.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 136.6$ Hz, 3 C, CH_2P), 31.6 (3 C, $\delta\text{-CH}_2$), 61.8 (6 C, POCH_2), 68.1 (3 C, OCH_2), 114.6 (6 C, C-7, C-7'), 126.4 (3 C, C-3), 127.7 (6 C, C-6, C-6'), 128.3 (m, 3 C, C-1), 129.9 (3 C, C-5), 133.8 (3 C, C-4), 139.3 (m, 3 C, C-2), 158.9 (3 C, C-8)

FD-MS:

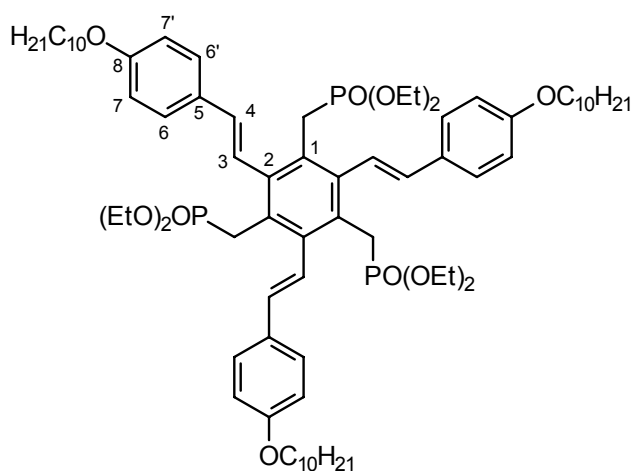
m/z (%): 568 (2) [M^{2+}], 1133 (1), 1134 (1), 1135 (100), 1136 (55), 1137 (33), 1138 (7), 1139 (1) [M^+], 2270 (1), 2271 (3), 2272 (2) [M_2^+]

$C_{63}H_{93}O_{12}P_3$ (1135.34):	ber. C 66.65%	H 8.26%
	gef. C 66.31%	H 8.50%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953 cm^{-1} , 2930, 2859, 1606, 1575, 1509, 1470, 1391, 1300, 1241, 1174, 1096, 1048, 1022, 959, 851, 814, 775

8.5.12 1,3,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-decyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4c**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1 werden 2.00 g (2.23 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[2-(4-decyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1c** mit 1.31 g (7.37 mmol) NBS und 15 mg AIBN in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das so erhaltene Benzylbromid wird als Rohprodukt (2.92 g) direkt mit 4 ml Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Den Phosphonester erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (6 x 12 cm, Ethylacetat/Ethanol 10:1) als hochviskoses honigfarbenes Öl. Ausbeute: 1.66 g (57.0%).

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.85$ (t, 9 H, CH_3), 1.17 (t, 18 H, $\text{CH}_3_{\text{Ester}}$), 1.25 (m, 36 H, CH_2), 1.43 (m, 6 H, CH_2), 1.76 (m, 6 H, CH_2), 3.48 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 22.9$ Hz, 6 H, CH_2P), 3.94 (m, 18 H, OCH_2), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, 3 H, 4-H), 6.86 (6 H, 7-H, 7'-H, AA'), 7.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, 3 H, 3-H), 7.45 (6 H, 6-H, 6'-H, BB')

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (3 C, CH_3), 16.3 (6 C, $\text{CH}_3_{\text{Ester}}$), 22.6 / 26.0 / 29.2 / 29.3 / 29.5 / 31.8 (24 C, CH_2), 29.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 138.1$ Hz, 3 C, CH_2P), 61.6 (6 C, POCH_2), 68.1 (3 C, OCH_2), 114.6 (6 C, C-7, C-7'), 126.5 (3 C, C-3), 127.7 (6 C, C-6, C-6'), 128.3 (m, 3 C, C-1), 130.0 (3 C, C-5), 133.8 (3 C, C-4), 139.3 (m, 3 C, C-2), 158.9 (3 C, C-8)

FD-MS:

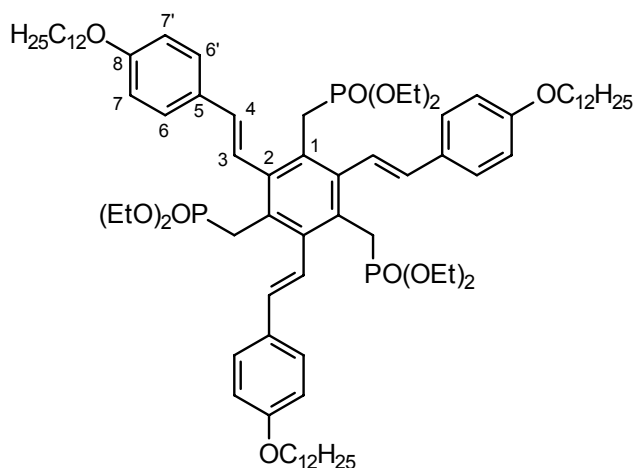
m/z (%): 652 (2) [M^{2+}], 1302 (3), 1304 (1), 1305 (100), 1306 (86), 1307 (38), 1308 (11), 1309 (3) [M^+]

$\text{C}_{75}\text{H}_{117}\text{O}_{12}\text{P}_3$ (1303.66):	ber. C 69.10%	H 9.05%
	gef. C 68.73%	H 9.38%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2923$ cm^{-1} , 2853, 1606, 1575, 1510, 1469, 1391, 1302, 1243, 1174, 1097, 1048, 1024, 962, 850, 814

8.5.13 1,3,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4d**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1 werden 1.956 g (2.00 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H1d** mit 1.175 g (6.60 mmol) NBS und 13 mg AIBN in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das so erhaltene Benzylbromid wird als Rohprodukt (2.82 g) direkt mit 4 ml Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Den Phosphonester erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (10 x 18 cm, Ethylacetat) als hochviskoses honigfarbenes Öl. Ausbeute: 1.41 g (56.9%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)

δ = 0.85 (t, 9 H, CH_3), 1.17 (t, 18 H, CH_3 Ester), 1.24 (m, 48 H, CH_2), 1.43 (m, 6 H, CH_2), 1.76 (m, 6 H, CH_2), 3.48 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 22.9$ Hz, 6 H, CH_2P), 3.95 (m, 18 H, OCH_2), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, 3 H, 4-H), 6.86 (6 H, 7-H, 7'-H, AA'), 7.33 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, $^5J_{\text{H,P}} = 1.8$ Hz, 3 H, 3-H), 7.45 (6 H, 6-H, 6'-H, BB')

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz)

δ = 14.1 (3 C, CH_3), 16.4 (6 C, CH_3 Ester), 22.6 / 26.0 / 29.3 / 29.4 / 29.6 / 31.8 (30 C, CH_2), 29.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 136.6$ Hz, 3 C, CH_2P), 61.7 (6 C, POCH_2), 68.1 (3 C, OCH_2), 114.7 (6 C, C-7, C-7'), 126.6 (3 C, C-3), 127.7 (6 C, C-6, C-6'), 128.3 (m, 3 C, C-1), 130.1 (3 C, C-5), 133.9 (3 C, C-4), 139.3 (m, 3 C, C-2), 159.0 (3 C, C-8)

FD-MS:

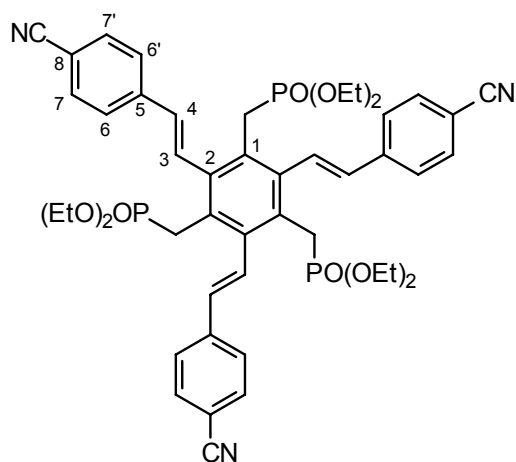
m/z (%): 694 (2) [M^{2+}], 1386 (2), 1387 (1), 1388 (100), 1389 (88), 1390 (33), 1391 (14), 1392 (1) [M^+]

$C_{81}H_{129}O_{12}P_3$ (1387.82):	ber. C 70.10%	H 9.37%
	gef. C 69.86%	H 9.61%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2922 cm^{-1} , 2852, 1606, 1575, 1509, 1468, 1391, 1302, 1243, 1174, 1097, 1050, 1024, 962, 851, 815

8.5.14 1,3,5-Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzol **H4e**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1 werden 275 mg (0.55 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzol **H1e** mit 310 mg (1.74 mmol) NBS und 3 mg AIBN in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das so erhaltene Benzylbromid wird als Rohprodukt (445 mg) direkt mit 4 ml Triethylphosphit zur Reaktion gebracht. Den Phosphonester erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (4 x 40 cm, Ethylacetat/Methanol 2:1) als hochviskoses farbloses Öl. Ausbeute: 238 mg (47.7%).

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 1.15$ (t, 18 H, CH_3), 3.36 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 22.9$ Hz, 6 H, CH_2P), 3.92 (m, 12 H, OCH_2), 6.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 4-H), 7.60 (12 H, 6-H, 6'-H, 7-H, 7'-H, AA'BB'), 7.62 (m, $^3J_{\text{H,H}} = 17.1$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 16.3$ (6 C, CH_3), 30.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 138.1$ Hz, 3 C, CH_2P), 61.8 (6 C, POCH_2), 111.1 (3 C, C-8), 118.7 (3 C, CN), 126.9 (6 C, C-6, C-6'), 128.4 (m, 3 C, C-1), 132.3 / 133.2 (6 C, C-3, C-4), 132.4 (6 C, C-7, C-7'), 138.4 (m, 3 C, C-2), 141.4 (3 C, C-5)

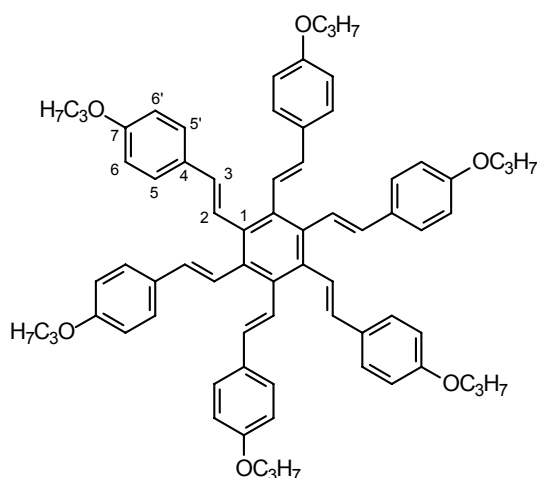
FD-MS:

m/z (%): 455 (4) [M^{2+}], 908 (1), 909 (1), 910 (100), 911 (54), 912 (19), 913 (4), 914 (1) [M^+]

$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{O}_9\text{P}_3$ (909.89):	ber. C 63.36%	H 5.98%	N 4.62%
	gef. C 63.12%	H 6.17%	N 4.59%

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2979$ cm^{-1} , 2929, 2904, 2224, 1602, 1503, 1442, 1410, 1391, 1240, 1161, 1096, 1044, 1018, 952, 856, 811, 775

8.5.15 1,2,3,4,5,6-Hexakis{(E)-2-[4-(propoxy)phenyl]ethenyl}benzol H5a

625 mg (0.62 mmol) Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(*E*)-2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]benzol **H4a**, 510 mg (3.10 mmol) 4-Propoxybenzaldehyd^[83] **A1a** sowie 300 mg (7.50 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl werden in 60 ml DMF entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.5 umgesetzt. Man erhält 280 mg (43.5%) eines hellgelben Pulvers, das bei 300 °C unter Zersetzung schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 1.06 (t, 18 H, CH₃), 1.80 (m, 12 H, CH₂), 3.83 (t, 12 H, OCH₂), 6.33 (12 H, 6-H, 6'-H, AA'), 6.43 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 6 H, 3-H), 6.64 (12 H, 5-H, 5'-H, BB'), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 6 H, 2-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 10.5 (6 C, CH₃), 22.6 (6 C, CH₂), 69.4 (6 C, OCH₂), 114.6 (12 C, C-6, C-6'), 127.1 (6 C, C-2), 127.4 (12 C, C-5, C-5'), 130.6 (6 C, C-4), 133.9 (12 C, C-1, C-3), 158.3 (6 C, C-7)

FD-MS:

m/z (%): 1037 (8), 1038 (5), 1039 (100), 1040 (77), 1041 (33), 1042 (11), 1043 (3), 1044 (1) [M⁺]

C ₇₂ H ₇₈ O ₆ (1039.40):	ber. C 83.20%	H 7.56%
	gef. C 83.34%	H 7.52%

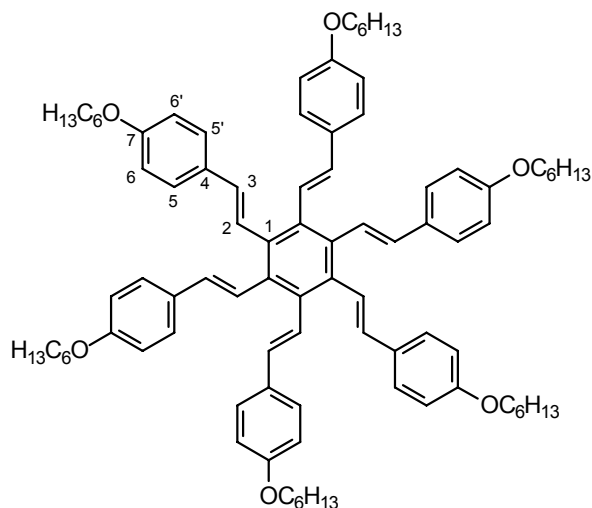
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3033 cm⁻¹, 2964, 2932, 2874, 1603, 1573, 1508, 1470, 1420, 1389, 1301, 1236, 1172, 1112, 1069, 1049, 1022, 978, 967, 866, 846, 820

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 342 nm (4.95)

8.5.16 1,2,3,4,5,6-Hexakis{(E)-2-[4-(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzol **H5b**



1.136 g (1.00 mmol) Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(E)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4b**, 1.034 g (5.00 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd^[84] **A1c** sowie 500 mg (12.50 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl werden in 200 ml DMF entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.5 umgesetzt. Man erhält 936 mg (72.5%) eines hellgelben Pulvers, das bei 271 °C unter Zersetzung schmilzt.

¹H NMR (200 MHz)

δ = 0.94 (t, 18 H, CH₃), 1.40 (m, 36 H, CH₂), 1.78 (m, 12 H, β -CH₂), 3.86 (t, 12 H, OCH₂), 6.35 (12 H, 6-H, 6'-H, AA'), 6.44 (d, ³J_{H,H} = 16.6 Hz, 6 H, 3-H), 6.65 (12 H, 5-H, 5'-H, BB'), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 16.6 Hz, 6 H, 2-H)

¹³C NMR (50 MHz)

δ = 14.1 (6 C, CH₃), 22.7 (6 C, ϵ -CH₂), 25.9 (6 C, γ -CH₂), 29.5 (6 C, β -CH₂), 31.8 (6 C, δ -CH₂), 67.9 (6 C, OCH₂), 114.5 (12 C, C-6, C-6'), 127.1 (6 C, C-2), 127.4 (12 C, C-5, C-5'), 130.6 (6 C, C-4), 133.7 (12 C, C-1), 133.9 (12 C, C-3), 158.2 (6 C, C-7)

FD-MS:

m/z (%): 646 (2) $[M^{2+}]$, 1286 (4), 1287 (4), 1288 (14), 1289 (14), 1290 (41), 1291 (36), 1292 (100), 1293 (85), 1294 (42), 1295 (18), 1296 (6), $[M^+]$, 2583 (4), 2584 (3) $[M_2^+]$.

$C_{90}H_{114}O_6$ (1291.89):	ber. C 83.67%	H 8.89%
	gef. C 83.52%	H 8.68%

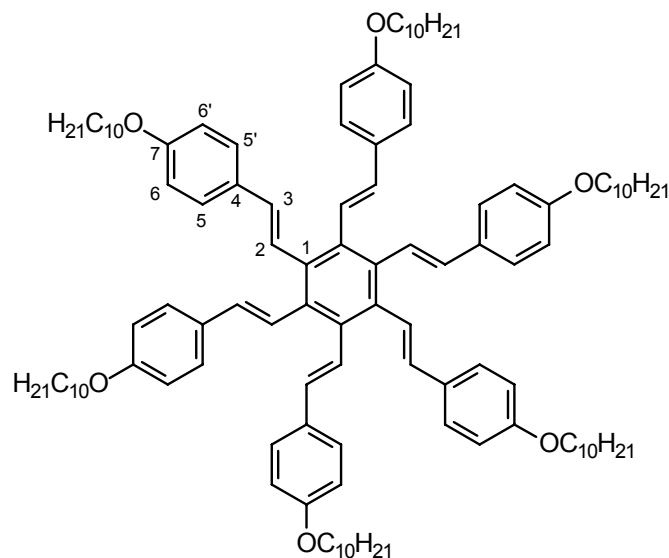
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3033 \text{ cm}^{-1}$, 2954, 2929, 2856, 1602, 1574, 1508, 1468, 1420, 1389, 1300, 1243, 1172, 1110, 1033, 983, 966, 935, 866, 850, 821, 804, 725

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 341 \text{ nm} (4.98)$

8.5.17 1,2,3,4,5,6-Hexakis{(E)-2-[4-(decyloxy)phenyl]ethenyl}benzol **H5c**



300 mg (0.23 mmol) Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(E)-2-(4-decyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4c**, 388 mg (1.48 mmol) 4-Decyloxybenzaldehyd^[83] **A1f** sowie 116 mg (2.90 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in

Mineralöl werden in 20 ml DMF entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.5 umgesetzt. Man erhält 243 mg (64.8%) eines hellgelben Pulvers, das bei 263 °C unter Zersetzung schmilzt

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.88 (t, 18 H, CH_3), 1.28 (m, 72 H, CH_2), 1.48 (m, 12 H, CH_2), 1.79 (m, 12 H, β - CH_2), 3.89 (t, 12 H, OCH_2), 6.47 (12 H, 6-H, 6'-H, AA'), 6.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 6 H, 3-H), 6.85 (12 H, 5-H, 5'-H, BB'), 7.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 6 H, 2-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (6 C, CH_3), 22.7 / 26.2 / 29.4 / 29.6 / 29.7 / 32.0 (48 C, CH_2), 68.1 (6 C, OCH_2), 114.8 (12 C, C-6, C-6'), 127.1 (6 C, C-2), 127.5 (12 C, C-5, C-5'), 130.7 (6 C, C-4), 134.2 (12 C, C-1), 134.4 (12 C, C-3), 158.6 (6 C, C-7)

FD-MS:

m/z (%): 814 (1) [M^{2+}], 1623 (1), 1624 (3), 1625 (4), 1626 (14), 1627 (20), 1628 (100), 1629 (68), 1630 (94), 1631 (44), 1632 (12), 1633 (5), 1634 (2) [M^+]

$\text{C}_{114}\text{H}_{162}\text{O}_6$ (1628.53):	ber. C 84.08%	H 10.03%
	gef. C 84.17%	H 9.82%

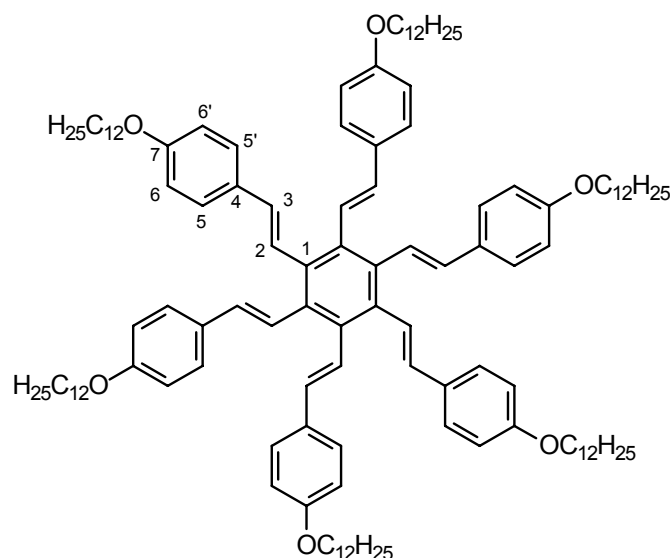
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3034 cm^{-1} , 2917, 2850, 1603, 1574, 1508, 1469, 1427, 1390, 1301, 1246, 1172, 1110, 1029, 984, 966, 822, 719

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 341 nm (4.97)

8.5.18 1,2,3,4,5,6-Hexakis{(E)-2-[4-(dodecyloxy)phenyl]ethenyl}benzol **H5d**



500 mg (0.36 mmol) Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(E)-2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol **H4d**, 628 mg (2.17 mmol) 4-Dodecyloxybenzaldehyd^[83] **A1g** sowie 180 mg (4.50 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl werden in 30 ml DMF entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.5 umgesetzt. Man erhält 518 mg (80.1%) eines hellgelben Pulvers, das bei 268 °C unter Zersetzung schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.87 (t, 18 H, CH₃), 1.26 (m, 96 H, CH₂), 1.47 (m, 12 H, CH₂), 1.78 (m, 12 H, β -CH₂), 3.90 (t, 12 H, OCH₂), 6.53 (12 H, 6-H, 6'-H, AA'), 6.58 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 6 H, 3-H), 6.93 (12 H, 5-H, 5'-H, BB'), 7.07 (d, ³J_{H,H} = 16.7 Hz, 6 H, 2-H)

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

δ = 14.1 (6 C, CH₃), 22.7 / 26.2 / 29.4 / 29.5 / 29.6 / 29.7 / 32.0 (48 C, CH₂), 68.0 (6 C, OCH₂), 114.6 (12 C, C-6, C-6'), 127.0 (6 C, C-2), 127.4 (12 C, C-5, C-5'), 130.6 (6 C, C-4), 134.0 (6 C, C-1), 134.2 (6 C, C-3), 158.4 (6 C, C-7)

FD-MS:

m/z (%): 899 (2) [M^{2+}], 1791 (1), 1792 (2), 1793 (2), 1794 (4), 1796 (8), 1797 (100), 1798 (7), 1799 (1) [M^+].

$C_{126}H_{186}O_6$ (1796.85):	ber. C 84.22%	H 10.43%
	gef. C 84.13%	H 10.50%

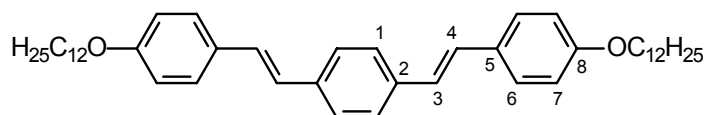
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2917 \text{ cm}^{-1}$, 2850, 1629, 1603, 1573, 1503, 1469, 1426, 1379, 1295, 1245, 1171, 1111, 1033, 979, 876, 833, 806, 791, 719

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 341 nm (4.94)

8.5.19 1,4-Bis{(E)-2-[4-(dodecyloxy)phenyl]ethenyl}benzol^[93] **V2**



757 mg (2.00 mmol) Bis-1,4-[(diethoxyphosphoryl)methyl]benzol^[94] und 1.161 g (4.00 mmol) 4-Dodecyloxybenzaldehyd **A1g** werden in 10 ml trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren über einen Zeitraum von 20 Minuten zu einer Suspension von 673 mg (6.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugetropft. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Man läßt noch 10 Minuten nachrühren, saugt anschließend ab, wäscht mit Methanol nach und kristallisiert aus viel Chloroform um. Man erhält 1.13 g (86.8%) (Lit.^[93] 13%) in Form von zitronengelben Kristallen, die bei 255 °C (Lit.^[93] 249-254 °C) schmelzen.

1H NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 50 °C)

$\delta = 0.84$ (t, 6 H, CH_3), 1.23 (m, 32 H, CH_2), 1.41 (m, 4 H, CH_2), 1.73 (m, 4 H, β - CH_2), 3.93 (t, 4 H, OCH_2), 6.84 (4 H, 7-H, 7'-H, AA'), 6.90 / 7.00 (je ein d, $^3J_{H,H} = 16.7$ Hz, je 2 H, 3-H, 4-H), 7.38 (4 H, 6-H, 6'-H, BB'), 7.41 (s, 4 H, 1-H)

FD-MS:

m/z (%): 650 (1), 651 (100), 652 (50), 653 (14), 654 (2), 655 (2), 656 (1) [M^+]

$C_{46}H_{66}O_2$ (651.02):	ber. C 84.87%	H 10.22%
	gef. C 84.77%	H 10.21%

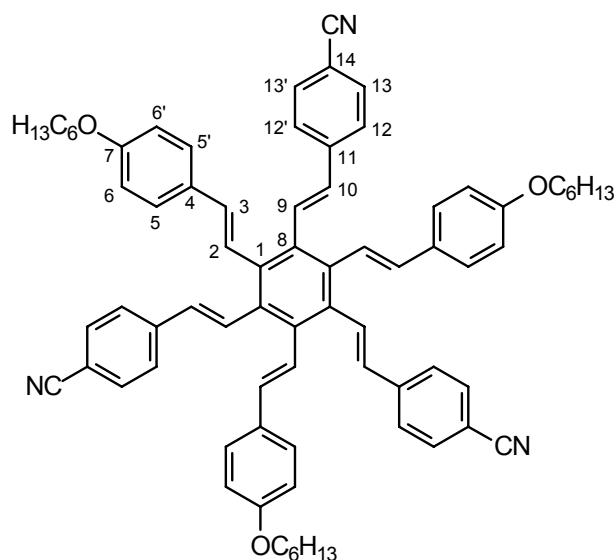
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 2934, 2919, 2873, 2851, 1605, 1575, 1517, 1508, 1475, 1466, 1395, 1301, 1269, 1254, 1177, 1024, 971, 958, 837, 830, 720, 592, 552

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$

8.5.20 1,3,5-Tris{(E)-2-[4-cyanophenyl]ethenyl}-2,4,6-tris{(E)-2-[4-(hexyloxy)-phenyl]ethenyl}benzol **H5e**



160 mg (0.176 mmol) Tris[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2,4,6-tris[(E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzol **H4e**, 220 mg (1.06 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd **A1c**

sowie 68 mg (1.70 mmol) einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl werden in 25 ml DMF entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.5 umgesetzt. Man erhält 117 mg (62.4%) eines gelben Pulvers, das bei 306 °C unter Zersetzung schmilzt.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353K)

$\delta = 0.88$ (t, 9 H, CH_3), 1.34 (m, 18 H, CH_2), 1.74 (m, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.92 (t, 6 H, OCH_2), 6.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 3-H), 6.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, 3 H, 10-H), 6.81 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 3 H, 2-H), 7.22 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 7.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz, 3 H, 9-H), 7.40 (3 H, 12-H, 12'-H, AA'), 7.52 (3 H, 13-H, 13'-H, BB')

FD-MS:

m/z (%): 1063 (1), 1064 (5), 1065 (3), 1066 (100), 1067 (86), 1068 (35), 1069 (7), 1070 (1), 1071 (1) [M^+]

$\text{C}_{75}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_6$ (1066.43):	ber. C 84.47%	H 7.09%	N 3.94%
	gef. C 84.30%	H 7.23%	N 3.87%

IR (ATR):

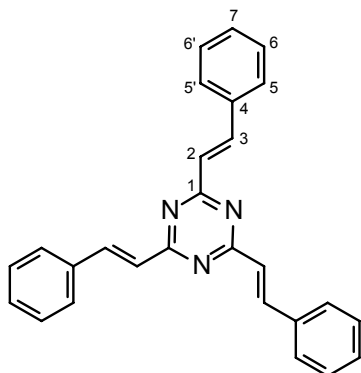
$\tilde{\nu} = 3035$ cm^{-1} , 2926, 2858, 2222, 1600, 1572, 1508, 1468, 1412, 1390, 1302, 1247, 1172, 1111, 1014, 986, 968, 935, 872, 822

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 353 nm (4.98)

8.6 Herstellung der Tristyryltriazone

8.6.1 2,4,6-Tris[(E)-2-phenylethenyl]-1,3,5-triazin^[11] **T1**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 123.2 mg (1.00 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 350.0 mg (3.30 mmol) Benzaldehyd in 20 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach zehn Tagen saugt man heiß ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methanol nach. Das Rohprodukt wird an Kiesegel chromatographiert (4 x 40 cm, Toluol). Man erhält 337 mg (87.0%) als weißes Pulver. Smp.: 229 °C (Lit.^[11] 224-226 °C).

¹H NMR (400 MHz)

δ = 7.17 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.41 (m, 9 H, 6-H, 6'-H, 7-H), 7.69 (6 H, 5-H, 5'-H), 8.28 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 126.3 (3 C, C-2), 128.2 / 128.9 (12 C, C-5, C-5', C-6, C-6'), 129.7 (3 C, C-7), 135.5 (3 C, C-4), 141.7 (3 C, C-3), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 194 (2) [M²⁺], 387 (100), 388 (32), 389 (12) [M⁺], 775 (8), 776 (1) 777 (1) [M₂⁺]

$C_{27}H_{21}N_3$ (387.48):	ber. C 83.69%	H 5.46%	N 10.84%
	gef. C 83.43%	H 5.71%	N 10.66%

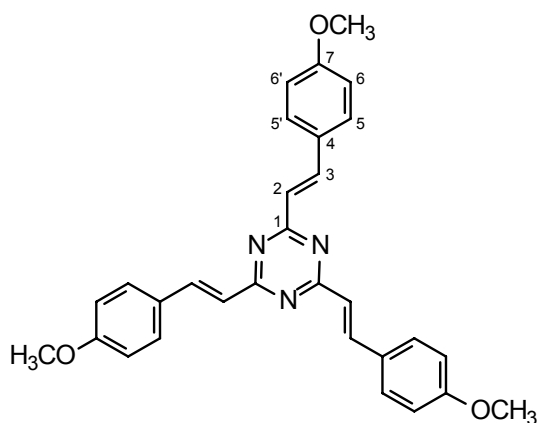
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 8083 \text{ cm}^{-1}, 3062, 3028, 3004, 1689, 1613, 1577, 1505, 1460, 1408, 1375, 1291, 1253, 1200, 1176, 1075, 1030, 1014, 989, 969, 913, 881, 866, 845, 815, 745, 689, 674, 558, 499, 457$

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 327 \text{ nm} (5.04)$

8.6.2 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2a**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 32.0 mg (0.26 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 108.0 mg (0.79 mmol) Anisaldehyd in 4 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Über Nacht entsteht ein rötlicher Niederschlag, der mit der Zeit seine Färbung wieder verliert. Nach sechs Tagen läßt man abkühlen, saugt ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methanol nach. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, 3 x 30 cm, Diethylether). Man erhält 117 mg (94%) in Form von gelben Nadeln, die bei 228 °C schmelzen.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 3.85$ (s, 9 H, CH_3), 6.94 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.8$ Hz, 3 H, 2-H), 7.62 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.8$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 55.4$ (3 C, CH_3), 114.4 (6 C, C-6, C-6'), 124.3 (3 C, C-2), 128.5 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.0 (3 C, C-3), 161.1 (3 C, C-7), 171.4 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 239 (3) [M^{2+}], 477 (100), 478 (33), 479 (3) [M^+]

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ (477.56):	ber. C 75.45%	H 5.70%	N 8.80%
	gef. C 75.31%	H 5.88%	N 8.72%

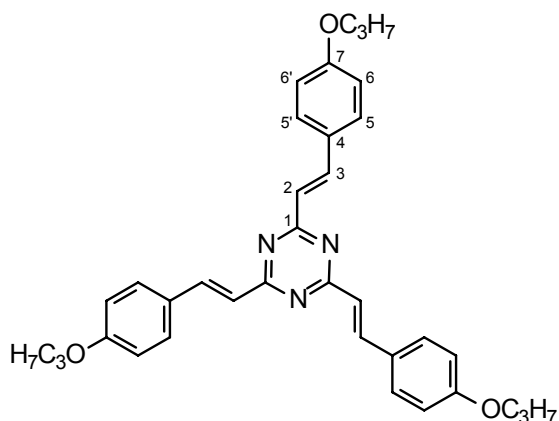
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3034$ cm^{-1} , 3004, 2964, 2934, 2840, 1633, 1601, 1572, 1496, 1441, 1420, 1371, 1315, 1304, 1288, 1246, 1167, 1111, 1028, 972, 872, 836, 797, 767

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 356 nm (5.04)

8.6.3 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-propoxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2b**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 32.0 mg (0.26 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 136.0 mg (0.83 mmol) 4-Propoxybenzaldehyd¹⁸³¹ **A1a** in 4 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach fünf Tagen hat sich ein gelber Feststoff am Rührer abgesetzt, der aus Methanol/*iso*-Propanol 1:1 umkristallisiert wird. Man erhält 126 mg (86.3%) eines gelben Pulvers, das bei 99 °C schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 1.04 (t, 9 H, CH₃), 1.82 (m, 6 H, CH₂), 3.96 (t, 6 H, OCH₂), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.21 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 10.5 (3 C, CH₃), 22.6 (3 C, CH₂), 69.7 (3 C, OCH₂), 115.0 (6 C, C-6, C-6'), 124.1 (3 C, C-2), 128.3 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.4 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 281 (1) [M²⁺], 562 (100), 563 (37), 564 (8) [M⁺], 1123 (1), 1124 (1) [M₂⁺]

C ₃₆ H ₃₉ N ₃ O ₃ (561.72):	ber. C 76.98%	H 7.00%	N 7.48%
	gef. C 76.83%	H 7.18%	N 7.62%

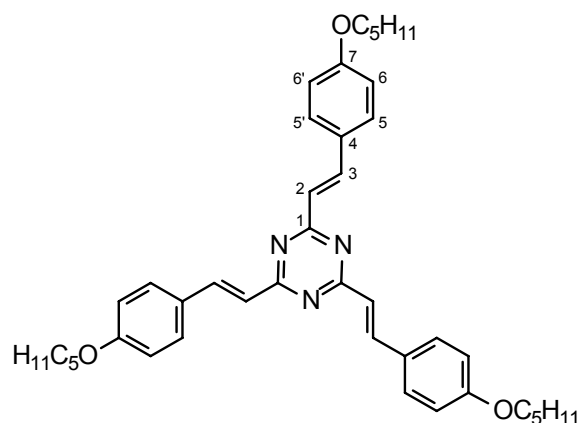
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹, 2934, 2874, 1631, 1602, 1573, 1499, 1472, 1421, 1371, 1303, 1290, 1237, 1168, 1112, 1066, 1047, 1016, 973, 873, 823, 761

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 360 nm (5.04)

8.6.4 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-pentoxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2c**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 61.6 mg (0.50 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 388.5 mg (2.02 mmol) 4-Pentoxybenzaldehyd^[95] **A1b** in 10 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach vier Tagen läßt man abkühlen, saugt ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methanol nach. Das Rohprodukt wird an Kiesegel chromatographiert (7 x 10 cm, Petrolether/Ethylacetat 7:1) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält 257 mg (79.6%) in Form von blaßgelben Nadeln, die bei 109 °C schmelzen.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.93 (t, 9 H, CH₃), 1.41 (m, 12 H, CH₂), 1.80 (m, 6 H, β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, OCH₂), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 15.8 Hz, 3 H, 2-H), 7.60 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.20 (d, ³J_{H,H} = 15.8 Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (3 C, CH_3), $22.4 / 28.2 / 28.9$ (9 C, CH_2), 68.1 (3 C, OCH_2), 114.8 (6 C, C-6, C-6'), 123.9 (3 C, C-2), 128.1 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 323 (1) [M^{2+}], 646 (98), 647 (100), 648 (12), 649 (1) [M^+], 1292 (2), 1293 (2) [M_2^+]

$\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_3$ (645.88):	ber. C 78.10%	H 7.96%	N 6.51%
	gef. C 77.78%	H 8.24%	N 6.52%

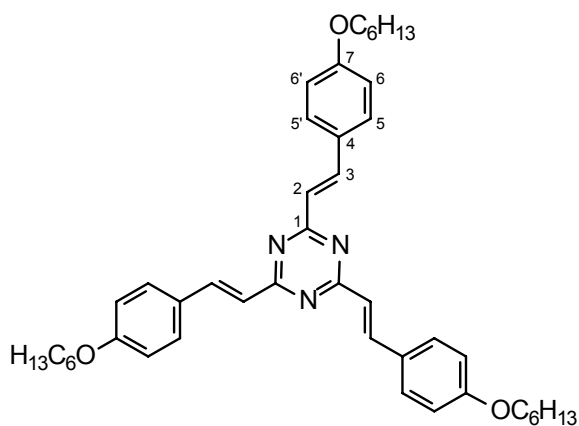
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2953 \text{ cm}^{-1}$, 2929, 2867, 1630, 1602, 1572, 1497, 1469, 1422, 1371, 1303, 1290, 1240, 1168, 1111, 1050, 1022, 976, 876, 831, 795, 730

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 360 nm (5.03)

8.6.5 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-hexyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2d**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 123.2 mg (1.00 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 747.0 mg (3.60 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd^[84] **A1c** in 10 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach drei Tagen läßt man abkühlen, saugt ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methanol nach. Das Rohprodukt wird an Kiesegel chromatographiert (8 x 12 cm, Petrolether/Diethylether 6:1). Man erhält 380 mg (55.2%) als gelbes Pulver. Smp.: 94 °C.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.90 (t, 9 H, CH₃), 1.34 (m, 12 H, CH₂), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.79 (m, 6 H, β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, OCH₂), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.20 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 22.6 (3 C, ϵ -CH₂), 25.7 (3 C, γ -CH₂), 29.2 (3 C, β -CH₂), 31.6 (3 C, δ -CH₂), 68.2 (3 C, OCH₂), 114.9 (6 C, C-6, C-6'), 124.1 (3 C, C-2), 128.3 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.4 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 344 (4), 345 (1) [M²⁺], 688 (100), 689 (71), 690 (21) [M⁺], 1376 (2), 1377 (1), 1378 (1), 1379 (1) [M₂⁺]

C ₄₅ H ₅₇ N ₃ O ₃ (687.93):	ber. C 78.56%	H 8.35%	N 6.11%
	gef. C 78.23%	H 8.61%	N 5.88%

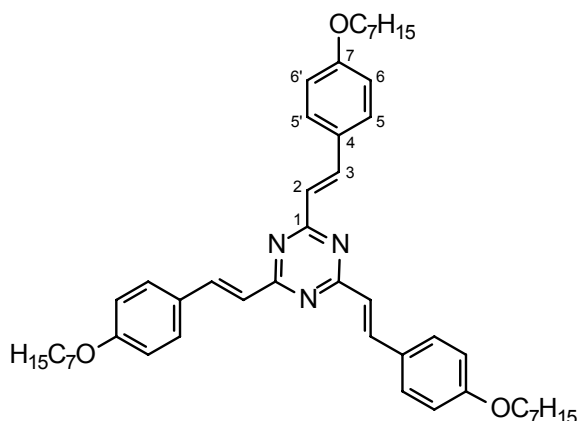
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹, 2941, 2921, 2868, 2854, 1628, 1605, 1573, 1501, 1474, 1423, 1407, 1380, 1307, 1295, 1246, 1171, 1119, 1059, 1030, 979, 876, 833, 791, 724

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 361 nm (5.02)

8.6.6 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-heptyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2e**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 62.4 mg (0.51 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 440.6 mg (2.00 mmol) 4-Heptyloxybenzaldehyd^[84] **A1d** in 10 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach drei Tagen läßt man abkühlen und dekantiert die Lösung vom Rohprodukt, das sich als ölige Substanz abgesetzt hat, ab. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kiesegel (5 x 7 cm, Petrolether/Diethylether 5:1) und anschließende Umkristallisation aus Petrolether. Man erhält 235 mg (63.5%) als gelbes Pulver. Smp.: 85 °C.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.88 (t, 9 H, CH₃), 1.30 (m, 18 H, CH₂), 1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.79 (m, 6 H, β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, OCH₂), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.20 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (3 C, CH₃), 22.6 / 26.0 / 29.1 / 29.2 / 31.8 (15 C, CH₂), 68.1 (3 C, OCH₂), 114.8 (6 C, C-6, C-6'), 123.9 (3 C, C-2), 128.1 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 365 (2), 366 (1) [M^{2+}], 730 (100), 731 (78), 732 (14) 734 (1) [M^+], 1460 (1), 1461 (3) 1462 (1) [M_2^+]

$C_{48}H_{63}N_3O_3$ (730.04):	ber. C 78.97%	H 8.70%	N 5.76%
	gef. C 78.67%	H 8.84%	N 5.68%

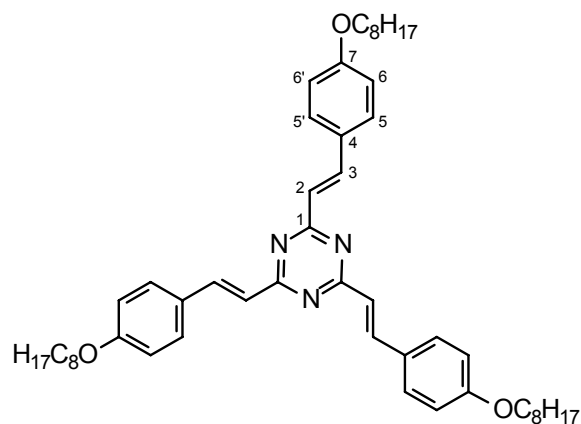
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 2921, 2868, 2854, 1628, 1604, 1573, 1498, 1473, 1423, 1406, 1378, 1307, 1294, 1243, 1170, 1118, 1037, 1015, 978, 876, 831, 804, 792, 778, 721

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 360 nm (5.01)

8.6.7 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-octyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2f**



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A. Dazu werden 63.5 mg (0.52 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 390.0 mg (1.66 mmol) 4-Octyloxybenzaldehyd¹⁸⁴⁾ **A1e** in 10 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt. Nach drei Tagen läßt man abkühlen, saugt ab und wäscht den Filterkuchen gründlich mit Methanol nach. Das Rohprodukt wird an Kiesegel chromatographiert (4 x 40 cm, Petrolether/Diethylether 6:1) und anschließend aus

Petrolether umkristallisiert. Man erhält 241 mg (60.5%) in Form eines blaßgelben Pulvers, das bei 76 °C schmilzt.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.87 (t, 9 H, CH_3), 1.28 (m, 24 H, CH_2), 1.45 (m, 6 H, CH_2), 1.79 (m, 6 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.99 (t, 6 H, OCH_2), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (3 C, CH_3), 22.6 / 26.0 / 29.2 / 29.2 / 29.3 / 31.8 (18 C, CH_2), 68.1 (3 C, OCH_2), 114.8 (6 C, C-6, C-6'), 123.9 (3 C, C-2), 128.1 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 386 (1), 387 (1) [M^{2+}], 772 (100), 773 (48), 774 (15) 775 (3) [M^+]

$\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_3$ (772.12):	ber. C 79.33%	H 9.01%	N 5.44%
	gef. C 79.22%	H 9.17%	N 5.57%

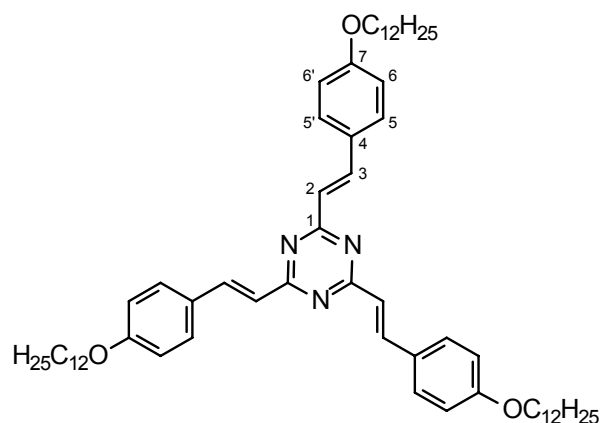
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2852, 1628, 1604, 1573, 1501, 1473, 1423, 1407, 1380, 1306, 1294, 1244, 1171, 1118, 1043, 1029, 999, 979, 876, 833, 806, 792, 721

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 362 nm (5.03)

8.6.8 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T2g**



Die Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B synthetisiert. Ausgehend von 33.0 mg (0.27 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 292 mg (1.00 mmol) 4-Dodecyloxybenzaldehyd^[83] **A1g**, 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml THF erhält man 217 mg (86.1%) eines beigen Feststoffs. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel (4 x 20 cm, Petrolether/Ether 6:1). Smp. 63 °C.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.86 (t, 9 H, CH₃), 1.25 (m, 54 H, CH₂), 1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.79 (m, 6 H, β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, OCH₂), 6.92 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.21 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (3 C, CH₃), 22.6-31.9 (30 C, CH₂), 69.2 (3 C, OCH₂), 114.9 (6 C, C-6, C-6'), 123.9 (3 C, C-2), 128.1 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.1 (3 C, C-3), 160.7 (3 C, C-7), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 940 (100), 941 (20), 942 (23), 943 (1) [M⁺], 1879 (6), 1880 (1), 1881 (2), 1882 (69), 1884 (2), 1885 (2), 1886 (2) [M₂⁺]

C ₆₃ H ₉₃ N ₃ O ₃ (940.44):	ber. C 80.46%	H 9.97%	N 4.47%
	gef. C 80.19%	H 10.26%	N 4.51%

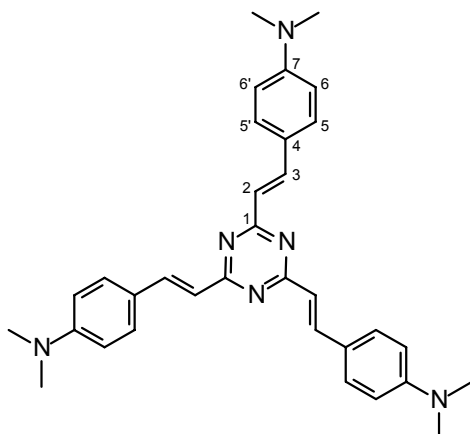
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3024 cm⁻¹, 2920, 2850, 1605, 1585, 1574, 1509, 1466, 1392, 1302, 1291, 1245, 1172, 1109, 1027, 960, 951, 838, 804, 722, 680

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 362 nm (5.03)

8.6.9 2,4,6-Tris{(E)-2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T3**



Die Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A synthetisiert. Dazu setzt man 123.2 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 492 mg (3.3 mmol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 20 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung für eine Woche unter Rückfluß und Rühren um. Anschließend wird eisgekühlt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt (4 x 45 cm, Methylenchlorid/Ethylacetat, 19:1) Man erhält 203 mg (39.3%) der Substanz in Form von dunkelvioletten Kristallen, die bei 252 °C schmelzen. Als weitere Fraktion erhält man 2-Methyl-4,6-bis{(E)-2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T3B**, die Komponente, die entsteht, wenn die Kondensation am Kernbaustein nur zweimal stattfindet. Wie man diese zur Hauptkomponente machen kann ist in Abschnitt 8.6.10 beschrieben.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 3.02$ (s, 18 H, CH_3), 6.71 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz, 3 H, 2-H), 7.57 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 40.2$ (6 C, CH_3), 112.0 (6 C, C-6, C-6'), 121.5 (3 C, C-2), 123.8 (3 C, C-4), 129.7 (6 C, C-5, C-5'), 141.4 (3 C, C-3), 151.3 (3 C, C-7), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 258 (13), 259 (3) [M^{2+}], 517 (100), 518 (45), 519 (12), 520 (1) [M^+]

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_6$ (516.68):	ber. C 76.71%	H 7.02%	N 16.27%
	gef. C 76.64%	H 7.06%	N 16.30%

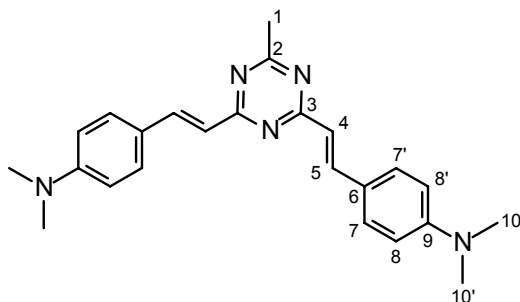
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2885$ cm^{-1} , 2852, 2800, 1623, 1596, 1553, 1526, 1484, 1443, 1431, 1413, 1380, 1354, 1279, 1258, 1234, 1214, 1165, 1123, 1067, 1047, 977, 967, 947, 873, 860, 818, 792

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 425 nm (5.10)

8.6.10 2,4-Bis{(E)-2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}-6-methyl-1,3,5-triazin
T3B



Zur Herstellung der Verbindung legt man 123.2 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 224.4 (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml trockenem Methanol vor. Unter Eiskühlung läßt man 298.4 mg (2.0 mmol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, gelöst in 5 ml Methanol, langsam zutropfen und rührt noch eine halbe Stunde bei 0 °C bevor man für drei Tage zum Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung im Eisbad und saugt den dabei ausfallenden Feststoff ab. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt (5 x 20 cm, Methylenchlorid/Ethylacetat 9:1) und anschließend Methanol/Chloroform umkristallisiert. Man erhält 200 mg (52%) eines rotbraunen Feststoffs der bei 169 °C schmilzt. In den ersten Fraktionen der Chromatographie findet man neben etwas *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (30 mg) das dreifache Kondensationsprodukt (20 mg) und in den nachfolgenden Fraktionen das einfache Kondensationsprodukt (35 mg).

¹H NMR (400 MHz)

δ = 2.61 (s, 3 H, 1-H), 3.02 (s, 12 H, 10-H, 10'-H), 6.69 (4 H, 8-H, 8'-H, AA'), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 2 H, 4-H), 7.54 (4 H, 7-H, 7'-H, BB'), 8.14 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 2 H, 5-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 25.8 (1 C, C-1), 40.2 (4 C, C-10, C-10'), 111.9 (4 C, C-8, C-8'), 120.8 (2 C, C-4), 123.5 (2 C, C-6), 129.8 (4 C, C-7, C-7'), 142.0 (2 C, C-5), 151.5 (2 C, C-9), 171.4 (2 C, C-3), 175.4 (1 C, C-2)

FD-MS:

m/z (%): 385 (100), 386 (46), 387 (5) [M^+]

$C_{24}H_{27}N_5$ (385.51):	ber. C 74.77%	H 7.06%	N 18.17%
	gef. C 74.68%	H 6.95%	N 18.37%

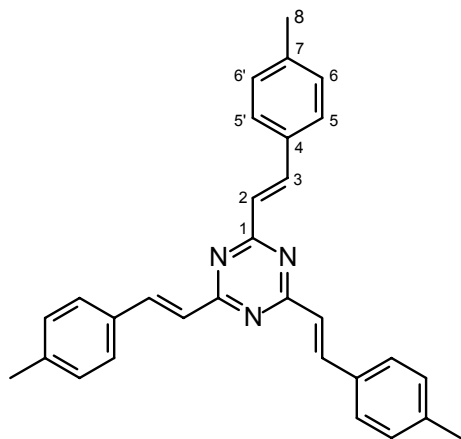
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2889 \text{ cm}^{-1}$, 2852, 2800, 1624, 1598, 1553, 1494, 1429, 1385, 1345, 1290, 1269, 1253, 1178, 1165, 1122, 1062, 975, 945, 869, 817, 793

UV (CH_2Cl_2):

λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 421 nm (4.93)

8.6.11 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-methylphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T4**



Die Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A synthetisiert. Dazu setzt man 310 mg (2.52 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 1.020 g (8.49 mmol) *p*-Methylbenzaldehyd in 50 ml 10%iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung für eine Woche unter Rückfluß und kräftigem Rühren um. Anschließend wird warm abgesaugt und gründlich mit Methanol nachgewaschen. Man erhält 1.035 g (95.7%) der Substanz in Form eines farblosen Pulvers, das bei 231 °C schmilzt.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 2.38$ (s, 9 H, CH_3), 7.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 3 H, 2-H), 7.22 / 7.58 (12 H, 5-H, 5'-H, 6-H, 6'-H, AA'BB'), 8.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 21.4$ (3 C, CH_3), 125.5 (3 C, C-2), 128.1 / 129.6 (12 C, C-5, C-5', C-6, C-6'), 132.9 (3 C, C-4), 141.5 (3 C, C-3), 140.1 (3 C, C-7), 171.4 (3 C, C-1)

FD-MS:

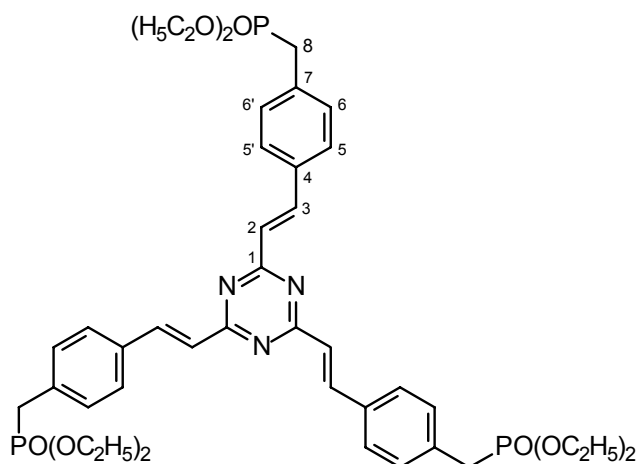
m/z (%): 430 (100), 431 (42), 432 (5) [M^+]

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (429.56):	ber. C 83.88%	H 6.34%	N 9.78%
	gef. C 84.12%	H 6.19%	N 9.74%

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3050$ cm^{-1} , 3023, 2919, 2858, 1634, 1609, 1589, 1514, 1412, 1400, 1377, 1321, 1289, 1273, 1255, 1212, 1179, 1114, 1045, 1019, 980, 879, 829, 788, 666, 652, 504

8.6.12 2,4,6-Tris{(E)-2-[4-(diethoxyphosphorylmethyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T5**



Die Synthese der Verbindung erfolgt in zwei Stufen nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.1. Ausgehend von 450 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-methylphenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **K7**, 623 mg (3.5 mmol) NBS, 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff sowie einer Spatelspitze AIBN erhält man die Brommethylverbindung in Form von 700 mg eines orangegelben Zwischenprodukts, das ohne weitere Reinigung in einer Michaelis-Arbusow-Reaktion¹⁸⁰ mit 10 ml Triethylphosphit umgesetzt wird. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (5 x 7 cm, Ethylacetat/Ethanol 7:1) erhält man 300 mg (40.1%) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 1.24 (t, 18 H, CH₃), 3.18 (d, ²*J*(H,P) = 21.9 Hz, 6 H, 8-H), 4.02 (m, 12 H, POCH₂), 7.13 (d, ³*J*_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.35 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.63 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.24 (d, ³*J*_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 16.3 (d, ³*J*(C,P) = 6.1 Hz, 6 C, CH₃), 33.8 (d, *J*(C,P) = 138.1 Hz, 3 C, CH₂P), 62.2 (d, ²*J*(C,P) = 6.9 Hz, 6 C, POCH₂), 126.2 (3 C, C-2), 128.3 (6 C, C-6), 130.3 (d, ³*J*(C,P) = 6.1 Hz, 6 C, C-5), 133.7 (d, ²*J*(C,P) = 9.9 Hz, 3 C, C-7), 134.2 (d, ⁵*J*(C,P) = 3.8 Hz, 3 C, C-4), 141.5 (3 C, C-3), 171.3 (3 C, C-1)

FD-MS:

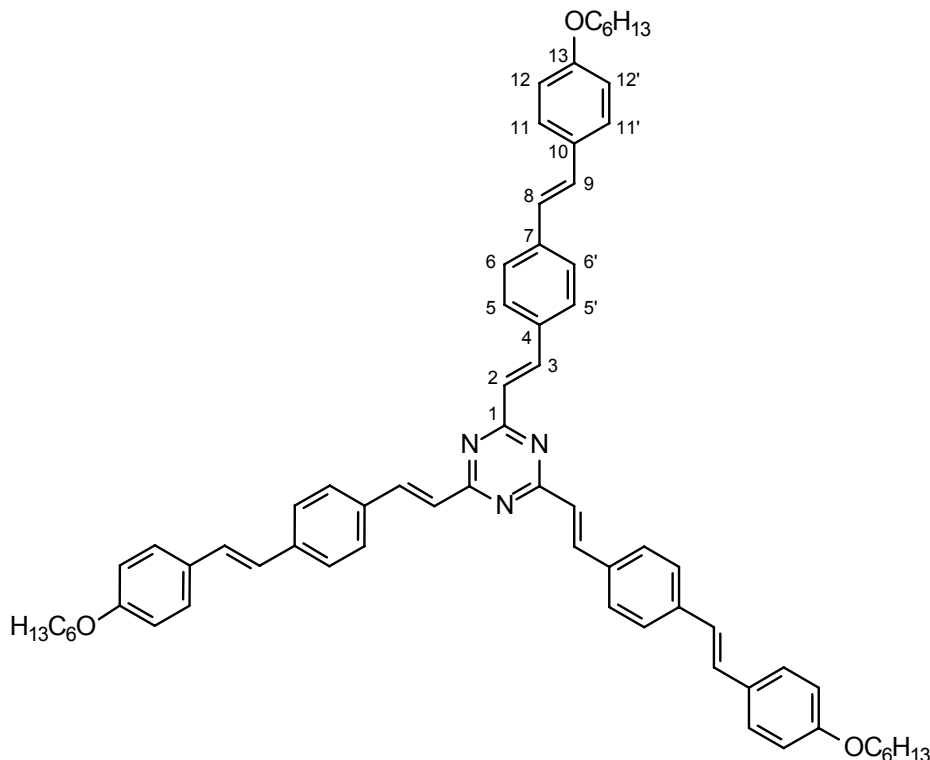
m/z (%): 419 (17), 420 (4), 421 (2) [M²⁺], 838 (100), 839 (58), 840 (35), 841 (16), 841 (5), 843 (1) [M⁺]

C ₄₂ H ₅₄ N ₃ O ₉ P ₃ (837.82):	ber. C 60.21%	H 6.50%	N 5.02%
	gef. C 59.87%	H 6.81%	N 4.93%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2982 cm⁻¹, 2908, 1680, 1631, 1607, 1568, 1503, 1443, 1421, 1375, 1292, 1231, 1182, 1163, 1097, 1048, 1018, 962, 854

8.6.13 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[4-(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T6**



Die Verbindung wird über eine Horner-Olefinierung hergestellt. Dazu werden 80.0 mg (0.107 mmol) 2,4,6-Tris{(*E*)-2-[4-((diethoxyphosphoryl)methyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **K7** gemeinsam mit 144 mg (0.698 mmol) 4-Hexyloxybenzaldehyd^[84] **A1c** in 5 ml trockenem DMF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 85 mg (0.75 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 5 ml trockenem DMF zugetropft. Die Lösung verfärbt sich dabei tiefblau und später grün. Man läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur und 30 min bei 50 °C rühren. Nach Zugabe von 40 ml Methanol fällt ein gelber Feststoff aus, der abgesaugt und zur Reinigung aus Methylenchlorid/Methanol umgefällt wird. Man erhält 17 mg (17.1%) eines leuchtend gelben Pulvers, das bei 197 °C schmilzt.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.90 (t, 9 H, CH₃), 1.34 (m, 12 H, CH₂), 1.46 (m, 6 H, CH₂), 1.78 (m, 6 H, β -CH₂), 3.97 (t, 6 H, OCH₂), 6.88 (6 H, 12-H, 12'-H, AA'), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3 H, 8-H), 7.12 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3 H, 9-H), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 15.8 Hz, 3 H, 2-H), 7.44 (6 H, 11-

H, 11'-H, BB'), 7.52 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.65 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.25 (d, $^3J_{H,H} = 15.8$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^{186l}

$\delta = 14.0$ (3 C, CH₃), 22.6 (3 C, ϵ -CH₂), 25.7 (3 C, γ -CH₂), 29.2 (3 C, β -CH₂), 31.6 (3 C, δ -CH₂), 68.1 (3 C, OCH₂), 114.7 (6 C, C-12, C-12'), 125.7 (6 C, C-8, C-2), 126.6 (6 C, C-6, C-6'), 127.9 (6 C, C-11), 128.6 (6 C, C-5, C-5'), 129.5 (3 C, C-9), 129.6 (3 C, C-10), 134.3 (3 C, C-4), 139.3 (3 C, C-7), 141.1 (3 C, C-3), 159.2 (3 C, C-13), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 497 (21), 498 (20) [M^{2+}], 994 (86), 995 (100), 996 (27), 997 (10), 998 (1) [M^+]

C ₉ H ₇ N ₃ O ₃ (994.37):	ber. C 83.34%	H 7.60%	N 4.23%
	gef. C 83.11%	H 7.89%	N 4.17%

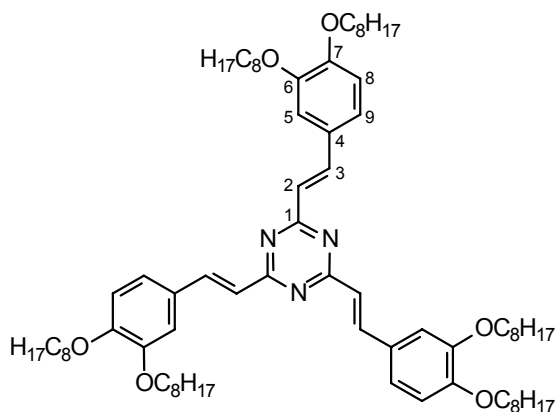
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3023$ cm⁻¹, 2924, 2854, 1625, 1606, 1594, 1574, 1556, 1499, 1470, 1416, 1402, 1372, 1302, 1292, 1271, 1247, 1218, 1172, 1109, 1028, 960, 937, 879, 863, 833, 726

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} (log ϵ) = 400 nm (5.41)

8.6.14 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4-bis(octyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T7**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 61.5 mg (0.50 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 544 mg (1.50 mmol) 3,4-Bis(octyloxy)benzaldehyd^[37], 252.5 mg (2.25 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (12 x 7 cm, Methylenchlorid). Man erhält 476 mg (82.3%) eines gelbgrünen Pulvers, $T_{cl} = 77.8$ (82.2)°C.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

$\delta = 0.87$ (m, 18 H, CH₃), 1.29 (m, 48 H, CH₂), 1.47 (m, 12 H, CH₂), 1.83 (m, 12 H, β -CH₂), 4.03 (m, 12 H, OCH₂), 6.88 (d, ³ $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 3 H, 8-H), 6.98 (d, ³ $J_{H,H} = 16.0$ Hz, 3 H, 2-H), 7.19 (dd, ³ $J_{H,H} = 8.2$ Hz, ⁴ $J_{H,H} = 2.0$ Hz, 3 H, 9-H), 7.23 (d, ⁴ $J_{H,H} = 2.0$ Hz, 3 H, 5-H), 8.18 (d, ³ $J_{H,H} = 16.0$ Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.1$ (6 C, CH₃), 22.6 / 26.0 / 29.2 / 29.3 / 29.4 / 31.8 / (36 C, CH₂), 69.1 (6 C, OCH₂), 112.0 (3 C, C-8), 113.0 (3 C, C-5), 122.6 (3 C, C-9), 124.0 (3 C, C-2), 128.4 (3 C, C-4), 141.4 (3 C, C-3), 149.2 (3 C, C-6), 141.0 (3 C, C-7), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 578 (6), 579 (8) [M²⁺], 1154 (2), 1155 (2), 1156 (100), 1157 (79), 1158 (31), 1159 (9), 1160 (2) [M⁺]

$C_{75}H_{117}N_3O_6$ (1156.77):	ber. C 77.87%	H 10.19%	N 3.63%
	gef. C 77.72%	H 10.31%	N 3.55%

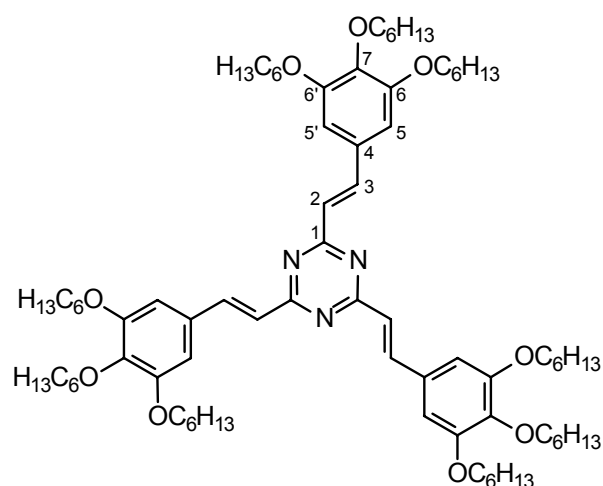
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2924, 2853, 1634, 1598, 1581, 1508, 1467, 1431, 1392, 1377, 1333, 1302, 1268, 1169, 1137, 1069, 1019, 976, 849, 790, 723, 596

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 376 \text{ nm} (4.99)$

8.6.15 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8a**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 61.5 mg (0.50 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 620 mg (1.525 mmol) 3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd^[90] **A4a**, 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Methylenechlorid). Man erhält 507 mg (78.7%) eines leuchtend gelben Wachses, $T_{cl} = 109.5 (112.0) ^\circ C$.

1H NMR (400 MHz)^[86]

$\delta = 0.90$ (t, 27 H, CH₃), 1.33 (m, 36 H, CH₂), 1.49 (m, 18 H, CH₂), 1.74 (m, 6 H, *para*- β -CH₂), 1.82 (m, 12 H, *meta*- β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, *para*-OCH₂), 4.01 (t, 12 H, *meta*-OCH₂), 6.88 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 3 H, 2-H), 8.15 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.0$ (9 C, CH₃), 22.6 / 22.7 / 25.7 / 25.8 / 29.3 / 30.3 / 31.6 / 31.7 (36 C, CH₂), 69.2 (6 C, *meta*-OCH₂), 73.6 (3 C, *para*-OCH₂), 106.7 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.2 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 645 (7), 646 (2) [M²⁺], 1289 (100), 1290 (75), 1291 (35), 1292 (14), 1293 (2) [M⁺], 1935 (2) [M₃²⁺], 2578 (3), 2579 (4), 2580 (4) [M₂⁺]

C ₈₁ H ₁₂₉ N ₃ O ₉ (1288.92):	ber. C 75.48%	H 10.09%	N 3.26%
	gef. C 75.51%	H 10.16%	N 3.21%

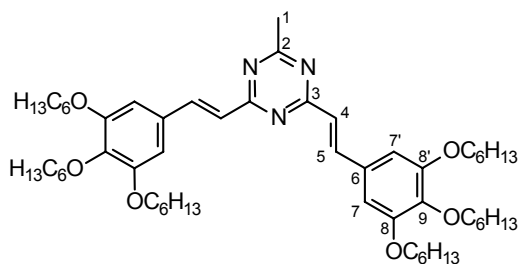
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2954$ cm⁻¹, 2927, 2858, 1633, 1579, 1496, 1467, 1431, 1379, 1327, 1291, 1241, 1111, 972, 926, 876, 835, 725

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 366 nm (4.90)

8.6.16 2,4-Bis{(E)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-6-methyl-1,3,5-triazin **T8aB**



Zur Herstellung der Verbindung legt man 65.1 mg (0.53 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 60 mg (0.53 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml trockenem Methanol vor. Unter Eiskühlung läßt man 429 mg (1.06 mmol) 3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd^{190l} **A4a**, gelöst in 4 ml Methanol, langsam zutropfen und rührt noch eine halbe Stunde bei 0 °C bevor man noch einmal die gleiche Menge an Base, gelöst in 4 ml Methanol, zugibt. Nach einer weiteren Stunde bei 0 °C entfernt man die Kühlung und läßt über Nacht weiterreagieren. Nach abschalten des Rührers setzt sich das ölige Rohprodukt am Kolbenboden ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel gereinigt (4 x 10 cm, Methylenchlorid). Man erhält 150 mg (31.6%) einer hellgrünen viskosen Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.89 (m, 18 H, CH₃), 1.32 (m, 24 H, CH₂), 1.46 (m, 12 H, CH₂), 1.73 (m, 4 H, *para*- β -CH₂), 1.80 (m, 8 H, *meta*- β -CH₂), 2.63 (s, 3 H, 1-H), 3.98 (t, 12 H, OCH₂), 6.84 (s, 4 H, 7-H, 7'-H), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 2 H, 4-H), 8.10 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 2 H, 5-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.0 (6 C, CH₃), 22.6 / 25.7 / 29.3 / 30.2 / 31.5 / 31.7 (36 C, CH₂), 25.8 (1 C, C-1), 69.0 (4 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (2 C, *para*-OCH₂), 106.5 (4 C, C-7, C-7'), 124.7 (2 C, C-4), 130.3 (2 C, C-6), 140.1 (2 C, C-9), 142.0 (2 C, C-5), 153.2 (4 C, C-8, C-8'), 171.0 (2 C, C-3), 175.4 (1 C, C-2)

FD-MS:

m/z (%): 450 (5), 451 (1) [M²⁺], 899 (1), 900 (100), 901 (59), 902 (23), 903 (4), 904 (1) [M⁺], 1800 (1), 1801 (2), 1802 (1) [M₂⁺]

C ₅₆ H ₈₉ N ₃ O ₆ (900.33):	ber. C 74.71%	H 9.96%	N 4.67%
	gef. C 74.47%	H 10.23%	N 4.58%

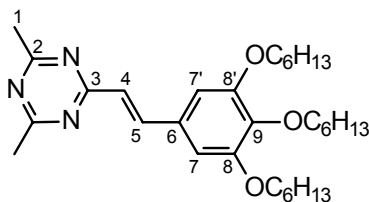
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953 cm⁻¹, 2927, 2870, 2858, 1635, 1578, 1519, 1498, 1468, 1467, 1432, 1386, 1347, 1324, 1293, 1242, 1112, 975, 833

UV (CH₂Cl₂):

λ_{\max} (log ϵ) = 362 nm (4.75)

8.6.17 2-*(E)*-2-[3,4,5-(Trishexyloxy)phenyl]ethenyl]-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin **T8aM**



Zur Herstellung der Verbindung legt man 123.2 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7** und 168 mg (1.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml trockenem Methanol vor. Unter Eiskühlung läßt man 406 mg (1.0 mmol) 3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd¹⁹⁰ **A4a**, gelöst in 4 ml Methanol, langsam zutropfen und rührt noch eine halbe Stunde bei 0 °C bevor man langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiterreagieren läßt. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und anschließend chromatographisch an Kieselgel gereinigt (5 x 20 cm, Methylenchlorid/Ethylacetat 10:1). Man erhält 200 mg (39.1%) einer hellgrünen viskosen Flüssigkeit. In den ersten Fraktionen der Chromatographie findet man neben etwas 3,4,5-Tris(hexyloxy)benzaldehyd das dreifache Kondensationsprodukt **T8a** und das zweifache Kondensationsprodukt **T8aB**.

¹H NMR (400 MHz)

δ = 0.87 (t, 6 H, *meta*-CH₃), 0.88 (t, 3 H, *para*-CH₃), 1.31 (m, 12 H, CH₂), 1.45 (m, 6 H, CH₂), 1.72 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.79 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 2.60 (s, 6 H, 1-H), 3.97 (t, 6 H, OCH₂), 6.82 (s, 2 H, 7-H, 7'-H), 6.91 (d, ³*J*_{H,H} = 15.9 Hz, 1 H, 4-H), 8.06 (d, ³*J*_{H,H} = 15.9 Hz, 1 H, 5-H)

¹³C NMR (100 MHz)

δ = 14.0 (3 C, CH₃), 22.6 / 25.6 / 25.7 / 29.2 / 30.2 / 31.5 / 31.6 (36 C, CH₂), 25.6 (2 C, C-1), 69.0 (2 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (1 C, *para*-OCH₂), 106.5 (2 C, C-7, C-7'), 124.3 (1 C, C-4), 130.2 (1 C, C-6), 140.1 (1 C, C-9), 142.5 (1 C, C-5), 153.2 (2 C, C-8, C-8'), 171.0 (1 C, C-3), 175.9 (2 C, C-2)

FD-MS:

m/z (%): 512 (100), 513 (20), $[M^+]$, 1023 (6), 1024 (5) $[M_2^+]$

$C_{31}H_{49}N_3O_3$ (511.74):	ber. C 72.76%	H 9.65%	N 8.21%
	gef. C 72.58%	H 9.84%	N 8.05%

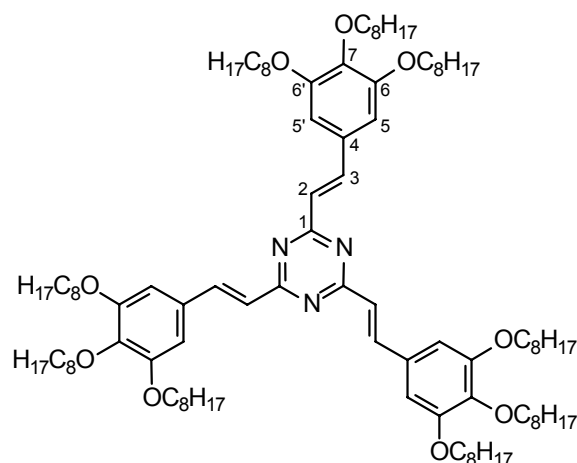
IR (NaCl):

$\tilde{\nu}$ = 2931 cm^{-1} , 2860, 1636, 1579, 1531, 1502, 1468, 1436, 1391, 1351, 1327, 1295, 1243, 1227, 1159, 1147, 1114, 1050, 987, 978, 940, 926, 877, 830, 764, 726, 658, 587, 568

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} (log ϵ) = 362 nm (4.47)

8.6.18 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(octyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8b**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 61.5 mg (0.50 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 855 mg (1.66 mmol) 3,4,5-Tris(octyloxy)benzaldehyd **A4b**, 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (8 x 10 cm, Methylenchlorid). Man erhält 670 mg (86.9%) eines gelben Wachses, $T_{cl} = 86.3$ (101.8) °C.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.87$ (m, 27 H, CH_3), 1.28 (m, 82 H, CH_2), 1.48 (m, 18 H, CH_2), 1.74 (m, 2 H, *para*- β - CH_2), 1.82 (m, 4 H, *meta*- β - CH_2), 3.99 (t, 6 H, *para*- OCH_2), 4.01 (t, 12 H, *meta*- OCH_2), 6.88 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 2-H), 8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (9 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.3 / 29.4 / 29.5 / 30.3 / 31.8 / 31.9 (54 C, CH_2), 69.1 (6 C, *meta*- OCH_2), 73.6 (3 C, *para*- OCH_2), 106.6 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.1 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 770 (1), 771 (2) [M^{2+}], 1540 (98), 1541 (100), 1542 (52), 1543 (19), 1544 (4), 1545 (1) [M^+]

$\text{C}_{81}\text{H}_{129}\text{N}_3\text{O}_9$ (1541.41):	ber. C 77.14%	H 10.79%	N 2.73%
	gef. C 77.01%	H 10.95%	N 2.62%

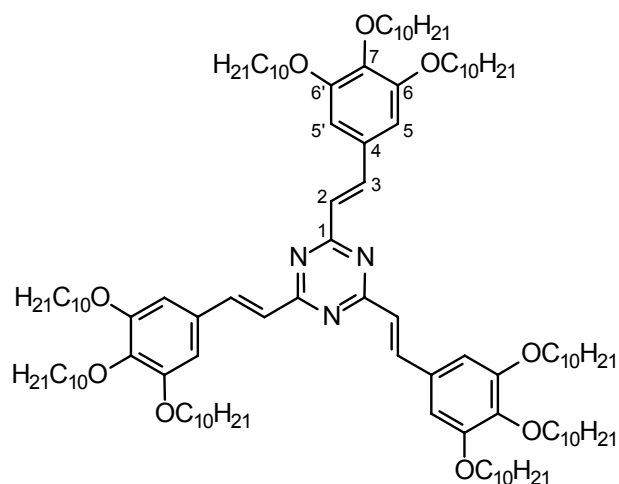
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2954$ cm^{-1} , 2921, 2853, 1633, 1579, 1497, 1467, 1431, 1379, 1328, 1291, 1240, 1114, 971, 834, 723

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 365 nm (4.90)

8.6.19 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(decyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8c**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 16.0 mg (0.13 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 225 mg (0.39 mmol) 3,4,5-Tris(decyloxy)benzaldehyd^[90] **A4c**, 67.0 mg (0.60 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 5 ml THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Methylenchlorid). Man erhält 160 mg (68.7%) eines gelben Waxes, $T_{cl} = 79.0$ (90.1) °C.

¹H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.86$ (m, 27 H, CH₃), 1.26 (m, 108 H, CH₂), 1.48 (m, 18 H, CH₂), 1.74 (m, 2 H, *para*- β -CH₂), 1.81 (m, 4 H, *meta*- β -CH₂), 3.99 (t, 6 H, *para*-OCH₂), 4.01 (t, 12 H, *meta*-OCH₂), 6.88 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.00 (d, ³ $J_{H,H} = 15.7$ Hz, 3 H, 2-H), 8.14 (d, ³ $J_{H,H} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

¹³C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (9 C, CH₃), 22.7 / 26.1 / 29.4 / 29.6 / 29.7 / 30.3 / 31.9 (72 C, CH₂), 69.1 (6 C, *meta*-OCH₂), 73.6 (3 C, *para*-OCH₂), 106.6 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.1 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 897 (6), 898 (1) 899 (1) $[(M+H)^{2+}]$, 1794 (58), 1795 (100), 1796 (45), 1797 (3), 1798 (2) $[(M+H)^+]$

$C_{117}H_{201}N_3O_9$ (1793.89): ber. C 78.34% H 12.29% N 2.34%
 gef. C 78.11% H 12.56% N 2.12%

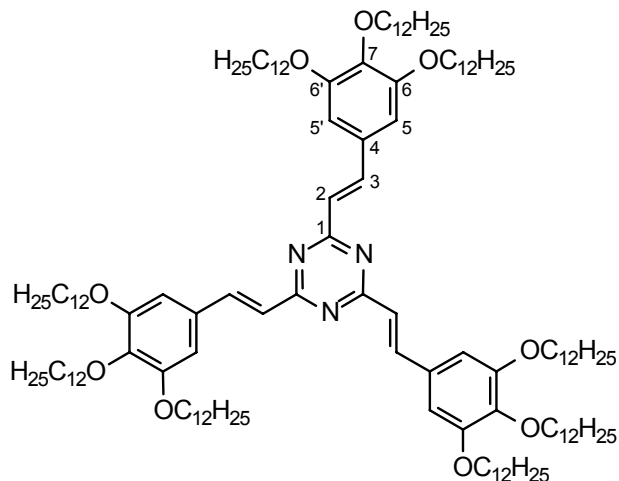
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2958 cm^{-1} , 2919, 2851, 1633, 1579, 1497, 1467, 1431, 1379, 1328, 1292, 1241, 1114, 973, 834, 722

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} (log ϵ) = 365 nm (4.89)

8.6.20 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8d**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 30.8 mg (0.25 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 494.3 mg (0.25 mmol) 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzaldehyd¹⁹⁶ **A4d**, 84.2 mg (0.25 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 15 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Methylenchlorid). Man erhält 417 mg (81.5%) eines gelben Waxes, T_{cl} = 88.1 (90.1) °C.

^1H NMR (400 MHz)

δ = 0.86 (m, 27 H, CH_3), 1.25 (m, 144 H, CH_2), 1.48 (m, 18 H, CH_2), 1.74 (m, 2 H, *para*- β - CH_2), 1.82 (m, 4 H, *meta*- β - CH_2), 3.99 (t, 6 H, *para*- OCH_2), 4.01 (t, 12 H, *meta*- OCH_2), 6.88 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 2-H), 8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

δ = 14.1 (9 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.4 / 29.6 / 29.7 / 30.4 / 31.9 (90 C, CH_2), 69.2 (6 C, *meta*- OCH_2), 73.6 (3 C, *para*- OCH_2), 106.6 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.1 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.1 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 1023 (3), 1024 (10), 1025 (5) [M^{2+}], 2046 (14), 2047 (100), 2048 (48), 2049 (5) [M^+]

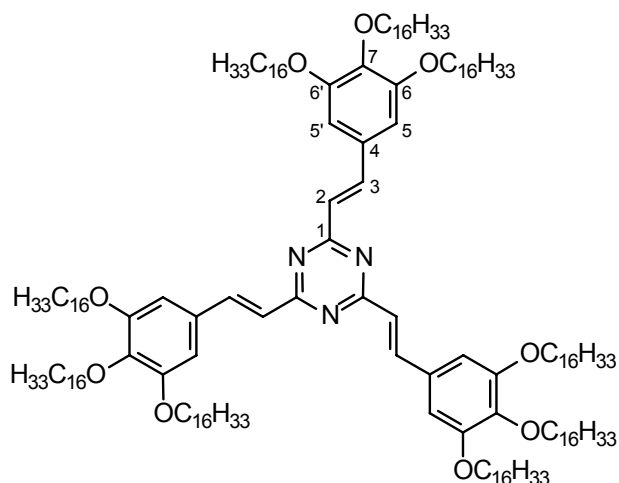
$\text{C}_{135}\text{H}_{237}\text{N}_3\text{O}_9$ (2046.38):	ber. C 79.24%	H 11.67%	N 2.05%
	gef. C 79.23%	H 11.55%	N 2.08%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2918 cm^{-1} , 2850, 1633, 1580, 1499, 1467, 1432, 1380, 1328, 1292, 1243, 1115, 976, 833, 721

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 366 nm (4.90)

8.6.21 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(hexadecyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8e**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 37.0 mg (0.30 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 877 mg (1.06 mmol) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzaldehyd **A4e**, 101 mg (0.90 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 15 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (8 x 10 cm, Petrolether/Diethylether 6:1). Man erhält 678 mg (88.6%) eines hellgelben Pulvers, $T_{cl} = 76.8$ (80.3) °C.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.85$ (m, 27 H, CH_3), 1.24 (m, 216 H, CH_2), 1.48 (m, 18 H, CH_2), 1.75 (m, 2 H, *para*- β - CH_2), 1.82 (m, 4 H, *meta*- β - CH_2), 3.99 (t, 6 H, *para*- OCH_2), 4.01 (t, 12 H, *meta*- OCH_2), 6.88 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 2-H), 8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.1$ (9 C, CH_3), 22.7 / 26.1 / 29.4 / 29.6 / 29.7 / 30.3 / 31.9 (126 C, CH_2), 69.1 (6 C, *meta*- OCH_2), 73.6 (3 C, *para*- OCH_2), 106.6 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.1 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 1276 (1), $[M^{2+}]$, 2550 (12), 2551 (25), 2552 (100), 2553 (26), 2554 (58), 2554 (3), 2555 (2), 2556 (1) $[(M+H)^+]$

$C_{171}H_{309}N_3O_9$ (2551.34):	ber. C 80.50%	H 12.21%	N 1.65%
	gef. C 80.27%	H 12.48%	N 1.38%

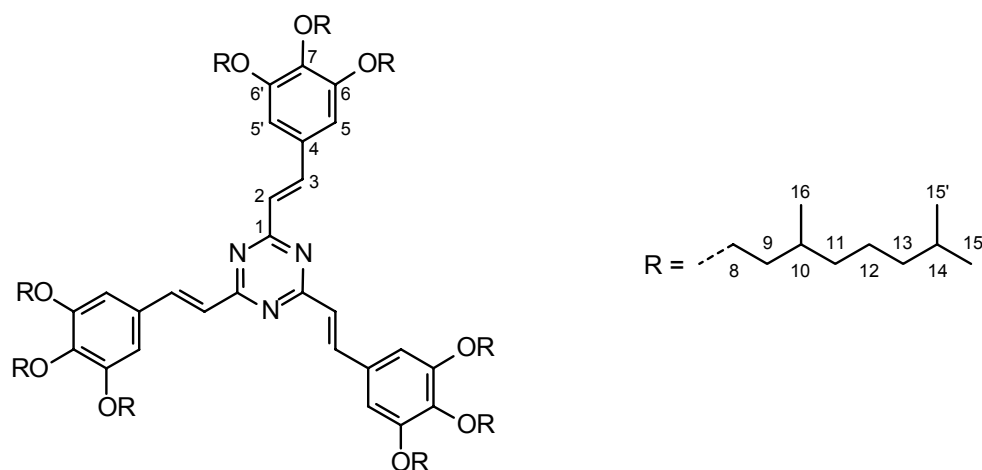
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2915, 2849, 1634, 1580, 1499, 1467, 1432, 1380, 1329, 1292, 1241, 1118, 971, 833, 721

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 367 nm (4.90)

8.6.22 2,4,6-Tris{(E)-2-[3,4,5-tris(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin **T8f**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 30.8 mg (0.25 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 432 mg (0.75 mmol) 3,4,5-Tris((3,7-dimethyloctyloxy)benzaldehyd **A4f**, 112 mg (1.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 5 ml THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Methylenchlorid). Man erhält 380 mg (84.7%) eines niederviskosen gelben Waxes, $T_{cl} = 36.5$ (45.3) °C.

^1H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.85$ (d, 18 H, *para*-15-H, *para*-15'-H), 0.86 (d, 36 H, *meta*-15-H, *meta*-15'-H), 0.92 (d, 9 H, *para*-16-H), 0.95 (d, 18 H, *meta*-16-H), 1.10-1.95 (m, 90 H, CH und CH₂), 4.04 (m, 18 H, OCH₂), 6.90 (s, 6 H, 5-H, 5'-H), 7.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 2-H), 8.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

 ^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 19.6$ (9 C, C-16), 22.6 / 22.7 (18 C, C-15, C15'), 24.7 (9 C, C-12), 28.0 (9 C, C-14), 29.6 (3 C, *para*-C-10), 29.8 (6 C, *meta*-C-10), 36.4 / 37.3 / 37.5 / 39.2 / 39.3 (27 C, C-9, C-11, C-13), 67.4 (18 C, *meta*-C-8), 71.8 (9 C, *para*-C-8), 106.5 (6 C, C-5, C-5'), 125.1 (3 C, C-2), 130.5 (3 C, C-4), 140.1 (3 C, C-7), 141.8 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-6, C-6'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 770 (1), 771 (2) [M^{2+}], 1540 (98), 1541 (100), 1542 (52), 1543 (19), 1544 (4), 1545 (1) [M^+]

$\text{C}_{81}\text{H}_{129}\text{N}_3\text{O}_9$ (1541.41):	ber. C 77.14%	H 10.79%	N 2.73%
	gef. C 77.01%	H 10.95%	N 2.62%

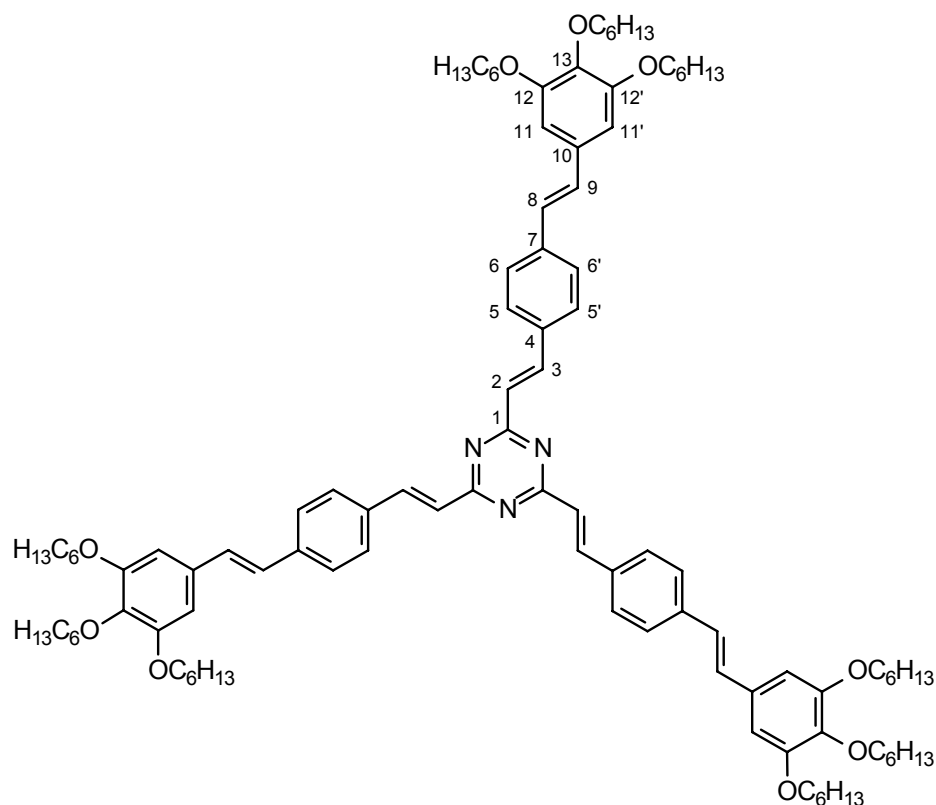
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2955$ cm⁻¹, 2927, 2870, 1638, 1580, 1501, 1469, 1432, 1384, 1328, 1294, 1240, 1118, 1048, 971, 834, 618

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} (log ϵ) = 366 nm (4.77)

8.6.23 2,4,6-Tris[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin T9



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 38.6 mg (0.31 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin K7, 514 mg (1.01 mmol) 4-{(*E*)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}benzaldehyd A9, 112 mg (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (8 x 12 cm, Methylenchlorid). Man erhält 304 mg (60.9%) eines gelben Feststoffs, $T_{cl} = 96.0$ (103.3) °C.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)^[86]

$\delta = 0.90$ (m, 27 H, CH₃), 1.34 (m, 36 H, CH₂), 1.49 (m, 18 H, CH₂), 1.75 (m, 6 H, *para*- β -CH₂), 1.82 (m, 12 H, *meta*- β -CH₂), 3.97 (t, 6 H, *para*-OCH₂), 4.02 (t, 12 H, *meta*-OCH₂), 6.72 (s, 6 H, 11-H, 11'-H), 6.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 3 H, 8-H), 7.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.2$ Hz, 3 H, 9-H), 7.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz, 3 H, 2-H), 7.61 (6 H, 6-H, 6'-H, AA'), 7.84 (6 H, 5-H, 5'-H, BB'), 8.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^[86]

δ = 14.0 (9 C, CH₃), 22.6 / 22.7 / 25.8 / 29.4 / 30.3 / 31.6 / 31.8 (36 C, CH₂), 69.2 (6 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (3 C, *para*-OCH₂), 105.3 (6 C, C-11, C-11'), 125.9 (3 C, C-2), 126.8 (6 C, C-6, C-6'), 126.9 (3 C, C-8), 128.6 (6 C, C-5, C-5'), 130.1 (3 C, C-9), 132.2 (3 C, C-10), 134.5 (3 C, C-4), 138.6 (3 C, C-13), 139.1 (3 C, C-7), 141.1 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-12, C-12'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 798 (26), 799 (41), 800 (8) [M^{2+}], 1595 (71), 1596 (100), 1597 (99), 1598 (43), 1599 (6) 1600 (3) [M^+]

$\text{C}_{105}\text{H}_{147}\text{N}_3\text{O}_9$ (1595.33):	ber. C 79.05%	H 9.29%	N 2.63%
	gef. C 78.91%	H 9.46%	N 2.51%

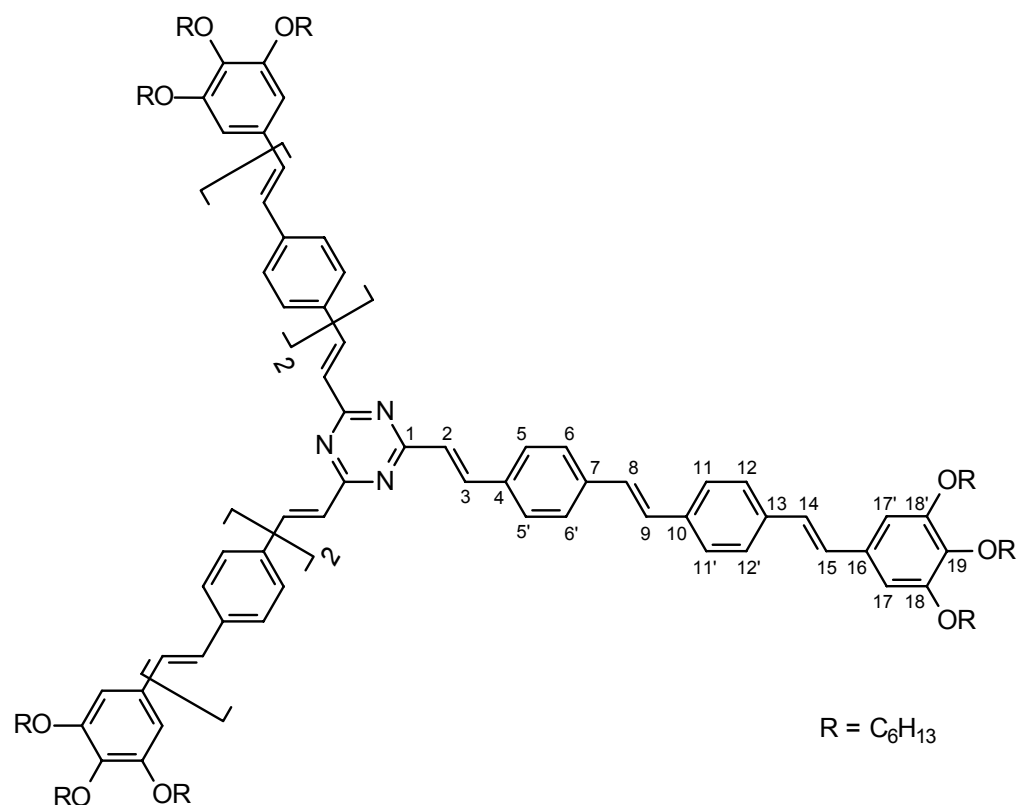
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2952 cm⁻¹, 2926, 2856, 1627, 1599, 1578, 1558, 1499, 1467, 1430, 1375, 1342, 1317, 1243, 1176, 1111, 977, 956, 833

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} (log ϵ) = 398 nm (4.95)

8.6.24 2,4,6-Tris((*E*)-2-{4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}-phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl]phenyl)ethenyl]-1,3,5-triazin **T10**



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 37 mg (0.30 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 554 mg (0.89 mmol) 4-[(*E*)-2-(4-{(*E*)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]-benzaldehyd **A10**, 101 mg (0.90 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 20 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (7 x 10 cm, Methylenchlorid). Man erhält 241 mg (43.7%) eines orangefelben Feststoffs, $T_{cl} = 233.3$ (241.0) °C.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

$\delta = 0.90$ (m, 27 H, CH₃), 1.34 (m, 36 H, CH₂), 1.48 (m, 18 H, CH₂), 1.48 (m, 6 H, *para*- β -CH₂), 1.81 (m, 12 H, *meta*- β -CH₂), 3.97 (t, 6 H, *para*-OCH₂), 4.01 (t, 12 H, *meta*-OCH₂), 6.70 (s, 6 H, 17-H, 17'-H), 6.95 (d, ³*J*_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 14-H), 7.02 (d, ³*J*_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 15-H), 7.10 (d, ³*J*_{H,H} = 16.4 Hz, 3 H, 8-H), 7.13 (d, ³*J*_{H,H} = 15.6 Hz, 3 H, 2-H), 7.16 (d, ³*J*_{H,H} = 16.4 Hz, 3 H, 9-H), 7.48 (12 H, H-11, H-11',

H-12, H-12', AA'BB'), 7.54 (6 H, H-6, H-6', AA'), 7.65 (6 H, H-5, H-5', BB'), 8.23 (d, $^3J_{H,H} = 15.6$ Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.0$ (9 C, CH₃), 22.6 / 22.7 / 25.8 / 29.4 / 30.3 / 31.6 / 31.8 (36 C, CH₂), 69.1 (6 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (3 C, *para*-OCH₂), 105.1 (6 C, C-17, C-17'), 126.0 (3 C, C-2), 126.7, 126.9, 127.0, 127.1 (21 C, C-6, C-6', C-11, C-11', C-12, C-12', C-14), 127.6 (3 C, C-8), 128.6 (6 C, C-5, C-5'), 129.0 (3 C, C-15), 129.4 (3 C, C-9), 132.4 (3 C, C-16), 134.7 (3 C, C-4), 136.2 (3 C, C-10), 137.1 (3 C, C-13), 138.3 (3 C, C-19), 138.9 (3 C, C-7), 141.0 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-18, C-18'), 171.2 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 950 (26), 951 (77), 952 (62), 953 (2) [M^{2+}], 1900 (61), 1901 (100), 1902 (68), 1903 (31), 1904 (8) 1905 (4), 1906 (1) [M^+]

$\text{C}_{129}\text{H}_{165}\text{N}_3\text{O}_9$ (1901.74):	ber. C 81.47%	H 8.75%	N 2.21%
	gef. C 81.51%	H 8.66%	N 2.15%

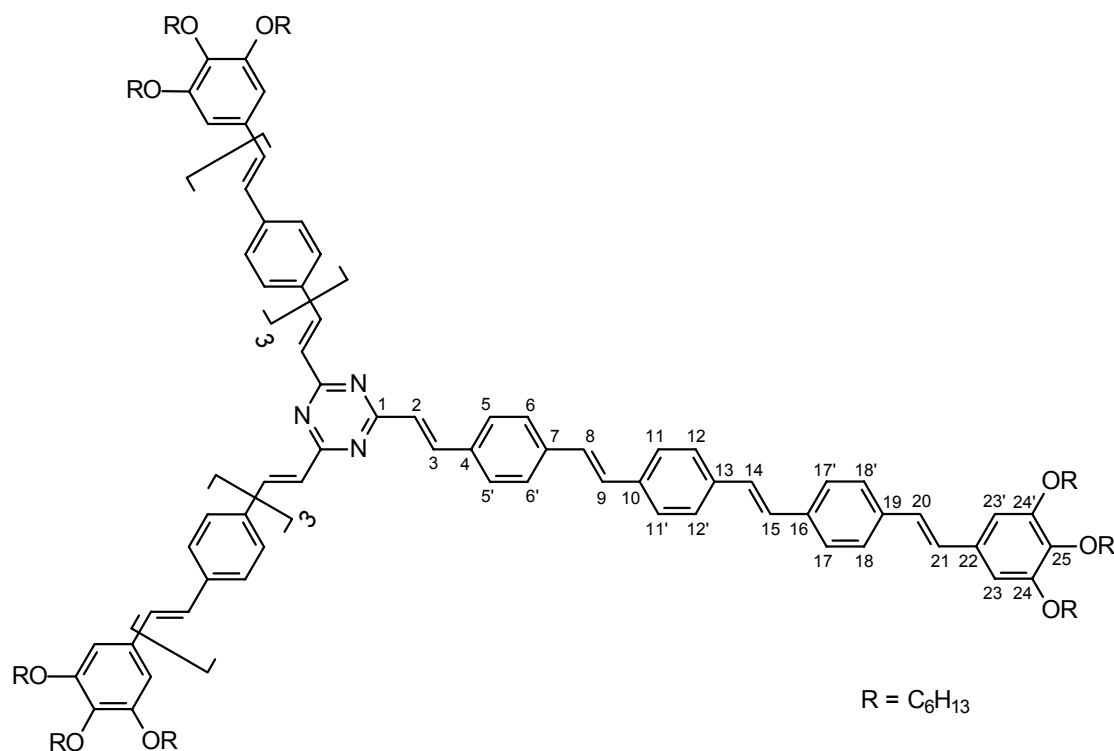
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3024$ cm⁻¹, 2924, 2855, 1627, 1593, 1577, 1499, 1468, 1429, 1374, 1341, 1225, 1175, 1109, 954, 832

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} (log ϵ) = 414 nm (5.35)

8.6.25 2,4,6-Tris{(E)-2-[4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,4,5-tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin T11



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 18.8 mg (0.153 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 321 mg (0.450 mmol) 4-((E)-2-{4-[(E)-2-(4-{(E)-2-[3,4,5-Tris(hexyloxy)phenyl]ethenyl}phenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)benzaldehyd **A11**, 50 mg (0.450 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 12.5 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 25 cm, Methylenchlorid). Man erhält 51 mg (15.1%) eines gelben Pulvers, das selbst bei 300°C noch nicht isotrop geschmolzen ist.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.90 (m, 27 H, CH₃), 1.33 (m, 36 H, CH₂), 1.47 (m, 18 H, CH₂), 1.74 (m, 6 H, *para*-β-CH₂), 1.80 (m, 12 H, *meta*-β-CH₂), 3.95 (t, 6 H, *para*-OCH₂), 4.00 (t, 12 H, *meta*-OCH₂), 6.69 (s, 6 H, 23-H, 23'-H), 6.94 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 20-H), 7.01 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 21-H), 7.08 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 8-H), 7.08 (6 H, 14-H, 15-H), 7.12 (d, ³J_{H,H} = 15.7 Hz, 3 H, 2-H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 9-H), 7.46 (12 H, H-17, H-17', H-18, H-18', AA'BB'), 7.48 (12 H, H-11, H-11', H-12, H-12', AA'BB'),

7.53 (6 H, H-6, H-6', AA'), 7.64 (6 H, H-5, H-5', BB'), 8.22 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, 3 H, 3-H)

${}^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.1$ (9 C, CH₃), 22.6 / 22.7 / 25.8 / 29.5 / 29.7 / 30.4 / 31.7 / 31.8 (36 C, CH₂), 69.1 (6 C, *meta*-OCH₂), 73.5 (3 C, *para*-OCH₂), 105.1 (6 C, C-23, C-23'), 126.0 (3 C, C-2), 126.8, 127.0, 127.1, 127.7, 127.9, 128.2, 128.6, 128.9, 129.1 (54 C, C-5, C-5', C-6, C-6', C-8, C-9, C-11, C-11', C-12, C-12', C-14, C-15, C-17, C-17', C-18, C-18'), 132.4 (3 C, C-22), 134.6 (3 C, C-4), 136.2, 136.3, 136.7 (12 C, C-10, C-13, C-16, C-19), 138.3 (3 C, C-25), 138.6 (3 C, C-7), 140.6 (3 C, C-3), 153.3 (6 C, C-24, C-24'), 170.8 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 1104 (59), 1105 (54), 1106 (16) [M^{2+}], 2206 (36), 2207 (100), 2208 (49), 2209 (13), 2210 (21), 2211 (5) [M^+]

$\text{C}_{153}\text{H}_{183}\text{N}_3\text{O}_9$ (2208.15):	ber. C 83.22%	H 8.35%	N 1.90%
	gef. C 83.10%	H 8.53%	N 1.81%

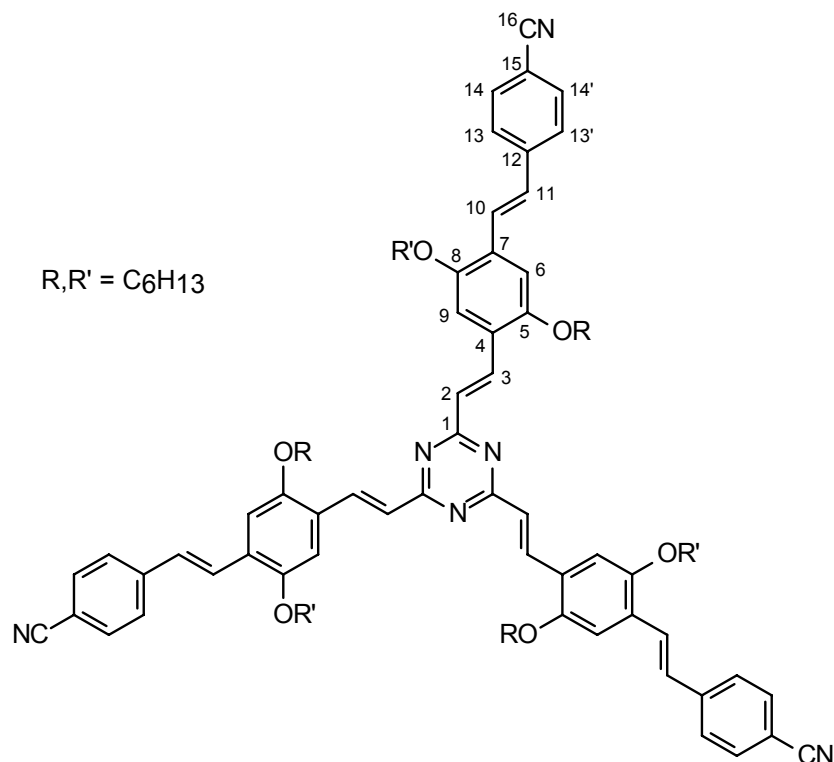
IR (GX):

$\tilde{\nu} = 3025$ cm⁻¹, 2955, 2929, 2858, 1629, 1591, 1577, 1505, 1468, 1431, 1378, 1342, 1233, 1175, 1113, 959, 836, 625, 547

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} (log ϵ) = 420 nm (5.46)

8.6.26 2,4,6-Tris{(E)-2-[2,5-bis(hexyloxy)-4-((E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl)-phenyl]ethenyl}-1,3,5-triazin T12



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 24.5 mg (0.20 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 286 mg (0.66 mmol) 2,5-Bis(hexyloxy)-4-[(E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzaldehyd^[2] **A14**, 67.5 mg (0.60 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 15 ml THF unter Rückfluß umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Petrolether/Ethylacetat 7:1) und anschließend aus Methylenchlorid/Methanol umgefällt. Man erhält 257 mg (93.8%) eines orangefarbenen Feststoffs. $T_{cl} = 227.2$ (235.8) °C.

¹H NMR (400 MHz)

$\delta = 0.84 / 0.91$ (je ein t, 18 H, CH₃, CH₃'), 1.37 (m, 24 H, CH₂, CH₂'), 1.54 (m, 12 H, CH₂, CH₂'), 1.90 (m, 12 H, β -CH₂, β -CH₂'), 4.05 (t, 6 H, OCH₂'), 4.10 (t, 6 H, OCH₂), 7.13 (s, 3 H, 6-H), 7.17 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3 H, 11-H), 7.22 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.23 (s, 3 H, 9-H), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3 H, 10-H), 7.59 (6 H, 13-H, 13'-H, AA'), 7.63 (6 H, 14-H, 14'-H, BB'), 8.59 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)

$\delta = 14.0$ (6 C, CH_3 , CH_3'), 22.6 (6 C, $(\omega-1)\text{-CH}_2$, $(\omega-1)\text{-CH}_2'$), $25.8 / 25.9$ (6 C, $\gamma\text{-CH}_2$, $\gamma\text{-CH}_2'$), 29.3 (6 C, $\beta\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}_2'$), 31.6 (6 C, $(\omega-2)\text{-CH}_2$, $(\omega-2)\text{-CH}_2'$), 69.3 (3 C, OCH_2'), 69.6 (3 C, OCH_2), 110.5 (3 C, C-15), 110.9 (3 C, C-6), 111.8 (3 C, C-9), 119.1 (3 C, C-16), 126.1 (3 C, C-4), 126.9 (6 C, C-13, C-13'), 127.0 (3 C, C-2), 127.3 (3 C, C-10), 127.8 (3 C, C-11), 127.9 (3 C, C-7), 132.5 (6 C, C-14, C-14'), 136.2 (3 C, C-3), 142.2 (3 C, C-12), 151.2 (3 C, C-8), 152.2 (3 C, C-5), 171.5 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 685 (59), 686 (19), 687 (4) [M^{2+}], 1368 (2), 1369 (1), 1370 (91), 1371 (100), 1372 (46), 1373 (16) 1374 (3) [M^+]

$\text{C}_{90}\text{H}_{108}\text{N}_6\text{O}_6$ (1369.88):	ber. C 78.91%	H 7.95%	N 6.13%
	gef. C 78.74%	H 8.13%	N 6.09%

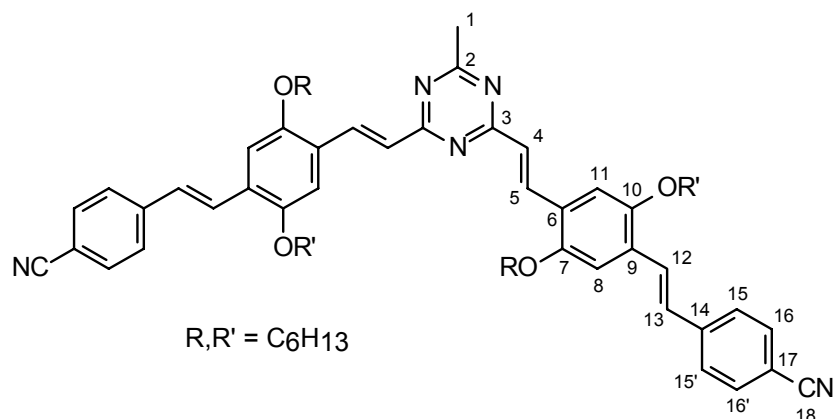
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2926, 2856, 2222, 1679, 1623, 1601, 1483, 1467, 1423, 1374, 1337, 1320, 1285, 1253, 1204, 1173, 1029, 987, 968, 855, 817, 726, 666

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 435 nm (5.09)

8.6.27 2,4-Bis{(E)-2-[2,5-bis(hexyloxy)-4-((E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl)phenyl]ethenyl}-6-methyl-1,3,5-triazin T12B



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 A werden 30.8 mg (0.25 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin **K7**, 220 mg (0.50 mmol) 2,5-Bis(hexyloxy)-4-[(E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzaldehyd^[21] **A14**, 14 ml 10 %ige methanolische Kaliumhydroxid-Lösung unter Rückfluß umgesetzt. Nach 20 Stunden läßt man abkühlen, saugt das Rohprodukt ab und wäscht mit Methanol gründlich nach. Verunreinigungen werden säulenchromatographisch entfernt (Kieselgel, 4 x 40 cm, Petrolether/Ethylacetat 5:1). Man erhält 233 mg (97.7%) eines orangefarbenen Feststoffs. $T_{cl} = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹H NMR (400 MHz)^[86]

$\delta = 0.88 / 0.91$ (je ein t, 12 H, CH₃, CH₃'), 1.37 (m, 16 H, CH₂, CH₂'), 1.54 (m, 8 H, CH₂, CH₂'), 1.88 (m, 8 H, β -CH₂, β -CH₂'), 2.66 (s, 3 H, 1-H), 4.03 (t, 4 H, OCH₂'), 4.08 (t, 4 H, OCH₂), 7.11 (s, 2 H, 8-H), 7.15 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 2 H, 4-H), 7.22 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 2 H, 13-H), 7.21 (s, 2 H, 11-H), 7.56 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 2 H, 12-H), 7.58 (4 H, 15-H, 15'-H, AA'), 7.63 (4 H, 16-H, 16'-H, BB'), 8.55 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 2 H, 5-H)

¹³C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.0$ (4 C, CH₃, CH₃'), 22.6 (4 C, (ω -1)-CH₂, (ω -1)-CH₂'), 25.8 / 25.9 (4 C, γ -CH₂, γ -CH₂'), 25.8 (1 C, C-1), 29.3 (4 C, β -CH₂, β -CH₂'), 31.6 (4 C, (ω -2)-CH₂, (ω -2)-CH₂'), 69.3 (2 C, OCH₂'), 69.6 (2 C, OCH₂), 110.5 (2 C, C-17), 110.9 (2 C, C-8), 111.6 (2 C, C-11), 119.1 (2 C, C-18), 125.9 (2 C, C-6), 126.6 (2 C, C-4), 126.9 (4 C, C-15, C-15'), 127.0 (2 C, C-12), 127.9 (2 C, C-13), 128.1 (2 C, C-9), 132.5 (4 C, C-16, C-16'),

136.4 (2 C, C-5), 142.2 (2 C, C-14), 151.2 (2 C, C-10), 152.2 (2 C, C-7), 171.4 (2 C, C-3) 172.9 (1 C, C-2)

FD-MS:

m/z (%): 477 (27), 478 (4) [M^{2+}], 954 (87), 955 (100), 956 (21), 957 (8) [M^+]

$C_{62}H_{75}N_5O_4$ (954.30):	ber.	C 78.03%	H 7.92%	N 7.34%
	gef.	C 77.85%	H 8.03%	N 7.19%

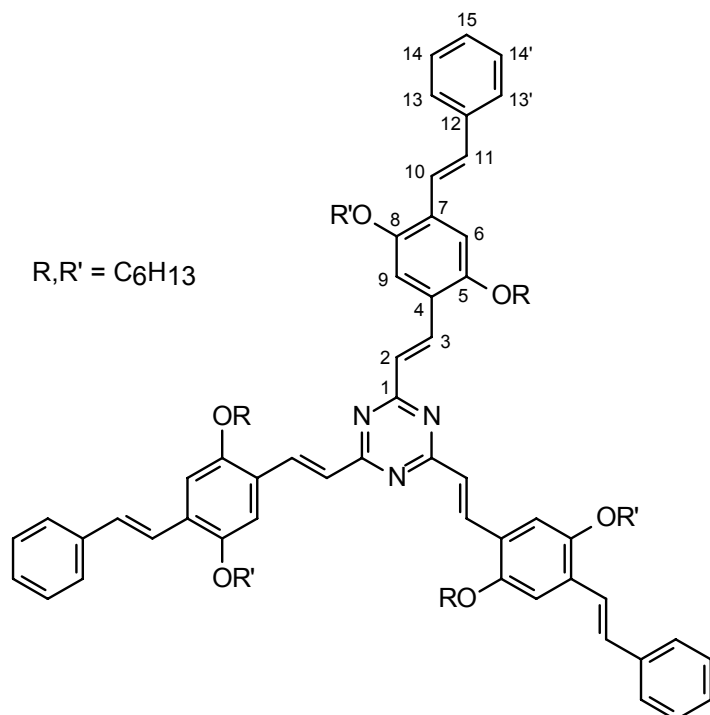
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3054 cm^{-1} , 2926, 2857, 2222, 1677, 1622, 1601, 1511, 1468, 1423, 1373, 1336, 1289, 1252, 1204, 1173, 1030, 980, 963, 851, 816, 726, 666

UV (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($\log \epsilon$) = 433 nm (4.94)

8.6.28 2,4,6-Tris((*E*)-2-{2,5-bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}-ethenyl)-1,3,5-triazin T13



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.2.6 B werden 45.2 mg (0.37 mmol) 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin K7, 500 mg (1.22 mmol) 2,5-Bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]benzaldehyd^[21] A15, 180 mg (1.60 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 7 ml THF bei Raumtemperatur fünf Tage lang umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Toluol). Man erhält 153 mg (32.2%) eines gelben Feststoffs, dessen Klärpunkt bei 102.3 (107.5) °C liegt. Die Substanz sollte im Dunkeln aufbewahrt werden, da sie bereits am Tageslicht bei Raumtemperatur unter Bildung einer Cyclobutanstruktur an der inneren Doppelbindung dimerisiert (siehe Kapitel 6.3).

¹H NMR (400 MHz)^[86]

δ = 0.85 / 0.92 (je ein t, 18 H, CH₃, CH₃'), 1.38 (m, 24 H, CH₂, CH₂'), 1.55 (m, 12 H, CH₂, CH₂'), 1.90 (m, 12 H, β-CH₂, β-CH₂'), 4.04 (t, 6 H, OCH₂'), 4.11 (t, 6 H, OCH₂), 7.16 (s, 3 H, 6-H), 7.18 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 3 H, 11-H), 7.21 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 2-H), 7.23 (s, 3 H, 9-H), 7.25-7.29 (m, 3 H, 15-H), 7.33-7.39 (m, 6 H, 14-H, 14'-H), 7.49 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 3 H, 10-H), 7.52-7.56 (m, 6 H, 13-H, 13'-H), 8.60 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 3 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^[86]

$\delta = 14.0$ (6 C, CH_3 , CH_3'), 22.6 (6 C, (ω -1)- CH_2 , (ω -1)- CH_2'), $25.8 / 25.9$ (6 C, γ - CH_2 , γ - CH_2'), $29.3 / 29.4$ (6 C, β - CH_2 , β - CH_2'), 31.6 (6 C, (ω -2)- CH_2 , (ω -2)- CH_2'), 69.4 (3 C, OCH_2'), 69.6 (3 C, OCH_2), 110.6 (3 C, C-6), 111.9 (3 C, C-9), 123.3 (3 C, C-10), 125.1 (3 C, C-4), 126.6 (6 C, C-13, C-13'), 126.7 (3 C, C-2), 127.6 (3 C, C-15), 128.6 (6 C, C-14, C-14'), 129.2 (3 C, C-7), 129.9 (3 C, C-11), 136.3 (3 C, C-3), 137.7 (3 C, C-12), 150.9 (3 C, C-8), 152.3 (3 C, C-5), 171.5 (3 C, C-1)

FD-MS:

m/z (%): 1294 (36), 1295 (100), 1296 (23), 1297 (3) [M^+]

$\text{C}_8\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_6$ (1294.85):	ber. C 80.70%	H 8.64%	N 3.25%
	gef. C 80.48%	H 8.84%	N 3.21%

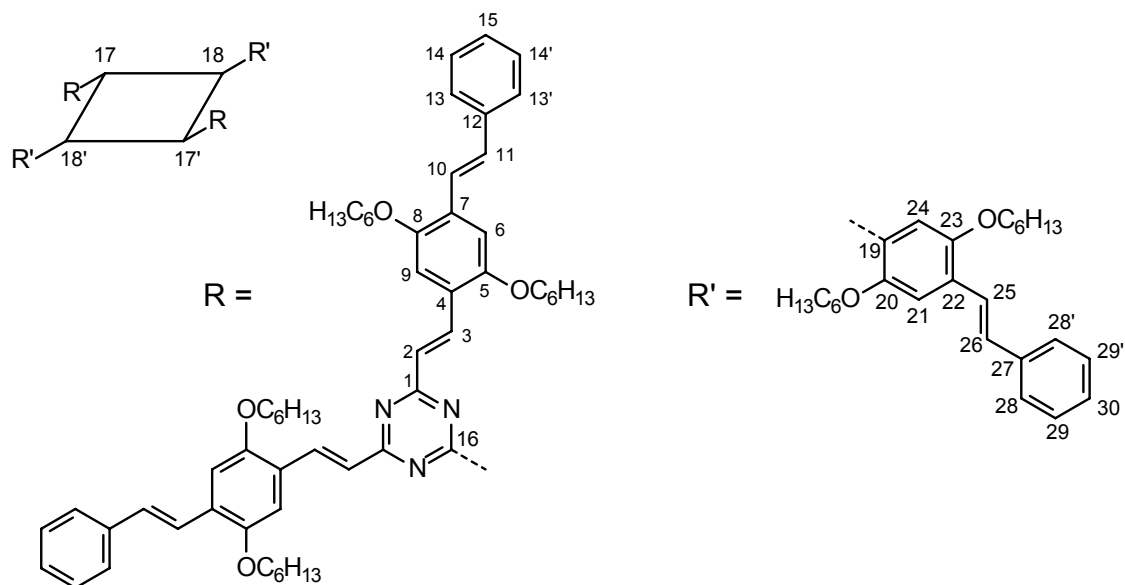
IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3081 \text{ cm}^{-1}$, 3057, 3025, 2953, 2928, 2869, 2857, 1623, 1601, 1504, 1467, 1422, 1376, 1288, 1251, 1207, 1030, 986, 964, 873, 852, 753, 692

UV (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$

8.6.29 2-(3-[4,6-Bis((*E*)-2-{2,5-bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-2,4-bis{2,5-bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}cyclobutyl)-4,6-bis((*E*)-2-{2,5-bis(hexyloxy)-4-[(*E*)-2-phenylethenyl]phenyl}ethenyl)-1,3,5-triazin **T13D**



Die Substanz erhält man, indem man einen dünnen Film von **T13**, der durch langsames Eindampfen einer Chloroformlösung auf einem Uhrglas erzeugt wird, 24 Stunden mit einer UV-Handlampe bei 366 nm belichtet und anschließend an Kieselgel chromatographiert (4 x 40 cm, Toluol). Die Ausbeuten betragen dabei bis zu 65% d.Th., Smp.: 157 °C.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz)^[86]

δ = 0.80 / 0.91 (je ein t, 36 H, CH_3), 1.34-1.58 (m, 72 H, CH_2), 1.84 (m, 24 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.68-4.06 (m, 24 H, OCH_2), 4.85-4.89 (m, 2 H, 17-H), 5.25-5.29 (m, 2 H, 18-H), 6.86 (s, 2 H, 21-H), 6.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 2 H, 26-H), 7.03 (s, 2 H, 24-H), 7.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 4 H, 2-H), 7.11 (s, 4 H, 6-H), 7.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 4 H, 11-H), 7.16 (s, 4 H, 9-H), 7.23-7.28 (m, 6 H, 15-H, 30-H), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 2 H, 25-H), 7.34-7.40 (m, 12 H, 14-H, 14'-H, 29-H, 29'-H), 7.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 4 H, 10-H), 7.53 (12 H, 13-H, 13'-H, 28-H, 28'-H), 8.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 4 H, 3-H)

^{13}C NMR (100 MHz)^[86]

δ = 14.0 (12 C, CH₃), 22.6 / 25.7 / 25.9 / 29.2 / 29.4 / 29.7 / 31.5 / 31.6 / 31.7 (48 C, CH₂), 69.0 / 69.4 / 69.5 / 70.2 (12 C, OCH₂), 40.5 (2 C, C-18, C-18'), 49.5 (2 C, C-17, C-17'), 109.0 (2 C, C-21), 110.5 (4 C, C-6), 111.8 (4 C, C-9), 114.4 (2 C, C-24), 123.4 (4 C, C-10), 123.9 (2 C, C-25), 124.9 (2 C, C-22), 125.0 (4 C, C-4), 126.3 / 126.6 / 126.9 / 127.6 / 128.5 / 128.7 (36 C, C-2, C-13, C-14, C-15, C-26, C-28, C-29, C-30), 129.1 (4 C, C-7), 129.8 (4 C, C-11), 130.6 (2 C, C-19), 136.1 (4 C, C-3), 137.8 (4 C, C-12), 138.2 (2 C, C-27), 150.6 (2 C, C-23), 150.9 (4 C, C-8), 151.2 (2 C, C-20), 152.3 (4 C, C-5), 170.9 (4 C, C-1), 178.2 (2 C, C-16)

FD-MS:

m/z (%): 1294 (67), 1295 (100), 1296 (63), 1297 (13), 1298 (4) [M²⁺], 2590 (88), 2592 (7), 2593 (4) 2594 (2) [M⁺]

C ₁₇₄ H ₂₂₂ N ₆ O ₁₂ (2589.66):	ber. C 80.70%	H 8.64%	N 3.25%
	gef. C 80.57%	H 8.91%	N 3.32%

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm⁻¹, 2932, 2870, 2858, 1624, 1600, 1518, 1467, 1424, 1378, 1288, 1251, 1207, 1030, 991, 962, 753, 691

UV (CH₂Cl₂):

λ_{max} = 424 nm

9 Literaturverzeichnis

- [1] H.Meier, *Angew.Chem.* **1992**, *104*, 1425-1446 und dort zitierte Literatur.
- [2] M. Lehmann, Dissertation, Mainz, **1999**.
- [3] M.Fetten, Dissertation, Mainz, **1998**.
- [4] H.Meier, N.Hanold, H.Kalbitz, *Synthesis* **1997**, 276-278.
- [5] J.Kopitzke, J.H.Wendorff, *Chemie in unserer Zeit*, **2000**, *34*, 4-16 und dort zitierte Literatur.
- [6] G.Zerban, Dissertation, Mainz, **1991**.
- [7] B.Schmidt, Dissertation, Mainz, **1998**.
- [8] T.Lifka, Dissertation, Mainz, **1994**.
- [9] a) A.M.van de Craats, J.M.Warman, *Adv.Mater.* **2001**, *13*, 130-133
b) A.M.van de Craats, J.M.Warman, M.P. de Haas, D.Adam, J.Simmerer, D.Haarer, P.Schuhmacher, *Adv.Mater.* **1996**, *8*, 823-825
c) D.Adam, P.Schuhmacher, J.Simmerer, L.Häussling, K.Siemensmeyer, K.H.Etzbach, H.Ringsdorf, D.Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141-143
d) N.Boden, R.J.Bushby, J.Clements, M.V.Jesudason, P.F.Knowles, G.Williams, *Chem.Phys.Lett.* **1988**, *152*, 94-99.
- [10] H.Meier, U.Stalmach, M.Fetten, P.Seus, M.Lehmann, C.Schnorpfeil, *J.Inf.Recording* **1998**, *24*, 47-60
- [11] C.Grundmann, G.Weisse, *Ber.* **1951**, *84*, 684-688
- [12] a) H.-H.Hörhold, M.Helbig, D.Raabe, J.Opfermann, U.Scherf, R.Stockmann, D.Weiß, *Z.Chem.*, **1987**, *27*, 126-137.
b) H.-H.Hörhold, M.Helbig, *Makromol.Chem.* **1993**, *194*, 1607-1618.
- [13] a) U.Stalmach, H.Kolshorn, I.Brehm, H.Meier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1449-1456.
b) H.Meier, U.Stalmach, H.Kolshorn, *Acta Polymer* **1997**, *48*, 379-384.
- [14] H.Meier, S.Kim, *Eur.J.Org.Chem.* **2001**, 1163-1167.
- [15] J.E.McMurry, *Chem.Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
- [16] A.E.Siegrist, *Helv.Chim.Acta* **1966**, *50*, 907.
- [17] a) R.F.Heck, H.A.Dieck, *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.

- b) R.F.Heck, *Org.React.* **1982**, 27, 345-390.
- [18] A.deMeijere, F.E.Meyer, *Angew.Chem.* **1994**, 106, 2473-2506.
- [20] G.Wittig, U.Schoellkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318-1326.
- [21] R.Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum, Akad. Verl., **1996**, 313
- [22] L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel, *Chem.Ber.* **1958**, 91, 61-67.
- [23] a) H.Haurath, *Ber.* **1888**, 21, 818-825
b) C.Friedländer, *Ber.* **1905**, 38, 159
- [24] H.-H.Perkampus, Th.Bluhm, *Tetrahedron* **1972**, 28, 2099-2110
- [25] C. F. Allen, J. W. Gates Jr., *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 140.
- [26] P. Mamalis et al., *J.Chem.Soc.* **1965**, 1829-1843.
- [27] H.Detert, E.Sugiono, *Adv.Synth.Catal.* **2001**, 343, 351-359.
- [28] L. Wen, M. Li, J. B. Schlenoff, *J. A. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7726-7733.
- [29] P.G. Hennion, J.G. Anderson, *J.Am.Chem.Soc.* **1946**, 68, 424-426.
- [30] A. Töhl, R. Eckel, *Chem Ber.* **1893**, 26, 1099-1104.
- [31] E. Sugiono, unveröffentlicht.
- [32] J.E. Anthony, S.I. Khan, Y. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3499-3502.
- [33] M.Fetten, M.Lehmann, persönliche Mitteilung.
- [34] a) A.W. Dox, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 5.
b) Pinner, *Chem Ber.* **1883**, 16, 1654 und *Chem Ber.* **1884**, 17, 178.
- [35] F.C. Schaefer; G.A. Peters; *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2778-2784.
- [36] H.-G.Elias, E.Greth, *Makromol. Chem.* **1969**, 123, 203-222.
- [37] H.Strzelecka, C.Jallabert, M.Veber, P.Davidson, A.M.Levelut et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1988**, 161, 395-412.
- [38] H.Meier, M.Lehmann, U.Kolb, *Chem.Europ.J.* **2000**, 6, 2462-2469.
- [39] J.Malthete, A.M.Levelut, N.H.Tinh, *J.Phys.Lett.* **1985**, 46, L875-L880.
- [40] J.Peeling, B.W.Goodwin, T.Schäfer, J.B.Rowbotham, *Can.J.Chem.* **1973**, 51, 2110-2117.
- [41] H.Günther, *NMR-Spektroskopie 3.Aufl.* Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1992**, S.310ff.
- [42] R.Erkel, H. Fruehbeis, *Z.Naturforsch. B Anorg.Chem. Org.Chem.* **1982**, 37, 1472-1480.

- [43] a) R.Schenk, H.Gregorius, K.Müllen, *Adv.Mater.* **1991**, 3, 492.
b) R.Schenk, H.Gregorius, K.Meerholz, J.Heinze, K.Müllen, *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, 113, 2634-2647.
c) B.Tian, G.Zerbi, R.Schenk, K.Müllen, *J.Chem.Phys.* **1991**, 95, 3191-3197.
d) H.-P.Weitzel, A.Bohnen, K.Müllen, *Makromol.Chem.* **1990**, 191, 2815.
- [44] a) H.Meier, R.Petermann, J.Gerold, *Chem.Commun.* **1999**, 11, 977-978.
b) H.Meier, J.Gerold, H.Kolshorn, W.Baumann, M.Bletz, *Angew.Chem.* **2002**, 114, 302-306; *Angew.Chem.Int.Ed.* **2002**, 41, 292-295.
- [45] R.Eidenschink, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, 18, 168-176.
- [46] F.Reinitzer, *Monatshefte Chemie* **1888**, 9, 421.
- [47] O.Lehmann, *Z.phys.Chem.* **1889**, 4, 462
- [48] D.Shen, S.Diele, I.Wirth, C.Tschirske, *Chem.Commun.* **1998**, 2573
- [49] W.Weissflog et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1999**, 328, 101.
- [50] M.Ballauff, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 22, 63-68.
- [51] S.Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, K.A.Suresh, *Pramana* **1977**, 7, 471.
- [52] D.Vorländer, *Z.phys.Chem.* **1923**, 105, 211.
- [53] H.J.Backer, S.Van der Baan, *Recl.Trav.chim.Pays-Bas Belg.* **1937**, 56, 1161.
- [54] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.), *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, VCH-Wiley, Weinheim **1998**.
- [55] a) S.Chandrasekhar, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1981**, 63, 171-180
b) J.Malthete, A.M.Levelut, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1981**, 71, 111-135
c) C.Destrade, P.Foucher, H.Gasparoux, N.H.Tinh, J.Malthete, A.M.Levelut, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1984**, 106, 121-146
d) S.Chandrasekhar, *Liq.Cryst.* **1993**, 14, 3-14.
- [56] B.Kohne, K.Praefcke, *Chimia* **1987**, 41, 196-198
- [57] a) A.Stabel, P.Herwig, K.Müllen, J.P.Rabe, *Angew.Chem.* **1995**, 107, 1768
b) S.P.Brown, I.Schnell, J.D.Brand, K.Müllen, H.W.Spiess, *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121, 6712.
- [58] H.Meier, *Synthesis* **2002**, 1213-1228.
- [59] B.Kohne, K.Praefcke, *Angew.Chem.* **1984**, 96, 70.
- [60] H.D.Koswig, *Flüssige Kristalle*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.

- [61] N.Boden, R.J.Bushby, J.Clements, B.Movghar, *J.Mater.Chem.* **1999**, *9*, 2081-2086.
- [62] A.M.van de Craats, J.M.Warman, A.Fechtenkötter, J.Brand, M.Harbison, K.Müllen, *Adv.Mater.* **1999**, *11*, 1469-1472.
- [63] H.Meier, M.Lehmann, *Angew.Chem.* **1998**, *110*, 666-669.
- [64] M.Lehmann, B.Schartel, M.Hennecke, H.Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377-13394.
- [65] a) R.A.Vora, N.C.Patel, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1985**, *129*, 159
b) G.G.Barclay, C.K.Ober, K.I.Papathomas, D.W.Wang, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2947
c) D.Goldmann, D.Janietz, C.Schmidt, J.H.Wendorff, *Liq.Cryst.* **1998**, *25*, 711
d) C.-H.Lee, T.Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3993-3996
e) C.-H.Lee, T.Yamamoto, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **2002**, *378*, 13-21.
- [66] a) Y.-H.Wang et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1996**, *287*, 109-113
b) W.-J. Lo et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1997**, *308*, 133-146.
- [67] a) A.A.Lucas, *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht MNU* **2002**, *55*, 142-151
b) B.K.Vainshtein, V.M.Fridkin, V.L.Indenbom, *Modern Crystallography II – Structure of Crystals*, Springer-Verlag Berlin, **1982**, 254.
- [68] T.Niori, F.Sekine, J.Watanabe, T.Furukawa, H.Takezoe, *J.Mater.Chem.* **1996**, *6*, 1231.
- [69] R.Störmer, *Ber.* **1909**, *42*, 4865-4871.
- [70] R.B.Woodward, R.Hoffmann, *Angew.Chem.* **1969**, *81*, 797.
- [71] G.Ciamician, G.Silber, *Ber.* **1902**, *35*, 4128-4131.
- [72] H.Stegemeyer, *Chimia* **1965**, *19*, 535-536.
- [73] a) G.Wegner, *Pure Appl.Chem.* **1977**, *49*, 443-454
b) W.L.Dilling, *Chem.Rev.* **1983**, *83*, 1-47
c) M.Hasegawa, *Chem.Rev.* **1983**, *83*, 507-518.
- [74] F.A.Stuber, H.Ulrich, D.V.Rao, A.A.R.Sayigh, *J.Appl.Polym.Sci.* **1969**, *13*, 2247-2255.
- [75] H.G.Bührer, R.Aeschbach, T.Phillipou, J.-J.Parnaud, H.-G.Elias, *Makromol.Chem.* **1972**, *157*, 13-22.
- [76] J.J.Wolff, F.Siegler, R.Matschiner, R.Wortmann, *Angew.Chem.* **2000**, *112*,

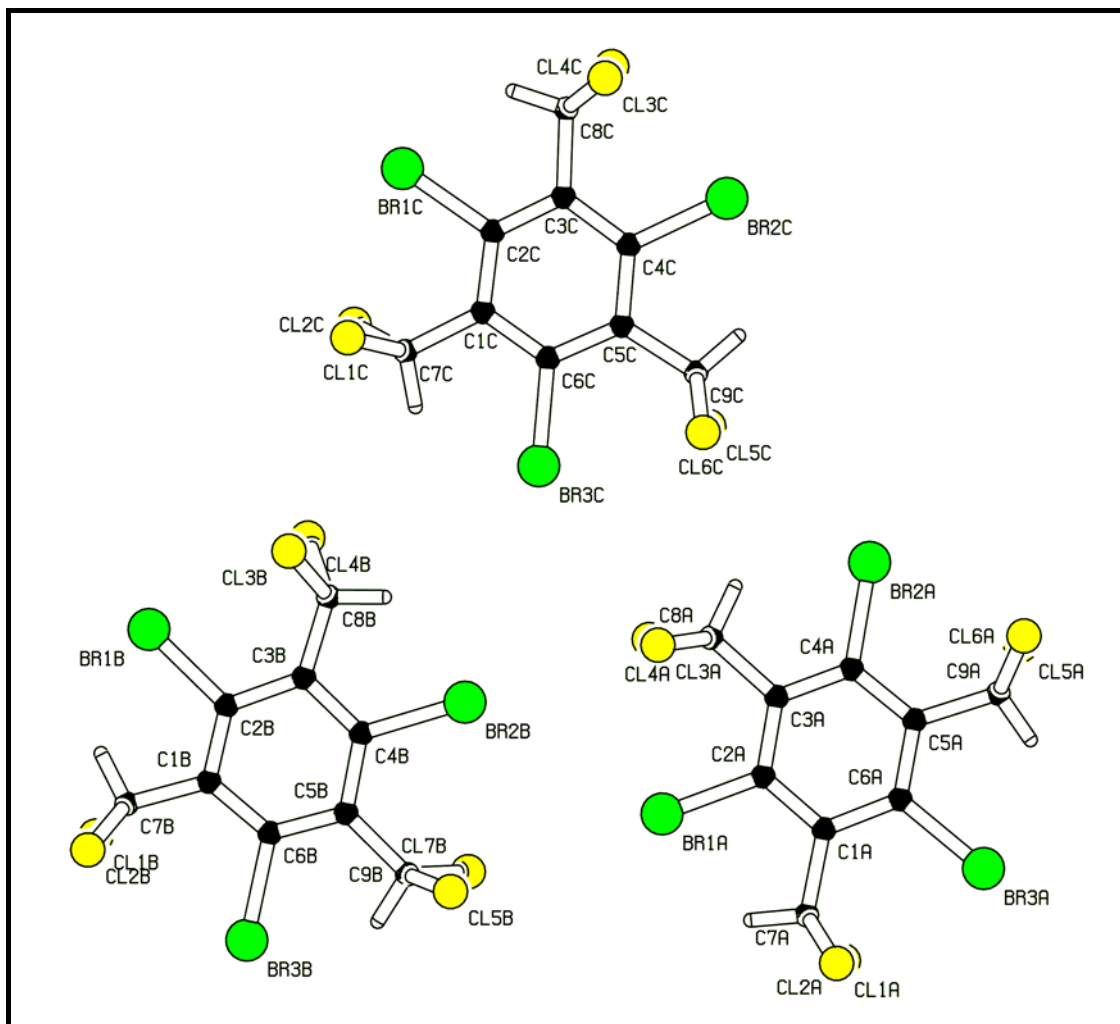
- 1494-1498, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2000**, *39*, 1436-1439.
- [77] Bong Rea Cho et al., *Chem.Europ.J.* **2002**, *8*, 3907-3916.
- [78] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 18. Auflage, 167-168.
- [79] a) A.Wohl, *Chem.Ber.* **1919**, *52*, 51-53
b) K.Ziegler et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *551*, 80-119.
- [80] a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Chem Ber.* **1898**, *31*, 1048-1055.
b) A.E. Arbusow, *Chem. Zentr.* **1906**, *II*, 1639-1641.
- [81] G.Wittig, G.Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [82] Kolesnikow, Pogosjan, *Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Khim.* **1958**, 211-213 (eng.Ed.).
- [83] G.W.Gray, B. Jones, *J.Chem.Soc.* **1954**, 1467-1470.
- [84] R.Brettle, D.A.Dunmur, N.J.Hindley, C.M.Marson, *J.Chem.Soc. Perkin Trans.1* **1993**, 775-782.
- [85] Atkinson et al., *Can.J.Chem.* **1965**, *43*, 1614-1622.
- [86] Die Zuordnung der Signale wurde durch zweidimensionale NMR-Methoden (HMQC, HMBC) abgesichert.
- [87] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 18. Auflage, 492-495.
- [88] H.-D. Becker, A. Björk, E. Adler, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1596-1600.
- [89] W.Longinow, E.Margoliss, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1929**, *45*, 156-167.
- [90] H. Kretzschmann, K. Mueller, H. Kolshorn, D. Schollmeyer; H. Meier, *Chem Ber.* **1994**, *127*, 1735-1746.
- [91] A.Piskala, A.H.Rehan, M.Schlosser, *Collect.Czech.Chem.Commun.* **1983**, *48*, 3539-3551.
- [92] L.I.Smith, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 95.
- [93] G.Zerban, H.Meier, *Z.Naturforsch.B* **1993**, *48*, 171-184.
- [94] J.Eldo, E.Arunkumar, A.Ajayaghosh, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6241-6244.
- [95] T.Sohda, K.Mizuno, E.Imamiya, H.Tawada, K.Meguro, et al., *Chem.Pharm.Bull.* **1982**, *30*, 3601-3616.
- [96] H. Meier, E. Prass, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z.Naturforsch.B* **1988**, *43*, 889-896.

10 Anhang

10.1 Anhang A: Abkürzungen und Symbole

a.u.	arbitrary units
Ac	acetyl
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DSC	differential scanning calorimetry (Differentialkalorimetrie)
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
EI	electron impact (Elektronenstoß Ionisation)
EKL	Effektive Konjugationslänge
Et	Ethyl
FD	Felddesorption
HMBC	Heteronuclear Multi Bond Correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC	liquid crystal (Flüssigkristall)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz)
NOE	Nuclear Overhauser Effect (Kern Overhauser Effekt)
OPV	Oligophenylenvinylen
PFT	Puls-Fourier-Transform
Ph	Phenyl

quant.	quantitativ
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T _{cl}	Klärtemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
VIS	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums (visible)

10.2 Anhang B: Röntgenstrukturdaten von **K3**

Summenformel



Molgewicht

563.54 g mol^{-1}

Kristallgröße

0.1 x 0.2 x 0.30 mm^3

Absorption

 $\mu = 18.55 \text{ mm}^{-1}$ mit psiscans

Transmission

 $T_{\min} = 0.66, T_{\max} = 0.99$

Raumgruppe

P 6₃ (hexagonal)

Gitterkonstanten (berechnet aus 25 Reflexen mit $13^\circ < \theta < 55^\circ$)	$a = 16.4706(7)\text{\AA}$ $b = 16.4706(7)\text{\AA}$ $c = 17.318(10)\text{\AA}$ $V = 7148(1)\text{\AA}^3$ $F(000) = 4752$	$\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 90.0^\circ$ $\gamma = 120.0^\circ$ $z = 18$
Temperatur	22°C	
Dichte	$d_{\text{rön}} = 2.356\text{gcm}^{-3}$	

Datensammlung

Diffraktometer	CAD4-Enraf	Nonius
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$	Graphitmonochromator
Scan - Typ	$\omega/2\theta$ -scans	
Scan - Breite	0.9+0.14*tan(θ)°	
Meßbereich	$1.5^\circ \leq \theta \leq 74^\circ$	
	$-17 \leq h \leq 17 \quad -14 \leq k \leq 17 \quad -32 \leq l \leq 37$	
Reflexzahl: gemessen unabhängige beobachtete	16783 7484 5705 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)	(mit Friedel Paaren) $R_{\text{int}}=0.1328$

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsabfall von ca. 25 % mit kubischen Spline anhand der Kontrollreflexe korrigiert.	
Lösung	Programm: SIR-92 (Direkte Methoden)	
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 487 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0801 * P)^2 + 61.53 * P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$ Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.	
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.1844$ ($R1=0.0684$ für beobachtete Reflexe 0.0975 für alle Reflexe)	

Fitgüte	S=1.027	
Flack Parameter	x=0.07(7)	
maximale der Parameter	0.000* e.s.d	Änderung
maximale diff. Fouriersynthese	Peakhöhe 2.46, -1.31 eÅ ⁻³	in

Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum U_{ij} * a_i * a_j * \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Atom	X	Y	Z	U _{äq}
Br1A	0.42802(9)	0.5877(1)	0.55726(9)	0.0639(9)
Br2A	0.17022(9)	0.19790(9)	0.55104(6)	0.0358(6)
Br3A	0.03862(9)	0.4565(1)	0.56198(7)	0.0429(7)
Cl1A	0.2199(3)	0.6453(3)	0.6029(2)	0.050(2)
Cl2A	0.2099(3)	0.6351(3)	0.5072(2)	0.051(2)
Cl3A	0.4305(3)	0.4129(3)	0.6099(1)	0.044(2)
Cl4A	0.4392(3)	0.4084(4)	0.5144(2)	0.054(2)
Cl5A	-0.0126(3)	0.1949(3)	0.5046(1)	0.041(2)
Cl6A	-0.0149(3)	0.1869(3)	0.6011(2)	0.049(2)
C1A	0.2316(8)	0.5086(8)	0.5567(4)	0.019(3)
C2A	0.3044(9)	0.4882(9)	0.5568(5)	0.029(4)
C3A	0.2862(8)	0.3959(8)	0.5570(5)	0.021(3)
C4A	0.1947(8)	0.3219(8)	0.5546(5)	0.021(3)
C5A	0.1192(8)	0.3392(8)	0.5552(4)	0.017(3)
C6A	0.1384(8)	0.4319(9)	0.5573(4)	0.022(3)
C7A	0.2542(10)	0.6099(10)	0.5554(5)	0.034(4)
C8A	0.3651(8)	0.3717(9)	0.5611(5)	0.023(4)
C9A	0.0167(9)	0.2613(9)	0.5533(5)	0.026(4)
Br1B	0.3061(2)	0.3537(1)	0.2179(1)	0.074(1)
Br2B	0.4143(1)	0.0798(2)	0.23885(8)	0.067(1)
Br3B	0.0339(1)	-0.0310(2)	0.2090(1)	0.102(1)
Cl1B	0.0574(7)	0.1729(9)	0.1621(3)	0.160(9)
Cl2B	0.0344(4)	0.1617(4)	0.2557(2)	0.075(3)
Cl3B	0.4694(4)	0.3464(4)	0.2796(2)	0.090(3)
Cl4B	0.4981(3)	0.3501(3)	0.1852(2)	0.067(2)
Cl5B	0.2033(7)	-0.1090(4)	0.2710(2)	0.124(5)
Cl7B	0.2383(7)	-0.0977(5)	0.1778(2)	0.117(5)
C1B	0.1799(10)	0.1578(10)	0.2153(5)	0.030(4)
C2B	0.2710(10)	0.2260(9)	0.2200(5)	0.031(4)
C3B	0.346(1)	0.2065(10)	0.2262(5)	0.032(4)
C4B	0.3204(10)	0.1125(10)	0.2264(5)	0.032(4)

C5B	0.227(1)	0.039(1)	0.2228(6)	0.038(4)
C6B	0.161(1)	0.066(1)	0.2150(5)	0.037(4)
C7B	0.108(1)	0.186(1)	0.2100(7)	0.058(5)
C8B	0.446(1)	0.275(1)	0.2310(6)	0.051(5)
C9B	0.198(2)	-0.063(1)	0.2204(7)	0.067(5)
Br1C	0.6742(1)	0.7298(1)	0.38606(9)	0.0644(9)
Br2C	0.4398(1)	0.3363(1)	0.40200(7)	0.0439(7)
Br3C	0.2793(1)	0.5704(1)	0.38653(7)	0.0498(8)
Cl1C	0.5315(4)	0.8005(3)	0.4264(2)	0.058(2)
Cl2C	0.5432(4)	0.7908(3)	0.3315(2)	0.059(2)
Cl3C	0.6402(3)	0.4829(4)	0.4526(2)	0.060(2)
Cl4C	0.6499(3)	0.4727(4)	0.3568(2)	0.056(2)
Cl5C	0.2148(3)	0.3623(3)	0.3439(2)	0.056(2)
Cl6C	0.2104(3)	0.3711(3)	0.4406(2)	0.050(2)
C1C	0.4747(8)	0.6350(9)	0.3855(5)	0.024(3)
C2C	0.5520(9)	0.6214(9)	0.3896(5)	0.026(4)
C3C	0.5438(9)	0.5348(10)	0.3969(5)	0.029(4)
C4C	0.4528(9)	0.4566(9)	0.3970(5)	0.025(4)
C5C	0.3732(9)	0.4665(9)	0.3928(5)	0.025(4)
C6C	0.3855(9)	0.5570(9)	0.3892(5)	0.029(4)
C7C	0.482(1)	0.7301(10)	0.3797(5)	0.036(4)
C8C	0.634(1)	0.530(1)	0.4019(5)	0.037(4)
C9C	0.2777(10)	0.3775(10)	0.3934(5)	0.034(4)

anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br1A	0.0095(6)	0.0164(7)	0.157(2)	0.0000(6)	-0.001(1)	0.008(1)
Br2A	0.0226(7)	0.0114(6)	0.076(1)	0.0106(5)	-0.0067(8)	-0.0057(7)
Br3A	0.0155(6)	0.0242(7)	0.096(1)	0.0152(6)	0.0026(8)	-0.0030(8)
Cl1A	0.070(3)	0.029(2)	0.062(3)	0.032(2)	-0.011(2)	-0.014(2)
Cl2A	0.061(3)	0.038(2)	0.063(3)	0.032(2)	0.006(2)	0.016(2)
Cl3A	0.025(2)	0.049(2)	0.060(3)	0.021(2)	-0.013(2)	-0.004(2)
Cl4A	0.042(2)	0.076(3)	0.062(3)	0.042(2)	0.018(2)	0.010(2)
Cl5A	0.030(2)	0.027(2)	0.060(3)	0.009(2)	-0.018(2)	-0.013(2)
Cl6A	0.034(2)	0.038(2)	0.060(3)	0.006(2)	0.016(2)	0.013(2)
C1A	0.016(4)	0.016(4)	0.029(5)	0.011(3)	0.002(4)	-0.003(4)
C2A	0.025(5)	0.026(5)	0.041(5)	0.016(4)	0.000(4)	0.000(4)
C3A	0.015(4)	0.020(4)	0.031(5)	0.011(3)	-0.001(4)	-0.003(4)
C4A	0.022(4)	0.017(4)	0.028(5)	0.012(3)	0.003(4)	0.000(4)
C5A	0.013(4)	0.016(4)	0.021(4)	0.007(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C6A	0.013(4)	0.025(4)	0.032(5)	0.013(3)	-0.005(4)	0.000(4)
C7A	0.030(5)	0.032(5)	0.043(5)	0.018(4)	0.001(4)	0.002(4)
C8A	0.013(4)	0.029(5)	0.033(5)	0.015(4)	-0.003(4)	-0.002(4)
C9A	0.024(4)	0.021(4)	0.030(5)	0.010(3)	0.001(4)	0.001(4)
Br1B	0.067(1)	0.0254(8)	0.135(2)	0.0282(9)	-0.008(1)	-0.006(1)
Br2B	0.051(1)	0.071(1)	0.106(2)	0.051(1)	-0.007(1)	0.003(1)
Br3B	0.0229(10)	0.052(1)	0.193(3)	-0.0089(9)	-0.013(1)	-0.010(2)
Cl1B	0.156(8)	0.35(2)	0.076(5)	0.20(1)	-0.025(5)	0.003(7)

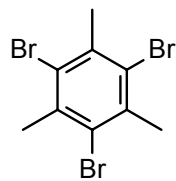
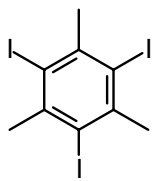
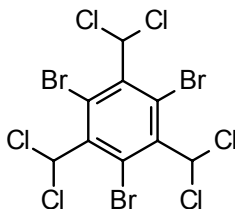
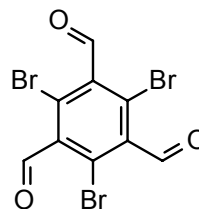
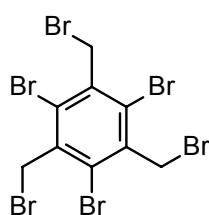
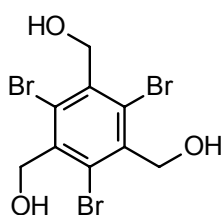
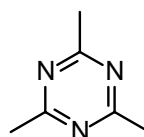
C12B	0.064(3)	0.110(4)	0.086(4)	0.070(3)	0.010(3)	0.001(3)
C13B	0.078(4)	0.066(3)	0.082(4)	0.002(3)	-0.039(3)	-0.025(3)
C14B	0.035(2)	0.042(2)	0.091(4)	-0.005(2)	0.014(2)	0.001(2)
C15B	0.239(10)	0.043(3)	0.087(4)	0.068(5)	-0.033(5)	0.010(3)
C17B	0.210(9)	0.093(5)	0.102(5)	0.116(6)	-0.055(5)	-0.060(4)
C1B	0.027(5)	0.032(5)	0.035(5)	0.018(4)	0.000(4)	0.005(4)
C2B	0.036(5)	0.025(5)	0.037(5)	0.018(4)	0.000(4)	0.001(4)
C3B	0.033(5)	0.028(5)	0.035(5)	0.015(4)	-0.003(4)	0.003(4)
C4B	0.029(5)	0.037(5)	0.042(5)	0.025(4)	0.001(4)	0.002(4)
C5B	0.039(5)	0.033(5)	0.045(5)	0.020(4)	-0.002(4)	0.000(4)
C6B	0.031(5)	0.034(5)	0.040(5)	0.012(4)	0.002(4)	-0.003(4)
C7B	0.054(6)	0.063(6)	0.065(7)	0.034(5)	0.002(4)	0.004(4)
C8B	0.047(6)	0.047(6)	0.054(6)	0.019(4)	-0.005(4)	0.003(4)
C9B	0.071(7)	0.059(7)	0.075(7)	0.036(5)	0.000(5)	0.004(5)
Br1C	0.0190(8)	0.0314(9)	0.128(2)	0.0012(7)	0.005(1)	0.006(1)
Br2C	0.0380(9)	0.0241(7)	0.076(1)	0.0203(7)	0.0040(8)	0.0047(8)
Br3C	0.0209(7)	0.0361(8)	0.099(2)	0.0195(7)	0.0087(9)	0.0117(10)
C11C	0.090(3)	0.030(2)	0.056(3)	0.032(2)	-0.001(2)	-0.011(2)
C12C	0.074(3)	0.030(2)	0.049(3)	0.008(2)	-0.003(2)	0.010(2)
C13C	0.039(2)	0.089(4)	0.056(3)	0.036(2)	-0.005(2)	0.011(2)
C14C	0.050(3)	0.079(3)	0.065(3)	0.051(3)	0.014(2)	0.003(2)
C15C	0.030(2)	0.048(2)	0.067(3)	0.003(2)	-0.006(2)	-0.010(2)
C16C	0.022(2)	0.051(2)	0.061(3)	0.006(2)	0.015(2)	0.023(2)
C1C	0.016(4)	0.024(4)	0.028(5)	0.008(3)	0.002(4)	0.002(4)
C2C	0.021(4)	0.025(4)	0.032(5)	0.010(4)	0.004(4)	0.002(4)
C3C	0.026(5)	0.030(5)	0.030(5)	0.013(4)	-0.003(4)	-0.002(4)
C4C	0.029(5)	0.019(4)	0.032(5)	0.015(4)	0.002(4)	0.003(4)
C5C	0.021(4)	0.028(5)	0.031(5)	0.015(4)	0.003(4)	-0.002(4)
C6C	0.024(4)	0.031(5)	0.037(5)	0.018(4)	0.002(4)	0.001(4)
C7C	0.038(5)	0.032(5)	0.042(5)	0.020(4)	-0.004(4)	0.004(4)
C8C	0.031(5)	0.042(5)	0.047(6)	0.024(4)	0.002(4)	0.002(4)
C9C	0.033(5)	0.028(5)	0.039(5)	0.014(4)	0.004(4)	0.002(4)

Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

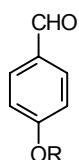
Atom	X	Y	Z	U_{iso}
H7A	0.32269	0.64839	0.55379	0.040
H8A	0.33449	0.30319	0.56191	0.028
H9A	0.02133	0.29177	0.55399	0.031
H7B	0.14638	0.25479	0.21177	0.070
H8B	0.47864	0.23963	0.23483	0.061
H9B	0.13067	0.09359	0.21462	0.081
H7C	0.41821	0.71889	0.37707	0.043
H8C	0.68571	0.59434	0.40132	0.045
H9C	0.28932	0.32481	0.39547	0.041

10.3 Anhang C: Verzeichnis der Verbindungen

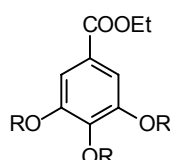
10.3.1 Kernbausteine

**K1****K2****K3****K4****K5****K6****K7**

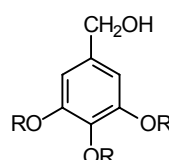
10.3.2 Armbausteine



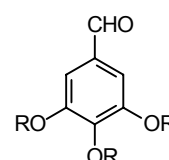
- A1a** : R = C₃H₇
A1b : R = C₅H₁₁
A1c : R = C₆H₁₃
A1d : R = C₇H₁₅
A1e : R = C₈H₁₇
A1f : R = C₁₀H₂₁
A1g : R = C₁₂H₂₅



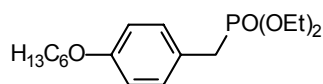
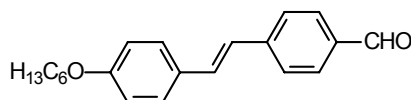
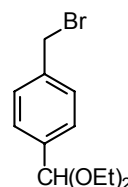
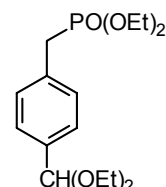
- R = C₆H₁₃ : **A2a**
R = C₈H₁₇ : **A2b**
R = C₁₀H₂₁ : **A2c**
R = C₁₂H₂₅ : **A2d**
R = C₁₆H₃₃ : **A2e**
R = 3,7-Dimethyloctyl : **A2f**

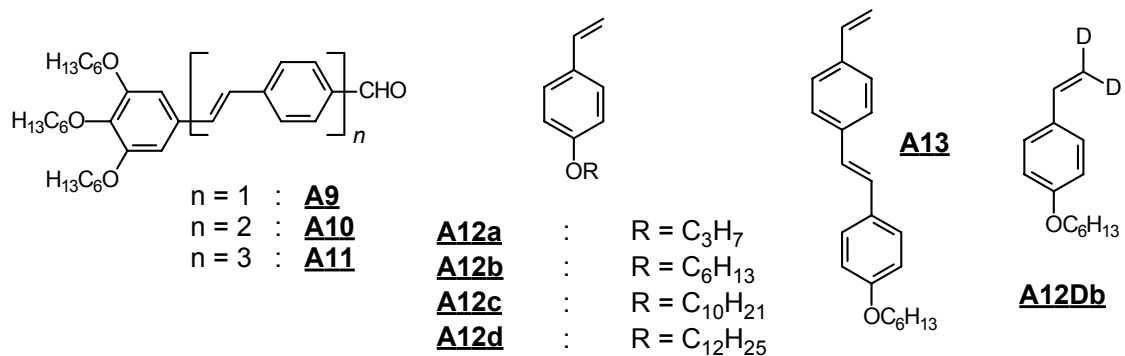


- A3a**
A3b
A3c
A3d
A3e
A3f

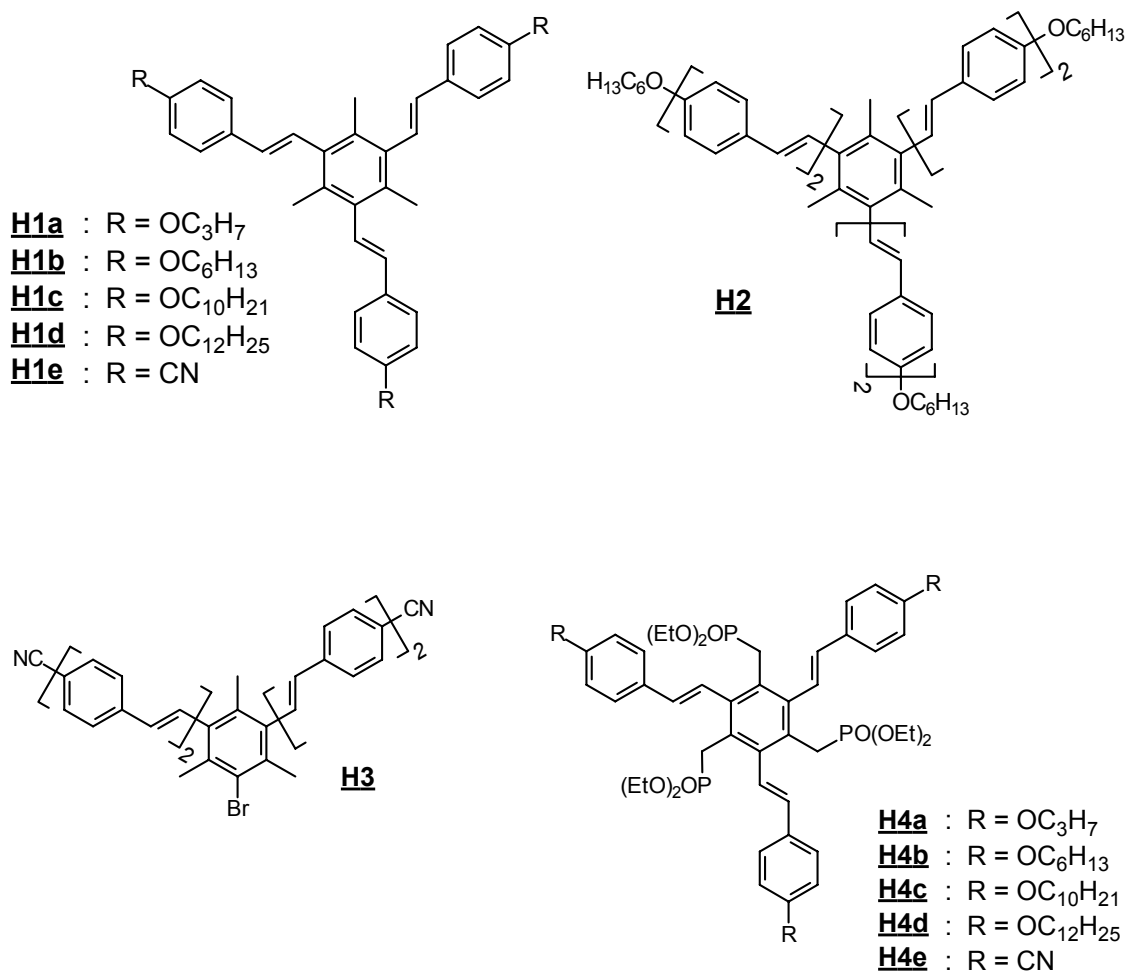


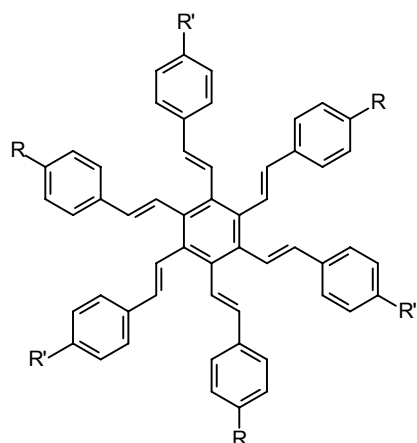
- A4a**
A4b
A4c
A4d
A4e
A4f

**A5****A6****A7****A8**



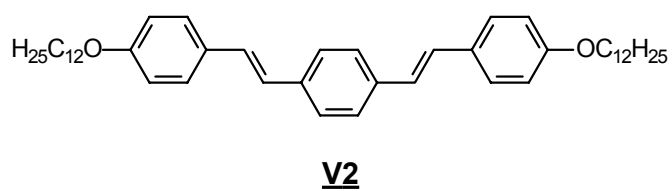
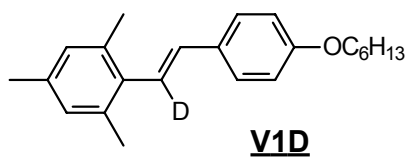
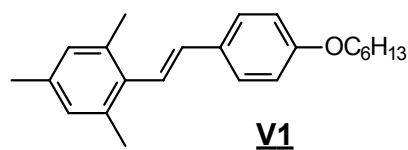
10.3.3 Hexastyrylbenzole



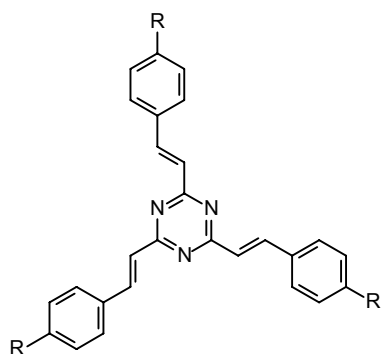


- H5a** : R = R' = OC₃H₇
H5b : R = R' = OC₆H₁₃
H5c : R = R' = OC₁₀H₂₁
H5d : R = R' = OC₁₂H₂₅
H5e : R = CN, R' = OC₆H₁₃

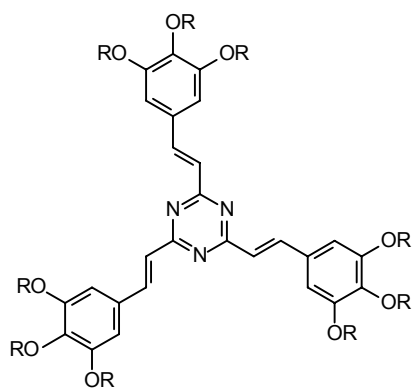
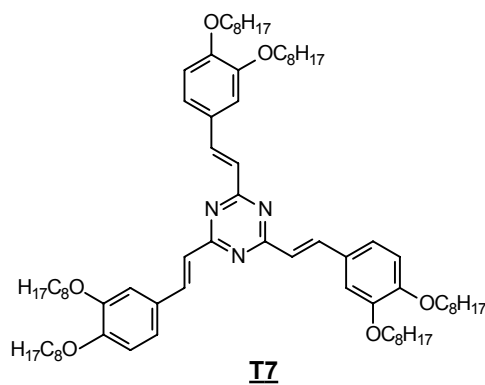
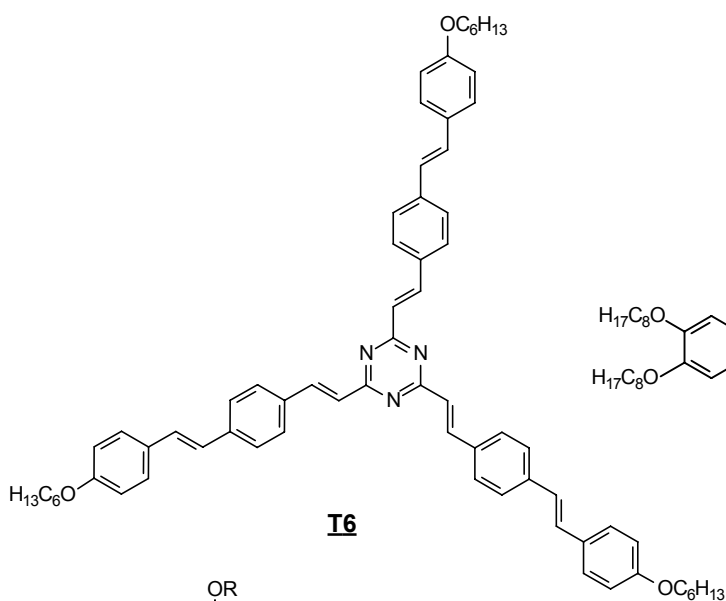
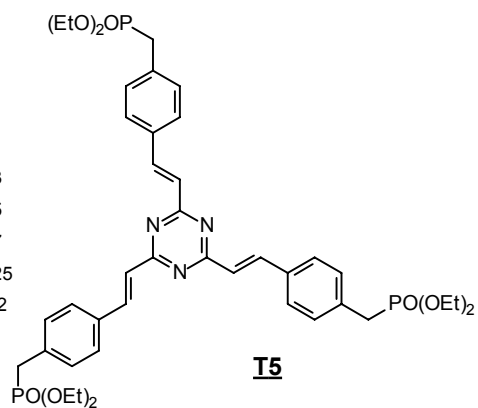
10.3.4 Vergleichsverbindungen



10.3.5 Tristyryltriazine



- T1** : R = H
T2a : R = OCH₃
T2b : R = OC₃H₇
T2c : R = OC₅H₁₁
T2d : R = OC₆H₁₃
T2e : R = OC₇H₁₅
T2f : R = OC₈H₁₇
T2g : R = OC₁₂H₂₅
T3 : R = N(CH₃)₂
T4 : R = CH₃



- T8a** : R = C₆H₁₃
T8b : R = C₈H₁₇
T8c : R = C₁₀H₂₁
T8d : R = C₁₂H₂₅
T8e : R = C₁₆H₃₃
T8f : R = 3,7-Dimethyloctyl

