

**Supramolekular organisierte Farbstoffe:
Synthese und Charakterisierung
flüssigkristalliner Isatin- und Indigo-Derivate**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jan H. Porada

aus Göttingen

Köln 2009

Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Prof. Dr. A. Griesbeck

Prof. Dr. C. Tschierske

Tag der mündlichen Prüfung:

1. Juli 2009

Meinen Eltern

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit zwischen September 2005 und Mai 2009 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-G. Schmalz unter wissenschaftlicher Leitung von Dr. D. Blunk durchgeführt.

Ihnen gilt daher mein besonderer Dank für die Möglichkeit diesem interessanten Thema unter hervorragenden Arbeitsbedingungen nachgehen zu können. Insbesondere danken möchte ich Herrn Dr. D. Blunk für die gute Betreuung, die vielen fruchtbaren, wissenschaftlichen Diskussionen und die Anregungen, die daraus hervor gingen sowie die Möglichkeit zahlreiche Konferenzen und Fortbildungen besuchen zu können. Danke, Dirk.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. F. Gießelmann für die Möglichkeit bedanken in seinem Arbeitskreis die für diese Arbeit wichtigen Röntgenstreuexperimente durchführen zu können. Bei Prof. Dr. J. Lagerwall bedanke ich mich für seine Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. A. Griesbeck gilt mein Dank für die Übernahme der zweiten Begutachtung und Prof. Dr. C. Tschierske für das zusätzliche Gutachten.

Für materielle bzw. finanzielle Unterstützung danke ich der Firma *Merck*, der GDCh, der Kurt-Alder-Stiftung und der Käthe-Hack-Stiftung.

Meine Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne das Mitwirken zahlreicher Personen in den analytischen Abteilungen. Mein Dank gilt daher Herrn Dr. N. Schlörer, Frau Dr. K. Etzenbach-Effers, Frau K. König und Frau D. Naumann für die Aufnahmen der NMR-Spektren, Herrn G. Arnold-Hässlich für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei Software-Problemen sowie Herrn Dr. W. Tyrra für die Beratung bei der Interpretation von Fluor-Kopplungen. Mein Dank kommt weiterhin Herrn C. Schmitz für die Durchführung der Elementaranaysen zu. Herrn Dr. J. Neudörfl und Herrn Dr. H. Lex danke ich für die Bestimmung der Kristallstrukturen auch bei schwierigen Fällen. Für die massenspektrometrischen Analysen danke ich Herrn Dr. M. Schäfer und Herrn M. Neihls und für die Instandhaltung der GC-MS-Geräte Herrn Dipl.-Ing. A. Adler.

Außerdem gilt mein Dank der Lehrstuhlsekretärin Frau A. Bitners und allen hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Atmosphäre.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Verena Hack, Andrea Hunold, Peter Huy, Tobias Robert und Jutta Schütte.

Ganz besonders möchte ich mich bei den vielen netten Mitarbeitern der Schmalz'schen und Blunk'schen Arbeitskreise bedanken, die dazu beigetragen haben die tägliche Arbeit, selbst

bei Phasen des Misserfolgs, zu einem freudigen Ereignis werden zu lassen. Danke für die schöne Zeit.

Aber nicht nur in Köln bin ich auf nette und hilfsbereite Mitarbeiter getroffen. Die Durchführung und Interpretation der Röntgenmessungen wäre ohne die stets freundliche Hilfe von Nadia Kapernaum, Constanze Hägele und Ute Dawin aus Stuttgart kaum möglich gewesen.

Eine große Hilfe, gerade in der schwierigen letzten Zeit des Schreibens, war mir meine „Leidensgenossin“ Stefanie Ritter. Die vielen geführten Gespräche über unseren gemeinsamen Feind „EDV“ halfen mir sowohl praktisch, als auch emotional.

Ein ganz besonderer Dank geht an Eva. Ohne ihre aufopferungsvolle Unterstützung wäre diese Arbeit nicht geglückt. Ihre Liebe und ihr schier endloses Verständnis in der Endphase gaben mir die nötige moralische Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich durch ihre liebevolle Erziehung und ihren unerschütterlichen Glauben an mich in allen Lebenslagen unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Jan H. Porada

Supramolekular organisierte Farbstoffe:

Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Isatin- und Indigo-Derivate

Die geordnete Ausrichtung von Materie auf molekularer Ebene ist Basis zahlreicher technologischer Anwendungen. Flüssigkristalle nehmen aufgrund ihrer einzigartigen Kombination aus Anisotropie und hoher molekularer Dynamik dabei eine besondere Position ein. Durch Einbringen funktioneller Molekülbereiche, wie z.B. Chromophore in die molekulare Struktur eines Mesogens können zusätzliche, anisotrope Effekte erzielt werden.

Unter diesem Gesichtspunkt wird zunächst ein effizientes Konzept zur Synthese flüssigkristalliner Indigo-Derivate aus entsprechenden Isatin-Vorstufen präsentiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird dessen hohe Diversitätsorientierung anhand der Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen unter Beweis gestellt. Einige der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Isatin-Derivate zeigen selbst flüssigkristalline Phasen, die in Anbetracht der molekularen Gestalt interessante Effekte aufweisen könnten.

Der zweite Teil widmet sich daher der Untersuchung der flüssigkristallinen Isatin-Derivate. Es werden zwei mögliche Modelle supramolekularer Anordnungen vorgestellt und deren physikalische Implikationen diskutiert. Die Befunde an einer großen Vielfalt verschiedener Isatin-Derivate werden in Hinblick auf diese Modelle erörtert.

Im dritten Teil werden die Untersuchungen eines weiten Strukturraums von Indigo-Derivaten mit einer hohen Diversität flüssigkristalliner Phasen präsentiert. Dabei wurde eine Reihe von Substanzen mit ungewöhnlich stark ausfallendem photochromen Effekt entdeckt, deren Verhalten eingehend beschrieben wird.

Anhand der molekularen Geometrie aus Kristallstrukturen verschiedener Indigo-Derivate wird das Auftreten bzw. Ausbleiben flüssigkristalliner Eigenschaften für bestimmte Substitutionsmuster begründet.

Einige der im Rahmen dieser Arbeit entdeckten flüssigkristallinen Phasen sind sehr außergewöhnlich und werden daher detaillierter diskutiert. Es wird dabei ein einfaches Modell der supramolekularen Orientierung vorgestellt.

Letztlich werden die zur supramolekularen Organisation von Isatin- und Indigo-Derivaten gesammelten Ergebnisse zusammengefasst und ein konkreter Ausblick auf Basis dieser Erkenntnisse geliefert.

Abstract

Jan H. Porada

Supramolecular Organised Dyes:

Synthesis and Characterisation of Liquid Crystalline Isatin- and Indigo-Derivatives

The spatial alignment of matter on the molecular level is the basis for numerous technical applications. Liquid crystals take an eminent position in this respect, due to their unique combination of anisotropy and high molecular dynamics. By incorporating functional molecular moieties like chromophores into the molecular structure of a mesogen, additional anisotropic effects can be achieved.

Therefore, an efficient concept for the synthesis of liquid crystalline Indigo derivatives applying structurally related Isatin precursors is presented. In the first part the high diversity claim of this synthetic approach is proofed by the synthesis of a large variety of compounds. Within the scope of this work it was found that some of the synthesised Isatin derivatives also form liquid crystalline phases, which could, considering their molecular structure, exhibit interesting effects.

Therefore, the second part is devoted to the examination of the liquid crystalline Isatin derivatives. Two possible models of supramolecular arrangements are presented and their physical implications are discussed. The findings with respect to a large variety of different Isatin based compounds are argued regarding to the models.

In the third part of this thesis, studies on a wide diversity of Indigo derivatives exhibiting several different liquid crystalline phases are presented. Some of the substances exhibit an unusually strong photochromic effect, which is described in more detail.

By examination of the molecular structure of different Indigo derivatives from their crystal structure the occurrence and absence of liquid crystalline properties, respectively, is explained with respect to certain substitution patterns.

Some of the liquid crystalline phases discovered in this work are highly interesting and are therefore discussed elaborately. A simple model of their supramolecular orientation is suggested.

Finally the results from the investigation of the supramolecular arrangement of Isatin- and Indigo-Derivatives are summarised and an outlook on the basis of the gained insight is presented.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Grundlagen</i>	2
2.1	Flüssigkristalle	2
2.1.1	Einordnung des flüssigkristallinen Zustandes	2
2.1.2	Triebkräfte supramolekularer Selbstorganisation.....	3
2.1.3	Phasentypen thermotroper Flüssigkristalle.....	5
2.1.4	Polare flüssigkristalline Phasen	13
2.1.5	Methoden zur Bestimmung flüssigkristalliner Phasen	17
2.2	Farbstoffe	22
2.2.1	Molekulare Ursachen des Farberscheinens	22
2.2.2	Indigo.....	24
3	<i>Aufgabenstellung und Konzeption</i>	30
3.1	Motivation	30
3.2	Aufgabenstellung	31
3.3	Konzeption	32
4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	35
4.1	Synthesen	35
4.1.1	Synthese der Isatin Kupplungspartner	35
4.1.2	Synthese der Flügelgruppen-Kupplungspartner	38
4.1.3	Synthese der Isatin-Derivate.....	45
4.1.4	Synthese der Indigo-Derivate	52
4.2	Physikochemische Studien	61
4.2.1	Untersuchung der Isatin-Derivate.....	61
4.2.2	Untersuchung der Indigo-Derivate	100
5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	136
5.1.1	Ergebnisse zu den Isatin-Derivaten	136
5.1.2	Ergebnisse zu den Indigo-Derivaten.....	138
5.1.3	Ausblick.....	138

6	<i>Experimenteller Teil</i>	141
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	141
6.2	Allgemeine Synthesevorschriften	147
6.2.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Veretherung (Methode A).....	147
6.2.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Miyaura-Kupplung (Methode B).....	147
6.2.3	Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Miyaura-Kupplung (Methode C).....	147
6.2.4	Allgemeine Synthesevorschrift zur Esterkupplung von Isatin-Derivaten (Methode D)	148
6.2.5	Allgemeine Synthesevorschrift zur Methylierung von Isatin-Derivaten (Methode E)..	148
6.2.6	Allgemeine Synthesevorschrift zur Acetylierung von Isatin-Derivaten (Methode F)...	148
6.2.7	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Indigo-Derivate (Methode G)	149
6.2.8	Allgemeine Synthesevorschrift zur Acetylierung von Indigo-Derivaten (Methode H).	149
6.3	Synthese der Flügelgruppen-Kupplungspartner	150
6.4	Synthese der Isatin-Derivate	162
6.4.1	Synthese der Isatin-Kupplungspartner.....	162
6.4.2	Synthese 5-substituierter Isatin-Derivate.....	166
6.4.3	Synthese 6-substituierter Isatin-Derivate.....	217
6.4.4	Synthese 4- und 7-substituierter Isatin-Derivate	228
6.5	Synthese der Indigo-Derivate	230
6.5.1	Synthese 5,5'-bissubstituierter Indigo-Derivate	230
6.5.2	Synthese 6,6'-bissubstituierter Indigo-Derivate	251
6.5.3	Synthese 4,4'- und 7,7'-bissubstituierter Indigo-Derivate.....	265
7	<i>Literaturverzeichnis</i>	267
8	<i>Anhang</i>	274
8.1	Abkürzungen	274
8.2	Röntgenstrukturdaten	276

1 Einleitung

Eine intrinsische Anisotropie physikalischer Eigenschaften von Molekülen lässt sich im isotrop orientierten Verband nicht auf makroskopische Bereiche erweitern. Der Orientierung von Materie auf molekularer Ebene kommt daher eine besondere Bedeutung in der richtungsorientierten Amplifikation molekularer Eigenschaften zu.

Flüssigkristalle bieten durch ihrer Kombination aus anisotroper Orientierung und Fluidität ideale Voraussetzungen zur Anwendung in modernen, technischen Applikationen.

Der Anwendungsbereich von Flüssigkristallen ist dabei längst über reine Displayanwendungen^[1] hinausgewachsen. Beispielsweise in Bereichen der nichtlinearen Optik (NLO),^[2, 3] der organischen Leuchtdioden (OLED),^[4-6] der organischen Solarzellen^[7, 8] und der organischen Feldeffekttransistoren (OFET)^[9, 10] haben sich Flüssigkristalle aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften als viel versprechende Materialien etabliert.

Durch genaue Kenntnisse über den Ursprung flüssigkristallinen Verhaltens^[11, 12] können einzelne Phasentypen gezielt angestrebt und deren Eigenschaften bezüglich vieler Parameter fein eingestellt werden. Bei dem Design moderner Flüssigkristalle wird neben der Einstellung der mesogenen Eigenschaften auch zunehmend die Einbindung funktionspezifischer Molekülbereiche berücksichtigt.

Als Beispiele dieser Kombination aus supramolekular strukturgebender Flüssigkristallinität und der funktionsorientierten Einbindung spezieller molekularer Gruppen kann das Design von Nanodrähten durch columnare Metallomesogene^[13] oder das von Speichermedien auf Basis photosensibler, flüssigkristalliner Polymere^[14] genannt werden.

In diesem Zusammenhang wurde in der vorliegenden Arbeit das Design von Molekülen angestrebt, die flüssigkristalline mit chromogenen Eigenschaften verbinden. Die daraus resultierende, anisotrope Lichtabsorption kann für zahlreiche Anwendungen vorteilhaft sein. Besonders augenfällig ist dabei die Verwendung solcher Materialien im Bereich der organischen Photovoltaik. Da Lichtabsorption Folge eines geringen HOMO-LUMO-Abstandes ist, sind weitere Anwendungen in Bereichen der organischen Elektronik, bei denen die besondere elektronische Situation der Chromophore eine tragende Rolle spielt, denkbar.

2 Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

2.1.1 Einordnung des flüssigkristallinen Zustandes

Der Begriff „flüssigkristallin“ bezeichnet einen Aggregatzustand und somit eine kollektive Eigenschaft von Molekülverbänden bestimmter Substanzen. Bezüglich des Ordnungsgrades liegt dieser Zustand zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase und wird daher auch mit dem Begriff „Mesophase“ belegt. Die Moleküle eines Kristalls besitzen eine definierte, dreidimensionale Fernordnung sowohl hinsichtlich ihres Gitterplatzes als auch ihrer räumlichen Ausrichtung. In einer Flüssigkeit hingegen weisen die Moleküle aufgrund erhöhter thermischer Bewegung keine räumliche Fernordnung auf und sind hinsichtlich ihrer relativen Ausrichtung statistisch verteilt, also isotrop. Im Gegensatz zum Gas sind die intermolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten jedoch ausreichend ausgeprägt, um die Moleküle in einem begrenzten Volumen zu halten und eine Oberfläche auszubilden.

Der Phasenübergang kristallin-flüssig ist somit von einem sprunghaften Zusammenbruch der Positions- sowie der Orientierungsfernordnung gekennzeichnet.

Werden Kristalle von Verbindungen, die Mesophasen ausbilden können (Mesogene), aufgeschmolzen, geht die Fernordnung der Moleküle nach Überschreitung des Schmelzpunktes nicht vollständig verloren. Bei flüssigkristallinen Mesogenen bleibt die Ausrichtung der Moleküle im statistischen Mittel anisotrop und auch die Positionen der Molekülschwerpunkte können, je nach Phasentyp, in bis zu zwei Dimensionen korreliert sein.ⁱ Der zu den Fernordnungsverhältnissen der Flüssigkristalle komplementäre und wesentlich seltenere Fall mesomorpher Phasen (Positionsfernordnung ohne Orientierungsfernordnung) wird als plastisch-kristallin bezeichnet. In dieser Arbeit wird jedoch nicht weiter darauf eingegangen und die Bezeichnung „Mesophase“, wie allgemein üblich,^[15] synonym zur Bezeichnung „Flüssigkristall“ genutzt.

Durch die molekulare Orientierungsfernordnung weisen Flüssigkristalle einerseits anisotrope Eigenschaften von Kristallen wie z.B. Doppelbrechung auf, andererseits sind ebenfalls fluide

ⁱ Kubische Flüssigkristallphasen bilden hierbei einen Sonderfall, da diese ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Sie sind daher hochviskos.

Eigenschaften zu beobachten, da der Aufbau dieser Phasen nicht statisch ist und die Moleküle sich relativ leicht zueinander verschieben lassen. Bei fortschreitendem Erwärmen können, je nach Verbindung, auch weitere Mesophasen durchlaufen werden, in denen die Fernordnung stufenweise immer weiter abnimmt, bis am so genannten Klärpunkt der Übergang in eine vollständig isotrope Verteilung der Moleküle erreicht wird.

Eine thermodynamisch stabile Flüssigkristallphase lässt sich sowohl durch Erwärmen eines Kristalls als auch durch Abkühlen einer Schmelze ausbilden; man spricht dann von einer enantiotropen Mesophase. Ist die Ausbildung einer kristallinen Phase kinetisch gehemmt, kann eine Mesophase durch Abkühlen einer Schmelze mit ausreichender Unterkühlbarkeit erreicht werden. Solch ein Fall, bei dem der Klärpunkt unterhalb des Schmelzpunktes liegt, ist thermodynamisch instabil und wird als monotrop bezeichnet.

Der Abbau kristalliner Ordnung kann aber nicht nur, wie im zuvor beschriebenen Fall der thermotropen Flüssigkristalle, durch Zuführung thermischer Energie bewirkt werden, sondern auch, wie bei lyotropen Flüssigkristallen, durch Zugabe eines oder mehrerer Lösemittel. Lyotrope Flüssigkristalle sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.1.2 Triebkräfte supramolekularer Selbstorganisation

Ursächlich für die Bildung supramolekular geordneter, flüssigkristalliner Phasen ist ein Wechselspiel aus Mobilität und Ordnung auf molekularer Ebene. Die Moleküle bauen durch Wechselwirkungen miteinander eine geordnete Struktur auf, die jedoch nicht starr ist und den Molekülen Beweglichkeit erlaubt. Die Formanisotropie der Moleküle spielt hierbei eine zentrale Rolle. Betrachtet man eine Kugel als perfekt formisotropes Objekt, so sind zwei Extremfälle der Verzerrung denkbar: zum einen die Dehnung hin zu einem Stäbchen und zum anderen die Stauchung zu einer Scheibe. Stäbchenförmige Moleküle werden als calamitisch und scheibenartige Moleküle als diskotisch bezeichnet. Sie stellen die beiden Hauptklassen mesogener Moleküle dar.

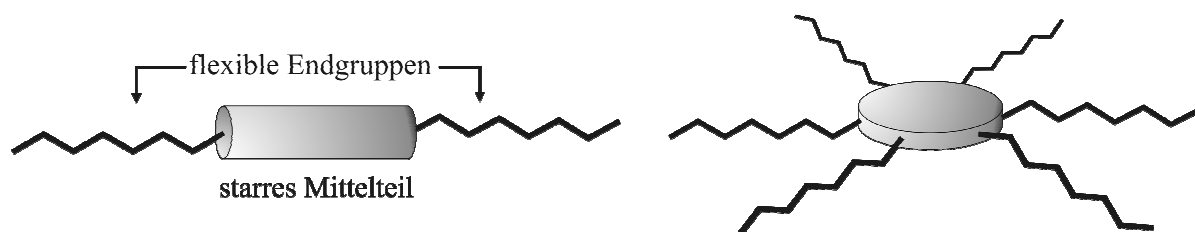


Abbildung 1: Calamitisches (links) und diskotisches (rechts) Molekül.

Solche zu zylindrischen Objekten vereinfachte Moleküle sind Ausgangspunkt zahlreicher theoretischer Arbeiten^[16, 17] über die Ausbildung einer nematischen Phase (vgl. 2.1.3.1). Es

wird zwischen phänomenologischen Ansätzen (z.B. Landau-de Gennes-Theorie)^[18] und theoriebasierten Ansätzen (z.B. Maier-Saupe-Theorie)^[19-21] unterschieden. Die Maier-Saupe-Theorie beschreibt als so genannte Feld-Theorie die Orientierungsenergie eines solchen Zylinders im anisotropen Wechselwirkungsfeld anderer umgebender Zylinder. Die Art der intermolekularen Wechselwirkung braucht für die Formulierung der Theorie nicht spezifiziert zu sein. Da jedoch nematische Phasen gänzlich unpolare, obgleich formanisotroper Moleküle bekannt sind, wurden von Maier und Saupe anisotrope Dispersionswechselwirkungen als ursächlich angenommen. Es zeigt sich tatsächlich, dass Mesogene, die außer durch ihre Formanisotropie nur wenig miteinander wechselwirken, zur Ausbildung eines nematischen Phasentyps tendieren.

Neben der Formanisotropie ist die Nanophasenseparation von großer Bedeutung. Liegen in einer Verbindung sowohl polare, als auch unpolare Molekülteile ausreichender Größe vor, so orientieren sich diese Moleküle im Verband so, dass Nanodomänen gleicher Polarität entstehen und dadurch ein gewisses Maß an Ordnung in den Verband gebracht wird. Dieser Effekt steht in Analogie zu der Phasentrennung eines Gemisches lipophiler und hydrophiler Flüssigkeiten; entsprechende Moleküle werden daher als amphiphil bezeichnet.

Ist in calamitischen Molekülen der bezüglich zur Längsachse des Moleküls orthogonale Raumbedarf der polaren wie unpolaren Molekülteile ähnlich, so bilden die Nanodomänen alternierende Schichten. Es ist daher leicht zu verstehen, dass eine ausgeprägte Nanophasenseparation häufig zu smektischen Phasentypen (vgl. 2.1.3.2) führt und auch im kristallinen Zustand einen schichtartigen Aufbau zur Folge hat.

Durch Einführung weiterer phasenseparierender Molekülteile wie Fluorkohlenstoff- oder Oligosiloxanketten und der Veränderung des jeweiligen Raumbedarfes können zahlreiche und zum Teil unkonventionelle Phasentypen erzeugt werden.^[22]

Wasserstoffbrückenbindungen sind als besonders gerichtete Kräfte stark abhängig von der Molekülgeometrie und nehmen großen Einfluss auf den Schmelz- und Klärpunkt.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen können den Schmelzpunkt einer Verbindung stark heraufsetzen. In solchen Fällen kann mesomorphes Verhalten erst durch Maskierung der entsprechenden funktionellen Gruppe erzeugt werden. Auf der anderen Seite sind Wasserstoffbrückenbindungen ursächlich für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen von z.B. mesomorphen, *para*-substituierten Benzoesäurederivaten. Durch die Carboxylgruppen wird ein lineares Dimer gebildet, dessen Streckungsgrad dem eines calamitischen Moleküls entspricht.^[11] Die gezielte Anwendung von Wasserstoffbrückenbindungen für das Design neuer Flüssigkristalle ist inspiriert von den Konzepten der supramolekularen Chemie^[23] und

hat in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen.^[24] So können Komplexe zweier komplementärer Wasserstoffbrückenbildner wohldefinierte Mesophasen ausbilden, deren Verhalten sich stark von dem der Einzelkomponenten unterscheidet.^[25]

Weitere Möglichkeiten, die Moleküle im Bezug zueinander zu ordnen, bieten elektrostatische Kräfte wie Dipol-Dipol- oder Charge-Transfer-Wechselwirkungen. Aber auch Coulomb-Kräfte können, wie im Fall einiger ionischer Flüssigkeiten,^[26] entscheidend zur Ausbildung einer Mesophase beitragen.

2.1.3 Phasentypen thermotroper Flüssigkristalle

Wie bei Kristallen gibt es auch bei den Flüssigkristallen eine große Zahl möglicher Modifikationen, die nach der Anordnung der Moleküle im Verband klassifiziert werden. Die Benennung und Einordnung richtet sich nach Empfehlungen der IUPAC.^[15] Die semantische Abtrennung des Phasenaufbaus (nematisch, smektisch, columnar) von der Molekülform (calamitisch, diskotisch) steht hierbei im Vordergrund, erleidet jedoch in Begriffen wie „diskotisch-nematisch“ gewisse Inkonsistenzen.

2.1.3.1 Nematische Phasen

Der für technologische Anwendungen (z.B. Displays) sehr bedeutungsvolle nematische Phasentyp (*gr.*: Nema – Faden) besitzt den geringsten Ordnungsgrad aller Mesophasen und wird daher bei polyemesomorphen Verbindungen, die diesen Phasentyp ausbilden, stets als letzte Phase vor dem Klärpunkt durchlaufen.ⁱⁱ Die niedrigen Übergangsenthalpien zwischen der nematischen und der isotropen Phase (üblicherweise zwischen 0.5 kJ/mol und 5 kJ/mol)^[27] sind Ausdruck dieses geringen Ordnungsgrades.

Der nematische Phasentyp ist gekennzeichnet durch eine im Mittel parallele Ausrichtung der Moleküle im Verband, ohne jedoch eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte aufzuweisen (vgl. Abbildung 2).

Entlang dieser Orientierungsachse kann ein Direktor \vec{n} definiert werden, der in nicht ausgerichteten Präparaten ortsabhängig variieren kann.

Der Grad der molekularen Parallelität wird durch den Ordnungsparameter S angegeben, der durch die Gleichung $S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ definiert ist^[28] und den Ausgangspunkt zahlreicher theoretischer Betrachtungen darstellt. θ gibt den Winkel zwischen einer Molekülachse und dem Direktor \vec{n} an, die Klammern implizieren eine Mittelung über die Orientierungs-

ⁱⁱ Eine Ausnahme hierzu bilden Substanzen, die eine so genannte „Blue Phase“ ausbilden können (vgl. 2.1.3.4). Dieser Phasentyp ist sehr selten und tritt zwischen der chiral-nematischen und der isotropen Phase auf.

verteilung aller Moleküle. Die Gleichung erlaubt Zahlenwerte von -0.5 bis 1 . Ein Ordnungsparameter von $S = 1$ bedeutet eine perfekt parallele Ausrichtung aller Moleküle und stellt einen theoretischen Extremwert dar. Bei $S = 0$ ist die vollkommene Orientierungs-isotropie einer Flüssigkeit erreicht. Schließlich beschreibt $S = -0.5$ eine perfekt orthogonale Orientierung der Moleküle bezüglich des Direktors \vec{n} . Negative Ordnungsparameter bilden Ausnahmefälle, die beispielsweise durch mechanische Stauchung erzeugt werden können.^[29] Üblicherweise zeigen nematische Phasen nahe dem Klärpunkt Werte von $S = 0.3$ bis 0.4 . Bei tieferen Temperaturen können Werte von bis zu $S = 0.8$ beobachtet werden.

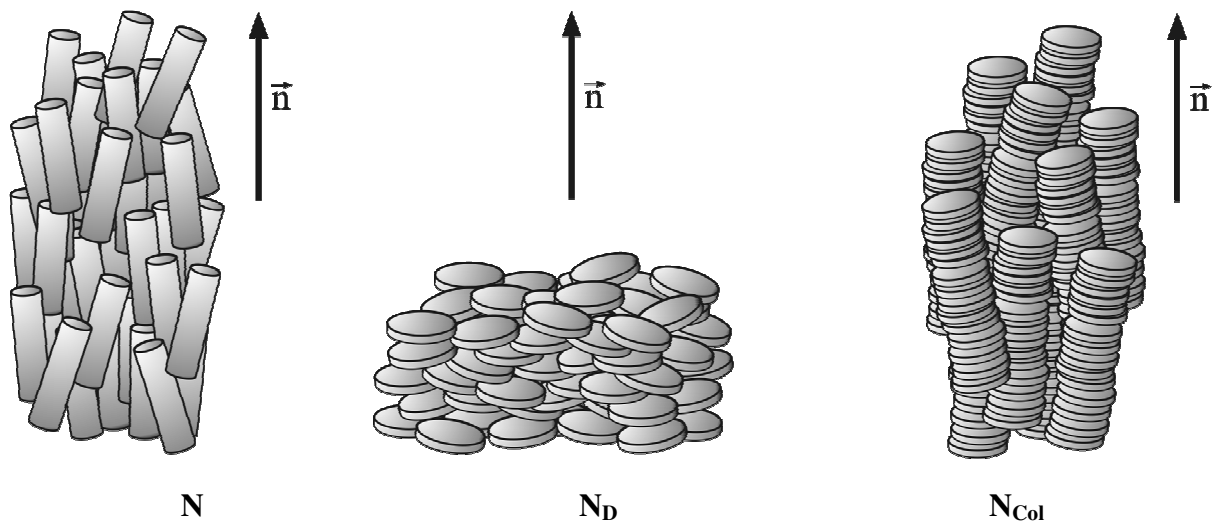


Abbildung 2: Die drei Untergruppen des nematische Phasentyps: nematische Phase (**N**), diskotisch-nematische Phase (**N_D**) und columnar-nematische Phase (**N_{Col}**).

Die nematische Phase wird in drei Subtypen unterteilt:

- Die klassische nematische Phase (**N**) wird von calamitischen Molekülen gebildet.
- Die diskotisch-nematische Phase (**N_D**) besteht aus Molekülen oder Aggregaten diskotischer Gestalt.
- Die columnar-nematische Phase (**N_{Col}**) besteht ebenfalls aus diskotischen Molekülen oder Aggregaten. Diese bilden jedoch Stapel, welche als calamitische Strukturen wiederum den Phasentyp **N** ausbilden.

Eine gesonderte Stellung nimmt die cholesterische oder chiral-nematische Phase **N^{*}** ein. Der Direktor \vec{n} beschreibt eine periodisch helikale Präzession entlang einer orthogonal zum Direktor stehenden Helixachse Z mit der Ganghöhe P . Ursächlich hierfür können sowohl ein chirales Mesogen, als auch ein chiraler Dopand in einer achiral, nematischen Wirtphase sein. Als Konsequenz dieser helikalen Überstruktur zeigt die chiral-nematische Phase Bragg-Reflexionen zirkular polarisierten Lichts, wenn die Wellenlänge $\lambda_R = \langle n \rangle P$ beträgt, wobei $\langle n \rangle$ den mittleren Brechungsindex des Materials bezeichnet (vgl. 2.1.5.1).

2.1.3.2 Smektische Phasen

Smektische Phasen sind höher geordnet als der nematische Phasentyp und treten häufig bei *langkettigen*, calamitischen Mesogenen auf. Neben der Ordnung entlang eines Direktors \vec{n} ist in smektischen Phasen die Bildung von Schichten als gemeinsames Merkmal zu beobachten. Da die Schichten leicht gegeneinander verschoben werden können, besitzt dieser Phasentyp einen seifigen, schmierigen Charakter, was in der Benennung smektisch (*gr.*: Smegma – Schmiere) zum Ausdruck kommt.

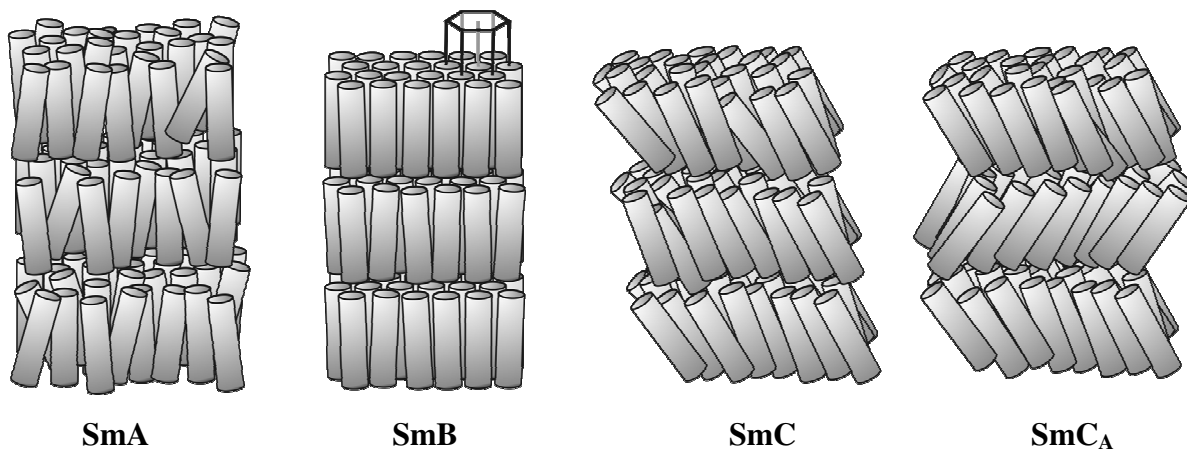


Abbildung 3: Beispiele des smektischen Phasentyps: die smektischen Untergruppen **SmA**, **SmB** und **SmC** und **SmC_A**.

Innerhalb dieser Schichten können die Moleküle entweder ungeordnet oder in einem hexagonalen Übergitter angeordnet sein. Der Direktor \vec{n} muss nicht parallel zur Schichtenebene orientiert sein, sondern kann in einem bestimmten stoff- und temperaturspezifischen Winkel (dem Tiltwinkel) dazu geneigt sein. Aus der Kombination dieser Eigenschaften geht eine Reihe von Unterphasentypen hervor. Die Abgrenzung von hochgeordneten smektischen Phasen zu stark fehlgeordneten Kristallen ist oft unscharf. Daher werden mittlerweile nur noch fünf der über zehn klassifizierten Phasen als tatsächlich flüssigkristallin bezeichnet. Diese werden im Folgenden kurz erläutert:

- Smektisch A (**SmA**): Die Moleküle sind in Schichten angeordnet. Innerhalb dieser Schichten sind die Moleküle statistisch verteilt, es besteht jedoch eine Vorzugsorientierung der Moleküle parallel zur Flächennormalen dieser Schichten. Diese Phase besitzt die Symmetriepunktgruppe $D_{\infty h}$.
- Smektisch B (**SmB**): Die Moleküle sind in Schichten angeordnet. Innerhalb dieser Schichten sind die Moleküle hexagonal zueinander und parallel zur Flächennormalen dieser Schichten ausgerichtet. Diese Phase besitzt die Symmetriepunktgruppe D_{6h} .

- Smektisch C (**SmC**): Die Moleküle sind in Schichten angeordnet. Innerhalb dieser Schichten sind die Moleküle statistisch verteilt, es besteht jedoch eine Vorzugsorientierung der Moleküle in einem spezifischen Neigungswinkel θ zur Flächennormalen dieser Schichten. Im monoklinen Fall besitzt diese Phase die Symmetriepunktgruppe C_{2h} . Ist die Neigung von Schicht zu Schicht alternierend, so wird diese antikline Phase mit **SmC_A** bezeichnet und besitzt die Symmetriepunktgruppe D_{2h} .
Chirale Mesogene oder Dopanden können in Analogie zur chiral-nematischen Phase eine periodisch helikale Präzession des Tiltwinkels erzeugen. Man bezeichnet diese Phase als **SmC*** und kann für Bereiche, die kleiner als die helikale Ganghöhe sind, die Punktgruppe C_2 zuordnen (vgl. 2.1.4.1).
- Smektisch F (**SmF**) und smektisch I (**SmI**): In beiden Fällen sind die Moleküle in Schichten angeordnet. Innerhalb dieser Schichten sind die Moleküle hexagonal angeordnet und deren Direktor \bar{n} in einem spezifischen Neigungswinkel θ zur Flächennormalen dieser Schichten gekippt. In der **SmF**-Phase ist der Direktor in Richtung der Seiten der hexagonalen Überstruktur geneigt, bei der **SmI**-Phase in Richtung der Ecken. Beide Phasen besitzen die Symmetriepunktgruppe C_{2h} .

Besitzen die Mesogenmoleküle eine starke, longitudinale Polarisierung, wie bei Molekülen mit starkem Dipolmoment, so wird diese bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes durch den Aufbau der Phase kompensiert, da sonst eine makroskopische Polarisierung resultieren würde.

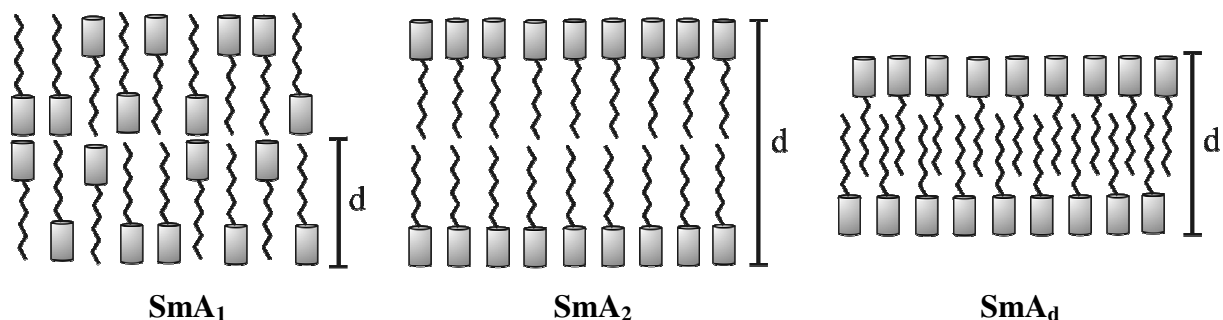


Abbildung 4: Monolayer- und Bilayer-Phasentypen der smektischen Phase SmA. Sind die Moleküle bezüglich ihrer Kopf-Schwanz-Orientierung statistisch verteilt spricht man von einer Monolayer-Struktur (**SmA₁**). Der Abstand d zwischen den Schichten beträgt eine Moleküllänge. Ausgeprägt amphiphile Moleküle ordnen sich aufgrund von Nanophasenseparation häufig in Doppelschichten an (**SmA₂**). Sind einige Molekülteile ineinander verschoben beträgt die Schichtdicke d zwischen ein und zwei Moleküllängen (**SmA_d**).

Dies führt zu einer weiteren Unterteilung der smektischen Phasen (vgl. Abbildung 4). Ordnen sich Mesogene in einer Schicht hinsichtlich ihrer Kopf-Schwanz-Orientierung statistisch an, so wird dieser Phasentyp als Monolayerphase (**SmA₁**) bezeichnet. Die Schichtdicke beträgt

dann eine Moleküllänge. Häufig ordnen sich die Moleküle jedoch aufgrund von Nanophasenseparation gegenläufig zueinander an, sodass sich Doppelschichten ausbilden. Man spricht dann von Bilayerphasen. Beträgt der Schichtdickenabstand zwei Moleküllängen, so liegt die **SmA₂**-Phase vor. Es kann aber auch vorkommen, dass die entgegengesetzt angeordneten Molekülteile ineinander verschoben sind und der Schichtdickenabstand weniger als zwei Moleküllängen beträgt. Dieser Untertyp wird als **SmA_d** bezeichnet. Üblicherweise liegt die Schichtdicke der **SmA_d**-Phase zwischen 1.3 und 1.7 Moleküllängen.

In analoger Weise können auch höher geordnete oder geneigte smektische Phasen auf Basis dieser topologischen Merkmale in Untergruppen eingeteilt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Dipolkompensation bietet die periodische Modulation der Molekülausrichtung innerhalb der smektischen Schichten.^[30, 31] Diese Unterphase wird als Antiphase (**Sm \tilde{A}**) bzw. Bänderphase (**Sm \tilde{C}**) bezeichnet und kann durch eine zentrierte rechtwinklige (**Sm \tilde{A}**) bzw. eine schiefwinklige Raumgruppe (**Sm \tilde{C}**) beschrieben werden. Der Übergang zur columnaren Phasendefinition ist hierbei fließend.

2.1.3.3 Columnare Phasen

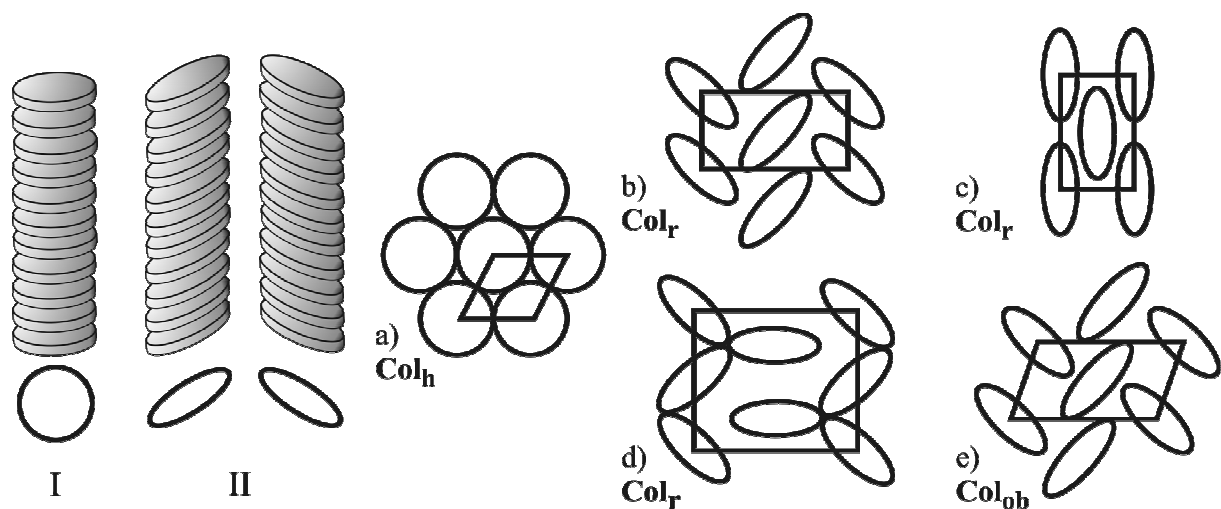


Abbildung 5: Aufbau columnarer Mesophasen am Beispiel diskotischer Moleküle. Die Mesogene ordnen sich in Säulen an und können bezüglich der Säulenachse orthogonal (I) oder geneigt (II) sein. Die projizierten Flächen entlang der Säulenachse sind dann zirkular (I) oder elliptisch (II). Diese Säulen bilden eine zweidimensionale Überstruktur, die entsprechenden, planaren Raumgruppen zugeordnet werden kann. Diese Raumgruppen sind **a)** hexagonal columnar, **b-d)** rechteckig columnar und **e)** schiefwinklig columnar.

Das gemeinsame Merkmal columnarer Phasen ist die Anordnung mesogener Einheiten zu Säulen. Diese mesogenen Einheiten können sowohl diskotische Moleküle oder Aggregate sein, als auch eine keilförmige oder terminal verzweigte, calamitische Gestalt besitzen. Eine parallele Ausrichtung der Säulen ohne weitere Positionsfernordnung wird als columnar nematisch (**N_{Col}**, vgl. 2.1.3.1, Abbildung 2) bezeichnet. Die Ordnungen der Säulen in einem

zweidimensionalen Gitter orthogonal zur Säulenausrichtung hängen von der Projektionsfläche entlang der Säulenachse ab. Bei runden, diskotischen Molekülen kann durch Neigung der Direktoren bezüglich der Säulenausrichtung eine elliptische Projektion erzeugt werden; ebenso können geneigte, elliptische Moleküle oder Aggregate zirkuläre Projektionsflächen bilden. Die gemittelte Orientierung der Direktoren muss dabei nicht parallel zur Säulenachse sein.

Die Anordnung der Säulen zueinander kann in drei Raumgruppenklassen eingeteilt werden:

- Hexagonal columnar (**Col_h**): Die Projektionsfläche entlang der Säulenausrichtung ist zirkular. Die Säulen ordnen sich in einem hexagonalen Gitter an (vgl. Abbildung 5a).
- Rechtwinklig columnar (**Col_r**): Die Projektionsfläche entlang der Säulenausrichtung ist elliptisch. Die Säulen ordnen sich in einem rechtwinkligen Gitter an. Es können drei planare Raumgruppengruppen unterschieden werden (vgl. Abbildung 5b-d).
- Schiefwinklig columnar (**Col_{ob}**): Die Projektionsfläche entlang der Säulenausrichtung ist elliptisch. Die Säulen ordnen sich in einem schiefwinkligen Gitter an (vgl. Abbildung 5e).

Oft wird die Regelmäßigkeit der Scheibenabstände innerhalb der Säulen mit den Indices „o“ für „ordered“ und „d“ für „disordered“ klassifiziert. Mittlerweile wird jedoch davon abgeraten, da in beiden Fällen ein fluider Ordnungsgrad mit lediglich unterschiedlicher Korrelationslänge vorliegt.

2.1.3.4 Kubische Phasen

Eine dreidimensionale Überstruktur kubischer Symmetrie wird als flüssigkristallin bezeichnet, wenn die Moleküle im Verband eine hohe Dynamik aufweisen. Häufig werden solche Phasen von amphiphilen Molekülen mit unterschiedlichem Raumbedarf der jeweiligen Teilbereiche (z.B. hydrophil/hydrophob) gebildet. Prinzipiell können drei Untergruppen unterschieden werden:

- Als bikontinuierlich kubische Phase wird eine ineinander verwobene Morphologie der beiden, voneinander getrennten Teilbereiche bezeichnet. Beide liegen im dreidimensionalen Kontinuum vor. Dieser Phasentyp wird von Amphiphilen mit *leicht* unterschiedlichem Raumbedarf der Teilbereiche gebildet.
- In diskontinuierlich kubischen Phasen werden die Elementarzellen aus micellaren Molekülaggregaten gebildet. Ein Teilbereich liegt also in geschlossenen Kompartimenten vor, während der andere ein dreidimensionales Kontinuum bildet. Dieser Phasentyp wird von Amphiphilen mit *stark* unterschiedlichem Raumbedarf der Teilbereiche gebildet.

- Die so genannte „Blue Phase“ kann von chiral nematischen Verbindungen zwischen der nematischen und der isotropen Phase gebildet werden. Eine dreidimensionale Verteilung helikaler Direktorachsen ruft eine frustrierte Struktur hervor, deren Defektverteilung in einer kubischen Raumgruppe beschrieben werden kann.

Die kubische Symmetrie der molekularen Verteilung spiegelt sich in der räumlichen Verteilung einiger physikalischer Eigenschaften, wie z.B. Brechungsindices, wider und lässt diese Phasen optisch isotrop erscheinen (vgl. 2.1.5.1). Im Gegensatz zur isotropen Schmelze zeichnen sich kubische Phasen durch eine hohe Viskoelastizität aus und können häufig durch das scharfkantige Phasenwachstum beim Phasenübergang aus einer doppelbrechenden Phase erkannt werden.

2.1.3.5 Phasen polycatenarer Flüssigkristalle

Neben den klassischen mesomorphen Molekülformen „calamitisch“ und „diskotisch“ gibt es noch eine Reihe weiterer, von denen die 1985^[32] entdeckten polycatenaren Mesogene eine wichtige Gruppe darstellen. Der allgemeine Aufbau ist durch ein starres polyaromatisches, calamitisches Mittelteil mit terminal mehrkettigen (*lat.*: catena – Kette), aliphatischen Substituenten an einem oder beiden Enden definiert.



Abbildung 6: Genereller Aufbau polycatenarer Mesogene. Ein calamitisches Mittelteil ist mit drei bis sechs aliphatischen Ketten substituiert. Notationsformen wie *3mpm-3mpm* geben die Anzahl der Ketten auf jeder Seite sowie deren Substitutionsmuster an.

Es kann zum einen nach der Gesamtanzahl der Ketten in tri-, tetra-, penta- und hexacatenare Strukturen und zum anderen nach Anzahl der Ketten pro Seite in phasmidische Mesogene (je drei Ketten) und Doppelgabelmesogene (je zwei Ketten) unterschieden werden. Die Vorsilbe „hemi“ (z.B. hemiphasmidisch) impliziert, dass nur eine der beiden Seiten entsprechend substituiert ist. Die übliche Nomenklatur^[33] berücksichtigt die Anzahl der Ketten auf jeder Seite sowie deren jeweiliges Substitutionsmuster (*ortho*, *meta*, *para*) bezüglich des calamitischen Mittelteils in Notationsformen wie z.B. *3mpm-3mpm*. In diesem Fall liegt ein symmetrisches, *meta*-, *para*-, *meta*-substituiertes, hexacatenares oder phasmidisches Mesogen vor.

Um gerade bei höhersubstituierten Verbindungen mesomorphes Verhalten zu erzielen, scheint es notwendig, dass der calamitische Mittelteil mindestens 5 Ringe enthalten muss.ⁱⁱⁱ Trotz dieser hohen Ringzahl sind Klärtemperaturen solcher Verbindungen mit üblicherweise 80 bis 90 °C auffällig niedrig, was insbesondere auf die *meta*-positionierten Ketten zurückgeführt wird.^[38]

Die systematische Untersuchung des thermotropen Verhaltens unterschiedlich substituierter, polycatenarer Mesogene erlaubt tiefreichende Einblicke in die Beziehung zwischen Struktur und Phasenarchitektur, da diese Moleküle als Grenzfälle zwischen der calamitischen und diskotischen Morphologie verstanden werden können. Zu beobachten ist, dass bei zunehmender Anzahl und somit wachsendem Raumbedarf der aliphatischen Ketten die verschiedenen Phasentypen in der Reihenfolge smektisch – cubisch – columnar durchlaufen werden.^[38]

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Kettenanzahl in *meta*-Position (N_m) und Kettenanzahl in *para*-Position (N_p) polycatenarer Mesogene und der daraus resultierenden Phasenarchitektur.

	Kettenanzahl in <i>meta</i> - Position (N_m)	Kettenanzahl in <i>para</i> - Position (N_p)	Smektische Phasen	Kubische Phasen	Columnare Phasen
hexacatenar	4	2	–	–	+
pentacatenar	4	1	–	–	+
	3	2	–	–	+
tetracatenar	4	0	–	–	+
	3	1	–	+	+
	2	2	+	+	+
triacatenar	2	1	–	+	–
	1	2	+	–	–

Weiterhin zeigt sich, dass bei einer größeren Anzahl von Ketten in *meta*-Position N_m im Vergleich zur *para*-Position N_p ein columnarer Phasentyp dominiert, wobei im umgekehrten Fall smektische Phasen gebildet werden. Dies ist zu verstehen, wenn neben dem Volumen der Ketten auch die Grenzflächenkrümmung zwischen dem polaren und dem unpolaren Molekülbereichen in Betracht gezogen wird. Bei $N_m = N_p$, wie im Fall der *2mp-2mp* tetracatenaren Doppelgabelmesogene, herrscht ein ausgewogenes Wechselspiel und ein besonders reicher Polymesomorphismus. Der Phasentyp kann hierbei, wie homologe Reihen zeigen,^[39] über die Kettenlänge eingestellt werden.

Treten bei einem Mesogen neben einer hexagonal columnaren Phase Col_h weitere Phasentypen auf, so ist die Col_h -Phase stets die letzte Phase vor der isotropen Schmelze. Der Aufbau einer Säule dieser Phase ist in Abbildung 7 dargestellt. Durch Röntgenstreuungs-

ⁱⁱⁱ Ausnahmen hierzu bilden kleinere Kernsysteme mit zusätzlichen, anziehenden Wechselwirkungen und erhöhtem Polaritätskontrast,^[22] wie z.B. einige Tetron-Derivate^[34] oder flüssigkristalline ionische Flüssigkeiten.^[35-37]

experimente konnte die Zahl der Moleküle pro Schicht einer Säule im Falle hexacatenarer Mesogene auf zwei bis vier geschätzt werden.^[33] Moderne Modelle der Col_h -Phase polycatenarer Mesogene gehen von einer geneigten Anordnung der Moleküle bezüglich der Säulenachse aus.^[40] Es wird argumentiert, dass die Schichtassoziate von elliptischer Gestalt sind und nur durch Kippung eine zirkulare Projektion entlang der Säulenachse bilden. Der Befund, dass der Säulendurchmesser oft kleiner als die Längsachse eines Mesogens ist, untermauert dieses Modell.

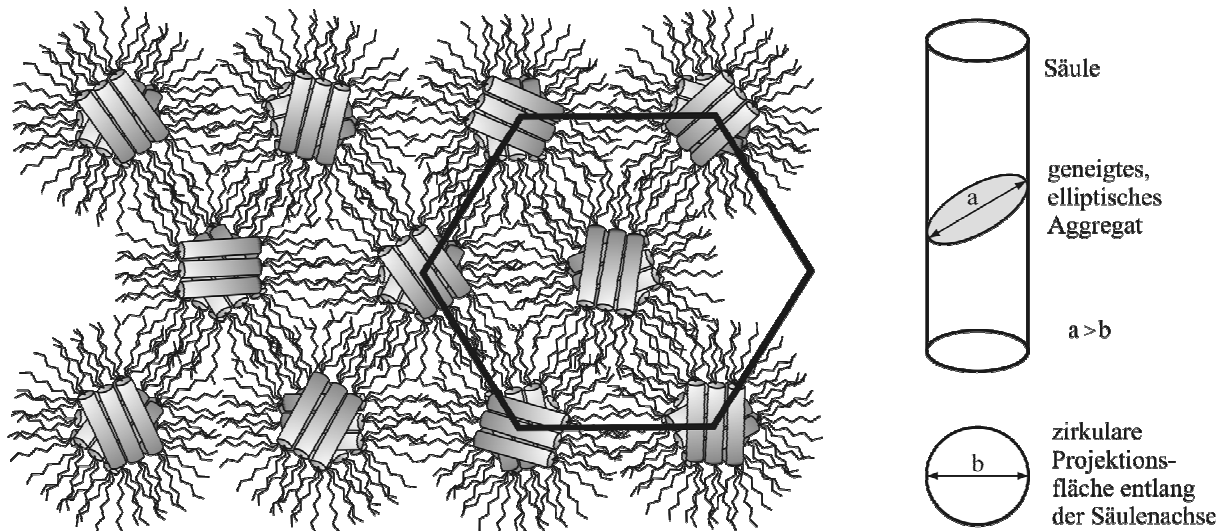


Abbildung 7: Aufbau der Col_h -Phase hexacatenarer Mesogene. Die Säulen bestehen aus Schichten von je zwei bis vier parallel angeordneten Molekülen. Diese elliptischen Aggregate sind geneigt, sodass ihre Projektion zirkular ist und ein hexagonaler Phasentyp aufgebaut werden kann.

Die Beschreibungen über hexacatenare $3omp$ - $3omp$ -Mesogene in der Literatur gehen weit auseinander. Ihr Phasenverhalten kann ähnlich dem entsprechender $3mpm$ - $3mpm$ -Derivate sein,^[40] oder im Gegensatz zu analogen $3mpm$ - $3mpm$ -Derivaten keine mesomorphen Eigenschaften aufweisen.^[41] In weiteren Artikeln wird die Ausbildung eines nematischen Phasentyps durch $3omp$ - $3omp$ -Mesogene beschrieben, bei dem teilweise biaxialer Charakter (vgl. 2.1.5.1) diskutiert wird.^[42-44]

2.1.4 Polare flüssigkristalline Phasen

Nicht zentrosymmetrische Systeme weisen Eigenschaften wie den piezoelektrischen Effekt und nichtlinear optische Effekte auf. Besitzen diese Systeme zudem eine polare Ordnung, können weitere Phänomene wie der pyroelektrische Effekt oder ferroelektrische Eigenschaften auftreten. Als Ferroelektrikum werden Systeme benannt, deren polare Ausrichtung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zwischen zwei energetisch stabilen Zuständen schaltbar ist.

Entsprechende Materialien sind Grundlage zahlreicher technologischer Anwendungen. Ihr gezieltes Design ist daher Motivation von interdisziplinären Anstrengungen. Flüssigkristalle bieten hierbei durch ihre einzigartige Kombination aus kristallinen und fluiden Eigenschaften besonders viel versprechende Möglichkeiten.^[45] Gelingt es flüssigkristalline Phasen mit der polaren Symmetriepunktgruppe ($C_{\infty v}$ oder niedriger) zu erzeugen, ermöglicht die hohe Mobilität der Moleküle innerhalb der Phase eine rasche Umorientierung beim Anlegen eines elektrischen Feldes – die Phase ist elektrisch schaltbar und somit ferroelektrisch. Die Orientierungsänderung der Moleküle bewirkt zudem eine richtungsabhängige Änderung der optischen Eigenschaften, was für Displayanwendungen genutzt werden kann.

Generelle Herangehensweisen zum Design ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) werden im Folgenden kurz erläutert.^[46, 47]

2.1.4.1 Polare Phasen chiraler Mesogene

Wie 1974 von Meyer^[48] postuliert, kann die Spiegelsymmetrie einer C_{2h} -symmetrischen **SmC**-Phase durch Einbringen chiraler Substanzen gebrochen werden. Die neu entstehende chirale **SmC***-Phase nimmt die Punktgruppe C_2 ein und weist somit eine lokale Polarisierung auf, die 1975^[49] erstmals nachgewiesen werden konnte. Die polare Achse ist orthogonal zur Schichtnormalen z und dem molekularen Direktor \vec{n} orientiert und somit parallel zu der zweizähligen Drehachse. Der exakte Mechanismus der Übertragung molekularer Chiralität auf die makroskopisch polaren Eigenschaften des Verbandes ist Gegenstand moderner Forschungen auf diesem Gebiet.^[50, 51]

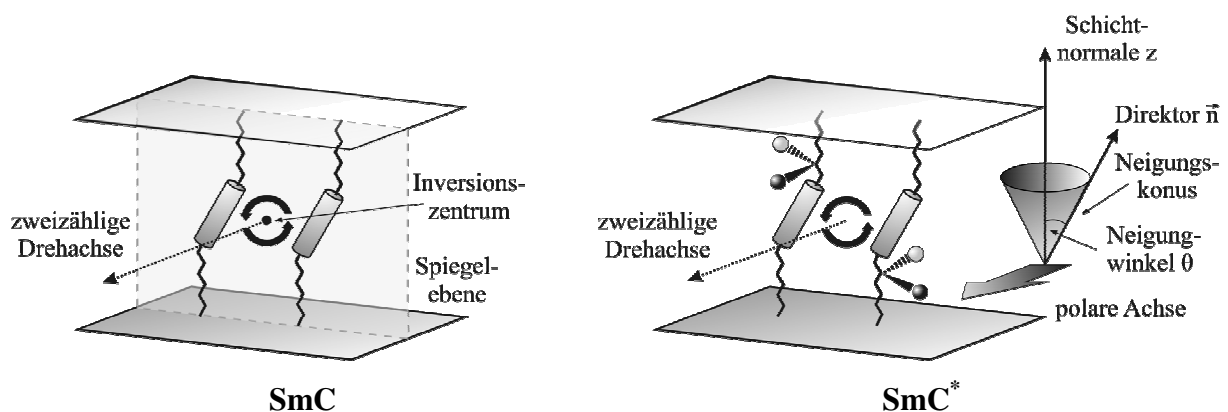


Abbildung 8: Lokale Symmetrieelemente einer SmC-Phase (links). Durch die Verwendung chiraler Mesogene wird die lokale Spiegelsymmetrie gebrochen. Es entsteht eine polare Achse entlang der zweizähligen Drehachse, senkrecht zur Schichtnormalen z und dem Direktor \vec{n} .^[46, 47]

In **SmC**-Phasen ist der mittlere molekulare Neigungswinkel θ zur Schichtnormalen eine stoff- und temperaturspezifische Größe, jedoch nicht die Ausrichtung des Direktors \vec{n} . Eine makroskopische Polarisierung im Verband kann daher durch helikale Präzession des

Direktors \vec{n} kompensiert werden. Erst die 1980 von Clark und Lagerwall^[52] entwickelte Methode der Oberflächenanbindung ermöglicht die Unterdrückung helikaler Strukturen und ebnete so den Weg zu nutzbaren ferroelektrischen Bauteilen (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC).

In der SSFLC-Zelle kann ein elektrisches Feld senkrecht zur Schichtnormalen z und dem Direktor \vec{n} angelegt werden. Entsprechend dem Vorzeichen des Feldes orientiert sich die polare Achse. Bei Umpolung des Feldes wird die polare Ausrichtung durch eine Rotation der Moleküle entlang des Neigungskonus um 180° invertiert.

Ohne äußeres elektrisches Feld sind die beiden Orientierungszustände energetisch entartet und stellen jeweils ein energetisches Minimum dar. Daher bleibt die jeweilige Ausrichtung auch ohne angelegtes Feld bestehen – der Aufbau ist bistabil.

In einer chiralen \mathbf{SmC}_A^* -Phase (vgl. 2.1.3.2) ergibt die antikline Neigung der Moleküle eine Gesamtpolarisation von null, da mit der molekularen Ausrichtung auch die polare Achse alterniert. Eine entsprechende Phase wird als antiferroelektrisch bezeichnet und der apolaren Punktgruppe D_2 zugeordnet. Sie ist jedoch trotzdem schaltbar, da durch Anlegen eines Feldes ein synkliner, ferroelektrischer Zustand mit C_2 -Symmetrie erzeugt werden kann. Bei Abwesenheit eines Feldes relaxiert^{iv} das System in den antiferroelektrischen Grundzustand – der Aufbau ist monostabil.

Es sei darauf hingewiesen, dass das antiferroelektrische Schalten keine reine Umorientierung ist (wie das ferroelektrische Schalten), sondern die intrinsische Phasenarchitektur geändert wird. Es handelt sich daher um einen diastereogenen Übergang.

2.1.4.2 Polare Phasen achiraler Mesogene

Bald nach der Entdeckung chiraler, antiferroelektrischer Flüssigkristalle (AFLC)^[54] wurde von Cladis und Brand^[55, 56] darauf hingewiesen, dass auch eine achirale \mathbf{SmC}_A -Phase entlang der Schichtebenen Achsen gegenläufiger Polarität besitzen sollte. Eine solche D_{2h} -symmetrische Phase kann jedoch nicht als antiferroelektrisch betrachtet werden, da die isomere, synklone Anordnung (\mathbf{SmC}) auch eine gleiche Anzahl gegenläufiger polarer Achsen aufweist (vgl. Abbildung 9) und der ebenfalls apolaren Punktgruppe C_{2h} zugeordnet wird. Die beiden Zustände können also nicht durch Anlegen eines Feldes ineinander überführt werden.

^{iv} In einigen, wenigen Fällen geschieht dies sehr langsam.^[53]

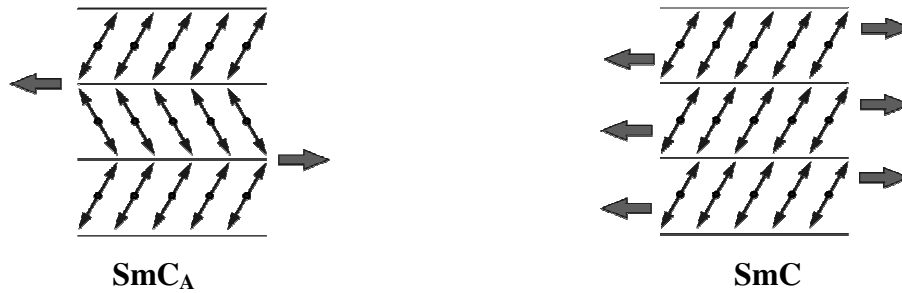


Abbildung 9: Polare Achsen (graue Pfeile) in der SmC_A -Phase (D_{2h}) und der SmC -Phase (C_{2h}). Da beide Strukturen eine Gesamtpolarität von null besitzen, können sie nicht durch Anlegen eines elektrischen Feldes ineinander überführt werden.^[46]

Diese Situation ändert sich jedoch grundlegend bei der Betrachtung von Bilayer-Strukturen (vgl. 2.1.3.2) wie in Abbildung 10 dargestellt. Die antiklinen Kopfgruppen (Pfeilspitzen) erzeugen in der Schichtebene liegende, polare Achsen, es wird von einer polaren SmA -Phase gesprochen. Im D_{2h} -symmetrischen, antiferroelektrischen Zustand (SmAP_A) alterniert deren Ausrichtung, da die apolaren Schwanzgruppen (Pfeilenden) synklin sind. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes können alle Grenzflächen in eine antikline Ausrichtung überführt werden, wodurch ein C_{2v} -symmetrischer, ferroelektrischer Zustand (SmAP_F) erzeugt wird.

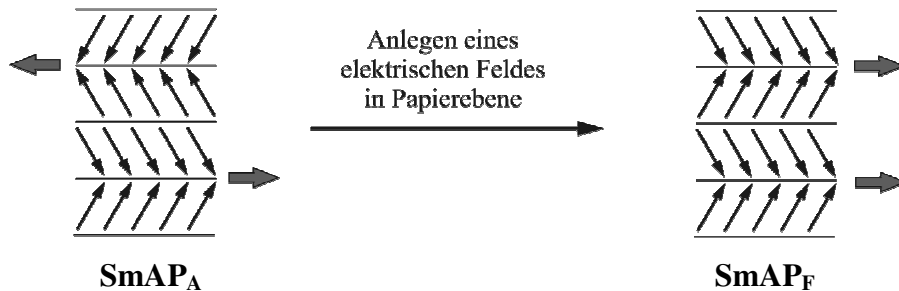


Abbildung 10: Polare Achsen (graue Pfeile) in der SmAP_A -Phase und der SmAP_F -Phase. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die D_{2h} -symmetrische, antiferroelektrische Anordnung in eine C_{2v} -symmetrische, ferroelektrische Anordnung überführt werden – ein Beispiel eines achiralen antiferroelektrischen Systems.^[46]

Trotz der Kippung der Moleküle bezüglich zur Schichtnormalen wird ein solcher Phasentyp nicht als SmC_A bezeichnet, da die polare Achse zwar orthogonal zur Schichtnormalen z , nicht aber zum Direktor \bar{n} steht. Weiterhin zeichnet sich eine SmAP_A -Phase im Gegensatz zur SmC_A -Phase durch antiferroelektrische Schaltbarkeit aus.

Ein derartiges System konnte erstmals 1996 durch Soto Bustamante und Blinov^[57, 58] nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um ein flüssigkristallines Seitenkettenpolymer mit 90% Monomergehalt, dessen Kopfgruppen durch die Polymerkette in antikliner Ausrichtung zueinander stabilisiert werden.

Nahezu zeitgleich löste die Entdeckung (anti)ferroelektrischen^v Verhaltens eines bogenförmigen Mesogens^[59, 60] großes Interesse an dem Forschungsgebiet so genannter „bent-core“-Mesogene^[62] aus. Ein solches Schaltverhalten ist einfach zu verstehen, wenn die in Abbildung 10 gezeigten, polaren Grenzflächen der Kopfgruppen durch kovalente Bindungen zu einer gewinkelten Gruppe (z.B. ein *meta*-substituierter Benzolring) ersetzt werden. Derartige mesogene Verbindungen sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.1.5 Methoden zur Bestimmung flüssigkristalliner Phasen

Zur Einordnung und Charakterisierung des jeweiligen Phasentyps mesomorpher Verbindungen existiert eine Fülle von Methoden. Die in dieser Arbeit genutzten, werden im Folgenden kurz erläutert; auf weitere Möglichkeiten wird am Ende des Kapitels verwiesen.

2.1.5.1 Polarisationsmikroskopie

Ein gemeinsames Merkmal von Kristallen und Flüssigkristallen ist die Doppelbrechung. Daher kann die in der Kristallographie und Mineralogie seit Langem etablierte, optische Methode der Polarisationsmikroskopie^[63] zur Charakterisierung von Flüssigkristallen genutzt werden. Aufgrund der unkomplizierten Durchführung und des hohen Informationsgewinns hat diese Methode nach wie vor eine zentrale Bedeutung.

Als doppelbrechend werden Materialien bezeichnet, die in mindestens zwei Raumrichtungen unterschiedliche Brechungsindices besitzen. Zur Darstellung der optischen Verhältnisse werden ausgehend von der Mitte des Materials die Brechungsindices linear polarisierten Lichtes in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel aufgetragen. Der sich dadurch aufspannende Ellipsoid wird als Brechungsindexindikatrix bezeichnet. Eine zweidimensionale Sektion durch die Mitte der Indikatrix ergibt eine Ellipse. Deren Halbachsen bilden das Lichtbrechungskreuz und beschreiben die Vektoren der Brechungsindices senkrecht zueinander polarisierten Lichtes aus der entsprechenden Richtung. Die effektive Doppelbrechung ist die Differenz dieser Brechungsindices. Ist die Ellipse ein Kreis, so ist die Doppelbrechung folglich gleich null. Die zu einer zirkularen Sektion zugehörige Flächennormale wird als optische Achse (OA) bezeichnet.

Sind zwei der drei senkrecht zueinander stehenden Brechungsindices gleich, so ist die Indikatrix ein Rotationsellipsoid. In diesem Fall gibt es nur eine optische Achse, die mit der Rotationsachse zusammenfällt. Ist der Brechungsindex entlang der optischen Achse größer als

^v In den beschriebenen Artikeln^[59, 60] wird von ferroelektrischer Schaltbarkeit berichtet. Weissflog^[61] hingegen beobachtete antiferroelektrisches Verhalten.

orthogonal dazu, spricht man von optisch positivem (vgl. Abbildung 11a), im umgekehrten Fall von optisch negativem Verhalten (vgl. Abbildung 11b).

Besitzen die drei orthogonalen Brechungsindices denselben Wert, ist jede beliebige Sektion zirkular und das entsprechende Material wird als optisch isotrop bezeichnet (vgl. Abbildung 11c). Da in kubischen Raumgruppen die senkrecht zueinander stehenden Symmetrieelemente identisch sind, erscheinen diese ebenfalls optisch isotrop.

Bei unterschiedlichen Werten aller drei Brechungsindices kann die Indikatrix nicht mehr als Rotationsellipsoid beschreiben werden. Es lassen sich *zwei* zirkulare Sektionen finden. Ein solches Medium wird daher als optisch biaxial bezeichnet und entsprechend des Winkel θ zwischen den Achsen in optisch negativ ($\theta > 90^\circ$) oder optisch positiv ($\theta < 90^\circ$) eingeteilt (vgl. Abbildung 11d,e).

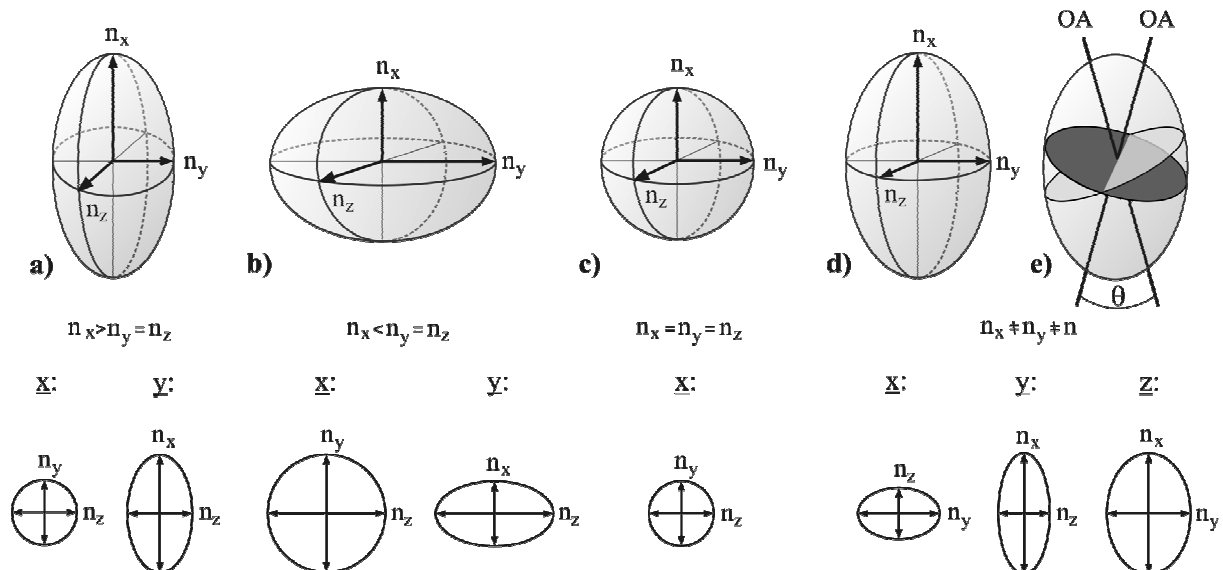


Abbildung 11: Verschiedene Brechungsindexindikatrices und deren Sektionen entlang ausgewählter Achsen. **a)** optisch positiv, uniaxial, **b)** optisch negativ, uniaxial, **c)** optisch isotrop, **d)** optisch positiv, biaxial, **e)** optisch positiv, biaxial mit Darstellung der zirkularen Sektionen und der optischen Achsen.

Im Polarisationsmikroskop wird die zu untersuchende Probe zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern in den Strahlengang eingebracht. Optisch isotrope Medien erscheinen daher schwarz. In doppelbrechenden Medien hingegen werden in Abhängigkeit zur effektiven Doppelbrechung und Schichtdicke farbige Bereiche sichtbar. Ursächlich dafür sind destruktive und konstruktive Interferenzen bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Orientiert sich der Flüssigkristall mit seiner Hauptachse entlang der Blickrichtung, spricht man von homöotroper Ausrichtung. Optisch uniaxiale Medien erscheinen dadurch isotrop. Mesophasen mit homogen orientierten, geneigten Molekülen sind grundsätzlich biaxial und weisen auch in homöotroper Orientierung Doppelbrechung auf.

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung doppelbrechender Materialien finden zwei Methoden verbreitete Verwendung:

Orthoskopie

Der orthoskopische Strahlengang erzeugt eine proportional vergrößerte Projektion des zu untersuchenden Objektes und wird oft als „mikroskopischer Strahlengang“ bezeichnet.

Da Phasenübergänge häufig mit einer sichtbaren Umstrukturierung der Mesogene im Verband einhergehen, können diese mittels Orthoskopie beobachtet und bei Verwendung eines Heiztisches einer Temperatur zugeordnet werden.

Die für bestimmte Phasentypen charakteristischen Defektstrukturen führen zu Texturbildern,^[64, 65] die Hinweise zur Einordnung der jeweiligen Mesophase liefern. Sicheres Zuordnen eines Phasentyps zu einer Textur bedarf jedoch viel Erfahrung, da die Unterschiede der Texturen einiger Phasentypen oft nur subtil ausgeprägt sind und von dem Orientierungsverhalten der Mesogene an den Oberflächen abhängig sind.

Durch mechanisches Reizen der Probe kann deren Fluidität oder Viskoelastizität qualitativ beurteilt werden. Weiterhin können durch Scherung der Probe zwischen Objektträger und Deckglas phasencharakteristische Orientierungen hervorgerufen werden.

Konoskopie

Im konoskopischen Strahlengang wird durch Einführen einer so genannten Bertrand-Linse eine Interferenzfigur erzeugt. Diese Projektion kann als räumlich aufgelöste Darstellung verschiedener Einstrahlrichtungen konvergenten Lichtes durch einen Punkt im Objekt verstanden werden. Um einen möglichst großen Winkelbereich abbilden zu können, ist ein Objektiv mit großem Öffnungswinkel (numerischer Apertur) notwendig.

Das Betrachten des Interferenzbildes und dessen Verhalten bei Rotation der Probe lässt bei (z.B. durch Scherung) homogen ausgerichteten Domänen, Rückschlüsse über Axialität und Orientierung der Indikatrix zu. Durch Verwendung eines $\lambda/4$ -Plättchens kann weiterhin zwischen optisch positiven und optisch negativen Materialien unterschieden werden.

2.1.5.2 Thermoanalytische Verfahren

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) erlaubt die Quantifizierung der Enthalpiedifferenz bei Prozessen mit Wärmetönung sowie die Bestimmung der Temperatur, bei der ein solcher Prozess abläuft.

Bei der Wärmestrom-DSC werden zwei mit Thermoelementen verbundene Tiegel im selben Ofen einem zeitlich linearen Temperaturanstieg unterworfen. In dem einen Tiegel befindet

sich die zu messende Substanz, der andere Tiegel dient als Referenz und ist zumeist leer. Das Messsignal ist die Spannungsdifferenz dieser Thermoelemente und verhält sich proportional zur Temperaturdifferenz ΔT der Tiegel. Kommt es im Proben Tiegel zu einem Phasenübergang oder einer chemischen Reaktion, so macht sich die Enthalpieänderung des Prozesses durch ein von null verschiedenes Messsignal bemerkbar. Da beide Tiegel zudem in guten thermischen Kontakt stehen, kann nach Bestimmung von Gerätekonstanten und Kalibrierung mit Eichsubstanzen auf die Differenz der Wärmeströme geschlossen und somit die Enthalpieänderung \dot{H} quantifiziert werden. Integration über die Zeit liefert die Enthalpiedifferenz ΔH .^{vi}

Am Phasenübergang ist die Differenz der freien Enthalpie der beiden Phasen $\Delta G = 0$. Daher kann nach $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ die Übergangsentropie mit $\Delta S = \Delta H/T$ berechnet werden.

Da die thermische Vorgeschichte einer Probe ihr thermoanalytisches Verhalten stark beeinflussen kann, unterscheidet sich der erste Heizzyklus oft von den Nachfolgenden. Ursächlich dafür sind Umwandlungen zwischen unterschiedlichen Kristallmodifikationen, die von Faktoren wie Kristallisationsmethode und -geschwindigkeit oder dem für die Kristallisation verwendeten Lösemittel abhängen können. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, sind daher oft mehrere Messzyklen nötig.

2.1.5.3 Röntgenstreuung

Die Interpretation des Röntgendiffraktogramms der zu untersuchenden Mesophase stellt eine besonders aussagekräftige Methode zur Bestimmung des Phasentyps dar.^[66] Zugrunde liegt die konstruktive Interferenz reflektierter Wellen mit der Wellenlänge λ , die im Winkel θ auf eine Netzebenenschar mit dem Abstand d treffen, wenn die Bragg-Bedingung $2d\sin\theta = n\lambda$ erfüllt ist, wobei n eine natürliche Zahl ist und die Ordnung der Beugung angibt.

Werden der einfallende und der gestreute Strahl mit den Wellenvektoren k_e und k_s beschrieben, kann für den Streuvektor $Q = (k_s - k_e)$ der dem Bragg-Gesetz äquivalente Ausdruck $Q = n(2\pi/d)$ verwendet werden, da bei elastischer Streuung kein Energieverlust stattfindet.

Die Intensität der Streustrahlung $I(Q)$ ist somit ein Maß für die Häufigkeit des Auftretens bestimmter Abstände d . Am Beispiel einer nematischen Phase beträgt der intermolekulare Abstand zweier Moleküle im Durchschnitt die molekulare Länge l_0 entlang des Direktors \vec{n} und die molekulare Breite b_0 orthogonal zum Direktor \vec{n} (vgl. Abbildung 12a). Die Intensität

^{vi} Ein weiteres Messprinzip stellt die Power-Compensation-DSC dar. Dabei werden Probe und Referenz in getrennten Öfen stets auf derselben Temperatur gehalten und die Differenz des dazu nötigen Energieverbrauchs in Bezug zur Enthalpiedifferenz gesetzt.

von Q hat daher Maxima bei den reziproken Werten $2\pi/l_0$ und $2\pi/b_0$ (vgl. Abbildung 12b). Gelingt es die Probe z.B. in einem starken magnetischen Feld zu orientieren, ist die Intensität der Streuvektoren Q entsprechend der Ausrichtung zum Direktor \vec{n} verschieden. Für Streuvektoren parallel zum Direktor \vec{n} (Q_{\parallel}) treten Intensitätsmaxima bei $2\pi/l_0$ auf, orthogonale Streuvektoren (Q_{\perp}) zeigen Maxima bei $2\pi/b_0$ (vgl. Abbildung 12c). Verschiedene Phasentypen können anhand solcher Weitwinkeldiffraktogramme orientierter Proben sicher unterschieden werden.

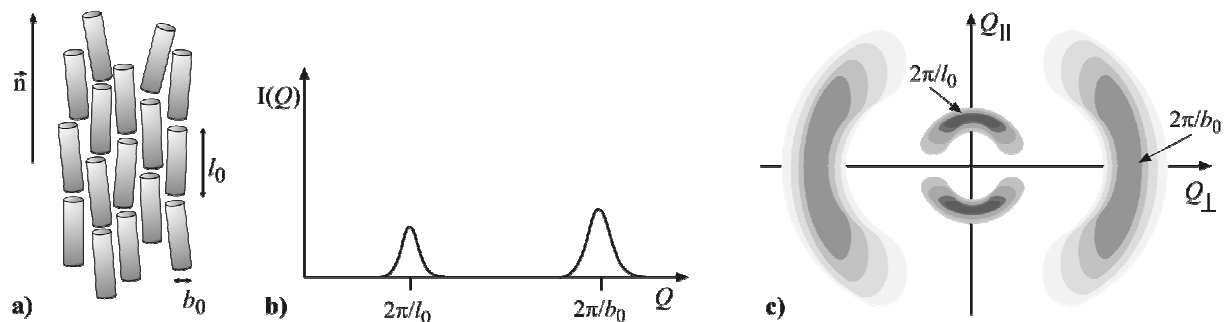


Abbildung 12: a) Schematische Darstellung einer nematischen Phase. Die intermolekularen Abstände betragen im Mittel die Moleküllänge l_0 entlang des Direktors \vec{n} und die Molekülbreite b_0 orthogonal zum Direktor \vec{n} . b) Für den Streuvektor Q treten daher Intensitätsmaxima bei den reziproken Werten $2\pi/l_0$ und $2\pi/b_0$ auf. c) In geordneten Proben sind diese Intensitätsmaxima gemäß der Ausrichtung zum Direktor \vec{n} räumlich aufgelöst.

Aber auch ohne Orientierung der Mesophase lassen sich wichtige Informationen gewinnen. So ergeben sich für langreichweitig geordnete smektische Phasen Beugungen höherer Ordnung mit den Q -Verhältnissen $1 : 2 : 3$. Die hexagonale Symmetrie spiegelt sich wider in den Q -Verhältnissen $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$. Weiterhin kann durch die Bestimmung des Schichtebenenabstandes d von smektischen Phasen zwischen Monolayer- und Bilayer-Strukturen unterschieden werden. Mit einem beheizbaren Probenkopf kann die Temperaturabhängigkeit des Schichtebenenabstandes d außerdem zusätzliche Informationen über den Phasenaufbau liefern.

2.1.5.4 Weitere Methoden

Es bestehen zahlreiche weitere Methoden, die zur Charakterisierung von Mesophasen und deren Eigenschaften herangezogen werden können. So können beispielsweise $^2\text{H-NMR}$ -Messungen an deuterierten Proben Einsicht über den inneren Aufbau und die Dynamik der Mesophase geben.^[67, 68] Auch werden $^{13}\text{C-MAS-NMR-Experimente}$ genutzt, um die in der Phase vorliegenden Konformationen der Mesogene zu identifizieren.^[67, 69, 70] Streuexperimente mit *Synchrotron-Strahlung* liefern hoch aufgelöste *Elektronendichtekarten*, die besonders bei amphiphilen Mesogenen mit hohem Polaritätskontrast der jeweiligen

Molekülteile von hoher Aussagekraft sind.^[71, 72] *Dielektrische Spektroskopie* ermöglicht Informationen über feldinduzierte molekulare Umorientierungsprozesse zu gewinnen.^[73] *Elektrooptische Versuchsanordnungen* werden genutzt um ferro- oder antiferroelektrisches Schaltverhalten zu identifizieren und die Neigungswinkel der Mesogene zu bestimmen. Diese unterscheiden sich oft von den durch Röntgenstreuexperimente gewonnenen Werten, da bei den jeweiligen Methoden bestimmte Molekülteile verschieden gewertet werden.

2.2 Farbstoffe

Schon seit der Steinzeit sind Menschen bemüht, Stoffe mit intensiver Farbigkeit zu gewinnen, um Lebensräume und Gebrauchsgegenstände einzufärben. Die Motivation, Farbstoffe künstlich herzustellen, führte, wie auch die Alchemie, zur systematischen Beschäftigung mit der Natur der Stoffe und schuf somit die Grundlagen der modernen Chemie.

Im modernen Farbstoffverständnis steht jedoch oft nicht mehr die Farbigkeit selbst im Vordergrund, sondern die dem Farberscheinen zugrunde liegende elektronische Situation und deren Interaktion mit elektromagnetischer Strahlung. Farbstoffe bilden daher die Grundlage für zahlreiche Anwendungen z.B. in Gebieten der molekularen Elektronik,^[74] der nicht-linearen Optik^[75, 76] und der optischen Datenspeicherung.^[77, 78]

2.2.1 Molekulare Ursachen des Farberscheinens

Die Farbigkeit der meisten Farbstoffe beruht auf der Anregung des elektronischen Übergangs vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) ins niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) eines Moleküls durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung.^{vii} Entspricht die für den Übergang benötigte Energie einer Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (ca. 790-380 nm) erscheint der dazu komplementäre Farbeindruck. Der visuelle Spektralbereich entspricht niederenergetischen, elektronischen Übergängen. Die Energieniveaudifferenz zwischen HOMO und LUMO muss daher entsprechend gering sein.

Nach der klassischen Farbstoff-Theorie,^[80] besteht ein aromatischer Farbstoff aus einem ungesättigten Kerngerüst, einer farbgebenden Gruppe – dem Chromophor – und einer salzbildenden Gruppe – dem Auxochrom.

^{vii} Ausnahmen bilden Strukturfarbstoffe, deren Farbigkeit auf Interferenzphänomenen an geordneten Nanostrukturen beruht.^[79]

Mit zunehmendem Verständnis der Natur chemischer Zusammenhänge konnte diese recht einfache Theorie zunächst durch die Einführung des Mesomeriekonzeptes und später durch quantenmechanische Modelle weiter abstrahiert und ausgebaut werden.

Ein Chromophor ist somit eine Gruppe, die Elektronen zur Delokalisierung bereitstellt. Je größer das π -System ist, desto geringer ist die Energieniveaudifferenz. Ein wichtiges Maß für die Delokalisierung von Elektronen ist die Bindungslängenalternanz (BLA) zwischen Einfach- und Doppelbindungen.^[81] Eine geringe BLA zeugt von homogener Verteilung der Elektronendichte und guter Delokalisierung.

Die salzbildende Funktion des Auxochroms wird heute als die eines Elektronendonators mit +M-Effekt interpretiert. Die delokalisierten Elektronen werden dadurch verschoben und es kommt zum Ausgleich der BLA, was eine weitere Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes bewirkt. Konsequenterweise kann nun auch ein Elektronenakzeptor mit –M-Effekt eingeführt werden. Dieser wird als Antiauxochrom bezeichnet. Ist ein Auxochrom über ein π -Elektronensystem mit einem Antiauxochrom verbunden, führt dies zu einer besonders starken Absenkung der Energieniveaudifferenz. Man spricht dann von einem push-pull-System mit kaptodativem Effekt.

Wird durch Einführung einer funktionellen Gruppe oder eines Heteroatoms die Lichtabsorption in Richtung längerwelliger Strahlung verschoben, nennt man dies einen bathochromen Effekt. Verschiebungen der Absorption zu kürzerwelligem Licht werden als hypsochromer Effekt bezeichnet.



Abbildung 13: Azofarbstoff **1** mit positiver Solvatochromie und Pyridinium-phenolbetain **2** mit negativer Solvatochromie.

Absorptionsverändernde Effekte können aber auch von Lösemitteln hervorgerufen werden. Im Falle des Azofarbstoffes **1** wird die durch Elektronenübertragung von Donator zu Akzeptor entstehende, polarisierte Grenzstruktur durch Solvation der Endgruppen stabilisiert. Der Elektronegativitätsunterschied wird herabgesetzt. Daraus resultiert eine geringere BLA und somit eine bathochrome Verschiebung der Absorption mit zunehmender Polarität des Lösemittels. Dieser Effekt wird positive Solvatochromie genannt. Der aufgrund der Aromatisierungstendenz des Pyridin- und Phenolrings als Pyridinium-phenolbetain dargestellte Farbstoff **2** weist eine negative Solvatochromie auf. Bei zunehmender

Solvatisierung werden Strukturen mit lokalisierten Elektronen begünstigt; die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Phenolat-Sauerstoffs und des Pyridinium-Stickstoffs werden dadurch reduziert.^[82]

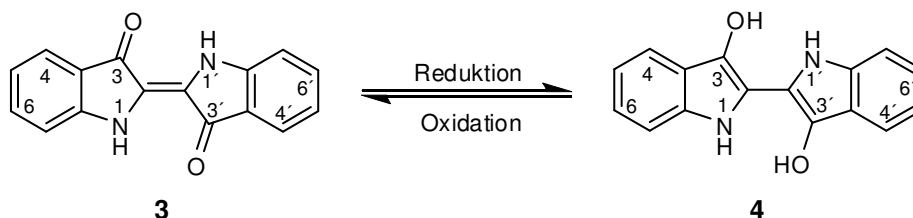
Während die absorbierte Wellenlänge von der Energie des Elektronenübergangs abhängt, ist die Intensität einer Absorptionsbande über die Oszillatorstärke abhängig von der Größe des Übergangsdipolmoments und somit eine Folge der Orbitalgestalten des HOMOs und LUMOs. Effekte, die die Intensität einer Absorptionsbande erhöhen, werden als hyperchrom bezeichnet. Bei Verringerung der Absorptionsintensität spricht man von hypochromen Effekten.

Da das Übergangsdipolmoment eine räumlich gerichtete Größe darstellt, kann die Interaktion mit elektromagnetischen Wellen nur mit den Anteilen übereinstimmender Polarisationsrichtung stattfinden. Das Phänomen richtungsabhängiger Absorption polarisierten Lichts wird als Dichroismus bezeichnet und kann in orientierten Farbstoffen beobachtet werden.

2.2.2 Indigo

Es wird vermutet, dass Indigo (**3**) der älteste bekannte organische Farbstoff ist. Wie Sanskrit-Schriften belegen, bestand bereits vor über 4000 Jahren eine genaue Kenntnis über die Zubereitung des Indigos aus den Blättern der Pflanze *Indigofera tinctora* und dessen Verwendung als Farbstoff. Auch an den Stoffresten ägyptischer Mumien wurden Hinweise auf die Verwendung von Indigo gefunden.^[83]

Die Färbetechnik zieht ihren Nutzen aus den schlechten Löslichkeitseigenschaften von Indigo. Eine Suspension von Indigo (**3**) in Wasser wird unter Zugabe von Reduktionsmitteln, wie etwa Natriumdithionit, zum löslichen, so genannten Leukofarbstoff (**4**) reduziert, der in die zu färbende Faser eingebracht und durch den Luftsauerstoff wieder zum Indigo oxidiert wird.



Schema 1: Reversible Reduktion des Indigos (**3**) zum farblosen, gut löslichen Leukoindigo (**4**).

Der Farbstoff ist somit nicht kovalent an die Faser gebunden, aber durch die schlechte Löslichkeit nahezu nicht auswaschbar. Des Weiteren bietet er eine hervorragende Lichtechtheit.

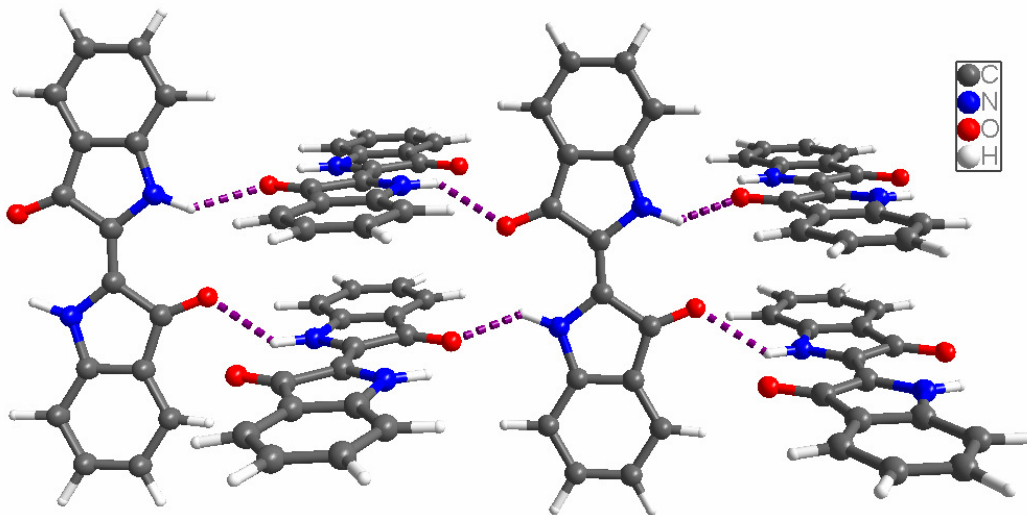


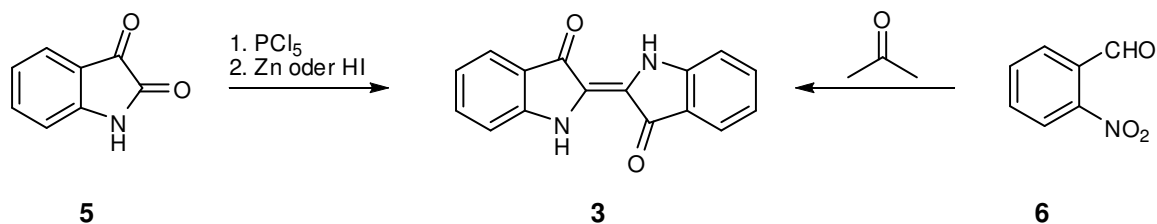
Abbildung 14: Kristallstruktur von Indigo (**3**).^[84] Jedes Molekül ist über Wasserstoffbrücken mit vier weiteren verbunden.

Die schlechte Löslichkeit und der ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt (390-392°C) des Indigos gehen aus dessen Kristallstruktur^[84] hervor (vgl. Abbildung 14). In festem Zustand liegt Indigo als Wasserstoffbrückenbindungspolymer vor, wobei jedes Indigomolekül an vier umgebende Moleküle gebunden ist. Das Lösen von Indigo in größeren Mengen gelingt nur in konzentrierter Schwefelsäure unter Sulfonierung in 5 und 5'-Position.

2.2.2.1 Kurze Historie der Synthese

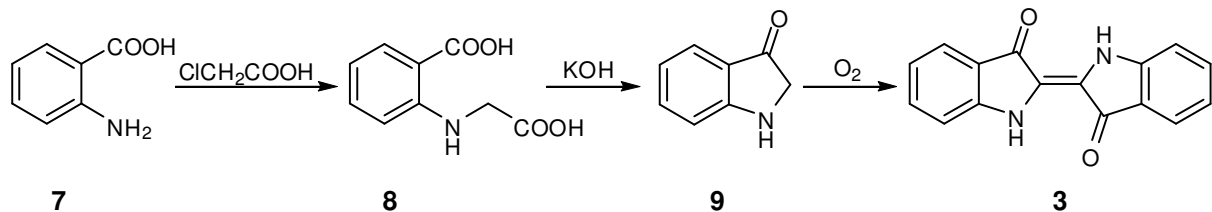
Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts konnte Indigo nur durch die Kultivierung der *Indigofera*-Pflanze gewonnen werden. Indien nahm bei der Produktion und dem Export des wertvollen Farbstoffes nahezu eine Monopolstellung ein und gewährleistete so der Bevölkerung ganzer Landstriche ein sicheres Einkommen.

In Europa wurde derweil versucht, die chemische Struktur des Indigo aufzuklären und obwohl A. v. Baeyer und seine Mitarbeiter dies schon seit 1865^[85] versuchten, gelangen Aufklärung und Totalsynthese erst 1878.^[86, 87] In diesem Zeitraum entwickelte Baeyer mehrere Synthesewege,^[88-92] (vgl. Schema 2) von denen jedoch keiner zur industriellen Produktion geeignet war.



Schema 2: Zwei der von Baeyer entwickelten, synthetischen Zugänge zu Indigo (**3**). Diese erfolgen zum einen durch reduktive Kupplung von Isatin (**5**)^[89] und zum anderen durch Kondensation von Nitrobenzaldehyd (**6**) mit Aceton.^[92]

Erst der 1890 von K. Heumann entwickelte Prozess lieferte Indigo durch Aufschmelzen von Phenylglycin in Kaliumhydroxid in industrietauglichen Ausbeuten.^[93] Zum kommerziellen Erfolg führte ein wenige Monate später ebenfalls von K. Heumann beschriebener Syntheseweg,^[94] der von der kostengünstigen Anthranilsäure (7) ausgeht und Indigo in noch besseren Ausbeuten bereitstellt (vgl. Schema 3).



Schema 3: Ein von Heumann entwickelter Syntheseweg zu Indigo (3) ausgehend von Anthranilsäure (7) wurde zur ersten kommerziellen Produktion genutzt.^[94]

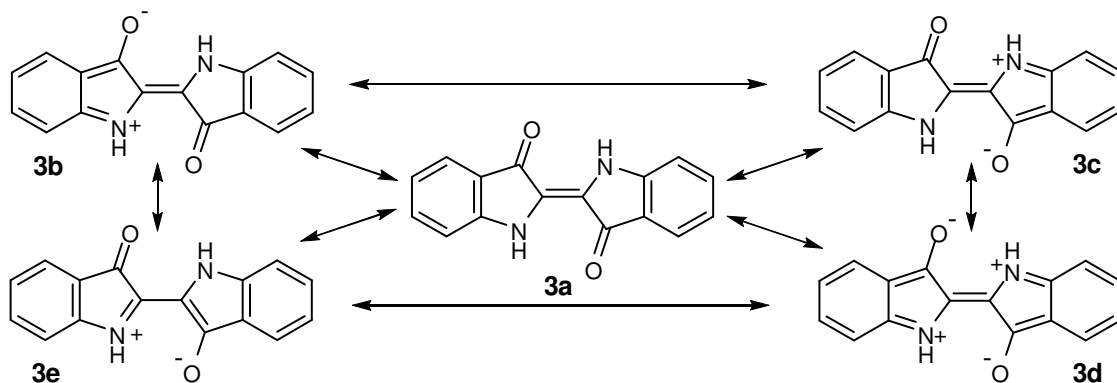
In den darauf folgenden Jahren wurden eine Reihe weiterer synthetischer Zugänge entwickelt,^[95-101] die in den meisten Fällen im wässrigen Reaktionsmedium ablaufen.

2.2.2.2 Das chromophore System

Indigoverbindungen gehören zur Klasse der Carbonylfarbstoffe. Die Ursache der besonders intensiven und tiefen Farbe (langwelligste Bande bei 660 nm im festen Zustand und zwischen 588-630 nm in verschiedenen Lösemitteln)^[102, 103] des Indigos und der damit verbundene, geringe HOMO-LUMO-Abstand ist in Anbetracht der geringen Größe des mesomeren Systems sehr verwunderlich und war lange Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion.

P. Friedländers Interpretation des chromophoren Grundprinzips als eine chinonähnliche 1,2-Diacylethylen-Gruppierung^[104] wurde von M. Claasz^[105] widerlegt, der darauf hinwies, dass 1,2-Dibenzoylthylen praktisch farblos ist.

Im Rahmen der Mesomerielehre^[106] werden zwei verschiedene Erklärungen für die ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption des Indigos herangezogen (vgl. Schema 4).



Schema 4: Einige mesomere Grenzstrukturen des Indigos (3).

So wird einerseits auf die *o*-chinoiden Grenzstrukturen **3b**, **3c** und **3d** hingewiesen und andererseits durch Struktur **3e** eine Verwandtschaft zur Farbstoffklasse der Merocyaninen nahe gelegt. Aber auch diese Interpretation ist unbefriedigend, zumal Merocyanine mit einem mesomeren System dieser Größe wesentlich kurzwelliger absorbieren (Trimethinmerocyanin: λ_{\max} ca. 275 nm).^[82] Weiterhin verschiebt sich die Absorptionsbande durch Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems bei Merocyaninen bathochrom, bei indigoiden Systemen jedoch hypsochrom.^[107]

Aufschluss über die Natur des chromophoren Systems brachten erst die von M. Klessinger und W. Lüttke durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen.^[107] Durch sukzessives Verkleinern des Indigo-Modells und der Berechnung der entstehenden Absorptionsbanden erkannten sie die Gruppierung **V** als das zugrunde liegende chromophore Prinzip (vgl. Abbildung 15).

Die Synthese des einfachsten „Ur-Indigos“ **V** mit $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ ist bis heute noch nicht gelungen, jedoch belegen zahlreiche andere Verbindungen dieses Typs^[108, 109] die Ergebnisse der Rechnungen.^[107, 110]

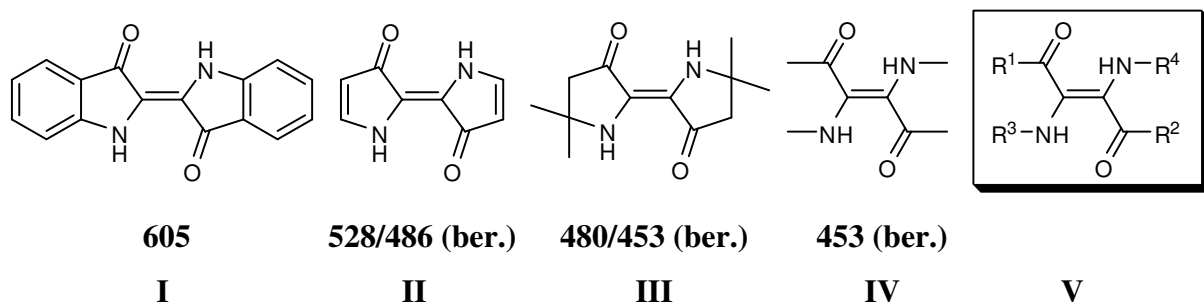


Abbildung 15: Das chromophore Prinzip (**V**) des Indigos.

Weiterhin wird vermutet, dass das System durch Austausch der Carbonylfunktion mit einem kleineren Elektronenakzeptor (wie etwa Bor) noch weiter reduziert werden kann, ohne dass dabei die Farbeigenschaften verloren gehen.^[107]

Für das doppelt gekreuzte Akzeptor-Donator-System sind die Strukturelemente des Merocyanins und des 1,2-Diacetyls zwar notwendig, diese allein sind jedoch nicht hinreichend. Auch die Benzolringe sind kein wesentlicher Bestandteil des chromophoren Systems, sie tragen nur indirekt zur Farbigkeit des Indigos bei, indem sie durch ihre starre Struktur die Koplanarität des Chromophors erzwingen.

Die Orientierungen der Doppelbindungen zueinander haben enormen Einfluss auf Wellenlänge und Intensität der Absorptionsbande.^[107, 110, 111] Die Isomerisierung der zentralen Doppelbindung eines *trans*-Indigoids zum *cis*-Indigoid führt zu einer hypsochromen

Verschiebung der Absorptionsbande.^{viii} Im Indigo-Molekül selbst ist das *trans*-Isomer durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amin- und den Carbonyl-Funktionen energetisch stark begünstigt.^[112]

Neben den Strukturvariationen des Indigo-Grundkörpers, wie z.B. der Verwendung anderer Donatoren (Schwefel, Selen, Sauerstoff), eröffnet die Derivatisierung der Benzolringe weitere Möglichkeiten zur gezielten Verschiebung der Absorptionsbande und der Einstellung der Farbigkeit über weite Bereiche. So besitzt zum Beispiel der Farbstoff Purpur die Struktur des 6,6'-Dibromindigos, die von P. Friedländer et al. durch systematische Synthese aller symmetrischen Dibromindigoderivate aufgeklärt wurde.^[113] Der Einfluss der Substituenten auf die Absorptionsbande kann durch reine Mesomerieüberlegungen nicht ausreichend erklärt werden, daher muss der Verteilungssatz der Auxochrome^[114-116] herangezogen werden. Da die Indigoverbindungen bereits einen Elektronendonator in *ortho*-Position bezüglich des Elektronenakzeptors besitzen, ist die größte bathochrome Verschiebung bei Einführung eines weiteren Elektronendonators in der gegenüberliegenden *meta*-Stellung (5 und 5') zu erwarten. Substitution in *para*-Position (6 und 6') führt zu einer stark hypsochromen Verschiebung. Die Absorptionsbande des unsubstituierten Farbstoffs liegt meist zwischen den beiden Extremen. Der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Verschiebung der Absorptionsbande ist in Tabelle 2 am Beispiel des Dichlorindigos dargestellt.^[117]

Tabelle 2: Einfluss der Substitutionsposition auf die Absorptionsbande^[117]

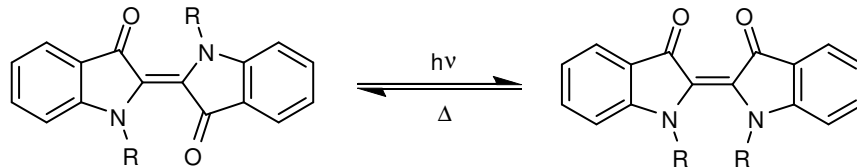
Verbindung	λ_{\max} [nm] (Ethanol 10 mg/L)
6,6'-Dichlorindigo	570
7,7'-Dichlorindigo	590
Indigo	610
4,4'-Dichlorindigo	612
5,5'-Dichlorindigo	615

Bei Einführung eines weiteren Elektronenakzeptors gilt der Verschiebungssatz in umgekehrter Weise.

Substitution am Stickstoff bewirkt bei elektronenarmen Gruppen eine hypsochrome Verschiebung, da die Donatoreigenschaften des Stickstoffs reduziert werden. Elektronenreiche Substituenten hingegen führen zu einem bathochromen Effekt. Entscheidend für die bathochrome Verschiebung ist hierbei auch der sterische Anspruch des Substituenten, da eine

^{viii} In der Literatur wird ausschließlich die *trans-cis*-Nomenklatur verwendet, obwohl es sich hierbei um *E-Z*-Isomerie handelt.

Verdrillung der zentralen Doppelbindung beobachtet wird.^[118] Das Energieniveau des HOMOs wird stärker angehoben, als das des LUMOs, die Differenz wird dadurch geringer. Eine solche sterisch induzierte Bathochromie wird als *Brunigs-Corvin-Effekt* bezeichnet.^[119, 120] Ein weiterer Effekt der *N,N'*-Disubstitution ist die Möglichkeit der photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung der zentralen Doppelbindung, da die *trans*-Konfigurationen nun nicht mehr durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.^[121] Die umgekehrte *cis-trans*-Isomerisierung verläuft thermisch.



Schema 5: Photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung und thermische *cis-trans*-Isomerisierung *N,N'*-disubstituierter Indigoderivate.

Die Kinetik und der Mechanismus der Isomerisierung verschiedener *N,N'*-disubstituierter Indigo-Derivate wurden eingehend experimentell^[122-126] und theoretisch^[127] untersucht.

Die Nutzung dieses photochromen Effekts als molekularer Schalter ist jedoch durch die geringen Quantenausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung,^[126] sowie die relativ rasche thermische *cis-trans*-Isomerisierung^[124] begrenzt.

3 Aufgabenstellung und Konzeption

3.1 Motivation

Die räumliche Anordnung von Farbstoffen auf molekularer Ebene stellt eine grundlegende Bedingung für viele „High-Tech“-Anwendungen dar, bei denen durch Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ein makroskopisch gerichteter Effekt erzielt werden soll.

Beispiele finden sich in Bereichen der organischen Photovoltaik,^[7, 128] der molekularen Elektronik,^[74] der supramolekularen Photochemie,^[129, 130] der nichtlinearen Optik^[76, 131, 132] oder der Laser-Technologie.^[133]

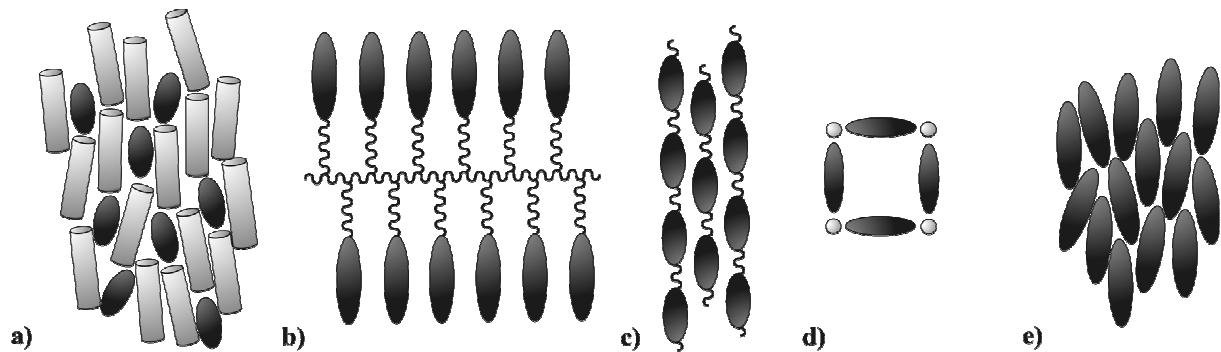


Abbildung 16: Generelle Strategien zur räumlichen Ausrichtung von Farbstoffen: **a)** Einbettung eines chromophoren Gastes in eine anisotrope Wirts-Matrix, **b)** kovalente Bindung einer chromophoren Seitenkette an ein Polymer, **c)** kovalente Bindung einer chromophoren Einheit in die Hauptkette eines Polymers, **d)** Aufbau supramolekularer Chromophoraggregate mittels Komplexbildung oder Wasserstoffbrückenbindungen, **e)** kovalente Einbindung einer chromophoren Einheit in einen Flüssigkristall geringen Molekulargewichts.

Häufig genutzte Strategien dieser Herausforderung zu begegnen, basieren je nach Anwendungsbereich auf folgenden Ansätzen (vgl. Abbildung 16):

- a) Einbettung eines chromophoren Gastes in eine anisotrope Wirts-Matrix. Als Matrix dienen häufig niedermolekulare oder polymere Flüssigkristalle sowie Polymere, die durch Streckung oder Polung ausgerichtet wurden.^[131, 132] Durch Wahl einer entsprechenden Wirts-Matrix kann die Farbstofforientierung feldinduziert geändert werden.^[134]
- b) Kovalentes Einbinden einer chromophoren Seitenkette in ein Polymer.^[131, 132] Oft werden neben Chromophoren auch mesogene Einheiten in das Polymer eingebracht, sodass dieses auch flüssigkristalline Eigenschaften aufweist.^[76]

- c) Polymerisierung eines chromophoren Hauptkettenmonomers als einziger Bestandteil oder als Copolymer.^[131]
- d) Aufbau supramolekularer Aggregate chromophorer Einheiten durch Komplexbildung^[135] oder Wasserstoffbrückenbindungen.^[136]

Eine bislang wenig beachtete Alternative bietet:

- e) Kovalente Integration einer chromophoren Gruppe in einen Flüssigkristall geringen Molekulargewichts.^[137, 138]

Ein solcher Ansatz verbindet die Vorteile der Wirt-Gast-Systeme mit denen der Seitenkettenpolymere, nicht aber deren Nachteile. So kann eine hohe Chromophordichte erreicht werden, ohne eine Phasenseparation befürchten zu müssen, wie dies häufig bei Wirt-Gast-Systemen der Fall ist.

Im Gegensatz zu Polymeren lassen sich niedermolekulare Verbindungen präzise definiert herstellen und sind vergleichsweise einfach, in einem für technische Anwendungen notwendigem Maße, aufzureinigen.

Durch die zu erwartende gute Löslichkeit sind Verarbeitungsprozesse, wie Spin Coating, zugänglich.

3.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese niedermolekularer flüssigkristalliner Farbstoffe angestrebt, um so die Strukturvielfalt der mittels Methode e) angeordneten Farbstoffe zu erweitern.

Bei der Suche nach einer geeigneten chromophoren Einheit erschien Indigo hierbei aus mehreren Gründen als besonders viel versprechend:

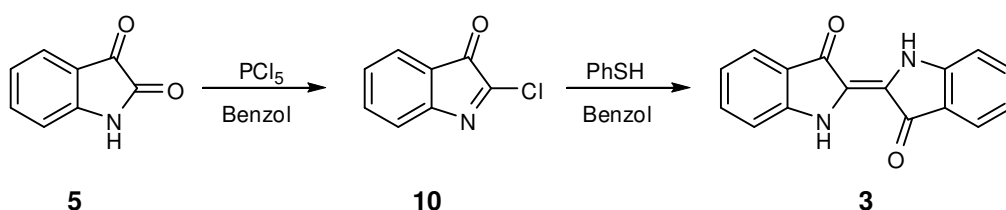
- Indigo besitzt eine hohe thermische und photochemische Stabilität.^[117]
- Die Absorptionsbande lässt sich durch geeignete Substitution über weite Bereiche einstellen.
- Das geringe räumliche Ausmaß und die C_{2h} -Symmetrie des lang gestreckten Chromophors ermöglichen seine Integration in ein Mesogen calamitischer Gestalt, ohne dass das Chromophor durch einen hohen eigenen Raumbedarf störend auf die Mesogengestalt einwirkt.
- Die C_{2h} -Symmetrie erlaubt einen einfachen synthetischen Zugang zu symmetrisch bissubstituierten Derivaten.

Die strukturellen Voraussetzungen für mesomorphes Verhalten sollten durch Einführung langkettiger Substituenten in der Peripherie des Indigomoleküls geschaffen werden. Zunächst war daher eine diversitätsorientierte Synthesesequenz zu Indigoderivaten mit symmetrischem Substitutionsmuster an den Phenylringen des Indigomoleküls zu entwickeln. Durch systematische Darstellung aller vier symmetrisch bissubstituierten Regioisomere sollte weiterhin der Zusammenhang zwischen Substituentenposition und supramolekularer Anordnung der Chromophore vergleichend untersucht werden. Da die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Indigomolekülen im Verband enormen Einfluss auf Eigenschaften wie Löslichkeit und Schmelzpunkt haben, sollte zudem der Frage nachgegangen werden, inwieweit eine Maskierung der Aminfunktionen des Indigos das thermotrope Verhalten beeinflusst. Letztlich wurde angestrebt durch Verwendung verschiedener Substituenten eine weit angelegte Bibliothek mesomorpher Indigo-Derivate mit einem reichhaltigen Spektrum unterschiedlicher Phasentypen zu generieren. Dabei wurde besonderer Wert auf die Erzeugung columnarer Phasen gelegt werden sollte, da diese im Bereich der organischen Photovoltaik von zunehmender Bedeutung sind.^[7, 139, 140]

3.3 Konzeption

Trotz eines weiten Spektrums verschiedener Indigosynthesen (vgl. 2.2.2.1) erwiesen sich die meisten als unbrauchbar zur Darstellung komplexerer Derivate, da entscheidende Syntheseschritte in wässrigen Reaktionsmedien oder unter harschen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Sie sind daher nicht kompatibel mit Substraten, die große aliphatische Bereiche oder weitere funktionelle Gruppen aufweisen.

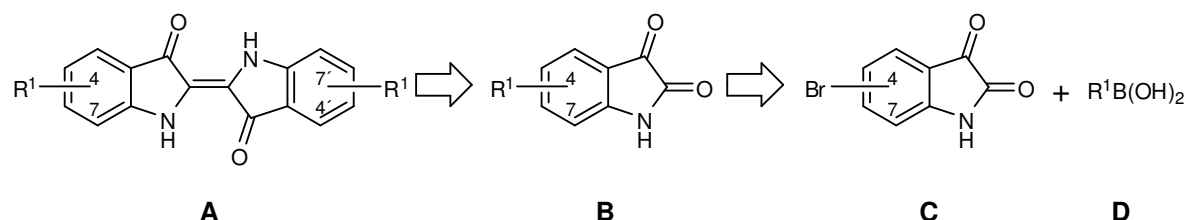
Im Rahmen von Vorversuchen stellte sich die in Schema 6 dargestellte von Katritzky *et al.*^[141] verfeinerte Reaktion von Baeyer^[88, 89] (vgl. Schema 2) als besonders vorteilhaft heraus, da die Reduktion des 2-Chlor-3*H*-indol-3-on (**10**) zu Indigo (**3**) mit Thiophenol in guten Ausbeuten, unter milden Bedingungen und in organischen Reaktionsmedien durchgeführt wird.



Schema 6: Synthese von Indigo (**3**) im organischen Lösemittel unter Verwendung eines milden Reduktionsmittels nach Katritzky.^[141]

Die von Baeyer häufig beobachtete Bildung von Indirubin kann unter Ausschluss von Feuchtigkeit nahezu gänzlich unterbunden werden.

Ein auf dieser Reaktion basierender, effizienter synthetischer Zugang zu symmetrisch substituierten Indigoderivaten des Typs **A** lässt sich demnach über die entsprechend substituierten Isatinderivate des Typs **B**, wie in Schema 7 dargestellt, zurückführen.



Schema 7: Retrosynthese der symmetrisch bisubstituierten Indigo-Derivate des Typs **A**, ausgehend von dem entsprechenden Bromisatin **C**.

Die Einführung des Substituenten **R** kann hierbei durch eine Suzuki-Miyaura-Kupplung^[142] der **R**¹-substituierten Boronsäure **D** mit dem Bromisatin **C** erreicht werden.

Die mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung eingeführten Substituenten **R**¹ und ihre Abkürzungen sind in Abbildung 17 dargestellt.

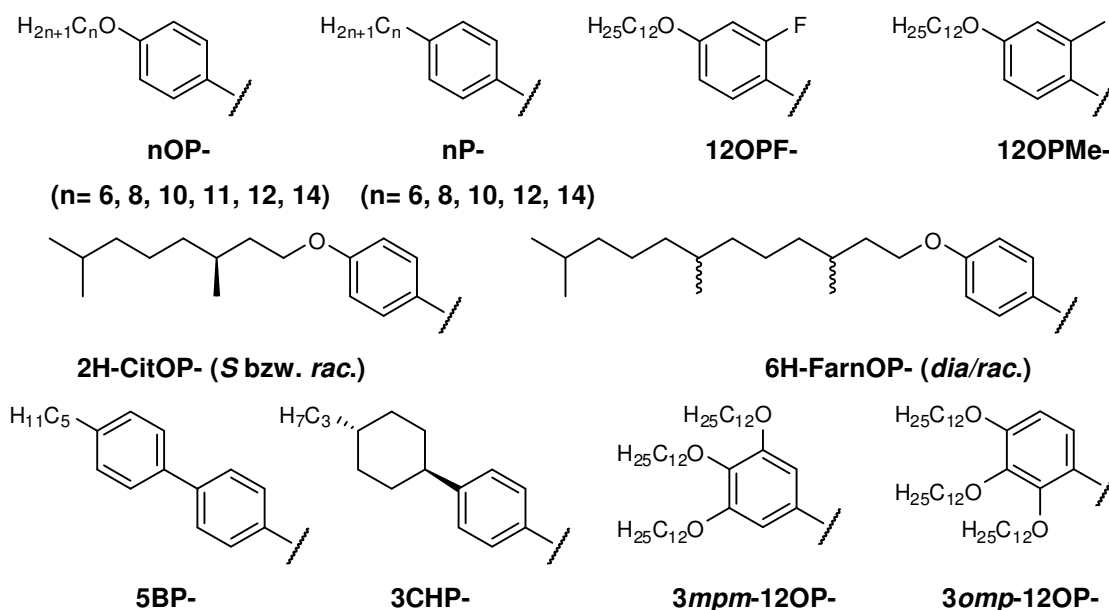


Abbildung 17: Übersicht der durch Suzuki-Miyaura-Kupplung eingeführten Substituenten **R**¹ mit dazugehörigen Abkürzungen.

Zur Erweiterung des Strukturraums wurden ebenfalls Derivate mit Estergruppen synthetisiert. Die Einführung solcher in Abbildung 18 dargestellten Substituenten kann in zwei Stufen vorgenommen werden, wobei zunächst eine Aryl-Aryl-Bindung zwischen Isatin und einer Hydroxy- bzw. Carboxy-phenylgruppe gebildet wird, gefolgt von einer Veresterung mit dem inversen, langkettigen Kupplungspartner.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die durchgeführten und beschriebenen Arbeiten befassen sich mit der Synthese flüssigkristalliner Verbindungen und der Charakterisierung der molekularen und der thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Substanzen. Dieses Kapitel ist daher in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden ausschließlich die Synthese der Verbindungen und Fragestellungen im engen Zusammenhang mit der Synthese erörtert. Im zweiten Teil werden (supra)molekulare Eigenschaften, wie Kristallstrukturen, flüssigkristalline Phasen und in einigen Fällen die photoinduzierte Isomerisierung der Zielverbindungen beschrieben und diskutiert.

Die Wahl der synthetisierten Substanzen ist Folge einer systematischen Variation bestimmter molekularer Parameter. Die Begründung der gewählten Struktur motive wird hauptsächlich in dem sich mit Isatin befassenden Kapitel 4.2.1 erörtert, gilt aber analog auch für die Gruppe der Indigo-Derivate.

4.1 Synthesen

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Substanzen basiert im Wesentlichen auf der Kupplung eines Isatin-Kupplungspartners mit verschiedenen Flügelgruppenresten und der anschließenden reduktiven Kondensation zu den entsprechenden Indigo-Derivaten.

Es werden zunächst die Synthesen der Isatin-Kupplungspartner beschrieben, gefolgt von denen der verschiedenen Flügelgruppen-Substituenten.

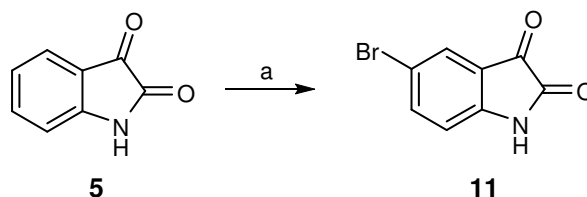
Im Anschluss wird auf die als Kupplungsreaktionen genutzten Suzuki-Miyaura-Reaktionen und Veresterungen sowie auf die Derivatisierung der hergestellten Isatinverbindungen mittels Methylierung und Acetylierung der Amidfunktion eingegangen.

Im letzten Abschnitt wird die reduktive Kondensation der Isatin-Derivate zu den entsprechenden Indigo-Analoga sowie deren Acetylierung beschrieben.

4.1.1 Synthese der Isatin Kupplungspartner

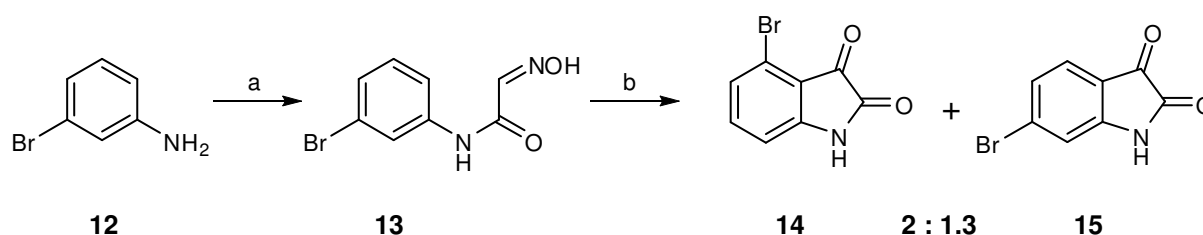
Für die Einführung langkettiger Substituenten mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung wurden die entsprechenden Regioisomere des Bromisatins benötigt. Die in Schema 10 gezeigte, direkte

Monobromierung von Isatin (**5**) mit Brom in Essigsäure lieferte 5-Bromisatin (**11**) selektiv und in guten Ausbeuten.^[143]



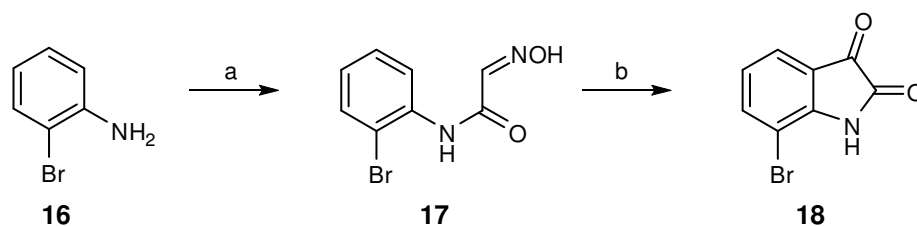
Schema 10: Synthese des 5-Bromisatins (**11**). a) Br₂, AcOH, Δ, 3 h, 90%.^[143]

Synthetischen Zugang zu den Bromisatinen der übrigen Substitutionsmustern ermöglicht eine von Sandmeyer entwickelte Reaktionssequenz zum Aufbau des Isatingerüsts.^[144] Ausgehend von Anilin wird durch Umsetzung mit Chloralhydrat und Hydroxylamin das Isonitrosoacetanilid erzeugt. Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure findet dann unter Wasserabspaltung der Ringschluss zum Isatin-β-imid statt, welches anschließend zum Isatin hydrolysiert wird. Bei Verwendung von 3-Bromanilin (**12**) wurde, bedingt durch die Möglichkeit des Ringschlusses zur Position 2 oder 6, ein Gemisch aus 4-Bromisatin (**14**) und 6-Bromisatin (**15**) erzeugt (Schema 11).^[145] Die in *para*-Position stärkere Desaktivierung durch Brom führte dabei zu einem Überschuss des *ortho*-Cyclisierungsprodukts. Die aufwendige Trennung mittels Umkristallisation oder Chromatographie konnte durch ein von Sadler beschriebenes Verfahren der pK_s-abhängigen Ausfällung der entsprechenden Natriumsalze im Basischen umgangen werden.^[146] Durch Zugabe von Essigsäure wurde zunächst **14** und durch anschließende Behandlung mit Salzsäure dann **15** abgeschieden, jeweils in zufrieden stellender Reinheit.



Schema 11: Synthese und Auftrennung von 4-Bromisatin (**14**) und 6-Bromisatin (**15**). a) NH₂OH·HCl, CCl₃CHO·H₂O, Na₂SO₄, HCl, H₂O, 80 °C, 15 min, 88%, Lit.: 83%;^[145] b) H₂SO₄, 80 °C, 1 h, 81% Mischung aus **14** und **15**, Lit.: 83%.^[145] Trennung durch selektives Ausfällen aus NaOH-Lösung mit 1. AcOH und 2. HCl: 47% **14**, 28% **15**, Lit.: 46% **14**, 29% **15**.^[146]

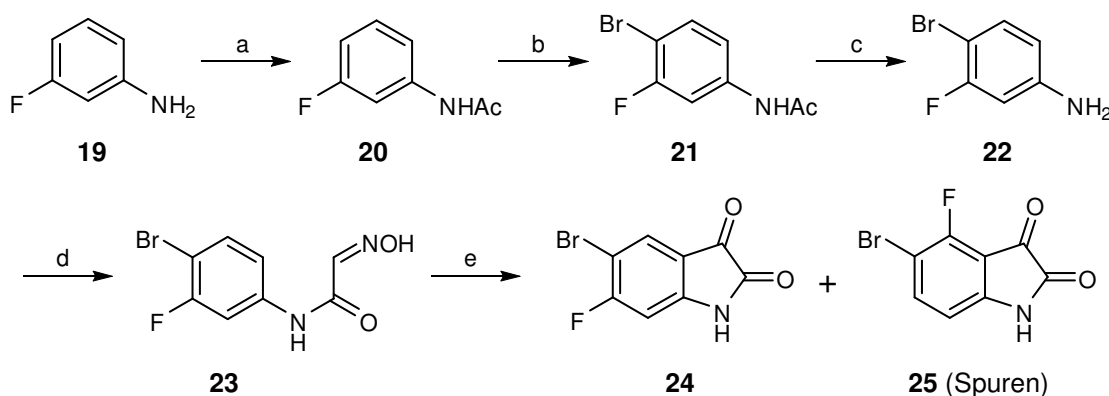
Ausgehend von 2-Bromanilin (**16**) wurde unter gleichen Bedingungen das 7-Bromisatin (**18**) zwar selektiv, jedoch in geringeren Gesamtausbeuten erhalten (Schema 12).^[147]



Schema 12: Synthese des 7-Bromisatins (**18**). a) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , HCl , H_2O , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, 73%, Lit.: 72 %;^[147] b) H_2SO_4 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, 43%, Lit.: 48%.^[147]

Ebenfalls analog wurde 5-Brom-6-fluor-Isatin (**24**) durch Transformation von 4-Brom-3-fluoranilin (**23**) gewonnen (Schema 13). Die Selektivität des Ringschlusses lag hierbei stark auf der Seite von **24**, welches durch Umkristallisation in guter Reinheit erhalten wurde.^[148]

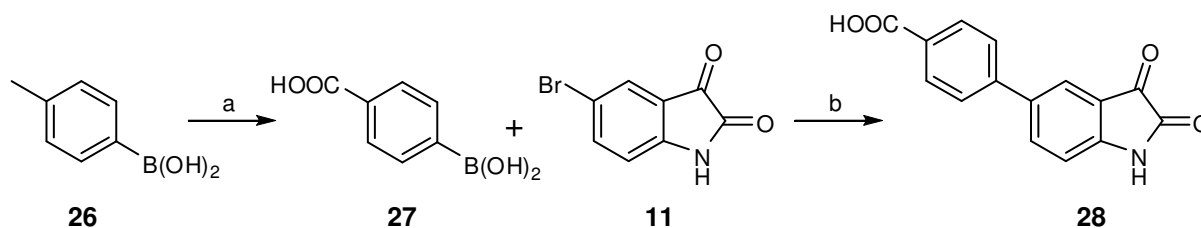
Die Ausgangsverbindung **22** wurde durch Bromierung von 3-Fluoranilin (**19**) synthetisiert, wobei vorübergehende Acetylierung die Selektivität in *para*-Position erhöht.^[149]



Schema 13: Synthese des 5-Brom-6-Fluorisatins (**24**). a) Ac_2O , AcOH , Δ , 20 min, 81%, Lit.: 70%;^[149] b) NBS , DCM , Δ , 6 h, 86%, Lit.: 100%;^[149] c) HCl , EtOH , Δ , 5 h, 99%, Lit.: 99%;^[149] d) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , HCl , H_2O , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, 70%, Lit.: 72 %;^[148] e) H_2SO_4 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, 79%, Lit.: 92%.^[148]

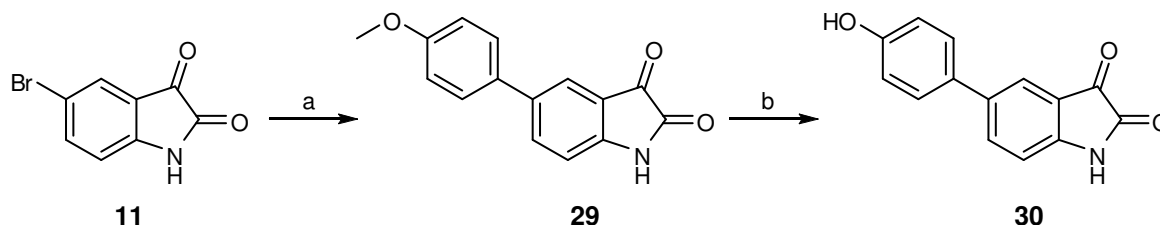
Zur Synthese esterverknüpfter Isatin-Derivate wurde von dem 5-(4-Carboxyphenyl)isatin (**28**) bzw. den jeweiligen 4-Hydroxyphenylisatinen **30** und **32** ausgegangen.

Durch Oxidation der *p*-Tolylboronsäure (**26**) mit Kaliumpermanganat wurde *p*-Carboxyphenylboronsäure (**27**) in akzeptablen Ausbeuten erhalten.^[150] Diese konnte Pd-katalysiert mit 5-Bromisatin (**11**) zu dem, in organischen Lösemitteln nahezu unlöslichen, **28** gekuppelt werden (Schema 14). Die Aufreinigung erfolgte durch selektives Ausfällen des Natriumsalzes aus alkalischer Lösung bei Ansäuerung mit Salzsäure.



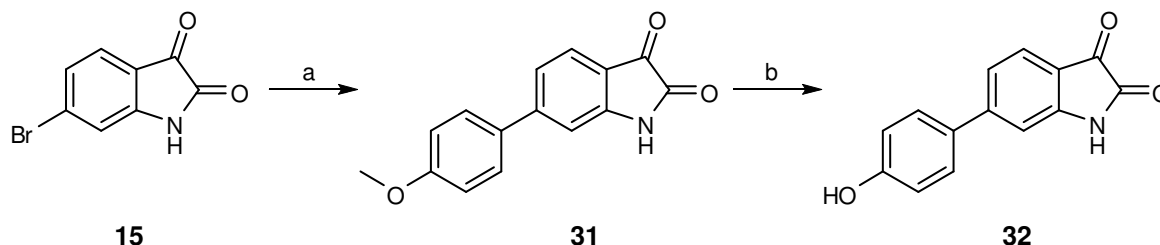
Schema 14: Synthese des 6-(4-Carboxyphenyl)isatins (**28**). a) KMnO_4 , NaOH , H_2O , RT, 12 h, 66%, Lit.:^[150] 82%; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%), K_3PO_4 (aq, 2 eq), DME , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h, 60%.

Die Kreuzkupplung zwischen 4-Methoxyphenylboronsäure und 5-Bromisatin (**11**) lieferte das 5-(4-Methoxyphenyl)isatin (**29**) in moderaten Ausbeuten. Durch Behandlung mit Bortribromid konnte der Ether **29** anschließend zu 5-(4-Hydroxyphenyl)isatin (**30**) demethyliert werden. Bei der Aufreinigung wurden auch hier gute Ergebnisse durch selektives Ausfällen aus alkalischer Lösung erzielt.



Schema 15: Synthese des 5-(4-Hydroxyphenyl)isatins (**30**). a) 4-Methoxyphenylboronsäure, Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), K₃PO₄ (aq, 2 eq), DME, 100 °C, 8 h, 69%; b) BBr₃, DCM, RT, 6 h, 86%.

In analoger Weise wurde das 6-(4-Hydroxyphenyl)isatin **32** synthetisiert und aufgereinigt.

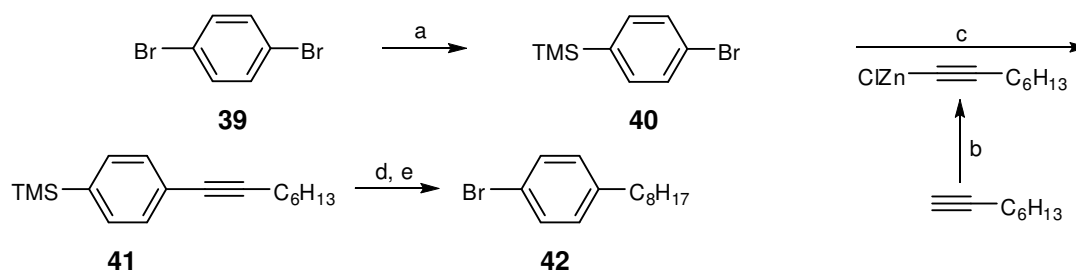


Schema 16: Synthese des 6-(4-Hydroxyphenyl)isatins (**32**). a) 4-Methoxyphenylboronsäure, Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), K₃PO₄ (aq, 2 eq), DME, 100 °C, 8 h, 96%; b) BBr₃, DCM, RT, 6 h, 81%.

4.1.2 Synthese der Flügelgruppen-Kupplungspartner

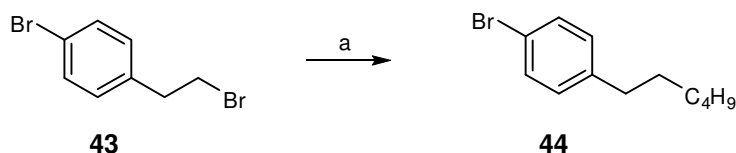
Zur Einführung der langkettigen Substituenten wurde von den entsprechenden Boronsäuren, Carbonsäuren bzw. Phenolen ausgegangen.

Zur Synthese einer homologen Reihe der 4-Alkoxyphenylboronsäuren **35a-f** wurde zunächst Bromphenol (**33**) jeweils mit dem entsprechenden Bromalkan umgesetzt. Die von Nuckolls *et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen mit NaOH in DMSO lieferten dabei sehr gute Ausbeuten und wurden daher auf die meisten, folgenden Veretherungen übertragen.^[151] Die Boronsäuren wurden ausschließlich durch Brom-Lithium-Austausch von **34a-f** bei -78 °C, anschließender Umsetzung mit Trimethylborat und saurer Aufarbeitung hergestellt. Die Zugabe von Trimethylborat erfolgte hierbei abweichend von einigen der Literaturquellen^[152, 153] rasch, jedoch unterhalb einer Temperatur von -50 °C, um die konkurrierende Bildung von Hydroxy-bis-(alkoxyphenyl)boran zu unterdrücken.^[154] Durch Umkristallisation aus Petrolether wurden die Boronsäuren **35a-f** in zufrieden stellende Reinheiten erhalten.



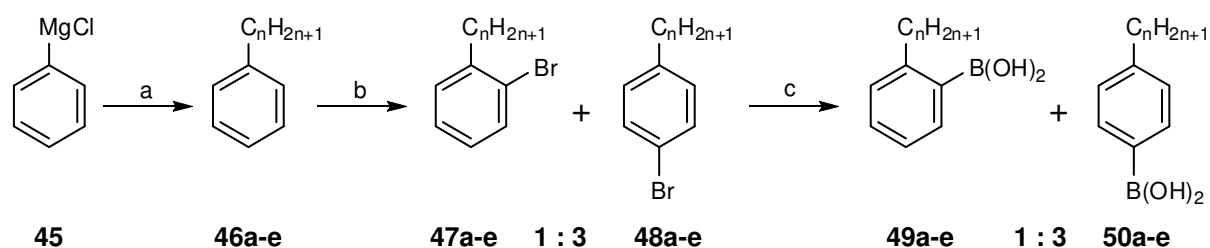
Schema 19: Alternativer Syntheseweg zu 4-Alkybrombenzol **42**. a) 1. *n*-BuLi, 2. TMSCl, THF, $-78 \rightarrow 0$ °C, 1 h, 99%; b) *n*-BuLi, ZnCl, THF, $-78 \rightarrow 0$ °C, 1 h; c) Pd(PPh₃)₄ (3 mol%), THF, Δ , 20 h, 100%; d) H₂ (3.5 bar), Pd/C, EtOH, 97%; e) Br₂, DME, -78 °C, 8 min, 97%.^[158] Keine eigene Arbeit.

Die in Anbetracht des Produktes aufwendige Synthese und der hohe Verbrauch an Reagenzien ließen diese Methode zur Erstellung einer homologen Reihe jedoch als ungeeignet erscheinen. Einen besonders eleganten Zugang stellt die von Kambe *et al.* beschriebene Nickel-katalysierte Kreuzkupplung zwischen **43** und Butylmagnesiumchlorid dar.^[159]



Schema 20: Nickel-katalysierte Alkyl-Alkyl-Kupplung. a) H₉C₄MgCl (1.3 eq), NiCl₂ (3 mol%), 1,3-Butadien (1 eq), RT, 3h, 100%.^[159] Keine eigene Arbeit.

Einzig nachteilig bei dieser Synthesevariante sind die hohen Kosten der Ausgangsverbindung **43**. Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte im Eisen-katalysierten Aufbau von Alky-Aryl-Bindungen^[160, 161] ermöglichen einen kostengünstigen und einfachen Zugang durch Umsetzung von Phenylmagnesiumchlorid mit Bromalkanen und anschließender Bromierung. Für die Synthese einer homologen Reihe als vorteilhaft erweist sich hierbei die kommerzielle Erhältlichkeit der invarianten, metallorganischen Ausgangsverbindung. Die jeweilige Alkylkomponente muss daher nicht erst vor der Reaktion zum Metallorganyl umgesetzt werden. Die erwartungsgemäß nur mäßige Selektivität der anschließenden Bromierung wird durch die einfache Synthese und die geringen Kosten aufgewogen. Die so beschrittene Synthesesequenz ist in Schema 21 dargestellt. Leider stellte sich heraus, dass das erhaltene 1:3 Gemisch der *ortho*- und *para*-bromierten Verbindungen **47a-e** und **48a-e** weder destillativ noch chromatographisch trennbar war. Die Auftrennung erfolgte daher erst nach Umsetzung von **47a-e** und **48a-e** zu den entsprechenden Boronsäuren **49a-e** und **50a-e** mittels Säulenchromatographie unter Verwendung angesäuerten Laufmittels.



Schema 21: Synthese der 4-Alkylphenylboronsäuren **50a-f**. a) $H_{2n+1}C_nBr$, TMEDA, $FeCl_3$ (5 mol%), THF, $-78 \rightarrow 0 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min;^[160] b) Br_2 , $CHCl_3$, $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; c) $n\text{-BuLi}$, THF, $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, dann $B(OMe)_3$ (3 eq), $-78 \rightarrow 0 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, dann HCl.

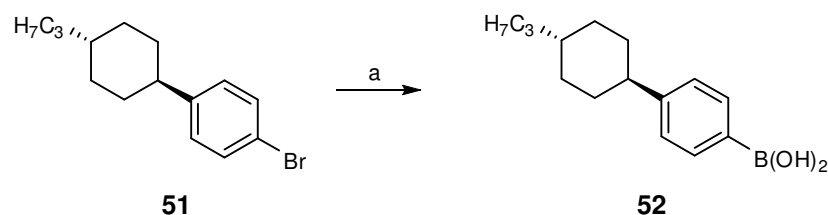
Die Anzahl der Alkyl-Kohlenstoffatome und die entsprechenden Ausbeuten der Verbindungen **46a-e**, **47/48a-e** und **50a-e** sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Anzahl der Alkyl-Kohlenstoffatome und Ausbeuten der in Schema 21 gezeigten Verbindungen **46a-e**, der 1:3 Gemische von **47a-e** und **48a-e** und der isolierten *p*-Alkylphenylboronsäuren **50a-e**.

Kettenlänge n	Ausbeuten		Ausbeuten 1:3 Gemisch	
	46a-e [%]		47/48a-e [%]	50a-e [%]
a 6	91		68	56
b 8	91 (91) ^[160]		74	51
c 10	90		50	56
d 12	91		92	40
e 14	86		45	56

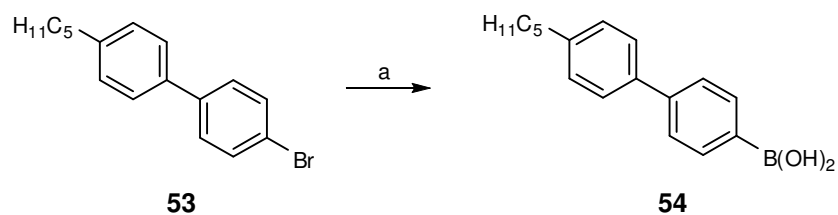
Die nach Schema 21 erreichten Ausbeuten sind vergleichbar mit denen der in Schema 18 gezeigten Sequenz und stellen somit keine Optimierung dar.

Die Bromide **51** und **53** sind Schenkungen der Firma *Merck*. **51** wurde durch Brom-Lithium-Austausch, Umsetzung mit Trimethylborat und anschließender saurer Aufarbeitung zur Boronsäure **52** transformiert.



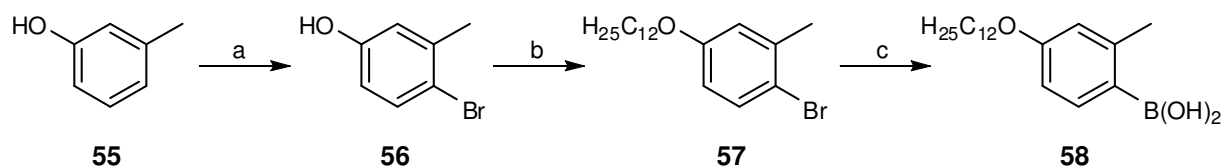
Schema 22: Synthese der 4-(4'-Propylcyclohexyl)phenylboronsäure (**52**). a) $n\text{-BuLi}$, THF, $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, dann $B(OMe)_3$ (3 eq), $-78 \rightarrow 0 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, dann HCl, 88%.

In gleicher Prozedur wurde das Bromid **53** umgesetzt.



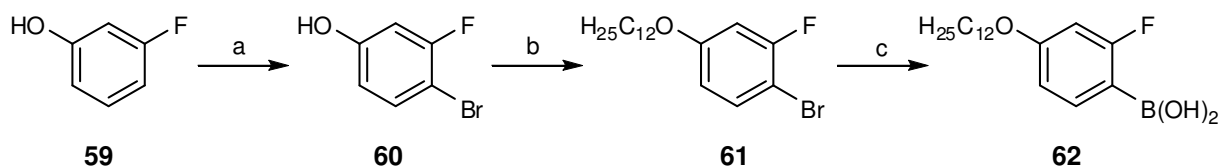
Schema 23: Synthese der 4'-Pentylbiphenyl-4-ylboronsäure (**54**). a) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 77%, Lit.: 98%.^[162]

Die Synthese der in Position 2 lateral methylierten bzw. fluorierten *p*-Alkoxyphenylboronsäuren **58** und **62** wurde in Analogie zu den Boronsäuren **35a-f**, jedoch ausgehend von **56** bzw. **60** vorgenommen. Die Selektivität der Bromierungsreaktion von *m*-Kresol (**55**) mit NBS ist lösemittelabhängig. In unpolaren Lösemitteln wie CS₂, wirkt die Hydroxylgruppe durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu NBS *ortho*-dirigierend. In polaren Lösemitteln wie Acetonitril hingegen, wird die Ausbildung solcher Assoziate durch Solvation der Hydroxylfunktion unterbunden und eine *para*-Bromierung begünstigt.^[163] Das 4-Bromkresol (**56**) konnte somit durch Verwendung von NBS in Acetonitril in akzeptabler Ausbeute und guter Reinheit hergestellt werden.



Schema 24: Synthese der 3-Methyl-4-(dodecyloxy)phenylboronsäure (**58**). a) NBS, MeCN, RT, 1 h, 76%, Lit.: 85%^[163]; b) H₂₅C₁₂Br, NaOH, DMSO, 100 °C, 12 h, 82 %; c) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 89%.

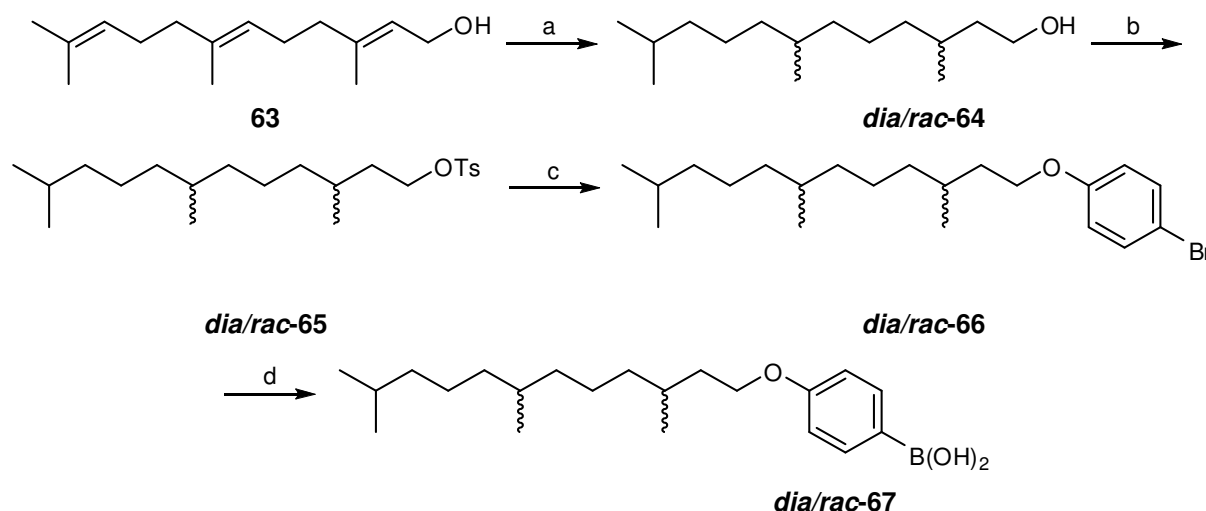
Für die Bromierung von 3-Fluorphenol (**59**) in Chloroform konnten die Literaturausbeuten nicht nachvollzogen werden.^[164] Mit 19% Ausbeute stand jedoch genügend Substanz zur weiteren Umsetzung zur Verfügung. Von weiteren Optimierungsversuchen wurde daher abgesehen.



Schema 25: Synthese der 3-Fluor-4-(dodecyloxy)phenylboronsäure (**62**). a) Br₂, CHCl₃, RT, 30 sec., 19%, Lit.: 69%^[164]; b) H₂₅C₁₂Br, NaOH, DMSO, 100 °C, 12 h, 97 %; c) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2h, dann HCl, 63%.

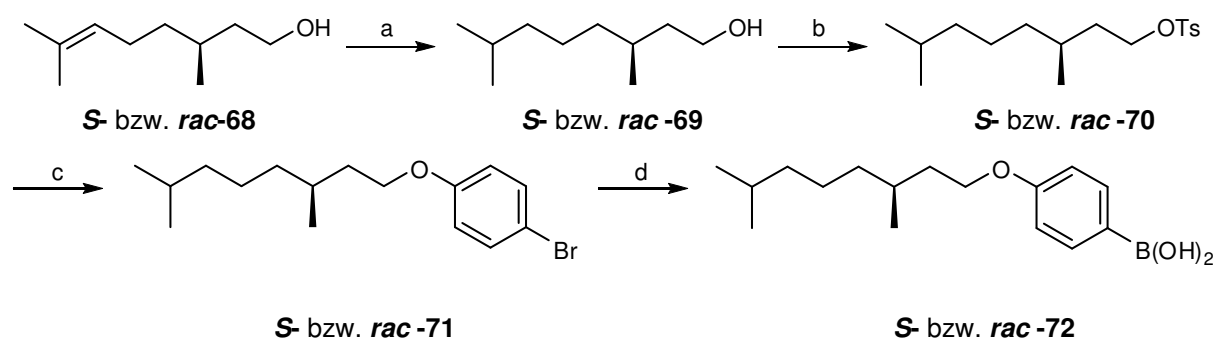
Das Diastereomergemisch der Boronsäuren *dia/rac*-**67** wurde ausgehend von Farnesol (**63**) synthetisiert. Bei der katalytischen Hydrierung von Farnesol (**63**) unter Verwendung von Palladium-Aktivkohle wurde zunächst mehrfach das Dehydroxylierungsprodukt von **63** beobachtet. Erst bei Verwendung des Adams-Katalysators (PtO₂)^[165] konnte **63** quantitativ zu

den diastereomeren Alkoholen *dia/rac-64* reduziert werden.^[166] Tosylierung von *dia/rac-64* und Veretherung mit 4-Bromphenol lieferte *dia/rac-66*, das schließlich zu den diastereomeren Boronsäuren *dia/rac-67* umgesetzt wurde.



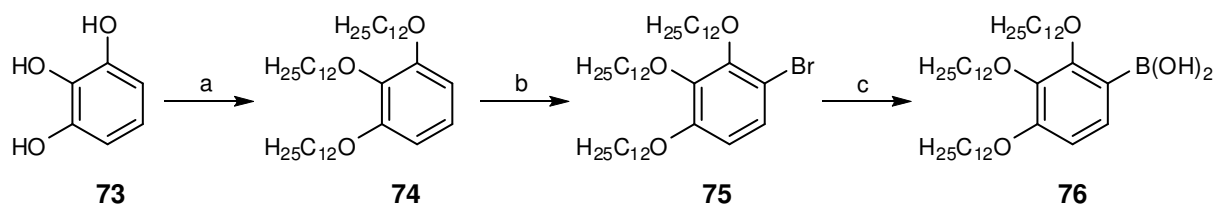
Schema 26: Synthese eines Diastereomerengemisches von 4-(3',7',11'-Trimethyldodecyloxy)phenylboronsäure (*dia/rac-67*). a) H₂ (1 bar), PtO₂, EtOAc, RT, 12 h, 99%, Lit.: 99%;^[166] b) TsCl, Py., DCM, RT, 15 h, 80%; c) 4-Bromphenol, K₂CO₃, KI, Aceton, Δ, 12 h, 51%; d) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 69%.

Die Boronsäuren *S-72* und *rac-72* wurden in analoger Weise hergestellt.



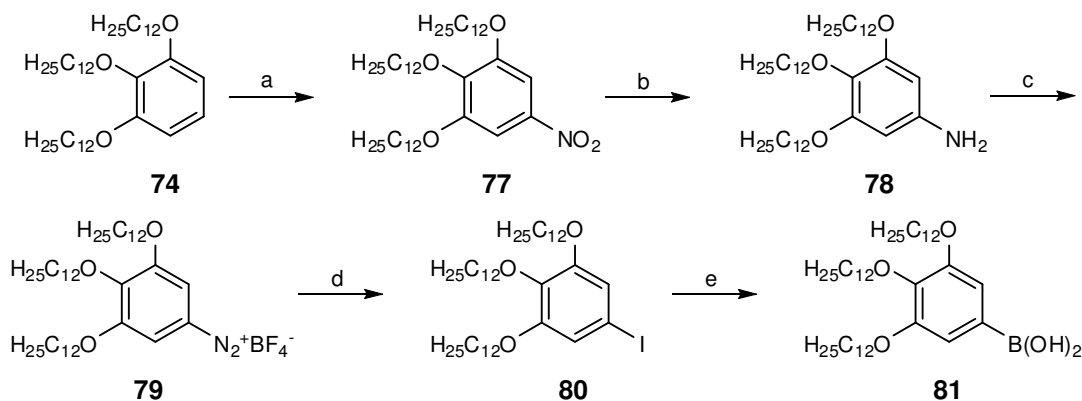
Schema 27: a) H₂, PtO₂ (1 bar), MeOH, RT, 12 h, 99% (*S- bzw. rac-69*), Lit.: 99%;^[166] b) TsCl, Py., DCM, RT, 15 h, 90% (*S- bzw. rac-70*), Lit.: 100%;^[167] c) 4-Bromphenol, K₂CO₃, KI, Aceton, Δ, 12 h, 72% (*S- bzw. rac-71*); d) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 42% (*S-72*), 66% (*rac-72*).

Zur Synthese tricatenerer Boronsäuren wurde zunächst Pyrogallol (**73**) mit drei Äquivalenten Bromdodecan zu **74** verethert^[168] Durch Verwendung von Schutzgas wurde die Oxidation von **73** dabei verhindert.^[169] Durch anschließende Umsetzung mit NBS wurde selektiv in Position 4 bromiert (**75**). Brom-Lithium-Austausch, Reaktion mit Trimethylborat und saure Aufarbeitung stellten die Boronsäure **76** in guten Ausbeuten bereit.



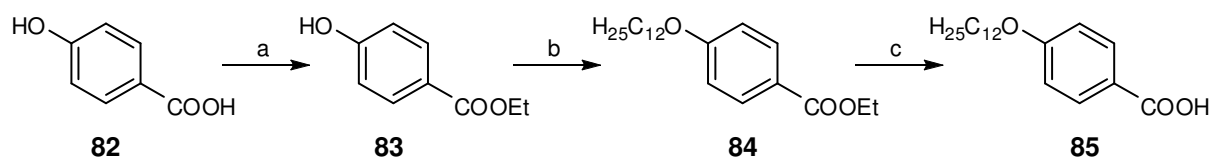
Schema 28: Synthese der 2,3,4-Tridodecyloxyphenylboronsäure (**76**). a) H₂₅C₁₂Br, K₂CO₃, DMF, 60 °C, 4 h, 60%, Lit.: 86%;^[168] b) NBS, CCl₄, 70 °C, 20 h, 38%; c) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 86%.

Zur Halogenierung in Position 5 wurde eine gut reproduzierbare, von Meijer *et al.* publizierte Sequenz über Nitrierung, Reduktion und Sandmeyer-Reaktion verwendet.^[168] Als Nitrierungsreagenz wurde hierbei Kieselgel-adsorbierte Salpetersäure genutzt. Die anschließende Reduktion von **77** mit Hydrazinhydrat ergab das Amin **78**, das mit Tetrafluorboronsäure und *tert.*-Butylnitrit zum Diazoniumsalz **79** umgesetzt wurde. Anschließende Reaktion mit Iod ergab das Iodid **80**. Die zweistufige Sandmeyer-Prozedur erwies sich hierbei als vorteilhaft. Durch Vermeidung wässriger Reaktionsbedingungen wurden Löslichkeitsprobleme und somit Ausbeuteeinbußen umgangen. Die Umsetzung zu der Boronsäure **81** erfolgte in Analogie zu **76**.



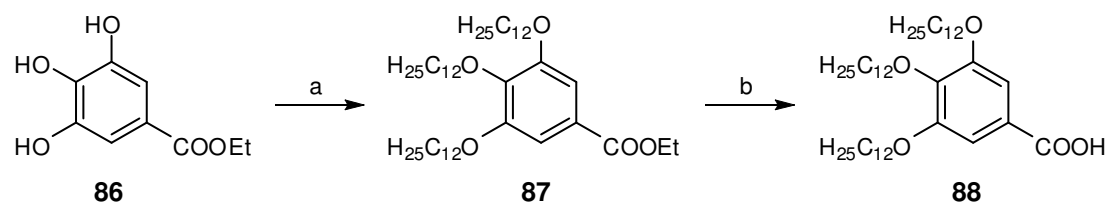
Schema 29: Synthese der 3,4,5-Tridodecyloxyphenylboronsäure (**81**). a) HNO₃•SiO₂, DCM, RT, 5 min, 55%, Lit.: 82%;^[168] b) NH₂NH₂•H₂O, Graphit, EtOH, Δ, 12 h, 90%, Lit.: 92%;^[168] c) 1. HBF₄(aq), 2. *t*-BuNO₂, DCM/THF 1:1, 10-15 °C, 1 h, 89%, Lit.: 88%;^[168] d) I₂, KOAc, 18-Krone-6, DCM, RT, 6 h, 85%, Lit.: 88%;^[168] e) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 4 h, dann B(OMe)₃ (3 eq), -78 → 0 °C, 2 h, dann HCl, 58%, Lit.: 80%.^[170]

Die 4-Dodecyloxybenzoesäure (**85**) wurde in guten Ausbeuten durch die in Schema 30 gezeigte Sequenz aus Schützung der 4-Hydroxybenzoesäure (**82**), Veretherung mit Bromdodecan und Entschützung des Esters **84** erhalten.



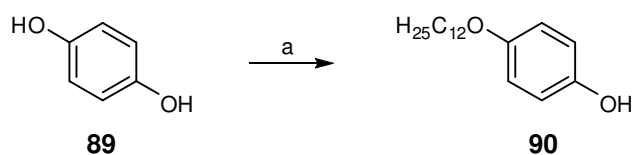
Schema 30: Synthese der 4-Dodecyloxybenzoesäure (**85**). a) EtOH, H₂SO₄, Toluol, Δ, 16 h, 82%; b) H₂₅C₁₂Br, K₂CO₃, KI, Aceton, Δ, 12 h, 78%; c) NaOH, EtOH, Δ, 4 h, dann HCl, Δ, 2 h, 89%, Lit.: 96%.^[171]

In einer analogen Sequenz, ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Gallussäureethylester (**86**), wurde die tricatenaire Carbonsäure **88** hergestellt.



Schema 31: Synthese der 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (**88**). a) $H_{25}C_{12}Br$, K_2CO_3 , TBAB, MIBK, Δ , 2 h, 99%, Lit.: 91%;^[172] b) NaOH, EtOH, Δ , 4 h, dann HCl, Δ , 2 h, 91%, Lit.: 88%.^[172]

Das 4-Dodecyloxyphenol (**90**) wurde durch Veretherung von **89** erhalten. Die Ausbeuten sind jedoch aufgrund der konkurrierenden Dialkylierung nur mäßig.

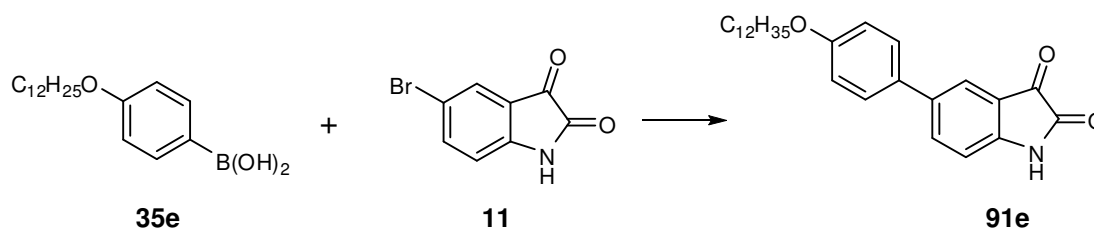


Schema 32: Synthese des 4-Dodecyloxyphenol (**90**). a) $H_{25}C_{12}Br$, NaOH, DMF, 100 °C, 12 h, 32%, Lit.: 29%.^[173]

4.1.3 Synthese der Isatin-Derivate

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung stellt, insbesondere im Bereich der Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung, eine der am meisten verbreiteten Kreuzkupplungen der modernen Synthesechemie dar.^[174] Ursächlich hierfür sind die meist guten Ausbeuten, die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der einfache Zugang zu den entsprechenden Boronsäuren sowie deren geringe Toxizität.

Eine Folge der weiten Verbreitung dieser Reaktion ist die hohe Diversität an publizierten, unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die jeweiligen Prozeduren variieren in dem verwendeten Lösemittel, dem Katalysator-System, der Base und ggf. in Additiven.



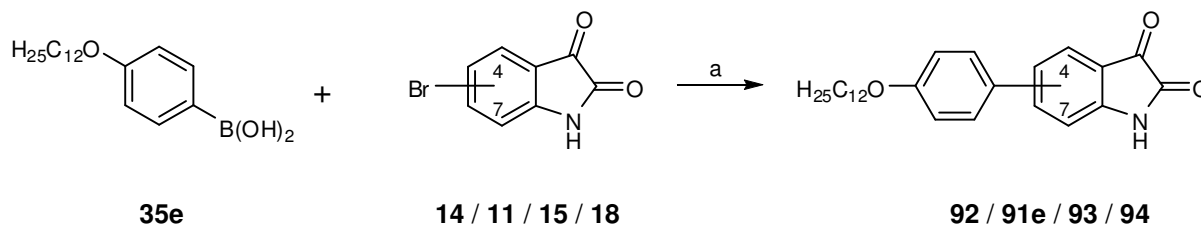
Schema 33: Reaktion von 5-Bromisatin (**11**) mit der 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) zu dem Isatin-Derivat **91e** unter den in Tabelle 5 aufgelisteten Reaktionsbedingungen.

Zur Auffindung geeigneter Reaktionsbedingungen wurden daher, ausgehend von dem leicht synthetisierbarem 5-Bromisatin (**11**) und der 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**), die in Tabelle 5 gezeigten Reaktionsbedingungen im Hinblick auf die Ausbeute untersucht.

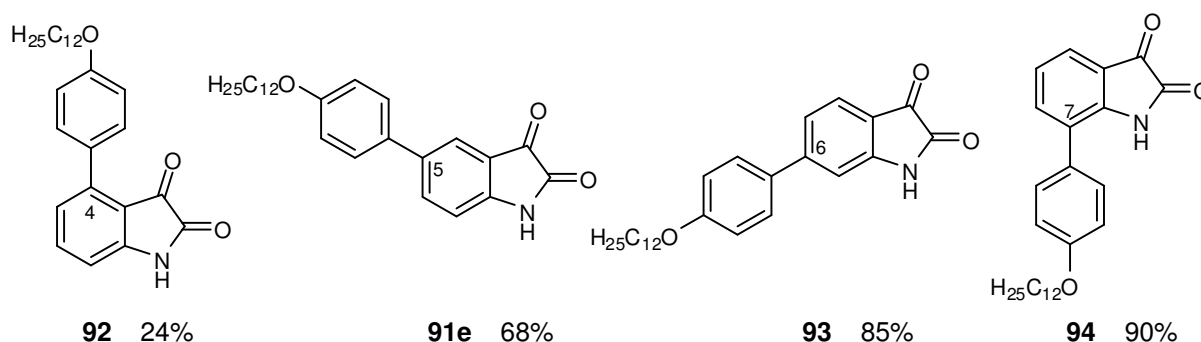
Tabelle 5: Reaktionsbedingungen der Suzuki-Miyaura-Kupplungen zwischen **11** und **34e** (8 h, 100 °C).

Eintrag	Base (3 Äq., wässrig, 1 M)	Kataysator (3 mol%)	Additiv (5 mol%)	Lösemittel	Isolierte Ausbeute 91e [%]
1 ^[175]	K ₃ PO ₄	Pd(OAc) ₂	TBAB	EtOH	—
2	Na ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	51
3	Na ₂ CO ₃ / KF (0.6 eq)	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	59
4 ^[176]	CsF	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	—
5	K ₃ PO ₄	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	68
6	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	56
7	Ba(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	—	DME	7

Das Reizvolle an den in Eintrag 1 gezeigten Reaktionsbedingungen ist die Reaktionsführung ohne Schutzgas.^[175] Diese Methode erwies sich hierbei jedoch als ungeeignet. Weitere Versuche beschränkten sich daher auf die Variation der Base unter Verwendung klassischer Lösemittel-Katalysator-Systeme. Die in Eintrag 5 aufgelisteten Reaktionsbedingungen mit Kaliumphosphat ergaben hierbei mit 68% eine akzeptable Ausbeute und wurden auf alle weiteren, durchgeführten Suzuki-Miyaura-Reaktionen übertragen. Im Laufe der Arbeit wurde festgestellt, dass die Menge an Katalysator und zugegebener Base auf 2 mol% und 2 Äq. reduziert werden konnten, ohne die erreichten Ausbeuten nachteilig zu beeinflussen.

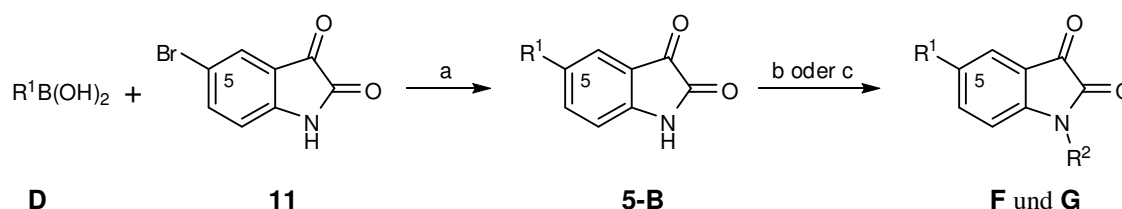
**Schema 34:** Synthese aller vier 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Regioisomere des Isatins. a) Pd(PPh₃)₄ (2-3 mol%), K₃PO₄(aq, 2-3 eq), DME, 100 °C, 8 h.

Zunächst wurden die in Abbildung 19 gezeigten 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Regioisomere des Isatins nach der in Schema 34 gezeigten Reaktion in den angegebenen Ausbeuten synthetisiert.

**Abbildung 19:** Die vier 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Regioisomere des Isatins.

Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, nimmt die Ausbeute der Produkte **92**, **91e**, **93** und **94** von Position 4 zu Position 7 zu. Ein sterischer Effekt kann ausgeschlossen werden, da die sterische Hinderung sowohl in den Positionen 4 und 7, als auch in den Positionen 5 und 6 annähernd ähnlich ist. Auch scheint ein elektronischer Effekt hierbei keine dominierende Rolle einzunehmen, da sonst von Position 4 zu Position 7 mit alternierenden Ausbeuteeffekten zu rechnen wäre. Es erscheint daher ein koordinativer Effekt am wahrscheinlichsten.

Da sich im Laufe der Arbeit insbesondere 5-substituierte Isatin-Derivate als interessant erwiesen, wurden alle der in Kap. 4.1.2 beschriebenen Boronsäuren mit 5-Bromisatin (**11**) umgesetzt. Zur Erzeugung weiterer Diversität wurden zudem die Isatin-Derivate, wie in Schema 35 gezeigt, anschließend methyliert und zum Teil acetyliert.



Schema 35: Allgemeine Synthese der durch Suzuki-Miyaura-Kupplung synthetisierten, 5-substituierten Isatin-Derivate und deren weitere Umsetzung durch Methylierung bzw. Acetylierung. a) $Pd(PPh_3)_4$ (2-3 mol%), K_3PO_4 (aq, 2-3 eq), DME, 100 °C, 8 h; b) K_2CO_3 , MeI, DMF, RT, 2 h; c) Ac_2O , $HClO_4$ (kat.), EtOAc, RT, 1 h.

Die Methylierung erfolgte unter Verwendung von Methyljodid und verlief meist quantitativ.^[177]

Die basischen Acetylierungen mit Acetylchlorid unter Zugabe von Kaliumcarbonat,^[177] bzw. Natriumhydrid^[178] in DMF konnten nicht nachvollzogen werden. Erst durch Umsatz mit Acetanhydrid unter Zugabe katalytischer Mengen Perchlorsäure, konnten die gewünschten Produkte gebildet werden.^[179]

Abbildung 20 gibt einen Überblick über die so erzeugte Substanzbibliothek der

Verbindungsklassen **5-B**, **F** und **G** und deren entsprechenden Ausbeuten. Die Ausbeuten der homologen Reihen sind in

Tabelle 6 aufgelistet.

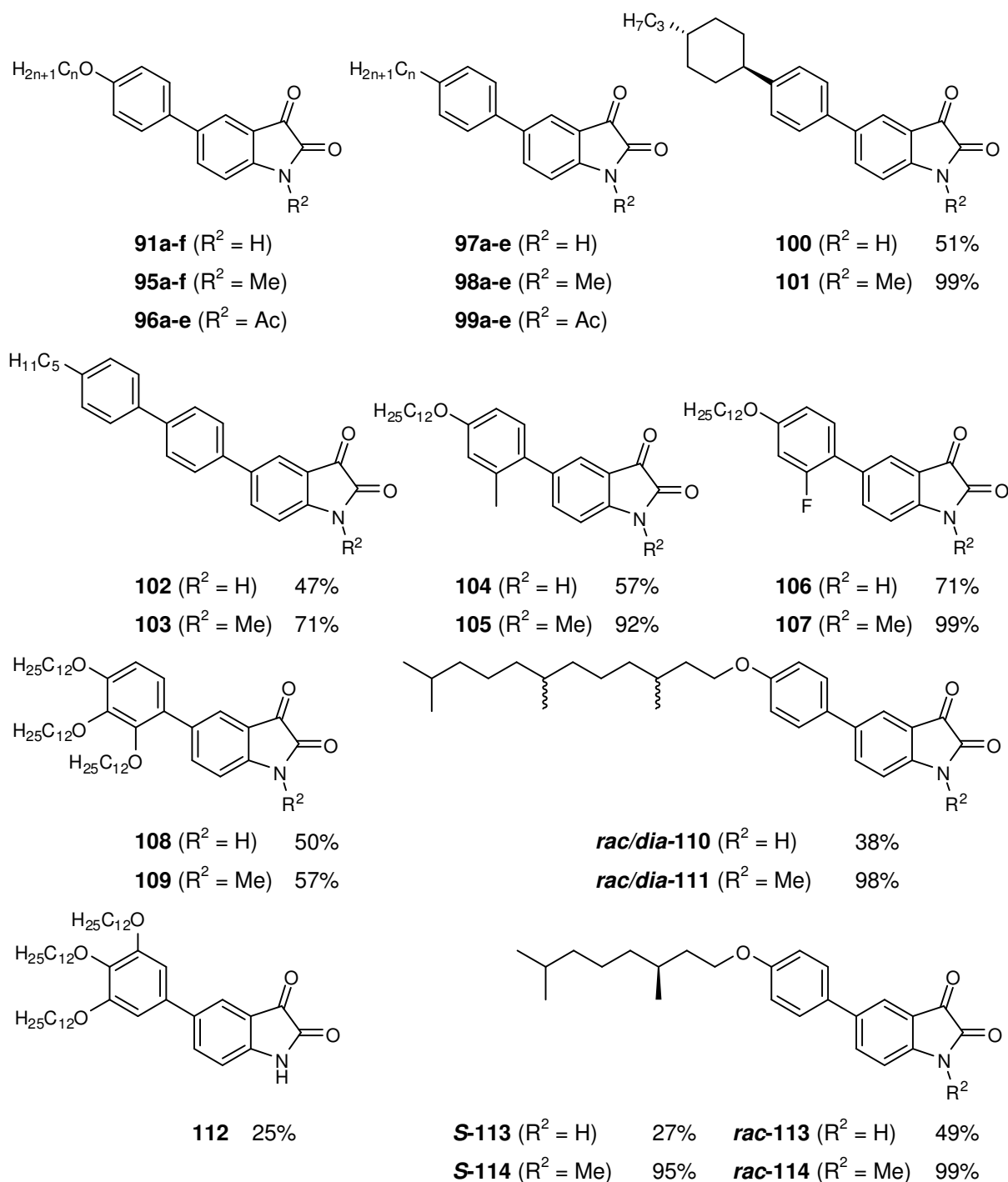
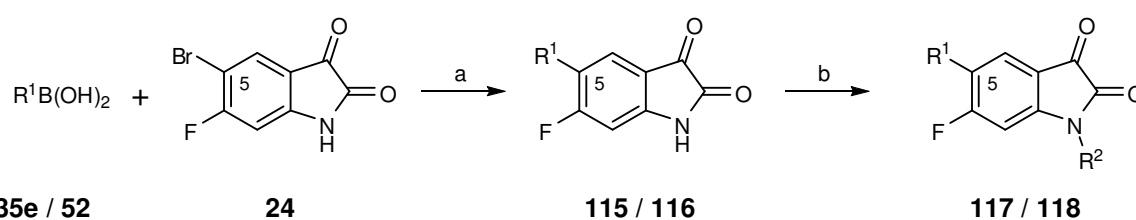


Abbildung 20: Überblick der mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung synthetisierten, 5-substituierten Isatin-Derivate sowie deren *N*-methylierten und ggf. *N*-acetylierten Analoga.

Tabelle 6: Ausbeuten der nach Schema 35 synthetisierten und in Abbildung 20 gezeigten homologen Reihen.

R ¹	Suzuki-Miyaura-Kupplung [%]	Methylierung [%]	Acetylierung [%]			
6OP-	78	91a	96	95a	50	96a
8OP-	43	91b	99	95b	46	96b
10OP-	54	91c	98	95c	57	96c
11OP-	36	91d	93	95d	—	—
12OP-	68	91e	98	95e	38	96e
14OP-	43	91f	99	95f	39	96f
6P-	32	97a	81	98a	72	99a
8P-	39	97b	86	98b	68	99b
10P-	32	97c	99	98c	75	99c
12P-	34	97d	90	98d	84	99d
14P-	24	97e	99	98e	92	99e

In analoger Weise wurden, wie in Schema 36 gezeigt, die Boronsäure **35e** und **52** mit 5-Brom-6-fluorisatin (**24**) umgesetzt und die Produkte methyliert.



Schema 36: Synthese der 5-substituierten 6-Fluorisatin-Derivate **115** und **116** sowie deren *N*-methylierten Analoga **117** und **118**. a) Pd(PPh₃)₄ (2 mol%), K₃PO₄(aq, 2 eq), DME, 100 °C, 8 h; b) K₂CO₃, MeI, DMF, RT, 2 h.

Die entsprechenden Produkte und deren Ausbeuten sind in Abbildung 21 gezeigt.

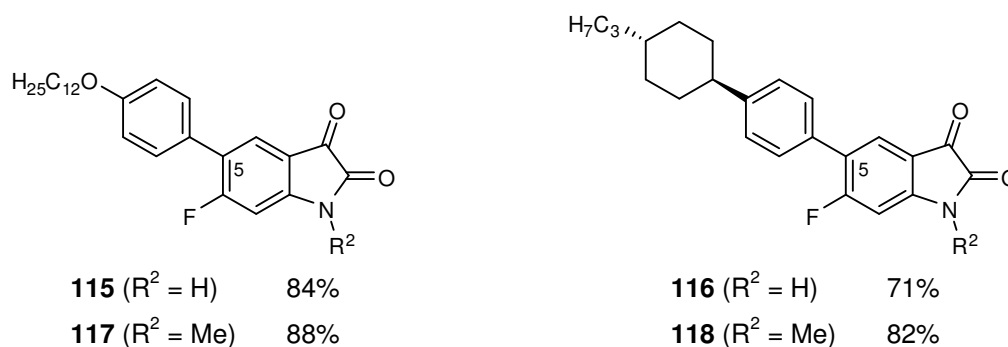
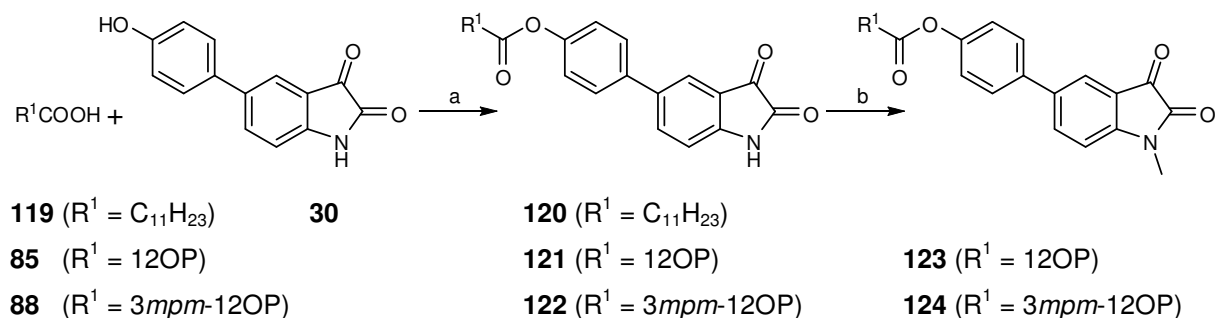


Abbildung 21: Die 5-substituierten 6-Fluorisatin-Derivate **115** und **116** sowie deren *N*-methylierten Analoga **117** und **118**.

Die Synthese der esterverknüpften, 5-substituierten Isatin-Derivate (**30**), ausgehend von 5-(4-Hydroxyphenyl)isatin, ist in Schema 37 gezeigt. Die zunächst angewandten Steglich-Bedingungen^[180] in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergaben keinen Umsatz, sodass eine Reaktionsführung in Acetonitril unter Rückfluss versucht wurde. Diese ergab die in

Abbildung 22 wiedergegebenen Produkte in mäßigen Ausbeuten. Die anschließende Methylierung mit Methyljodid verlief nahezu quantitativ.



Schema 37: Synthese von **120**, **121** und **122** sowie deren Methylierungsprodukte **123** und **124**. a) DCC, DMAP, MeCN, Δ , 16 h; b) K_2CO_3 , MeI, DMF, RT, 2 h.

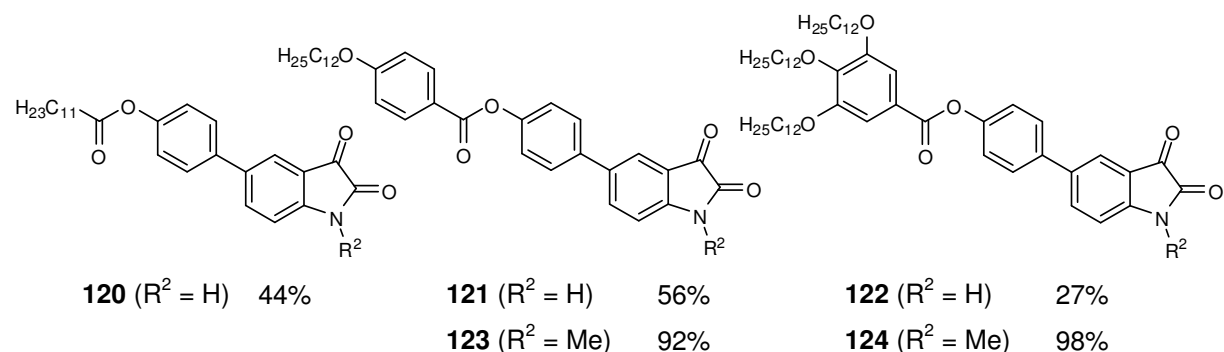
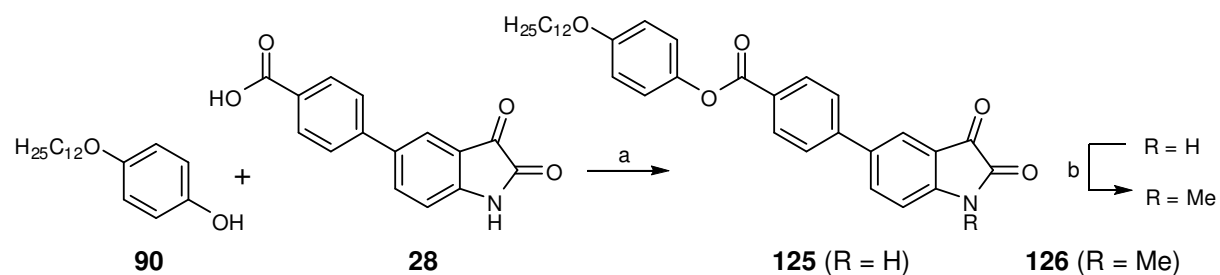


Abbildung 22: Die esterverknüpften, 5-substituierten Isatin-Derivate **120**, **121** und **122** und deren methylierten Analoga **123** und **124**.

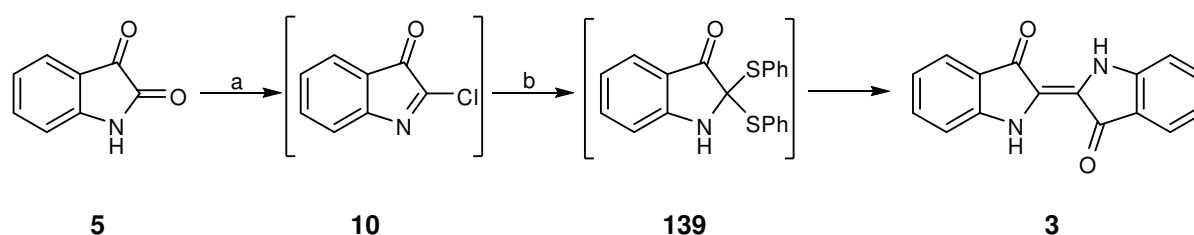
Auf gleiche Weise wurde **28** mit 4-Dodecyloxyphenol (**90**) umgesetzt. Als Hauptprodukt wurde hierbei jedoch das zu **125** analoge, durch Reaktion mit DCC entstehende, unreaktive *N*-Acyl-Harnstoffderivat gebildet, sodass das gewünschte Produkt **125** in nur 9% Ausbeute isoliert werden konnte. Die mögliche Bildung eines solchen Nebenproduktes ist literaturbekannt und kann durch Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure verringert werden.^[181, 182]

Da die isolierte Menge an **125** jedoch zur weiteren Umsetzung ausreichend war, wurde auf eine erneute Reaktion verzichtet.



Schema 38: Synthese von **125**, und dessen Methylierungsprodukt **126**. a) DCC, DMAP, MeCN, Δ , 16 h, 9%; b) K_2CO_3 , MeI, DMF, RT, 2 h, 78%.

können. Die von Baeyer bei Reduktion von **10** mit Zinkstaub stets beobachtete Bildung von Indirubin^[89] wird von Katritzky auf die Hydrolyse von **10** zu **3** zurückgeführt und kann unter wasserfreien Bedingungen gänzlich vermieden werden. In einem früherem Artikel von Baker und Duke wurde die Umsetzung von **10** mit zwei Äquivalenten Thiophenol zu dem 2,2-Dithioindolin-3-on **139** und dessen Isolierung beschrieben und bemerkt, dass sich **139** unter Lichteinfluss zu Indigo (**3**) umsetzt.^[183] Zur Auffindung optimaler Reaktionsbedingungen wurde Isatin (**5**) wie in Schema 43 gezeigt unter den verschiedenen in Tabelle 7 aufgelisteten Reaktionsbedingungen umgesetzt.



Schema 43: Optimierung der Indigosynthese. a) $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$, Toluol, 100 °C, 4 h; b) Thiophenol, Toluol, 50 °C → RT, 16 h. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Dabei wurde die von Katritzky *et al.* beschriebene Synthese in zwei Punkten geändert:

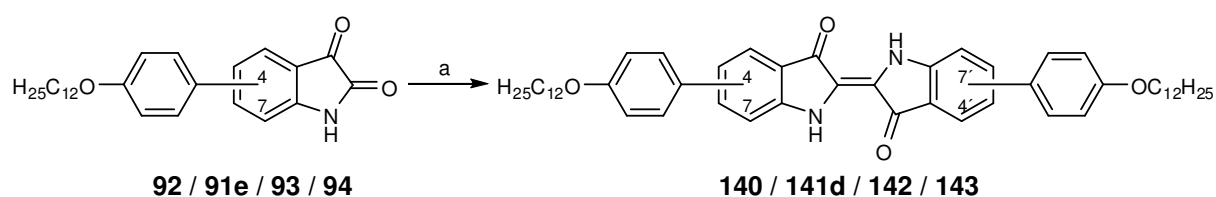
1. Statt Benzol wurde weniger toxisches Toluol verwendet.
2. Es wurde auf die Isolierung von **10** verzichtet und die weitere Umsetzung mit Thiophenol in einem Eintopfverfahren durchgeführt. Vier Stunden nach Zugabe von Phosphorpentachlorid wurde die Reaktionslösung auf 50 °C abgekühlt und Thiophenol zugegeben. Es wurde für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Parameter Licht, Chlorierungsreagenz und die Menge an Thiophenol wurden entsprechend Tabelle 7 variiert.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen der in Schema 43 gezeigten Reaktion.

Eintrag	Licht	1.1 Äq $\text{POCl}_3 / \text{PCl}_5$	Äq. PhSH	Ausbeute [%]
1	+	PCl_5	1.1	40
2	+	PCl_5	2.2	87
3	+	PCl_5	4.0	89
4	+	POCl_3	1.1	—
5	+	POCl_3	2.2	—
6	+	POCl_3	4.0	—
7	–	PCl_5	1.1	47
8	–	PCl_5	2.2	84
9	–	PCl_5	4.0	87
10	–	POCl_3	1.1	—
11	–	POCl_3	2.2	—
12	–	POCl_3	4.0	—

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, konnte bei der in Schema 43 beschriebenen Reaktionsführung kein Einfluss von Licht auf den Reaktionsausgang beobachtet werden. Weiterhin fungiert nur PCl_5 als Chlorierungsreagenz und nicht das als Sekundärprodukt bei der Reaktion von PCl_5 mit Isatin (**5**) entstehende POCl_3 . Zu guten Ausbeuten werden mindestens zwei Äquivalente Thiophenol benötigt, was die Bildung von **139** als Zwischenprodukt nahe legt. Ein erhöhtes Angebot von Thiophenol wirkt nicht maßgeblich ausbeutesteigernd. Daher wurden die in Eintrag 2 vermerkten Reaktionsbedingungen auf alle weiteren Indigosynthesen angewendet. Mit den für die Umsetzung von Isatin (**3**) optimierten Reaktionsbedingungen wurden nun die vier 4-Dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate **91-94** in die entsprechenden Indigo-Derivate **140-143** gemäß Schema 44 überführt.



Schema 44: Synthese der vier symmetrisch 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate **140-143**.
a) PCl_5 , Toluol, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, dann PhSH, $50\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT, 16 h.

Die jeweiligen Produkte und deren Ausbeuten sind in Abbildung 25 gezeigt.

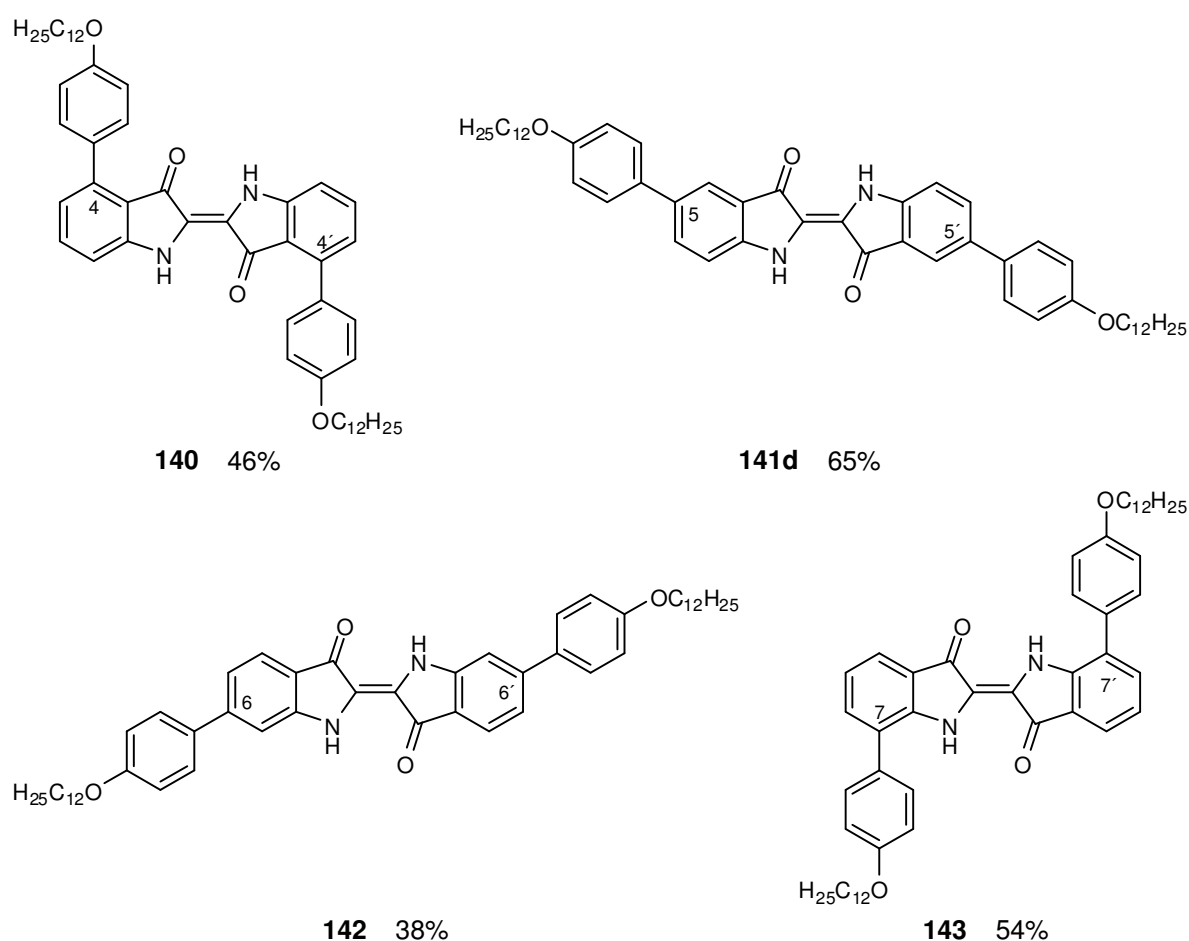
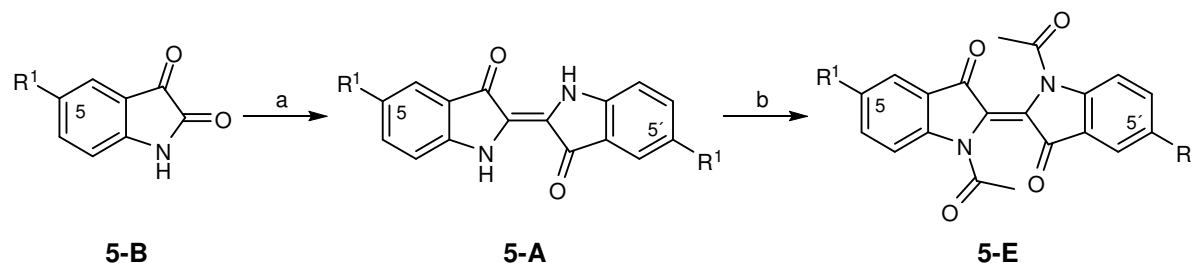


Abbildung 25: Die vier symmetrisch 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate **140-143** und deren Ausbeuten.

Mit denselben Reaktionsbedingungen wurden nahezu alle 5-substituierten Isatin-Derivate **5-B** zu den entsprechenden Indigo-Derivaten **5-A** umgesetzt. Dabei zeigte sich im Fall der Substanzen **161** und **163**, dass auch Esterfunktionen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen toleriert werden.



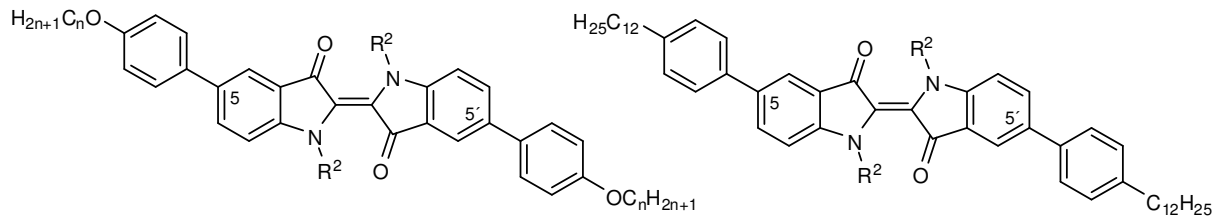
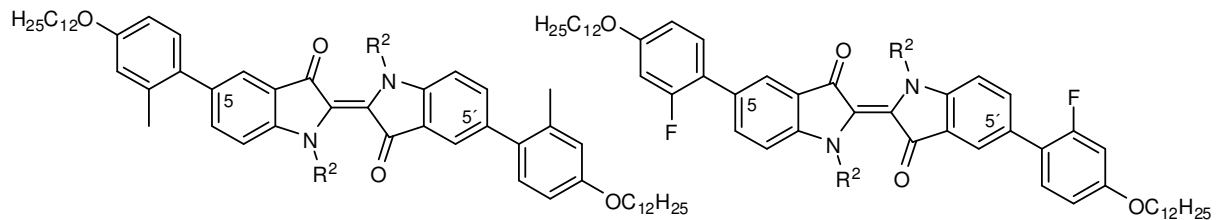
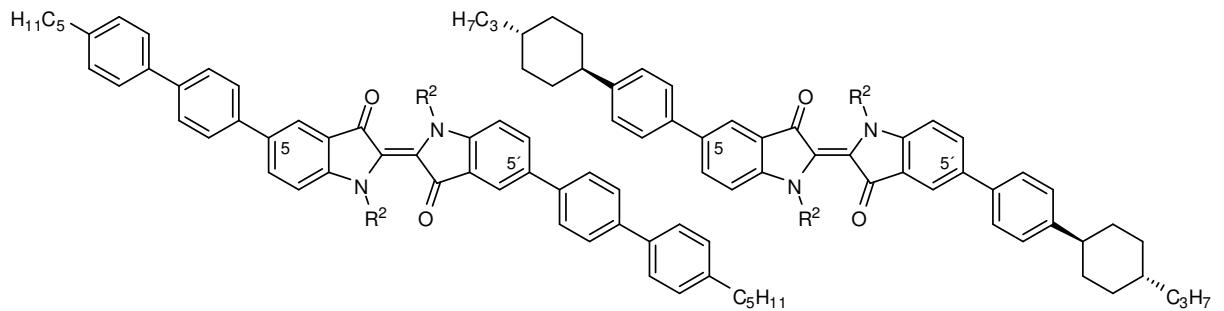
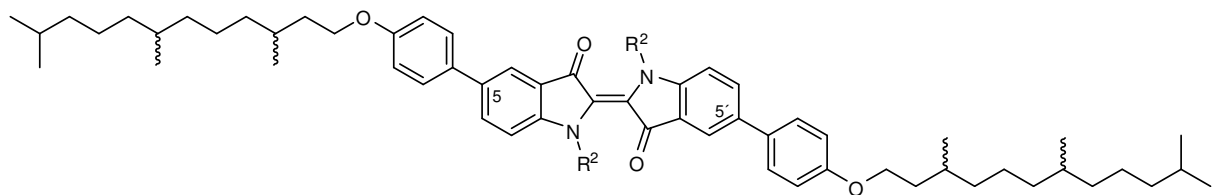
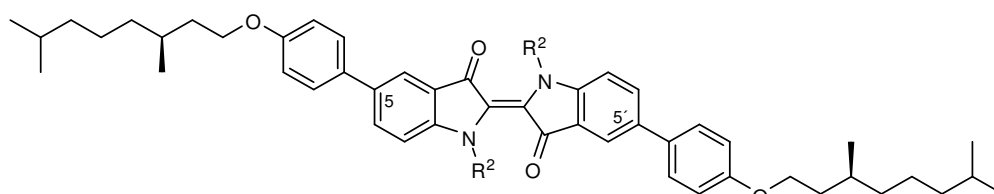
Schema 45: Synthese der symmetrisch 5,5'-bissubstituierten Indigo-Derivate des Typs **5-A** und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga des Typs **5-E**. a) PCl_5 , Toluol, 100 °C, 4 h, dann PhSH, 50 °C → RT, 16 h; b) AcCl, NMP, 90 °C, 6 h.

Die von Liebermann und Dickhuth beschriebenen Reaktionsbedingungen zur Acetylierung von Indigo in Acetanhydrid unter Verwendung von Acetylchlorid^[184] ließen sich zwar für Indigo in guten Ausbeuten reproduzieren, konnten jedoch nicht erfolgreich auf die Acetylierung der Indigo-Derivats **141d** übertragen werden. Als ursächlich hierfür wird die äußerst geringe Löslichkeit des Substrats vermutet. Daher wurden verschiedene, in Tabelle 8 gezeigte, Reaktionsbedingungen angewendet, wobei zum Teil stark polare Lösemittel als Reaktionsmedien genutzt wurden.

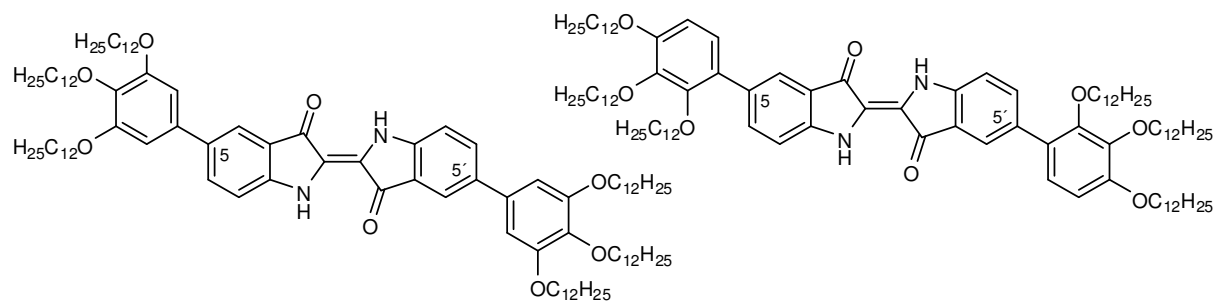
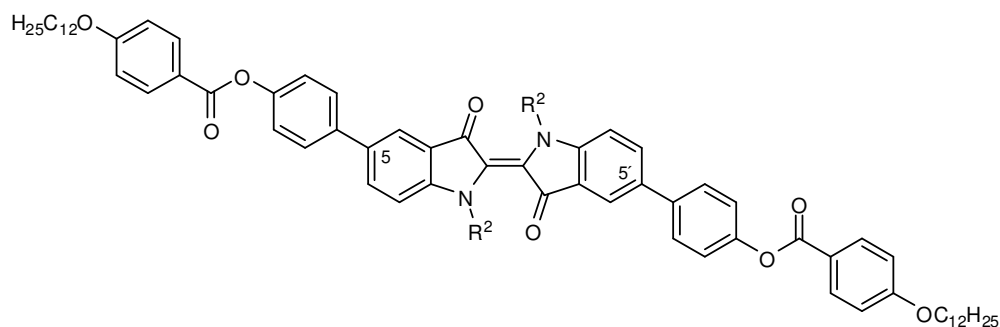
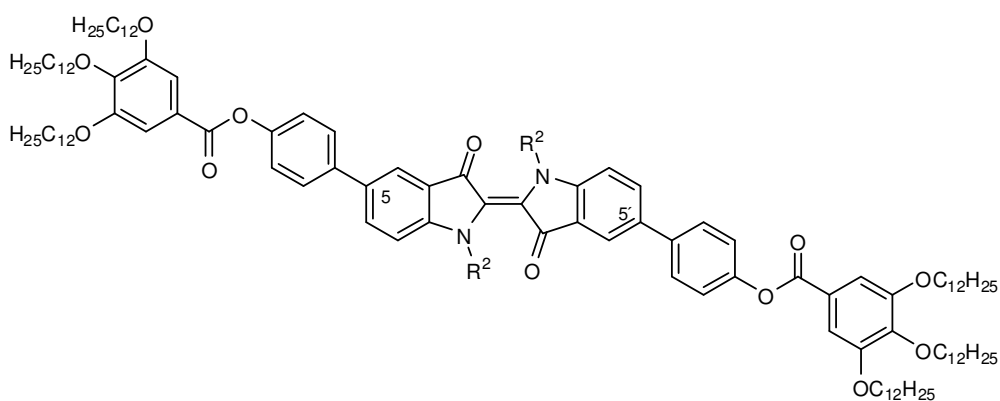
Tabelle 8: Variierte Reaktionsbedingungen zur Acetylierung des Indigo-Derivats **141d**.

Eintrag	Substrat	Reagenz	Lösemittel	Temperatur	Zeit	Isolierte Ausbeute [%]
1	141d	AcCl/Ac ₂ O	Ac ₂ O	90 °C	6h	—
2	141d	1. NaH / 2. AcCl	THF	65 °C	6h	—
3	141d	1. NaH / 2. AcCl	DMF	90 °C	6h	—
4	141d	AcCl	Nitrobenzol	90 °C	6h	—
5	141d	AcCl	Pyridin	90 °C	6h	—
6	141d	AcCl/Ac ₂ O	NMP	90 °C	6h	75

Erst durch Verwendung von NMP als Lösemittel konnte ein Umsatz zum diacetylierten Produkt erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 6 wurden im Folgenden auf alle weiteren Acetylierungen übertragen. Die Produkte der nach Schema 45 umgesetzten Isatin-Derivate sowie deren diacetylierten Analoga sind in Abbildung 26 mit den dazugehörigen Ausbeuten abgebildet. Die Ausbeuten der homologen Reihe sind in Tabelle 9 aufgelistet.

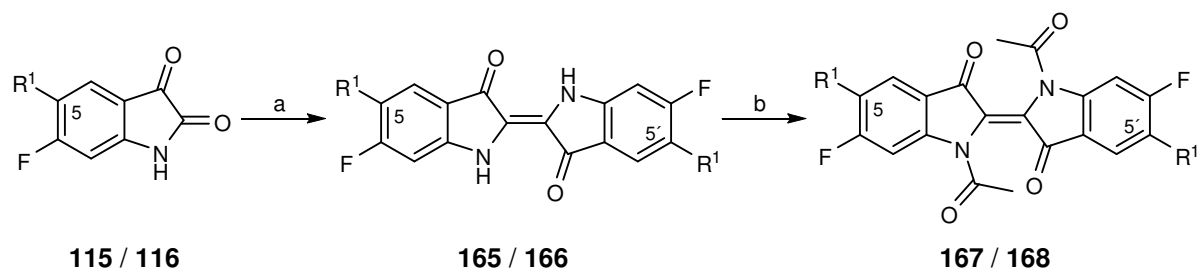
**141a-e** ($R^2 = H$)**145** ($R^2 = H$) 44%**144a-e** ($R^2 = Ac$)**146** ($R^2 = Ac$) 87%**147** ($R^2 = H$) 66%**149** ($R^2 = H$) 78%**148** ($R^2 = Ac$) 78%**150** ($R^2 = Ac$) 34%**151** ($R^2 = H$) 54%**153** ($R^2 = H$) 77%**152** ($R^2 = Ac$) 73%**154** ($R^2 = Ac$) 68%**dia/rac-155** ($R^2 = H$) 56%**dia/rac-156** ($R^2 = Ac$) 69%**S,S-157** ($R^2 = H$) 77%**dia/rac-157** ($R^2 = H$) 77%**S,S-158** ($R^2 = Ac$) 80%**dia/rac-158** ($R^2 = Ac$) 73%

Fortsetzung nächste Seite.

**159** Spuren**160** 23%**161** ($R^2 = H$) 57%**162** ($R^2 = Ac$) 73%**163** ($R^2 = H$) 85%**164** ($R^2 = Ac$) 29%**Abbildung 26:** Die nach Schema 45 synthetisierten, symmetrisch 5,5'-bissubstituierten Indigo-Derivate und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga mit den jeweiligen Ausbeuten.**Tabelle 9:** Ausbeuten der homologen Reihe **141a-e** und **144a-e**.

R^1	Reduktion [%]		Acetylierung [%]	
6OP-	74	141a	70	144a
8OP-	44	141b	61	144b
10OP-	65	141c	73	144c
12OP-	69	141d	75	144d
14OP-	75	141e	69	144e

Analog wurden, wie in Schema 46 gezeigt, die 6-Fluor-substituierten Isatin-Derivate **115** und **116** zu den jeweiligen Indigo-Derivaten umgesetzt und anschließend acetyliert.



Schema 46: Synthese der symmetrisch 5,5'-bissubstituierten 6,6'-Difluorindigo-Derivate **165** und **166** und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga **167** und **168**. a) PCl_5 , Toluol, 100 °C, 4 h, dann PhSH, 50 °C \rightarrow RT, 16 h; b) AcCl, NMP, 90 °C, 6 h.

Die Strukturen der Verbindungen und deren Ausbeuten sind in Abbildung 27 gezeigt.

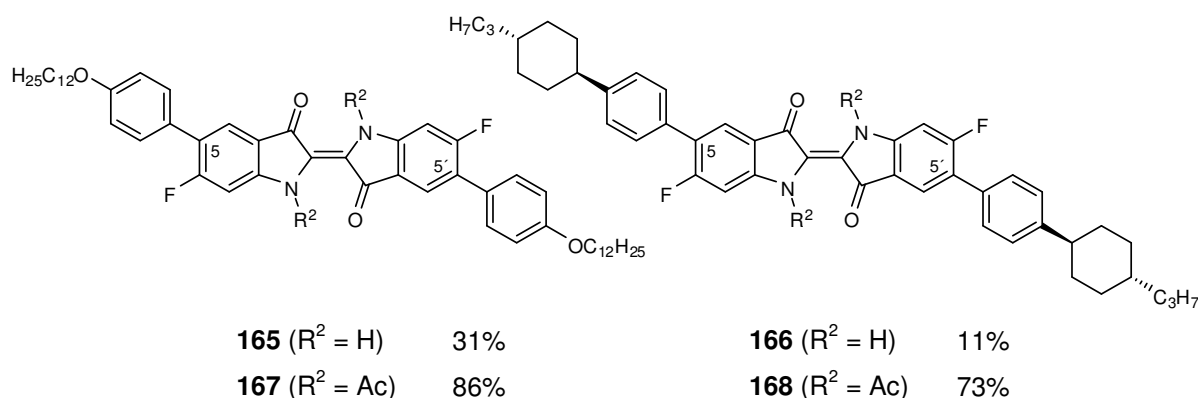
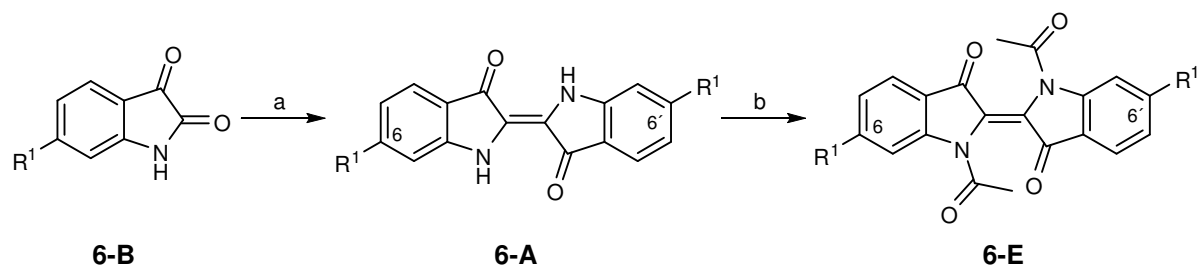


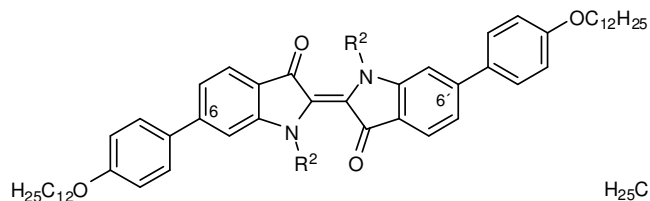
Abbildung 27: Die nach Schema 46 synthetisierten, symmetrisch 5,5'-bissubstituierten 6,6'-Difluorindigo-Derivate und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga mit den jeweiligen Ausbeuten.

Weiterhin wurden alle 6-substituierten Isatin-Derivate unter gleichen Bedingungen zu den jeweiligen Indigo-Derivaten reduziert und anschließend acetyliert (Schema 47).



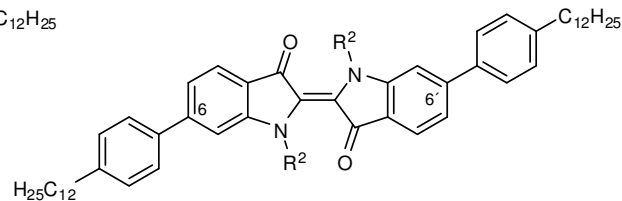
Schema 47: Synthese der symmetrisch 6,6'-bissubstituierten Indigo-Derivate des Typs **6-A** und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga des Typs **6-E** a) PCl_5 , Toluol, 100 °C, 4 h, dann PhSH, 50 °C \rightarrow RT, 16 h; b) AcCl, NMP, 90 °C, 6 h.

Die konkreten Strukturen der Produkte und die jeweiligen Ausbeuten sind in Abbildung 28 gezeigt.



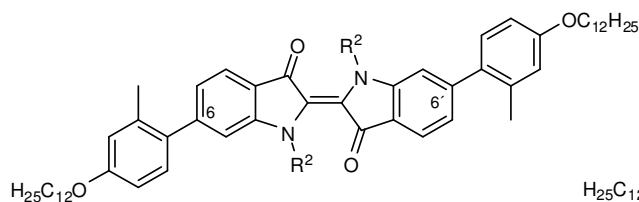
142 ($R^2 = H$) 38%

169 ($R^2 = Ac$) 60%



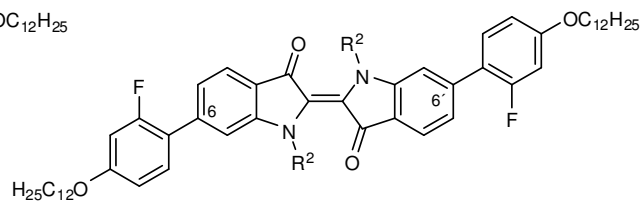
170 ($R^2 = H$) 33%

171 ($R^2 = Ac$) 95%



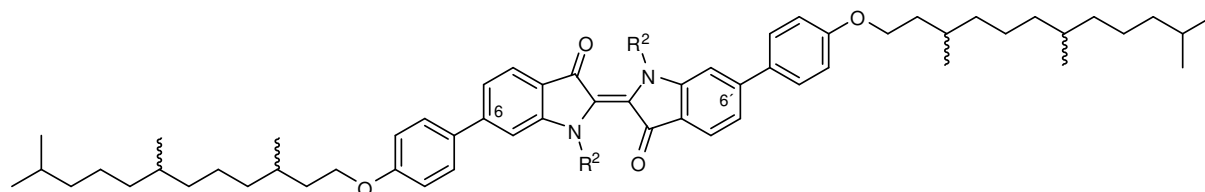
172 ($R^2 = H$) 75%

173 ($R^2 = Ac$) 83%



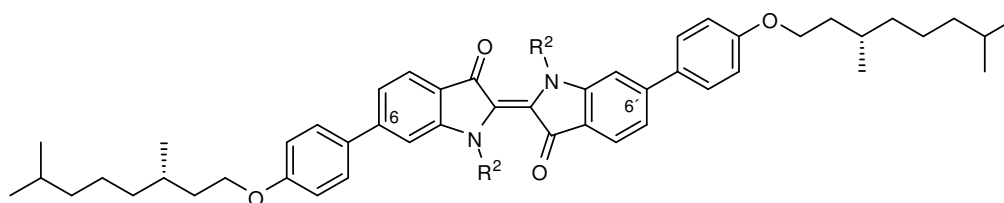
174 ($R^2 = H$) 58%

175 ($R^2 = Ac$) 73%



dia/rac-176 ($R^2 = H$) 61%

dia/rac-177 ($R^2 = Ac$) 57%

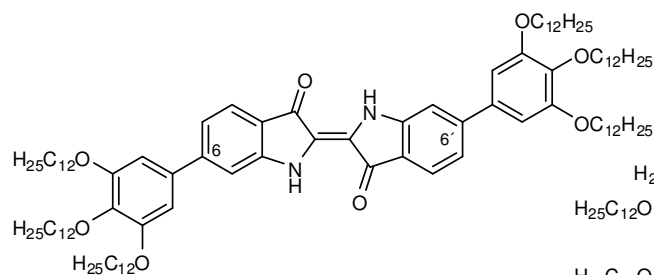


S,S-178 ($R^2 = H$) 73%

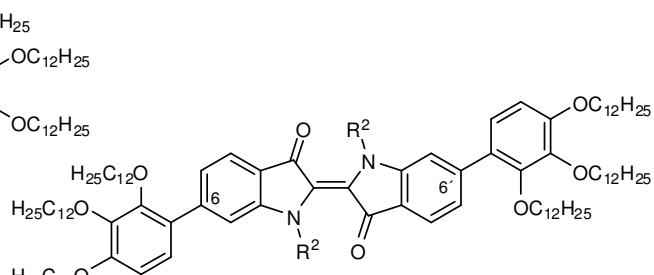
S,S-179 ($R^2 = Ac$) 22%

dia/rac-178 ($R^2 = H$) 49%

dia/rac-179 ($R^2 = Ac$) 49%



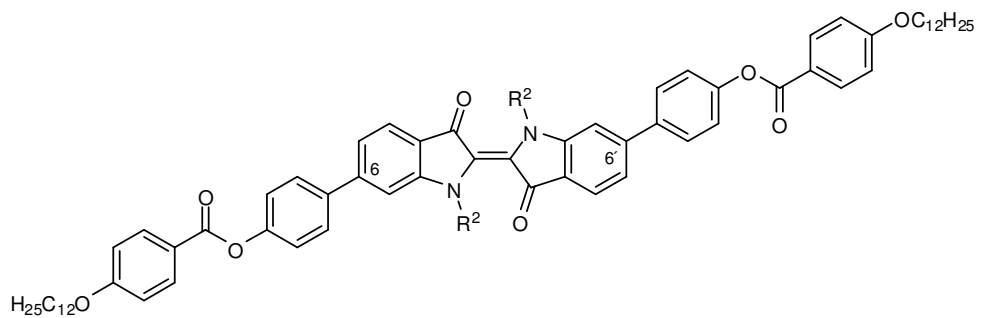
180 30%



181 ($R^2 = H$) 70%

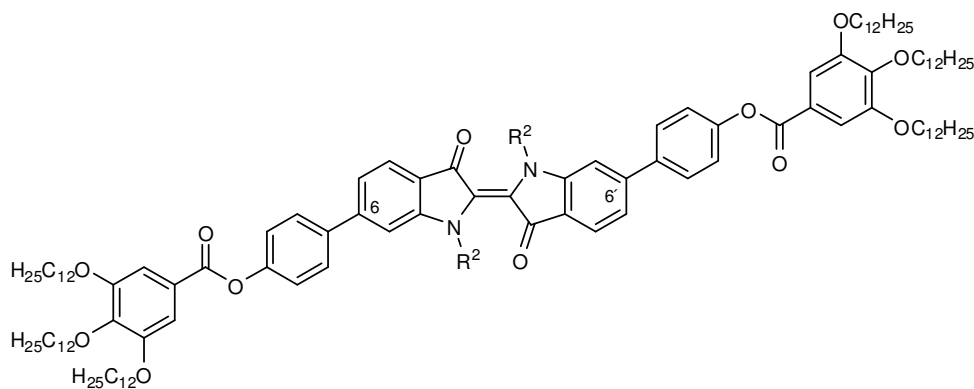
182 ($R^2 = Ac$) 54%

Fortsetzung nächste Seite.



183 ($R^2 = H$) 45%

184 ($R^2 = Ac$) 37%



185 ($R^2 = H$) 78%

186 ($R^2 = Ac$) 30%

Abbildung 28: Die nach Schema 45 synthetisierten, symmetrisch 6,6'-bissubstituierten Indigo-Derivate und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga mit den jeweiligen Ausbeuten.

4.2 Physikochemische Studien

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungen an den synthetisierten Substanzen vorgestellt und diskutiert. Ein besonderer Schwerpunkt wurde hierbei auf das thermotrop flüssigkristalline bzw. polymorphe Verhalten der Substanzen gelegt. Aber auch die photochemischen Eigenschaften einiger Zielverbindungen sind bemerkenswert und werden thematisiert.

Zur besseren Übersicht ist dieses Kapitel in die Untersuchung der Isatin-Derivate (4.2.1) und die Untersuchung der Indigo-Derivate (4.2.2) gegliedert.

4.2.1 Untersuchung der Isatin-Derivate

Zunächst wird das thermische Verhalten einiger Isatin-Derivate sehr unterschiedlicher Struktur behandelt und zwei mögliche Modelle supramolekularer Anordnung sowie deren physikalische Konsequenzen vorgestellt. Durch weitere Derivatisierung der flüssigkristallinen Leitstruktur wurde eine Substanzbibliothek geschaffen. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der entsprechenden Substanzen werden hinsichtlich der vorgeschlagenen Modelle diskutiert.

4.2.1.1 Abhängigkeit der thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften von der Substitutionsposition

Die vier in Abbildung 29 gezeigten, regioisomeren 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate **92**, **91e**, **93** und **94** wurden zunächst mittels Polarisationsmikroskopie und DSC auf ihre thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften hin untersucht.

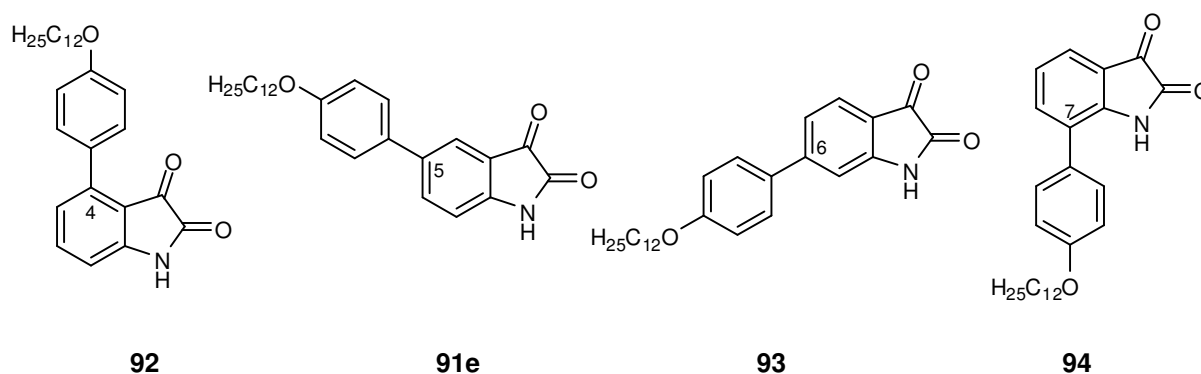


Abbildung 29: Die vier regioisomeren 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate **92**, **91e**, **93** und **94**.

Die so erhaltenen, thermischen Daten sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10: Thermische Daten der vier regioisomeren 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate **92**, **91e**, **93** und **94**.^a

	Name	Cr	•	•	I
92	12OP-4-Isa	• — / —	— — / —	—	171 / 170.8 (28.7) •
91e	12OP-5-Isa	• — / 104.9 (8.1)	SC 162 / 162.7 (17.0)	SmA _d	174 / 173.7 (1.1) •
93	12OP-6-Isa	• — / —	— — / —	—	156 / 156.0 (23.9) •
94	12OP-7-Isa	• — / —	— — / —	—	109 / 109.2 (23.6) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Während die 4-, 6-, und 7-substituierten Derivate mit ähnlichen Enthalpien von der kristallinen Phase direkt in die isotrope Phase übergehen, kann bei dem 5-substituierten Derivat (**91e**) zunächst ein Phasenübergang bei 104.9 °C in eine hochviskose Phase SC, gefolgt von einem Übergang bei 162.7 °C in eine SmA-Phase beobachtet werden. Diese klärt schließlich bei einer Temperatur von 173.7 °C in die isotrope Schmelze. Die mit 1.1 kJ/mol niedrige Übergangsenthalpie in die isotrope Phase impliziert ein geringes Maß molekularer Ordnung innerhalb der SmA-Phase.

Die Zuordnung der SmA-Phase von **91e** (12OP-5-Isa) stützte sich zunächst auf polarisationsmikroskopische Beobachtungen und konnte später durch Weitwinkel-Röntgenstreuungsexperimente (WAXS) belegt werden. Durch Betrachtung mittels Polarisationsmikroskopie (PM) konnte bei einer zwischen zwei Glasplättchen befindlichen Probe, während der Abkühlung aus der isotropen Schmelze nahe dem Klärpunkt, kurzzeitig das Auftreten von Bâtonnets (als für smektische Phasen typische Texturerscheinungen)^[15, 64] beobachtet werden. Nach abgeschlossenem Phasenübergang wurde nahezu ausschließlich eine durch Randanbindung bedingte homöotrope Orientierung festgestellt, deren anisotroper, uniaxialer Charakter mittels Konoskopie identifiziert werden konnte. Freistehende Substanz neigt, wie in Abbildung 30 (links) gezeigt zur Ausbildung von Stufentröpfchen.

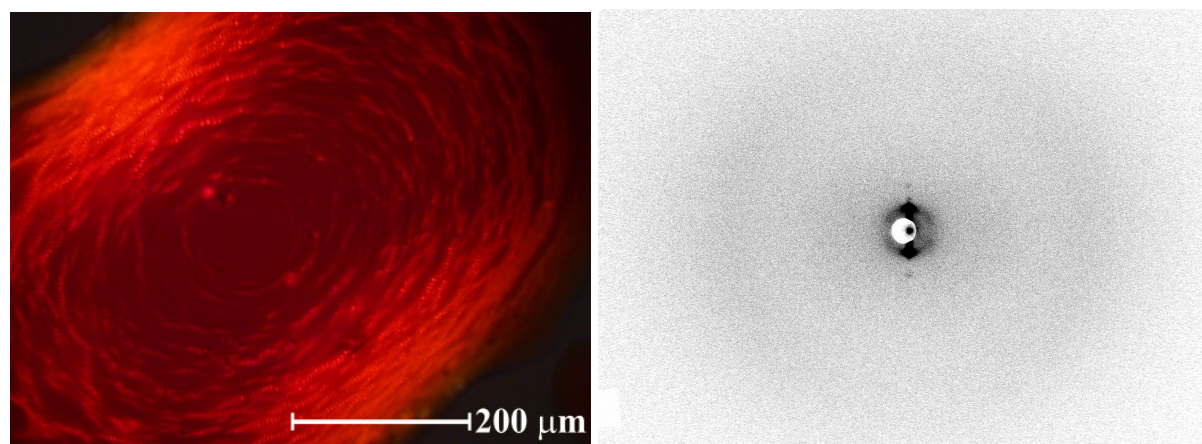


Abbildung 30: Links: Stufentröpfchen einer freistehenden Probe von **91e** (12OP-5-Isa) bei 170 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. Rechts: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm der SmA-Phase einer orientierten Probe von **91e** (12OP-5-Isa) bei 168 °C (Belichtung: 2 min; gekühlt mit 1K/min).

Durch WAXS-Messung an einer im Magnetfeld orientierten Probe konnte das für SmA-Phasen charakteristische Diffraktogramm (Abbildung 30 rechts) erhalten werden. Die im Kleinwinkelbereich intensive Streuung mit geringer radialer Abweichung sowie das Auftreten von Maxima zweiter Ordnung zeigt die langreichweitige Orientierung der Schichten an. Der diffuse Halo hingegen ist Ausdruck einer relativ geringen Ordnung innerhalb der Schichten. Die geringe Intensität der Weitwinkelreflexe ist Folge der nur mäßigen Röntgenstreuungseigenschaften langer aliphatischer Ketten.

Die in Abbildung 31 gezeigte Integration zirkularer Sektoren der beiden Bereiche verdeutlicht dies. Eine Verschiebung der jeweiligen Maxima um 90° indiziert zudem einen molekularen Gesamtneigungswinkel von 0° bezüglich der Schichtnormalen.

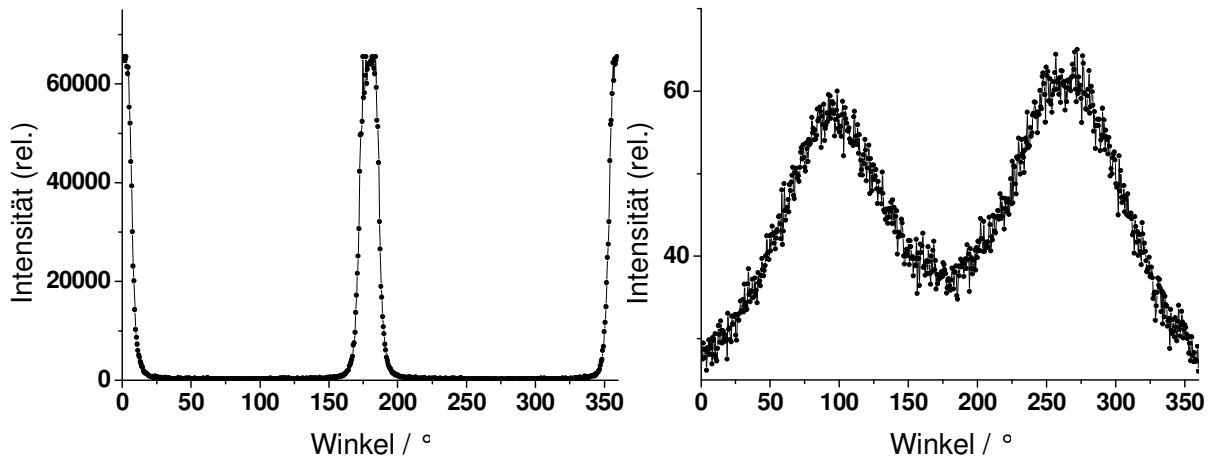


Abbildung 31: Integration zirkularer Sektoren des Diffraktogramms aus Abbildung 30 im Kleinwinkelbereich (links) und Weitwinkelbereich (rechts).

Zur Beschreibung der molekularen Ordnung innerhalb smektischer Schichten kann der nematische Ordnungsparameter S herangezogen werden (vgl. 2.1.3.1). Dieser ergibt sich aus Formel (1), wobei der Winkel θ , die molekulare Abweichung vom Direktor angibt.

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right) \quad (1)$$

Der Term $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ergibt sich aus der Orientierungsverteilungsfunktion (2) durch Ausformulierung des Legendre-Polynoms (3).

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_{2n} \cos^{2n} \theta \quad (2)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+3} f_{2n}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} f_{2n}} = \frac{\frac{1}{3} f_0 + \frac{1}{5} f_2 + \frac{1}{7} f_4 + \frac{1}{9} f_6 + \dots}{f_0 + \frac{1}{3} f_2 + \frac{1}{5} f_4 + \frac{1}{7} f_6 + \dots} \quad (3)$$

Die so erhaltenen Parameter f_{2n} sind, wie Davidson *et al.*^[185] gezeigt haben, in guter Näherung identisch mit denen aus dem Intensitätsprofil $I(\chi)$ der Weitwinkelröntgenstreuung nach Gleichung (4):

$$I(\chi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_{2n} 2^n n!}{(2n+1)!!} \cos^{2n}(\chi) = f_0 + \frac{2}{3} f_2 \cos^2 \chi + \frac{8}{15} f_4 \cos^4 \chi + \frac{16}{35} f_6 \cos^6 \chi \quad (4)$$

Durch Anpassung des Weitwinkelstreuprofiles nach Gleichung (4) können die Parameter f_{2n} bestimmt werden. Da das Streuprofil zentrosymmetrisch ist, wurden die Intensitätsmaxima beider Seiten addiert und das Maximum auf einen Winkel von 0° gesetzt. Zur Kompensation des Hintergrundrauschens wurde die Basislinie auf eine Intensität von null gesetzt.

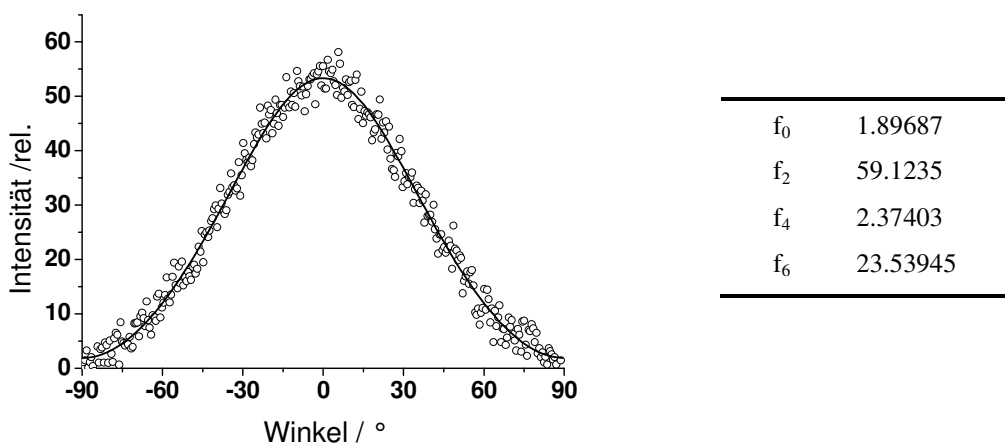


Abbildung 32: An Gleichung (4) angepasstes, addiertes Intensitätsprofil der Weitwinkelreflexe von **91e** (12OP-5-Isa) und die dadurch erhaltenen Parameter f_0 , f_2 , f_4 und f_6 .

Zur Berechnung des Ordnungsparameters wurden die Parameter f_2 , f_4 und f_6 zunächst in Formel (3) eingesetzt. Das Ergebnis dieser Rechnung wurde in Formel (1) eingesetzt und so ein Ordnungsparameter von $S = 0.40$ erhalten. Dieser Wert zeugt von einem äußerst geringen Maß an molekularer Ordnung innerhalb der Schichten.

Durch präzises Messen des Kleinwinkelreflexes einer unorientierten Probe von **91e** (12OP-5-Isa) bei 164°C konnte ein Streuwinkel von 1.138° bestimmt werden, was einem Schichtabstand von 38.8 \AA entspricht. Durch quantenmechanische Rechnungen [DFT, B3LYP/6-311G(d)] wurde für **91e** (12OP-5-Isa) eine molekulare Länge von 26.9 \AA abgeschätzt. Die Schichtdicke entspricht somit 1.44 molekularen Längen und deutet daher auf eine Doppelschichtstruktur mit einer Überlappung der aliphatischen Bereiche entsprechend einer SmA_d -Phase hin.

Die weichkristalline SC-Phase kann durch ihre Verformbarkeit klar von der kristallinen Phase abgegrenzt werden. Sie weist jedoch für die Einordnung in eine flüssigkristalline Phase eine zu hohe Viskosität auf. Auch der geringe Enthalpieunterschied zwischen der Cr- und der SC-Phase von 8.1 kJ/mol legen eine relativ hohe molekulare Ordnung der SC-Phase nahe. Durch langsames Abkühlen aus der orientierten SmA-Phase in die kristalline Phase gelang es eine Monodomäne der Cr-Phase zu erhalten, deren Diffraktogramm in Abbildung 33 (links) dargestellt ist. Durch erneutes Aufheizen dieser Probe konnte zudem eine Aufnahme der orientierten, weichkristallinen Phase SC erhalten werden (Abbildung 33, rechts). Die Reflexe der SC-Phase, insbesondere im Weitwinkelbereich sind weit weniger ausgeprägt verglichen zu denen der Cr-Phase und deuten daher auf ein geringeres Maß an Ordnung hin. Zudem ist eine, durch unterschiedliche Winkel- und Abstandsbeziehungen der Reflexe, deutlich erkennbare Veränderung der Geometrie zu beobachten.

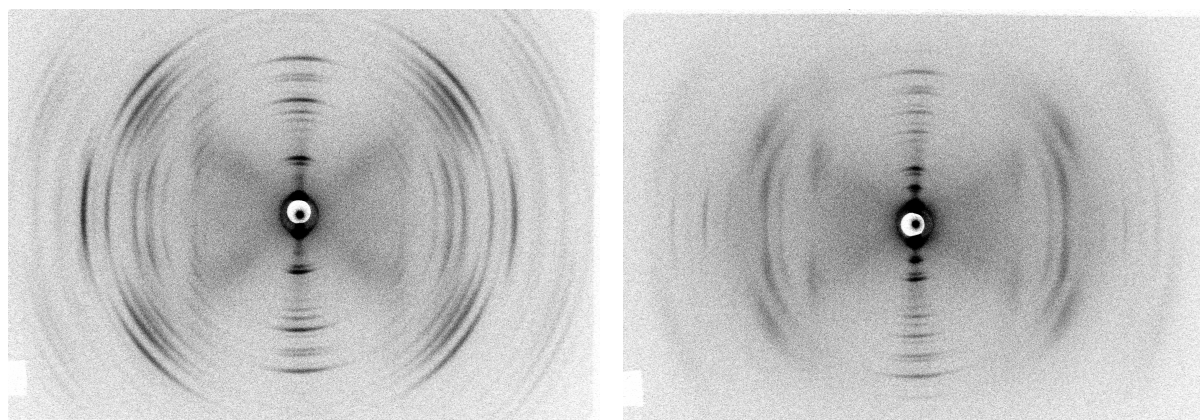


Abbildung 33: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme orientierter Proben von **91e** (12OP-5-Isa). Links: Kristalline Phase (Cr) bei 110 °C (Belichtung: 5 min; gekühlt mit 0.4 K/min); rechts: weichkristalline Phase (SC) bei 150 °C (Belichtung: 5 min; geheizt von 110° mit 1 K/min).

Für die Zuordnung zu einer flüssigkristallinen Phase ist die langreichweitige Orientierung der Moleküle in der SC-Phase jedoch deutlich zu hoch.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Substitutionsposition des 4-Dodecyloxyphenyl-Substituenten auf die UV-Vis Absorptionsspektren der orangefarbenen Substanzen **92**, **91e**, **93** und **94** untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11: Langwelligste Absorptionsmaxima der regioisomeren, 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate (10 mg/L in EtOH).

	92 (12OP-4-Isa)	91e (12OP-5-Isa)	93 (12OP-6-Isa)	94 (12OP-7-Isa)
λ_{\max} / nm	414	457	358	368

Entsprechend dem Verteilungssatz der Auxochrome^[186] wurde die stärkste bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande bei Substitution eines weiteren Elektronendonators in *meta*-Position bezüglich des Elektronenakzeptors und *para*-Position bezüglich des Elektronendonators gefunden (**91e**). Die stärkste hypsochrome Verschiebung wurde bei Substitution in *para*-Position bezüglich des Akzeptors gemessen (**93**). Auch dieser Befund sowie die Reihenfolge der Absorptionsmaxima von **92** und **94**, sind im Einklang mit dem Verteilungssatz der Auxochrome.

4.2.1.2 Modelle zur molekularen Anordnung smektischer Phasen 5-substituierter Isatin-Derivate

In Anbetracht des amphiphilen Charakters von **91e** (12OP-5-Isa) ist die durch Nanophasen-separation angetriebene Ausbildung einer Bilayerstruktur der smektischen Phase gut verständlich. Weiterhin kann in Analogie zu *para*-substituierten, flüssigkristallinen Benzoessäure-Derivaten^[11] das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

Eine für das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen besonders empfindliche Messgröße ist die Lage der Absorptionsbande der N-H-Streckschwingung im IR-Spektrum. Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Wellenzahlen und denen der für Monomere und H-Brücken-Dimere von 5-(4-Ethoxyphenyl)-isatin berechneten [DFT, B3LYP/6-311G(d), Skalierungsfaktor:^[187] 0.966] ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12: Berechnete^a und experimentell (ATR-IR) bestimmte N-H-Streckschwingungen.

	Name	$\tilde{\nu}$ ber. für Monomer [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ ber. für Dimer [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ exp. [cm ⁻¹]
5	Isatin	3513	3272	3185
92^b	(12OP-4-Isa) ^b	3512	3265	3209
91e^b	(12OP-5-Isa) ^b	3513	3271	3206
93^b	(12OP-6-Isa) ^b	3513	3270	3275
94^b	(12OP-7-Isa) ^b	3509	3355	3256

a) Die berechneten Werte sind mit dem Faktor 0.966 skaliert.^[187] b) In den berechneten Strukturen wurde statt der Dodecyl-Kette eine Ethylkette verwendet. Die experimentellen Daten beziehen sich auf die Dodecyl-Derivate.

Die für Dimere berechneten Werte zeigen dabei gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und deuten daher auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die berechnete Wellenzahl des energetisch am wenigsten begünstigten Dimers von **94** weicht um ca. 86 cm⁻¹ von den berechneten Werten der anderen Dimere ab.

Ein vergleichbarer Sprung findet sich experimentell zwischen **92** und **91e** einerseits und **93** und **94** andererseits. Dies legt die Vermutung nahe, dass sowohl bei dem in Position 6, wie Position 7 substituierten Derivaten (**93** und **94**) eine deutliche Hinderung der H-Brücken vorliegt.

Wasserstoffbrückenbindungen sind prinzipiell zwischen dem Amid und der 2-Ketofunktion oder der 3-Ketofunktion eines weiteren Moleküls möglich. Bei Betrachtung der Schmelzpunkte der regioisomeren Reihe 4-dodecyloxysubstituierter Isatin-Derivate fällt der im Vergleich zu den anderen Isatin-Derivaten, um ca. 50-60 °C geringere Schmelzpunkt des in Position 7 substituierten Derivats **94** auf, welcher auf die sterische Hinderung der Amidfunktion zurückgeführt werden kann. Eine entsprechende sterische Hinderung der 3-Ketofunktion des in Position 4 substituierten Derivats **92** zeigt hingegen keine derartige Schmelzpunktabsenkung, was als Indiz gegen eine Wasserstoffbrückenbindung zur 3-Ketofunktion gedeutet werden kann. Die Übertragung dieser Situation auf die in Position 5 bzw. 6 substituierten Derivate (**91e** und **93**) ist hierbei nahe liegend, jedoch nicht zwingend.

Weiteren Einblick in die supramolekulare Organisation der flüssigkristallinen Phase versprach die Untersuchung kopfgruppenvariiertes Derivate von **91e**. Hierzu wurde das Indolin-2-on-Derivat **128** synthetisiert. Von der Synthese des Indolin-3-on-Derivats **187** wurde abgesehen, da spontane Oxidation mit Luftsauerstoff zu Indigo zu erwarten war,^[188] und sich somit die Untersuchung der thermotropen Eigenschaften als unpraktikabel erweisen würde.

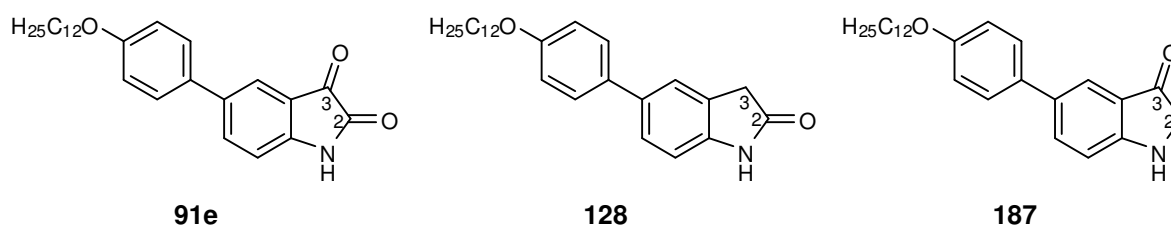


Abbildung 34: **91e** (12OP-5-Isa) und dessen Desoxo-Derivate **128** (12OP-5-Indolin-2-on) und **187** (12OP-5-Indolin-3-on).

Die thermotropen Eigenschaften von **128** sind in Tabelle 13 denen von **91e** gegenübergestellt. In Analogie zu **91e** lässt sich auch bei **128** zunächst ein Cr-SC-Phasenübergang bei vergleichbarer Temperatur und ähnlicher Enthalpie beobachten. Auch die Ausbildung einer SmA-Phase, wenn auch monotrop, konnte bei **128** beobachtet werden. Die im Vergleich zu **91e** erhöhte Schmelztemperatur (SC-I-Phasenübergang) und die deutlich höhere Schmelzenthalpie weisen auf eine erhöhte Stabilisierung der Kristallstruktur hin. Auch ist die SmA-Phase mit einer Klärtemperatur von 203.1 °C und einer Klärenenthalpie von 8.6 kJ/mol deutlich stabiler im Vergleich zu der von **91e**.

Tabelle 13: Thermische Daten von **91e** (12OP-5-Isa) und dessen Desoxo-Derivat **128** (12OP-5-Indolin-2-on).^a

Name	Cr	•	•	I
91e 12OP-5-Isa	• — / 104.9 (8.1)	SC 162 / 162.7 (17.0)	SmA _d 174 / 173.7 (1.1)	•
128 12OP-5-Indolin-2-on	• — / 112.9 (9.9)	SC 204 / 203.4 (38.2)	{SmA ^b 202 / 203.1 (8.6)}	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Die bei **128** vorliegende Wasserstoffbrückenbindung muss zwangsläufig zu der 2-Ketofunktion ausgebildet sein. Die hohe Klärenthalpie sowie die Verschiebung der N-H-Streckschwingung zu einem Wert von 3153 cm^{-1} bei **128** legen zudem nahe, dass die Wasserstoffbrückenbindung, verglichen mit der von **91e**, stärker ist.

Wird bei **91e** von einer Wasserstoffbrückenbindung zur 2-Ketofunktion ausgegangen, ließe sich die, im Vergleich zu **128**, geringere Stabilität auf die Absenkung der Elektronendichte durch die elektronenziehende Wirkung der 3-Ketofunktion erklären.

Die mittels PM beobachtete Rekristallisation von **128** geschieht, verglichen mit **91e** rasch, was eine strukturell sehr ähnliche molekulare Anordnung in der SmA-Phase und der SC-Phase von **128** nahe legt.

Es sind nun zwei Extremfälle intermolekularer H-Brücken-Konstellationen denkbar: In einer dimeren Aggregation ist jedes Molekül durch zwei H-Brücken an ein weiteres gebunden; in einem kettenartigen, syndiotaktischen Aggregationstyp ist jedes Molekül durch je eine H-Brücke mit zwei weiteren verbunden.

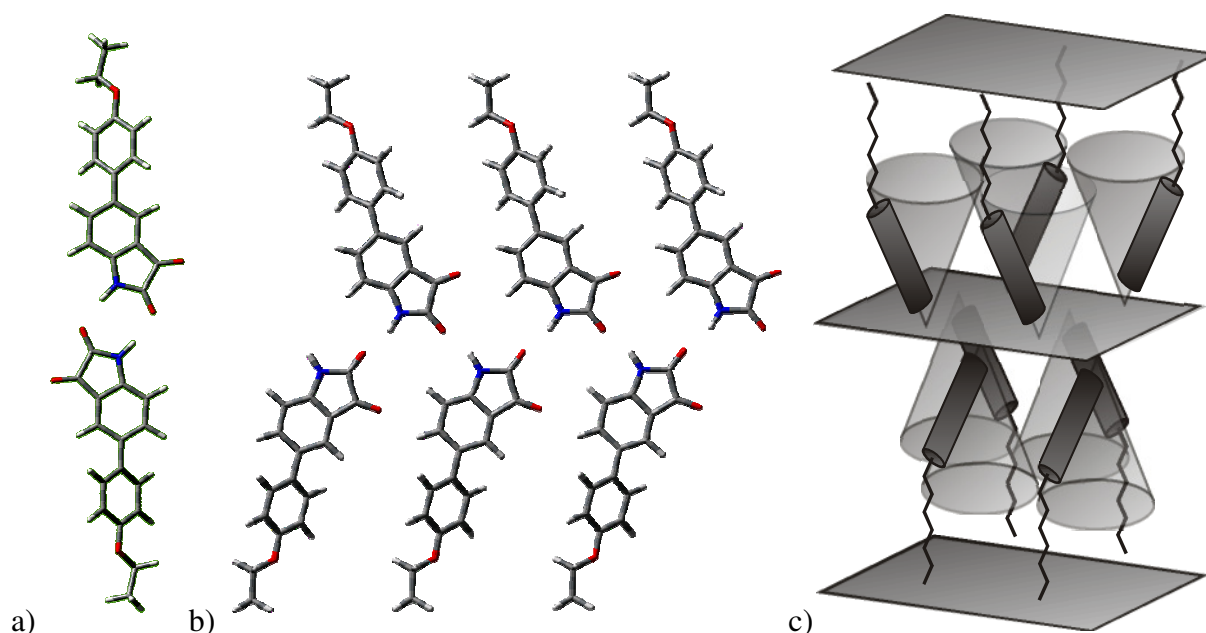


Abbildung 35: Modelle molekulare Anordnung 5-substituierter Isatin-Derivate. a) Dimeres Aggregat, b) kettenartige Anordnung, c) Model einer dynamischen, geeigneten Anordnung der Moleküle.

Zu beiden Modellen wurden quantenmechanische Rechnungen^{ix} an 5-(4-Ethoxyphenyl)-isatin durchgeführt (Abbildung 35a und b) und beide Strukturen als lokale energetische Minima identifiziert.

Leider ist die direkte Gegenüberstellung der absoluten Enthalpiewerte aus softwarebedingten, methodischen Gründen unzulässig. Eine entsprechende, dimere Anordnung kann zwar bei der Kristallstruktur von Isatin beobachtet werden, ist aber nicht zwangsläufig auf die hier untersuchten Systeme übertragbar. Das Isatinmotiv kann je nach Substitutionsmuster und Kristallisationsart teilweise sehr unterschiedliche Kristallstrukturen ausbilden. In einem kürzlich veröffentlichten Artikel wurde über die Polymorphie von 7-Fluorisatin berichtet.^[189] In Abhängigkeit des Lösemittels, der Temperatur und der Kristallisationsgeschwindigkeit wurden drei verschiedene, zum Teil kettenartige Kristallmodifikationen gefunden. Auch die in unserer Gruppe bestimmten Kristallstrukturen mehrerer Isatin-Derivate weisen unterschiedliche, teils kettenartige Anordnungen auf.

Die molekulare Anordnung im Sinne eines Kettenmodells hat im Vergleich zur dimeren Aggregation im Wesentlichen vier Konsequenzen:

- Die aus der Kettenanordnung resultierende Neigung führt zu einer Verringerung der Schichtdicke.
- Die alternierende Neigung der Moleküle innerhalb einer Schicht hat in homogen ausgerichteten Domänen optische Biaxialität zur Folge.
- Zwischenschichtfluktuationen einzelner Moleküle oder Aggregate sind durch Einbindung in die Kette unterdrückt. Ein Übergang in eine nematische Phase ist mit dem Kettenmodell daher nicht in Einklang zu bringen.
- Die alternierende molekulare Neigungsrichtung innerhalb einer Kette resultiert in einer polaren Achse entlang der Kettenausrichtung.

Gelänge es, eine innerhalb einer Schicht uniform orientierte Kettenstruktur zu stabilisieren, wäre eine makroskopische Polarisierung innerhalb dieser Schicht und somit eine SmAP die Folge (vgl. 2.1.4.2). Die Untersuchung der genauen molekularen Anordnung flüssigkristalliner Isatin-Derivate erschien daher sehr viel versprechend.

Durch konoskopische Betrachtung der SmA-Phase von **91e** (12OP-5-Isa) konnte ein optisch uniaxialer Charakter nachgewiesen werden, der auf einen gemittelten molekularen Gesamtneigungswinkel von 0° hindeutet. Weiterhin konnte für ein aromatisches System dieser Größe eine verhältnismäßig geringe Doppelbrechung beobachtet werden, was auf ein relativ geringes Maß an Ordnung innerhalb der Schichten hindeutet. Beide Befunde wurden

^{ix} DFT, B3LYP/6-311G(d). Für das Kettenmodell wurden periodische Randbedingungen (PBC) gewählt, bei den Dimeren wurden ZPE sowie BSSE Korrekturen berücksichtigt.

durch WAXS-Experimente untermauert. Zudem ist der smektische Schichtabstand von 1.44 molekularen Längen auch für interdigitierte Phasen relativ gering.

Diese Beobachtungen führten zu folgenden Überlegungen:

Der geringe Grad molekularer Orientierung sowie der relativ kleine Schichtabstand legen die Vermutung einer geneigten Anordnung nahe. Die Orientierungsverteilung des Neigungswinkels muss jedoch insgesamt isotrop sein, da optische Uniaxialität beobachtet wurde. Als mögliches Modell kann daher ein hochdynamisches Wasserstoffbrückennetzwerk geneigter Moleküle im Sinne des „Diffuse-Cone-Modells“^[190] vermutet werden (vgl. Abbildung 35c). Das Vorliegen kürzerer Kettenfragmente mit zweidimensional isotroper Orientierung innerhalb der Schichten, ähnlich cybotaktischer Gruppen,^[191] ist hierbei durchaus möglich. Die Ausbildung längerer, starr assoziierter Ketten hingegen, wäre aufgrund des mit der Kettenlänge wachsenden Entropieverlustes deutlich im Nachteil. Auch das Dimer-Modell kann hierbei nicht ausgeschlossen werden.

Neben der möglichen Ausbildung von H-Brücken bietet das Dipolmoment des Isatin-Grundkörpers eine weitere Triebkraft supramolekularer Organisation.

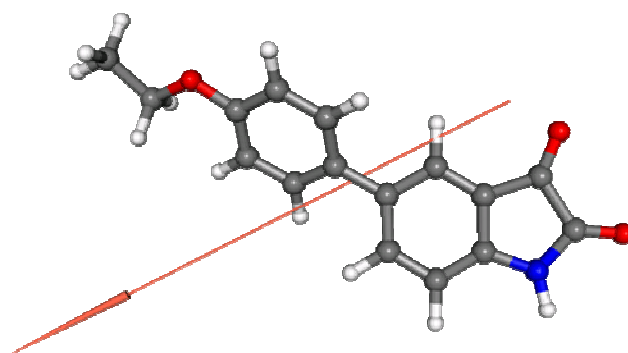


Abbildung 36: Errechnete Ausrichtung des Dipolmoments von 5-(4-Ethyloxyphenyl)-isatin (7.52 D)^x

Quantenmechanische Rechnungen [DFT, B3LYP/6-311G(d)] an dem Modellsystem 5-(4-Ethyloxyphenyl)-isatin ergaben ein relativ starkes Dipolmoment von 7.52 D. Dieser Wert ist deutlich höher, als der für Isatin experimentell bestimmte Wert von 5.72 D.^[192, 193] Zur Überprüfung der Rechnung wurde daher das Dipolmoment von Isatin unter Verwendung derselben Methode berechnet. Der erhaltene Wert von 5.95 D weicht nur unwesentlich von dem experimentell bestimmten ab und belegt die Aussagekraft der Methode.

Die Einführung der 4-Dodecyloxyphenyl-Substituenten an den Position 4, 6 oder 7 führte nicht zu der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Dies wird verständlich in Anbetracht der sehr starken Abweichung von einer calamitischen Gestalt, die entsprechend substituierte Isatine als Dimere, oder als Kettenassoziate einnehmen würden.

^x Die Darstellung zeigt die Ausrichtung des Dipolmoments zum positiven Pol hin. Diese in der Physik verwendete Darstellung ist der üblichen Darstellung in der Chemie genau entgegengesetzt.^[194]

4.2.1.3 Polymorphes Verhalten homologer Reihen 5-substituierter Isatin-Derivate mit Alkoxyphenyl- und Alkylphenylsubstituenten

Um den Zusammenhang zwischen Flüssigkristallinität und der molekularen Struktur des 5-substituierten Isatin-Leitmotivs eingehender zu untersuchen, wurden zunächst molekulare drei Parameter variiert. Um die Funktion des Ether-Sauerstoffatoms des Alkoxyphenyl-Substituenten zu verstehen, wurden weitere Derivate mit analogen Alkylphenyl-Substituenten synthetisiert. Der Einfluss der Kettenlänge wurde dabei mittels homologer Reihen mit den Kettenlänge 6, 8, 10, 12, und 14 Kohlenstoffatomen beider Substituententypen untersucht. Ein zusätzliches Alkoxyphenyl-substituiertes Derivat mit einer Kettenlänge von 11 Kohlenstoffatomen gewährleistete die direkte Vergleichbarkeit zu dem Dodecylphenyl-substituierten Derivat bei identischer Gesamtkettenlänge und ermöglichte einen Einblick in die Stärke des *odd-even*-Effekts.^{xi} Zudem wurden alle Derivate *N*-methyliert, wie auch fast alle *N*-acetyliert, um die Rolle der Wasserstoffbrückenbindungen eingehender zu untersuchen.

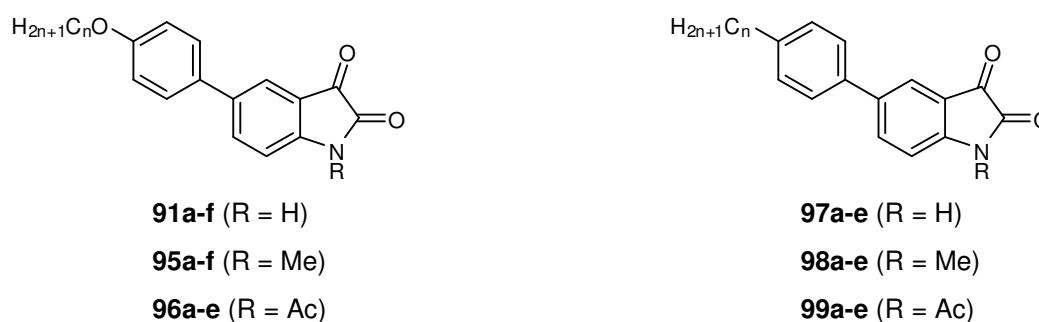


Abbildung 37: Isatin-Derivate mit Alkoxyphenyl- und Alkylphenyl-Substituenten in Position 5 sowie verschiedener *N*-Substitutionsmuster.

Die Diskussion der Eigenschaften der einzelnen Derivate ist in die Gruppen *N*-unsubstituiert, *N*-methyliert und *N*-acetyliert gegliedert. Am Ende des Kapitels befindet sich eine graphische Darstellung der thermischen Daten aller Derivate.

^{xi} Als *odd-even*-Effekt wird eine Alternanz der Stabilisierung flüssigkristalliner Phasen zwischen geraden und ungeraden Anzahlen von Kohlenstoffatomen der Alkylkette verstanden. Ursächlich hierfür ist der ungleiche Beitrag zur Formanisotropie bei einer *all-trans*-Konformation.^[11, 16]

***N*-unsubstituierte Isatin-Derivate mit Alkoxyphenyl- und Alkylphenyl-Substituenten in Position 5**

Die an den *N*-unsubstituierten Isatin-Derivaten bestimmten thermischen Daten sind in Tabelle 14 (nOP-5-Isa-Serie) und Tabelle 15 (nP-5-Isa-Serie) angegeben.

Tabelle 14: Thermische Daten der nOP-5-Isa-Serie (**91a-f**).^a

	n	Cr	•	•	•	I
91a	6	• — / 65.2 (0.7)	Cr ₂ — / —	—	180 / 179.5 (19.7)	— — / — •
91b	8	• — / 82.6 (1.0)	Cr ₂ — / 98.6 (0.6)	SC	169 / 169.7 (16.5)	— — / — •
91c	10	• — / 93.0 (2.1)	Cr ₂ — / 101.2 (1.1)	SC	167 / 166.9 (15.8)	SmA 172 / 171.7 (1.3) •
91d	11	• — / —	— — / 115.5 (15.0)	SC	160 / 160.0 (13.0)	SmA 164 / — ^b •
91e	12	• — / —	— — / 104.9 (8.1)	SC	162 / 162.7 (17.0)	SmA 174 / 173.7 (1.1) •
91f	14	• — / —	— — / 112.7 (16.2)	SC	160 / 159.6 (19.3)	SmA 170 / 170.5 (0.8) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) konnte auch aus dem Kühlzyklus nicht ermittelt werden.

Tabelle 15: Thermische Daten der nP-5-Isa-Serie (**97a-e**).^a

	n	Cr	•	•	I
97a	6	• 173 / 174.2 (17.7)	{Cr ₂	160 / —	— — / —} •
97b	8	• 169 / 169.3 (19.9)	{Cr ₂	159 / —	SmA 143 / —} •
97c	10	• 166 / 165.9 (20.6)	{Cr ₂	154 / —	SmA 150 / —} •
97d	12	• 143 / 141.4 (8.6)	Cr ₂	159 / 159.6 (21.0)	{SmA 148 / —} •
97e	14	• 142 / 139.0 (13.4)	Cr ₂	155 / 154.8 (22.1)	{SmA 147 / —} •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

In der nOP-5-Isa-Serie (**91a-e**) kann bei kurzkettingen Homologen (**91a-c**) eine weitere Kristallmodifikation bei höherer Temperatur beobachtet werden. Die weichkristalline Phase SC tritt erst ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen auf und weist teilweise stark unterschiedliche Übergangsenthalpien auf.

Die Schmelztemperaturen erfahren bei zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen eine Senkung. Die SmA-Phase kann erst ab einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen beobachtet werden, ist jedoch dann bereits enantiotrop. Die Klärtemperaturen sind zunächst mit zunehmender Kettenlänge steigend, finden ein Maximum bei 12 Alkyl-Kohlenstoffatomen und sinken bei weiterer Kettenverlängerung geringfügig. Der Temperaturbereich der SmA-Phase verbreitert sich zunächst und bleibt bei Kettenlängen von 12 und 14 Kohlenstoffatomen nahezu gleich.

91d (11OP-5-Isa) durchbricht aufgrund des *odd-even*-Effekts die Kontinuität dieser Tendenzen. Der Phasenübergang in die SC-Phase tritt erst bei deutlich höheren Temperaturen auf. Die Stabilität der SC-Phase wird jedoch durch eine ungerade Anzahl von Alkyl-Kohlenstoffatomen herabgesetzt, sodass diese bei einer geringeren Temperatur in die SmA-Phase schmilzt. Die SmA-Phase ist ebenfalls weniger stabil verglichen zu den umliegenden Homologen und klärt bei ca. 10 °C geringeren Temperaturen.

Auch in der nP-5-Isa-Serie konnten verschiedene Kristallmodifikationen beobachtet werden. Diese waren jedoch erst ab einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen thermodynamisch stabil. Die Ausbildung der instabilen Kristallmodifikationen konnte lediglich durch einen mechanischen Reiz einer unterkühlten Schmelze induziert werden. DSC-Messungen dieser instabilen Phasen waren daher nicht möglich.

Bezüglich der Schmelzpunkte und der Schmelzenthalpien ist das thermische Verhalten der nP-5-Isa-Serie (**97a-e**) dem der nOP-5-Isa-Serie (**91a-f**) ähnlich. Die Unterschiede der Schmelzpunkte liegen im Bereich von unter 5 °C und können ebenfalls als Folge des *odd-even*-Effektes interpretiert werden. Ein direkter Vergleich der Schmelzpunkte von **91d** (11OP-5-Isa) und **97d** (12P-5-Isa) zeigt eine Differenz von 0.4 °C und untermauert diese Annahme. Das Alkoxy-Sauerstoffatom erscheint demnach für die Stabilisierung der Kristallstruktur unwesentlich zu sein.

Ein großer Unterschied gegenüber der nOP-5-Isa-Serie (**91a-f**) ist hinsichtlich der Stabilität der SmA-Phase zu beobachten. Dieser Phasentyp konnte zwar ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen beobachtet werden, war jedoch ausschließlich monotrop. Eine maximale Stabilität wurde bei einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen festgestellt. Das Alkoxy-Sauerstoffatom hat demnach einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der SmA-Phase. Eine mögliche Erklärung bietet die verstärkte Nanophasenseparation, bedingt durch den erhöhten Polaritätskontrast der einzelnen Molekülteile.

N-methylierte Isatin-Derivate mit Alkoxyphenyl- und Alkylphenylsubstituenten in Position 5

Die gemessenen thermischen Daten der N-methylierten Isatin-Derivate sind in den Tabelle 16 (nOP-5-Isa-N-Me-Serie) und Tabelle 17 (nP-5-Isa-N-Me-Serie) zusammengestellt. Die Rekristallisation der unterkühlten Schmelzen ist bei den N-methylierten Verbindungen in der Regel stark kinetisch gehemmt, sodass sich die monotropen Phasen daher oft über einen langen Zeitraum beobachten lassen. Auch die Klärenthalpien der monotropen Phasen konnten daher durch Wahl eines geeigneten Temperaturprogramms teilweise im Heizzyklus bestimmt werden.

Tabelle 16: Thermische Daten der nOP-5-Isa-N-Me-Serie (**95a-f**).^a

	n	Cr	•	•	I
95a	6	•	109 / 108.0 (40.5)	— / —	•
95b	8	•	103 / 103.3 (29.0)	{SmA 77 / 77.9 (1.4) ^b }	•
95c	10	•	107 / 107.4 (33.2)	{SmA 97 / 96.4 (2.1)}	•
95d	11	•	108 / 107.8 (39.9)	{SmA 101 / 101.3 (2.3)}	•
95e	12	•	112 / 112.4 (39.8)	{SmA 108 / 107.7 (2.5)}	•
95f	14	•	113 / 112.8 (19.7)	SmA 114 / 113.7 (3.0)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Tabelle 17: Thermische Daten der nP-5-Isa-N-Me-Serie (**98a-e**).^a

	n	Cr	•	•	•	I
98a	6	•	— / —	122 / 120.8 (24.2)	— / —	•
98b	8	•	— / —	111 / 110.1 (25.4)	Cr ₂ 117 / 116.9 {SmA 54 / —}	•
98c	10	•	— / —	— / 103.6 (27.0)	Cr ₂ 112 / 112.1 {SmA 74 / 72.8 (2.1) ^b }	•
98d	12	•	86 / —	Cr ₂ 100 / —	Cr ₃ 112 / 112.0 (31.1) {SmA 82 / 81.9 (2.5) ^b }	•
98e	14	•	— / 81.5 (7.9)	Cr ₂ — / 105.8 (4.3)	Cr ₃ 112 / 111.1 (28.5) {SmA 89 / 85.8 (2.5) ^b }	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Durch Methylierung der Amidfunktion konnten die Schmelzpunkte der nOP-5-Isa-N-Me Serie (**95a-e**) um 50-70 °C gesenkt werden. Auffällig ist hierbei, dass die Schmelzpunkte im Gegensatz zu denen der nOP-5-Isa-Serie (**91a-e**) mit zunehmender Kettenlänge ansteigen. Die bei Flüssigkristallen bis zu einem bestimmten Grad beobachtete Abnahme der Schmelz- und Klärpunkte wird häufig auf die Wirkung der Alkylketten als „inneres Lösemittel“ zurückgeführt.^[195] Dem gegenüber stehen die, mit zunehmender Kettenlänge stärker werdenden, *van-der-Waals*-Wechselwirkungen der Alkylketten. Es scheint, dass diese Dispersionswechselwirkungen in der nOP-5-Isa-N-Me-Serie eine dominierende Stellung einnehmen. Der deutlich geringer ausfallende *odd-even*-Effekt bei **95d** (11OP-5-Isa-N-Me) bestärkt diese Vermutung.

Das Auftreten einer SmA-Phase konnte trotz *N*-Methylierung weiterhin beobachtet werden. Wasserstoffbrückenbindungen sind daher zur Ausbildung smektischer Phasen in den untersuchten Systemen nicht zwingend notwendig und können durch starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den polaren Kopfgruppen (vgl. Abbildung 36) kompensiert werden. Die so gebildete SmA Phase weist jedoch eine geringere Stabilität auf, welche erst ab einer Kettenlänge von 14 Kohlenstoffatomen die der Cr-Phase übersteigt. **95a-e** sind daher nur monotrop flüssigkristallin. Die Rekristallisation der Cr-Phase ist jedoch kinetisch stark gehemmt, sodass die unterkühlte SmA-Phase für lange Zeit stabil bleibt. Es gelang daher den Phasentyp SmA mittels WAXS an einer Probe **95e** (12OP-5-Isa-N-Me) zu bestätigen. Durch

SAXS-Messungen bei 106 °C konnte ein Schichtabstand von ca. 36.2 Å bestimmt werden. Die molekulare Länge ist in guter Näherung identisch mit der des Analogons **91e** (12OP-5-Isa, 26.9 Å). Dies entspricht dann einer Schichtdicke von ca. 1.35 molekularen Längen. **95e** ist somit ebenfalls als SmA_d klassifizierbar.

Das thermotrope Verhalten der nP-5-Isa-N-Me-Serie (**98a-e**) ist ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen von zahlreichen zum Teil metastabilen Kristallmodifikationen dominiert. Deren Bildung kann bei unterkühlten Proben spontan auftreten, oder Durch einen mechanischen Reiz induziert werden. Dabei kam es häufig zur simultanen Ausbildung mehrerer Polymorphe. In Tabelle 17 sind daher nur die Modifikation aufgeführt, die reproduzierbar mit den entsprechenden Enthalpien beobachtet werden konnten.

Die Temperaturen der Schmelzpunkte der thermodynamisch stabilsten Modifikationen nehmen bei zunehmender Kettenlänge nur geringfügig ab. Ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen konnte das Auftreten einer SmA-Phase beobachtet werden, die jedoch jeweils monotrop ist.

N-acetylierte Isatin-Derivate mit Alkoxyphenyl- und Alkylphenylsubstituenten in Position 5

In den Tabelle 18 (nOP-5-Isa-N-Ac-Serie) und Tabelle 19 (nP-5-Isa-N-Ac-Serie) ist das thermotrope Verhalten N-acetylierter Isatin-Derivate zusammengefasst.

Tabelle 18: Thermische Daten der nOP-5-Isa-N-Ac-Serie (**96a-f**).^a

	n	Cr		•		I
96a	6	•	150 / 148.9 (21.9)	{SmA	133 / 130.5 (1.0) ^b }	•
96b	8	•	147 / 148.4 (30.5)	{SmA	148 / 145.2 (3.3) ^b }	•
96c	10	•	143 / 144.0 (28.0)	SmA	148 / 146.5 (3.4) ^b	•
96d	12	•	142 / 142.9 (38.0)	SmA	152 / 152.9 (5.1)	•
96e	14	•	140 / 139.8 (42.3)	SmA	153 / 153.3 (5.6)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Tabelle 19: Thermische Daten der nP-5-Isa-N-Ac-Serie (**99a-e**).^a

	n	Cr		•		I
99a	6	•	— / —	—	151 / 152.8 (30.0)	•
99b	8	•	— / —	—	147 / 146.6 (55.3)	•
99c	10	•	— / —	—	144 / 143.3 (37.5)	•
99d	12	•	— / 47.4 (2.6)	Cr ₂	140 / 140.4 (30.2)	•
99e	14	•	— / 61.3 (2.9)	Cr ₂	137 / 136.7 (36.7)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Auch bei *N*-Acetylierung wurden die Schmelztemperaturen der nOP-5-Isa-*N*-Ac-Serie (**96a-e**) gegenüber denen der nOP-5-Isa-Serie (**91a-e**) deutlich gesenkt. Die mit zunehmender Kettenlänge sinkenden Schmelztemperaturen folgen dem Muster der nOP-5-Isa-Serie (**91a-e**). Eine SmA-Phase konnte bereits ab einer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Durch die bereits bei dieser Kettenlänge relativ hohe Stabilität dieser Phase und einer weiteren Stabilisierung mit steigender Kettenlänge ist diese Phase bereits ab einer Kette mit 10 Kohlenstoffatomen enantiotrop flüssigkristallin. Die SmA-I-Übergangsenthalpien sind im Vergleich zu den Analoga der nOP-5-Isa-Serie insbesondere bei den langkettigen Homologen besonders hoch. Durch WAXS-Experimente an **96d** (12OP-5-Isa-*N*-Ac) konnte die Zuordnung einer SmA-Phase belegt werden. Die Schichtdickenbestimmung mittels SAXS bei 141 °C ergab einen Wert von 29.9 Å. Auch für diese Substanz kann in guter Näherung die identische molekulare Länge des Analogons **91e** (12OP-5-Isa) von 26.9 Å angenommen werden. Eine daraus resultierende Schichtdicke von ca. 1.11 molekularen Längen kann nicht mehr ausschließlich mit interdigitierenden aliphatischen Bereichen erklärt werden. Es muss daher entweder auf eine Monolayerstruktur oder eine relativ stark geneigte Bilayerstruktur im Sinne des random-cone-Modells^[190] geschlossen werden. Die tatsächliche SmA-Phasenarchitektur von **96d** (12OP-5-Isa-*N*-Ac) scheint sich, in Anbetracht der höheren Übergangsenthalpie in die isotrope Phase und der wesentlich geringeren Schichtdicke, von der des Analogons **91e** (12OP-5-Isa) deutlich zu unterscheiden.

Die Schmelztemperaturen der nP-5-Isa-*N*-Ac-Serie (**99a-e**) verhalten sich nahezu identisch mit denen der nOP-5-Isa-*N*-Ac-Serie (**96a-e**). Das Auftreten einer SmA-Phase konnte jedoch trotz guter Unterkühlbarkeit bei keiner Kettenlänge beobachtet werden. Die stabilisierende Wirkung des Alkoxy-Sauerstoffatoms bezüglich der SmA-Phase wird im Vergleich der beiden Serien besonders deutlich.

Auch der bei den nP-substituierten-Isatin-Derivaten sonst reichhaltige Polymorphismus ist in der *N*-acetylierten Serie wenig ausgeprägt. Lediglich die Derivate **99d** und **99e** zeigen eine zusätzliche Kristallmodifikation auf.

Eine graphische Darstellung der homologen Reihen bieten die Abbildungen 38, 39 und 40.

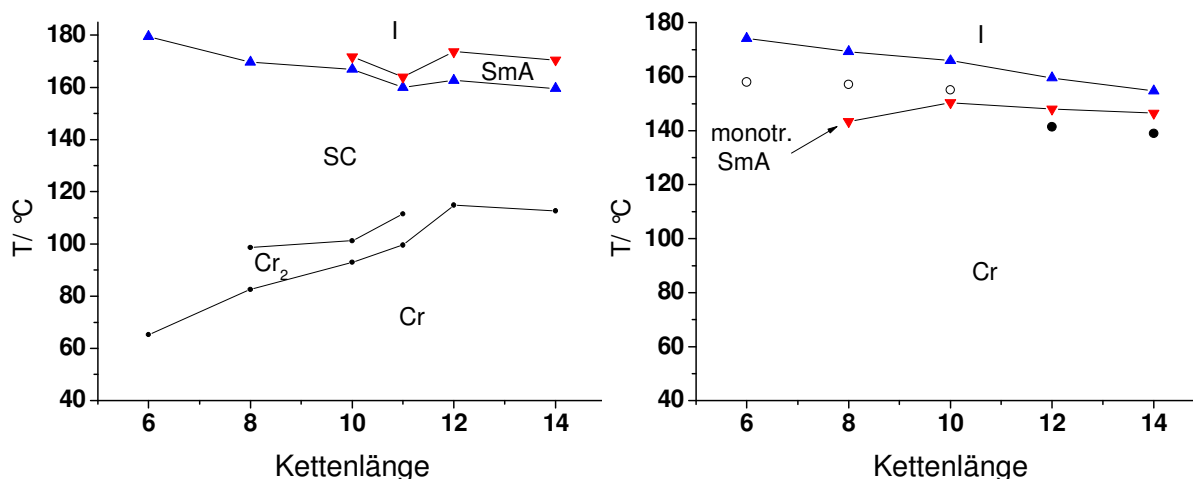


Abbildung 38: Übergangstemperaturen der nOP-5-Isa-Serie **91a-e** (links) und der nP-5-Isa-Serie **97a-e** (rechts) in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome.^{xii}

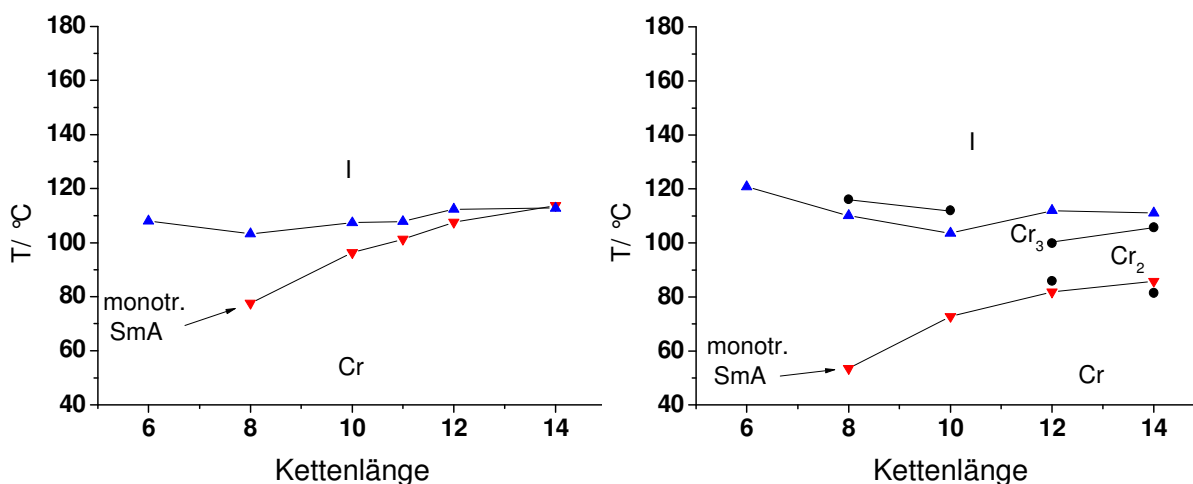


Abbildung 39: Übergangstemperaturen der nOP-5-Isa-N-Me-Serie **95a-e** (links) und nP-5-Isa-N-Me-Serie **98a-e** (rechts) in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome.^{xii}

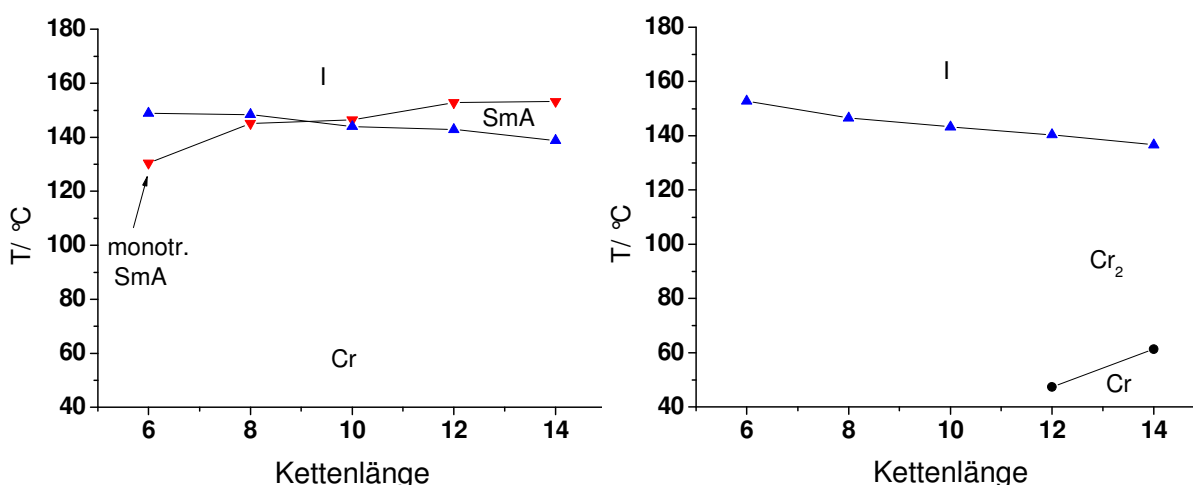


Abbildung 40: Übergangstemperaturen der nOP-5-Isa-N-Ac-Serie **96a-e** (links) und nP-5-Isa-N-Ac-Serie **99a-e** (rechts) in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome.^{xii}

^{xii} Blaue Dreiecke (\blacktriangle): Übergang größter Enthalpie; rote Dreiecke (\blacktriangledown): Klärpunkt SmA; Kreise: weitere Kristallmodifikationen (hohl (\circ): metastabil, schwarz (\bullet): thermodyn. Stabil.)

Kristallstruktur von 5-(4-Dodecyloxyphenyl)-isatin

Um einen besseren Einblick in die molekulare Anordnung der Isatin-Derivate in der smektischen Phase zu gewinnen, erschien es hilfreich, die Kristallstrukturen näher zu betrachten. Die Gewinnung hierfür notwendiger Einkristalle war jedoch durch die mit den relativ langen Alkylketten einhergehender geringer Kristallisationstendenz schwierig. Der schichtartige Aufbau solcher Kristalle macht sie zudem empfindlich gegenüber mechanischem Einfluss, was die Handhabung und Selektion geeigneter Kristalle weiter erschwerte. In zwei Fällen gelang jedoch eine Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnisse in Folgenden diskutiert werden.

Die Kristallstruktur von **91e** (12OP-5-Isa) ist geprägt von einem schichtartigen Aufbau. Der in Abbildung 41 gezeigt Ausschnitt einer solchen Schicht zeigt eine extrem stark ineinander verschobene Doppelschichtstruktur. Inwieweit die Einlagerung von (fehlgeordnetem) DMSO die Kristallstruktur dominiert, kann nicht beurteilt werden. Die gemessene molekulare Länge von 26.84 Å ist in guter Übereinstimmung mit der aus DFT-Rechnungen bestimmten Länge von 26.9 Å. Die Schichtdicke wurde durch die Abstandsmessung zweier 2-Ketogruppen in gegenüberliegenden Schichten angrenzender Moleküle mit einer Länge von 33.5 Å abgeschätzt und beträgt damit etwas 1.25 molekulare Längen. Es kann daher geschlossen werden, dass der bei der SmA-Phase gefundene Abstand von 38.8 Å durchaus allein auf die Interdigitation der aliphatischen Bereiche zurückgeführt werden kann.

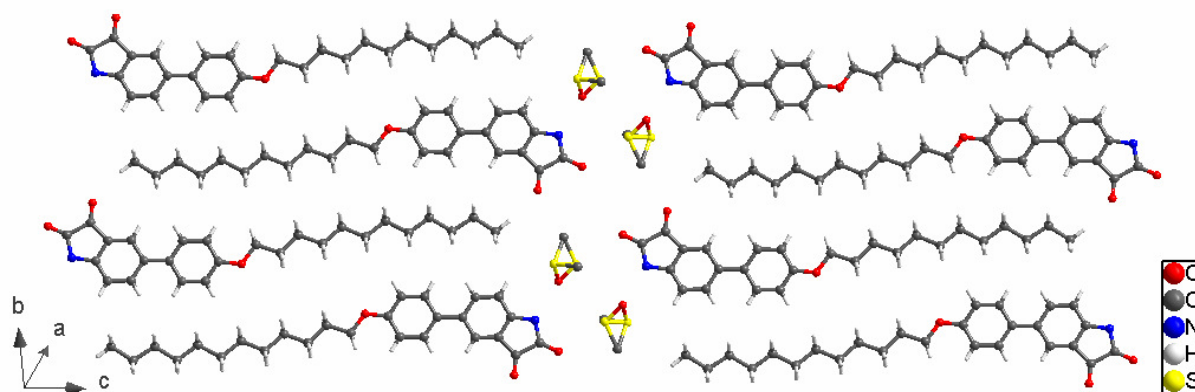


Abbildung 41: Röntgenkristallstruktur einer stark interdigitierten Modifikation von **91e** (12OP-5-Isa) mit Einschluss von fehlgeordnetem DMSO. Das DMSO-Molekül ist daher mit zwei Schwefelatomen dargestellt. Die Amid-Wasserstoffatome konnten nicht aufgelöst werden.

Bemerkenswert ist die mit einem Diederwinkel von nur 3.5° Verdrillung nahezu coplanare Ausrichtung der beiden Phenylgruppen, ähnlich wie in der Kristallstruktur von Biphenyl.^[196] Übereinander liegende Ebenen der Schichten sind leicht versetzt angeordnet, sodass keine π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Bereichen stattfindet. Durch die Einlagerung von (fehlgeordnetem) DMSO lässt sich über die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kopfgruppen keine Aussage treffen.

Kristallstruktur von 5-(4-Hexylphenyl)-isatin

Die Kristallstruktur von **97a** ist wesentlich komplexer verglichen zu der zuvor diskutierten Struktur von **91e** (12OP-5-Isa). Es können insgesamt fünf Merkmale unterschieden werden, die zum Aufbau der dreidimensionalen Struktur beitragen. Zu beobachten sind drei verschieden Wasserstoffbrückenbindungen, Dipolkompensation und π - π -Wechselwirkungen.

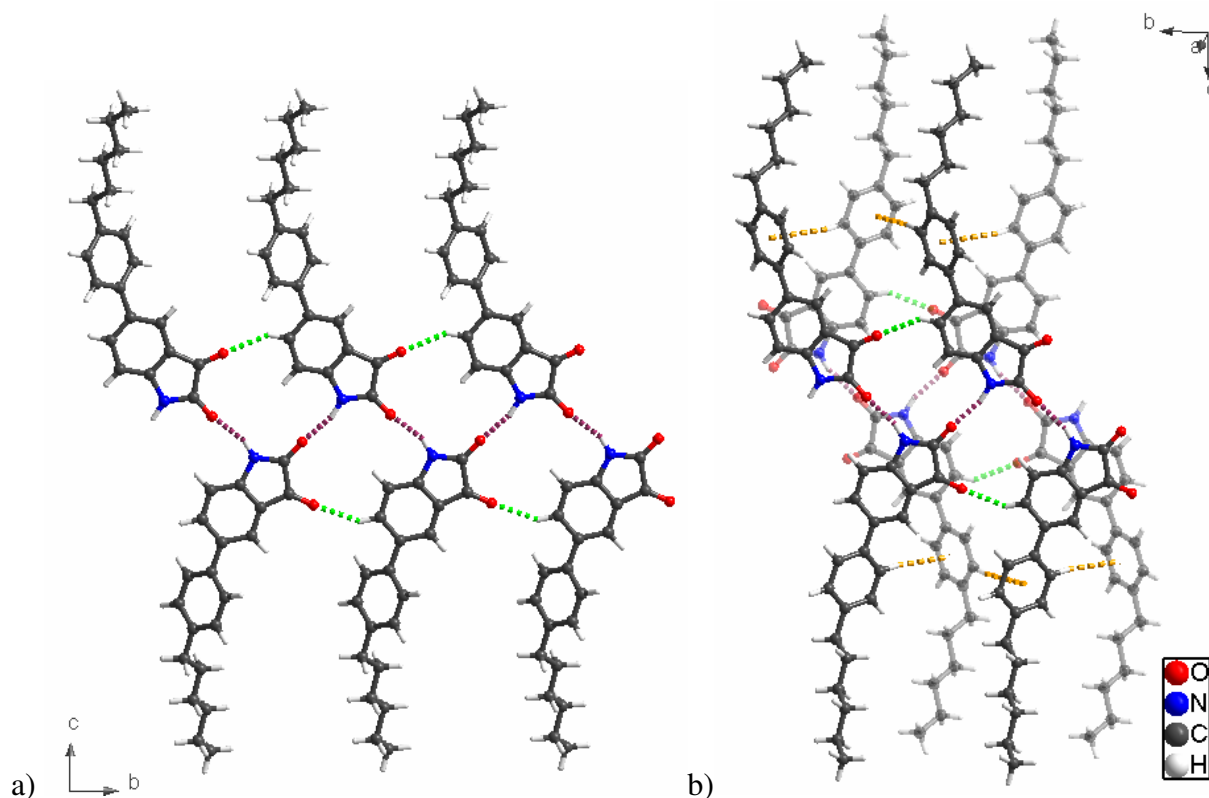


Abbildung 42: Röntgenkristallstruktur von **97a** (6P-5-Isa). **a)** Anordnung der durch H-Brücken ($d_{\text{NH-O}} = 1.9 \text{ \AA}$, violett und $d_{\text{CH-O}} = 2.3 \text{ \AA}$, grün) stabilisierten, molekularen Kette. **b)** Zwei gegenüberliegende Ketten die durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Isatin-Kopfgruppen und schwachen H-Brücken zwischen den lateralen Phenyl-Wasserstoffatomen und den Elektronenwolken der benachbarten lateralen Phenylgruppen ($d = 2.94 \text{ \AA}$, gelb) beider Richtungen.

Der Aufbau der ersten Dimension ist geprägt von einer syndiotaktischen Kettenstruktur, die mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen (vgl. Abbildung 35 b) gut übereinstimmt. Diese Kette wird primär durch die H-Brücken ($d_{\text{NH-O}} = 1.9 \text{ \AA}$, violett in Abbildung 42) zwischen der Amidfunktion eines Moleküls und der 2-Ketofunktion des in der Kette gegenüberliegenden Moleküls gebildet. Als weiterer kettenstabilisierender Faktor wirkt eine zweite, schwächere Wasserstoffbrückenbindung ($d_{\text{CH-O}} = 2.3 \text{ \AA}$, grün in Abbildung 42) zwischen dem 6-Wasserstoff und der 3-Ketofunktion des in der Kette übernächsten Moleküls.

Die zweite Dimension der Anordnung wird durch nebeneinander liegende Ketten aufgespannt. Die hierbei bestimmenden Faktoren sind die Nanophasenseparation zwischen polaren und unpolaren Molekülbereichen und die Kompensation des Dipolmoments. Letztere führt zur Gegenläufigkeit der Kettenausrichtung und verhindert so eine makroskopische

Polarität innerhalb einer Schicht. Die Isatin-Kopfgruppen benachbarter Stränge sind coplanar mit einem Abstand von 3.3 Å ausgerichtet, sodass von π - π -Wechselwirkungen ausgegangen werden kann.

Die lateralen Phenylgruppen hingegen sind um 39.3° in einen Fischgrätenmuster geneigt, sodass je zwei der partiell positiven Wasserstoffatome mit einem Abstand von 2.94 Å (gelb in Abbildung 42b) in Richtung der π -Elektronenwolken der lateralen Phenylgruppen benachbarter Moleküle aus den beiden angrenzenden Ketten weist. Diese dritten, schwachen H-Brücken vernetzen die gegenläufigen Ketten auf diese Weise.

Die dritte Dimension wird durch eine Übereinanderstapelung der beschriebenen Doppelschichtstrukturen eröffnet. Die um ca. 30° von der aufrechten Ausrichtung abweichenden Alkylketten angrenzender Schichten stehen sich synklin gegenüber. Durch die Anordnung der Moleküle an den polaren Grenzflächen alterniert die Neigungsrichtung der aliphatischen Bereiche jedoch von Doppelschicht zu Doppelschicht.

4.2.1.4 Einfluss verschiedener monocatenarer Substituenten auf das thermotrop flüssigkristalline Verhalten

Zur weiteren Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der 5-substituierten Isatin-Leitstruktur wurden teils sehr unterschiedliche Substituenten eingeführt. Es wurde dabei der Frage nachgegangen, inwieweit die Isatin-Kopfgruppe die Bildung eines smektischen Phasentyps begünstigt. Weiterhin wurde versucht, den Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase zu erhöhen, um eventuelle Tieftemperaturmodifikationen aufzufinden. Hierbei wurde insbesondere versucht Isatin-Derivate zu finden, die eine uniform geneigte, smektische Phase (SmC) ausbilden, da eine molekulare Neigung bezüglich der Schichtnormalen eine für das Kettenmodell zwingende Forderung ist.

Isatin-Derivate mit 3CHP- und 5BP-Substituenten in Position 5

In der Flüssigkristallchemie sind die 3CHP- [4(4'-propylcyclohexyl)phenyl-] und 5BP-Substituenten [4(4'-pentylbiphenyl)-] bewährte Struktur motive zur Erzeugung des nematischen Phasentyps. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Gestalt dieser Substituenten hauptsächlich zur Formanisotropie beiträgt. Durch die relativ kurzen Ketten nimmt die Nanophasenseparation, die als Triebkraft zur Ausbildung schichtartiger Strukturen wichtig ist, eine untergeordnete Rolle ein. Der nematische Phasentyp ist nicht mit dem Kettenmodell in Einklang zu bringen, da dieses das Vorliegen von Schichtstrukturen fordert (vgl. 4.2.1.2). Durch Einführung dieser Substituenten kann daher die Reichweite der Gültigkeit des Kettenmodells getestet werden. Die in Abbildung 43 gezeigten Substanzen

wurden daher synthetisiert und die thermotropen Eigenschaften eingehend untersucht. Die thermischen Daten der entsprechenden Substanzen sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

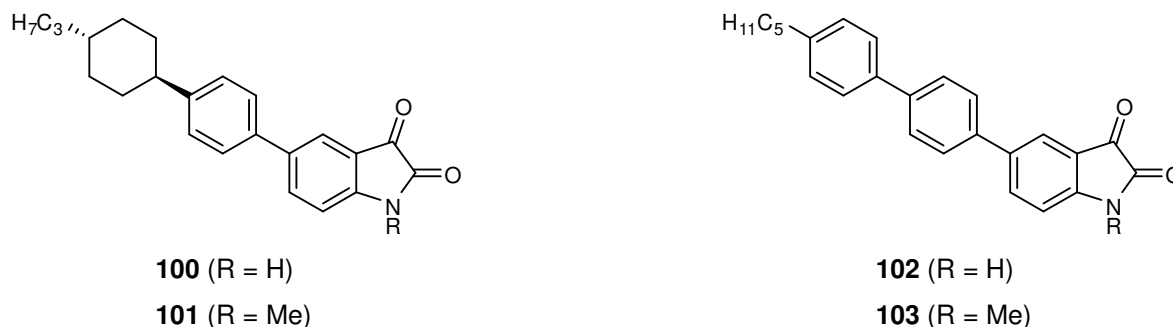


Abbildung 43: In 5-Position 3CHP- und 5BP-substituierten Isatin-Derivate (**100** und **102**) und deren *N*-methylierten Analoga **101** und **103**.

Tabelle 20: Thermische Daten der in 5-Position 3CHP- und 5BP-substituierten Isatin-Derivate **100** und **102** und deren *N*-methylierten Analoga **101** und **103**.

Name	Cr	•	•	I
100 3CHP-5-Isa	• — / —	— — / —	— 260 / 258.6 (30.51)	•
102 5BP-5-Isa	• — / 233.2 (1.8)	Cr ₂ 257 / 257.9 (14.2)	SmA 300 (Zersetzung.)	•
101 3CHP-5- <i>N</i> -Me-Isa	• — / —	— 141 / 142.4 (19.7)	N 157 / 157.2 (0.3)	•
103 BP5-5- <i>N</i> -Me-Isa	• 151 / 152.9 (0.7)	Cr ₂ 186 / 184.7 (21.1)	N 186 / 185.4 (0.6) ^b	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Sowohl durch die Einführung des 3CHP-Substituenten, als auch durch die des 5BP-Substituenten wurde eine Erhöhung der Schmelztemperaturen um ca. 80 °C verglichen zum annähernd gleich dimensionierten 6OP-5-Isa (**91a**) bewirkt. Dies bedeutet, dass die Einführung eines weiteren Ringsystems, unabhängig ob aliphatisch (**100**) oder aromatisch (**102**), zu einer drastischen Stabilisierung der kristallinen Phase führt. Nur bei **102** (5BP-5-Isa) konnte oberhalb der kristallinen Phase eine SmA-Phase beobachtet werden, die sich, ohne zu klären, ab ca. 300 °C zersetzt. Das Auftreten einer weiteren Kristallmodifikation konnte ebenfalls nur bei **102** (5BP-5-Isa) festgestellt werden.

Durch *N*-Methylierung wird die Situation deutlich verändert. In beiden Fällen (**101** und **103**), wurde ein nematischer Phasentyp ausgebildet. Die Zuordnung konnte zunächst mittel PM aufgrund charakteristischer Texturerscheinungen getroffen werden. Konoskopische Betrachtung belegte in beiden Fällen einen optisch positiven Charakter. Die in Abbildung 44 (links) gezeigte Schlierentextur weist sowohl 2-, als auch 4-armige Singularitäten auf (Disklinationsstärken $s = \pm 1/2$, bzw. $s = \pm 1$) und kann daher eindeutig als nematisch klassifiziert werden.^{xiii} WAXS-Experimente Abbildung 44 (rechts) belegten diesen Befund.

^{xiii} Singularitäten mit den Disklinationsstärken $s = \pm 1/2$ sind in der Schlierentextur von SmC-Phasen aus Symmetriegründen unmöglich.^[64]

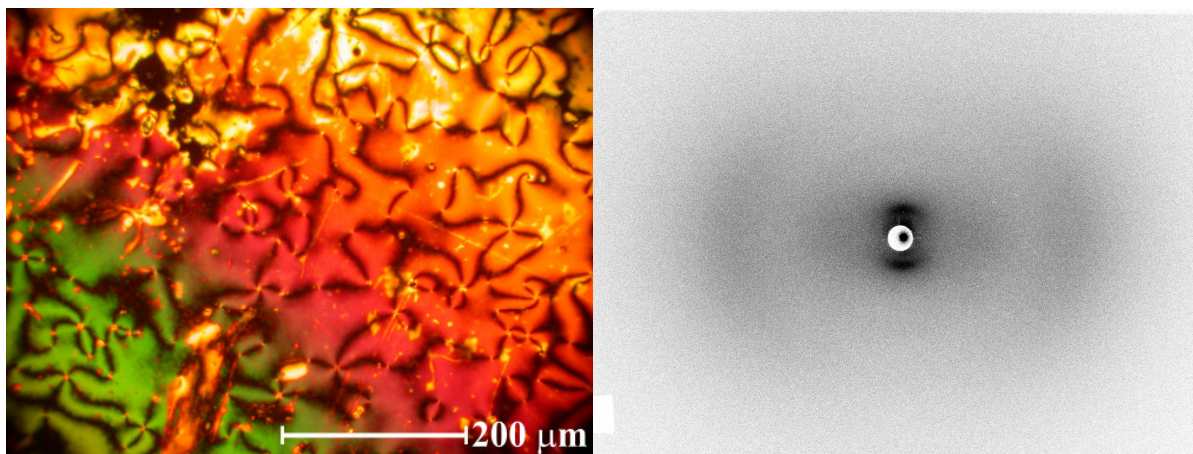


Abbildung 44: Links: Schlierentextur der nematischen Phase von **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me) mit 2- und 4-armige Singularitäten bei 145 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren; Rechts: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm der nematischen Phase einer orientierten Probe von **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me) bei 145 °C (Belichtung: 15 min; gekühlt von 160° mit 0.2 K/min).

Die Integration zirkularer Sektoren im Klein- und Weitwinkelbereich quantifizieren das in Abbildung 44 (rechts) gezeigte Diffraktogramm. Sowohl die im Vergleich zu **91e** (12OP-5-Isa) (vgl. Abbildung 31) geringere Intensität, als auch die größere radiale Verteilung der Röntgenstreuung im Kleinwinkelbereich widerlegen das Vorliegen einer Schichtstruktur in Falle von **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me).

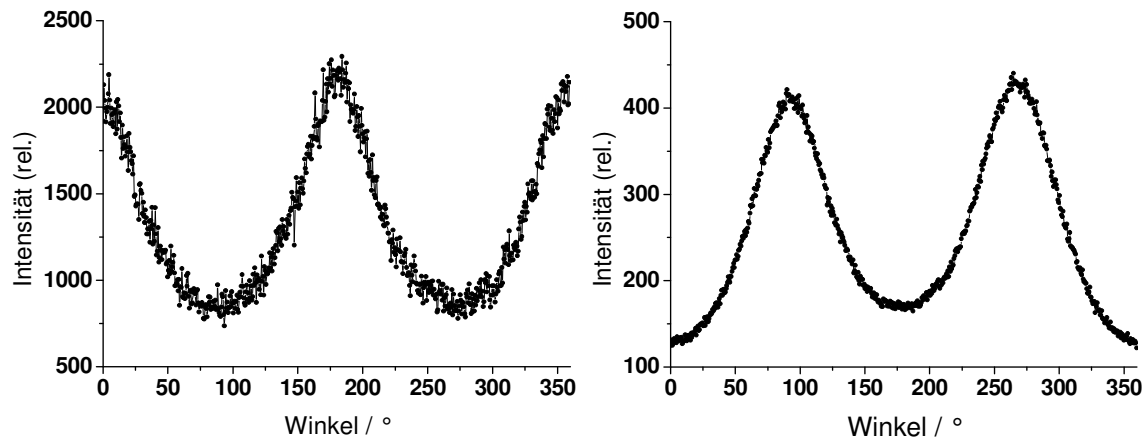


Abbildung 45: Integration zirkularer Sektoren des Diffraktogramms in Abbildung 44 (rechts) im Kleinwinkelbereich (links) und Weitwinkelbereich (rechts).

In analoger Weise wurde die Zuordnung der nematischen Phase von **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) getroffen. Die Integration eines zirkularen Sektors im Weitwinkelbereich (Abbildung 46) zeigt eine deutlich geringere radiale Intensitätsverteilung der Reflexe.

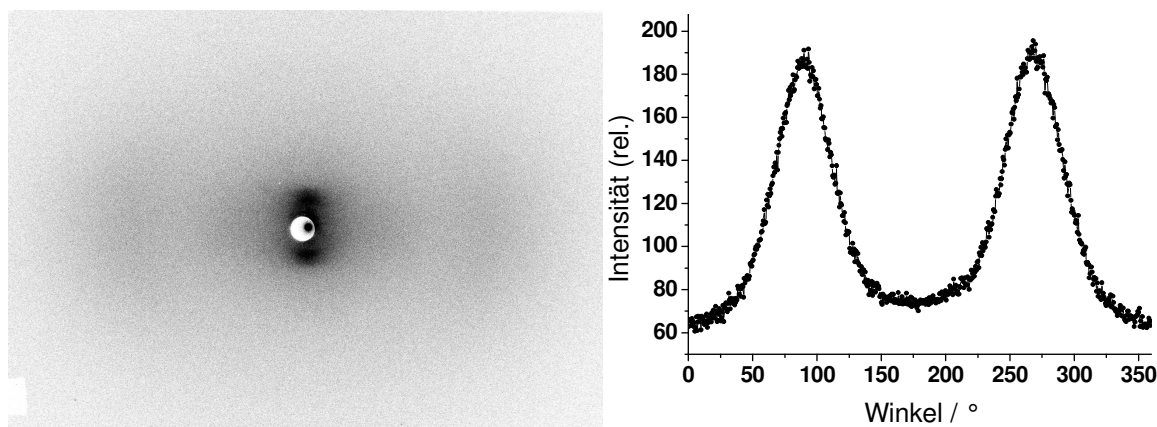


Abbildung 46: Links: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm der nematischen Phase einer orientierten Probe von **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) bei 153 °C (Belichtung: 10 min; abgekühlt von 190° mit 0.2 K/min); Rechts: Integration eines zirkularer Sektors in Weitwinkelbereich des links gezeigten Diffraktogramms

Bei beiden Substanzen wurde der Ordnungsparameter mit der in 4.2.1.1 beschriebenen Methode bestimmt. Für **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me) ergab dies einen Ordnungsparameter $S = 0.51$ und für **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) einen Wert von $S = 0.60$.^{xiv}

Das größere Maß an molekularer Ordnung in **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) kann durch π - π -Wechselwirkungen des zusätzlichen aromatischen Ringes begründet werden und findet weiteren Ausdruck in der, verglichen mit **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me), höheren Übergangsenthalpie des nematisch-isotropen-Phasenübergangs.

Durch die Beobachtung der nematischen Phase der Derivate **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me) und **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) kann eine Kettenanordnung ausgeschlossen werden. Die hohe Polarität der Kopfgruppen legt jedoch eine dimere Anordnung mit resultierender Dipolkompensation als vorherrschende Phasenarchitektur nahe. Dieser Befund konnte jedoch nicht auf die *N*-unsubstituierten Analoga **100** (3CHP-5-Isa) **102** (5BP-5-Isa) ausgeweitet werden.

6-Fluor-Isatin-Derivate mit 12OP- und 3CHP-Substituenten in Position 5

Die Einführung von Fluor als lateralen Substituenten ist ein in der Flüssigkristallchemie weit verbreitetes Mittel zur Variation mesomorpher Eigenschaften.^[197] Da ein Fluoratom nur unwesentlich größer ist als ein Wasserstoffatom, spielen sterische Effekte dabei nur eine untergeordnete Rolle. Die hohe Elektronegativität von Fluor hat jedoch einen erheblichen Einfluss auf die elektronische Situation des entsprechenden Moleküls. Durch die Veränderung des molekularen Dipolmoments in Stärke und Ausrichtung können intermolekulare Dipol-Dipol- oder π - π -Wechselwirkungen stark beeinflusst werden. Die Auswirkung der Fluor-

^{xiv} Die für **101** angepassten Parameter sind $f_0=3.92649$, $f_2=362.22293$, $f_4=-86.41091$ und $f_6=745.96212$. Die für **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) angepassten Parameter sind $f_0=0.55014$, $f_2=144.07887$, $f_4=-433.28261$ und $f_6=807.08308$.

Substitution ist dabei stark von der regiochemischen Position abhängig und kann stabilisierend oder destabilisierend wirken.^[197]

Die Substitution mit Fluor an Position 6 erschien hierbei besonders interessant, da diese Position der Ausrichtung des molekularen Dipolmoments (vgl. Abbildung 36) nahezu exakt entgegensteht. Zusätzlich kann unter Annahme einer ähnlichen Kristallstruktur wie **97a** (6P-5-Isa) die in Abbildung 41 gezeigte Wasserstoffbrückenbindung unterbunden werden. Um den Einfluss von Fluor in Position 6 sowohl auf die Bildung des smektischen, als auch des nematischen Phasentyps zu untersuchen wurden die in Abbildung 47 gezeigten 6-Fluoranaloga der smektogenen Substanz **91e** (12OP-5-Isa) und der nematogenen Substanz **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me) synthetisiert, deren thermische Daten sind in Tabelle 21 denen der entsprechenden nicht fluorierten Analoga gegenübergestellt.

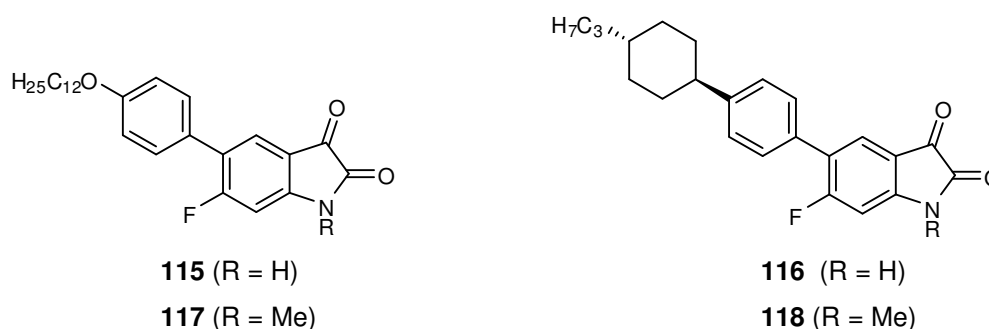


Abbildung 47: In 6-Position fluorierte Isatin-Derivate mit 12OP- und 3CHP-Substituenten in Position 5 (**115** und **117**) und deren *N*-methylierten Analoga **117** und **118**.

Tabelle 21: Thermische Daten der 6-Fluorisatin-Derivate **115** und **116** und deren *N*-methylierten Analoga **117** und **118** in Gegenüberstellung mit den entsprechenden unfluorierten Isatin-Derivaten.^a

	Name	Cr	•	•	I
91e	12OP-5-Isa	• — / 104.9 (8.1)	SC	162 / 162.7 (17.0)	SmA 174 / 173.7 (1.1) •
100	3CHP-5-Isa	• — / —	—	— / —	— 259 / 258.6 (30.5) •
115	12OP-5-F-6-Isa	• — / 110.1 (3.8)	SC	— / —	— 191 / 192.9 (25.7) •
116	3CHP-5-F-6-Isa	• — / —	—	— / —	— 280 / 282.1 (21.5) •
95e	12OP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	—	111 / 112.4 (39.8)	{SmA 108 / 107.7 (2.5)} •
101	3CHP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	—	141 / 142.4 (19.7)	N 156 / 157.2 (0.3) •
117	12OP-5-F-6-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	—	99 / 98.5 (35.7)	{SmA 80 / 80.9 (2.4) ^b } •
118	3CHP-5-F-6-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	—	— / —	— 161 / 161.9 (26.0) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Wider Erwarten wurde bei den Substanzen **115** und **116** eine Stabilisierung der weichkristallinen bzw. kristallinen Phase gegenüber den nicht fluorierten Analoga **91e** und

100 gefunden. Die hohe Schmelztemperatur von **115** (12OP-5-F-6-Isa) führt dazu, dass eine SmA-Phase nun nicht mehr beobachtet wird.

Erst nach *N*-Methylierung konnte bei **117** (12OP-5-F-6-Isa-*N*-Me) eine Destabilisierung der kristallinen Phase und eine Absenkung des Schmelzpunktes um 14 °C verglichen mit **95e** (12OP-5-Isa-*N*-Me) beobachtet werden. Die Destabilisierung der SmA-Phase um 27 °C, verstärkt jedoch den monotropen Charakter dieser Phase gegenüber der von **95e** (12OP-5-Isa-*N*-Me).

Das 3CHP-substituierte 6-Fluorisatin-Derivat **116** (3CHP-5-F-6-Isa) zeigte auch nach *N*-Methylierung zu **118** (3CHP-5-F-6-Isa-*N*-Me) eine Stabilisierung der kristallinen Phase verglichen zum entsprechenden *N*-methylierten, nicht fluorierten Isatin-Derivat **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me), sodass hier keine nematische Phase beobachtet werden konnte. Von der Synthese weiterer 6-Fluorisatin-Derivate wurde daher abgesehen.

Isatin-Derivate mit lateral substituierten Flügelgruppen in Position 5

Ein weiterer Versuch ein Fluoratom in das 12OP-5-Isa-Modellsystem einzuführen wurde in lateraler Position des Substituenten-Phenylringes unternommen. Um den Effekt des Fluoratoms von einem sterischen Effekt abzugrenzen, wurde ein in identischer Position methyliertes Analogon synthetisiert. Abbildung 47 zeigt die Strukturen dieser Substanzen und deren *N*-methylierten Analoga. In Tabelle 22 sind die thermischen Daten denen des unsubstituierten Stammsystems gegenübergestellt.

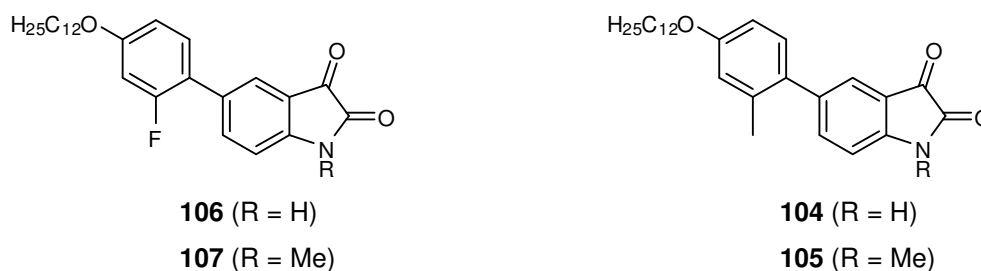


Abbildung 48: Die in 5-Position 12OPF- und 12OPMe-substituierten Isatin-Derivate **106** und **104** und deren *N*-methylierten Analoga **107** und **105**.

Tabelle 22: Thermische Daten der in 5-Position 12OPF- und 12OPMe-substituierten Isatin-Derivate **106** und **104** und deren *N*-methylierten Analoga **107** und **105**.^a

Name	Cr	•	•	I
91e 12OP-5-Isa	• — / 104.9 (8.1)	SC	162 / 162.7 (17.0)	SmA 174 / 173.7 (1.1) •
106 12OPF-5-Isa	• — / 92.8 (31.7)	SC	— / —	— 148 / 150.2 (26.2) •
104 12OPMe-5-Isa	• — / 120.4 (8.0)	SC	— / —	— 159 / 158.8 (22.5) •
95e 12OP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	—	111 / 112.4 (39.8)	{SmA 108 / 107.7 (2.5)} •
107 12OPF-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	—	102 / 100.7 (51.8)	{SmA 67 / 65.2 (2.0) ^b } •
105 12OPMe-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	—	— / —	— 121 / 122.0 (60.8) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Die lateral fluorsubstituierte Verbindung **106** (12OPF-5-Isa) zeigt gegenüber dem nicht fluorierten System (**91e**) eine Destabilisierung sowohl der kristallinen, als auch der weichkristallinen Phase. Auffällig ist die sehr hohe Übergangsenthalpie des Cr-SC-Phasenübergangs, die auf eine tief greifende Reorganisation der molekularen Anordnung schließen lässt. Die Stabilität einer möglichen SmA-Phase wurde dabei jedoch derart herabgesetzt, dass diese nicht mehr zu beobachten war, da die isotrope Phase mit ca. 8 °C Differenz nur geringfügig unterkühlbar war.

Die Einführung einer Methylgruppe an gleicher Position in Derivat **104** (12OPMe-5-Isa) stabilisiert die kristalline Phase in Gegenüberstellung zu **91e** (12OP-5-Isa), wirkt sich jedoch destabilisierend auf die SC-Phase aus. Eine flüssigkristalline Phase konnte trotz einer Unterkühlbarkeit von ca. 50 °C nicht beobachtet werden.

Die durch *N*-Methylierung erhaltene, fluorierte Substanz **107** (12OPF-5-Isa-*N*-Me) weist eine um ca. 11 °C weniger stabile Cr-Phase im Vergleich zu **95e** (12OP-5-Isa-*N*-Me) auf. Die SmA-Phase wurde jedoch derart destabilisiert, dass sie lediglich aufgrund der starken Unterkühlbarkeit der isotropen Schmelze zu beobachten war.

Die *N*-methylierte Substanz **105e** (12OPMe-5-Isa-*N*-Me) hingegen zeigt eine Stabilisierung der kristallinen Phase gegenüber dem Stammsystem **95e** (12OP-5-Isa-*N*-Me). Die Unterkühlbarkeit von nur ca. 15 °C ließ eine Beobachtung einer flüssigkristallinen Phase nicht zu.

Isatin-Derivate mit verzweigten Seitenketten in Position 5

Flüssigkristalline Substanzen mit verzweigten Seitenketten zeigen meist tiefere Schmelz- und Klärtemperaturen verglichen mit den analogen Substanzen unverzweigter Seitenketten.^[198]

Zusätzlich wird häufig eine verstärkte Unterkühlbarkeit der Mesophasen entsprechender Substanzen beobachtet. Ursächlich hierfür ist die durch die Verzweigung der Seitenketten erhöhte Wahrscheinlichkeit kristalliner Fehlorderungen, was die Bildung einer dichten kristallinen Packung nachteilig beeinflusst. Aufgrund der höheren Dynamik einer flüssigkristallinen Phase ist die Auswirkung auf diese Phasen dabei häufig weniger stark ausgeprägt und führt daher zu einer Ausdehnung des flüssigkristallinen Temperaturbereiches. Die durch Hydrierung der Terpene Citronellol und Farnesol gewonnenen, verzweigten Alkanole sind bedingt durch die gute Verfügbarkeit häufig genutzte Strukturmodule.^[152, 166, 198]

Unter Verwendung dieser verzweigten Alkanole wurden die in Abbildung 49 gezeigten Substanzen synthetisiert, um gegebenenfalls höher geordnete, flüssigkristalline Tief-temperaturmodifikationen zu beobachten. Um eventuelle Chiralitätseffekte beurteilen zu können, wurden Derivate sowohl ausgehend von racemischen Citronellol, als auch von enantiomerenreinen *S*-Citronellol hergestellt. Farnesol wurde absichtlich in einer nicht

stereoselektiven Weise hydriert und so das entsprechende Alkanol als Diastereomeren-gemisch gewonnen. Durch Verwendung eines solchen definierten Gemisches wurde ein zusätzlich kristallisationshemmender Effekt erwartet.

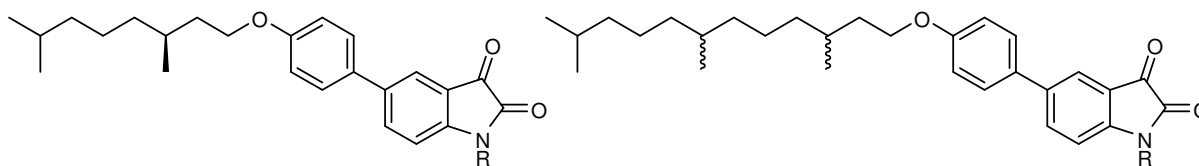
**S-113** (R = H)**rac-113** (R = H)**dia/rac-110** (R = H)**S-114** (R = Me)**rac-114** (R = Me)**dia/rac-111** (R = Me)

Abbildung 49: In 5-Position 2H-CitOP- und 6H-FarnOP- substituierte Isatin-Derivate (**S-** bzw. **rac-113** und **dia/rac-110**) sowie deren *N*-methylierte Analoga **S-** bzw. **rac-114** und **dia/rac-111**.

Das thermotrope Verhalten dieser Derivate ist in Tabelle 23 dem der entsprechenden unverzweigten Analoga identischer Kettenlänge gegenübergestellt.

Tabelle 23: Thermische Daten der in 5-Position 2H-CitOP- und 6H-FarnOP- substituierten Isatin-Derivate **S-** bzw. **rac-113** und **dia/rac-110** und deren *N*-methylierten Analoga **S-** bzw. **rac-114** und **dia/rac-111**.^a

Name	Cr	•	•	I
91b 8OP-5-Isa	• — / 82.6 (1.0)	Cr ₂ — / 98.6 (0.6)	SC	169 / 169.7 (16.5) •
91e 12OP-5-Isa	• — / 104.9 (8.1)	SC	162 / 162.7 (17.0)	SmA 174 / 173.7 (1.1) •
S-113 2H-S-CitOP-5-Isa	• 142 / 144.0 (13.3)	{SC ₂ 136 / —	SmA*	138 / 136.7 (0.5) ^b •
rac-113 2H-rac-CitOP-5-Isa	• 143 / 144.6 (15.2)	{SC ₂ 138 / —	SmA	140 / 137.7 (0.5) ^b •
dia/rac-110 6H-FarOP-5-Isa	• 126 / 123.4 (12.5)	{Cub 114 / —}	SmA	142 / 145.0 (0.5) •
95b 8OP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	— 103 / 103.3 (29.0)	{SmA	77 / 77.9 (1.4) ^b •
95e 12OP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	— 111 / 112.4 (39.8)	{SmA	108 / 107.7 (2.5) •
S-114 2H-S-CitOP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	SC	68 / 71.3 (12.5)	SmA* 83 / 83.1 (1.9) •
rac-114 2H-rac-CitOP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	SC	71 / 70.1 (13.8)	SmA 83 / 82.0 (2.3) •
dia/rac-111 6H-FarOP-5-Isa - <i>N</i> -Me	• — / —	SC	— / 44.0 (6.3)	SmA 91 / 93.0 (3.2) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus.

Erwartungsgemäß wurden die Schmelz- und Klärtemperaturen deutlich reduziert. Bei einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen wurde durch die Einführung verzweigter Seitenketten daher bei den Substanzen **S-** bzw. **rac-113** (2H-CitOP-5-Isa) eine monotrope SmA-Phase sichtbar. Durch einen mechanischen Reiz dieser Phase unterhalb einer Temperatur von 136 °C konnte die Ausbildung einer weiteren monotropen Phase induziert werden. Diese als SC₂ bezeichnete Phase weist eine für flüssigkristalline Phasen zu hohe Viskosität auf, ist jedoch deutlich weniger viskos als die SC-Phase der entsprechenden unverzweigten Substanz **91b** (8OP-5-Isa). Die Orientierung der SmA-Phase von **S-** bzw. **rac-113** (2H-CitOP-5-Isa) zwischen zwei Glasplättchen ist überwiegend homöotrop, jedoch gegenüber der SmA-Phase

der längerkettigen, unverzweigten Derivate **91c-f** (10/11/12/14OP-5-Isa) geprägt von zahlreichen Defekten, die zu einer „oily streak“-Textur^[64] führen. Der Effekt der Chiralität ist relativ gering, deutet jedoch auf eine höhere Stabilität der racemischen Probe **rac-113** (*rac*-2H-CitOP-5-Isa) hin.

dia/rac-110 (6H-FarnOP-5-Isa) liegt bereits bei Raumtemperatur in einer wachsartigen Modifikation vor, die bei 123.4 °C in eine SmA-Phase schmilzt. Diese klärt schließlich bei 145.0 °C. Mit 21.6 °C ist der Phasenbereich deutlich ausgedehnter als der des entsprechenden unverzweigten Derivats **91e** (12OP-5-Isa). Die Textur dieser Phase ist zudem grundlegend verschieden von der bei **91e** gefundenen SmA-Phase. Es kann ausschließlich eine Polygontextur beobachtet werden; homöotrope Bereiche konnten nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 50). Die für eine homöotrope Orientierung ursächliche Randanbindung ist daher bei dieser Substanz den intermolekularen Wechselwirkungen untergeordnet. Durch Scherung der Probe konnte eine homogene molekulare Orientierung orthogonal zur Blickrichtung erzeugt werden. Die Ausrichtung der Orientierung konnte mittels Konoskopie bestimmt werden. Ein optisch biaxialer Charakter konnte nicht beobachtet werden, was die Zuordnung zu einer SmA-Phase rechtfertigt. Ein WAXS-Diffraktogramm einer orientierten Probe belegte schließlich diesen Befund.

SAXS-Experimente an einer unorientierten Probe bei 139 °C ergaben einen Schichtabstand von 33.9 Å, der verglichen mit dem bei **91e** (12OP-5-Isa) gefundenen Wert von 38.8 Å bedeutend geringer ist. Die molekulare Länge von **dia/rac-110** (6H-FarnOP-5-Isa) kann in guter Näherung als identisch mit der für **91e** (12OP-5-Isa) angenommen werden (ber.: 26.9 Å). Die Schichtdicke entspricht dann 1.26 molekularen Längen. In Anbetracht der in Abbildung 41 gezeigten Kristallstruktur von **91e** (12OP-5-Isa) scheint auch dieser Abstand durch Interdigitation der aliphatischen Bereiche begründbar zu sein.

Ein Hinweis über die molekulare Anordnung dieser Phase kann aus dem ungewöhnlichen Scherverhalten abgeleitet werden. Die durch Scherung einer Probe zwischen zwei Glasplättchen induzierte molekulare Verschiebung ist bei smektischen Phasen meist parallel zu der Schichtebene, was zu einer homogenen, homöotropen Ausrichtung führt. Durch Scherung der SmA-Phase von **dia/rac-110** (6H-FarnOP-5-Isa) konnte jedoch eine molekulare Ausrichtung parallel zur Längsachse der Moleküle beobachtet werden. Eine derartige molekulare Bewegung orthogonal zu den Schichtebenen bedeutet jedoch eine Durchbrechung der Schichtstruktur und zeigt daher, dass die Stabilität des Schichtaufbaus gegenüber z.B. **91e** (12OP-5-Isa) deutlich herabgesetzt ist. Solche Zwischenschichtfluktuationen einzelner

Moleküle oder Aggregate wäre durch das Vorliegen eines dimeren Aggregationstyps eher begünstigt als durch das Vorliegen einer Kettenstruktur.

Durch einen mechanischen Reiz einer unterkühlten Probe der SmA-Phase unterhalb einer Temperatur von 114 °C kann, wie in Abbildung 50 gezeigt, eine monotrope kubische Phase induziert werden. Die Zuordnung des Phasentyps begründet sich durch das optisch isotrope Erscheinen in Kombination mit den scharfkantigen Phasengrenzen. Als ursächlich kann die erhöhte Grenzflächenkrümmung zwischen dem polaren und dem apolaren Molekülbereich, verursacht durch den höheren sterischen Anspruch verzweigter Seitenketten, angenommen werden. In Anbetracht des Raumverhältnisses beider Molekülbereiche und der smektischen Hochtemperaturphase erscheint eine kubisch bikontinuierliche Phasenarchitektur als wahrscheinlich (vgl. 2.1.3.4).

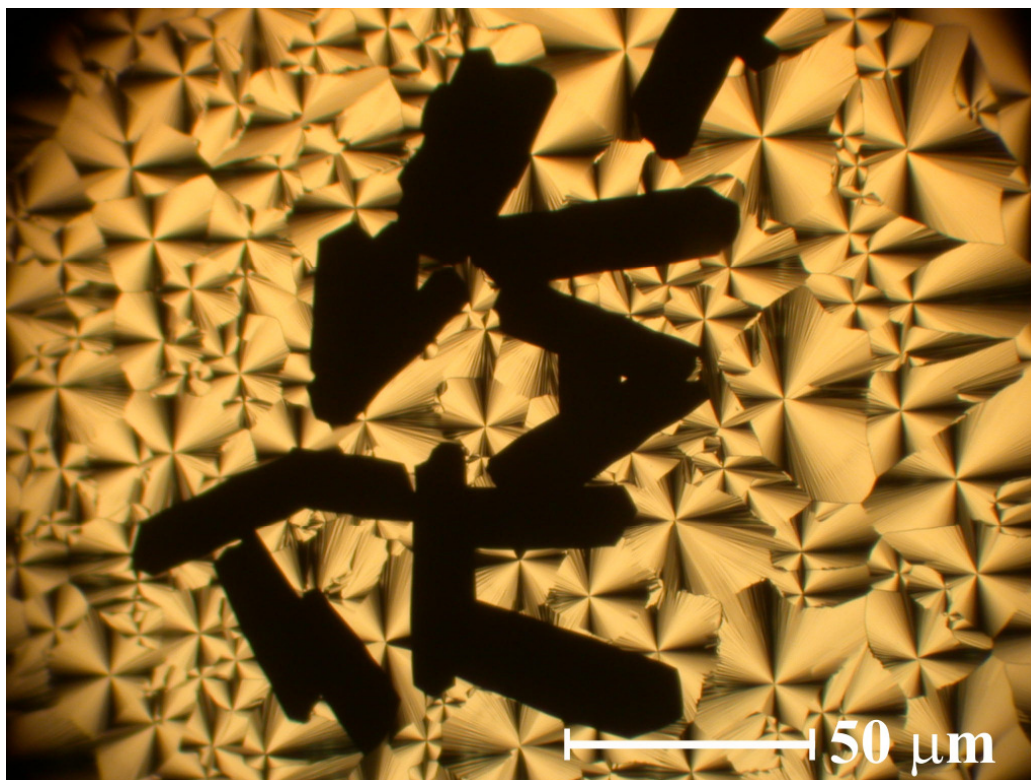


Abbildung 50: Eine unterkühlte Probe der SmA-Phase von *dia/rac-110* (6H-FarnOP-5-Isa) bei 113 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. Zu sehen ist die Polygontextur der SmA-Phase, bei der durch einen mechanischen Reiz die Bildung einer isotrop erscheinenden, kubischen Phase mit scharfkantiger Phasengrenze induziert wurde.

Die durch *N*-Methylierung erhaltenen Substanzen *S*- bzw. *rac-114* (2H-CitOP-5-Isa-*N*-Me) und *dia/rac-111* (6H-FarnOP-5-Isa-*N*-Me) liegen bereits bei Raumtemperatur in einer wachsartigen, weichkristallinen Modifikation vor. Die Schmelztemperaturen sind, verglichen mit den der unverzweigten Analoga, deutlich gesenkt, sodass in allen Fällen eine enantiotrope SmA-Phase beobachtet werden konnte. Diese ist meist homöotrop orientiert, jedoch von zahlreichen „oily-streak“-Defekten gekennzeichnet.

Tabelle 24: Thermische Daten der in 5-Position mit esterfunktionalisierten Flügelgruppen substituierten Isatin-Derivate **120**, **121** und **125** sowie deren *N*-methylierten Analoga **123** und **126**.^a

Name	Cr	•	•	•	•	I
91e 12OP-5-Isa	• — / —	— — / —	— — / 104.9 (8.1)	SC 162 / 162.7 (17.0)	SmA 174 / 173.7 (1.1)	•
120 11COOP-5-Isa	• — / —	— — / —	— — / 109.8 (18.4)	SC 165 / 165.9 (19.5)	SmA 175 / 173.5 (1.9)	•
121 12OPCOOP-5-Isa	• — / 99.8 (10.3)	Cr ₂ — / 130.8 (3.4)	Cr ₃ 179 / 178.6 (23.4)	SmC 240.5 / 241.5 (4.5)	N 242.7 / —	•
125 12OPOOCP-5-Isa	• — / —	— — / 93.6 (6.8)	Cr ₂ 194 / 196.8 (24.5)	SmC 223 / 2. Ordnung	SmA Zersetzung ab 270	•
123 12OPCOOP-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / 81.6 (1.1)	Cr ₂ — / 93.0 (15.8)	Cr ₃ — / 124.9 (1.4)	Cr ₄ 141 / 140.8 (33.3)	SmA 205 / 207.2 (3.7)	•
126 12OPOOCP-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	— — / 97.8 (10.2) ^b	Cr ₂ — / 112.3 (1.4)	Cr ₃ 144 / 144.7 (19.1)	SmA 233 / 232.1 (4.3)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet.

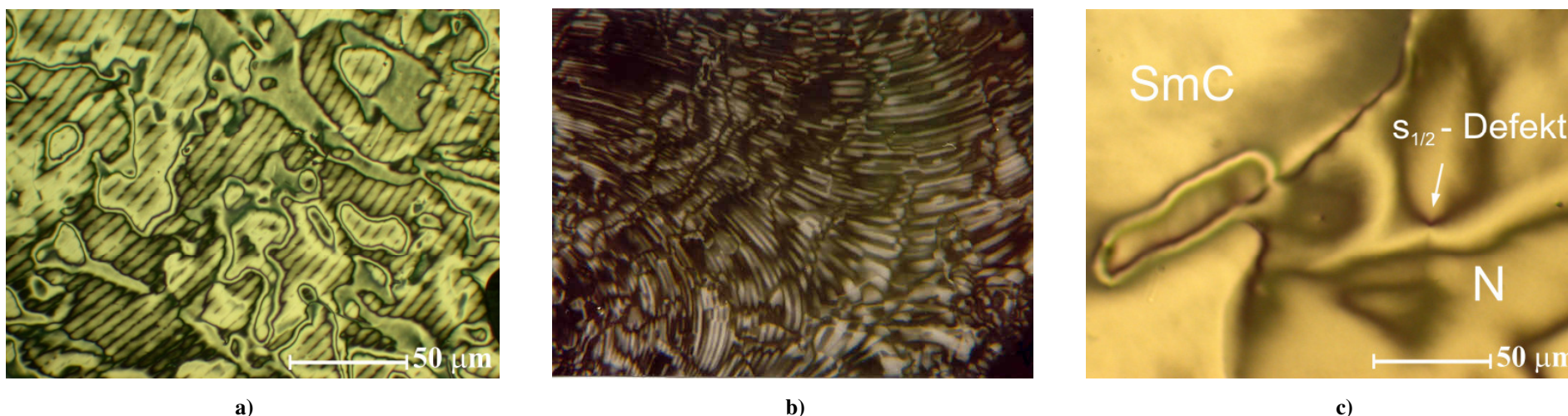


Abbildung 52: a) Regelmäßige Disklinationslinien der SmC-Phase von **121** (12OPCOOP-5-Isa) bei 182 °C. Der Streifenabstand wird bei Kompression der Probe größer und nimmt mit zunehmender Entfernung von der Druckstelle ab. Die Disklinationslinien kennzeichnen wahrscheinlich die Kanten einzelner smektischer Schichten. b) Vergleichbare Disklinationslinien von C8-Tolane^[199] bei einer Temperatur von 63.8 °C. Der Schichtkontrast wurde durch ein reflexionsmikroskopisches Verfahren verstärkt.^[200] Abbildung mit freundlicher Genehmigung von W. Kuczynski. c) Phasenübergang N-SmC von **121** (12OPCOOP-5-Isa) bei 240 °C. Durch einen Temperaturgradient ist im linken, oberen Bildbereich die SmC-Phase zu erkennen, die durch eine, durch das Bild laufende, Disklinationslinie von der N-Phase abgetrennt ist. Die N-Phase konnte durch das Auffinden einer Singularität mit der Disklinationsstärke $\pm 1/2$ sicher identifiziert werden.

Das thermotrope Verhalten von **120** (11COOP-5-Isa) ist bezüglich der Phasenübergangstemperaturen nahezu identisch mit dem des Etheranalogons **91e** (12OP-5-Isa). Bezüglich der Übergangsenthalpien wurden jedoch deutlich höhere Werte gemessen.

Das Derivat **121** (12OPCOOP-5-Isa) durchläuft zunächst zwei kristalline Phasen, bevor es in eine SmC-Phase schmilzt. Die Zuordnung des Phasentyps erfolgte zunächst durch die polarisationsmikroskopische Beobachtung einer Schlierentextur, die jedoch keine Singularitäten mit der Disklinationsstärke $s = \pm \frac{1}{2}$ aufwies. Durch ein Weitwinkel-Diffraktogramm einer orientierten Probe konnte das Vorliegen einer SmC-Phase bestätigt werden. Zusätzlich konnte ein molekularer Neigungswinkel bezüglich der Schichtnormalen von ca. 39° bestimmt werden. Bei besonders dünner Probenpräparation zwischen zwei Glasplättchen konnten die in Abbildung 52a gezeigten regelmäßigen Disklinationslinien beobachtet werden. Deren Abstand ist abhängig von der Dicke des Präparats und nimmt bei zunehmender Probendicke ab. Durch einen mechanischen Druck kann eine von der Druckstelle wegführende „Fließbewegung“ der Disklinationslinien induziert werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Bruchkanten einzelner smektischer Schichten. Der Vergleich mit einer ähnlichen Erscheinung, die von Kuczynski *et al.*^[200] in C8-Tolane^[199] (vgl. Abbildung 52b) beobachtet wurde stützt diese Annahme.

Bei etwa 241.5°C konnte mittels PM ein weiterer Phasenübergang in eine Phase mit ebenfalls einer Schlierentextur beobachtet werden, die schließlich bei 242.7°C klärt. Durch Auffinden einer Singularität mit einer Disklinationsstärke $s = \pm \frac{1}{2}$ konnte diese als nematisch klassifiziert werden. Die in der SmC-Phase beobachteten regelmäßigen Disklinationslinien waren in der N-Phase nicht mehr zu sehen, was den Zusammenhang dieser Linien mit einer smektischen Anordnung unterstreicht. Die Beobachtung eines SmC-N-Phasenübergangs ist, durch die damit verbundene Zwischenschichtfluktuation, ein Indiz für das Vorliegen eines dimeren Aggregationstyp.

Bei der Verbindung **125** (12OPOOCP-5-Isa) wurde eine weitere Kristallmodifikation Cr₂ beobachtet. Diese schmilzt bei 196.8°C in eine SmC-Phase, die dieselben Texturercheinungen wie für **121** (12OPCOOP-5-Isa) beschrieben, zeigt. Bei 223°C konnte mittels PM ein Phasenübergang in eine SmA-Phase homöotroper Orientierung beobachtet werden. Der anisotrope Charakter dieser zunächst optisch isotrop erscheinenden, homöotropen Ausrichtung konnte durch konoskopische Betrachtung bestätigt werden. Ab 270°C wird die Zersetzung der Probe ohne vorherigen Phasenübergang ins Isotrope

beobachtet. Der Phasenübergang SmC-SmA konnte mittels DSC nicht detektiert werden. Bei dem besonders gut durch Abkühlen der SmA sichtbaren Phasenübergang konnten keine klare Phasengrenze beobachtet werden, was auf eine fehlende Koexistenz beider Phasentypen hindeutet. Es wurde daher ein Phasenübergang zweiter Ordnung zugeordnet.

Weiteren Aufschluss über den vorliegenden molekularen Aggregationstyp wurde durch die Untersuchung der smektischen Schichtdicke in Abhängigkeit von der Temperatur gewonnen. Eine der wesentlichen Eigenschaften smektischer Phasen, bei denen die Moleküle entsprechend dem „Diffuse-Cone“-Modell^[190] (vgl. Abbildung 35c) angeordnet sind (de-Vries-Mesogene), ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke. Durch das Neigen der Moleküle von einer aufrechten Anordnung in der SmA-Phase, zu einer geneigten Anordnung in der SmC-Phase, wird während des SmA-SmC-Phasenübergangs „normaler Mesogene“ eine Abnahme des Schichtabstandes beobachtet. So genannten de-Vries-Mesogenen sind bereits in der SmA-Phase geneigt, jedoch mit einer isotropen Orientierungsverteilung der Neigungsrichtung. Der Übergang in die SmC-Phase ist hierbei gekennzeichnet von einer kollektiven Ausrichtung der Neigung zu einer Vorzugsorientierung. Die Änderung des Schichtabstandes fällt daher bei solchen Mesogenen mit nur bis zu 1% ins Gewicht.^[201]

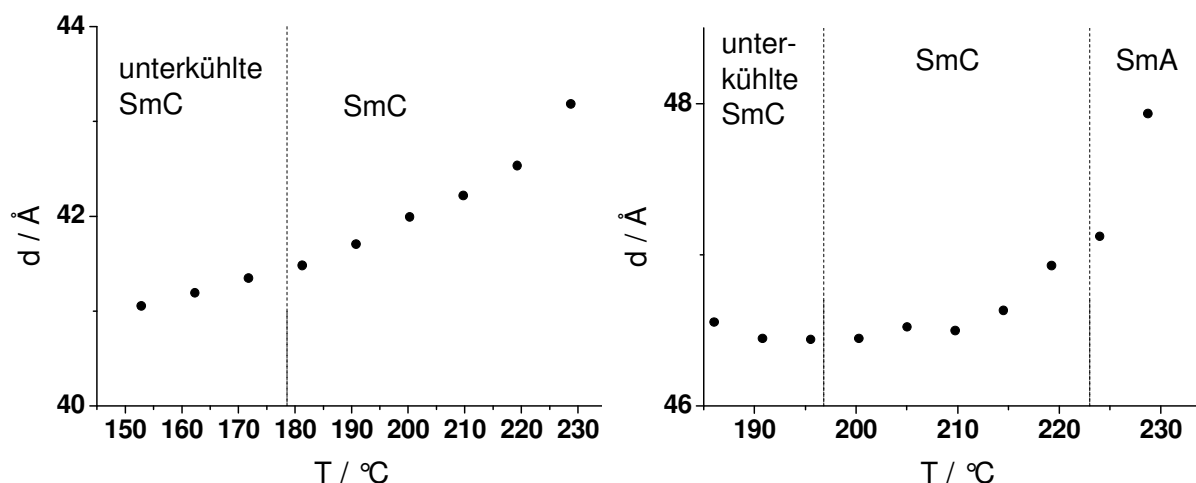


Abbildung 53: Auftragung der mittels SAXS bestimmten Schichtdicke gegen die Temperatur. Links: **121** (12OPCOOP-5-Isa); rechts: **125** (12OPOOCP-5-Isa).

Der gemessene Schichtdickenzuwachs der SmC-Phase von **121** (12OPCOOP-5-Isa) lag jedoch bei ca. 4% innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches. Auch bei **125** (12OPOOCP-5-Isa) konnte ein Zuwachs der Schichtdicke innerhalb der SmC-Phase und ein sprunghafter Anstieg von ca. 3% beim Übergang in die SmA-Phase beobachtet werden.

121 (12OPCOOP-5-Isa) und **125** (12OPOOCP-5-Isa) können daher nicht der Gruppe der de-Vries-Mesogenen zugeordnet werden.

Die molekulare Länge l für sowohl **121**, als auch **125** wurde auf 32.6 Å berechnet [DFT, B3LYP/6-311G(d)]. Bei einem Neigungswinkel von $\alpha = 39^\circ$ für die SmC-Phase von **121** (12OPCOOP-5-Isa) beträgt die effektive molekulare Länge $l_{\text{eff}} = l \sin(90^\circ - \alpha) = 25.3$ Å. Dies entspricht einer Schichtdicke von ca. 1.67 molekularen Längen und deutet auf die interdigitierte Doppelschichtstruktur einer SmC_d-Phase hin.

Bei der SmA-Phase von **125** (12OPOOCP-5-Isa) muss mit einer gemessenen Schichtdicke von 48 Å (1.47 molekularen Längen) von einer noch stärkeren Überlappung der aliphatischen Bereiche ausgegangen werden.

Bei dem *N*-methylierten Derivat **123** (12OPCOOP-5-Isa-*N*-Me) konnten insgesamt vier verschiedene Kristallmodifikationen beobachtet werden. Diese sind alle im jeweiligen Temperaturbereich thermodynamisch stabil und die zugehörigen Phasenübergänge können auch nach Durchlaufen mehrerer Heiz- und Kühlzyklen reproduzierbar detektiert werden. Bei 140.8 °C schmilzt die Substanz in eine SmA-Phase vorwiegend homöotroper Ausrichtung und klärt schließlich bei 207.2 °C

Das Analogon **126** (12OPOOCP-5-Isa-*N*-Me) mit invertierter Esterfunktion zeigt zunächst zwei weitere Cr-Cr-Phasenübergänge, von dem der erste jedoch nur im ersten Heizzyklus beobachtet werden konnte. Der thermodynamisch stabile SmA-Phasenbereich beginnt mit einer Temperatur von 144.7 °C und endet bei 232.1 °C.

Die Methylierung der Amidfunktion führt bei beiden Substanzen zum Verlust der SmC-Phase. Es muss daher ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und einer geeigneten Phasenarchitektur angenommen werden.

4.2.1.5 Flüssigkristalline Phasen tricatenerer Isatin-Derivate

Die Motivation zur Synthese tricatenerer Isatin-Derivate lag hauptsächlich in der weiteren Umsetzung zu entsprechenden Indigo-Derivaten. Es konnte jedoch auch bei einigen Isatin-Derivaten flüssigkristallines Verhalten beobachtet werden. Abbildung 54 zeigt die Strukturen, deren thermotropes Verhalten untersucht wurde.

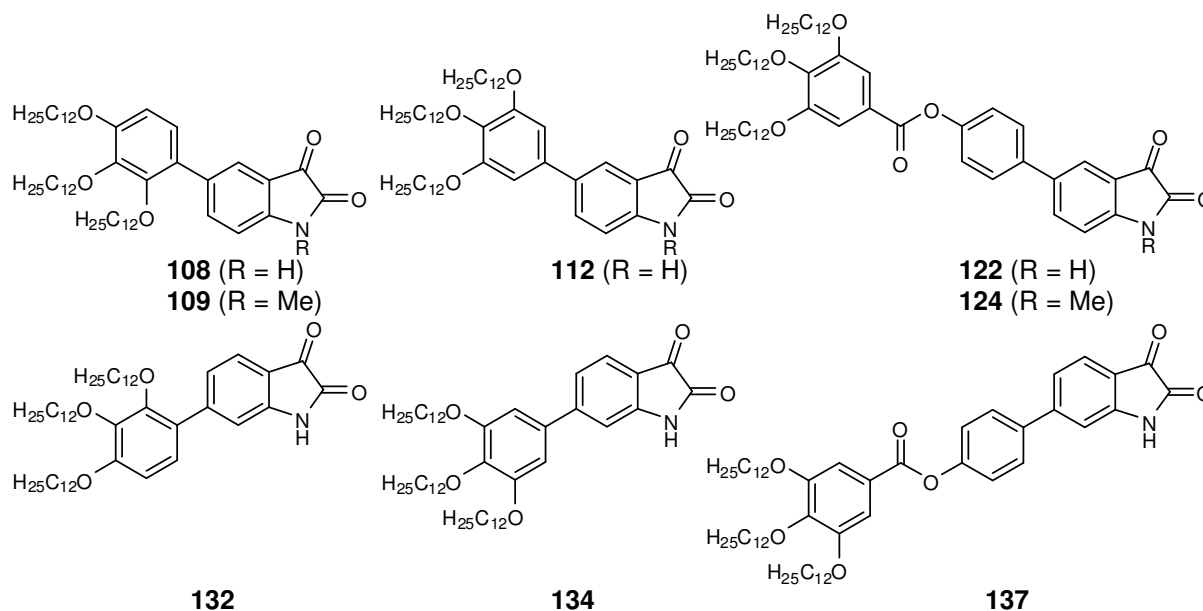


Abbildung 54: Tricatenera Isatin-Derivate mit Substituenten sowohl in Position 5, als auch Position 6.

Die gemessenen thermischen Daten sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Texturen legen hierbei die Zuordnung zu einem columnaren Phasentyp nahe. Es kann daher von einem dimeren Addukt, phasmidischer (hexacatenarer) Gestalt ausgegangen werden.

Tabelle 25: Thermische Daten verschiedener tricateneren, in 5-Position substituierten Isatin-Derivate **108**, **112** und **122**, deren *N*-methylierten Analoga **109** und **124** und der in 6-Position substituierten Isatin-Derivate **132**, **134** und **137**.

Name	Cr	•	•	I
108 <i>3omp</i> -12OP-5-Isa	• — / 42.9 (9.7) ^b	Cr ₂ — / 64.4. (9.2) ^c	Cr ₃ 79 / 78.9 (52.9) ^c	•
112 <i>3mpm</i> -12OP-5-Isa	• — / —	— — / 45.5 (6.8) ^c	Col _h 114 / 114.5 (2.8)	•
122 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-5-Isa	• — / 86.4 (12.5) ^c	Col 123 / 123.8 (5.0)	Col _h 150 / 151.9 (1.3)	•
109 <i>3omp</i> -12OP-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / —	— — / —	— 72 / 69.5 (68.2)	•
124 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-5-Isa- <i>N</i> -Me	• — / 62.7 (19.8) ^c	SC ₁ — / 69.4 (15.3) ^c	SC ₂ 84 / 82.6 (40.1)	•
132 <i>3omp</i> -12OP-6-Isa	— / —	— — / —	— 89 / —	•
134 <i>3mpm</i> -12PO-6-Isa	• — / 109.7 (11.3) ^c	SC 123 / 122.3 (11.0)	Col 159 / 154.6 (1.9)	•
137 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-6-Isa	• — / —	— 152 / 151.7 (35.3)	{Col 152 / 152.5 (3.3) ^d }	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde ab dem zweiten Heizzyklus beobachtet; c) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet; d) Werte aus Kühlzyklus.

Bei Verbindung **108** (*3omp-12OP-5-Isa*) konnte beim ersten Heizen zunächst ein Cr-Cr-Phasenübergang bei 64.4 °C und das Schmelzen der Substanz bei 78.9 °C beobachtet werden. Dieses Phasenverhalten ließ sich in den weiteren Heizzyklen nicht mehr reproduzieren, stattdessen wurde ein Cr-I-Phasenübergang bei 42.9 °C festgestellt.

Verbindung **112** (*3mpm-12OP-5-Isa*) zeigte ein dazu deutlich verschiedenes Phasenverhalten. Es konnte beim ersten Heizen ein Cr-Col_h-Phasenübergang bei 45.5 °C gemessen werden, die columnare Phase klärt bei 114.5 °C und erstarrte beim Kühlen glasartig, sodass der Cr-Col_h-Phasenübergang in weiteren Heizzyklen nicht mehr beobachtet werden konnte.

Die Col_h-Phase zeigt eine fokal-konische Textur mit großen, homöotrop orientierten Bereichen. Die Doppelbrechung der fokal-konischen Domänen ist temperaturabhängig und nimmt bei steigender Temperatur ab. Durch Scherung zwischen zwei Glasplättchen konnte keine homogene Orientierung der Probe erzielt werden.

Die Zuordnung der hexagonalen Symmetrie konnte durch SAXS-Experimente an einer unorientierten Probe getroffen werden. Es wurde eine Gitterkonstante von $a = 42.4 \text{ \AA}$ zugeordnet.

Auch der Cr-Col-Phasenübergang der esterfunktionalisierten, tricatenaeren Substanz **122** (*3mpm-12OPCOOP-5-Isa*) war nur im ersten Heizzyklus beobachtbar. Es konnten jedoch zwei columnar flüssigkristalline Modifikationen differenziert werden. Das Phasenwachstum der Hochtemperaturmodifikation aus der isotropen Schmelze ist dendritisch und führt zu einer Polygontextur, ohne homöotrop orientierte Bereiche. Durch Scherung zwischen zwei Glasplättchen konnte eine homogene Orientierung erzeugt werden, deren optisch uniaxialer Charakter mit einer Achsenausrichtung parallel zur Scherrichtung durch Konoskopie belegt werden konnte. Eine Veränderung der optischen Eigenschaften beim Abkühlen in die Tieftemperaturmodifikation konnte nicht festgestellt werden. Die Symmetrie der Tieftemperaturmodifikation konnte anhand von SAXS nicht genauer bestimmt werden, eine hexagonale Symmetrie kann jedoch ausgeschlossen werden. Die Hochtemperaturmodifikation hingegen konnte als Col_h identifiziert und eine Gitterkonstante von $a = 48.7 \text{ \AA}$ bestimmt werden.

Durch Methylierung der Amidfunktion wie in der Substanzen **124** (*3mpm-12OPCOOP-5-Isa-N-Me*) konnte die Bildung einer columnaren Phase unterdrückt werden. Die Zuordnung der nur im ersten Heizzyklus beobachtbaren, weichkristallinen Phase SC₁ und SC₂ wurden aufgrund der hohen, jedoch deutlich beobachtbaren Viskosität, in Kombination mit den für flüssigkristalline Phasen zu hohen Übergangsenthalpien getroffen.

Weiterhin wurden die 6-substituierten, tricatenaeren Isatin-Derivate auf ihre thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften hin untersucht. Dabei konnte bei **134** (*3mpm*-12OP-6-Isa) eine enantiotrope columnare Phase zwischen 122.3 °C und 154.6 °C gefunden werden. Die Textur dieser Phase und das Temperaturverhalten ist der des entsprechenden 5-substituierten Derivats **112** (*3mpm*-12OP-5-Isa) sehr ähnlich und lässt sich analog durch Scherung nicht homogen orientieren. In SAXS-Messungen konnte jedoch nur ein Reflex beobachtet werden. Eine Zuordnung des Gittertyps kann daher nicht getroffen werden. Unter der mit hoher Wahrscheinlichkeit zutreffenden Annahme, dass es sich hierbei um eine hexagonale Anordnung handelt, kann eine Gitterkonstante von $a = 36.3 \text{ \AA}$ errechnet werden. Diese ist um ca. 6 \AA kleiner als die der analogen 5-substituierten Substanz, es muss daher eine deutlich stärkere Interdigitation der aliphatischen Bereiche oder eine Neigung der Moleküle bezüglich der Säulenachse vorliegen.

Die bei der esterfunktionalisierten, tricatenaeren Substanz **137** (*3mpm*-12OPCOOP-6-Isa) beobachtete flüssigkristalline Phase ist monotrop. Deren Klärtemperatur ist nahezu identisch mit der Schmelztemperatur der kristallinen Phase. Die flüssigkristalline Phase zeigt eine Polygontextur mit dendritischem Wachstum, homöotrope Bereiche konnten nicht beobachtet werden. Durch Scherung zwischen zwei Glasplättchen lässt sich die Probe gut homogen orientieren. Mittels Konoskopie konnte ein optisch uniaxialer Charakter mit Ausrichtung der optischen Achse parallel zu Scherrichtung nachgewiesen werden. Die Doppelbrechung der Textur ist temperaturabhängig und nimmt bei steigender Temperatur ab.

4.2.1.6 Flüssigkristalline Phasen 6-substituierter Isatin-Derivate

Durch systematische Untersuchung aller 6-substituierten Isatin-Derivate konnte bei den in Abbildung 55 gezeigten Substanzen flüssigkristalline Phasen mit den in Tabelle 26 gelisteten Daten identifiziert werden.

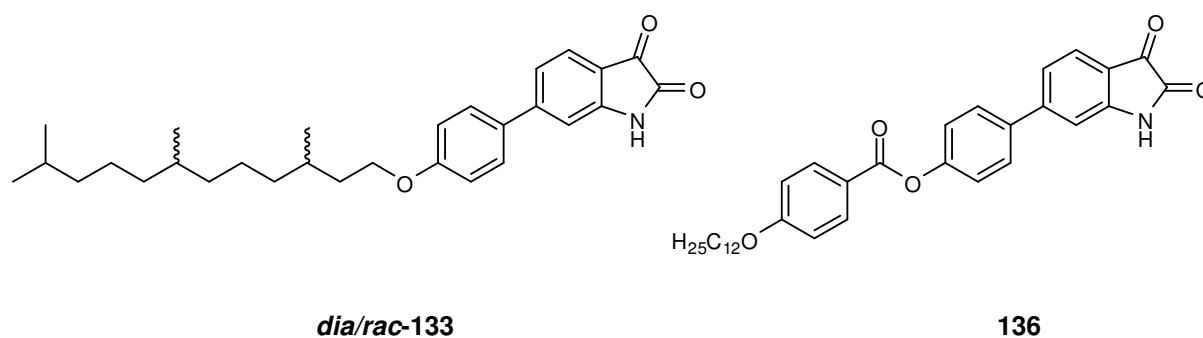


Abbildung 55: Isatin-Derivate mit Substituenten in Position 6, die flüssigkristalline Phasen aufweisen.

Tabelle 26: Thermische Daten der in Position 6 substituierten Isatin-Derivate **133** und **136**.^a

Name	Cr	•	•	I
<i>dia/rac</i> - 133 6H-FarnOP-6-Isa	• — / 75.6 (10.5) ^b	SC	111 / 109.4 (11.0)	{SmX 109 / 109.2 (0.9) ^c •
136 12OPCOOP-6-Isa	• — / 117.3 (1.9)	Cr ₂	234 / 234.4 (23.9)	{SmA 233 / 233.0 (0.7) ^c •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet; c) Werte aus Kühlzyklus.

Die bei der SmX-Phase von **133** (6H-FarnOP-6-Isa) beobachtete Polygon-Textur ist der des entsprechenden 5-substituierten Derivats **110** (6H-FarnOP-5-Isa) sehr ähnlich. Durch einen mechanischen Reiz der Phase wird die Rekristallisation induziert, die jedoch relativ langsam fortschreitet. Eine Scherorientierung war daher nicht möglich.

Der für **133** (6H-FarnOP-6-Isa) mittels SAXS gemessene Schichtabstand von 29.7 Å ist bedeutend geringer als der auf 33.9 Å bestimmte Wert des 5-substituierten Analogon **110** (6H-FarnOP-5-Isa). Unter der Annahme einer ähnlichen molekularen Länge wie für **93** (12OP-6-Isa) mit 27.1 Å berechnet [DFT, B3LYP/6-311G(d)], entspricht dies einer Schichtdicke von 1.10 molekularen Längen und muss daher als Monolayer betrachtet werden. Dies steht jedoch im deutlichen Widerspruch mit dem amphiphilen Charakter der Struktur **133**. Bei einer Bilayerstruktur diesen Abstandes muss jedoch von einer geeigneten molekularen Anordnung ausgegangen werden.

Die Zuordnung der SmA-Phase von **136** (12OPCOOP-6-Isa) stützt sich ausschließlich auf PM-Untersuchungen. Durch konoskopische Betrachtung der vorwiegend homöotrop ausgerichteten Probe konnte ein optisch uniaxialer Charakter identifiziert werden. Bei einem mechanischen Reiz der unterkühlten Schmelze wird eine rasche Rekristallisation induziert.

Die in beiden Fällen nahezu identischen Schmelz- und Klärtemperaturen sowie die relativ rasche Rekristallisation aus der unterkühlten Schmelze legen einen engen strukturellen Zusammenhang der molekularen Anordnung zwischen der kristallinen und der flüssigkristallinen Phase nahe. Es kann vermutet werden, dass die kristalline Anordnung durch die entsprechende flüssigkristalline Aggregation vorgeordnet wird.

Einen weiteren, interessanten Befund ergab die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **138** (12OP-6-Isa-*N*-Me). Wie in Abbildung 56 (links) zu sehen, ordnen sich die polaren Kopfgruppen syndiotaktisch zu Ketten alternierender Ausrichtung der Moleküle an. Entlang dieser Ketten entsteht so eine makroskopische Polarität. Stabilisiert wird diese Anordnung durch schwache H-Brücken ($d_{\text{CH}\cdots\text{O}} = 2.6 \text{ \AA}$, violett in Abbildung 56) von der 2-Ketofunktion zu dem 7-H und dem lateralen Wasserstoffatom der Phenylgruppe des Substituenten. Beide

Phenylgruppen nehmen dazu eine coplanare Anordnung ein. Der Winkel zwischen den Molekülen einer Kette ist mit 51° extrem spitz.

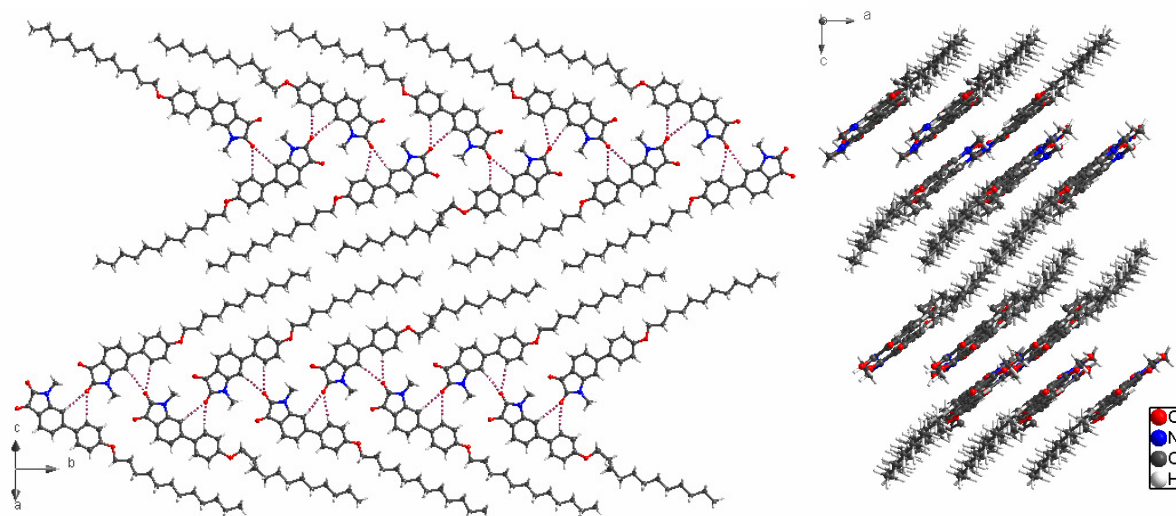


Abbildung 56: Kristallstruktur der nicht flüssigkristallinen Verbindung **138** (12OP-6-Isa-N-Me). Die Moleküle bilden Ebenen, aus Ketten gegenläufiger Polarisierung (links). Diese Ebenen ordnen sich so zu Schichten an, dass die Schichtpolarisation konstruktiv verstärkt wird (rechts). Die Neigung der Ebenen zur Schichtnormalen beträgt ca. 61° .

Die zweite Dimension wird durch die Aneinanderlagerung solcher Ketten zu Ebenen aufgespannt, wobei benachbarte Ketten jeweils eine gegenläufige Orientierung einnehmen (Abbildung 56, links). In der dritten Dimension sind diese Ebenen übereinander gelegt, jedoch in einer Anordnung, in der die polare Ausrichtung der jeweiligen Ketten konstruktiv verstärkt wird. Wird die Kristallstruktur entlang alternierender Schichten polarer und apolarer Bereiche projiziert zeigt sich eine Neigung der Ebenen um ca. 61° bezüglich der Schichtnormalen und eine makroskopische Polarität innerhalb der Schichten mit einer von Schicht zu Schicht alternierender Ausrichtung (Abbildung 56, rechts). Eine solche Anordnung kann als synklin-antiferroelektisch klassifiziert werden.

Leider weist die Substanz **138** (12OP-6-Isa-N-Me) keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf, die Kristallstruktur macht jedoch das Potential 6-substituierter Isatine, hinsichtlich eines gezielten Designs polarer smektischer Phasen, deutlich.

4.2.2 Untersuchung der Indigo-Derivate

Durch reduktive Kondensation entsprechender Isatin-Derivate wurde eine Bibliothek verschiedenster, symmetrisch bissubstituierter Indigo-Derivate geschaffen, die Substanzen mit einer hohen Diversität thermotrop flüssigkristalliner, wie auch photochemischer, Eigenschaften beinhaltet. Die variierten molekularen Parameter umfassen dabei die Substitutionsposition, die Substituentengestalt sowie die Maskierung der Aminfunktionen durch Acetylierung. Zunächst wird der Einfluss der Substitutionsposition auf das thermotrope und photochemische Verhalten erörtert und anschließend die Auswirkung der verschiedenen Klassen von Substituenten auf die thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften diskutiert. Der Effekt der durch die Maskierung der Aminfunktionen erreicht wurde, ist in den jeweiligen Kapiteln eingegliedert.

4.2.2.1 Abhängigkeit der thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften von der Substitutionsposition

Um einen Eindruck der flüssigkristallinen Eigenschaften der 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate in Abhängigkeit zur Substitutionsposition zu gewinnen, wurden zunächst die vier in Abbildung 57 gezeigten, symmetrisch bissubstituierten Indigo-Derivate mittels PM und DSC hinsichtlich ihres thermotropen Verhaltens untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

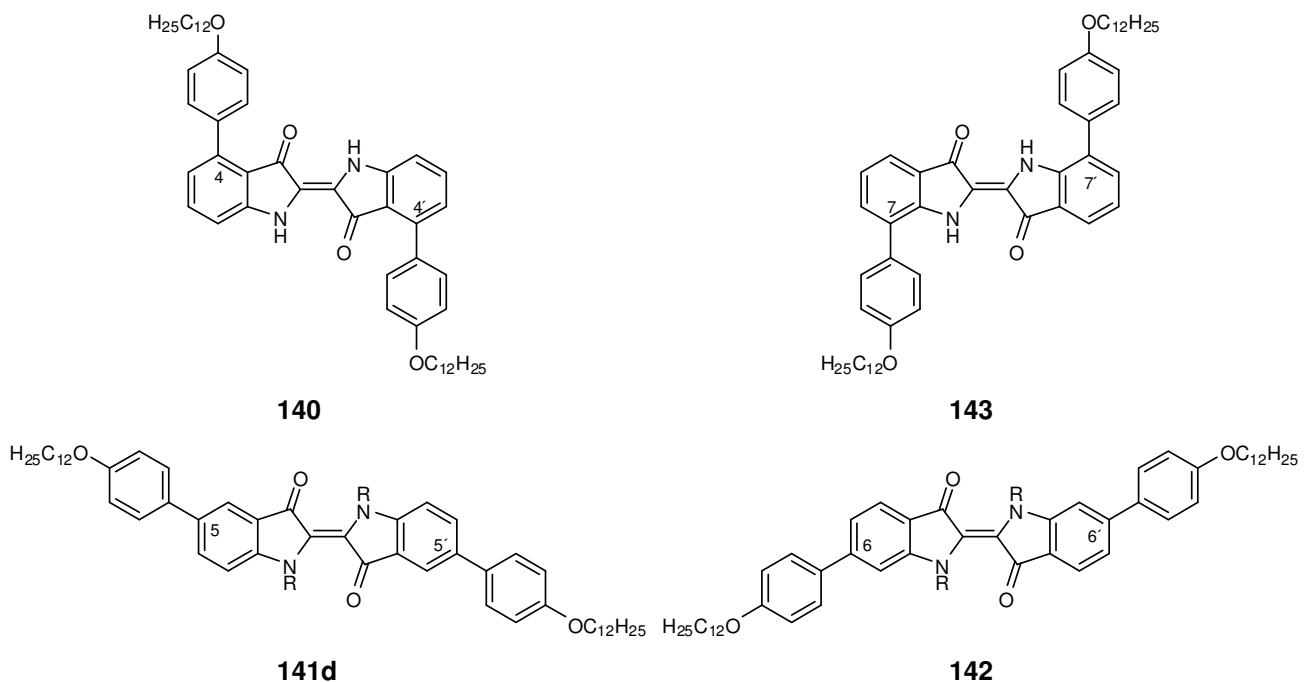


Abbildung 57: Die regioisomeren, symmetrisch 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate.

Tabelle 27: Thermische Daten der regioisomeren 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	I
140 12OP-4,4'-Indi	• — / —	—	253 / 251.1 (37.6) •
141d 12OP-5,5'-Indi	• 350 / 348	SmX	Zersetzung —
142 12OP-6,6'-Indi	• 325 / 320	—	Zersetzung —
143 12OP-7,7'-Indi	• — / —	—	217 / 218.2 (30.1) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Bei **140** (12OP-4,4'-Indi) und **143** (12OP-7,7'-Indi) wurde ein direkter Übergang aus der kristallinen Phase in die isotrope Schmelze beobachtet. **141d** (12OP-5,5'-Indi) und **142** (12OP-6,6'-Indi) hingegen schmelzen erst bei wesentlich höheren Temperaturen unter Zersetzung. Bei **141d** (12OP-5,5'-Indi) kann während der Zersetzung die Ausbildung einer nicht näher charakterisierbaren smektischen Phase SmX beobachtet werden.

Als ursächlich für die besonders hohen Schmelztemperaturen von **141d** (12OP-5,5'-Indi) und **142** (12OP-6,6'-Indi) wurden, wie von Indigo bekannt,^[84] intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen angenommen, deren Bildung in den Derivaten **140** (12OP-4,4'-Indi) und **143** (12OP-7,7'-Indi) durch die 4-Dodecyloxyphenyl-Substituenten sterisch gehindert ist.

Diese Vermutung wird gestützt durch das sehr unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der Derivate: **140** (12OP-4,4'-Indi) und **143** (12OP-7,7'-Indi) zeigen eine gute Löslichkeit in Lösemitteln, wie Chloroform, **141d** (12OP-5,5'-Indi) und **142** (12OP-6,6'-Indi) hingegen bilden lediglich eine feinkolloidale Suspension.

Die Derivate **141d** (12OP-5,5'-Indi) und **142** (12OP-6,6'-Indi) erschien jedoch als strukturelle Grundlage zur Bildung flüssigkristalliner Phasen besonders viel versprechend, da diese einer idealen calamitischen Form deutlich näher kommen, als die Derivate **140** (12OP-4,4'-Indi) und **143** (12OP-7,7'-Indi). Um die Bildung von H-Brücken zu unterbinden und so den Schmelzpunkt herabzusetzen, wurden die Aminfunktionen mittels Acetylierung maskiert.

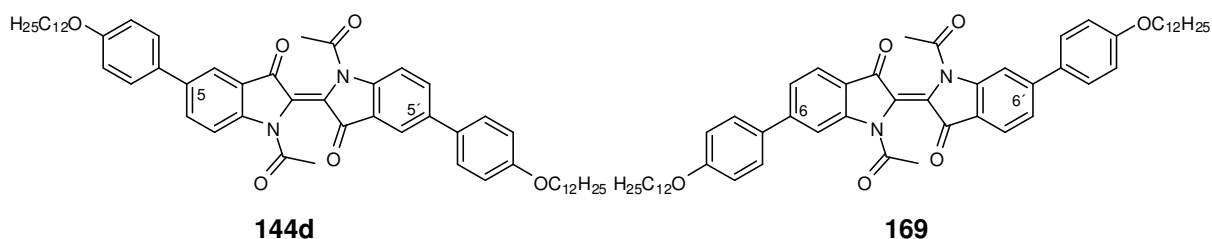


Abbildung 58: Die *N,N'*-diacetylierten Analoga der symmetrisch 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate **141d** und **142**.

Die Strukturen der entsprechenden *N,N'*-diacetylierten Verbindungen **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) und **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) sind in Abbildung 58 dargestellt und deren thermische Daten in Tabelle 28 wiedergegeben.

Tabelle 28: Thermische Daten der in Abbildung 58 gezeigten Indigo-Derivate **144d** und **169**.^a

	Name	Cr	•	I
144d	12OP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 127 / 124.8 (53.2) ^b	SC	162 / 160.5 (26.7) •
169	12OP-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 181 / 180.6 (10.7)	SmA	201 / 203.9 (7.0) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet.

In beiden Fällen konnte eine drastische Reduktion der Schmelztemperaturen und eine Erhöhung der Löslichkeitseigenschaften erreicht werden.

Die Verbindung **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigt unter Erwärmung zunächst bei 124.8 °C einen Phasenübergang in eine weichkristalline Modifikation SC, der jedoch nur im ersten Heizzyklus zu beobachten war. Bei 160.5 °C tritt der Übergang in die isotrope Schmelze ein.

169 (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) weist bei 180.6 °C ein Phasenübergang in eine SmA-Phase auf. Diese klärt bei 203.7 °C in die isotrope Schmelze.

Die Zuordnung der SmA-Phase erfolgte ausschließlich mittels PM. Das Phasenwachstum aus der isotropen Schmelze heraus ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Bâtonnets, deren zunehmende Vereinigung schließlich zu einer Fächertextur führt. Homöotrop orientierte Bereiche konnten nur durch Scherung der Probe erzeugt werden. In diesen Bereichen wurde durch konoskopische Betrachtung ein uniaxialer, optisch positiver Charakter festgestellt. Die Moleküle müssen daher aufrecht in den smektischen Schichten, mit der Längsachse zur Blickrichtung stehen.

4.2.2.2 Abhängigkeit der photochemischen Eigenschaften von der Substitutionsposition

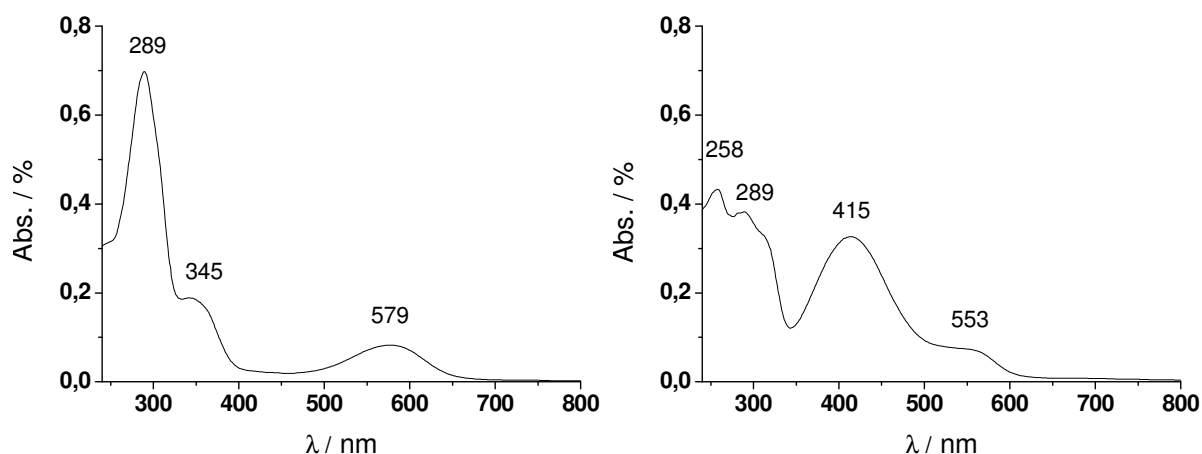
Der Einflusses der Position des 4-Dodecyloxyphenyl-Substituenten auf die langwelligste Bande des UV-Vis-Absorptionsspektrum der blauen *N,N'*-unsubstituierten Derivate **140**, **141d**, **142** und **143** ist in Tabelle 29 wiedergegeben. Gemäß dem Verteilungssatz der Auxochrome^[186] zeigt das 5,5'-bissubstituierte Derivat **141d** die stärkste bathochrome Verschiebung, wohingegen die stärkste hypsochrome Verschiebung bei Substitution in den Positionen 6,6' (**142**) beobachtet wird.

Tabelle 29: Langwelligste UV-Vis-Absorptionsmaxima der regioisomeren 4-dodecyloxyphenyl-bissubstituierten Indigo-Derivate (10 mg/L in NMP).

	140 (12OP-4,4'-Indi)	141d (12OP-5,5'-Indi)	142 (12OP-6,6'-Indi)	143 (12OP-7,7'-Indi)
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	634	647	618	621

Durch *N,N'*-Diacetylierung wird eine, durch die stark elektronenziehende Wirkung der Acetylgruppen verursachte, hypsochrome Verschiebung beobachtet. Der sterischen Anspruch der Acetylgruppen führt jedoch zu einer Verdrillung der zentralen Doppelbindung und somit zu einem *Brunings-Corwin-Effekt*^[119] (vgl. 2.2.2.2), der die hypsochrome Verschiebung teilweise kompensiert.

Die erhaltenen UV-Vis-Absorptionsspektren der *N,N'*-diacetylierten Substanzen **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) und **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) sind in Abbildung 59 wiedergegeben.

**Abbildung 59:** UV-Vis-Absorptionsspektren (10 mg/L in CHCl₃), links: **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac), rechts: **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac).

Bei dem Derivat **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) kann eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 579 nm und dementsprechend eine violette Färbung beobachtet werden. Das Derivat **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigt zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich bei 415 nm und bei etwa 553 nm. Entsprechend dieser Absorptionen wird eine orangefarbene Tönung als Kombination von Gelb- und Rotfärbung wahrgenommen. Bei der Durchführung einer Dünnschichtchromatographie konnte eine ungewöhnlich starke Schweifbildung (vgl. Abbildung 60 links) des Substanzfleckes beobachtet werden.

Da eine photochemische *trans-cis*-Isomerisierung sowie eine thermische *cis-trans*-Isomerisierung bei *N,N'*-disubstituierten Indigoverbindungen bekannt sind,^[122] wurde eine analoge Dünnschichtchromatographie unter Ausschluss von Licht durchgeführt, wobei zwei deutlich getrennte Flecken von roter und gelber Färbung erhalten wurden (vgl. Abbildung 60

rechts). Eine ähnliche Beobachtung konnte bei **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) gar nicht und bei unsubstituiertem *N,N'*-Diacetylindigo erst unter vorheriger, wesentlich stärkerer Lichtexposition gemacht werden.

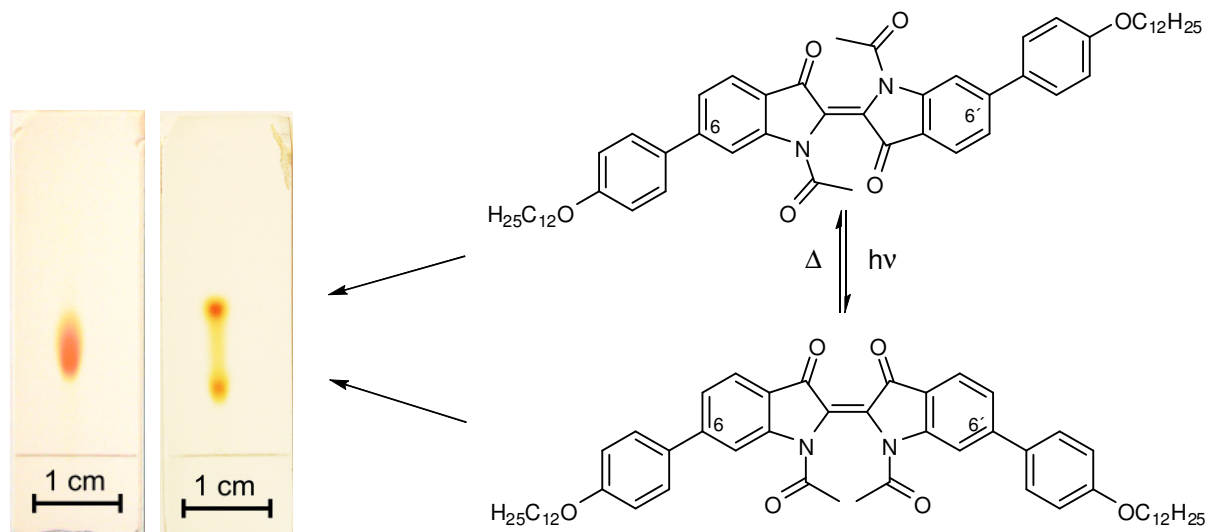


Abbildung 60: Dünnschichtchromatographie (*c*Hex/EtOAc = 2:1) von **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) unter Tageslicht (links) und unter Ausschluss von Licht (rechts). Die *cis*- und *trans*-Isomere können getrennt werden.

Es wurde vermutet, dass es sich bei dem roten Fleck um *trans*-**169** und bei dem gelben Fleck um *cis*-**169** handelt. Um diese Vermutung zu belegen, wurden die in Abbildung 61 dokumentierten 2-dimensionalen dünn-schichtchromatographischen Experimente durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Substanz, wie in Abbildung 61A gezeigt auf eine quadratische DC-Platte aufgetragen und unter Ausschluss von Licht bei Raumtemperatur chromatographiert (Abbildung 61B). Es wurden nun drei verschiedene Experimente mit je einer dieser Platte durchgeführt:

- Belichtung für 20 min, RT, dann DC unter Lichtausschluss (Abbildung 61C).
- Lichtausschluss, RT, sofort DC unter Lichtausschluss (Abbildung 61D).
- Lichtausschluss, 70 °C, 20 min, dann DC unter Lichtausschluss (Abbildung 61E).



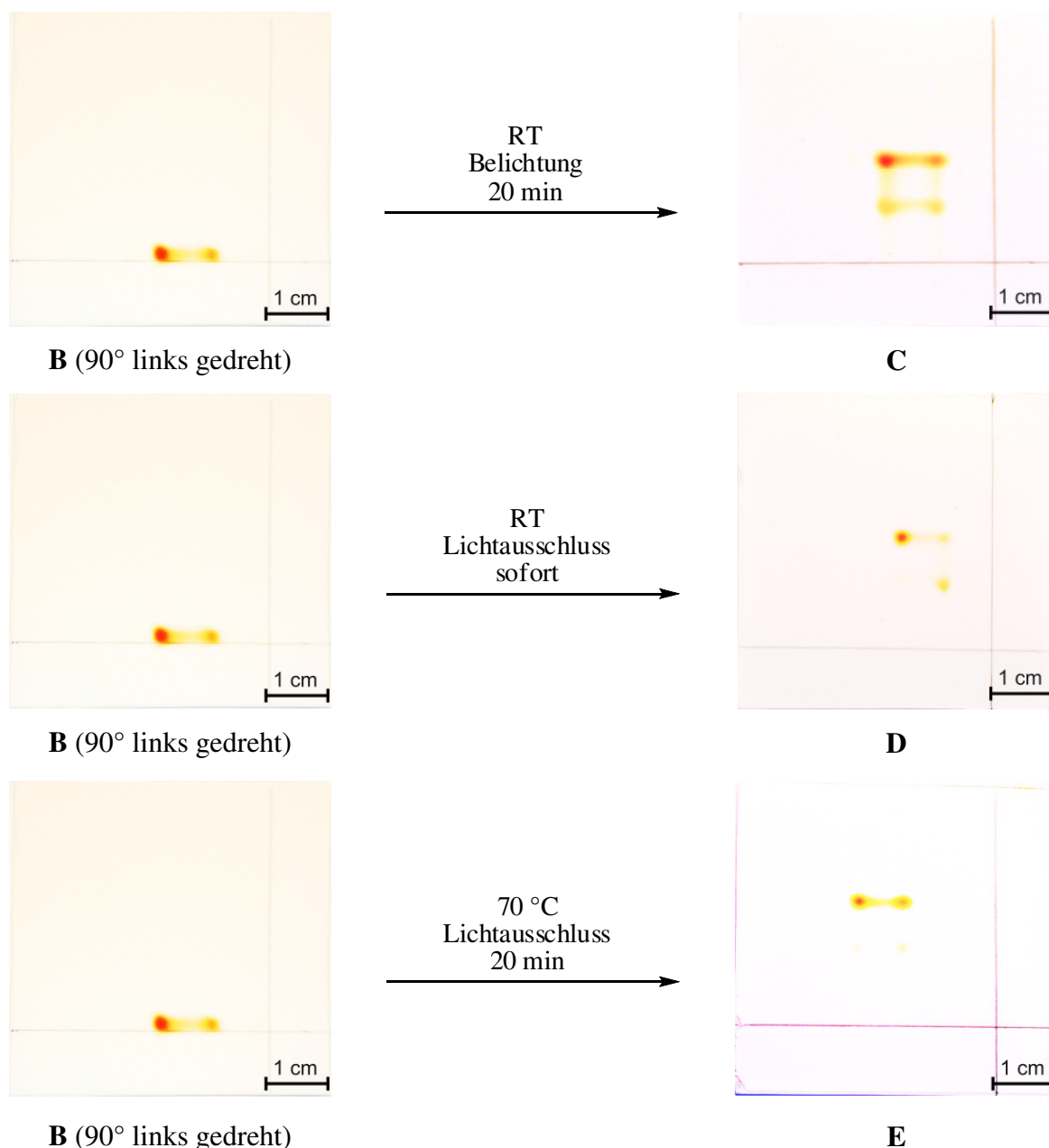


Abbildung 61: Zweidimensionale DC-Experimente ($c\text{Hex}/\text{EtOAc} = 2:1$) mit **169** (12OP-6,6'-Indi- N,N' -Ac) zur Untersuchung der Licht- und Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung.

Anhand von Platte C konnte zunächst bewiesen werden, dass beide Substanzen ineinander überführbar sind. Durch Platte D konnte belegt werden, dass die Transformation der roten Substanz in die gelbe Substanz photoinduzierter Natur ist. Weiterhin kann beobachtet werden, dass bereits bei Raumtemperatur die gelbe Substanz teilweise zur roten isomerisiert. Platte E zeigt, dass die rote Substanz das thermische Isomerisierungsprodukt ist. Da die *cis-trans*-Isomerisierung bei N,N' -Diacetylintigo thermisch induziert ist, kann vermutet werden, dass es sich bei der roten Substanz um das *trans*-Isomer handelt.

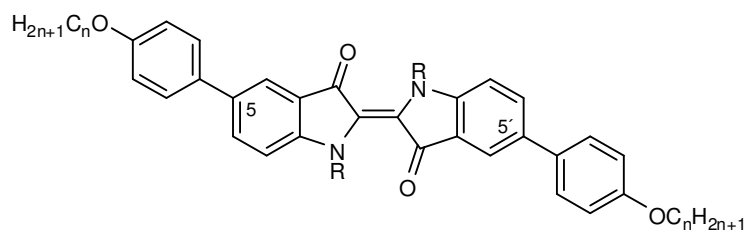
Wie zuvor erwähnt, zeigt N,N' -Diacetylintigo ein ähnliches Verhalten, jedoch erst nach deutlich längerer und intensiverer Bestrahlung. Es scheint daher, dass bei **169** (12OP-6,6'-

Indi-*N,N'*-Ac) die Quantenausbeute der photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung deutlich höher liegt, als bei *N,N'*-Diacetylintigo.^{xv} Dieses Verhalten wurde für alle weiteren 6,6'-bissubstituierten-*N,N'*-diacetylierten Indigo-Derivate gefunden. Substitution in den Positionen 5,5' hingegen zeigt den gegenteiligen Effekt. Bei den für die flüssigkristallinen Phasen relevanten Temperaturen muss jedoch von einer starken Dominanz der *trans*-Isomere ausgegangen werden.

4.2.2.3 Einfluss verschiedener monocatenarer Substituenten in Position 5,5' und 6,6' auf das thermotrop polymorphe Verhalten

Homologe Reihe 5,5'-bis-(alkoxyphenyl)-substituierte Indigo-Derivate und Einfluss von Fluor in Position 6,6'

Trotz ähnlicher, calamitischer Gestalt konnten für das 5,5'-bissubstituierte Derivat **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) keine flüssigkristallinen Eigenschaften gefunden werden. Um zu klären, ob die Länge der Alkylkette dabei ausschlaggebend ist, wurden die in Abbildung 62 gezeigten homologen Reihen mit 6, 8, 10, 12 und 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylketten untersucht.



141a-e (R = H)

144a-e (R = Ac)

Abbildung 62: Homologe Reihe der symmetrisch 5,5'-bis-(alkoxyphenyl)-substituierten Indigo-Derivate und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga.

Wie Tabelle 30 entnommen werden kann, hat die Länge der Alkylkette nur einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Schmelztemperaturen der 5,5'-bissubstituierten Derivate. In der *N,N'*-unsubstituierten Reihe **141a-e** ist bei Verlängerung der Kette nur eine geringe Abnahme der Zersetzungstemperaturen zu beobachten, auffällig ist jedoch, dass auch die kurzkettingen Homologen vor der Zersetzung eine smektische Phase ausbilden.

^{xv} Die Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung wird je nach Lösemittel zwischen 0.16 und 0.25 angegeben.^[126, 202]

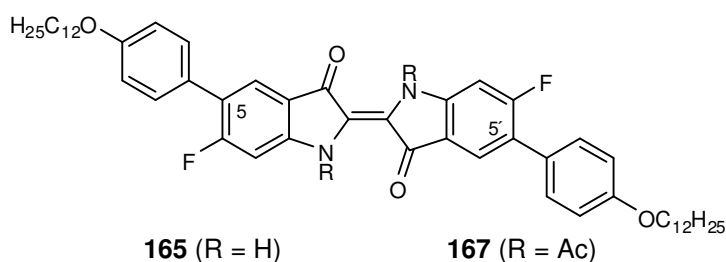
Tabelle 30: Thermische Daten der homologen Reihe der symmetrisch 5,5'-bis-(alkoxyphenyl)-substituierter Indigo-Derivate **141a-e** und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga **144a-e**.^a

	n	Cr		•		I
141a	6	•	378 / —	SmX	Zersetzung	—
141b	8	•	375 / —	SmX	Zersetzung	—
141c	10	•	370 / —	SmX	Zersetzung	—
141d	12	•	366 / —	SmX	Zersetzung	—
141e	14	•	362 / —	SmX	Zersetzung	—
144a	6	•	189 / 187.5 (28.4) ^{b,c}	—	— / —	•
144b	8	•	178 / 180.8 (29.6) ^{b,c}	—	— / —	•
144c	10	•	— / 125.5 (15.1) ^b	SC	166 / 165.4 (25.1)	•
144d	12	•	127 / 124.8 (53.2) ^b	SC	161 / 160.5 (26.7)	•
144e	14	•	— / 125.4 (68.8) ^b	SC	161 / 162.0 (25.9)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet, c) erstarrt als amorphes Glas.

Die *N,N'*-diacetylierte Reihe **144a-e** zeigt zunächst eine Abnahme der Schmelztemperaturen bei länger werdender Kette. Bei einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen ist ein Minimum der Schmelztemperatur erreicht. Die weichkristalline Phase SC konnte erst ab einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Die kürzerkettigen Homologen erstarren aus der isotropen Schmelze als amorphes Glas ohne Ausbildung einer kristallinen Phase.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Fluor in den Positionen 6,6' durch Vergleich von **141d** und **144d** mit dem entsprechenden difluorierten Analoga **165** und **167** (Abbildung 63) untersucht. In Tabelle 32 sind die thermischen Daten gegenübergestellt.

**Abbildung 63:** Die 6,6'-difluorierte Analoga der 5,5'-bis-(dodecyloxyphenyl)-substituierten Indigo-Derivate.**Tabelle 31:** Thermische Daten der in Abbildung 63 gezeigten Indigo-Derivate.

Name	Cr	•	I
141d 12OP-5,5'-Indi	• 366 / —	SmX	Zersetzung
165 12OP-5,5'-F-6,6'-Indi	• 322 / 329.1 (24.2)	SmX	Zersetzung
144d 12OP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 127 / 124.8 (53.2) ^b	SC	161 / 160.5 (26.7)
167 12OP-5,5'-F-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 124 / 122.6 (47.4) ^{b,c}	—	— / —

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet, c) erstarrt als amorphes Glas.

Fluor wirkt sich bei **165** (12OP-5,5'-F-6,6'-Indi), anders als beim Isatin-Derivat **115** (12OP-5-F-6-Isa, vgl.4.2.1.4), destabilisierend auf die kristalline Phase aus. Dieser Effekt reduziert den Schmelzpunkt nun soweit, dass der Phasenübergang in eine nicht näher charakterisierte smektische Phase SmX deutlich beobachtet werden kann. Der Temperaturbereich der SmX-Phase ist jedoch zu hoch, um langfristig eine Zersetzung zu vermeiden. Das *N,N'*-diacetylierte Analogon **165** (12OP-5,5'-F-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigt einen um ca. 40 °C geringeren Schmelzpunkt als das entsprechende Derivat **167** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac). Die Rekristallisation scheint zudem kinetisch gehemmt zu sein, sodass die Substanz beim Abkühlen als amorphes Glas erstarrt.

Indigo-Derivate mit 3CHP- und 5BP-Substituenten in Position 5,5'

Durch den Einsatz von 3CHP- und 5BP-Substituenten sollte die Ausbildung eines nematischen Phasentypen etablieren werden. Es zeigte sich jedoch auch hier, wie bei den entsprechenden Isatin-Derivaten **100** (3CHP-5-Isa), **102** (5BP-5-Isa) und **116** (3CHP-5-F-6-Isa), dass Substituenten mit einem weiteren Ringsystem zur drastischen Stabilisierung der kristallinen Phase führen (vgl. 4.2.1.4). Wie Tabelle 32 zu entnehmen ist, konnte daher bei keinem der Derivate ein Phasenübergang in eine flüssigkristalline oder isotrope Phase beobachtet werden.

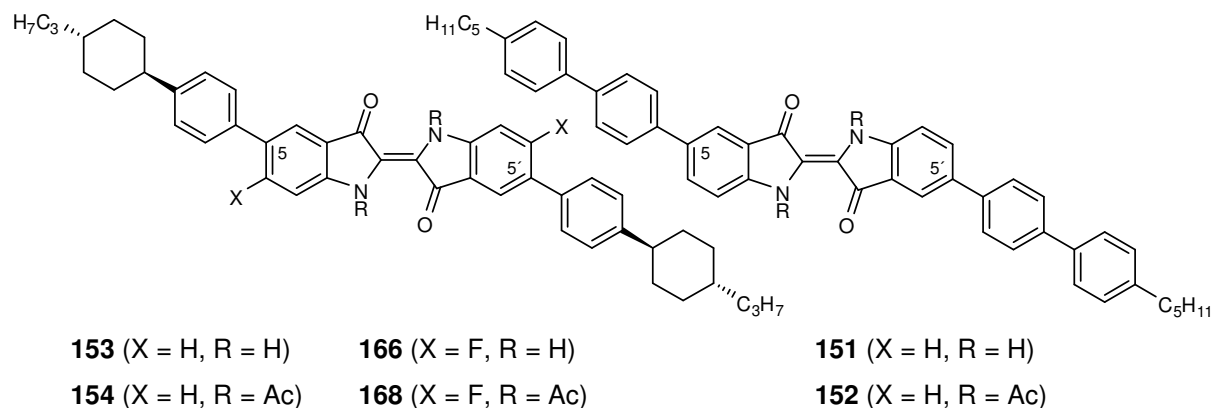


Abbildung 64: Symmetrisch 5,5'-bissubstituierte Indigo-Derivate mit 3CHP- (**153**, **166**) und 5BP-Substituenten (**151**) sowie deren *N,N'*-diacetylierten Analoga **154**, **168** und **152**.

Tabelle 32: Thermische Daten der in Abbildung 64 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	I
151 5BP-5,5'-Indi	• ~ 460 / —	Zersetzung —
153 3CHP-5,5'-Indi	• ~ 450 / —	Zersetzung —
166 3CHP-5,5'-F-6,6'-Indi	• ~ 400 / —	Zersetzung —
152 5BP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• ~ 240 / —	Zersetzung —
154 3CHP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• ~ 330 / —	Zersetzung —
168 3CHP-5,5'-F-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• ~ 290 / —	Zersetzung —

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Das Einführen von Fluor in den Positionen 6,6' wirkte sich zwar auch hier destabilisierend auf die kristalline Phase aus, jedoch konnte auch bei den entsprechenden Derivaten **166** und **168** nur die Zersetzung festgestellt werden.

Indigo-Derivate mit Dodecylphenyl-Substituenten in Position 5,5'- und 6,6'

Um den Einfluss des Alkoxy-Sauerstoffatoms der Seitenkette auch für die Indigo-Derivate einordnen zu können, wurden die in Abbildung 65 gezeigten Indigo-Derivate auf ihre thermotropen Eigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse sind denen der entsprechenden bis-dodecylphenoxy-substituierten Derivaten in Tabelle 33 gegenübergestellt.

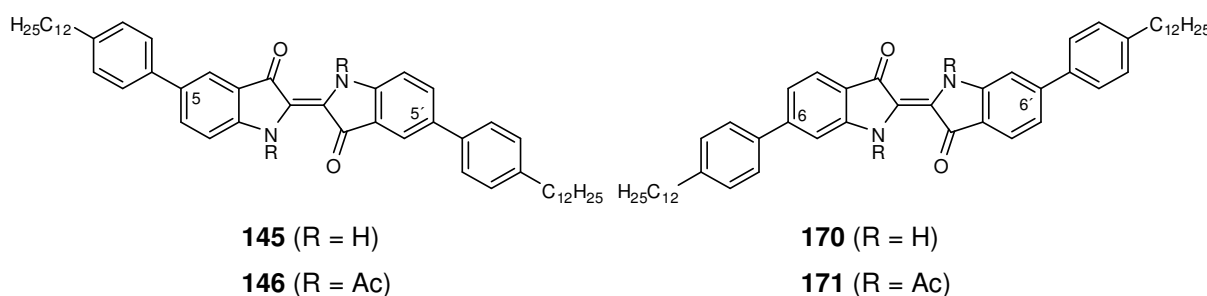


Abbildung 65: Symmetrisch 5,5'- bzw. 6,6'-bis-(dodecylphenyl)-substituierte Indigo-Derivate **145** und **170** sowie deren *N,N'*-diacetylierten Analoga **146** und **171**.

Tabelle 33: Thermische Daten der in Abbildung 65 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	I
141d 12OP-5,5'-Indi	• 350 / 348	— — / —	SmX Zersetzung	—
145 12P-5,5'-Indi	• 345 / 341	— — / —	SmX Zersetzung	—
144d 12OP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 127 / 124.8 (53.2) ^b	SC 161 / 160.5 (26.7)	— — / —	•
146 12P-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 108 / 106.8 (56.2) ^{c, d}	— — / —	— — / —	•
142 12OP-6,6'-Indi	• 325 / 320	— — / —	— Zersetzung	—
170 12P-6,6'-Indi	• 288 / —	— — / —	— Zersetzung	—
169 12OP-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / —	— 181 / 180.6 (10.7)	SmA 201 / 203.9 (7.0)	•
171 12P-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / 99.2 (18.8)	SC ₂ 172 / 168.1 (7.6)	SmA 176 / 178.0 (6.9) ^b	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) Werte aus Kühlzyklus, c) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet, d) erstarrt als amorphes Glas.

Ein direkter Vergleich der beiden *N,N'*-unsubstituierten Substanzen **141d** (12OP-5,5'-Indi) und **145** (12P-5,5'-Indi) zeigt zunächst einen untergeordneten Einfluss des Alkoxy-Sauerstoffatoms auf die Stabilität der kristallinen Phase. Die *N,N'*-diacetylierten Derivate **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) und **146** (12P-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) unterscheiden sich jedoch deutlich. Die bei **144d** beobachtete weichkristalline Phase SC kann bei **144** nun nicht mehr gefunden werden, der Schmelzpunkt ist um ca. 50 °C reduziert.

Bei den 6,6'-bissubstituierten Derivaten ist bereits bei den *N,N'*-unsubstituierten Verbindungen eine Destabilisierung der kristallinen Phase durch das Fehlen des Alkoxy-Sauerstoffatoms zu verzeichnen. Die *N,N'*-diacetylierte Verbindung **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigte eine von **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) deutlich verschiedene Phasenabfolge. Bei 99.2 °C tritt ein Phasenübergang in eine weichkristalline Phase SC₂ ein. Bei Abkühlen in diese Phase wird eine „quasi-Fingerprint-Textur“ ausgebildet, wie sie für weichkristalline E-Phasen häufig beobachtet wird.^[64] Eine sichere Zuordnung allein auf dieser Grundlage kann jedoch nicht getroffen werden. Oberhalb dieser SC₂-Phase konnte eine SmA-Phase identifiziert werden. Die Zuordnung erfolgte durch polarisationsmikroskopischer und konoskopischer Beobachtung eines zur SmA-Phase von **169** (12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) analogen Erscheinungsbildes.

Vergleich der molekularen Geometrie 5,5'- und 6,6'-bissubstituierter *N,N'*-diacetylierter Indigo-Derivate

Bei den bisher untersuchten *N,N'*-diacetylierten Indigo-Derivaten konnte zwar flüssigkristallines Verhalten bei den 6,6'-bissubstituierten Derivaten, nicht jedoch bei den 5,5'-bissubstituierten Derivaten beobachtet werden. Einblick in die Ursachen dieses Befundes konnte durch die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) und **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) erhalten werden.

Abbildung 66 und Abbildung 67 zeigen die so erhaltene, molekulare Geometrie von **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) und **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) in je zwei verschiedenen Projektionen. Die deutlich zu erkennende Abknickung und Verdrillung der zentralen Doppelbindung ist von *N,N'*-Diacetylintdigo bekannt, wurde von Grimme *et al.* ausführlich diskutiert und quantenmechanischen Rechnungen gegenübergestellt.^[127]

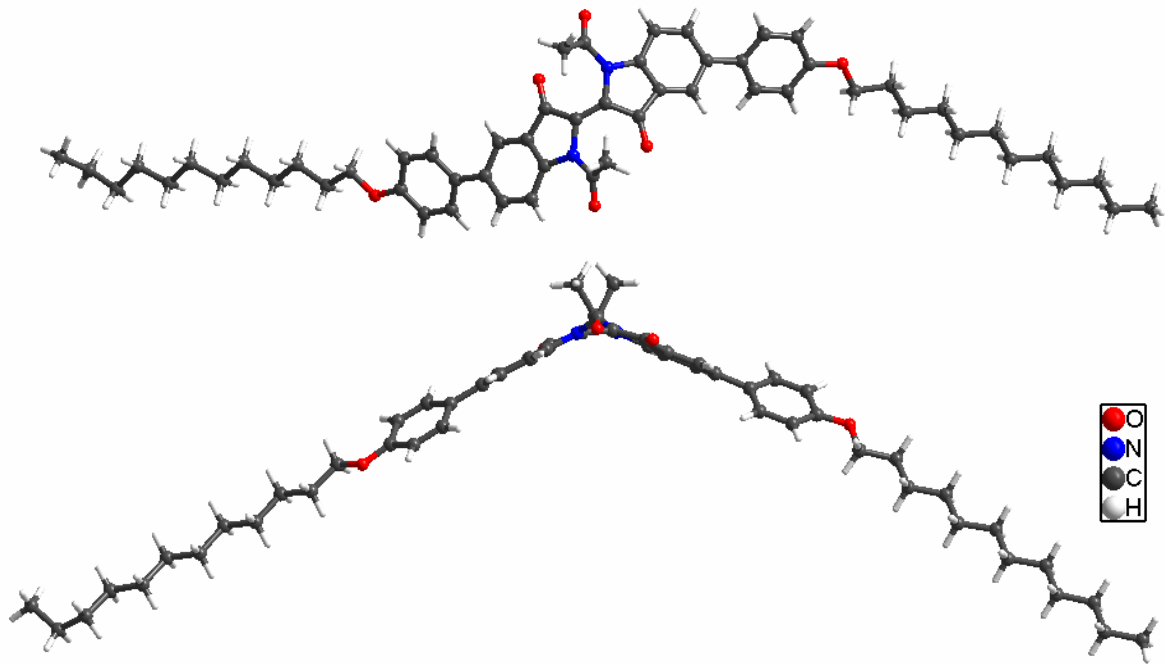


Abbildung 66: Verschiedene Projektionen eines Moleküls der Verbindung **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac), erhalten durch Röntgenstrukturanalyse.

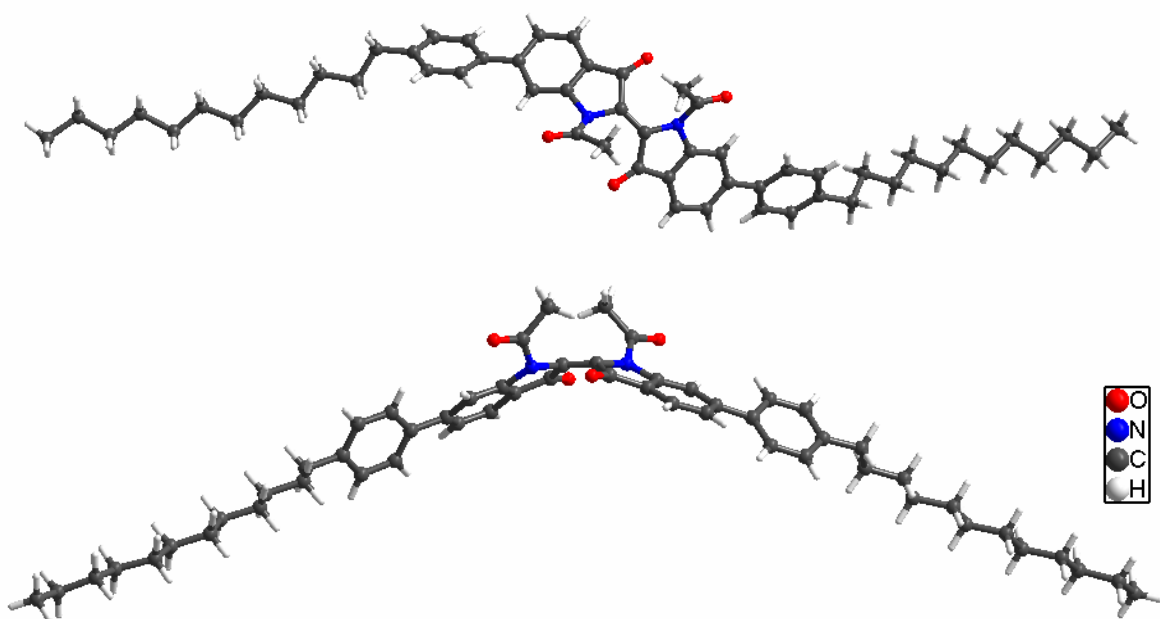
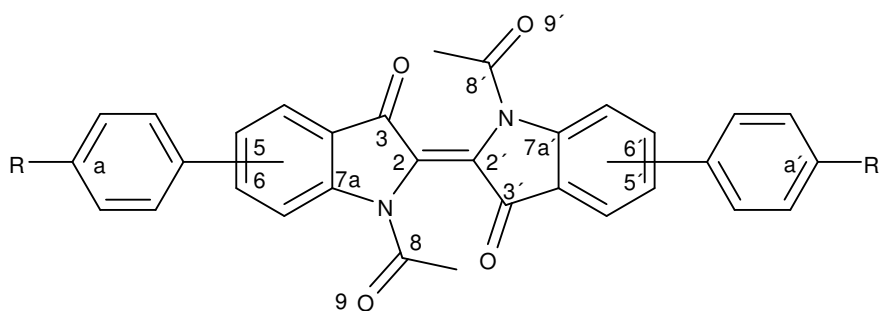


Abbildung 67: Verschiedene Projektionen eines Moleküls der Verbindung **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac), erhalten durch Röntgenstrukturanalyse.

Um eine quantitative Vergleichbarkeit zu schaffen, werden zunächst anhand von Tabelle 34 einige charakteristische intramolekulare Winkel definiert.

Tabelle 34: Charakteristische intramolekulare Winkel *N,N'*-diacetylierter Indigo-Derivate.

	Bezeichnung	Definition
θ	Torsionswinkel	Diederwinkel: C3-C2-C2'-C3
$\langle\alpha\rangle$	Mittelwert Pyramidalisierungswinkel	Diederwinkel: [(C2-C2'-C3'-N') + (C2'-C2-C3-N)] / 2
$\langle\beta\rangle$	Mittelwert Acetylgruppendeformation	Diederwinkel: [(C7a-N-C8-O9) + (C7a'-N'-C8'-O9')] / 2
$\langle\gamma\rangle$	Mittelwert Phenylgruppentorsionswinkel	Diederwinkel zwischen Indigo- und Flügelgruppenphenylgruppe
φ	Kernkrümmungswinkel	Winkeldifferenz von 180°: a - $\langle C2 / C2' \rangle$ - a'
ω	Gesamtkrümmungswinkel	Winkeldifferenz von 180°: Kettenende - $\langle C2 / C2' \rangle$ - Kettenende'

Die Gegenüberstellung der so definierten Winkel in Tabelle 35 zeigt bei den Winkeln θ , $\langle\alpha\rangle$ und $\langle\beta\rangle$ eine gute Übereinstimmung untereinander und mit der Referenzsubstanz *N,N'*-Diacetylintigo.

Tabelle 35: Gegenüberstellung charakteristischer intramolekularer Winkel von **144d** und **171** und mit denen von *N,N'*-Diacetylintigo.

	144d (12OP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac)	171 (12P-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac)	<i>N,N'</i> -Diacetylintigo ^[127]
θ	44.5°	43.3°	42.2° (ber: 32.5°)
$\langle\alpha\rangle$	21.4°	20.4°	19.6° (ber: 13.0°)
$\langle\beta\rangle$	31.7°	29.8°	28.5° (ber: 32.0°)
$\langle\gamma\rangle$	33.3°	29.4°	—
φ	48.9°	37.5°	—
ω	59.0°	39.6°	—

Es kann jedoch beobachtet werden, dass die Substanz **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) bei allen verglichenen Winkeln jeweils die stärkste Torsion zeigt.

Der mittlere Diederwinkel $\langle\gamma\rangle$ zwischen den Phenylgruppen des Indigo-Kerns und den Flügelgruppen ist bei **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) deutlich erhöht gegenüber **171** (12P-

6,6'-Indi-*N,N'*-Ac). Da sich der Mittelwert von 33.3° aus den jeweiligen Einzelwerten 29.2° und 37.3° ergibt, sind zugrunde liegende Kristallpackungseffekte wahrscheinlich. Leichtere Asymmetrien der Einzelwerte von denen als Mittelwert angegebenen Winkeln konnten in allen Fällen gemessen werden.

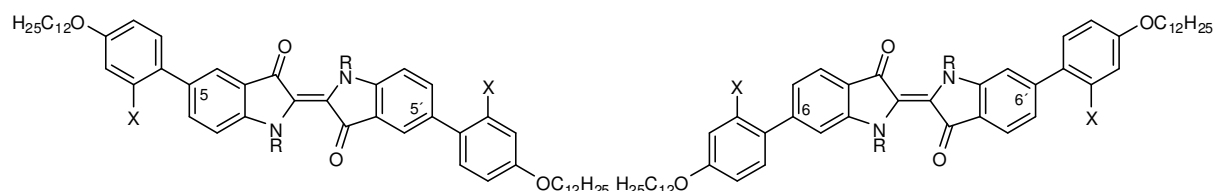
Besonders prägnant sind die Differenzen der Kernkrümmungswinkel φ und den daraus resultierenden Gesamtkrümmungswinkeln ω , die die Abweichung von einer linearen, calamitischen Molekülgestalt beschreiben. Dies wird als die Ursache für das Fehlen flüssigkristalliner Phasen 5,5'-bissubstituierter Indigo-Derivate vermutet.

Diese Differenz ist intrinsischer Natur und nicht bedingt durch einen Packungseffekt des Kristalls. Da sowohl die Torsion der zentralen Doppelbindung um den Winkel θ , als auch die Pyramidalisierung um den Winkel α bei allen Derivaten in dieselbe Richtung weist (die Stickstoffatome werden in eine Ebene „oberhalb“ der zentralen Doppelbindung gedreht), wird eine Diskriminierung der Pyramidalisierung in den Positionen 5,5' und 6,6' verursacht. Dies führt dazu, dass der Torsionswinkel θ in Position 5,5' verstärkt wird, sodass sich φ gegenüber θ vergrößert. In Position 6,6' hingegen wird die Torsion teilweise kompensiert, sodass sich φ gegenüber θ verkleinert.

Der Kernkrümmungswinkel φ ist daher bei den in Position 5,5' bissubstituierten Indigo-Derivaten zu groß, um eine annähernd calamitische Molekülgestalt und entsprechendes, flüssigkristallines Verhalten zu gewährleisten.

Indigo-Derivate mit lateral substituierten Flügelgruppen in Position 5,5'- und 6,6'

Eine weitere Derivatisierung der Indigo-Leitstrukturen wurde durch Einführung lateral substituierter Flügelgruppen erreicht (Abbildung 68). Als laterale Substituenten wurden sowohl Fluor-, als auch Methylgruppen verwendet, um den elektronischen Effekt von Fluor klar von einem sterischen Effekt abzugrenzen. Tabelle 36 fasst die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen zusammen.



147 (X = Me, R = H)

149 (X = F, R = H)

172 (X = Me, R = H)

174 (X = F, R = H)

148 (X = Me, R = Ac)

150 (X = F, R = Ac)

173 (X = Me, R = Ac)

175 (X = F, R = Ac)

Abbildung 68: Symmetrisch 5,5'- bzw. 6,6'-bissubstituierte Indigo-Derivate mit lateraler Methyl- bzw. Fluorgruppe und deren *N,N'*-diacetylierten Analoga.

Tabelle 36: Thermische Daten der in Abbildung 68 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	I
147 12OPMe-5,5'-Indi	• — / —	—	— / 241.4 (4.4)	SC 266 / 268.6 (56.6) •
149 12OPF-5,5'-Indi	• — / 116.6 (38.3)	Cr ₂	320 / 322.9 (36.5)	SmX Zersetzung —
148 12OPMe-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / —	—	— / —	— 110 / 110.6 (47.2) •
150 12OPF-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / —	—	— / —	— 169 / 170.9 (32.6) •
172 12OPMe-6,6'-Indi	• — / —	—	— / 141.0 (20.5)	SmF/I 261 / 263.8 (44.2) •
174 12OPF-6,6'-Indi	• — / 165.8 (13.7)	Cr ₂	— / 239.2 (7.9)	SmF/I 295 / 296.8 (56.1) •
173 12OPMe-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / —	—	— / —	— 199 / 198.0 (50.3) •
175 12OPF-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 141 / 140.7 (15.5)	SmA	145 / 145.9 (1.3)	N 149 / 149.3 (1.9) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Durch die Einführung einer lateral methyl-substituierten Flügelgruppe in Position 5,5' konnte eine deutliche Destabilisierung der kristallinen Phase erreicht werden. Bei dem Derivat **147** (12OPMe-5,5'-Indi) konnte dadurch erstmals der Übergang in die isotrope Phase unterhalb der Zersetzungstemperatur beobachtet werden. Auch **148** (12OPMe-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigt gegenüber **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) einen deutlich reduzierten Schmelzpunkt. Eine Fluor-substituierte Flügelgruppe hingegen wirkt sich nur geringfügig destabilisierend (**149**) oder sogar stabilisierend (**150**) auf die kristalline Phase aus.

Die 6,6'-bissubstituierten Derivate zeigen ein grundlegend verschiedenes Verhalten. Die deutliche Grünfärbung der *N,N'*-unsubstituierten Substanzen geht aus deren UV-Vis-Absorptionsspektren hervor. Das in Abbildung 69 (links) exemplarisch abgebildete Spektrum von **172** (12OPMe-6,6'-Indi) zeigt zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. Durch die Absorption bei 398 nm wird ein Gelbton wahrgenommen, die Absorption bei 604 nm erzeugt einen blauen Farbton. In Überlagerung wird eine sichtbare Grünfärbung erzeugt.

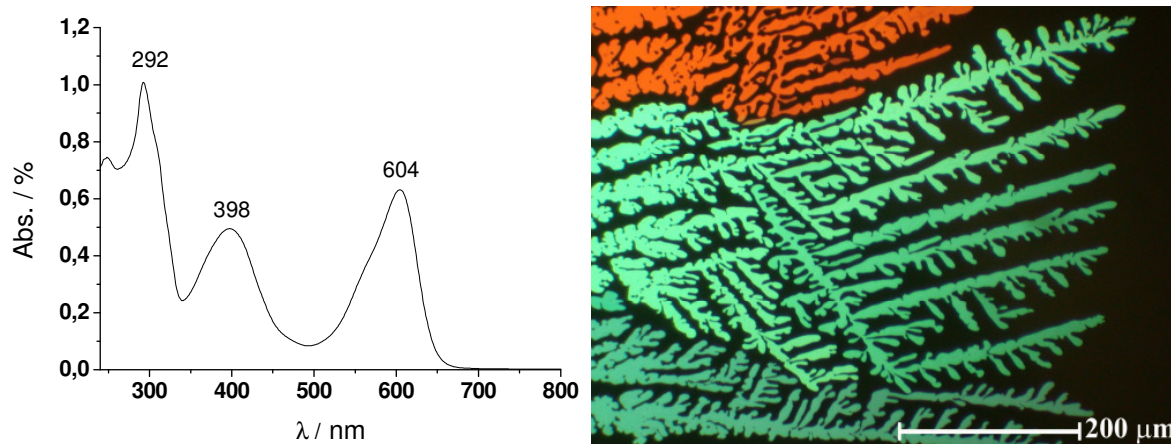


Abbildung 69: Links: UV-Vis-Spektrum (20 mg/L in CHCl₃) von **172** (12OPMe-6,6'-Indi); Rechts: Dendritisches Wachstum der SmF/I-Phase bei 261 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. (Die Farbgebung ist durch die Polarisatoren verfälscht.)

Die Stabilität der kristallinen Phase konnte sowohl bei **172** (12OPMe-6,6-Indi) als auch bei **174** (12OPF-6,6-Indi) im Vergleich zu **142** (12OP-6,6-Indi) deutlich reduziert werden, wobei der Effekt bei der Verwendung von lateral methylierter Flügelgruppen ungleich stärker ausfällt. Dies führt in beiden Fällen zur Ausbildung einer hochgeordneten smektischen Phase, die als SmF oder SmI klassifiziert wurde. Auch die Stabilität dieser Phase wird durch den Methylsubstituenten stärker herabgesetzt, als durch den entsprechenden Fluorsubstituenten. Die Zuordnung der Phase zu SmF oder SmI erfolgte aufgrund folgender Merkmale:

1. Die beobachtete Viskosität lässt die Einordnung in eine flüssigkristalline Phase zu, ist jedoch so hoch, dass von einem hohen Maß molekularer Ordnung ausgegangen werden muss.
2. Die hohen Übergangsenthalpien des Sm-I-Phasenübergangs lassen auf eine hohe molekulare Ordnung schließen.
3. Das beobachtete dendritische Phasenwachstum aus der isotropen Schmelze ist charakteristisch für hochgeordnete, flüssigkristalline Phasen (Abbildung 69 rechts).
4. Die molekulare Gestalt legt die Zuordnung zu einer smektischen Phasenarchitektur nahe (SmB, SmF, SmI).
5. Durch konoskopische Betrachtung konnte eindeutig festgestellt werden, dass eine optische Achse weder in Blickrichtung, noch orthogonal dazu verläuft. Eine solche Orientierung einer Domäne ist jedoch ohne eine Phasen-intrinsische Neigung der Moleküle nicht zu erklären. Eine SmB-Phase kann daher ausgeschlossen werden.

Eine Folge der einheitlichen Ausrichtung, lichtabsorbierender Moleküle ist eine richtungsabhängige Absorption. Ein solcher Dichroismus wurde bereits für 6,6'-Dichlorindigo in kristalliner Form beschrieben^[203] und zeigt sich in sehr ausgeprägter Form bei den homogenorientierten Domänen der SmF- bzw. SmI-Phasen von **172** (12OPMe-6,6-Indi) und **142** (12OP-6,6-Indi). In Abbildung 70 ist das optische Erscheinen der SmF- bzw. SmI-Phase von **172** (12OPMe-6,6-Indi) bei mikroskopischer Betrachtung mit nur einem Polarisator, der entsprechend der Angaben im Bild gedreht wurde, dokumentiert.

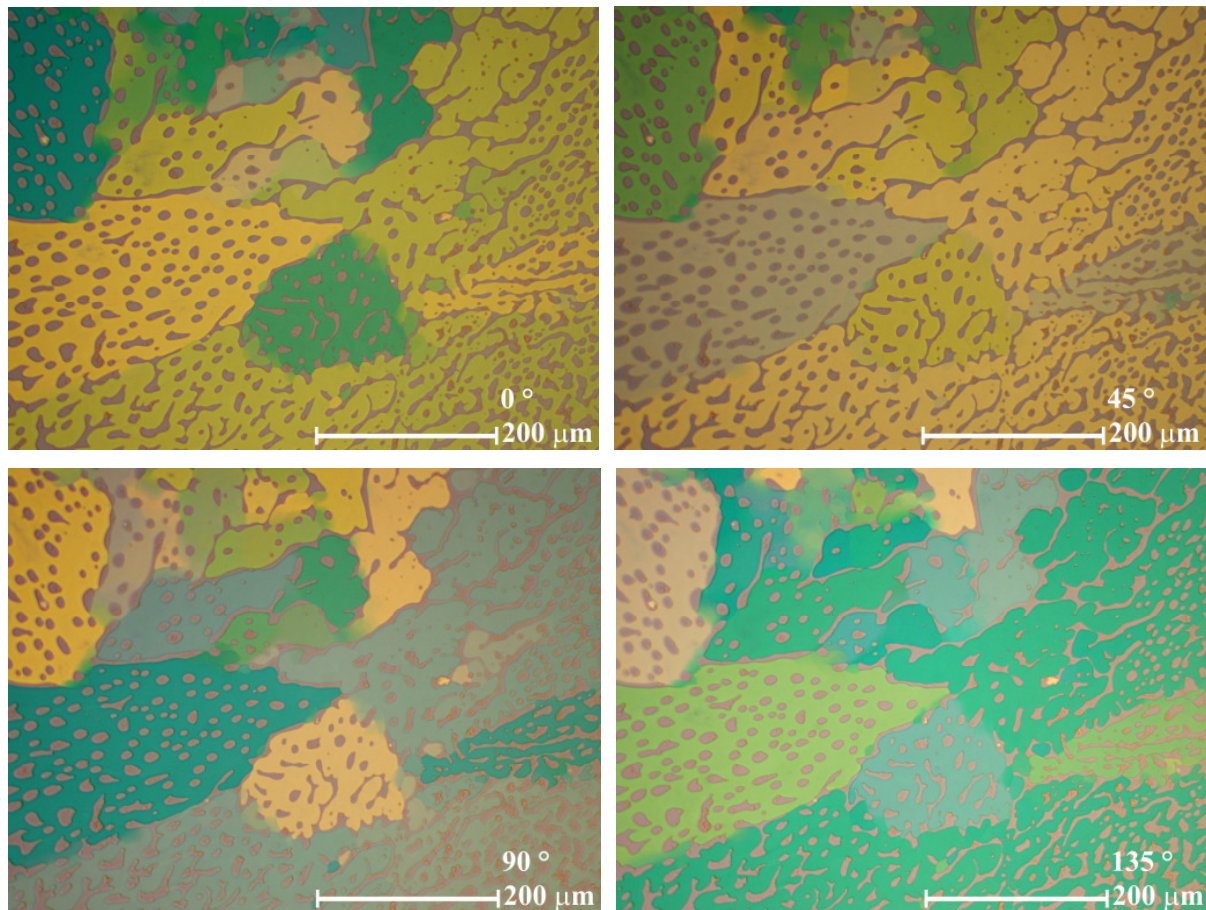


Abbildung 70: Dichroismus der flüssigkristallinen Phase von **172** (12OPMe-6,6'-Indi). Die Aufnahmen wurden bei 260 °C mit nur einem Polarisationsfilter angefertigt, der um den im Bild angegebenen Winkel gedreht wurde.

Die in dem UV-Vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 69 links) beobachteten Banden bei 398 nm und 607 nm entsprechen zwei verschiedenen elektronischer Anregungen mit Übergangsdipolmomenten, deren Vektoren um 90° gedreht sind. Der Farbwechsel von blau zu gelb bei Drehung des Polarisators um 90° wird in Abbildung 70 bei der Domäne oben links im jeweiligen Bild besonders deutlich.

Durch entsprechend behandelte Oberflächen könnten mit einem derartigen Material homogen orientierte, dichroitische Monodomänen erzeugt werden, deren Dimensionen mit dichroitischen Kristallen nur schwer zugänglich sind.

Durch *N,N'*-Diacetylierung kehrt sich der Effekt der Destabilisierung um. Die kristalline Phase der Verbindung **173** (12OPMe-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigte einen deutlich höheren Schmelzpunkt, als das entsprechende Indigo-Derivat **175** (12OPF-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) und schmilzt ohne Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.

Bei **175** (12OPF-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) konnte zunächst ein Phasenübergang bei 140.7 °C in eine SmA und ein weiterer bei 145.9 °C in eine nematische Phase beobachtet werden. Diese klärt

bei 149 °C. Beide Phasentypen wurden zunächst mittels PM anhand von charakteristischen Texturen identifiziert. Die SmA-Phase zeigt vorwiegend eine Fächertextur (Abbildung 71 links), kann aber durch Scherung homöotrop orientiert werden. Mittels Konoskopie konnte ein uniaxialer, optisch positiver Charakter festgestellt werden. Die nematische Phase zeigt eine Schlierentextur (Abbildung 71). Singularitäten mit den Disklinationsstärken $s = \pm \frac{1}{2}$ konnten dabei beobachtet werden, sodass der nematische Phasentyp als gesichert gelten kann.

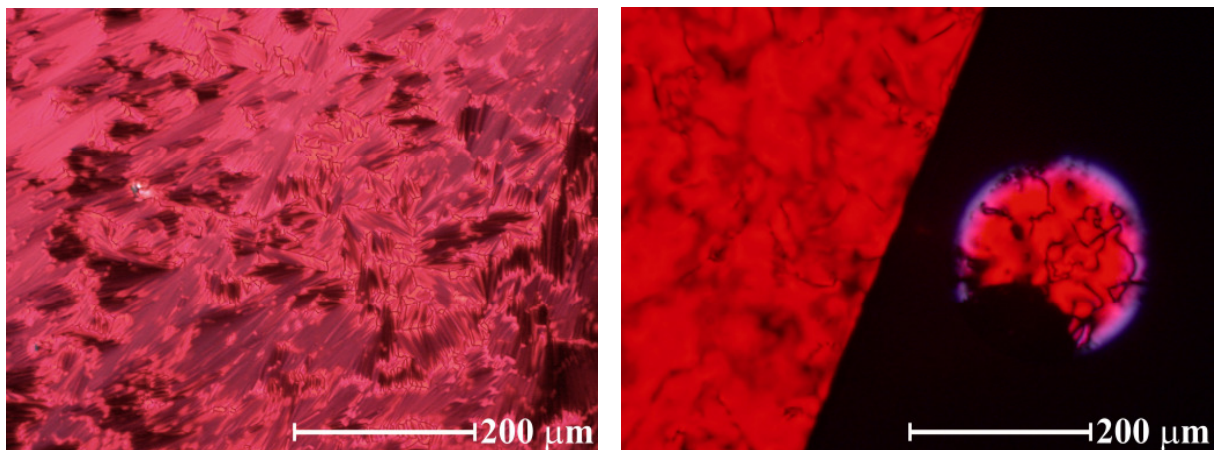


Abbildung 71: Texturen der flüssigkristallinen Phasen von **175** (12OPF-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac). Links: Fächertextur der SmA-Phase bei 144 °C; rechts: Schlierentextur der nematischen Phase bei 148 °C, jeweils zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Die Zuordnungen wurden durch WAXS-Experimente belegt, die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 72 gezeigt.

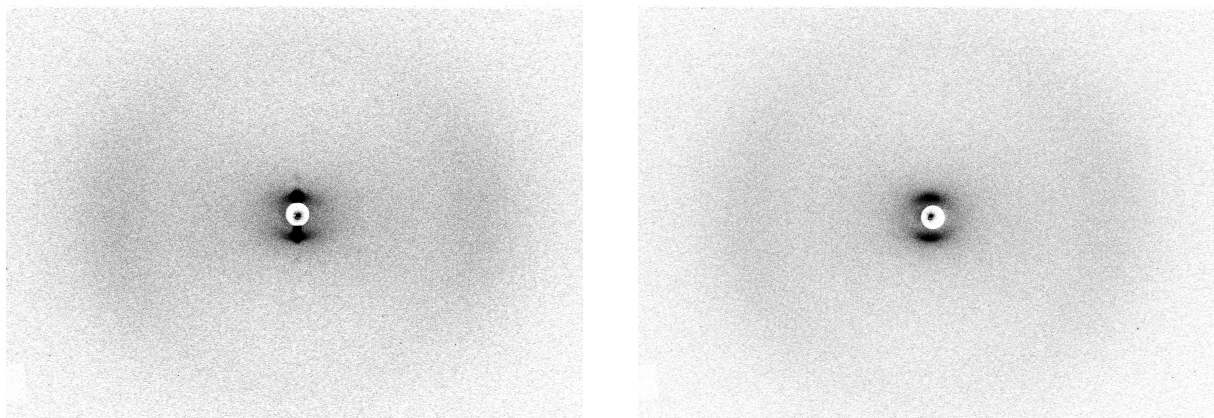


Abbildung 72: Weitwinkel-Diffraktogramme der flüssigkristallinen Phasen von **175** (12OPF-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac). Links: SmA-Phase bei 144 °C (Belichtung: 20 min; gekühlt von 148° mit 0.2 K/min); rechts: nematische Phase bei 148 °C (Belichtung: 15 min; gekühlt von 155° mit 0.2 K/min).

Durch die Integration zirkularer Sektoren der Klein- und Weitwinkelbereiche in den entsprechenden Diffraktogrammen wird die Abnahme molekularer Ordnung beim Phasenübergang SmA-N besonders deutlich.

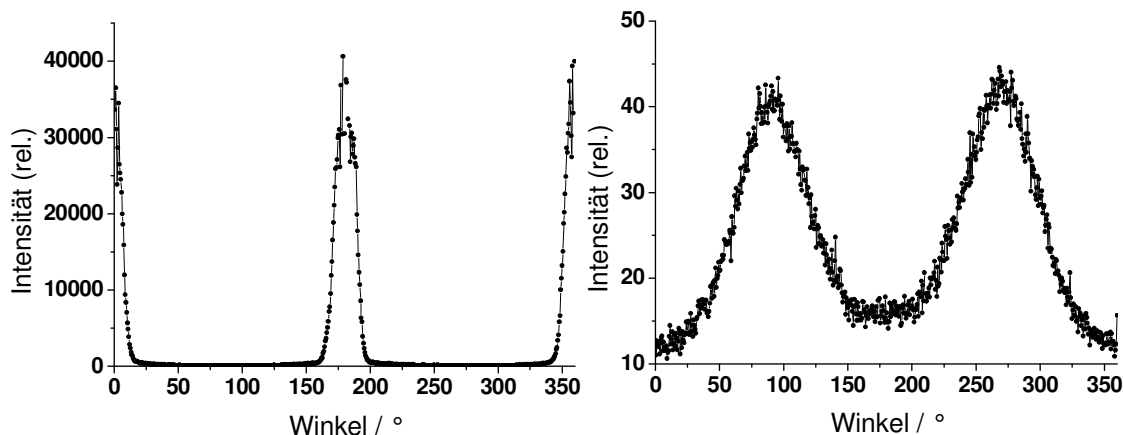


Abbildung 73: Integration zirkularer Sektoren des Diffraktogramms in Abbildung 72 links (SmA-Phase von 175) im Kleinwinkelbereich (links) und Weitwinkelbereich (rechts).

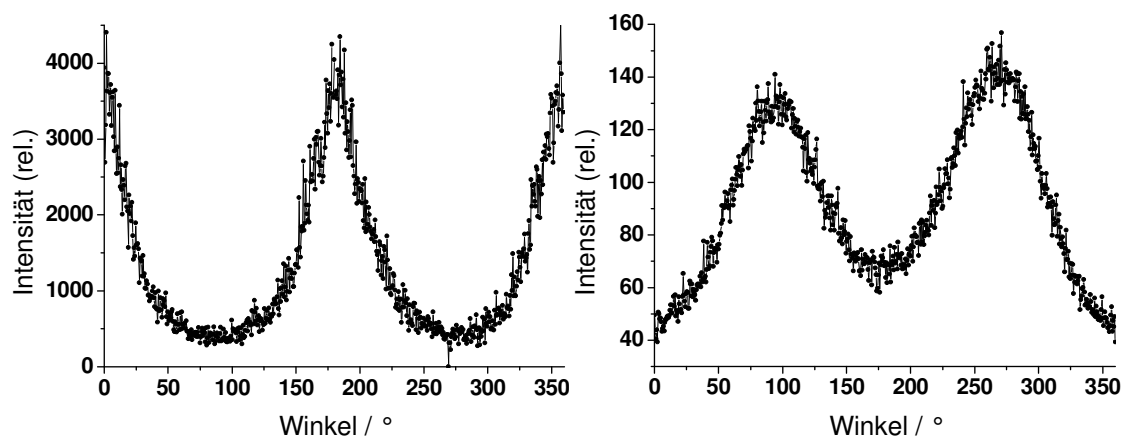
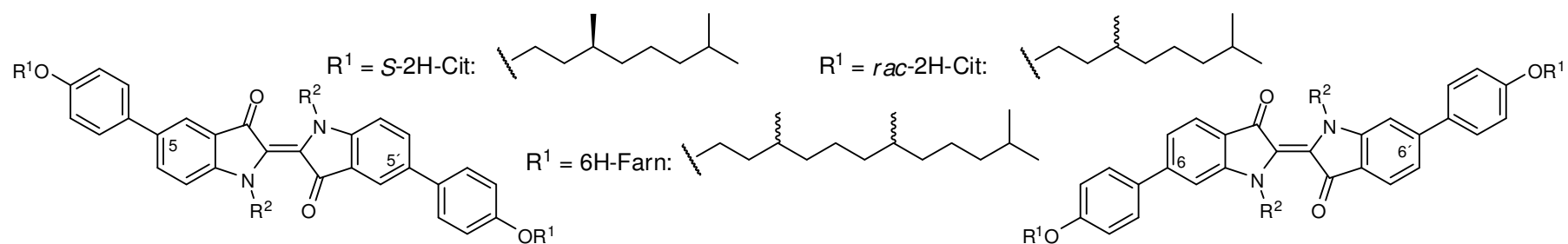


Abbildung 74: Integration zirkularer Sektoren des Diffraktogramms in Abbildung 72 rechts (N-Phase von 175) im Kleinwinkelbereich (links) und Weitwinkelbereich (rechts).

Das für die Anordnung in Schichten charakteristische, scharfe und intensive Signal im Kleinwinkelbereich (Abbildung 73 links) verringert sich beim Übergang in eine nematische Phase besonders stark (vgl. Abbildung 74 links), da die Ordnung in Schichten aufgehoben wird. Auch im Weitwinkelbereich kann beim Übergang in die nematische Phase die Abnahme der Ordnung anhand der Verbreiterung des Signals erkannt werden.

Indigo-Derivate mit verzweigten Seitenketten in Position 5,5' und 6,6'

In Analogie zu den Isatin-Derivaten wurde ebenfalls bei den Indigo-Derivaten versucht, durch Einführung verzweigter Seitenketten, Einfluss auf die Schmelztemperaturen der entsprechenden Verbindung zu nehmen. Hierzu wurden die, bereits bei den Isatin-Derivaten besprochenen, Dihydrocitronellyl-Ketten (racemisch und enantiomerenrein) sowie ein Diastereomeregemisch des Hexahydrofarnesyl-Rests als Seitenketten eingesetzt (vgl. 4.2.1.4).



S,S-157 ($R^1=S\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=H$) **157** ($R^1=rac\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=H$) **155** ($R^1=6\text{H-Farn}$, $R^2=H$) | **S,S-178** ($R^1=S\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=H$) **178** ($R^1=rac\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=H$) **176** ($R^1=6\text{H-Farn}$, $R^2=H$)
S,S-158 ($R^1=S\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=Ac$) **158** ($R^1=rac\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=Ac$) **156** ($R^1=6\text{H-Farn}$, $R^2=Ac$) | **S,S-179** ($R^1=S\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=Ac$) **179** ($R^1=rac\text{-}2\text{H-Cit}$, $R^2=Ac$) **177** ($R^1=6\text{H-Farn}$, $R^2=Ac$)

Abbildung 75: Symmetrisch 5,5'- bzw. 6,6'-bissubstituierte Indigo-Derivate mit verzweigten Alkylketten und deren N,N' -diacetylierten Analoga.

Tabelle 37: Thermische Daten der in Abbildung 75 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	•	I
S,S-157 S,S-2H-CitOP-5,5'-Indi	• — / —	— — / —	— 340 / —	SmX	umgehende Zersetzung —
dia/rac -157 2H-CitOP-5,5'-Indi	• — / —	— — / —	— 340 / —	SmX	umgehende Zersetzung —
dia/rac -155 6H-FarnOP-5,5'-Indi	• — / 232.9 (3.0) ^a	Cr ₂ — / 283.9 (1.8)	M ₁ — / 303.7 (12.7) ^b	M ₂	305 / 307.5 (19.5) •
S,S-158 S,S-2H-CitOP-5,5'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— — / —	—	183 / 185.6 (37.5) •
dia/rac -158 2H-CitOP-5,5'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— — / —	—	183 / 183.1 (32.7) •
dia/rac -156 6H-FarnOP-5,5'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— — / —	—	159 / 158.6 (35.8) •
S,S-178 S,S-2H-CitOP-6,6'-Indi	• — / —	— — / —	— — / —	—	272 / — •
dia/rac -178 2H-CitOP-6,6'-Indi	• — / —	— — / —	— — / —	—	291 / — •
dia/rac -176 6H-FarnOP-6,6'-Indi	• — / —	— — / —	— — / —	—	277 / — •
S,S-179 S,S-2H-CitOP-6,6'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— 177 / 179.2 (16.4)	SmA*	181 / 180.4 (5.1) •
dia/rac -179 2H-CitOP-6,6'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— 183 / 183.2 (24.5)	{SmA	178 / 179.9 (7.1)} •
dia/rac -177 6H-FarnOP-6,6'-Indi- N,N' -Ac	• — / —	— — / —	— 154 / 158.3(13.2)	SmA	166 / 165.2 (6.8) •

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet, M₁ und M₂ bezeichnen nicht charakterisierte Mesophasen.

Die durch die Verwendung verzweigter Seitenketten erreichte Herabsetzung der Schmelztemperaturen war bei den 5,5-bis-dihydrocitronellyl-substituierten Derivaten **157** noch nicht ausreichend genug, um thermisch stabile Schmelzen zu erreichen. Erst bei Verwendung der Hexahydrofarnesyl-Seitenkette konnte bei **155** (6H-FarnOP-5,5'-Indi) ein Schmelzpunkt unterhalb der Zersetzungstemperatur erreicht werden. Im ersten Heizzyklus konnte zunächst bei 232.9 °C ein Übergang in eine weitere kristalline Phase Cr₂ beobachtet werden. In weiteren Zyklen konnte dieser Phasenübergang jedoch nicht mehr detektiert werden. Bei 283.9 °C wurde der Übergang in eine flüssigkristalline Phase M₁ beobachtet, gefolgt von einem weiteren Phasenübergang in die Phase M₂. Auch dieser Übergang ist spezifisch für den ersten Heizzyklus und ließ sich in den darauf folgenden Zyklen derselben Probe nicht mehr reproduzieren. Die viskose Phase M₂ klärt bei 307.5 °C mit einer Übergangsenthalpie von 19.5 kJ/mol und lässt daher auf ein hohes Maß molekularer Ordnung schließen. Die Textur (Abbildung 76) und insbesondere das Phasenwachstum aus der isotropen Schmelze sind ungewöhnlich.

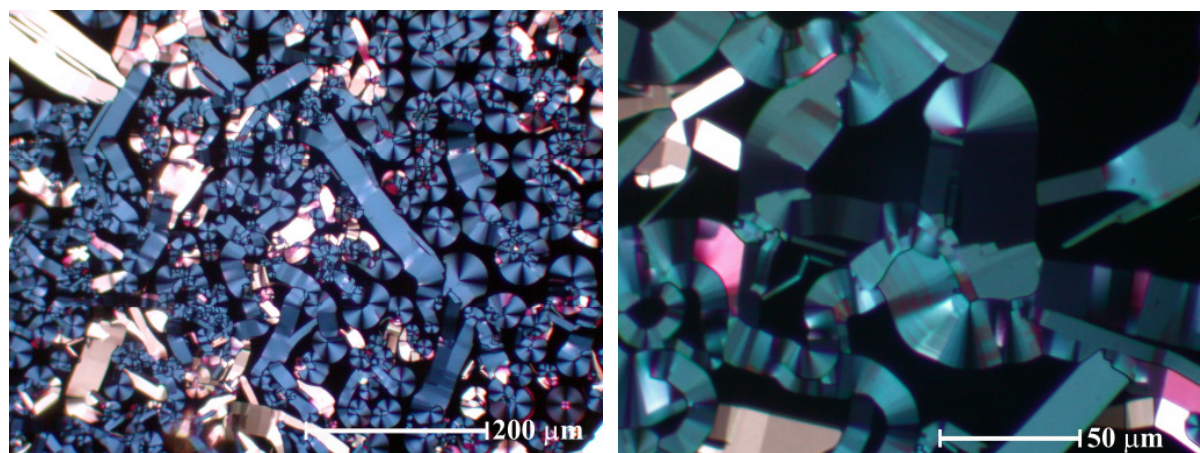


Abbildung 76: Textur der flüssigkristallinen Phase M₂ von **155** (6H-FarnOP-5,5'-Indi) bei 303 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Die sich zunächst langsam, durch Abkühlen der isotropen Schmelze beobachteten fokal-konischen Sphärolithe öffnen sich teilweise spontan und bilden sehr rasch lang gezogene Domänen, deren Enden Ausgangspunkte weiterer Sphärolithe bilden. Diese Domänen sind zumeist blau bis violett und zeigen, insbesondere bei gekrümmten, lang gezogenen Bereichen, eine deutliche Segmentierung. Eine weitere Gruppe Domänen bilden helle, längliche Bezirke, die keine Sphärolithe ausbilden. Eine Zuordnung des Phasentyps konnte nicht getroffen werden. Die Textur vereint charakteristische Merkmale hochgeordneter, smektischer Phasen, wie beispielsweise die Segmentierung^[64] mit denen columnarer Phasen, wie die ausgeprägten und gut abgegrenzten, fokal-konischen Sphärolithe.^[204]

Daher wurden die in Abbildung 77 gezeigten Indigo-Derivate synthetisiert und auf ihre thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften hin untersucht. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 38 wiedergegeben.

Tabelle 38: Thermische Daten der in Abbildung 77 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	I
161 12OPCOOP-5,5'-Indi	• 400 / —	SmX — / —	—	Zersetzung —
162 12OPCOOP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / 102.8 (12.6) ^b	Cr ₂ — / 136.5 (20.8)	SC 199 / 200.2 (42.3)	•
183 12OPCOOP-6,6'-Indi	• 320 / —	— — / —	—	Zersetzung —
184 12OPCOOP-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• — / 237.8 (29.8)	SmC — / —	—	Zersetzung —

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet.

Wie zu erwarten wurde durch die Vergrößerung des starren Kernbereiches eine verstärkte Stabilisierung der kristallinen Phase bewirkt. Weder **161** (12OPCOOP-5,5'-Indi) noch **183** (12OPCOOP-6,6'-Indi) zeigen daher einen zersetzungsfreien Übergang in eine fluide Phase. Bei **161** konnte während der Zersetzung das Auftreten einer nicht näher bestimmten smektischen Phase beobachtet werden.

Das *N,N'*-diacetylierte Indigo-Derivat **162** (12OPCOOP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigte im ersten Heizzyklus einen Cr-Cr₂-Übergang bei 102.8 °C (welcher in den weiteren Heizzyklen nicht mehr zu beobachten war), gefolgt von einem Übergang in eine weichkristalline Phase SC bei 136.5 °C. Die isotrope Phase wurde bei 200.2 °C erreicht, ohne dass zuvor ein Übergang in eine flüssigkristalline Phase verzeichnet wurde.

Bei dem *N,N'*-diacetylierte Indigo-Derivat **184** (12OPCOOP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) wurde als einziger Phasenübergang das Schmelzen bei 237.8 °C in eine SmC-Phase beobachtet, welche bei dieser Temperatur bereits der Zersetzung unterlag.

Die Zuordnung zu der SmC-Phase wurde lediglich auf Grundlage der Schlierentextur getroffen. Es konnten ausschließlich Singularitäten mit der Disklinationsstärke $s = \pm 1$ beobachtet werden. Die rasch fortschreitende Zersetzung der Probe ließ jedoch die Beobachtung über einen längeren Zeitraum nicht zu.

4.2.2.4 Flüssigkristalline Phasen hexacatenarer Indigo-Derivate

Die bisher beschriebenen Substitutionsmuster führten ausschließlich zu einer calamitischen Molekülgestalt und den damit verbundenen flüssigkristallinen Phasen. In zahlreichen modernen Applikationen wie organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET) oder organischen Solarzellen finden jedoch columnare Phasentypen bevorzugt Anwendung.^[204, 205] Es wurde daher versucht das Konzept flüssigkristalliner Farbstoff auf columnare Phasentypen zu erweitern um in Hinblick auf die zuvor genannten Anwendungen, nutzbare Materialien zu erhalten. Die Realisierung columnarer Phasentypen auf Basis diskotischer Molekülformen hätte einer grundlegenden Umkonzipierung der bisher beschrittenen Synthesesequenz bedurft und wurde daher verworfen. Es wurde daher nach einem Zugang zu einer columnaren Phasenarchitektur, ausgehend von einer symmetrischen *Bis*-Substitution des Indigogrundgerüsts gesucht und in der Erzeugung einer phasmidischen Molekülgestalt durch Substitution mit zwei tricateneren Seitengruppen gefunden (vgl. 2.1.3.5). Das thermotrope Verhalten phasmidischer Moleküle hängt zum einen stark von dem Substitutionsmuster der Peripherie und zum anderen von der Länge des calamitischen Mittelteils und der Wechselwirkung zwischen den Kernbereichen der Moleküle ab. Es wurden daher sowohl *3omp*- als auch *3mpm*-Substituenten eingeführt. Die Wechselwirkungen der Kernbereiche wurden teilweise durch Maskierung der Amin-Funktionen mittels Acetylierung variiert und der calamitische Bereich durch Einführung eines weiteren esterverknüpften Phenylringes verlängert.

Indigo-Derivate mit *3omp*-Tridodecyloxyphenyl-Substituenten in Position 5,5' und 6,6'

Erste Eigenschaftsunterschiede der hexacatenaren Verbindungen in Abbildung 78 gegenüber den bicatenaren Indigo-Derivaten zeigten sich bereits bei den deutlich verschiedenen Löslichkeitseigenschaften. Die bicatenaren Indigo-Derivate erwiesen sich in den meisten Lösemitteln als unlöslich, die hexacatenaren Verbindungen hingegen zeigen in Lösemitteln wie Chloroform sehr gute Löslichkeit. Als Ursache kann die sterische Hinderung der großräumigen, aliphatischen Bereiche angenommen werden, die die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen nachteilig beeinflusst.

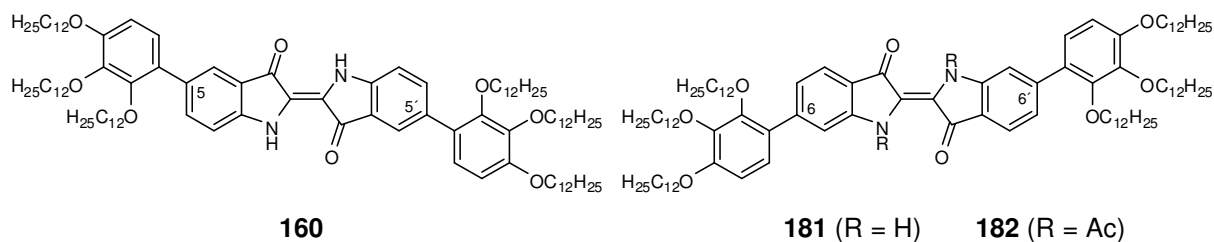


Abbildung 78: Die symmetrisch 5,5'- bzw. 6,6'-bissubstituierten hexacatenaren Indigo-Derivate mit 3omp-Tridodecyloxy-Substituenten (**160** und **181**) sowie das *N,N*-diacetylierte Analogon des 6,6'-bissubstituierten Derivats (**182**).

Bei der Untersuchung der Verbindungen **160** (3omp-12OP-5,5'-Indi) und **181** (3omp-12OP-6,6'-Indi) mittels PM und DSC konnten bemerkenswerte flüssigkristalline Eigenschaften beobachtet werden. Die thermischen Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Thermische Daten der in Abbildung 78 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	I
160 3omp-12OP-5,5'-Indi	• — / 61.7 (50.8) Col ₁	— / 77.6 (14.1) Col ₂	218 / 219.6 (32.8) •	•
181 3omp-12OP-6,6'-Indi	• — / —	— — / 126.2 (66.1) Col ₃	143 / 143.1 (18.4) •	•
182 3omp-12OP-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	— — / —	— bei RT isotrop	— — / —	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Das phasmidische Indigo-Derivat **160** (3omp-12OP-5,5'-Indi) ist bei Raumtemperatur kristallin und zeigt sowohl im ersten, als auch in den weiteren Heizzyklen die in Tabelle 41 beschriebenen Phasenübergänge. Die hohe Übergangsenthalpie des Col₂-I-Phasenübergangs ist Ausdruck einer hohen molekularen Ordnung der Col₂-Phase. Durch langsames Abkühlen aus der Schmelze wird die in Abbildung 79 gezeigte Textur sichtbar.

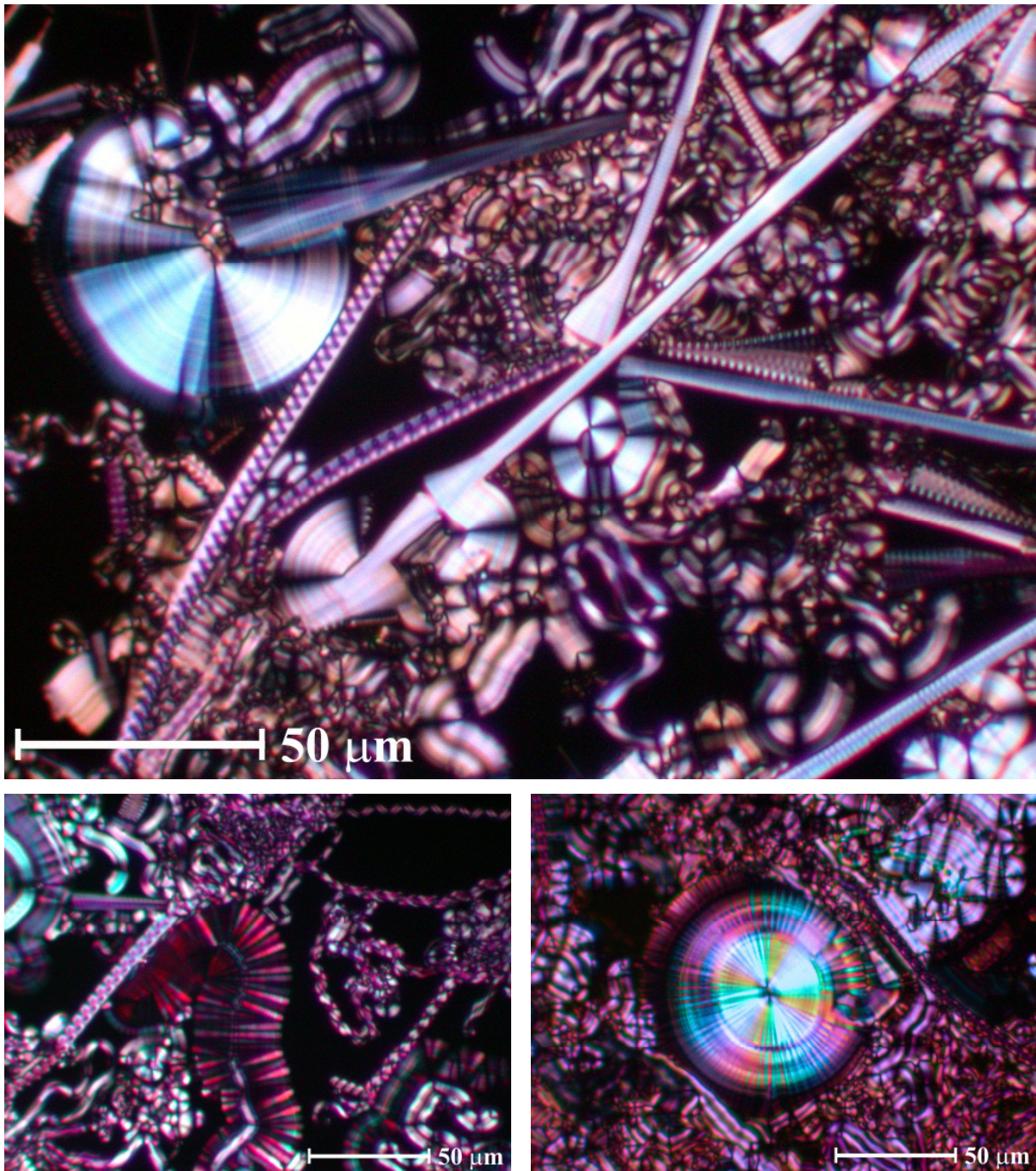


Abbildung 79: Texturen der flüssigkristallinen Col_2 -Phase von **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) bei 210 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. Es können fokal-konische Sphärolithe, helikale Filamente beider Drehrichtungen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Ganghöhen und myelinartige Strukturen beobachtet werden.

Die Domänen der flüssigkristallinen Phase Col_2 von **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) sind klein und häufig von Defekten durchzogen, sodass die polarisationsmikroskopische Untersuchung lediglich die Beschreibung der Textur zulässt. Das Texturbild wird dominiert von myelinartigen Filamenten,^[206] die bei Adsorption an der Präparatoberfläche fokal-konische Domänen bilden. Nicht adsorbierte Filamente bilden helikale Stränge beider Drehrichtungen. Es können dabei eine Vielzahl unterschiedlicher Helixformen und Ganghöhen identifiziert

werden. Vereinzelt sind fokal-konische Domänen zu beobachten, die lang gezogene Bereiche mit einheitlicher Doppelbrechung bilden, ähnlich wie bei der flüssigkristallinen Phase von **155** (6H-FarnOP-5,5'-Indi).

Ähnliche Texturen sind bislang nur von lyotropen Flüssigkristallen^[206] oder von der B7-Phase so genannter „bent-core“-Mesogene^[62, 207-209] bekannt. Die optische Ähnlichkeit mit der Textur einer B7-Phase ist jedoch irreführend, da die B7-Phase *ausschließlich* von „bent-core“-Mesogenen gebildet wird. Bei der B7-Phase wird eine periodische Polarisations-Modulation durch Splay-Defekte als Triebkraft zur Ausbildung dieser ungewöhnlichen Textur beschrieben.^[209] Polarität und eine gebogene Molekülform sind für eine derartige Beschreibung essentiell. Das Indigo-Derivat **160** (3omp-12OP-5,5'-Indi) ist jedoch weder gebogen noch polar. Wie zu erwarten und durch erste Versuche bestätigt reagiert **160** daher nicht auf das Anlegen eines elektrischen Feldes.

Die Ausbildung helikaler Filamente wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. Jákli *et al.* sehen in den helikalen Filamenten eine Manifestation einer phasenintrinsischen Chiralität,^[208] wohingegen Tschierske *et al.*^[62] lediglich einen spontanen Symmetriebruch bei dem Keimbildungsprozess einer Domäne sehen. Es wird dabei auf die Beobachtung von Helizes beider Drehsinne verwiesen, selbst unter Verwendung enantiomerenreinen Materials.

Durch SAXS-Messung an einer unorientierten Probe von **160** (3omp-12OP-5,5'-Indi) wurde das in Abbildung 80 gezeigt Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm erhalten. Mithilfe der Bragg-Beziehung wurden die den Reflexen entsprechenden Schichtabstände bestimmt.

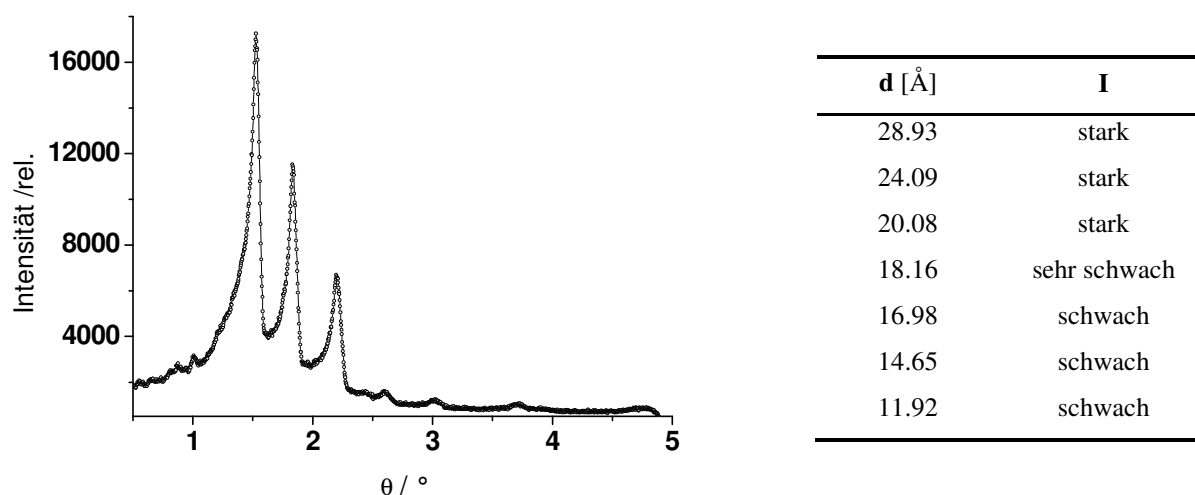


Abbildung 80: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm einer unorientierten Probe von **160** (3omp-12OP-5,5'-Indi) bei 210 °C und Angabe der gemessenen Schichtreflexe in Å.

Die Verteilung der Reflexintensität deutet auf das Vorliegen einer schiefwinkelig columnaren Phase hin (vgl. 2.1.3.3). Eine Bestimmung der Gitterparameter gelang jedoch bisher nicht.

Auch die flüssigkristalline Phase des Indigo-Derivats **181** (*3omp-12OP-6,6'*-Indi) zeigt eine ungewöhnliche Textur (Abbildung 81).

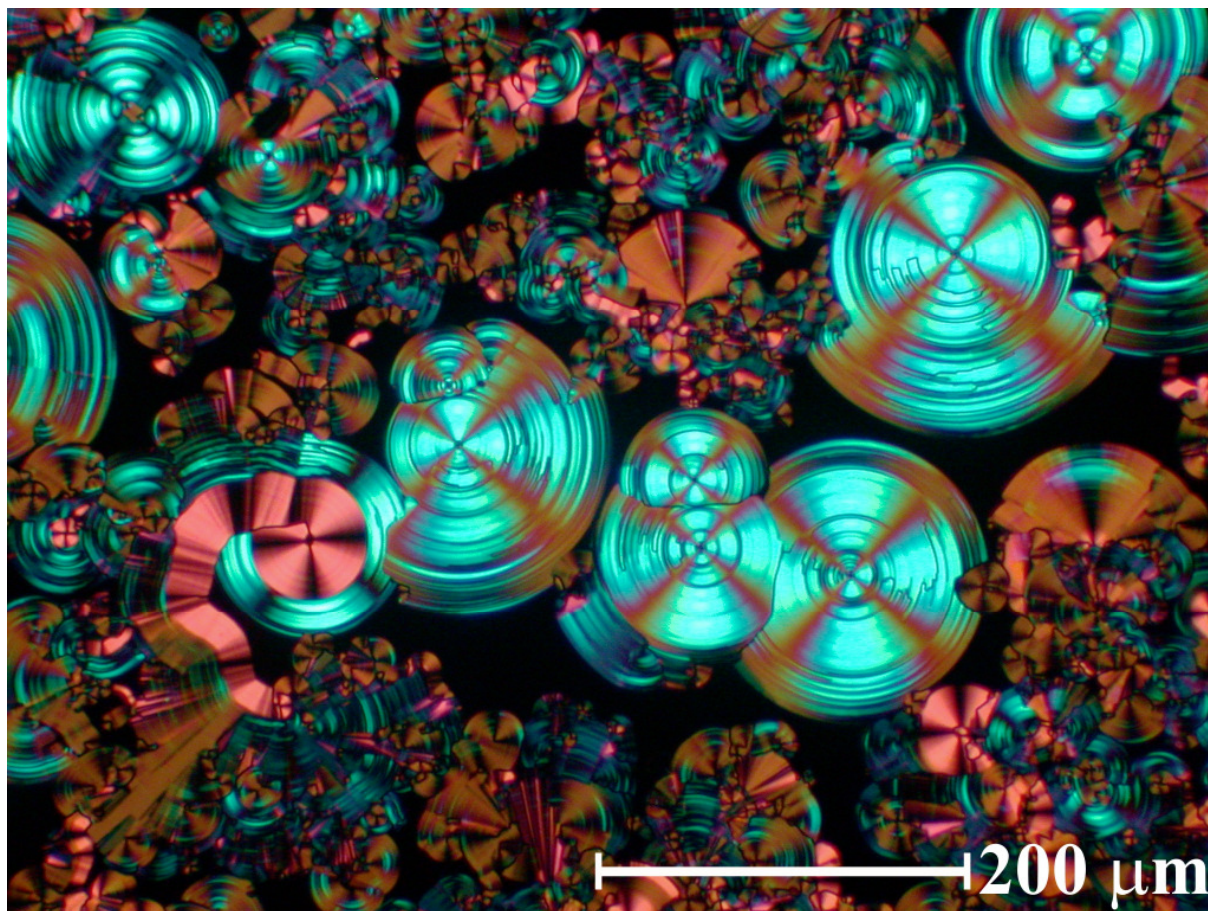


Abbildung 81: Textur der columnaren Phase von **181** (*3omp-12OP-6,6'*-Indi) bei 144 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. Es sind gut ausgeprägte blaue und rote Domänen sowie schlechter ausgeprägte braune Domänen zu sehen. Die Auslöschungen der roten Domänen sind parallel zu den Ausrichtungen der Polarisatoren, die blauen Domänen hingegen zeigen Auslöschungen, die um 45° geneigt dazu stehen.

Durch langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze entstehen zum Teil großflächige, fokal konische Domänen unterschiedlicher Gestalt. Besonders häufig werden dabei hellblaue Domänen gebildet, deren Auslöschung *nicht* kongruent mit dem Polarisatorkreuz ist, sondern in einem ca. 45° dazu geneigtem Winkel steht. Diese Domänen weisen zudem eine starke Parallaxe auf. Weniger häufig werden rote Domänen, deren Auslöschung mit dem Polarisatorkreuz kongruent ist, beobachtet. Diese Domänen weisen keine Parallaxe auf. Eine vermeintlich dritte Gruppe zeigt sich in Form oft schlecht ausgeprägter, brauner Domänen. Durch leichte Variation der Blickrichtung kann jedoch festgestellt werden, dass die braunen Domänen stets eine Überlagerung nicht parallaktischer roter und parallaktischer blauer Bereiche aufweisen. Es wird daher vermutet, dass die braunen Domänen keine eigenständige Gruppe darstellen. Die Ursache der beobachteten Parallaxe ist bislang unklar.

Bei genauerer Betrachtung der blauen Domänen lassen sich Unterschiede entdecken. Die in Abbildung 82 (links) gezeigten Domänen A und B zeigen eine violett-blau-Färbung rechtsseitig der Arme des Auslöschungskreuzes, linksseitig hingegen eine rot-gelb-Färbung. Domäne C tut dies in umgekehrter Weise. Auch weisen Domäne B und C bei Drehung des Polarisatorkreuzes gegenläufige Drehrichtungen des Auslöschungskreuzes auf. Besonders deutlich wird der Unterschied bei der Betrachtung mit nur einem Polarisator (Abbildung 82 rechts, Polarisator horizontal). Die Domänen A und B weisen dabei eine Blaufärbung entlang einer Achse von unten links nach oben rechts auf, bei Domäne C ist die Orientierung um 90° gedreht.

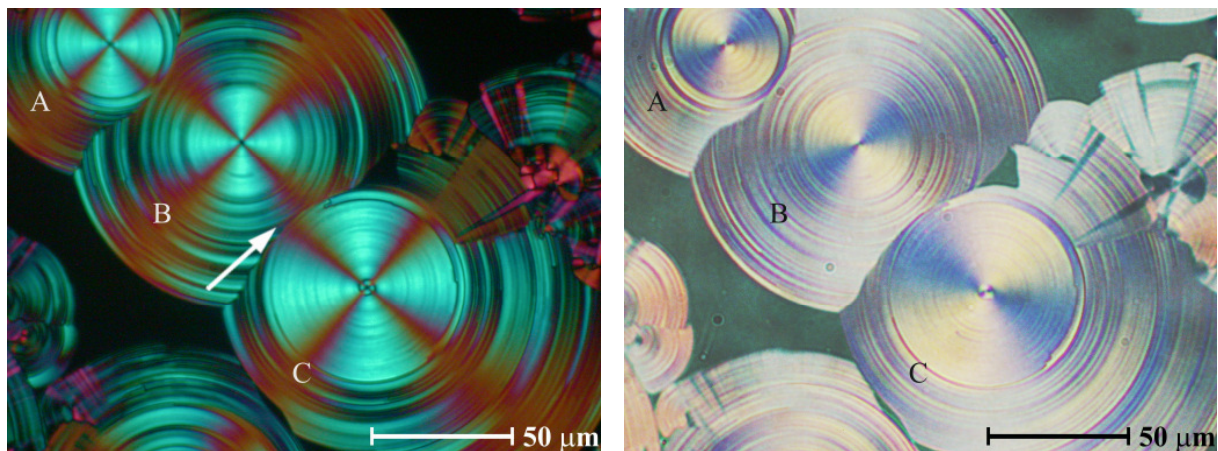


Abbildung 82: Blaue Domänen zwischen gekreuzten Polarisatoren (links) und nur horizontaler Polarisierung (rechts). Die Domänen können in zwei Gruppen unterteilt werden. Domäne A und B gehören derselben, Domäne C einer anderen Gruppe an. Die Domänen A und B weisen eine violett-blau-schattierte Färbung rechtsseitig der Arme des Auslöschungskreuzes auf. Domäne C zeigt diese Färbung linksseitig. Der Pfeil (linkes Bild) verweist auf eine Region in der dies besonders deutlich wird. Durch Betrachtung mit nur einem Polarisator (horizontale Polarisierung) wird eine unterschiedliche Richtung der Blaufärbung zwischen B und C sichtbar (rechts).

Der Dichroismus der roten Domänen (Abbildung 83 rechts) ist ausgeprägter und wurde stets in einheitlicher Orientierung mit der stärksten Absorption parallel zum Polarisator gefunden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die blauen Sphärolithe nicht zwangsläufig einheitliche Domänen bilden. In Abbildung 83 (Pfeil) sind Bereiche beider Domärentypen innerhalb eines blauen Sphärolithen aufgrund des unterschiedlichen dichroitischen Verhaltens besonders gut sichtbar.

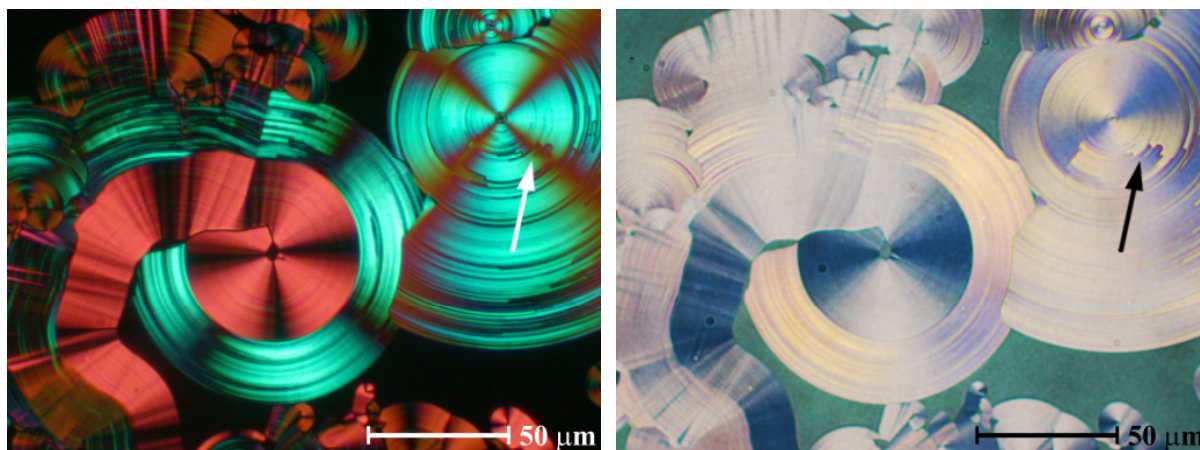


Abbildung 83: Rote Domäne zwischen gekreuzten Polarisatoren (links) und nur horizontaler Polarisation (rechts). Es wird ein deutlich stärkerer Dichroismus, als bei den blauen Domänen sichtbar. Die blauen Sphärolithe sind nicht immer einheitlich. Der Pfeil verweist auf eine Stelle, bei der innerhalb eines Sphäroliths Domänen beider Orientierungen sichtbar sind.

Mögliche Modelle, die die Beobachtungen mit einer Phasenarchitektur in Zusammenhang bringen, können in Analogie zu den Modellen der B2-Phase erwogen werden.^[210] Moleküle des Indigo-Derivats **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) sind jedoch apolar und nicht gebogen. Es kommt daher abweichend von dem Modell der B2-Phase nicht zwangsläufig zu einer chiralen Phasenarchitektur.

Es muss vermutet werden, dass die Moleküle innerhalb der Kolonnen geneigt sind. Da bei einer gemittelten Orientierung der Moleküle parallel oder orthogonal zur Polarisator- und Analysator-Ausrichtung keine Doppelbrechung zu beobachten ist, entspricht die molekulare Neigung innerhalb der Kolonnen bei synkliner Ausrichtung der Orientierung des Auslöschungskreuzes. In Abbildung 84 **I** und **II** wird dies verdeutlicht. Die graue Schraffierung deutet das Auslöschungskreuz an. Die in der Schraffierung befindlichen Moleküle stehen entweder senkrecht oder wagerecht. In einer antiklinen Anordnung mittelt sich die molekulare Neigung, sodass das Auslöschungskreuz in Richtung der Polarisator- und Analysatorachsen verläuft (Abbildung 84 **III**).

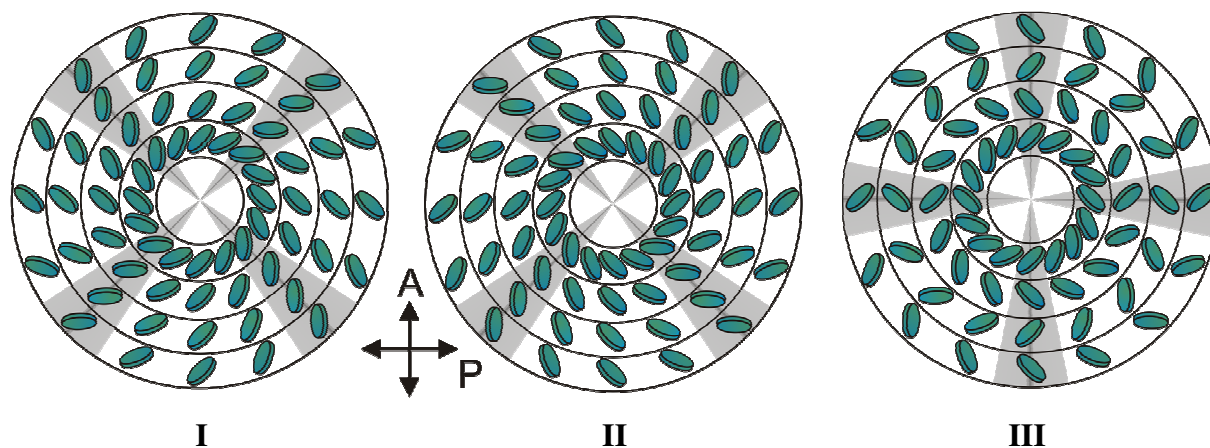


Abbildung 84: Mögliche Modelle der blauen und roten Domänen. Die blauen Domänen entsprechen Bereichen synkliner Neigung (**I** und **II**), die roten Domänen sind Bereiche antikliner Anordnung (**III**).

Demnach entsprechen die blauen Domänen Bereiche mit synklin geneigter Anordnung (Abbildung 84 **I** und **II**) und die roten Domänen Bereiche antiklin geneigter Anordnung (Abbildung 84 **III**).

Das Auftreten von zwei verschiedenen blauen Domänen und deren zugehöriges Auslöschungskreuz ließen sich so erklären. Dem Indigo-Grundkörper kommt aufgrund der orientierungsabhängigen Lichtabsorption dabei die Funktion einer molekularen Sonde zu. Der Vektor des Übergangsdipolmoments der Absorption bei ca. 600 nm ist in Längsrichtung des Moleküls größer, als orthogonal dazu. Daher können die Domänen A und B aus Abbildung 82 dem Modell **I** und die Domäne C dem Modell **II** zugeordnet werden.

Dieses Modell ist jedoch in einigen Punkten nicht befriedigend. Der Dichroismus der roten Domänen lässt sich sowohl hinsichtlich der Stärke der Ausprägung (verglichen mit den blauen Domänen) als auch in der Orientierung nicht erklären. Dem Modell zufolge lässt sich, bei einer Neigung der Moleküle von 45°, die molekulare Orientierung parallel und orthogonal zur Polarisationsrichtung P nicht differenzieren. Dies und auch die in Anbetracht des Modells relativ geringe Auslöschung in den blauen Domänen deuten auf eine komplexere Situation hin.

SAXS-Messung an einer unorientierten Probe von **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) ergab das in Abbildung 85 gezeigte Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm. Mittels Bragg-Beziehung wurden die zu den Reflexen gehörigen Schichtabstände bestimmt.

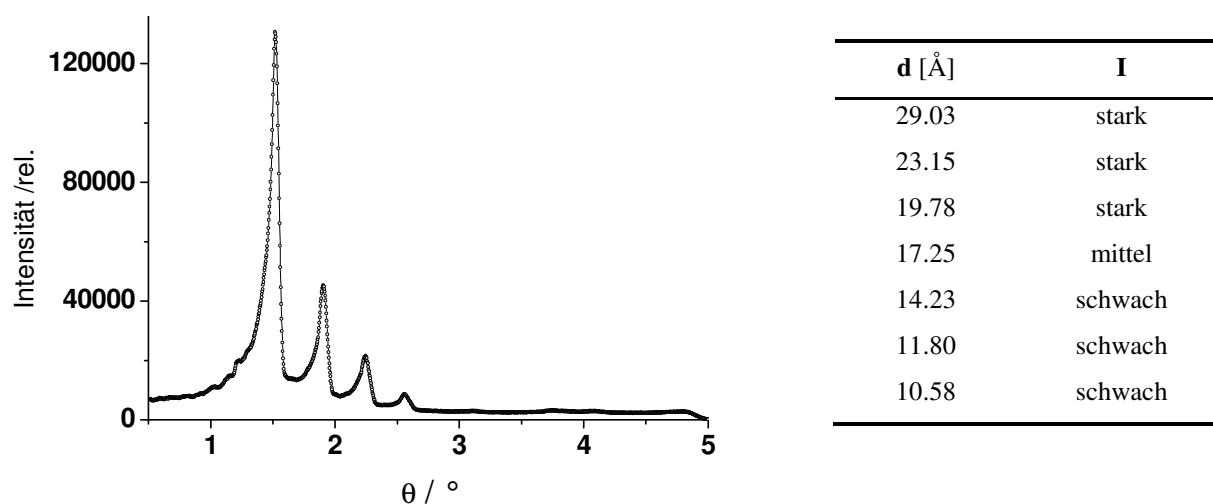


Abbildung 85: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm einer unorientierten Probe von **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) bei 129 °C und Angabe der gemessenen Schichtreflexe in Å.

Das Kleinwinkel-Diffraktogramm von **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) ist dem von **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) sehr ähnlich. Es kann daher, trotz eines deutlichen Unterschiedes in der Textur, von einer ähnlichen intrinsischen Phasenarchitektur ausgegangen werden. Auch hier

liegt die Vermutung einer Col_{ob}-Phase nahe (vgl. 2.1.3.3). Eine Bestimmung der Gitterparameter gelang jedoch auch in diesem Fall bisher nicht.

Die Annahme eines solchen Phasenaufbaus gibt jedoch Hinweise, in welcher Art das Phasenmodell zu verfeinern wäre. Wie in Abbildung 86 (IV) zu sehen, muss die Neigung der Säulen zueinander in zwei Dimensionen berücksichtigt werden. In den Modellen V und VI ist die Neigungsorientierung durch schwarze und weiße Bereiche angedeutet. Beide Modelle stellen denselben Gittertypen dar, sind jedoch nicht identisch.

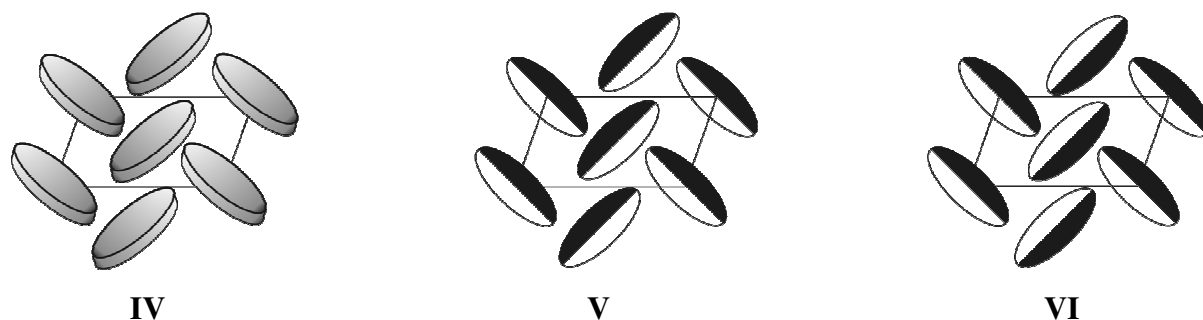


Abbildung 86: Modell der Phasenaufbaus von **181** (3omp-12OP-6,6'-Indi). Durch die Anordnung der Moleküle zu geneigten Säulen (IV), kann die Neigungsrichtung in zwei Dimensionen korreliert sein. In Modell V und VI ist die Neigungsrichtung durch schwarze Bereiche angedeutet. V und VI stellen denselben Gittertypen, jedoch mit unterschiedlicher Neigungsausrichtung dar.

Die Auswirkung auf die optischen Eigenschaften, wie Doppelbrechung oder Dichroismus ist bei einem solchen Modell sehr komplex und lassen sich nicht mehr durch einfache Überlegungen nachvollziehen.

Die durch *N,N'*-Diacetylierung erhaltene Substanz **182** (3omp-12OP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) liegt bereits bei RT als hochviskoses, isotropes Öl vor. Von der Acetylierung weiterer phasmidischer Indigo-Derivate mit kurzem calamitischen Kernbereich wurde daher abgesehen.

Indigo-Derivate mit *3mpm*-Tridodecyloxyphenyl-Substituenten in Position 5,5' und 6,6'

Die in Abbildung 87 gezeigten Verbindungen unterscheiden sich lediglich durch die Veränderung der Position einer Dodecyloxykette von den zuvor beschriebenen Indigo-Derivaten **160** und **181**. In Eigenschaften wie Farbe und Löslichkeit, sind deutliche Parallelen zwischen beiden Substanz-Familien zu erkennen.

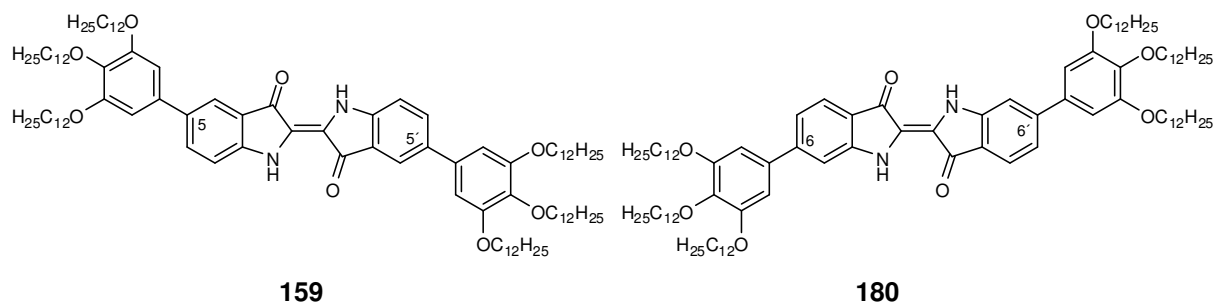


Abbildung 87: Die symmetrisch 5,5'- bzw. 6,6'-bissubstituierten, hexacatenaren Indigo-Derivate mit *3mpm*-Tridodecyloxy-Substituenten (**159** und **180**).

Das thermotrope Verhalten und die Phasenarchitektur wird jedoch von dieser Änderung, wie in Tabelle 40 gezeigt, maßgeblich beeinflusst.

Tabelle 40: Thermische Daten der in Abbildung 87 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	I
159 <i>3mpm</i> -12OP-5,5'-Indi	— — / —	Col 185 / —	•
180 <i>3mpm</i> -12OP-6,6'-Indi	— — / —	Col _h 205 / 205.9 (14.2)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]).

Von der Substanz **159** (*3mpm*-12OP-5,5'-Indi) konnten leider nur Spuren isoliert werden, sodass die Untersuchung ausschließlich mittels PM erfolgte. Bereits bei Raumtemperatur liegt die Substanz in einer hochviskosen Phase vor. Bei 185 °C tritt der Übergang in die isotrope Phase ein. Durch langsames Abkühlen der Schmelze kann die in Abbildung 88 links gezeigte fokal-konische Textur beobachtet werden.

Auch die Raumtemperatur vorliegende Phase des Derivats **180** (*3mpm*-12OP-6,6'-Indi) ist bereits viskos, klärt jedoch bei einer um ca. 20 °C höheren Temperatur, als die flüssig-kristalline Phase des 5,5'-bissubstituierte Analogon **159**. Zwischen 20 °C und dem Schmelzpunkt konnten mittels DSC und PM keine weiteren Phasenübergänge bestimmt werden. Durch Abkühlen aus der isotropen Schmelze wird ebenfalls eine fokal-konische Textur beobachtet (Abbildung 88 rechts).

Tabelle 41: Thermische Daten der in Abbildung 89 gezeigten Indigo-Derivate.^a

Name	Cr	•	•	I
163 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-5,5'-Indi	SC — / 198.6 (58.8)	Col ₁ — / 215.0 (3.7)	Col ₂ 254 / 253.9 (6.0)	•
164 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-5,5'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	• 106 / 105.0 (1.7) ^{b,c}	— — / —	— — / —	•
185 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-6,6'-Indi	— — / —	— — / —	Col 223 / 226.8 (7.6) ^c	•
186 <i>3mpm</i> -12OPCOOP-6,6'-Indi- <i>N,N'</i> -Ac	SC — / —	— — / —	— 162 / 160.6 (30.6)	•

a) Form der Angaben: PM / DSC [°C] (ΔH [kJ/mol]), b) wurde nur im ersten Heizzyklus beobachtet, c) Erstarrt glasartig.

Das Indigo-Derivat **163** (*3mpm*-12OPCOOP-5,5'-Indi) liegt bei Raumtemperatur als fester, jedoch deutlich verformbarer Feststoff vor und wurde daher als weichkristallin eingestuft. Bei Erwärmung zeigt sich ein erster Phasenübergang bei 198.6 °C in eine columnare Phase. Sowohl die deutlich höhere Fluidität, als auch die hohe Übergangsenthalpie rechtfertigen die Einstufung als flüssigkristallin. Bei 215.0 °C kann mittels DSC ein Phasenübergang in eine weitere columnare Phase verzeichnet werden, der mit PM jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die Phase klärt bei 253.9 °C. Durch langsames Abkühlen der isotropen Schmelze kann ein vorzugsweise homöotrop orientiertes Phasenwachstum (Abbildung 90 links) mit kleinen Bereichen fokal-konischer Domänen beobachtet werden (Abbildung 90 rechts).

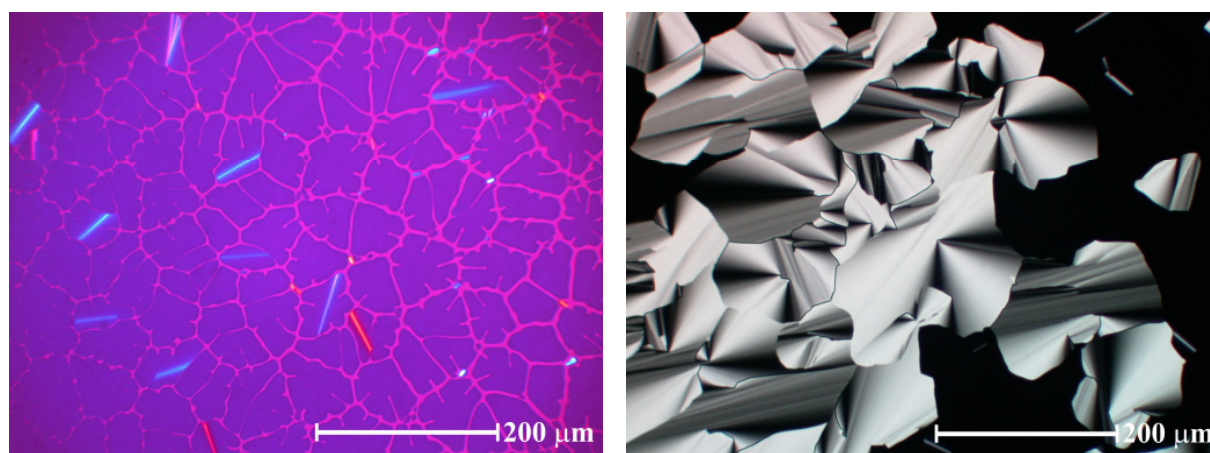


Abbildung 90: Texturen der Col₂-Phase von **163** (*3mpm*-12OPCOOP-5,5'-Indi). Links: Wachstum homöotroper Domänen bei 237 °C. Der Kontrast zwischen den homöotropen Domänen (violett) und den isotropen Bereichen (pink) wurde durch Einführen eines $\lambda/4$ -Plättchens in den Strahlengang des Mikroskops verstärkt. Rechts: fokal-konische Textur bei 220 °C; jeweils zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Das durch *N,N'*-Diacetylierung erhaltene Analogon **164** (*3mpm*-12OPCOOP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) liegt bei RT als nahezu amorpher Feststoff mit kleinen Kristalliten vor, die bei 105.0 °C in die isotrope Phase schmelzen. Die geringe Übergangsenthalpie ist Ausdruck dieser nur geringfügig vorliegenden molekularen Ordnung. Bei Abkühlung erstarrt die Schmelze amorph, sodass dieser Übergang nur beim ersten Heizzyklus zu verzeichnen war.

Die 6,6'-bissubstituierte Substanz **185** (*3mpm*-12OPCOOP-6,6'-Indi) zeigt nur ein Phasenübergang bei 226.8 °C. Durch Abkühlen aus der isotropen Schmelze wurde ein Phasenwachstum identischer Erscheinung, wie für **163** (*3mpm*-12OPCOOP-5,5'-Indi) beschrieben, beobachtet. Das Fehlen eines Cr-Col-Phasenübergangs zeigt, dass die columnare Phase glasartig erstarrt.

Die durch *N,N'*-Diacetylierung erhaltene Substanz **186** (*3mpm*-12OPCOOP-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac) zeigt bereits bei RT deutliche Verformbarkeit. Die hohe Übergangsenthalpie in die isotrope Phase zusammen mit der hohen Viskosität lässt jedoch eine Klassifizierung als flüssigkristallin nicht zu. Als ursächlich für das Fehlen einer columnaren Phase bei beiden *N,N'*-diacetylierten Verbindungen **164** und **186** wird die starke Deformation des Indigo-Grundgerüsts durch Diacetylierung vermutet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nach einer Einführung in das Gebiet der Flüssigkristallchemie und der Erörterung grundlegender Konzepte der Lichtabsorption, im besonderen Hinblick auf Indigo, wird zunächst ein effizientes Konzept zur Synthese flüssigkristalliner Indigo-Derivate vorgestellt. Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist die reduktive Kupplung von Isatin-Derivaten in organischen Lösemitteln unter Verwendung von Thiophenol als mildem Reduktionsmittel.^[141] Die hohe Toleranz dieser Sequenz gegenüber Substitutionsposition und funktionellen Gruppen wurde durch die Synthese verschiedener Substitutionsmuster unter Verwendung unterschiedlicher Substituenten unter Beweis gestellt. Dabei ließen sich auch esterfunktionalisierte Isatin-Derivate durch die beschriebene Methode in guten Ausbeuten in die entsprechenden Indigo-Derivate transformieren.

Im Rahmen der Arbeiten wurde sowohl für Indigo-Derivate, als auch für einen Reihe von Isatin-Derivaten die Bildung flüssigkristalliner Phasen festgestellt. Das bei den Isatin-Mesogenen, bezüglich zur Längsachse des Moleküls, geneigte Wasserstoffbrückenbildner-System erschien dabei als viel versprechendes Motiv zum gezielten Design achiraler, polarer smektischer Phasen im Sinne einer SmAP-Phase.^[46] Die Isatin-Derivate wurden daher eingehend hinsichtlich ihrer supramolekularen Anordnung im flüssigkristallinen Verband untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist in die Untersuchung der Isatin-Derivate und der Indigo-Derivate gegliedert.

5.1.1 Ergebnisse zu den Isatin-Derivaten

Durch die Untersuchung der vier 4-dodecyloxyphenyl-substituierten Isatin-Derivate konnte gezeigt werden, dass nur das in Position 5 substituierte Derivat **91e** (12OP-5-Isa) eine thermotrop flüssigkristalline Phase aufweist.

Dazu wurden zwei Modelle molekularer Anordnung im flüssigkristallinen Verband (dimere bzw. kettenartige Aggregation) vorgestellt und hinsichtlich ihrer physikalischen Implikationen diskutiert (vgl. 4.2.1.2). Für die Organisation zu einer polaren smektischen Phase ist eine kettenartige Aggregation eine Grundvoraussetzung. Zur genaueren Untersuchung der supramolekularen Anordnung wurden daher Gruppen verschieden substituierter Isatin-Derivate synthetisiert, bei denen bestimmte molekulare Parameter systematisch variiert

wurden. Deren thermotropes Verhalten wurde eingehend untersucht, wobei verschiedene optische (Orthoskopie, Konoskopie), thermoanalytische (DSC) und röntgendiffraktometrische (WAXS, SAXS) Methoden eingesetzt wurden. Die Ergebnisse werden Hinblick auf die vorgeschlagenen Modelle vergleichend diskutiert.

Das Vorliegen einer kettenartigen Aggregation in der Kristallstruktur von **97a** (6P-5-Isa) kann röntgendiffraktometrisch belegt werden (vgl. Abbildung 42). Diese Substanz ist jedoch nicht flüssigkristallin. Es ist weiterhin fraglich, inwieweit dieser Befund auf eine flüssigkristalline Anordnung übertragen werden kann.

In einigen Fällen konnten dabei Beobachtungen gemacht werden, die mit einem kettenartigen Aggregationsmodell in der flüssigkristallinen Phase nicht in Einklang zu bringen sind. Diese sind im Einzelnen:

- Das Auftreten eines nematischen Phasentyps bei den Verbindungen **101** (3CHP-5-Isa-*N*-Me), **103** (5BP-5-Isa-*N*-Me) und **121** (12OPCOOP-5-Isa).
- Das ungewöhnliche Scherverhalten der Verbindung **110** (6H-Farn-OP-5-Isa).
- Der bei steigender Temperatur größer werdende Schichtabstand der Verbindungen **121** (12OPCOOP-5-Isa) sowie der sprunghafte Anstieg des Schichtabstandes der Verbindung **125** (12OPOOCP-5-Isa) bei dem SmC-SmA-Phasenübergang.

Eine kettenartige Aggregation der Moleküle in den flüssigkristallinen Phasen der in Position 5 substituierten Isatin-Derivaten scheint daher unwahrscheinlich, kann jedoch nicht grundsätzlich für alle Fälle ausgeschlossen werden.

Weiterhin wurden verschiedene tricarbonare Isatin-Derivate untersucht, die in einigen Fällen columnare Flüssigkristallphasen aufweisen. Im Gegensatz zu den monocatenaren Verbindungen zeigte sich hier, dass die Wasserstoffbrücken-Bindungen für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen essentiell sind. Die *N*-methylierten, tricarbonaren Isatin-Derivate weisen keine flüssigkristallinen Phasen auf.

Zusätzlich wurde bei einigen in Position 6 substituierten Isatin-Derivaten flüssigkristallines Verhalten beobachtet. Der auffällige Befund, dass Schmelz- und Klärtemperaturen bei den meisten dieser Verbindungen nahezu identisch sind sowie die Beobachtung einer besonders raschen Rekristallisation legen einen engen strukturellen Zusammenhang zwischen der flüssigkristallinen und der kristallinen Phase dieser Substanzen nahe.

Die von Verbindung **138** (12OP-6-Isa-*N*-Me) bestimmte Kristallstruktur (vgl. Abbildung 56) weist eine kettenartige Aggregation mit einer alternierenden Anordnung von polaren und

apolaren Schichten auf. Diese ist jedoch im Gegensatz zu der Kristallstruktur von **97a** (6P-5-Isa) nicht von einer gegenläufigen Kettenausrichtung innerhalb einer Schicht geprägt. Dies führt *innerhalb* einer Schicht zu einer gleichförmig gerichteten Polarität, deren Ausrichtung von Schicht zu Schicht alterniert.

5.1.2 Ergebnisse zu den Indigo-Derivaten

Die Untersuchungen eines weiten Strukturraums von Indigo-Derivaten hinsichtlich ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften offenbarten eine hohe Diversität flüssigkristalliner Phasen. Bei 6,6'-bissubstituierten, *N,N'*-diacetylierten Verbindungen wurde eine, verglichen zu den unsubstituierten Stammsystem *N,N'*-Diacetylintigo, deutliche rascher ablaufende *trans-cis*-Isomerisierung festgestellt, was auf eine höhere Quantenausbeute für diesen Prozess schließen lässt.

Bei unterschiedlichen bicatenaren Indigo-Derivaten konnten die Phasentypen N, SmA und SmC beobachtet werden. Durch Untersuchung der molekularen Geometrie anhand der Kristallstrukturen verschiedener Indigo-Derivate wird das Auftreten bzw. Ausbleiben flüssigkristalliner Eigenschaften bestimmter Substitutionsmuster schlüssig begründet.

Die bei den hexacatenaren Verbindungen **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) und **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) entdeckten flüssigkristallinen Phasen sind außergewöhnlich und werden daher eingehender diskutiert. Die Textur des Indigo-Derivats **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) weist starke Ähnlichkeit zur der von einigen „bent-core“-Mesogenen beschriebenen B7-Phase^[62, 207-209] auf. Die für das Texturbild der B7-Phase zugrunde liegende periodische Splay-Modulation der Polarisierung^[209] kann jedoch aufgrund der Apolarität der Verbindung **160** (*3omp*-12OP-5,5'-Indi) nicht als Triebkraft der hier beobachteten Textur dienen. Es muss daher geschlossen werden, dass auch andere Ursachen für die Ausbildung einer solchen Textur möglich sind.

Auch das Texturbild der flüssigkristallinen Phase der 6,6'-bissubstituierten analogen Substanz **181** (*3omp*-12OP-6,6'-Indi) ist ungewöhnlich und wird daher näher beschrieben, wobei verschiedene optische Methoden benutzt wurden. Es wird ein einfaches Modell der supramolekularen Anordnung vorgestellt.

5.1.3 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde eine Basis für ein grundlegendes Verständnis der molekularen Anordnung flüssigkristalliner Isatin-Derivate geschaffen. Dem Ziel einer polaren smektischen Anordnung auf Basis der in Position 5

substituierten Isatin-Derivate wurde dabei näher gekommen. Die Kristallstruktur von **138** (12OP-6-Isa-*N*-Me) weist jedoch auch auf das hohe Potential der in Position 6 substituierten Isatin-Derivate hin. Durch die Verwendung verzweigter Seitenketten in Verbindung **133** (6H-Farn-OP-5-Isa) konnte die Stabilität der kristallinen Phase soweit reduziert werden, dass eine monotrop flüssigkristalline Phase zu beobachten war, deren Schichtabstand zu gering ist, um allein durch die Interdigitation der aliphatischen Bereiche erklärt zu werden.

Weitere Anstrengungen eine polare smektische Phase auf Basis von Isatin-Derivaten zu realisieren erscheinen daher auch bei den in Position 6 substituierten Isatin-Derivaten als Erfolg versprechend.

Bezüglich des photochromen Effekts der *N,N'*-diacetylierten Indigo-Derivate konnte eine Erhöhung der Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung durch Bissubstitution elektronenschiebender Gruppen in Position 6,6' erreicht werden. Für eine Anwendung als molekularer Schalter ist die thermische *cis-trans*-Isomerisierung, die bereits bei Raumtemperatur zu beobachten ist jedoch hinderlich. Es ist bekannt, dass *N,N'*-Dibenzoylindigo eine deutlich geringere *cis-trans*-Isomerisierungs-Rate aufweist,^[124] jedoch auch eine geringere Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung besitzt.^[126]

Durch die Einführung elektronenschiebender Gruppen in Position 6,6' (**188**) könnte die Verringerung der Quantenausbeute kompensiert werden. In einer Weiterführung des Konzeptes können zusätzliche elektronenziehende Gruppen in Position 5,5' (**189**) eine weitere Erhöhung der Quantenausbeute bewirken und zu nutzbaren molekularen Schaltern führen.

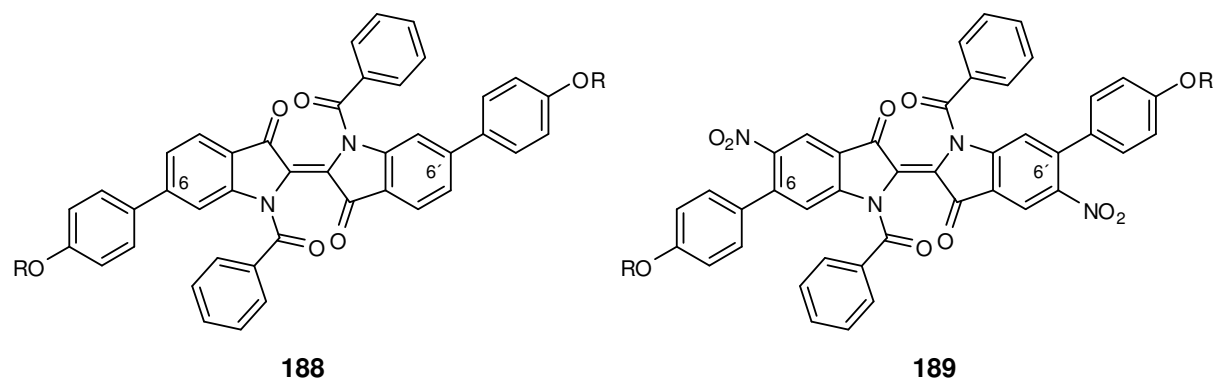


Abbildung 91: Mögliche Strukturen von Indigo-Derivaten, die verglichen zu *N,N'*-Diacetylindigo eine erhöhte Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung mit einer geringeren *cis-trans*-Isomerisierungs-Rate verbinden.

Die beobachtete Pyramidalisierung der zentralen Doppelbindung bei *N,N'*-Disubstitution von Indigo könnte als Ausgangspunkt zum Design ungewöhnlicher „bent-core“-Mesogene genutzt werden. Anhand der Kristallstruktur von **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac) konnte eine

Krümmung der Kerneinheit von ca. 49° beobachtet werden, die deutlich im Fenster der für „bent-core“-Mesogene geforderten Winkel liegt.^[62]

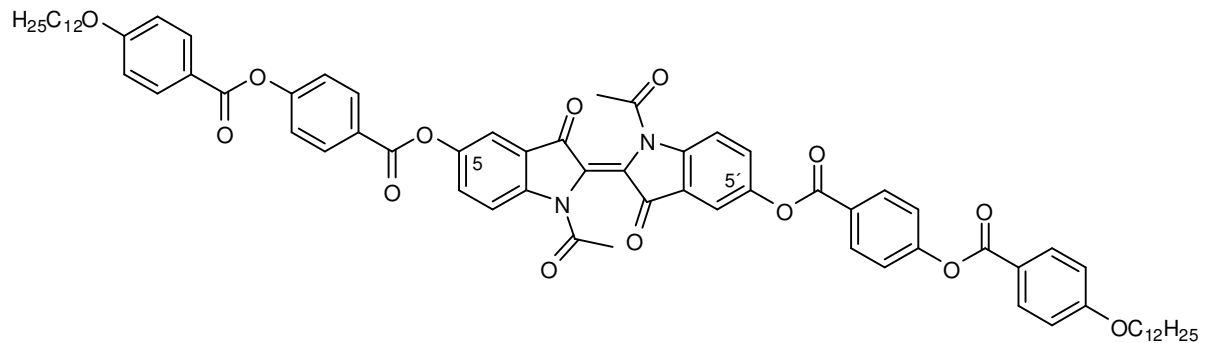
**190**

Abbildung 92: Struktur eines Indigo-Derivats, das mit hoher Wahrscheinlichkeit Eigenschaften eines „bent-core“-Mesogens besitzt.

Neben der Krümmung der Kerneinheit ist in den meisten Fällen die Einführung von mindestens 3 flexiblen Verbindungsgruppen, wie Estern, eine empirisch gefundene Notwendigkeit.^[62] Die in Abbildung 92 gezeigte Verbindung **190** ist daher ein aussichtsreiches Beispiel für eine Struktur eines möglichen „bent-core“-Mesogens mit einer Indigo-Kerneinheit.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Arbeitstechnik unter Schutzgas

Inerte Atmosphäre wurde unter Verwendung einer Schutzgas/Ölpumpenvakuum-Doppelanlage erzeugt. Als Schutzgas wurde Argon (99.996%) ohne weitere Reinigung und Trocknung verwendet. Eingesetzte Reaktionsapparaturen wurden in mehreren Zyklen evakuiert, ausgeheizt und mit Schutzgas geflutet. Das Eintragen von Feststoffen wurde im Argon-Gegenstrom durchgeführt; flüssige Reagenzien oder Lösemittel wurden mit im Trockenschrank gelagerten Spritzen und Kanülen durch ein Gummiseptum oder ebenfalls in Argon-Gegenstrom eingebracht.

Die für die Arbeiten unter Schutzgas verwendeten Lösemittel wurden wie folgt behandelt:

THF und **Toluol** wurden am Tag der Verwendung über Natrium/Benzophenon refluxiert und anschließend unter Argon destilliert. **DCM** wurde über CaH_2 refluxiert und anschließend unter Argon destilliert. **EtOH** wurde über Natrium/Phthalsäurediethylester refluxiert, anschließend unter Argon destilliert und über Molsieb (3\AA) gelagert. **Acetonitril**, **DME** und **DMF** wurden über Aluminiumoxid filtriert und für mindestens 2 Tage über Molsieb (3\AA) gelagert.

Brechungsindex (n_D)

Brechungsindizes wurden mit einem Abbé Refraktometer der Firma *Carl Zeiss* bestimmt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Phasenübergangstemperaturen und Enthalpieunterschiede der thermotropen Verbindungen wurden mit dem Gerät *Mettler* TA 3000/DSC 30-S bestimmt. Der einstellbare Temperaturgradient überstreicht eine Spanne von 1 K/min bis ca. 30 K/min. Das bei dieser Arbeit verwendete Gerät lieferte die besten Ergebnisse bei einem linearen Temperaturanstieg von 5 K/min und einer Kühlrate von 10 K/min. Zur Auswertung wurde die Software TA 72.5 von *Mettler* verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichteten Aluminiumfolien der Firma *Merck* durchgeführt. UV-aktive Substanzen wurden durch

Betrachtung unter einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm bzw. $\lambda = 366$ nm für fluoreszierende Substanzen) detektiert. Weiterhin wurden die Chromatogramme durch Entwicklung mit einem Cer(IV)- oder Vanillin-Reagenz und anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftgebläse ausgewertet. Das Cer(IV)-Reagenz wurde durch Lösen von 2 g Phosphormolybdänsäure und 1 g Cer(IV)-sulfat in 10 ml konz. Schwefelsäure und 90 ml Wasser hergestellt. Die Darstellung des Vanillin-Reagenz erfolgte durch Lösen von 6 g Vanillin in 250 ml Ethanol mit 2.5 ml konzentrierter Schwefelsäure.

Drehwert

Spezifische Drehwerte $[\alpha]$ wurden mit einem *Perkin Elmer* Polarimeter 343plus bestimmt. Messungen wurden bei 20 °C in Chloroform durchgeführt. Die Konzentration c wurde in der Einheit [g/100 ml] angegeben.

Elementaranalyse (EA)

Die prozentuale Massenverteilung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der untersuchten Verbindungen wurden mit dem Gerät Vario EL der Firma *Elementar* ermittelt.

Entfernen von Lösemitteln

Lösemittel wurden zunächst am Rotationsverdampfer *R-114* der Firma *Büchi* mittels Membranpumpe unter vermindertem Druck bei einer Wasserbadtemperatur von 30-50 °C abdestilliert. Restliche Lösemittelrückstände wurden im Ölpumpenvakuum entfernt.

Flash-Säulenchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (230 - 400 mesh) der Firma *Merck* verwendet. Das Kieselgel wurde durch Unterdruck in die Säule eingefüllt, dort mit dem jeweiligen Laufmittelgemisch äquilibriert und unter Verwendung von Druckluft verdichtet. Der verwendete Säulendurchmesser richtete sich nach der Beladungsmenge, die Füllhöhe betrug je nach Trennproblem zwischen 10 und 20 cm.

Tabelle 42: Richtgrößen für die Beladung einer Säule zur Flash-Säulenchromatographie (bei ca. 20 cm Füllhöhe)^[211]

Ø Säule	Laufmittel	Beladung ($\Delta R_f \geq 0.2$)	Beladung ($\Delta R_f \geq 0.1$)	Fraktionsgröße
10 mm	100 ml	100 mg	40 mg	5 ml
20 mm	200 ml	400 mg	160 mg	10 ml
30 mm	400 ml	900 mg	360 mg	20 ml
40 mm	600 ml	1600 mg	600 mg	30 ml
50 mm	1000 ml	2500 mg	1000 mg	50 ml

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Es wurde ein Paragon 1000 FT-IR Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer* verwendet.

Alle Substanzen wurden mit Hilfe der Attenuated Total Reflection-Technik (ATR) auf einen ZnSe-Kristall gemessen (Lösemittel zum Auftragen: DCM). Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben. Intensive Banden werden mit „s“ für *strong*, mäßig intensive mit „m“ für *medium* und jene mit geringer Intensität mit „w“ für *weak* bezeichnet. Breite Signale werden mit „b“ für *broad* gekennzeichnet.

Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS)

GC-MS wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

Agilent GC System, *Agilent* 6890 Series;

Kapillarsäule: HP5MS-0.25 μm , 30 m \cdot 0.32 mm \varnothing von *J&W*;

Trägergas: Wasserstoff, Flow 1.7 ml/min;

Einlasstemperatur: 230 $^{\circ}\text{C}$;

Temperaturprogramm: 50-300M, Ofentemperatur: 50 $^{\circ}\text{C}$, Anstieg um 10 $^{\circ}\text{C}$ / min auf 300 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ für 5 min;

Detektor: *Agilent* MS Detektor, *Agilent* 5973 Network Mass Selective Detector; Elektronenstoßionisation (EI), Ionisationspotential: 70 eV.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS)

Die Massenfeinbestimmung wurde vorgenommen mit dem Gerät MAT 900S der Firma *Finnigan*, Elektronenstoßionisation (EI), Ionisationspotential: 70 eV, Methode: Peak Matching; als Quelle für geeignete Referenzen diente Polyfluorkerosin (PFK).

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente wurden durchgeführt mit den *Bruker Avance* DRX 500 (500 MHz) und *Bruker Avance* DPX 300 (300 MHz) Spektrometern; für ^{19}F -Kernspin-Spektroskopie wurde ein *Bruker Avance* II 300 (300 MHz) Gerät verwendet.

Chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben. Als Lösemittel für die Proben diente Deuteriochloroform bzw. deuteriertes DMSO deren nicht deuterierter Anteil als interner Standard diente (CDCl_3 : 7.24 ppm für ^1H und 77.00 ppm für ^{13}C ; DMSO: 2.50 ppm für ^1H und 39.43 ppm für ^{13}C). Dem jeweiligen Datensatz sind die Messfrequenz und das benutzte Lösemittel vorangestellt. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Feinstruktur der Protonensignale ist mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „q“ für Quartett, „m“ für Multipllett oder Kombinationen dieser angegeben. Kopplungskonstanten werden in der Form „ xJ “ angegeben, wobei x die Zahl der zwischen den koppelnden Atomen liegenden Bindungen angibt. Die Anzahl der

Protonen wurde durch Integration über das beschriebene Signal bestimmt. Die Positionen der Protonen werden durch die sie tragenden Kohlenstoffatome (IUPAC-Nummerierung) „1-H“-„6-H“ oder beinhaltende funktionelle Gruppen (z.B. „CHO“) oder Kombinationen dieser (z.B. „4-OCH₃“) spezifiziert. Erscheinen in solchen Kombinationen chemisch verschiedene Protonen, so wird das entsprechende Proton durch Unterstreichung gekennzeichnet (z.B. „3'-CH(CH₃)“). In unverzweigten Alkylketten werden die Positionen bezüglich des Sauerstoffatoms oder des Phenylringes mit „ α -CH₂“, „ β -CH₂“ und „ γ -CH₂“ bezeichnet. Die Nummerierung wird jeweils in der zum Datensatz zugehörigen Strukturformel angedeutet. Bei den inversionssymmetrischen Indigo-Derivaten ist nur eine Molekülhälfte abgebildet und nummeriert. Die Integralangabe bezieht sich jedoch auf das gesamte Molekül.

¹³C-NMR-Verschiebungen wurden den ¹H-Breitband-entkoppelten Spektren entnommen. Die Zahl direkt gebundener Protonen konnte mittels APT-Spektren (Attached Proton Test) oder über zweidimensionale C,H-COSY-Experimente (*Correlated Spectroscopy*) ermittelt werden. Die Signale werden mit „q“ für CH₃-, „t“ für CH₂-, „d“ für CH- und „s“ für quaternäre Kohlenstoffatome bezeichnet. Kohlenstoff-Fluor-Kopplungen werden in der Form „^xJ_{C,F}“ angegeben, wobei x die Zahl der zwischen den koppelnden Atomen liegenden Bindungen angibt. Für die Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den jeweiligen Atomen wurden Integrale (¹H-NMR), Multiplizitäten und Vergleiche mit analogen Verbindungen herangezogen. Nicht-triviale Signalzuordnungen wurden mittels H,H-COSY-, HMBC- und HMQC-Experimenten vorgenommen.

Molsieb

Molsieb (3 Å und 4 Å) von *Roth* wurde bei 300°C im Vakuum bei ca. 0.03 mbar getrocknet und unter Inertgas gelagert.

Niedrigauflösende Massenspektroskopie (LR-MS)

In zahlreichen Fällen war aufgrund schlechter Verdampfbarkeit oder zu hoher Massen der entsprechenden Substanzen die gaschromatographiegekoppelte Massenspektrometrie nicht möglich. In diesen Fällen wurde das Massenspektrum durch Direct-Inlet-Prozedur (DIP-MS) an dem Gerät MAT Incos 50 Galaxy System der Firma *Finnigan* ermittelt (Elektronenstoßionisation (EI), Ionisationspotential: 70 eV, Lösemittel: DCM). Die Prozentangaben beziehen sich auf den Basispeak (100%).

Polarisationsmikroskopie (PM)

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit dem Mikroskop Laborlux 12 Pol der Firma *Leitz* durchgeführt. Verwendet wurden folgende Objektive:

160/-, L10/0.22P, UT 16/0.34 (Orthoskopie)

160/–, L32/0.40P, UT 50/0.62 (Orthoskopie, Konoskopie)

Maßstäbe wurden durch Fotografieren einer Eichskala unter identischen Einstellungen ermittelt.

Als Heizeinheit wurde der Heiztisch THMS 600 mit Kontrolleinheit THM 91 der Firma *Linkham* verwendet. Die gemessenen Temperaturwerte wurden anhand einer linearen Kalibrierkurve von 8 Standardsubstanzen zwischen 50 und 300 °C korrigiert.

Quantenmechanische Rechnungen

Für molekulare Simulationen wurde die Software Gaussian 03^[212] der Firma *Gaussian Inc.* verwendet. Alle Rechnungen wurden mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des Becke-Drei-Parameter-Hybrid-Funktional^[213] mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang and Parr^[214] (B3LYP) in Kombination mit dem Basissatz 6-311G(d) durchgeführt.

Reagenzien

Verwendet wurden Reagenzien des Reinheitsgrades $\geq 97\%$ der Firmen *Aldrich*, *Fluka*, *Merck* oder *Sigma* ohne weitere Reinigung. BuLi (*Chemetall*) wurde als Lösung in Hexan und PhLi (*Chemetall*) als Lösung in Dibutylether eingesetzt. Die Konzentrationen von BuLi und PhLi wurden jeweils durch Titration bestimmt.^[215]

Röntgenbeugung an Flüssigkristallen (SAXS, WAXS)

Als Röntgenstrahlungsquelle diente ein Generator der Firma Siemens, der Ni-gefilterte Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) lieferte.

Kleinwinkelstreuung (SAXS) wurde an unorientierten Proben in einem Kapillarröhrchen (0.7 mm) mit einer temperierbaren Kratky-Kamera der Firma *A. Paar* unter Verwendung eines Zähl drahtes der Firma *M. Braun* gemessen. Als Eichsubstanz diente Cholesterylpalmitat.

Weitwinkelstreuung (WAXS) wurde an einer im Magnetfeld (1.5 T) ausgerichteten Probe mit einer hausangefertigten Flachfilm-Kamera gemessen. Die Probe wurde freistehend in einen Lochprobenhalter (0.7 mm) eingebracht und in einem Messingblock mit einer Temperiereinheit der Firma *Lakeshore* temperiert.

Das zweidimensionale Diffraktionsmuster wurde mittels Bildplatten der Marke *Fuji BAS SR 3000* detektiert und mit der Software X-Ray 1.0 der *Université Mons Hainaut* ausgewertet.

Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Messungen für die Einkristallstrukturanalyse wurden auf einem Kappa-CCD-Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Nonius* durchgeführt. Für die Rechnungen und die Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELX-97 verwendet; visuelle Darstellung erfolgte unter Verwendung des Programms Diamond 3.0 der Firma *Crystal Impact*.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Polarisationsmikroskops (siehe dort) oder der DSC (siehe dort) bestimmt. Bei Bestimmung mittels DSC sind alle enantiotropen Phasenübergänge mit den dazugehörigen Übergangsenthalpien angegeben. Lösemittel(gemische) aus denen umkristallisiert wurde, sind in Klammern angegeben.

UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis)

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem DU 800 Spektrometer der Firma *Beckman Coulter* aufgenommen. Die Küvettenbreite betrug 1 cm. Das verwendete Lösemittel, sowie die Konzentration sind in Klammern angegeben. Intensive Banden werden mit „s“ für *strong*, mäßig intensive mit „m“ für *medium* und jene mit geringer Intensität mit „w“ für *weak* bezeichnet.

6.2 Allgemeine Synthesevorschriften

6.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Veretherung (Methode A)

Eine 1.5 molare Lösung von 4-Bromphenol (1 Äq.) in Aceton wurde mit 1.1 Äq feingemörsertem Kaliumcarbonat, 0.1 Äq. feingemörsertem Kaliumiodid und 1 Äq. Alkyltosylat versetzt und für 12 Stunden unter starkem Rühren refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert. Im Vakuum wurde das Produkt von Lösemittelrückständen befreit.

6.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Miyaura- Kupplung (Methode B)

In einem inertisierten Schlenkkolben wurde eine 0.12 molare Lösung des Bromisatins (1 Äq.) in entgastem DME unter Rühren mit 1.1 bis 1.2 Äq. Boronsäure und 3 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) versetzt und auf 90 °C erwärmt. Nachdem alle Feststoffe gelöst waren, wurden 3 Äq. einer (durch halbstündiges Durchleiten von Argon entgasten) 1 molaren wässrigen Kaliumphosphatlösung zugegeben und für weitere 8 Stunden bei 90 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf ein ca. 0.5 molares HCl/Eis-Gemisch gegeben und für weitere 12 Stunden gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend mit einer 15:1-Mischung aus DCM/MTBE an Kieselgel chromatographiert.

6.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Miyaura- Kupplung (Methode C)

Methode C unterscheidet sich von Methode B lediglich durch eine reduzierte Zugabe von Katalysator (2 mol%) und Kaliumphosphatlösung (2 Äq.). Ein Einfluss auf die Ausbeuten konnte nicht beobachtet werden.

6.2.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Esterkupplung von Isatin-Derivaten (Methode D)

Zu einer 0.1 molaren Lösung des Isatin-Derivats (1 Äq.) in abs. Acetonitril wurden 1.5 Äq. des Kupplungspartners, 1.5 Äq. DCC und 0.2 Äq DMAP gegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in DCM aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer 15:1-Mischung aus DCM/MTBE an Kieselgel chromatographiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

6.2.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Methylierung von Isatin-Derivaten (Methode E)

Zu einer 0.04 molaren Lösung des Isatin-Derivates (1 Äq.) in abs. DMF wurden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 2 Äq. feingemörstertes Kaliumcarbonat gegeben, woraufhin sich die Lösung braun verfärbte. Nach einer halben Stunde wurden 1.1 Äq. Methyljodid (Farbumschlag ins Rötliche) zugegeben und die Lösung für 2 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Zur Vernichtung überschüssigen Methyljodids wurde ein Überschuss Wasser zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 12 Stunden gerührt. Nach Zugabe von Ethylacetat wurde die organische Phase abgetrennt und fünfmal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit einer 15:1-Mischung aus DCM/MTBE an Kieselgel chromatographiert.

6.2.6 Allgemeine Synthesevorschrift zur Acetylierung von Isatin-Derivaten (Methode F)

Zu einer 0.05 molaren Lösung des Isatin-Derivates (1 Äq.) in Ethylacetat wurden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 20 Äq. Acetanhydrid gegeben. Nach Zugabe katalytischer Mengen (2-4 Tropfen) 60% Perchlorsäure^[179] wurde für eine weitere Stunde gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach gelb änderte. Die organische Phase

wurde dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.^{xvi}

6.2.7 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Indigo-Derivate (Methode G)

Eine 0.1 molare Lösung des Isatin-Derivates (1 Äq.) in abs. Toluol wurde mit 1.05 Äq. Phosphorpentachlorid versetzt und unter starkem Rühren auf 100 °C erwärmt. Nach 4 Stunden wurden 2.2 Äq Thiophenol zu der dunkelroten Lösung gegeben und bei 50 °C für weitere 16 Stunden gerührt. Nach Zugabe des 1.5fachen Volumens an Methanol^{xvii} wurde das Produkt als farbiger Feststoff abfiltriert. Da die meisten der auf diese Weise synthetisierten Produkte eine sehr geringe Löslichkeit in fast allen Lösemitteln aufweisen, konnte eine weitere Aufreinigung und Analyse nicht durchgeführt werden. Bei löslichen Verbindungen ist die weitere Aufreinigung im entsprechenden Kapitel vermerkt.

6.2.8 Allgemeine Synthesevorschrift zur Acetylierung von Indigo-Derivaten (Methode H)

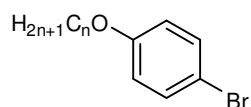
Ein Äq. *N,N'*-unsubstituiertes Indigo-Derivat wurde im 50fachen Massenüberschuss von NMP suspendiert und mit 50 Äq. Acetanhydrid und 50 Äq. Acetylchlorid versetzt und für 6 Stunden auf 90 °C erwärmt. Nach Zugabe des doppelten Volumens Ethylacetat und Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und fünfmal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt mit DCM an Kieselgel chromatographiert. Anschließend wurde der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

^{xvi} Da sich die acetylierten Isatin-Derivate auf Kieselgel zersetzen, konnte keine chromatographische Aufreinigung erfolgen, oft blieben geringe Spuren des Substrates zurück.

^{xvii} Im Falle unlöslicher Produkte entsteht häufig eine sehr feinkolloidale Suspension, deren Partikelgröße für die meisten Filter und Glasfritten zu klein ist. Die Zugabe von Methanol bewirkt eine Aggregation dieser Partikel. Im Falle löslicher Produkte werden diese durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

6.3 Synthese der Flügelgruppen-Kupplungspartner

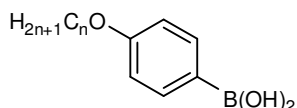
6.3.1.1.1 1-Brom-4-alkoxybenzol



34a-f, n = 6,8,10,11,12,14

Die Umsetzung erfolgte gemäß Literatur zur Synthese von 1-Brom-4-dodecyloxybenzol (**34e**).^[151] Ausbeuten und analytische Daten sind in Tabelle 43 zusammengefasst.

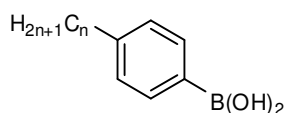
6.3.1.1.2 4-Alkyloxyphenylboronsäure



35a-f, n = 6,8,10,11,12,14

Die Umsetzung erfolgte gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**).^[155] Ausbeuten und analytische Daten sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

6.3.1.1.3 4-Alkylphenylboronsäure



50a-e, n = 6,8,10,12,14

Die Umsetzung erfolgte gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**).^[155] Die Auftrennung der Isomere gelang durch Chromatographie an Kieselgel mit einem 3: 1 Gemisch aus Ethylacetat und

Cyclohexan unter Zugabe von 2.5% Ameisensäure. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tabelle 45 zusammengefasst.

Tabelle 43: Analytische Daten und Ausbeuten der 1-Brom-4-alkoxybenzole (**34a-f**).

n	GC-MS [min/m/z (%), ⁸¹ Br			IR [cm ⁻¹]				¹ H-NMR [ppm (³ J [Hz])]			¹³ C-NMR [ppm]						n _D ²⁵ o. Smp. [°C]	Ausb. [%]	
	τ _R	M ⁺	M ⁺ -C _n H _{2n+1}	s	s	s	s	2/6-H	3/5-H	α-CH ₂	C-4	C-2/6	C-3/5	C-1	α-CH ₂	CH ₃			
34a	6	7.87	258 (85)	174 (100) ^{[156]a}	2927	1466	1240	818 ^{[156]a}	7.33 (9.1)	6.75 (9.0)	3.89 (6.6) ^{[156]b}	158.22	132.14	116.26	112.51	68.24	14.01	1.5277	96
34b	8	8.77	286 (48)	174 (100) ^{[156]a}	2920	1466	1240	818 ^{[156]a}	7.35 (9.1)	6.76 (9.0)	3.89 (6.6) ^{[156]a}	158.21	132.11	116.23	116.23	68.20	14.07	1.5205	97
34c	10	10.00	314 (37)	174 (100)	2921	1466	1241	818	7.36 (9.0)	6.78 (9.0)	3.91 (6.6) ^{[216]a}	158.22	132.13	116.25	112.50	68.22	14.10	1.5139	93
34d	11	10.39	328 (13)	174 (100)	2921	1466	1242	819	7.34 (8.9)	6.75 (8.9)	3.89 (6.5) ^[217]	158.20	132.13	116.23	112.49	68.20	14.12	30	92
34e	12	10.77	342 (52)	174 (100)	2913	1473	1237	819 ^{[151]a}	7.35 (9.0)	6.78 (9.0)	3.91 (6.6) ^{[151]a}	158.23	132.15	116.27	112.51	68.25	14.11 ^{[151]a}	34	94 (72) ^[151]
34f	14	11.44	370 (49)	174 (100)	2914	1467	1240	820	7.36 (9.0)	6.77 (9.0)	3.91 (6.6) ^{[155]a}	158.23	132.18	116.30	112.55	68.28	14.14	43	91

a) gute Übereinstimmung mit der Literatur; b) mäßige Übereinstimmung mit der Literatur.

Tabelle 44: Analytische Daten und Ausbeuten der 4-Alkoxyphenylboronsäuren (**35a-f**).

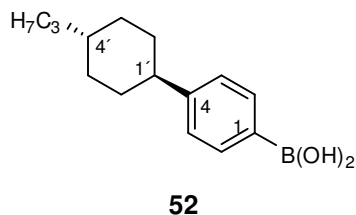
n	IR [cm ⁻¹]					¹ H-NMR [ppm (³ J [Hz])]			¹³ C-NMR [ppm]						Smp [°C]	Ausb. [%]	
	b	m	s	s	s	2/6-H	3/5-H	α-CH ₂	C-4	C-2/6	C-1	C-3/5	α-CH ₂	CH ₃			
35a	6	3320	2931	1602	1245	1169 ^{[149]a}	8.13 (8.5)	6.98 (8.5)	4.08 (6.5) ^{[149]b}	162.72	137.42	122.06	113.93	67.82	14.04	91 (85) ^[149]	78
35b	8	3360	2918	1599	1242	1169 ^{[149]a}	8.13 (8.5)	6.98 (8.6)	4.01 (6.5) ^{[149]a}	162.75	137.43	122.05	113.96	67.85	14.10	96	80
35c ^[218]	10	3404	2916	1599	1241	1169	8.15 (8.5)	7.00 (8.5)	4.04 (6.6)	162.78	137.45	122.12	113.99	67.88	14.12	79	71
35d	11	3406	2915	1601	1243	1172	8.13 (8.1)	6.98 (8.1)	4.01 (6.4) ^{[155]b}	162.72	137.43	121.99	113.94	67.84	14.12	81 (81) ^[155]	86 (75) ^[155]
35e	12	3406	2916	1600	1243	1171	8.15 (8.6)	7.00 (8.6)	4.04 (6.6) ^{[155]a}	162.78	137.45	122.08	113.98	67.88	14.12	82 (68) ^[155]	76 (69) ^[155]
35f	14	3393	2915	1607	1252	1185	8.15 (8.5)	7.00 (8.5)	4.04 (6.6) ^{[155]a}	162.78	137.45	122.01	113.98	67.88	14.12	86 (67) ^[155]	72 (66) ^[155]

a) gute Übereinstimmung mit der Literatur; b) mäßige Übereinstimmung mit der Literatur.

Tabelle 45: Analytische Daten und Ausbeuten der 4-Alkylphenylboronsäuren (**50a-e**).

n	IR [cm ⁻¹]						¹ H-NMR [ppm (³ J [Hz])]			¹³ C-NMR [ppm]						Smp [°C]	Ausb. [%]	
	b	m	s	s	s	s	2/6-H	3/5-H	α-CH ₂	C-4	C-2/6	C-3/5	C-1	α-CH ₂	CH ₃			
50a ^[153]	6	3320	2922	1608	1338	1178	1019	8.15 (7.8)	7.32 (7.8)	2.70 (7.6)	147.86	135.69	128.10	127.46	36.31	14.09	72	56
50b ^[153]	8	3372	2920	1608	1337	1180	1019	8.15 (7.9)	7.32 (7.9)	2.69 (7.7)	147.88	135.69	128.11	127.50	36.33	14.12	57	51
50c ^[219]	10	3357	2918	1608	1337	1180	1019	8.15 (7.9)	7.32 (7.9)	2.69 (7.7)	147.88	135.69	128.10	127.45	36.32	14.12	82	56
50d ^[220]	12	3366	2916	1607	1336	1179	1020	8.13 (7.7)	7.30 (7.6)	2.68 (6.7)	147.92	135.69	128.12	127.46	36.33	14.12	88	40
50e	14	3359	2915	1608	1339	1179	1020	8.13 (7.8)	7.30 (7.9)	2.67 (7.7)	147.94	135.69	128.12	127.38	36.34	14.12	93	56

6.3.1.1.4 4-(4-Propylcyclohexyl)phenylboronsäure



Es wurden 70 mmol (19.68 g) 1-Brom-4-(4-propylcyclohexyl)benzol (**51**) gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 15.16 g (88%) **52** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₅H₂₃BO₂): 246.1529;

Smp. (PE): 176 °C;

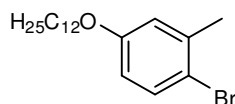
DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1) : R_f = 0.15;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3360 (bw), 2916 (m), 2845 (m), 1607 (m), 1445 (w), 1408 (m), 1336 (s), 1308 (s), 1183 (m), 1018 (w), 833 (w), 758 (m), 735 (w), 695 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H; 2-H und 6-H), 7.34 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3-H und 5-H), 2.55 t, ³J = 7.7 Hz, 1H; 1'-H), 1.92 (m, 4H; ax-2'-H, ax-3'-H, ax-5'-H, ax-6'-H), 1.53 (m, 2H; eq-2'-H und eq-6'-H), 1.36 (m, 2H; β -CH₂), 1.27 (m, 1H; 4'-H), 1.24 (m, 2H; α -CH₂), 1.10 (m, 2H; eq-3'-H und eq-5'-H), 0.92 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 152.72 (s; C-4), 135.76 (d; C-2 und C-6), 127.72 (s; C-1), 126.55 (d; C-3 und C-5), 45.00 (d; C-1'), 39.73 (t; α -CH₂), 37.03 (d; C-4'), 34.12 (t; C-2' und C-6'), 33.54 (t; C-3' und C-5'), 20.04 (t; β -CH₂), 14.42 (q; CH₃).

6.3.1.1.5 1-Brom-4-dodecyloxy-2-methylbenzol



Es wurden 50 mmol (9.35 g) m-Bromkresol (**56**) gemäß Literatur zur Synthese von 1-Brom-4-dodecyloxybenzol (**34e**) umgesetzt.^[151] Nach chromatographischer Aufreinigung (SiO₂, cHex) wurden 14.55 g (82%) **57** als farbloses Öl erhalten.

Molmasse (C₁₉H₃₁BrO): 355.3528;

n_D²²: 1.5132;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 5:1): R_f = 0.66;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (s), 2850 (s), 1588 (w), 1571 (m), 1466 (s), 1377 (m), 1306 (s), 1288 (s), 1237 (s), 1170 (s), 1142 (m), 1126 (m), 1051 (m), 1022 (s), 861 (m), 840 (m), 794 (m), 720 (w), 962 (w), 636 (m);

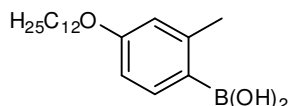
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H; 6-H), 6.77 (d, ⁴J = 2.9 Hz, 1H; 3-H), 6.59 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 1H; 5-H), 3.89 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 2.35 (s, 3H; 2-CH₃), 1.75 (m, 2H; β -CH₂), 1.42 (m, 2H; γ -CH₂), 1.30-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.88 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 158.34 (s; C-4), 138.65 (s; C-2), 132.70 (d; C-6), 117.10 (d; C-3), 115.11 (s; C-1), 113.44 (d; C-5), 68.14 (t; α -CH₂), 31.91, 29.65, 29.38, 29.35 (4 \times t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.01 (t; γ -CH₂), 23.09 (q; C-3-CH₃), 22.69 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

GC-MS (50-300M): τ_R = 11.08 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 356 (39) [M⁺ für ⁸¹Br], 354 (40) [M⁺ für ⁷⁹Br], 276 (36) [M⁺-Br], 188 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅ für ⁸¹Br], 186 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅ für ⁷⁹Br], 108 (14) [M⁺-C₁₂H₂₅ -Br];

EA (%) ber. für C₁₉H₃₁BrO: C 64.22, H 8.79, gef.: C 64.60, H 8.87.

6.3.1.1.6 4-Dodecyloxy-2-methylphenylboronsäure (**58**)



58

Es wurden 40 mmol (14.2 g) m-Bromkresol (**57**) gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 11.38 g (89%) **58** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₉H₃₃BO₃): 320.2745;

Smp. (PE): 67 °C;

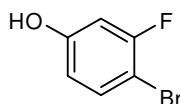
DC (SiO₂, EtOAc): R_f = 0.61;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3744 (w), 2917 (s), 2859 (s), 1600 (s), 1558 (m), 1469 (m), 1418 (m), 1341 (s), 1282 (s), 1236 (s), 1174 (m), 1126 (m), 1034 (m), 810 (m), 688 (m), 613 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 6-H), 6.78 (m, 2H; 3-H und 5-H), 3.89 (t, ³J = 4.0 Hz, 2H; α -CH₂), 2.77 (s, 3H; 2-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.41 (m, 2H; γ -CH₂), 1.30-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.17$ (s; C-4), 148.51 (s; C-2), 139.30 (d; C-6), 116.77 (d; C-3), 110.85 (d, C-5), 67.71 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 31.93, 29.62, 29.42, 29.37 ($4 \times$ t; CH_2), 29.26 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 26.05 (t; $\gamma\text{-CH}_2$), 23.35 (q; C-3- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.70 (t; CH_2), 14.12 (q; CH_3).^{xviii}

6.3.1.1.7 4-Brom-3-fluorphenol



60

Es wurden 80 mmol (9.00 g) 3-Fluorphenol gemäß Literatur mit 81 mmol (12.96 g) Brom umgesetzt.^[164] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 4.01 g (19%) **60** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse ($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrFO}$): 190.9978;

Smp. (PE): 71°C (71.5-72.5 °C),^[164]

DC (SiO_2 , *c*Hex / EtOAc = 3:1): $R_f = 0.38$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3334$ (bw), 1595 (s), 1484 (s), 1442 (s), 1296 (s), 1238 (m), 1215 (m), 1148 (s), 1123 (s), 1042 (m), 961 (s), 839 (m), 799 (m), 735 (m), 607 (s);

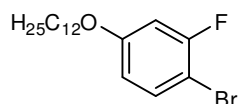
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (m, 1H; 5-H), 6.64 (dd, $^3J_{\text{H,F}} = 9.7$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 1H; 2-H), 6.52 (ddd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{H,F}} = 1.0$ Hz, 1H; 6-H), 5.21 (s, 1H; OH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.38$ (s, $^1J_{\text{C,F}} = 246.8$ Hz; C-3), 155.92 (s, $^3J_{\text{C,F}} = 10.2$ Hz; C-1), 133.59 (d; C-5), 112.63 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.9$ Hz; C-6), 104.51 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 25.2$ Hz; C-2), 99.59 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 21.1$ Hz; C-4);

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.2 MHz, CDCl_3): $\delta = -105.04$ (m; 3-F);

GC-MS (50-300M): $\tau_R = 6.37$ min; (EI, 70 eV) m/z (%): 192 (100) [M^+ für ^{81}Br], 190 (100) [M^+ für ^{79}Br], 111 (17) [$\text{M}^+\text{-Br}$], 83 (80), 57 (28).

6.3.1.1.8 1-Brom-2-fluor-4-dodecyloxybenzol



61

Es wurden 16 mmol (3.07 g) 4-Brom-3-fluorphenol (**60**) gemäß Literatur zur Synthese von 1-Brom-4-dodecyloxybenzol (**34e**) umgesetzt.^[151] Nach chromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *c*Hex) wurden 5.57 g (97%) **61** als farbloses Öl erhalten.

Molmasse ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BrFO}$): 359.3167;

^{xviii} Das Signal des quaternären C-1 konnte bei **58** nicht gefunden werden.

n_D^{20} : 1.5013;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.75;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1603 (m), 1582 (m), 1487 (s), 1465 (m), 1320 (m), 1290 (m), 1260 (m), 1165 (s), 1143 (m), 1051 (w), 1016 (w), 830 (m), 790 (w), 718 (w), 641 (w);

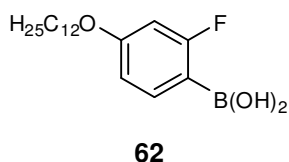
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (m, 1H; 6-H), 6.66 (dd, ³J_{H,F} = 10.5 Hz, ⁴J = 2.8 Hz, 1H; 3-H), 6.57 (ddd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.8 Hz, ⁵J_{H,F} = 0.9 Hz, 1H; 6-H), 3.89 (t ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂); 1.75 (m, 2H; β -CH₂), 1.48-1.18 (m, 18H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 159.75 (s, ³J_{C,F} = 9.8 Hz; C-4), 159.43 (s, ¹J_{C,F} = 246.0 Hz; C-2), 133.19 (d; C-6), 111.82 (d, ⁴J_{C,F} = 2.5 Hz; C-5), 103.25 (d, ²J_{C,F} = 25.4 Hz; C-3), 98.88 (s, ²J_{C,F} = 21.2 Hz; C-1), 68.60 (t; α -CH₂), 31.91, 29.63, 29.57, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.01 (t; β -CH₂), 25.93 (t; γ -CH₂), 22.68 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

¹⁹F-NMR (282.2 MHz, CDCl₃): δ = -105.50 (m; 2-F);

GC-MS (50-300M): τ_R = 10.73 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 360 (15) [M⁺ für ⁸¹Br], 358 (16) [M⁺ für ⁷⁹Br], 280 (4) [M⁺-Br], 192 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅ für ⁸¹Br], 190 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅ für ⁷⁹Br], 112 (19), 97 (7), 83 (16), 69 (19), 57 (37), 43 (39).

6.3.1.1.9 2-Fluor-4-dodecyloxyphenylboronsäure



Es wurden 7.7 mmol (2.79 g) **61** gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 1.67 g (63%) **62** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₈H₃₀BFO₃): 324.2384;

Smp. (PE): 92 °C;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.25;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3508 (bw), 3351 (bw), 3208 (bw), 2917 (s), 2850 (m), 1621 (s), 1565 (m), 1469 (m), 1429 (m), 1381 (m), 1345 (s), 1289 (m), 1232 (w), 1194 (w), 1147 (m), 1114 (s), 1027 (m), 1004 (m), 956 (w), 933 (w), 837 (m), 784 (m), 725 (m), 647 (m);

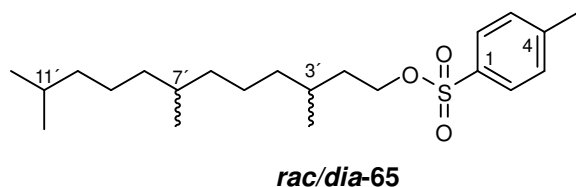
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (m, 1H; 6-H), 6.71 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H; 5-H), 6.53 (dd, ³J_{H,F} = 13.0 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 3-H), 3.95 (t ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂); 1.77 (m, 2H; β -CH₂), 1.48-1.18 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 169.04 (s, ¹J_{C,F} = 255.1 Hz; C-2), 163.43 (s; C-4), 137.47 (d, ³J_{C,F} = 9.7 Hz; C-6), 111.02 (d; C-5), 101.31 (d, ²J_{C,F} = 29.5 Hz; C-3), 68.38 (t; α -CH₂),

31.92, 29.64, 29.58, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.03 (t; β-CH₂), 25.95 (t; γ-CH₂), 22.69 (t; CH₂), 14.12 (q; CH₃);^{xix}

¹⁹F-NMR (282.2, CDCl₃): δ = -107.56 (m; 2-F).

6.3.1.1.10 *rac/dia*-3,7,11-Trimethyldodecyl 4-methylbenzolsulfonat^[221]



Es wurden 100 mmol (22.82 g) *rac/dia*-64 gemäß Literatur zur Synthese von **70** umgesetzt.^[167] Nach chromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 3:1) wurden 30.59g (80%) *rac/dia*-65 als hellgelbes Öl erhalten.

Molmasse (C₂₂H₃₈O₃S): 382,6003;

n_D²⁰: 1.4826;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 5:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948 (s), 2919 (s), 2860 (m), 1597 (w), 1493 (w), 1461 (m), 1362 (s), 1305 (w), 1286 (w), 1208 (w), 1187 (s), 1174 (s), 1096 (m), 1019 (w), 942 (s), 888 (m), 813 (s), 761 (m), 705 (w), 689 (w), 662 (s);

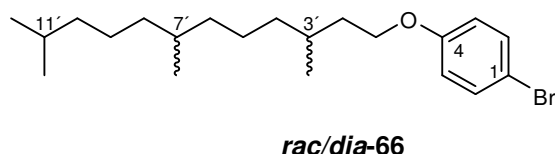
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 2-H und 6-H), 7.32 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 3-H und 5-H), 4.04 (m, 2H; 1'-H), 2.42 (s, 3H; 4-CH₃), 1.54 (m, 4H; 3 × CH und *trans*-2'-H) 1.40-0.97 (m, 13H; *cis*-2'-H und 6 × CH₂), 0.83 (m, 12H; 4 × CH₃);

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 144.56 (s; 4-C), 133.21 (s; C-1), 129.75 (d; C-3 und C-4), 127.84 (d; C-2 und C-6), 69.08 (t; C-1'), 39.32, 37.32, 37.21, 36.95 (4 × t; CH₂), 35.66 (t; C-2'), 32.71 (d; C-7'), 29.17 (d; C-3'), 27.95 (d; C-11'), 24.76, 24.15 (2 × t; CH₂), 22.69, 22.59 (2 × q; C-11'-(CH₃)₂), 21.60 (q; C-1-CH₃), 19.65, 19.16 (2 × q; C-3'-CH₃ und C-7'-CH₃);

GC-MS (50-300M): τ_R = 12.01 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 210 (13), 173 (5), 155 (3), 140 (6), 125 (20), 97 (24), 70 (100), 55 (81), 39 (12).

^{xix} Das Signal des quaternären C-1 konnte bei **62** nicht gefunden werden

6.3.1.1.11 *rac/dia*-1-Brom-4-(3',7',11'-trimethyldodecyloxy)benzol^[198]



Es wurden 30 mmol (11.48 g) *rac/dia*-65 gemäß Methode A umgesetzt. Nach Aufreinigung wurden 5.87 g (51%) *rac/dia*-66 als farbloses Öl erhalten.

Molmasse (C₂₁H₃₅BrO): 382.4060;

n_D²⁰: 1.5032;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 5 : 1) R_f = 0.67;

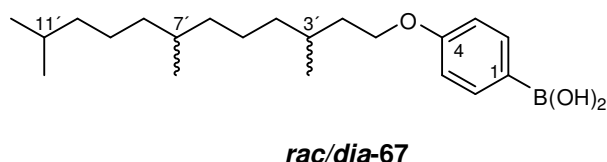
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948 (bs), 2922 (bs), 2860 (bs), 1590 (m), 1576 (m), 1488 (s), 1471 (s), 1377 (m), 1361 (w), 1284 (m), 1242 (s), 1169 (m), 1099 (w), 1071 (m), 1019 (w), 1001 (m), 819 (s), 734 (w), 642 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 2-H und 6-H), 6.76 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 3-H und 5-H), 3.93 (m, 2H; 1'-H), 1.81 (m, 1H; *trans*-2'-H), 1.60 (m, 4H; 3 × CH und *cis*-2'-H), 1.44-0.97 (m, 12H; 6 × CH₂), 0.83 (m, 12H; 4 × CH₃);

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 158.21 (s; C-4), 132.15 (d; C-2 und C-6), 116.27 (d; C-3 und C-5), 112.52 (s; C-1), 66.56 (t; C-1'), 39.53, 37.36, 37.32, 37.28 (4 × t; CH₂), 36.04 (t; C-2'), 32.77 (d; C-7'), 29.81 (d; C-3'), 27.88 (d; C-11'), 24.81, 24.32 (2 × t; CH₂), 22.72, 22.63 (2 × q; C-11'-(CH₃)₂), 19.72, 19.67 (2 × q; C-3'-CH₃ und C-7'-CH₃);

GC-MS (50-300M): τ_R = 11.23 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 384 (7) [M⁺ für ⁸¹Br], 382 (7) [M⁺ für ⁷⁹Br], 304 (32) [M⁺-Br], 174 (19) [M⁺-C₁₅H₃₁ für ⁸¹Br], 172 (20) [M⁺-C₁₅H₃₁ für ⁷⁹Br], 147 (3), 126 (19), 111 (12), 94 (100), 85 (21), 70 (45), 57 (61), 43 (48).

6.3.1.1.12 *rac/dia*-4-(3',7',11'-Trimethyldodecyloxy)phenylboronsäure



Es wurden 14 mmol (5.36 g) *rac/dia*-66 gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 3.36 g (69%) *rac/dia*-67 als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse (C₂₁H₃₇BO₃): 348.3277;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.15;

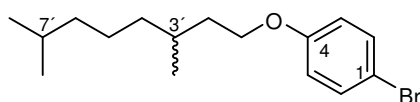
Smp.: hochviskoses Öl;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3194 (bw), 2948 (m), 2922 (m), 2860 (m), 1600 (s), 1565 (w), 1507 (w), 1459 (m), 1410 (m), 1340 (s), 1303 (s), 1241 (s), 1168 (s), 1106 (w), 1007 (w), 977 (w), 878 (w), 833 (m), 747 (s), 689 (s);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.14 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H; 2-H und 6-H), 6.99 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H; 3-H und 5-H), 4.07 (m, 2H; 1'-H), 1.86 (m, 1H; *trans*-2'-H), 1.66 (m, 4H; 3 \times CH und *cis*-2'-H), 1.44-0.97 (m, 12H; 6 \times CH_2), 0.83 (m, 12H; 4 \times CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 162.75 (s; 4-C), 137.45 (d; C-2 und C-6), 122.02 (s; C-1), 113.99 (d; C-3 und C-5), 66.18 (t; C-1'), 39.37, 37.38, 36.20 (3 \times t; CH_2), 36.12 (t; C-2'), 32.79 (d; C-7'), 29.87 (d; C-3'), 27.98 (d; C-11'), 24.82, 24.35 (2 \times t; CH_2), 22.73, 22.63 (2 \times q; C-11'-(CH_3)₂), 19.74, 19.68 (2 \times q; C-3'- CH_3 und C-7'- CH_3).

6.3.1.1.13 *rac*-1-Brom-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol^[198]



***rac*-71**

Es wurden 50 mmol (15.55 g) *rac*-70 gemäß Methode A umgesetzt. Nach Aufreinigung wurden 11.68 g (72%) *rac*-71 als farbloses Öl erhalten. *S*-71 wurde in analoger Weise ausgehend von *S*-70 erhalten.

Molmasse ($\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BrO}$): 313.2731;

n_{D}^{23} : 1.5131;

DC (SiO_2 , *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.70;

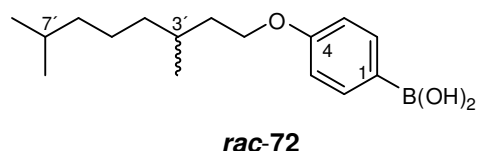
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2945 (s), 2925 (s), 2864 (m), 1589 (m), 1576 (m), 1487 (s), 1471 (s), 1382 (m), 1362 (w), 1284 (s), 1241 (s), 1169 (s), 1099 (w), 1071 (m), 1018 (m), 1001 (m), 876 (w), 819 (s), 796 (w), 731 (w), 694 (w), 642 (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H; 2-H und 6-H), 6.82 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H; 3-H und 5-H), 3.99 (m, 2H; 1'-H), 1.86 (m, 1H; *trans*-2'-H), 1.69 (m, 1H; 3'-H), 1.62 (m, 1H; *cis*-2'-H), 1.58 (m, 1H 7'-H), 1.40 (m, 2H; 4'-H), 1.32 (m, 2H; 5'-H), 1.20 (m, 2H; 6'-H), 0.98 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H; 3'- CH_3), 0.91 (d, 3J = 6.6 Hz, 6H; 7'-(CH_3)₂);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 158.18 (s; C-4), 132.13 (d; C-2 und C-6), 116.24 (d; C-3 und C-5), 112.50 (s; C-1), 66.51 (t; C-1'), 39.20 (t; C-6'), 37.24 (t; C-4'), 36.06 (t; C-2'), 29.78 (d; C-3'), 27.95 (d; C-7'), 24.63 (t; C-5'), 22.69, 22.59 (2 \times q; C-7'-(CH_3)₂), 19.61 (q; C-3'- CH_3);

GC-MS (50-300M): $\tau_R = 9.61$ min; (EI, 70 eV) m/z (%): 314 (20) [M^+ für ^{81}Br], 312 (20) [M^+ für ^{79}Br], 174 (96) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ für ^{81}Br], 172 (100) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ für ^{79}Br], 157 (7), 111 (9), 85 (29), 71 (37), 57 (56), 43 (66).

6.3.1.1.14 *rac*-4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenylboronsäure^[152]



Es wurden 32.7 mmol (10.25 g) *rac*-71 gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 5.99 g (66%) *rac*-72 als farbloser Feststoff erhalten. *S*-72 wurde in analoger Weise ausgehend von *S*-71 erhalten.

Molmasse ($\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BO}_3$): 278.1948;

Smp. (PE): 79 °C;

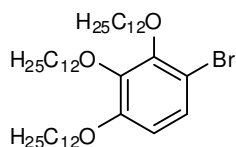
DC (SiO_2 , *c*Hex / EtOAc = 3:1): $R_f = 0.02-0.15$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3390$ (bw), 2952 (m), 2923 (m), 2864 (m), 1601 (s), 1566 (m), 1513 (w), 1461 (w), 1410 (m), 1362 (s), 1345 (s), 1303 (s), 1271 (m), 1244 (s), 1167 (s), 1108 (m), 1047 (m), 1002 (m), 970 (m), 879 (w), 824 (m), 785 (w), 745 (s), 733 (m), 687 (s), 644 (m);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.13$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H; 2-H und 6-H), 6.99 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 3-H und 5-H), 4.06 (m, 2H; 1'-H), 1.87 (m, 1H; *trans*-2'-H), 1.70 (m, 1H; 3'-H), 1.61 (m, 1H; *cis*-2'-H), 1.56 (m, 1H 7'-H), 1.38 (m, 4H; 4'-H und 5'-H), 1.18 (m, 2H; 6'-H), 0.98 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H; 3'- CH_3), 0.90 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H; 7'-(CH_3)₂);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.70$ (s; C-4), 137.43 (d; C-2 und C-6), 122.04 (s; C-1), 113.95 (d; C-3 und C-5), 66.14 (t; C-1'), 39.25 (t; C-6'), 37.32 (t; C-4'), 36.15 (t; C-2'), 29.86 (d; C-3'), 27.98 (d; C-7'), 24.68 (t; C-5'), 22.73, 22.63 (2 × q; C-7'-(CH_3)₂), 19.69 (q; C-3'- CH_3).

6.3.1.1.15 1-Brom-2,3,4-tridodecyloxybenzol



75

30 mmol (18.92 g) **74** wurden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 36 mmol (6.41 g) NBS versetzt. Es wurde 20 Stunden bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde

filtriert und das Filtrat dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt mit Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert. Es konnten 8.063 g (38%) **75** als hochviskoses, farbloses Öl isoliert werden.

Molmasse ($C_{42}H_{77}BrO_3$): 709.9630;

n_d^{23} : 1.4923;

DC (SiO_2 , $cHex$ / $EtOAc$ = 30:1): R_f = 0.63;

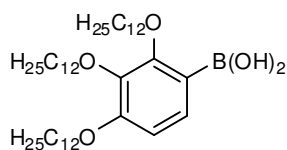
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1570 (w), 1463 (m), 1439 (m), 1376 (m), 1294 (m), 1254 (w), 1209 (m), 1085 (s), 1001 (m), 916 (w), 787 (w), 720 (m);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.13 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H; 6-H), 6.52 (d, 3J = 9.0 Hz, 1H; 5-H), 3.95 (m, 6H; 3 \times α - CH_2), 1.75 (m, 6H; β - CH_2), 1.45 (m, 6H; γ - CH_2), 1.53-1.38 (m, 48H; CH_2), 0.86 (t, 3J = 6.6 Hz, 9H; CH_3);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.08 (s; C-4), 150.62 (s; C-2), 143.10 (s; C-3), 126.49 (d; C-6), 109.35 (d; C-5), 108.58 (s; C-1), 73.99, 73.87 (2 \times t; C-2- OCH_2 und C-3- OCH_2), 68.89 (t; C-4- OCH_2), 31.93, 30.24, 29.69, 29.66, 29.55, 29.49, 29.38, 29.29, 26.08, 22.69 (10 \times t; CH_2), 14.11 (q; CH_3);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 711 (23) [M^+ für ^{81}Br], 709 (24) [M^+ für ^{79}Br], 631 (3) [$M^+ - Br$], 542 (6) [$M^+ - C_{12}H_{25}$ für ^{81}Br], 540 (7) [$M^+ - C_{12}H_{25}$ für ^{79}Br], 463 (5) [$M^+ - C_{12}H_{25} - Br$], 374 (69) [$M^+ - 2(C_{12}H_{25})$ für ^{81}Br], 372 (68) [$M^+ - 2(C_{12}H_{25})$ für ^{79}Br], 294 (18) [$M^+ - 2(C_{12}H_{25}) - Br$].

6.3.1.1.16 2,3,4-Tridodecyloxyphenylboronsäure



76

Es wurden 10.3 mmol (7.39 g) **75** gemäß Literatur zur Synthese von 4-Dodecyloxyphenylboronsäure (**35e**) umgesetzt.^[155] Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurden 6.01 g (86%) **76** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse ($C_{42}H_{79}BO_5$): 674.8847;

Smp. (PE): 49 °C;

DC (SiO_2 , $cHex$ / EtOAc = 3:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380 (bw), 2917 (s), 2848 (s), 1593 (m), 1464 (m), 1372 (m), 1339 (m), 1291 (m), 1222 (m), 1083 (s), 1018 (w), 997 (w), 957 (w), 889 (w), 808 (w), 771 (w), 719 (m);

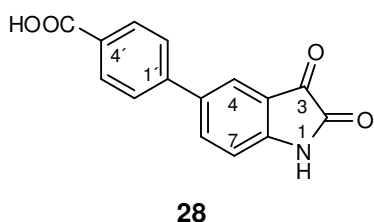
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.47 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H; 6-H), 6.68 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H; 5-H), 6.36 (s, 2H; B(OH)₂), 4.16 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H; 2-OCH₂), 3.96 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; 4-OCH₂), 3.92 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; 3-OCH₂), 1.77 (m, 6H; β -CH₂), 1.45 (m, 6H; γ -CH₂), 1.38 - 1.18 (m, 48H; CH₂), 0.86 (t, 3J = 6.5 Hz, 9H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 158.36 (s; C-2), 156.33 (s; C-4), 140.26 (s; C-3), 130.87 (d; C-6), 114.89 (s; C-1), 108.43 (d; C-5), 74.70 (t; C-2-OCH₂), 73.59 (t; C-3-OCH₂), 68.55 (t; C-4-OCH₂), 31.92, 30.37, 30.32, 29.69, 29.66, 29.39, 29.26, 26.17, 26.10, 25.86, 22.69 (11 × t; CH₂), 14.11 (q; CH₃).

6.4 Synthese der Isatin-Derivate

6.4.1 Synthese der Isatin-Kupplungspartner

6.4.1.1.1 4-(2,3-Dioxindolin-5-yl)benzoesäure



Es wurden 10.0 mmol (2.26 g) 5-Bromisatin (**11**) mit 11.0 mmol (1.83 g) 4-Carboxyphenylboronsäure (**27**) gemäß Methode C umgesetzt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in 0.1M NaOH-Lösung gelöst

und der pH-Wert mit Essigsäure eingestellt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 1M HCl weiter angesäuert, der orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gespült. Es wurden 1.60 g (60%) **28** erhalten.

Molmasse (C₁₅H₉NO₄): 267.2363;

Smp.: Zersetzung ab 360 °C;

DC (SiO₂, EtOAc): R_f = 0.12;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3269 (bw), 2914 (bw), 1741 (s), 1678 (s), 1623 (s), 1605 (s), 1517 (w), 1480 (w), 1422 (w), 1296 (m), 1181 (w), 1126 (w), 827 (w), 769 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 211 nm (m), 276 nm (s), 433 nm (w);

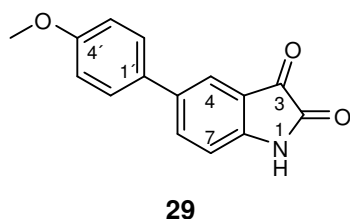
¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 12.98 (s, 1H; COOH), 11.18 (s, 1H; NH), 7.99 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.97 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.78 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 4-H), 7.02 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.10 (s; C-3), 166.96 (s; COOH), 159.47 (s; C-2), 150.45 (s; C-7a), 142.73 (s; C-1'), 136.57 (d; C-6), 133.50 (s; C-5), 129.91 (d; C-3' und C-5'), 129.46 (s; C-4'), 126.20 (d; C-2' und C-6'), 122.70 (d; C-4), 118.45 (s; C-3a), 112.67 (d; C-7);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 267 (42) [M⁺], 239 (100) [M⁺-CO], 225 (7) [M⁺-CO₂], 211 (52) [M⁺-2CO], 194 (12) [M⁺-CO₂-CO], 166 (11) [M⁺-CO₂-2CO], 139 (43);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₅H₉NO₄ [M⁺]: 267.0532, gef.: 267.053.

6.4.1.1.2 5-(4-Methoxyphenyl)indolin-2,3-dion



Gemäß Methode C wurden 15.0 mmol (3.390 g) 5-Bromisatin (**11**) mit 16.5 mmol (2.523 g) 4-Methoxyphenylborosäure umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol wurden 2.614 g (69%) **29** als dunkelroter Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₅H₁₁NO₃): 253.2527;

Smp. (EtOH): 277.5 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.20;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3265 (bm), 1767 (m), 1727 (s), 1708 (s), 1617 (s), 1478 (m), 1300 (w), 1258 (m), 1198 (m), 1121 (w), 1032 (w), 1017 (w), 969 (w), 826 (m), 749 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 213 nm (m), 262 nm (s), 436 nm (w);

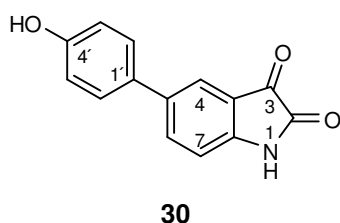
¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.09 (s, 1H; NH), 7.84 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H; 6-H), 7.70 (s, 1H; 4-H), 7.59 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.99 (m, 3H; 7-H; 3'-H und 5'-H), 3.78 (s, 3H; OCH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.35 (s; C-3), 159.45 (s; C-2), 158.80 (s; C-4'), 149.26 (s; C-7a), 135.83 (d; C-6), 134.60 (s; C-5), 130.99 (s; C-1'), 127.27 (d; C-2' und C-6'), 121.82 (d; C-4), 118.29 (s; C-3a), 114.31 (d; C-3' und C-5'), 112.51 (d; C-7), 55.09 (q, OCH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 253 (45) [M⁺], 225 (71) [M⁺-CO], 210 (4) [M⁺-CO-CH₃], 197 (45) [M⁺-2CO], 182 (100) [M⁺-2CO-CH₃], 154 (26), 139 (9), 127 (31), 113 (13), 101 (8), 77 (13), 63 (16);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₅H₁₁NO₃ [M⁺]: 253.0739, gef.: 253.074.

6.4.1.1.3 5-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion



Unter Argon wurden 9.2 mmol (2.320g) **29** in 70 ml abs. DCM vorgelegt und langsam bei RT mit 19.0 mmol (19 ml) einer BBr₃-Lösung (1.0 M in CHCl₃) versetzt. Nach sechs Stunden Rühren wurden 20 ml 2 M

HCl zugegeben und für weitere 12 Stunden gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff abfiltriert. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in 0.1 M NaOH-Lösung gelöst, der pH-Wert mit Essigsäure eingestellt und filtriert. Das Filtrat wurde

mit 1M HCl weiter angesäuert, der dunkelrote Feststoff abfiltriert und mit Wasser gespült. Es wurden 1.897 g (86%) **30** erhalten.

Molmasse (C₁₄H₉NO₃): 239.2262;

Smp. (H₂O): 301.2 °C;

DC (SiO₂, EtOAc): R_f = 0.54;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3230 (bm), 1780 (w), 1729 (s), 1619 (s), 1520 (w), 1476 (s), 1429 (w), 1378 (w), 1309 (w), 1260 (m), 1208 (m), 1123 (w), 1028 (w), 1011 (w), 970 (w), 888 (w), 819 (m), 751 (w), 658 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 211 nm (m), 268 nm (s), 465 nm (w);

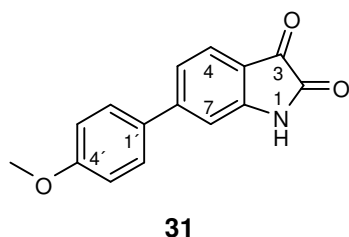
¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.07 (s, 1H; NH), 9.58 (s, 1H; O-H), 7.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.65 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 4-H), 7.46 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 6.83 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.43 (s; C-3), 159.48 (s; C-2), 157.08 (s; C-4'), 149.03 (s; C-7a), 135.65 (d; C-6), 135.07 (s; C-5), 129.42 (s; C-1'), 127.29 (d; C-2' und C-6'), 121.60 (d; C-4), 118.27 (s; C-3a), 115.69 (d; C-3' und C-5'), 112.50 (d; C-7);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 239 (73) [M⁺], 211 (84) [M⁺-CO], 183 (100) [M⁺-2CO], 155 (27), 127 (27);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₄H₉NO₃ [M⁺]: 239.0582, gef.: 239.058.

6.4.1.1.4 6-(4-Methoxyphenyl)indolin-2,3-dion



Gemäß Methode C wurden 15.0 mmol (3.390 g) 5-Bromisatin (**16**) mit 16.5 mmol (2.523 g) 4-Methoxyphenylboronsäure umgesetzt.

Nach Umkristallisieren aus Ethanol wurden 3.654 g (96%) **31** als hellroter Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₅H₁₁NO₃): 253.2527;

Smp. (EtOH): 249.2 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290 (bw), 1731 (s), 1619 (s), 1600 (s), 1521 (w), 1489 (w), 1446 (w), 1338 (w), 1295 (w), 1252 (w), 1177 (m), 1111 (w), 1047 (w), 1031 (w), 947 (w), 827 (w), 797 (w), 742 (w), 668 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 222 nm (s), 252 nm (s), 356 nm (m);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): $\delta = 11.09$ (s, 1H; 1-H), 7.68 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.54 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H; 4-H), 7.32 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H; 5-H), 7.06 (s, 1H; 7-H), 7.06 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.82 (s, 3H; OCH₃);

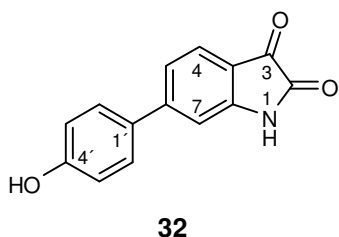
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO): $\delta = 183.38$ (s; C-3), 160.17 (s; C-4'), 159.86 (s; C-2), 151.39 (s; C-7a), 149.48 (s; C-6), 130.90 (s; C-1'), 128.34 (d; C-2' und C-6'), 125.26 (d; C-4), 120.50 (d; C-5), 116.07 (s; C-3a), 114.53 (d; C-3' und C-5'), 109.19 (d; C-7), 55.23 (q; OCH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 253 (43) [M^+], 225 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 198 (37) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 183 (34) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3, -2\text{CO}$], 170 (7), 155 (19), 139 (10), 132 (7), 127 (28), 113 (7), 99 (12), 89 (8), 77 (11), 63 (17);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₅H₁₁NO₃ [M^+]: 253.0739, gef.: 253.073;

EA (%) ber. für C₁₅H₁₁NO₃: C 71.14, H 4.38, N 5.53, gef.: C 71.13, H 4.49, N 5.37.

6.4.1.1.5 6-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion



In Analogie zur Synthese von **30** wurden 13.3 mmol (3.365 g) **31** mit 15.0 mmol (15 ml) einer BBr₃-Lösung (1 M in CHCl₃) versetzt und 2.573 g (81%) hellrotes **32** erhalten.

Molmasse (C₁₄H₉NO₃): 239.2262;

Smp. (H₂O): Cr 294.5 °C I;

DC (SiO₂, EtOAc): R_f = 0.50;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3336$ (bm), 3173 (bm), 1726 (s), 1619 (s), 1602 (s), 1517 (w), 1486 (w), 1452 (m), 1429 (w), 1337 (m), 1269 (w), 1215 (m), 1175 (s), 1109 (m), 1021 (w), 946 (w), 895 (w), 829 (m), 797 (w), 664 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 221 nm (s), 253 nm (s), 365 nm (s);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.08$ (s, 1H; NH), 9.91 (s, 1H; O-H), 7.55 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.49 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H; 4-H), 7.25 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H; 5-H), 7.03 (s, 1H; 7-H), 6.89 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.31$ (s; C-3), 159.96 (s; C-2), 158.78 (s; C-4'), 151.45 (s; C-7a), 149.99 (s; C-6), 129.29 (s; C-1'), 128.39 (d; C-2' und C-6'), 125.25 (d; C-4), 120.22 (d; C-5), 115.96 (d; C-3' und C-5'), 115.77 (s; C-3a), 108.93 (d; C-7);

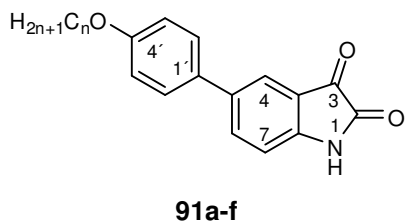
LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 239 (63) [M^+], 211 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 184 (47) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 155 (27), 127 (27);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₄H₉NO₃ [M^+]: 239.0582, gef.: 239.058.

6.4.2 Synthese 5-substituierter Isatin-Derivate

6.4.2.1 Synthese *N*-unsubstituierter Isatin-Derivate

6.4.2.1.1 5-(4-Alkoxyphenyl)indolin-2,3-dion



Die orangenen Feststoffe **91a-f** wurden durch Suzuki-Miyaura-Kupplung von 5-Bromisatin (**11**) und den 4-Alkoxyphenylboronsäuren **35a-f** erhalten. Die eingesetzten Mengen, die Methode und die Ausbeuten sind Tabelle 46 zu entnehmen.

Tabelle 46: Eingesetzte Mengen, Methode und Ausbeuten der Suzuki-Miyaura-Kupplung von 5-Bromisatin (**11**) und der 4-Alkoxyphenylboronsäuren **35a-f** zu den Isatin-Derivaten **91a-f**.

	n	Einsatz 11	Einsatz 35a-f	Methode	Ausbeute
91a	6	4.0 mmol (0.904 g)	4.4 mmol (0.997 g)	B	1.184 g (78%)
91b	8	2.0 mmol (0.452 g)	2.2 mmol (0.550 g)	B	0.302 g (43%)
91c	10	4.0 mmol (0.904 g)	4.8 mmol (1.600 g)	B	0.820 g (54%)
91d	11	4.0 mmol (0.904 g)	4.8 mmol (1.400 g)	C	0.559 g (36%)
91e	12	2.0 mmol (0.452 g)	2.4 mmol (0.735 g)	B	0.556 g (68%)
91f	14	6.0 mmol (1.356 g)	7.2 mmol (2.400 g)	B	1.136 g (43%)

5-(4-Hexyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (**91a**)

Molmasse (C₂₀H₂₁NO₃): 323.3856;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 65.2 °C (0.7 kJ/mol) Cr₂ 179.5 °C (19.7 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.39;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3206 (bm), 2929 (m), 2865 (m), 2359 (w), 1752 (s), 1714 (s), 1625 (s), 1519 (m), 1469 (s), 1454 (s), 1392 (m), 1308 (m), 1249 (s), 1210 (s), 1181 (m), 1126 (m), 1034 (m), 970 (w), 896 (w), 821 (s), 753 (m), 714 (m), 660 (m);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.08 (s, 1H; NH), 7.82 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 6-H), 7.67 (s, 1H; 4-H), 7.54 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (m, 3H; 7-H; 3'-H und 5'-H), 3.96 (t, ³J = 6.0 Hz, 2H; α -CH₂), 1.70 (m, 2H; β -CH₂), 1.40 (m, 2H; γ -CH₂), 1.45-1.20 (m, 4H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.0 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.34 (s; C-3), 159.40 (s; C-2), 158.23 (s; C-4'), 149.23 (s; C-7a), 135.78 (d; C-6), 134.64 (s; C-5), 130.81 (s; C-1'), 127.20 (d; C-2' und C-6'), 121.74 (d; C-4), 118.23 (s; C-3a), 114.76 (d; C-3' und C-5'), 112.49 (d; C-7), 67.40 (t; α -CH₂), 30.92 (t; CH₂), 28.56 (t; β -CH₂), 25.10 (t; γ -CH₂), 21.99 (t; CH₂), 13.80 51 (q, CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 323 (68) [M⁺], 295 (49) [M⁺-CO], 239 (17) [M⁺-C₆H₁₃], 211 (100) [M⁺-C₆H₁₃, -CO], 183 (45) [M⁺-C₆H₁₃, -2CO], 154 (7), 139 (9), 127 (10);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₀H₂₁NO₃ [M⁺]: 323.152, gef.: 323.152;

EA (%) ber. für C₂₀H₂₁NO₃: C 74.28, H 6.55, N 4.33, gef.: C 74.60, H 6.60, N 4.26.

5-(4-Octyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (91b)

Molmasse (C₂₂H₂₅NO₃): 351.4388;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 82.6 °C (1.0 kJ/mol) Cr₂ 98.6 °C (0.6 kJ/mol) SC 169.7 °C (16.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.40;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3205 (bm), 2916 (m), 2851 (m), 1752 (s), 1714 (s), 1625 (s), 1573 (m), 1519 (w), 1470 (s), 1454 (s), 1392 (m), 1309 (m) 1258 (s), 1211 (s), 1183 (m), 1127 (m), 1044 (m), 969 (w), 896 (w), 821 (s), 754 (m), 720 (s), 659 (m);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.08 (s, 1H; NH), 7.82 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 6-H), 7.68 (s, 1H; 4-H), 7.54 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.97 (m, 3H; 7-H; 3'-H und 5'-H), 3.97 (t, ³J = 6.1 Hz, 2H; α -CH₂), 1.70 (m, 2H; β -CH₂), 1.45-1.20 (m, 10H; CH₂), 0.85 (t, ³J = 6.0 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.34 (s; C-3), 159.41 (s; C-2), 158.24 (s; C-4'), 149.23 (s; C-7a), 135.78 (d; C-6), 134.64 (s; C-5), 130.82 (s; C-1'), 127.21 (d; C-2' und C-6'), 121.75 (d; C-4), 118.24 (s; C-3a), 114.77 (d; C-3' und C-5'), 112.50 (d; C-7), 67.40 (t; α -CH₂), 31.15, 28.66 (2 × t; CH₂), 28.59 (t; β -CH₂), 25.43 (t; γ -CH₂), 21.99 (t; CH₂), 13.84 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 351 (65) [M⁺], 323 (41) [M⁺-CO], 239 (21) [M⁺-C₈H₁₇], 211 (100) [M⁺-C₈H₁₇, -CO], 183 (36) [M⁺-C₈H₁₇, -2CO], 154 (9), 139 (6), 127 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₂H₂₅NO₃ [M⁺]: 351.183, gef.: 351.183;

EA (%) ber. für C₂₂H₂₅NO₃: C 75.19, H 7.17, N 3.99, gef.: C 75.20, H 7.25, N 3.98.

5-(4-Decyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (91c)

Molmasse ($C_{24}H_{29}NO_3$): 379.4920;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 93.0 °C (2.1 kJ/mol) Cr₂ 101.2 °C (1.1 kJ/mol) SC 166.9 °C (15.8 kJ/mol) SmA 171.7 °C (1.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.41;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3205 (bm), 2916 (m), 2914 (s), 2849 (s), 1751 (s), 1715 (s), 1627 (s), 1573 (m), 1521 (w), 1473 (s), 1455 (m), 1393 (w), 1309 (m), 1259 (s), 1213 (s), 1184 (m), 1127 (m), 1114 (m), 1030 (m), 1017 (m), 969 (w), 895 (w), 821 (s), 755 (m), 719 (m), 660 (m);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.08 (s, 1H; NH), 7.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 6-H), 7.68 (s, 1H; 4-H), 7.54 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.97 (m, 3H; 7-H; 3'-H und 5'-H), 3.97 (t, ³J = 6.2 Hz, 2H; α -CH₂), 1.70 (m, 2H; β -CH₂), 1.40-1.25 (m, 14H; CH₂), 0.85 (t, ³J = 6.2 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.33 (s; C-3), 159.40 (s; C-2), 158.23 (s; C-4'), 149.23 (s; C-7a), 135.78 (d; C-6), 134.63 (s; C-5), 130.81 (s; C-1'), 127.20 (d; C-2' und C-6'), 121.74 (d; C-4), 118.23 (s; C-3a), 114.76 (d; C-3' und C-5'), 112.49 (d; C-7), 67.38 (t; α -CH₂), 31.21, 28.93, 28.88, 28.69 (4 × t; CH₂), 28.61 (t; β -CH₂), 25.41 (t; γ -CH₂), 22.01 (t; CH₂), 13.84 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (66) [M⁺], 351 (34) [M⁺-CO], 239 (29) [M⁺-C₁₀H₂₁], 211 (100) [M⁺-C₁₀H₂₁, -CO], 183 (35) [M⁺-C₁₀H₂₁, -2CO], 154 (7), 139 (5), 127 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₃ [M⁺]: 379.215, gef.: 379.215;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₃: C 75.96, H 7.70, N 3.69, gef.: C 76.01, H 7.74, N 3.65.

5-(4-Undecyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (91d)

Molmasse ($C_{25}H_{31}NO_3$): 393.5185;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 111.5 °C (15.0 kJ/mol) SC 150.0 °C (13.0 kJ/mol) SmA 164.0 °C I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.33;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3214 (bm), 2915 (s), 2849 (m), 1752 (s), 1717 (s), 1627 (s), 1571 (w), 1520 (w), 1473 (m), 1452 (m), 1395 (w), 1306 (m), 1259 (m), 1213 (m), 1184 (m), 1126 (w), 1113 (w), 1031 (w), 1011 (w), 966 (w), 892 (w), 820 (s), 752 (m), 719 (m), 657 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (s, 1H; NH), 7.77 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 4-H) 7.72 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.41 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.99 (d, ³J = 8.0

Hz, 1H; 7-H), 6.95 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H; α -CH₂), 1.82-1.74 (m, 2H; β -CH₂), 1.50-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.24$ (s; C-3), 159.60 (s; C-2), 159.16 (s; C-4'), 147.59 (s; C-7a), 137.40 (d; C-6), 136.71 (s; C-5), 131.16 (s; C-1'), 127.60 (d; C-2' und C-6'), 123.64 (d; C-4), 118.48 (s; C-3a), 115.02 (d; C-3' und C-5'), 112.66 (d; C-7), 68.16 (t; α -CH₂), 31.90, 29.59, 29.38, 29.33 (4 \times t; CH₂), 29.23 (t; β -CH₂), 26.03 (t; γ -CH₂), 22.68 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): [M⁺], 393 (26) [M⁺], 365 (13) [M⁺-CO], 239 (22) [M⁺-C₁₁H₂₃], 211 (100) [M⁺-C₁₁H₂₃, -CO], 183 (39) [M⁺-C₁₁H₂₃, -2CO], 154 (7), 139 (7), 127 (9), 97 (3), 83 (5), 69 (14), 57 (28), 55 (34);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₅H₃₁NO₃ [M⁺]: 393.2304, gef.: 393.231;

EA (%) ber. für C₂₅H₃₁NO₃: C 76.30, H 7.94, N 3.56, gef.: C 76.16, H 8.13, N 3.27.

5-(4-Dodecyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (91e)

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₃): 407.5451;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 104.9 °C (8.1 kJ/mol) SC 162.7 °C (17.0 kJ/mol) SmA 173.7 °C (1.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.32;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3206$ (bm), 2914 (s), 2848 (s), 1751 (s), 1717 (s), 1627 (s), 1573 (w), 1521 (w), 1473 (s), 1394 (w), 1308 (m), 1259 (s), 1214 (s), 1185 (m), 1127 (w), 1115 (w), 1035 (w), 969 (w), 894 (w), 821 (m), 755 (w), 718 (m), 660 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 270 nm (s), 457 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): $\delta = 11.00$ (s, 1H; NH), 7.83 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H; 6-H), 7.68 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1H; 4-H), 7.55 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.99 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.98 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H; 7-H), 4.00 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H; α -CH₂), 1.77-1.67 (m, 2H; β -CH₂), 1.45-1.20 (m, 18H; CH₂), 0.85 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): $\delta = 184.03$ (s; C-3), 159.15 (s; C-2), 158.13 (s; C-4'), 149.09 (s; C-7a), 135.66 (d; C-6), 134.59 (s; C-5), 130.72 (s; C-1'), 127.00 (d; C-2' und C-6'), 121.54 (d; C-4), 118.02 (s; C-3a), 114.72 (d; C-3' und C-5'), 112.33 (d; C-7), 67.36 (t; α -CH₂), 30.93, 28.61, 28.38 (3 \times t; CH₂), 28.31 (t; β -CH₂), 25.15 (t; γ -CH₂), 21.70 (t; CH₂), 13.51 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (41) [M⁺], 379 (13) [M⁺-CO], 239 (28) [M⁺-C₁₂H₂₅], 211 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅, -CO], 183 (39) [M⁺-C₁₂H₂₅, -2CO], 154 (7), 139 (7), 127 (9), 97 (3), 83 (8), 69 (18), 57 (28), 55 (34);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{26}H_{33}NO_3$ [M^+]: 407.2461, gef.: 407.246;

EA (%) ber. für $C_{26}H_{33}NO_3$: C 76.62, H 8.16, N 3.44, gef.: C 76.64, H 8.32, N 3.33.

5-(4-Tetradecyloxyphenyl)indolin-2,3-dion (**91f**)

Molmasse ($C_{28}H_{37}NO_3$): 435.5983;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 112.7 °C (16.2 kJ/mol) SC 159.6 °C (19.3 kJ/mol) Sma 170.5 °C (0.8 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.41;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3204 (bm), 2913 (s), 2847 (s), 1752 (s), 1720 (s), 1625 (s), 1573 (w), 1519 (w), 1470 (s), 1392 (w), 1311 (m), 1259 (s), 1214 (s), 1185 (m), 1128 (w), 1040 (w), 1017 (w), 966 (w), 820 (s), 753 (m), 718 (m), 660 (m);

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 10.98 (s, 1H; NH), 7.83 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1H; 6-H), 7.68 (s, 1H; 4-H), 7.55 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.99 (d, 3J = 8.5 Hz, 3H; 3'-H und 5'-H, 7-H), 4.00 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.72 (m, 2H; β -CH₂), 1.42 (m, 2H; γ -CH₂), 1.35-1.22 (m, 20H; CH₂), 0.85 (t, 3J = 6.7 Hz, 3H; CH₃);

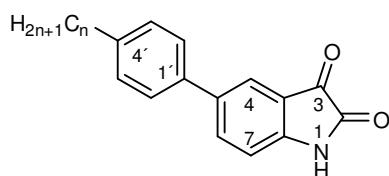
¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO): δ = 184.08 (s; C-3), 159.14 (s; C-2), 158.13 (s; C-4'), 149.08 (s; C-7a), 135.66 (d; C-6), 134.60 (s; C-5), 130.72 (s; C-1'), 126.99 (d; C-2' und C-6'), 121.52 (d; C-4), 118.00 (s; C-3a), 114.72 (d; C-3' und C-5'), 112.33 (d; C-7), 67.36 (t; α -CH₂), 30.90, 28.61, 28.57, 28.35 (4 × t; CH₂), 28.29 (t; β -CH₂), 25.12 (t; γ -CH₂), 21.67 (t; CH₂), 13.48 (q; CH₃),

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 335 (72) [M^+], 407 (21) [M^+ -CO], 239 (29) [M^+ -C₁₀H₂₁], 211 (100) [M^+ -C₁₀H₂₁, -CO], 183 (30) [M^+ -C₁₀H₂₁, -2CO], 154 (6), 139 (5), 127 (6), 69 (5), 57 (13);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{28}H_{37}NO_3$ [M^+]: 435.277, gef.: 435.278;

EA (%) ber. für $C_{28}H_{37}NO_3$: C 77.20, H 8.56, N 3.22, gef.: C 77.38, H 8.61, N 3.19.

6.4.2.1.2 5-(4-Alkylphenyl)indolin-2,3-dion



97a-e

Die orangenen Feststoffe **97a-f** wurden durch Suzuki-Miyaura-Kupplung von 5-Bromisatin (**11**) und den 4-Alkoxyphenylboronsäuren **50a-f** erhalten. Die eingesetzten Mengen, die Methode und die Ausbeuten sind Tabelle 47 zu entnehmen.

Tabelle 47: Eingesetzte Mengen, Methode und Ausbeuten der Suzuki-Miyaura-Kupplung von 5-Bromisatin (**11**) und der 4-Alkoxyphenylboronsäuren **50a-e** zu den Isatin-Derivaten **97a-e**.

	n	Einsatz 11	Einsatz 50a-e	Methode	Ausbeute
97a	6	4.0 mmol (0.904 g)	4.2 mmol (0.861 g)	B	0.390 g (32%)
97b	8	4.0 mmol (0.904 g)	4.2 mmol (0.983 g)	B	0.524 g (39%)
97c	10	4.0 mmol (0.904 g)	4.2 mmol (1.101 g)	B	0.467 g (32%)
97d	12	4.0 mmol (0.904 g)	4.2 mmol (1.219 g)	B	0.527 g (34%)
97e	14	4.0 mmol (0.904 g)	4.4 mmol (1.400 g)	B	0.408 g (24%)

5-(4-Hexylphenyl)indolin-2,3-dion (97a)**Molmasse** (C₂₀H₂₁NO₂): 307.3862;**Smp.** (DCM / MTBE = 15:1): Cr 174.2 °C (17.7 kJ/mol) I;**DC** (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.22;**FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3279 (bm), 2924 (m), 2851 (m), 1767 (m), 1745 (s), 1719 (s), 1614 (s), 1476 (s), 1379 (w), 1307 (m), 1259 (m), 1205 (m), 1157 (w), 1119 (w), 1013 (w), 963 (w), 908 (w), 855 (w), 817 (m), 807 (w), 748 (m);**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.39 (s, 1H; NH), 7.72 (zwei Signale: d, ⁴J = 1.9 Hz 1H; 4-H und dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.37 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.21 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.07 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 7-H), 2.61 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.31 (m, 6H; CH₂), 0.88 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);**¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.65 (s; C-3), 160.10 (s; C-2), 148.33 (s; C-7a), 142.80 (s; C-4'), 137.43 (s; C-5), 137.09 (d; C-6), 136.15 (s; C-1'), 129.02 (d; C-3' und C-5'), 126.31 (d; C-2' und C-6'), 123.73 (d; C-4), 118.27 (q, C-3a), 113.14 (d; C-7), 35.55 (t; α -CH₂), 31.69, 31.36, 29.00, 22.58 (4 \times t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);**LR-MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 307 (47) [M⁺], 279 (100) [M⁺-CO], 251 (7), 236 (11), 208 (80) [M⁺-CO -C₅H₁₁], 193 (5), 180 (58), 165 (13), 152 (32), 139 (8), 127 (5), 115 (5);**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für C₂₀H₂₁NO₂ [M⁺]: 307.157, gef.: 307.152;**EA** (%) ber. für C₂₀H₂₁NO₂: C 78.15, H 6.89, N 4.56, gef.: C 78.30, H 7.02, N 4.39.**5-(4-Octylphenyl)indolin-2,3-dion (97b)****Molmasse** (C₂₂H₂₅NO₂): 335.4394;**Smp.** (DCM / MTBE = 15:1): Cr 169.3 °C (19.9 kJ/mol) I;**DC** (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3278 (bm), 2918(m), 2849 (m), 1768 (m), 1745 (s), 1720 (s), 1614 (s), 1477 (m), 1376 (w), 1308 (m), 1260 (w), 1204 (m), 1156 (w), 1120 (w), 1013 (w), 963 (w), 906 (w), 838 (m), 746 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.23 (s, 1H; NH), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.76 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.39 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.07 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H; 7-H), 2.62 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.35 - 1.20 (m, 10H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.55 (s; C-3), 160.03 (s; C-2), 148.21 (s; C-7a), 142.86 (s; C-4'), 137.52 (s; C-5), 137.11 (d; C-6), 136.17 (s; C-1'), 129.06 (d; C-3' und C-5'), 126.34 (d; C-2' und C-6'), 123.83 (d; C-4), 118.33 (s; C-3a), 113.03 (d; C-7), 35.56 (t; α -CH₂), 31.86, 31.42, 29.45, 29.33, 29.24, 22.65 (6 \times t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 335 (46) [M⁺], 307 (100) [M⁺-CO], 279 (5), 236 (11), 221 (7), 208 (58) [M⁺-CO -C₇H₁₅], 193 (4), 180 (48), 165 (10), 152 (21), 139 (7), 127 (5), 115 (6), 57 (12);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₂H₂₅NO₂ [M⁺]: 335.189, gef.: 335.189;

EA (%) ber. für C₂₂H₂₅NO₂: C 78.77, H 7.51, N 4.18, gef.: C 78.85, H 7.52, N 4.09.

5-(4-Decylphenyl)indolin-2,3-dion (97c)

Molmasse (C₂₄H₂₉NO₂): 363.4926;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 165.9 °C (20.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.25;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3240 (bm), 2917 (s), 2847 (m), 1763 (s), 1751 (s), 1719 (s), 1615 (s), 1477 (m), 1308 (m), 1260 (w), 1198 (m), 1123 (w), 963 (w), 838 (m), 816 (m), 746 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (s, 1H; NH), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.77 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.41 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.24 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H; 7-H), 2.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.35 - 1.22 (m, 14H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.32 (s; C-3), 159.79 (s; C-2), 148.01 (s; C-7a), 142.93 (s; C-4'), 137.61 (s; C-5), 137.08 (d; C-6), 136.19 (s; C-1'), 129.10 (d; C-3' und C-5'), 126.37 (d; C-2' und C-6'), 123.93 (d; C-4), 118.43 (s; C-3a), 112.81 (d; C-7), 35.57 (t; α -CH₂), 31.89, 31.43, 29.59, 29.50, 29.32, 22.67 (6 \times t; CH₂), 14.11 (q; CH₃),

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 363 (57) [M⁺], 335 (100) [M⁺-CO], 307 (3), 236 (12), 221 (7), 208 (54) [M⁺-CO -C₉H₁₉], 193 (4), 180 (32), 165 (8), 152 (11), 139 (3), 127 (3), 115 (3), 57 (9);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₂ [M⁺]: 363.220, gef.: 363.220;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₂: C 79.30, H 8.04, N 3.85, gef.: C 79.37, H 8.14, N 3.75.

5-(4-Dodecylphenyl)indolin-2,3-dion (97d)

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₂): 391.5457;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 159.6 °C (21.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.26;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3200 (bm), 2914 (s), 2847 (m), 1750 (s), 1720 (s), 1616 (m), 1478 (m), 1307 (m), 1260 (w), 1200 (w), 1120 (w), 1013 (w), 963 (w), 838 (m), 813 (w), 746 (w), 717 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 212 nm (m), 263 nm (s), 448 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.41 (s, 1H; NH), 7.81 (s, 1H; 4-H), 7.77 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 6-H), 7.42 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.24 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.99 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 7-H), 2.62 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H; α -CH₂), 1.61 (m, 2H; β -CH₂), 1.35 - 1.21 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.07 (s; C-3), 159.46 (s; C-2), 147.81 (s; C-7a), 142.96 (s; C-4'), 137.65 (s; C-5), 137.03 (d; C-6), 136.18 (s; C-1'), 129.11 (d; C-3' und C-5'), 126.38 (d; C-2' und C-6'), 123.99 (d; C-4), 118.51 (s; C-3a), 112.61 (d; C-7), 35.57 (t; α -CH₂), 31.91, 31.44, 29.65, 29.58, 29.50, 29.33, 22.68 (7 × t; CH₂), 14.12 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 391 (82) [M⁺], 363 (100) [M⁺-CO], 335 (4), 236 (18) [M⁺-C₁₁H₂₃], 222 (8), 208 (73) [M⁺-CO -C₁₁H₂₃], 193 (6), 180 (53) [M⁺-2CO -C₁₁H₂₃], 165 (12), 152 (18), 139 (5), 127 (3), 115 (5), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₃NO₂ [M⁺]: 391.251, gef.: 391.251;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₃NO₂: C 79.76, H 8.50, N 3.58, gef.: C 79.76, H 8.60, N 3.46.

5-(4-Tetradecylphenyl)indolin-2,3-dion (97e)

Molmasse (C₂₈H₃₇NO₂): 419.5989;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 154.8 °C (22.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.28;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3273 (bw), 2917 (s), 2848 (s), 1766 (m), 1745 (s), 1722 (s), 1616 (s), 1478 (m), 1307 (w), 1260 (w), 1203 (w), 1123 (w), 963 (w), 836 (w), 810 (w), 746 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (s, 1H; NH), 7.82 (s, 1H; 4-H), 7.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 6-H), 7.42 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.24 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.97 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 2.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.35 - 1.21 (m, 22H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.99 (s; C-3), 159.70 (s; C-2), 147.76 (s; C-7a), 142.97 (s; C-4'), 137.65 (s; C-5), 137.00 (d; C-6), 136.19 (s; C-1'), 129.12 (d; C-3' und C-5'), 126.39

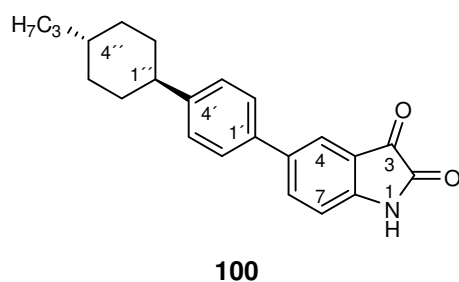
(d; C-2' und C-6'), 124.01 (d; C-4), 118.54 (s; C-3a), 112.51 (d; C-7), 35.58 (t; α -CH₂), 31.92, 31.45, 30.38, 29.67, 29.59, 29.50, 29.35, 22.69 (8 × t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 419 (96) [M⁺], 391 (100) [M⁺-CO], 236 (22), 222 (7), 208 (53) [M⁺-CO -C₁₃H₂₇], 193 (5), 180 (33), 165 (7), 152 (12), 115 (4), 57 (22);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₈H₃₇NO₂ [M⁺]: 419.282, gef.: 419.282;

EA (%) ber. für C₂₈H₃₇NO₂: C 80.15, H 8.89, N 3.34, gef.: C 80.05, H 8.90, N 3.21.

6.4.2.1.3 5-(4-(4-Propylcyclohexyl)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 5-Bromisatin (**11**) und 4.4 mmol (1.038 g) der Boronsäure **52** gemäß Methode B konnten 0.705 g (51%) **100** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₃H₂₅NO₂): 347.4501;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 258.6 °C (30.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.39;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3270 (bw), 2917 (m), 2840 (w), 1763 (s), 1736 (s), 1713 (s), 1621 (s), 1477 (m), 1453 (w), 1306 (w), 1194 (w), 1125 (w), 963 (w), 819 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 264 nm (s), 431 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.86 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 6-H), 7.72 (s, 1H; 4-H), 7.53 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.27 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.97 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 2.46 (t, ³J = 12.0 Hz, 1H; 1''-H) 1.79 (m, 4H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.43 (m, 2H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.31 (m, 2H, β -CH₂), 1.27 (m, 1H; 4''-H), 1.19 (m, 2H; α -CH₂), 1.02 (m, 2H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.87 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H; CH₃);

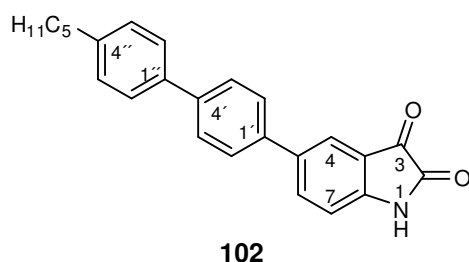
¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO): δ = 184.33 (s; C-3), 159.47 (s; C-2), 149.65 (s; C-7a), 146.62 (s; C-4'), 136.18 [zwei Signale: (s; C-1') und (d; C-6)], 134.84 (s; C-5), 127.26 (d; C-3' und C-5'), 126.05 (d; C-2' und C-6'), 122.13 (d; C-4), 118.33 (s; C-3a), 112.56 (d; C-7), 43.39 (d; C-1''), 39.20 (t; α -CH₂), 36.28 (d; C-4''), 33.69 (t; C-2'' und C-6''), 32.97 (t; C-3'' und C-5''), 19.46 (t; β -CH₂), 14.26 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 347 (57) [M⁺], 319 (100) [M⁺-CO], 291 (4) [M⁺-2CO], 234 (7), 221 (12), 206 (14), 193 (10), 180 (11), 165 (10), 152 (6), 139 (5), 117 (4), 89 (4), 55 (5);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₃H₂₅NO₂ [M⁺]: 347.189, gef.: 347.189;

EA (%) ber. für C₂₃H₂₅NO₂: C 79.51, H 7.25, N 4.03, gef.: C 79.65, H 7.35, N 4.03.

6.4.2.1.4 5-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 5-Bromisatin (**11**) und 4.4 mmol (1.180 g) der Boronsäure **54** gemäß Methode B konnten 0.700 g (47%) **102** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₅H₂₃NO₂): 369.4556

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 233.2 °C (1.8 kJ/mol) Cr₂ 257.9 °C (14.2 kJ/mol) SmA; Zersetung ab 300 °C;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.47;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3216 (bw), 2922 (m), 2846 (w), 1753 (s), 1722 (s), 1625 (s), 1477 (m), 1453 (m), 1303 (w), 1262 (w), 1207 (w), 1126 (w), 807 (m), 747 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 286 nm (s), 429 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 11.00 (s, 1H; NH), 7.94 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H; 6-H), 7.80 (s, 1H; 4-H), 7.71 (s, 4H; 2'-H und 6'-H; 3'-H und 5'-H), 7.59 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.27 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H; 3'''-H und 5'''-H), 7.03 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 2.62 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H; 1'''-H), 1.62 (m, 2H; 2'''-H), 1.33 (m, 4H; 3'''-H; 4'''-H), 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H; 5'''-H);

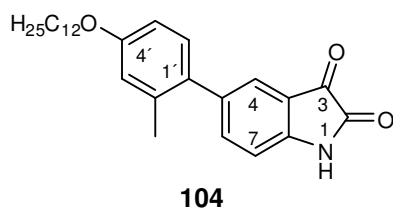
¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 183.96 (s; C-3), 159.12 (s; C-2), 149.67 (s; C-7a), 141.46 (s; C-4'), 138.86 (s; C-4''), 137.05 (s; C-1'), 136.52 (s; C-1''), 135.98 (d; C-6), 134.21 (s; C-5), 128.47 (d; C-3'' und C-5''), 126.57, 126.28 (2 × d; C-2' und C6'; C-3' und C-5'), 125.99 (d; C-2'' und C-6''), 121.90 (d; C-4), 118.07 (s; C-3a), 112.41 (s; C-7), 34.38 (t; C-1'''), 30.54 (t; C-3'''), 30.04 (t; C-2'''), 21.52 (t; C-4'''), 13.43 (q; C-5''');

LR-MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 369 (73) [M⁺], 341 (100) [M⁺-CO], 313 (24) [M⁺-2CO], 284 (45) [M⁺-CO -C₄H₉], 256 (80) [M⁺-CO -2C₄H₉], 165 (14);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₅H₂₃NO₂ [M⁺]: 369.1729, gef.: 369.173;

EA (%) ber. für C₂₅H₂₃NO₂: C 81.27, H 6.27, N 3.79, gef.: C 81.83, H 6.57, N 3.49.

6.4.2.1.5 5-(4-(Dodecyloxy)-2-methylphenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 5.0 mmol (1.130 g) 5-Bromisatin (**11**) und 5.5 mmol (1.953 g) der Boronsäure **58** gemäß Methode C konnten 1.201 g (57%) **104** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{27}H_{35}NO_3$): 421.5717;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 120.4 °C (8.0 kJ/mol) Cr₂ 158.8 °C (22.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.30;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3288 (bw), 2915 (s), 2849 (m), 1759 (m), 1739 (s), 1711 (s), 1617 (s), 1568 (w), 1472 (s), 1394 (w), 1364 (w), 1289 (m), 1232 (m), 1197 (m), 1170 (m), 1120 (m), 1052 (w), 964 (w), 905 (w), 861 (w), 851 (m), 789 (w), 750 (w), 716 (w), 650 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 215 nm (m), 255 nm (s), 437 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.06 (s, 1H; NH), 7.52 (s, 1H; 4-H), 7.48 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 6-H), 7.06 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H; 6'-H), 7.02 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 7-H), 6.79 (s, 1H; 3'-H), 6.76 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H; 5'-H), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 2.22 (s, 3H; 2'-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.50-1.10 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.4 Hz, 3H; alkyl-CH₃);

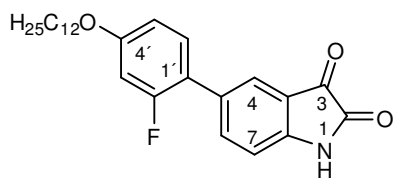
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.46 (s; C-3), 159.96 (s; C-2), 158.78 (s; C-4'), 147.82 (s; C-7a), 139.68 (d; C-6), 137.93 (s; C-5), 136.51 (s; C-2'), 131.89 (s; C-1'), 130.52 (d; C-6'), 126.31 (d; C-4), 117.83 (s; C-3a), 116.56 (d; C-3'), 112.34 (d; C-7), 111.95 (d; C-5'), 67.99 (t; α -CH₂), 31.89, 29.58, 29.37, 29.33 (4 × t; CH₂), 29.27 (t; β -CH₂), 26.03 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 20.64 (q; C-2'-CH₃), 14.10 (q; alkyl-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (27) [M⁺], 393 (7) [M⁺-CO], 253 (23) [M⁺-C₁₂H₂₅], 225 (100) [M⁺-CO-C₁₂H₂₅], 196 (12) [M⁺-2CO-C₁₂H₂₅], 180 (5), 170 (11), 141 (6), 115 (6), 55 (10);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₅NO₃ [M⁺]: 421.2617, gef.: 421.261;

EA (%) ber. für C₂₇H₃₅NO₃: C 76.92, H 8.37, N 3.32, gef.: C 76.79, H 8.41, N 3.22.

6.4.2.1.6 5-(2-Fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



106

Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 5-Bromisatin (**11**) und 3.3 mmol (1.070 g) der Boronsäure **62** gemäß Methode C konnten 0.904 g (71%) **106** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{26}H_{32}FNO_3$): 425.5356;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 92.8 °C (31.7 kJ/mol) Cr₂ 150.6 °C (26.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.27;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3221 (bw), 2915 (s), 2846 (m), 1772 (m), 1724 (s), 1622 (s), 1575 (w), 1479 (m), 1395 (w), 1292 (m), 1156 (m), 1129 (m), 1034 (w), 899 (w), 843 (m), 830 (m), 746 (w), 713 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 268 nm (s), 455 nm (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): $\delta = 11.21$ (s, 1H; NH), 7.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H; 6-H), 7.56 (s, 1H; 4-H), 7.42 (m, 1H; 6'-H), 7.01 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H; 7-H), 6.90 (dd, $^3J_{\text{H,F}} = 13.2$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H; 3'-H), 6.84 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H; 5'-H), 4.00 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H; $\alpha\text{-CH}_2$), 1.70 (m, 2H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.40 (m, 2H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.35-1.18 (m, 16H; CH_2), 0.84 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO): $\delta = 184.17$ (s; C-3), 159.46 (s, $^1J_{\text{C,F}} = 245.2$ Hz; C-2'), 159.46 (s, $^3J_{\text{C,F}} = 11.5$ Hz; C-4'), 159.35 (s; C-2), 149.62 (s; C-7a), 138.07 (d; C-6), 130.54 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 4.7$ Hz; C-6'), 129.45 (s; C-5), 124.08 (d; C-4), 118.68 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 12.9$ Hz; C-1'), 117.95 (s; C-3a), 112.34 (d; C-7), 111.31 (d; C-5'), 102.35 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 26.3$ Hz; C-3'), 67.95 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 31.20, 28.89, 28.62 (3 \times t; CH_2), 28.40 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 25.32 (t; $\gamma\text{-CH}_2$), 22.00 (t; CH_2), 13.84 (q; CH_3);

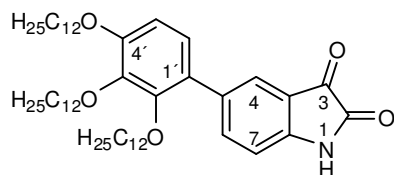
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.2 MHz, DMSO): $\delta = -116.19$ (m; 2'-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 425 (39) [M^+], 397 (27) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 257 (21) [$\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$], 229 (100) [$\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-CO}$], 201 (37) [$\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-2CO}$];

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{FNO}_3$ [M^+]: 425.2366, gef.: 425.236;

EA (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{FNO}_3$: C 73.38, H 7.58, N 3.29, gef.: C 73.11, H 7.75, N 3.44.

6.4.2.1.7 5-(2,3,4-Tridodeyloxyphenyl)indolin-2,3-dion



108

Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.452 g) 5-Bromisatin (**11**) und 2.5 mmol (1.687 g) der Boronsäure **76** gemäß Methode C konnten 0.777 g (50%) **108** als dunkelroter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{NO}_5$): 776.1818;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 78.9 °C (52.9 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.47$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3287$ (bw), 2921 (s), 2850 (s), 1762 (m), 1746 (m), 1623 (m), 1592 (w), 1464 (m), 1425 (w), 1377 (w), 1310 (w), 1292 (w), 1269 (w), 1200 (w), 1104 (m), 1075 (m), 1007 (w), 837 (w), 797 (w), 718 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 222 nm (s), 265 nm (m), 454 nm (w);

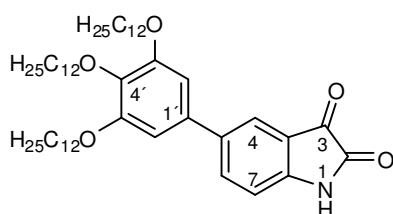
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.22$ (s, 1H; NH), 7.75 (s, 1H; 4-H), 7.73 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H; 6-H), 6.99 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H; 7-H), 6.92 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H; 6'-H), 6.67 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H; 5'-H), 4.01 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 2H; 3-OCH₂), 3.97 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 2H; 4-OCH₂), 3.78 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 2H; 2-OCH₂), 1.80 (m, 6H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.47 (m, 6H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.40-1.10 (m, 48H; CH_2), 0.86 (m, 9H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 183.42$ (s; C-3), 160.16 (s; C-2), 153.42 (s; C-4'), 150.69 (s; C-2'), 147.79 (s; C-7a), 142.18 (s; C-3'), 139.74 (d; C-6), 134.82 (s; C-5), 126.46 (zwei Signale: (s; C-1') und (d; C-4)), 123.75 (d; C-6'), 117.80 (s; C-3a), 112.06 (d; C-7), 108.43 (d; C-5'), 73.78 (2 \times t; C-2'-OCH₂ und C-3'-OCH₂), 68.74 (t; C-4'-OCH₂), 31.90 (t; CH₂), 30.37 (t; C-3'-OCH₂CH₂), 30.13 (t; C-2'-OCH₂CH₂), 29.63 (t; C-4'-OCH₂CH₂), 29.35, 26.15, 26.11, 26.00, 22.66 (5 \times t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV, Teilspektrum) m/z (%): 776 (74) [M^+], 607 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 452 (6), 439 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 411 (29) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 382 (9) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25} - 2\text{CO}$];

EA (%) ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{NO}_5$: C 77.37, H 10.52, N 1.80, gef.: C 77.54, H 10.44, N 1.77.

6.4.2.1.8 5-(3,4,5-Tridodeyloxyphenyl)indolin-2,3-dion



112

Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.452 g) 5-Bromisatin (**11**) und 2.1 mmol (1.410 g) der Boronsäure **81** gemäß Methode C konnten 0.391 g (25%) **112** als dunkelroter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{NO}_5$): 776.1818;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 45.5 °C (6.8 kJ/mol) Col 114.5 °C (2.8 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.35$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3290$ (bw), 2918 (s), 2850 (s), 1754 (m), 1621 (m), 1595 (w), 1578 (w), 1480 (m), 1466 (s), 1415 (w), 1378 (w), 1341 (w), 1259 (m), 1238 (m), 1204 (w), 1116 (s), 1065 (w), 990 (w), 817 (w), 718 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 224 nm (m), 270 nm (s), 456 nm (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.29$ (s, 1H; NH), 7.76 (s, 1H; 4-H), 7.73 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H; 6-H), 7.04 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H; 7-H), 6.66 (s, 2H; 2'-H und 6'-H), 4.01 97 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 4H; 3-OCH₂ und 5-OCH₂), 3.98 (t; $^3J = 6.7$ Hz, 2H; 4-OCH₂), 1.81 (m, 6H; β -CH₂), 1.47 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 48H; CH₂), 0.87 (m, 9H; CH₃);

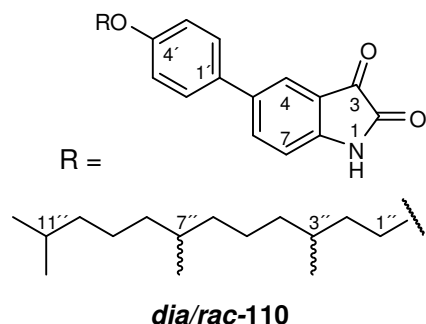
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 183.66$ (s; C-3), 159.96 (s; C-2), 153.53 (s; C-3' und C-5'), 148.37 (s; C-7a), 138.17 (s; C-4'), 137.69 (s; C-5), 137.12 (d; C-6), 134.21 (s; C-1'), 123.86 (d; C-4), 118.24 (s; C-3a), 112.93 (d; C-7), 105.19 (d; C-2' und C5'), 73.60 (t; C-4'-OCH₂), 69.29 (t; C-3'-OCH₂ und C-5'-OCH₂), 31.89, 30.31, 29.63, 29.40, 29.34, 26.09, 22.66 (7 \times t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 776 (24) [M^+], 607 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 579 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 440 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 411 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 271 (48) [$\text{M}^+ - 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 243 (53) [$\text{M}^+ - 3\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 215 (10) [$\text{M}^+ - 3\text{C}_{12}\text{H}_{25} - 2\text{CO}$], 186 (4), 111 (4), 97 (10), 85 (17), 71 (34), 57 (100);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{50}H_{81}NO_5$ [M^+]: 775.6115, gef.: 775.611;

EA (%) ber. für $C_{50}H_{81}NO_5$: C 77.37, H 10.52, N 1.80, gef.: C 77.22, H 10.56, N 1.85.

6.4.2.1.9 *dia/rac*-5-(4-(3,7,11-Trimethyldodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 5-Bromisatin (**11**) und 5 mmol (1.742 g) der Boronsäure *dia/rac*-**67** gemäß Methode C konnten 0.671 g (38%) *dia/rac*-**110** als dunkelroter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{29}H_{39}NO_3$): 449.6249;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 127.7 °C (12.4 kJ/mol) SmA 145.0 °C (0.5 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.24$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3295$ (bw), 2948 (m), 2925 (m), 2861 (m), 1761 (s), 1733 (s), 1711 (s), 1621 (s), 1472 (s), 1376 (w), 1283 (m), 1249 (s), 1199 (m), 1125 (w), 1032 (w), 973 (w), 820 (m), 749 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 212 nm (m), 268 nm (s), 466 nm (w);

1H -NMR (300 MHz, DMSO): $\delta = 11.09$ (s, 1H; NH), 7.82 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 1H; 6-H), 7.67 (s, 1H; 4-H), 7.54 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.97 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.95 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H; 7-H), 4.00 (m, 2H; 1''-H), 1.73 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.62 (m, 1H; 3''-H), 1.50 (m, 3H; *cis*-2''-H, 7''-H und 11''-H), 1.40-0.95 (m, 12H; CH_2) 0.90 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3H; 3''- CH_3), 0.82 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H; 11''-(CH_3)₂), 0.81 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H; 7''- CH_3);

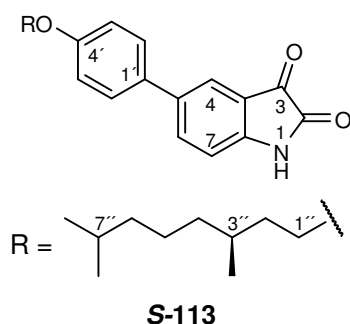
^{13}C -NMR (75.5 MHz, DMSO): $\delta = 184.34$ (s; C-3), 159.41 (s; C-4'), 158.21 (s; C-2), 149.23 (s; C-7a), 135.78 (d; C-6), 134.64 (s; C-5), 130.83 (s; C-1'), 127.20 (d; C-2' und C-6'), 121.74 (d; C-4), 118.24 (s; C-3a), 114.78 (d; C-3' und C-5'), 112.50 (d; C-7), 65.73 (t; C-1''), 38.60 (t; C-10'), 36.60 (t; CH_2), 36.55 (t; C-2''), 35.56, 35.46 (2 × t; CH_2), 31.99 (d; C-7''), 29.14 (d; C-3''), 27.28 (d; C-11''), 24.08, 23.62 (2 × t; CH_2), 22.45, 22.36 (2 × q; C-11''-(CH_3)₂), 19.50, 19.41 (2 × q; C-3''- CH_3 und C-7''- CH_3);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 449 (30) [M^+], 421 (7) [$M^+ - CO$], 239 (43) [$M^+ - C_{15}H_{31}$], 211 (100) [$M^+ - C_{15}H_{31} - CO$], 183 (26) [$M^+ - C_{15}H_{31} - 2CO$], 154 (5), 139 (6), 127 (5), 85 (7), 71 (17), 57 (35);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{29}H_{39}NO_3$ [M^+]: 449.2930, gef.: 449.293;

EA (%) ber. für $C_{29}H_{39}NO_3$: C 77.47, H 8.74, N 3.12, gef.: C 77.57, H 8.76, N 3.11.

6.4.2.1.10 (S)-5-(4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 5-Bromisatin (**11**) und 5 mmol (1.391 g) der Boronsäure **S-72** gemäß Methode C konnten 0.409 g (27%) **S-113** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₉NO₃): 379.4920;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 141.0 °C (13.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.32;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3218 (bw), 2948 (m), 2923 (m), 2867 (m), 1762 (s), 1714 (s), 1623 (s), 1573 (w), 1520 (w), 1472 (s), 1382 (w), 1308 (m), 1283 (m), 1251 (s), 1207 (s), 1126 (m), 1049 (w), 1028 (m), 1015 (m), 974 (w), 821 (s), 752 (m), 658 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 268 nm (s), 466 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.08 (s, 1H; NH), 7.83 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 6-H), 7.69 (s, 1H; 4-H), 7.55 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.97 (m, 3H; 7-H; 3'-H und 5'-H), 4.02 (m, 2H; 1''-H), 1.74 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.62 (m, 1H; 3''-H), 1.52 (m, 2H; *cis*-2''-H und 7''-H), 1.37-1.05 (m, 6H; 4''-H, 5''-H; 6''-H), 0.90 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.84 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

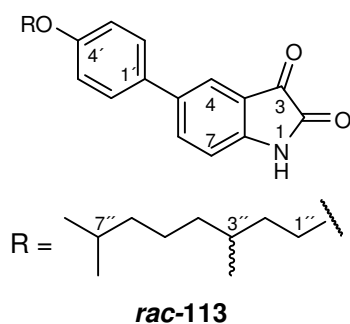
¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.35 (s; C-3), 159.43 (s; C-2), 158.22 (s; C-4'), 149.23 (s; C-7a), 135.80 (d; C-6), 134.64 (s; C-5), 130.84 (s; C-1'), 127.23 (d; C-2' und C-6'), 121.77 (d; C-4), 118.27 (s; C-3a), 114.81 (d; C-3' und C-5'), 112.51 (d; C-7), 65.76 (t; C-1''), 38.60 (t; C-6''), 36.53 (t; C-4''), 35.52 (t; C-2''), 29.18 (d; C-3''), 27.30 (d; C-7''), 23.99 (t; C-5'), 22.48, 22.38 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.36 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (38) [M⁺], 351 (14) [M⁺ -CO], 239 (35) [M⁺ -C₁₂H₂₅], 211 (100) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -CO], 183 (32) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -2CO];

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₃ [M⁺]: 379.2147, gef.: 379.215;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₃: C 75.96, H 7.70, N 3.69, gef.: C 75.57, H 7.65, N 3.60.^{xx}

^{xx} Aufgrund der starken Färbung der Substanz war eine Bestimmung des Drehwerts bei keiner Wellenlänge möglich.

6.4.2.1.11 *rac*-5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion

Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 5-Bromisatin (**11**) und 5 mmol (1.391 g) der Boronsäure *rac*-**72** gemäß Methode C konnten 0.739 g (49%) *rac*-**113** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₉NO₃): 379.4920;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 144.6 °C (15.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.32;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3208 (bm), 2948 (m), 2922 (m), 2866 (m), 1749 (s), 1714 (s), 1623 (s), 1573 (w), 1520 (w), 1472 (s), 1382 (m), 1364 (w), 1309 (m), 1283 (m), 1249 (s), 1211 (s), 1181 (m), 1126 (m), 1048 (w), 1028 (m), 1015 (m), 969 (w), 895 (w), 821 (s), 752 (m), 712 (m), 660 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 264 nm (s), 463 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.22 (s, 1H; NH), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.72 (dd, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.07 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H; 7-H), 6.96 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.04 (m, 2H; 1''-H), 1.86 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.66 (m, 1H; 3''-H), 1.57 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.55 (m, 1H 7''-H), 1.37 (m, 2H; 4''-H), 1.35 (m, 2H; 5''-H), 1.22 (m, 2H; 6''-H), 0.98 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.91 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

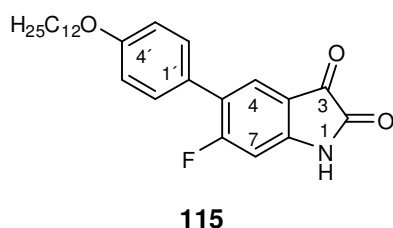
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.61 (s; C-3), 160.02 (s; C-2), 159.17 (s; C-4'), 148.04 (s; C-7a), 137.27 (s; C-5), 136.70 (d; C-6), 131.23 (s; C-1'), 127.55 (d; C-2' und C-6'), 123.40 (d; C-4), 118.42 (s; C-3a), 115.08 (d; C-3' und C-5'), 113.04 (d; C-7), 66.56 (t; C-1''), 39.26 (t; C-6''), 37.32 (t; C-4''), 36.23 (t; C-2''), 29.93 (d; C-3''), 27.95 (d; C-7''), 24.63 (t; C-5''), 22.65, 22.56 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.65 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (24) [M⁺], 351 (7) [M⁺-CO], 239 (35) [M⁺-C₁₀H₂₁], 211 (100) [M⁺-C₁₀H₂₁-CO], 183 (33) [M⁺-C₁₀H₂₁-2CO], 154 (6), 139 (9), 127 (10), 85 (13), 71 (21), 57 (59);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₃ [M⁺]: 379.2147, gef.: 379.215;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₃: C 75.96, H 7.70, N 3.69, gef.: C 75.71, H 7.72, N 3.60.

6.4.2.1.12 5-(4-Dodecyloxyphenyl)-6-fluorindolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.976 g) 5-Brom-6-fluorindatin (**24**) und 4.5 mmol (1.346 g) der Boronsäure **35e** gemäß Methode C konnten 0.717 g (42%) **115** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₃₂FNO₃): 425.5356;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 192.9 °C (25.6 kJ/mol);

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3180 (bw), 2915 (s), 2846 (m), 1766 (s), 1748 (s), 1734 (s), 1721 (s), 1638 (s), 1605 (m), 1571 (w), 1517 (w), 1474 (m), 1456 (m), 1391 (w), 1310 (m), 1283 (m), 1255 (s), 1184 (m), 1147 (s), 1021 (w), 983 (w), 909 (w), 882 (w), 829 (m), 752 (w), 718 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 266 nm (s), 433 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 11.16 (s, 1H; NH), 7.59 (d, ⁴J_{H,F} = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.99 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.83 (d, ³J_{H,F} = 10.7 Hz, 1H; 7-H), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.73 (m, 2H; β -CH₂), 1.43 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.22 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 181.95 (s; C-3), 164.45 (s, ¹J_{C,F} = 257.7 Hz; C-6), 159.04 (s; C-2), 158.20 (s; C-4'), 151.32 (s, ³J_{C,F} = 14.2 Hz; C-7a), 129.24 (d, ⁴J_{C,F} = 3.0 Hz; C-2' und C-6'), 126.58 (d, ³J_{C,F} = 6.9 Hz; C-4), 125.47 (s; C-1'), 122.55 (s, ²J_{C,F} = 15.7 Hz; C-5), 114.41 (s; C-3a), 114.35 (d; C-3' und C-5'), 100.45 (d, ²J_{C,F} = 29.4 Hz; C-7), 67.34 (t; α -CH₂), 30.78, 28.50, 28.45 (3 × t; CH₂), 28.23 (t; β -CH₂), 28.15 (t; CH₂), 25.01 (t; γ -CH₂), 21.52 (t; CH₂), 13.29 (q; CH₃);

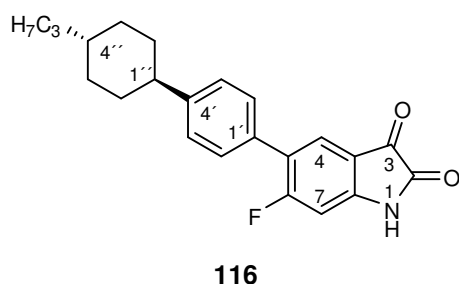
¹⁹F-NMR (282.2 MHz, DMSO, 70 °C): δ = -100.70 (m; 6-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 425 (26) [M⁺], 397 (5) [M⁺ -CO], 257 (31) [M⁺ -C₁₂H₂₅], 229 (100) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -CO], 201 (23) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -2CO], 172 (4), 157 (5), 146 (4), 125 (3), 83 (4), 71 (6), 69 (9), 57 (17), 55 (21);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₂FNO₃ [M⁺]: 425.2366, gef.: 425.237;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₂FNO₃: C 73.38, H 7.58, N 3.29, gef.: C 73.38, H 7.95, N 3.17.

6.4.2.1.13 6-Fluor-5-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.976 g) 5-Brom-6-fluorisatin (**24**) und 4.5 mmol (1.108 g) der Boronsäure **52** gemäß Methode C konnten 1.035 g (71%) **116** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₃H₂₄FNO₂): 365.4406;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 282.1 °C (21.4 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.22;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3188 (bm), 3058 (w), 2918 (m), 2839 (m), 1752 (s), 1717 (s), 1633 (s), 1602 (m), 1477 (s), 1456 (m), 1315 (s), 1276 (w), 1208 (w), 1146 (s), 1017 (w), 987 (w), 963 (w), 916 (w), 886 (w), 835 (w), 753 (w), 674 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 211 nm (m), 261 nm (s), 416 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.33 (s, 1H; NH), 7.63 (d, ⁴J_{H,F} = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.40 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.29 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.85 (d, ³J_{H,F} = 10.7 Hz, 1H; 7-H), 2.48 (m, 1H; 1''-H), 1.82 (m, 4H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.44 (m, 2H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.31 (m, 2H, β -CH₂), 1.28 (m, 1H; 4''-H), 1.18 (m, 2H; α -CH₂), 1.03 (m, 2H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.87 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H; CH₃);

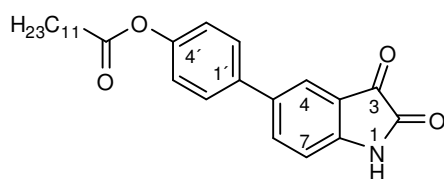
¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 182.32 (s; C-3), 164.67 (s, ¹J_{C,F} = 257.6 Hz; C-6), 159.47 (s; C-2), 151.82 (s, ³J_{C,F} = 14.0 Hz; C-7a), 147.05 (s; C-4'), 131.15 (s; C-1'), 128.35 (d; C-2' und C-6'), 127.12 (d, ³J_{C,F} = 6.7 Hz; C-4), 126.88 (d; C-3' und C-5'), 122.78 (s, ²J_{C,F} = 15.3 Hz; C-5), 114.89 (s; C-3a), 100.74 (d, ²J_{C,F} = 29.1 Hz; C-7), 43.43 (d; C-1''), 39.15 (t; α -CH₂), 36.24 (d; C-4''), 33.61 (t; C-2'' und C-6''), 32.92 (t; C-3'' und C-5''), 19.39 (t; β -CH₂), 14.19 (q; CH₃);

¹⁹F-NMR (282.2 MHz, DMSO): δ = -100.67 (m; 6-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 365 (73) [M⁺], 337 (100) [M⁺ -CO], 280 (6), 253 (15), 239 (26), 226 (21), 224 (21), 211 (15), 198 (11), 183 (17);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₃H₂₄FNO₂ [M⁺]: 365.1791, gef.: 365.179;

EA (%) ber. für C₂₃H₂₄FNO₂: C 75.59, H 6.62, N 3.83, gef.: C 75.53, H 6.67, N 3.98.

6.4.2.1.14 4-(2,3-Dioxoindolin-5-yl)phenyl dodecanoat**120**

Es wurden 0.4 mmol (0.096 g) 5-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion (**30**), 0.5 mmol (0.100 g) Dodecansäure, 0.5 mmol (0.103 g) DCC und 0.1 mmol (0.013 g) DMAP wurden in 5 ml abs. Acetonitril gelöst

und in einem Mikrowellenreaktor (300 W) für eine Stunde auf 110 °C erwärmt. Nach Aufreinigung gemäß Methode D wurden 0.074 g (44%) **120** als roter Feststoff erhalten.

Molmasse (C₂₆H₃₁NO₄): 421.5286;

Smp. (EtOH): Cr 109.8 °C (46.2 kJ/mol) SC 165.9 °C (19.5 kJ/mol) SmA 173.5 °C (1.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3208 (bw), 2916 (s), 2846 (m), 1745 (s), 1717 (s), 1625 (s), 1478 (s), 1378 (w), 1303 (m), 1207 (s), 1170 (m), 1147 (m), 1011 (w), 919 (w), 834 (m), 749 (w), 712 (w), 657 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 209 nm (m), 262 nm (s), 445 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 (s, 1H; NH), 7.75 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1H; 4-H), 7.70 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.47 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.14 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.00 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 7-H), 2.57 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.75 (m, 2H; β -CH₂), 1.45-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

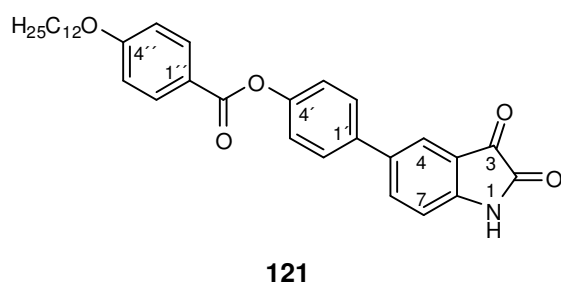
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.29 (s; C-3), 172.47 (s; COOR), 159.68 (s; C-2), 150.56 (s; C-4'), 148.47 (s; C-7a), 137.14 (d; C-6), 136.56 (zwei Signale: s; C-5; s; C-1'), 127.58 (d; C-2' und C-6'), 123.90 (d; C-4), 122.24 (d; C-3' und C-5'), 118.38 (s; C-3a), 112.99 (d; C-7), 34.39 (t; α -CH₂), 31.88, 29.58, 29.44, 29.31, 29.24, 29.09 (6 × t; CH₂), 24.91 (t; β -CH₂), 22.66 (t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (3) [M⁺], 239 (100) [M⁺ - C₁₁H₂₃CO], 211 (54) [M⁺ - C₁₁H₂₃CO - CO], 183 (13) [M⁺ - C₁₁H₂₃CO - 2CO], 127 (4);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₁NO₄ [M⁺]: 421.2253, gef.: 421.226;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₁NO₄: C 74.08, H 7.41, N 3.32, gef.: C 73.71, H 7.42, N 3.27.

6.4.2.1.15 4-(2,3-Dioxoindolin-5-yl)phenyl 4-dodecyloxybenzoat



121

Nach Umsetzung von 1.5 mmol (0.358 g) 5-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion (**30**), 2.0 mmol (0.606 g) 4-Dodecyloxybenzoesäure (**85**), 2.2 mmol (0.453 g) DCC und 0.4 mmol (0.052 g) DMAP in 20 ml abs. Acetonitril gemäß Methode C konnten 0.440 g (56%) **121** als rötlicher Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{33}H_{37}NO_5$): 527.6506;

Smp. (EtOH): Cr 99.8 °C (10.3 kJ/mol) Cr₂ 130.8 °C (3.4 kJ/mol) Cr₃ 178.6 °C (23.4 kJ/mol)

SmC 241.5 °C (4.5 kJ/mol) N 242.7 °C I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.32;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (m), 2846 (w), 1762 (m), 1733 (s), 1717 (m), 1623 (m), 1602 (m), 1507 (w), 1479 (m), 1306 (w), 1272 (m), 1252 (s), 1197 (m), 1162 (m), 1081 (w), 1021 (w), 848 (w), 800 (w), 759 (w), 688 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 209 nm (m), 268 nm (s), 433 nm (w);

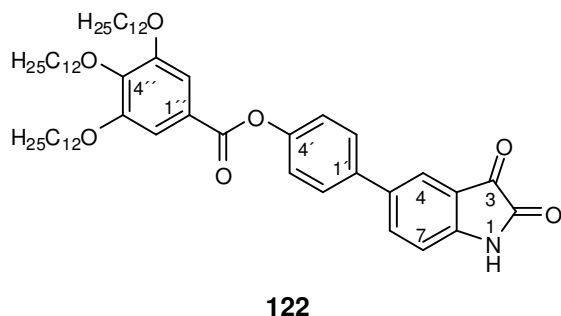
¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 11.00 (s, 1H; NH), 8.08 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.92 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.78 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 4-H), 7.72 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.33 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.10 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H), 7.04 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 4.10 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.76 (m, 2H; β -CH₂), 1.44 (m, 2H; γ -CH₂), 1.39-1.22 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 183.86 (s; C-3), 163.72 (s; COOR), 162.92 (s; C-4'), 159.03 (s; C-2), 150.02 (s; C-4'), 149.64 (s; C-7a), 136.10 (d; C-6), 135.94 (s; C-1'), 133.92 (s; C-5), 131.53 (d; C-2'' und C-6''), 126.89 (d; C-2' und C-6'), 122.03 (d; C-4), 121.86 (d; C-3' und C-5'), 120.58 (s; C-1'), 117.99 (s; C-3a), 114.36 (d; C-3'' und C-5''), 112.36 (d; C-7), 67.75 (t; α -CH₂), 30.79, 28.51, 28.49, 28.44, 28.21, 28.17 (6 × t; CH₂), 28.08 (t; β -CH₂), 24.94 (t; γ -CH₂), 21.55 (t; CH₂), 13.33 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 527 (2) [M⁺], 289 (69) [C₁₂H₂₅O⁺PhCO], 238 (8) [M⁺ - C₁₂H₂₅O], 210 (26) [M⁺ - C₁₂H₂₅O - CO], 183 (5) [M⁺ - C₁₂H₂₅O - 2CO], 154 (7), 133 (6), 127 (9), 121 (100) [OPhCO⁺], 104 (14), 93 (39), 69 (19), 57 (48);

EA (%) ber. für C₃₃H₃₇NO₅: C 75.12, H 7.07, N 2.65, gef.: C 74.82, H 7.09, N 2.60.

6.4.2.1.16 4-(2,3-Dioxoindolin-5-yl)phenyl 3,4,5-tridodecyloxybenzoat



Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.717 g) 5-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion (**30**), 3.1 mmol (2.092 g) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (**88**), 4 mmol (0.822 g) DCC und 0.8 mmol (0.104 g) DMAP in 20 ml abs. Acetonitril gemäß Methode C konnten 0.723 g (27%) **122** als orangerner Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{57}H_{85}NO_7$): 896.2873;

Smp. (EtOH): Cr 86.4 °C (12.5 kJ/mol) Cr₂ 123.8 °C (5.0 kJ/mol) Col 151.9 °C (1.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.31;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3294 (bw), 2919 (s), 2850 (s), 1733 (s), 1622 (m), 1584 (m), 1498 (w), 1477 (m), 1428 (m), 1381 (w), 1335 (s), 1192 (s), 1116 (s), 1013 (w), 950 (w), 859 (w), 807 (w), 748 (m), 709 (w), 658 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 215 nm (s), 269 nm (s), 435 nm (w);

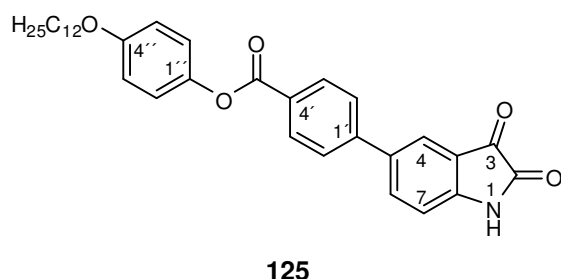
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.20 (s, 1H; NH), 7.76 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 4-H), 7.73 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 6-H), 7.53 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.41 (s, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.26 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.01 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 4.06 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; 4''-OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; 3''-OCH₂ und 5''-OCH₂), 1.82 (m, 6H; β -CH₂), 1.48 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 48H; CH₂), 0.86 (m, 9H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.46 (s; C-3), 165.14 (s; COOR), 159.68 (s; C-2), 152.94 (s; C-3'' und C-5''), 150.83 (s; C-4'), 148.73 (s; C-7a), 143.06 (s; C-4''), 137.09 (d; C-6), 136.68 (s; C-1'), 136.39 (s; C-5), 127.61 (d; C-2' und C-6'), 123.81 (d; C-4), 123.56 (s; C-1''), 122.41 (d; C-3' und C-5'), 118.35 (s; C-3a), 113.08 (d; C-7), 108.54 (d; C-2'' und C-6''), 73.59 (t; C-4''-OCH₂), 69.24 (t; C-3''-OCH₂ und C-5''-OCH₂), 31.88, 30.31, 29.66, 29.60, 29.36, 29.27, 26.05, 22.65 (8 × t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 896 (1) [M⁺], 658 (45) [(C₁₂H₂₅O)₃PhCO⁺], 489 (20) [(C₁₂H₂₅O)₂OPhCO⁺], 321 (7) [(C₁₂H₂₅O)₂O₂PhCO⁺], 239 (17) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO], 211 (24) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - CO], 183 (22) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - 2CO], 170 (39), 153 (48), 126 (14), 97 (13), 83 (20), 71 (44), 57 (100);

EA (%) ber. für C₅₇H₈₅NO₇: C 76.38, H 9.56, N 1.56, gef.: C 76.34, H 9.48, N 1.54.

6.4.2.1.17 4-Dodecyloxyphenyl 4-(2,3-dioxindolin-5-yl)benzoate



Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.534 g) 4-(2,3-Dioxindolin-5-yl)benzoesäure (**28**), 3.0 mmol (0.835 g) 4-Dodecyloxyphenol (**90**), 3.5 mmol (0.720 g) DCC und 0.25 mmol (0.030 g) DMAP in 20 ml abs. Acetonitril gemäß Methode C konnten 0.090 g (9%) **125** als orangerner Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₃₃H₃₇NO₅): 527.6506;

Smp. (EtOH): Cr 93.6 °C (6.8 kJ/mol) Cr₂ 194.4 °C (24.5 kJ/mol) SmC 223.1 °C (2. Ordnung) SmA, Zersetzung ab 270 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.26;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3583 (w), 3194 (bw), 2915 (s), 2846 (m), 1730 (s), 1624 (m), 1506 (s), 1473 (m), 1391 (w), 1283 (m), 1250 (m), 1198 (m), 1126 (w), 1085 (w), 1011 (w), 865 (w), 824 (w), 810 (w), 763 (m), 695 (w), 664 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 220 nm (m), 283 nm (s), 401 nm (w);

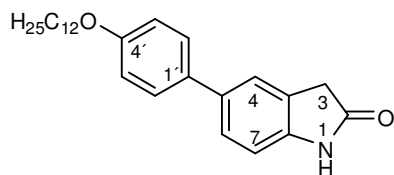
¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 11.11 (s, 1H; NH), 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 8.02 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.88 (zwei Signale: (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H) und (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 4-H)), 7.19 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.09 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 6.98 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.73 (m, 2H; β -CH₂), 1.44 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.22 (m, 16H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO, 70 °C): δ = 183.69 (s; C-3), 164.11 (s; COOR), 159.00 (s; C-2), 156.11 (s; C-4'), 150.42 (s; C-7a), 143.68 (s; C-1'), 143.39 (s; C-1'), 136.40 (d; C-6), 133.10 (s; C-5), 129.92 (d; C-3' und C-5'), 127.62 (s; C-4'), 126.11 (d; C-2' und C-6'), 122.42 (d; C-4), 122.03 (d; C-2'' und C-6''), 118.09 (s; C-3a), 114.81 (d; C-3'' und C-5''), 112.49 (d; C-7), 67.73 (t; α -CH₂), 30.78, 28.50, 28.48, 28.46, 28.27, 28.24 (6 × t; CH₂), 28.15 (t; β -CH₂), 25.02 (t; γ -CH₂), 21.53 (t; CH₂), 13.32 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 527 (3) [M⁺], 250 (100) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO], 222 (30) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO - CO], 194 (5) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO - 2CO], 166 (4), 139 (12), 110 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₃H₃₇NO₅ [M⁺]: 527.2672, gef.: 527.267;

EA (%) ber. für C₃₃H₃₇NO₅: C 75.12, H 7.07, N 2.65, gef.: C 75.16, H 7.05, N 2.63.

6.4.2.1.18 5-(4-(Dodecyloxy)phenyl)indolin-2-on**128**

Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.414 g) 5-Bromindolin-2-on und 2.5 mmol (0.765 g) der Boronsäure **35e** gemäß Methode B wurde das Rohprodukt erst aus Ethanol, dann aus CHCl_3 umkristallisiert. Es wurden 0.595 g (76%) **128** als farbloser Feststoff erhalten.

Molmasse ($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_2$): 393.5616;

Smp. (CHCl_3): Cr 112.9 (9.9 kJ/mol) Cr₂ 203.4 °C (38.2 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.10$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3153$ (bw), 2916 (s), 2849 (s), 1730 (m), 1696 (s), 1622 (w), 1602 (w), 1517 (w), 1488 (m), 1469 (w), 1374 (w), 1312 (m), 1285 (w), 1234 (m), 1206 (w), 1178 (w), 1159 (w), 1113 (w), 1029 (w), 1000 (w), 834 (w), 808 (s), 729 (w), 667 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42$ (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.40 (s, 1H; 4-H), 7.38 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H; 6-H), 6.93 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2H; α -CH₂), 6.88 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H; 7-H), 3.97 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H; CH₃), 3.57 (s, 2H, 3-H), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.37-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.57$ (s; C-2), 158.27 (s; C-4'), 140.80 (s; C-7a), 135.58 (s; C-5), 133.20 (s; C-1'), 127.75 (d; C-2' und C-6'), 126.33 (d; C-6), 125.70 (s-C-3a) 123.29 (d; C-4), 114.83 (d; C-3' und C-5'), 109.58 (d; C-7), 68.12 (t; α -CH₂), 36.16 (t; C-3), 31.91, 29.59, 29.40, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.29 (t; β -CH₂), 26.05 (t; γ -CH₂), 22.68 (t; CH₂), 14.12 (q; CH₃);

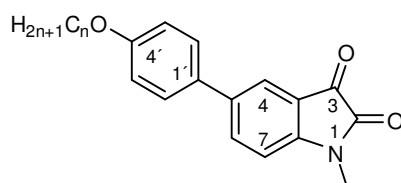
LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 393 (43) [M^+], 225 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 196 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 180 (5), 167 (5), 69 (6), 55 (13);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ [M^+]: 393.2668, gef.: 393.267;

EA (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_2$: C 79.35, H 8.96, N 3.56, gef.: C 79.12, H 8.98, N 3.50.

6.4.2.2 Synthese *N*-methylierter Isatin-Derivate

6.4.2.2.1 5-(4-Alkoxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



95a-f

Die roten Feststoffe **95a-f** wurden durch Methylierung der entsprechenden Isatin-Derivate **91a-e** gemäß Methode E erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind

Tabelle 48 zu entnehmen.

Tabelle 48: Zur Methylierung gemäß Methode E eingesetzte Mengen der Isatin-Derivate **91a-e** und Ausbeuten der entsprechenden Methylisatin-Derivate **95a-e**.

	n	Einsatz 91a-e	Ausbeute
95a	6	0.20 mmol (0.065 g)	0.065 g (96%)
95b	8	0.20 mmol (0.070 g)	0.074 g (99%)
95c	10	0.20 mmol (0.075 g)	0.077 g (98%)
95d	11	0.20 mmol (0.079 g)	0.076 g (93%)
95e	12	0.50 mmol (0.204 g)	0.220 g (98%)
95f	14	0.20 mmol (0.087 g)	0.094 g (99%)

5-(4-Hexyloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (**95a**)

Molmasse (C₂₁H₂₃NO₃): 337.4122;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 108.0 °C (40.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.43;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2930 (m), 2863 (m), 1730 (s), 1614 (s), 1518 (w), 1484 (s), 1469 (s), 1391 (w), 1346 (m), 1321 (m), 1289 (w), 1237 (s), 1177 (m), 1108 (s), 1035 (m), 937 (w), 906 (w), 858 (w), 825 (m), 735 (w), 708 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H; 7-H), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.35-1.21 (m, 4H; CH₂), 0.89 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.51 (s; C-3), 159.13 (s; C-4'), 158.34 (s; C-2), 149.85 (s; C-7a), 137.13 (s; C-5), 136.20 (d; C-6), 131.13 (s; C-1'), 127.55 (d; C-2' und C-6'),

123.21 (d; C-4), 117.81 (s; C-3a), 115.00 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 68.13 (t; α -CH₂), 31.54 (t; CH₂), 29.17 (t; β -CH₂), 26.31 (q; N-CH₃), 25.68 (t; γ -CH₂), 22.57 (t; CH₂), 14.00 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 337 (86) [M⁺], 309 (7) [M⁺-CO], 253 (27) [M⁺-C₆H₁₃], 225 (100) [M⁺-C₆H₁₃-CO], 195 (39) [M⁺-C₆H₁₃-2CO], 182 (7), 170 (7), 152 (6), 139 (7), 127 (4), 115 (4), 55 (4);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₁H₂₃NO₃ [M⁺]: 337.1678, gef.: 337.168;

EA (%) ber. für C₂₁H₂₃NO₃: C 74.75, H 6.87, N 4.15, gef.: C 74.47, H 6.94, N 4.10.

5-(4-Octyloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (95b)

Molmasse (C₂₃H₂₇NO₃): 365.4654;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 103.3 °C (29 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.46;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2851 (m), 1729 (s), 1619 (s), 1573 (w), 1485 (s), 1468 (s), 1389 (w), 1345 (m), 1321 (m), 1290 (w), 1244 (s), 1176 (m), 1108 (s), 1035 (m), 999 (w), 906 (w), 859 (w), 825 (m), 733 (w), 722 (w), 708 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.75 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H; 7-H), 3.97 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.35-1.21 (m, 8H; CH₂), 0.87 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.53 (s; C-3), 159.14 (s; C-4'), 158.35 (s; C-2), 149.87 (s; C-7a), 137.16 (s; C-5), 136.21 (d; C-6), 131.15 (s; C-1'), 127.56 (d; C-2' und C-6'), 123.24 (d; C-4), 117.83 (s; C-3a), 115.02 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 68.15 (t; α -CH₂), 31.79, 29.33 (2 × t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.31 (q; N-CH₃), 26.02 (t; γ -CH₂), 22.64 (t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 365 (77) [M⁺], 337 (7) [M⁺-CO], 253 (31) [M⁺-C₈H₁₇], 225 (100) [M⁺-C₈H₁₇-CO], 196 (34) [M⁺-C₈H₁₇-2CO], 182 (7), 170 (7), 152 (6), 139 (7), 127 (4), 115 (4), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₃H₂₇NO₃ [M⁺]: 365.1991, gef.: 365.199;

EA (%) ber. für C₂₃H₂₇NO₃: C 75.59, H 7.45, N 3.83, gef.: C 75.27, H 7.26, N 3.78.

5-(4-Decyloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (95c)

Molmasse (C₂₅H₃₁NO₃): 393.5185;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 107.4 °C (33.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.49;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2918 (s), 2849 (m), 1729 (s), 1618 (s), 1573 (w), 1485 (s), 1468 (s), 1388 (w), 1346 (m), 1320 (m), 1291 (w), 1244 (s), 1176 (m), 1108 (s), 1035 (m), 1016 (m), 905 (w), 860 (w), 826 (m), 816 (m), 735 (w), 722 (w), 708 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (s, 1H; 4-H), 7.76 (dd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 6-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H; 7-H), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.26 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.21 (m, 12H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.51 (s; C-3), 159.12 (s; C-4'), 158.32 (s; C-2), 149.84 (s; C-7a), 137.11 (s; C-5), 136.19 (d; C-6), 131.11 (s; C-1'), 127.54 (d; C-2' und C-6'), 123.20 (d; C-4), 117.80 (s; C-3a), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 68.12 (t; α -CH₂), 31.86, 29.66, 29.53, 29.36, 29.28 (5 × t; CH₂), 29.21 (t; β -CH₂), 26.29 (q; N-CH₃), 26.00 (t; γ -CH₂), 22.65 (t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 393 (82) [M⁺], 365 (6) [M⁺-CO], 253 (33) [M⁺-C₁₀H₂₁], 225 (100) [M⁺-C₁₀H₂₁-CO], 196 (32) [M⁺-C₁₀H₂₁-2CO], 182 (7), 170 (7), 152 (6), 139 (7), 127 (4), 115 (4), 57 (10);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₅H₃₁NO₃ [M⁺]: 393.2304, gef.: 393.230;

EA (%) ber. für C₂₅H₃₁NO₃: C 76.30, H 7.94, N 3.56, gef.: C 76.38, H 7.93, N 3.50.

5-(4-Undecyloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (95d)

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₃): 407.2460;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 108.9 °C (38.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.70;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (s), 2849 (m), 1738 (s), 1728 (s), 1617 (s), 1602 (m), 1588 (m), 1486 (s), 1466 (m), 1388 (w), 1345 (m), 1320 (m), 1289 (w), 1237 (m), 1176 (m), 1109 (m), 1036 (m), 1011 (w), 983 (w), 956 (w), 939 (w), 902 (w), 858 (w), 826 (m), 721 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (m, 2H; 4-H und 6-H), 7.41 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H; 7-H), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H; α -CH₂), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 14H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.4 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.53 (s; C-3), 159.12 (s; C-4'), 158.34 (s; C-2), 149.85 (s; C-7a), 137.13 (s; C-5), 136.20 (d; C-6), 131.12 (s; C-1'), 127.55 (d; C-2' und C-6'), 123.22 (d; C-4), 117.81 (s; C-3a), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 68.13 (t; α -

CH₂), 31.88, 29.57, 29.36, 29.31 (4 × t; CH₂), 29.21 (t; β-CH₂), 26.30 (q; N-CH₃), 26.01 (t; γ-CH₂), 22.66 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (48) [M⁺], 379 (4) [M⁺-CO], 253 (37) [M⁺-C₁₁H₂₃], 225 (100) [M⁺-C₁₁H₂₃ -CO], 196 (40) [M⁺-C₁₁H₂₃ -2CO], 182 (8), 170 (7), 141 (7), 127 (4), 115 (5), 69 (10), 55 (27);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₃NO₃ [M⁺]: 407.2460, gef.: 407.247;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₃NO₃: C 76.62, H 8.16, N 3.44, gef.: C 76.62, H 8.17, N 3.37.

5-(4-Dodecyloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (95e)

Molmasse (C₂₇H₃₅NO₃): 421.5717;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 112.4 °C (39.8 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (s), 2849 (s), 1740 (s), 1729 (s), 1617 (s), 1591 (w), 1486 (m), 1473 (m), 1346 (m), 1320 (m), 1290 (w), 1245 (m), 1176 (m), 1109 (m), 1036 (m), 1020 (w), 905 (w), 826 (m), 815 (m), 721 (w), 667 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 270 nm (s), 455 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H; 7-H), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H; α -CH₂), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.44 (m, 2H; γ -CH₂), 1.35-1.21 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 183.53 (s; C-3), 159.09 (s; C-4'), 158.31 (s; C-2), 149.82 (s; C-7a), 137.10 (s; C-5), 136.21 (d; C-6), 131.08 (s; C-1'), 127.53 (d; C-2' und C-6'), 123.20 (d; C-4), 117.77 (s; C-3a), 114.95 (d; C-3' und C-5'), 110.17 (d; C-7), 68.10 (t; α -CH₂), 31.88, 29.60, 29.55, 29.36, 29.32 (5 × t; CH₂), 29.20 (t; β -CH₂), 26.29 (q; N-CH₃), 25.99 (t; γ -CH₂), 22.65 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (91) [M⁺], 393 (6) [M⁺-CO], 253 (41) [M⁺-C₁₂H₂₅], 225 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅ -CO], 196 (34) [M⁺-C₁₂H₂₅ -2CO], 182 (6), 170 (6), 152 (5), 141 (5), 127 (3), 115 (3), 69 (4), 55 (11);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₅NO₃ [M⁺]: 421.2617, gef.: 421.262;

EA (%) ber. für C₂₇H₃₅NO₃: C 76.92, H 8.37, N 3.32, gef.: C 76.84, H 8.58, N 3.19.

5-(4-Tetrayloxyphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (95f)

Molmasse (C₂₉H₃₉NO₃): 449.6249;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 112.8 °C (19.7 kJ/mol) SmA 113.7 °C (3.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (s), 2848 (s), 1740 (s), 1728 (s), 1618 (s), 1591 (m), 1486 (m), 1473 (m), 1389 (w), 1346 (m), 1320 (m), 1289 (w), 1243 (m), 1176 (m), 1109 (m), 1038 (m), 1020 (w), 905 (w), 861 (w), 835 (w), 826 (m), 815 (m), 807 (w), 722 (w), 708 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 9.3, 1H; 7-H), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.34-1.21 (m, 20H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H; CH₃);

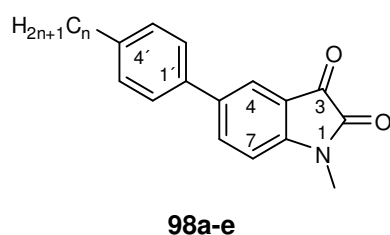
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.51 (s; C-3), 159.13 (s; C-4'), 158.34 (s; C-2), 149.86 (s; C-7a), 137.14 (s; C-5), 136.19 (d; C-6), 131.14 (s; C-1'), 127.55 (d; C-2' und C-6'), 123.22 (d; C-4), 117.83 (s; C-3a), 115.01 (d; C-3' und C-5'), 110.15 (d; C-7), 68.14 (t; α -CH₂), 31.90, 29.64, 29.57, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.30 (q; N-CH₃), 26.01 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 449 (94) [M⁺], 421 (6) [M⁺-CO], 253 (44) [M⁺-C₁₄H₂₉], 225 (100) [M⁺-C₁₄H₂₉-CO], 196 (32) [M⁺-C₁₄H₂₉-2CO], 182 (6), 170 (5), 152 (4), 141 (4), 127 (3), 115 (4), 69 (7), 55 (14);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₉H₃₉NO₃ [M⁺]: 449.2930, gef.: 449.293;

EA (%) ber. für C₂₉H₃₉NO₃: C 77.47, H 8.74, N 3.12, gef.: C 77.16, H 8.88, N 3.06.

6.4.2.2.2 5-(4-Alkylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



Die roten Feststoffe **98a-e** wurden durch Methylierung der entsprechenden Isatin-Derivate **97a-e** gemäß Methode E erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind Tabelle 49 zu entnehmen.

Tabelle 49: Zur Methylierung gemäß Methode E eingesetzte Mengen der Isatin-Derivate **97a-e** und Ausbeuten der entsprechenden Methylisatin-Derivate **98a-e**.

	n	Einsatz 97a-e	Ausbeute
98a	6	0.15 mmol (0.046 g)	0.039 g (81%)
98b	8	0.15 mmol (0.050 g)	0.045 g (86%)
98c	10	0.15 mmol (0.055 g)	0.060 g (99%)
98d	12	0.15 mmol (0.058 g)	0.055 g (90%)
98e	14	0.15 mmol (0.063 g)	0.064 g (99%)

5-(4-Hexylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (98a)

Molmasse ($C_{21}H_{23}NO_2$): 321.4128;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 120.8 °C (24.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.54;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2920 (m), 2851 (m), 1726 (s), 1619 (s), 1596 (m), 1484 (m), 1350 (m), 1330 (m), 1259 (w), 1170 (m), 1109 (m), 1035 (w), 807 (m), 712 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (dd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.24 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H; 7-H), 3.26 (s, 3H; N-CH₃), 2.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.37-1.20 (m, 6H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.46 (s; C-3), 158.32 (s; C-2), 150.16 (s; C-7a), 142.88 (s; C-4'), 137.33 (s; C-5), 136.55 (d; C-6), 136.16 (s; C-1'), 129.07 (d; C-3' und C-5'), 126.32 (d; C-2' und C-6'), 123.50 (d; C-4), 117.79 (s; C-3a), 110.18 (d; C-7), 35.53 (t; α -CH₂), 31.67 (t; β -CH₂), 31.38, 28.96, 26.30, 22.57 (4 × t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 321 (57) [M⁺], 293 (42) [M⁺-CO], 264 (4), 250 (12) [M⁺-C₅H₁₁], 222 (100) [M⁺-CO -C₅H₁₁], 194 (17) [M⁺-2CO -C₅H₁₁], 178 (12), 165 (27), 152 (13), 139 (4), 115 (7), 55 (6);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₁H₂₃NO₂ [M⁺]: 321.1729, gef.: 321.173;

EA (%) ber. für C₂₁H₂₃NO₂: C 78.47, H 7.21, N 4.36, gef.: C 78.15, H 7.29, N 4.21.

5-(4-Octylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (98b)

Molmasse ($C_{23}H_{27}NO_2$): 349.4660;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 110.1 °C (24.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.54;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2920 (m), 2850 (m), 1727 (s), 1620 (s), 1596 (m), 1484 (m), 1346 (m), 1330 (m), 1259 (w), 1170 (m), 1108 (m), 1034 (w), 807 (m), 712 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.40 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.23 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.92 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 7-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 2.61 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.61 (m, 2H; β -CH₂), 1.35-1.20 (m, 10H; CH₂), 0.85 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.44 (s; C-3), 158.30 (s; C-2), 150.14 (s; C-7a), 142.86 (s; C-4'), 137.29 (s; C-5), 136.54 (d; C-6), 136.13 (s; C-1'), 129.05 (d; C-3' und C-5'), 126.30 (d; C-2' und C-6'), 123.45 (d; C-4), 117.76 (s; C-3a), 110.18 (d; C-7), 35.52 (t; α -CH₂), 31.82 (t; β -CH₂), 31.40, 29.42, 29.28, 29.20, 26.28, 22.61 (6 × t; CH₂), 14.06 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 349 (77) [M^+], 321 (36) [$M^+ - CO$], 293 (4), 250 (13) [$M^+ - C_7H_{15}$], 222 (100) [$M^+ - CO - C_7H_{15}$], 194 (19) [$M^+ - 2CO - C_7H_{15}$], 178 (7), 165 (17), 152 (7), 139 (4), 115 (4), 57 (6);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{23}H_{27}NO_2$ [M^+]: 349.2042, gef.: 349.204;

EA (%) ber. für $C_{23}H_{27}NO_2$: C 79.05, H 7.79, N 4.01, gef.: C 78.72, H 7.89, N 3.90.

5-(4-Decylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (98c)

Molmasse ($C_{25}H_{31}NO_2$): 377.5191;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 112.3 °C (16.5 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.54;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2919 (m), 2849 (m), 1730 (s), 1620 (s), 1593 (m), 1485 (m), 1466 (m), 1331 (m), 1256 (w), 1169 (m), 1109 (m), 1033 (w), 806 (m), 716 (w);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.79 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.40 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.23 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.92 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H; 7-H), 3.25 (s, 3H; N- CH_3), 2.62 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H; α - CH_2), 1.61 (m, 2H; β - CH_2), 1.35-1.20 (m, 14H; CH_2), 0.86 (t, 3J = 6.7 Hz, 3H; CH_3);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 183.43 (s; C-3), 158.29 (s; C-2), 150.13 (s; C-7a), 142.85 (s; C-4'), 137.28 (s; C-5), 136.53 (d; C-6), 136.12 (s; C-1'), 129.05 (d; C-3' und C-5'), 126.29 (d; C-2' und C-6'), 123.44 (d; C-4), 117.76 (s; C-3a), 110.17 (d; C-7), 35.52 (t; α - CH_2), 31.84 (t; β - CH_2), 31.39, 29.55, 29.46, 29.28, 26.27, 22.63 (6 \times t; CH_2), 14.07 (q; CH_3);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 377 (82) [M^+], 321 (33) [$M^+ - CO$], 250 (12) [$M^+ - C_9H_{19}$], 222 (100) [$M^+ - CO - C_9H_{19}$], 194 (14) [$M^+ - 2CO - C_9H_{19}$], 179 (7), 165 (16), 152 (7), 139 (3), 115 (4), 57 (8);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{25}H_{31}NO_2$ [M^+]: 377.2355, gef.: 377.235;

EA (%) ber. für $C_{25}H_{31}NO_2$: C 79.54, H 8.28, N 3.71, gef.: C 79.58, H 8.22, N 3.64.

5-(4-Dodecylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (98d)

Molmasse ($C_{27}H_{35}NO_2$): 405.5723;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 112.0 °C (31.0 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.54;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2913 (s), 2847 (m), 1734 (s), 1721 (s), 1619 (s), 1595 (m), 1486 (m), 1468 (m), 1332 (m), 1258 (w), 1167 (m), 1109 (m), 1036 (w), 837 (w), 806 (m), 719 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 264 nm (s), 455 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.77 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.23 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.92 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H; 7-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 2.62 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.61 (m, 2H; β -CH₂), 1.35-1.20 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.44 (s; C-3), 158.30 (s; C-2), 150.15 (s; C-7a), 142.87 (s; C-4'), 137.31 (s; C-5), 136.53 (d; C-6), 136.14 (s; C-1'), 129.06 (d; C-3' und C-5'), 126.30 (d; C-2' und C-6'), 123.47 (d; C-4), 117.78 (s; C-3a), 110.17 (d; C-7), 35.53 (t; α -CH₂), 31.87 (t; β -CH₂), 31.41, 29.62, 29.55, 29.47, 29.30, 26.29, 22.65 (7 \times t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 405 (96) [M⁺], 377 (40) [M⁺-CO], 250 (14) [M⁺-C₁₁H₂₃], 236 (7), 222 (100) [M⁺-CO-C₁₁H₂₃], 194 (14) [M⁺-2CO-C₁₁H₂₃], 179 (7), 165 (14), 152 (7), 115 (4), 57 (8);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₅NO₂ [M⁺]: 405.2668, gef.: 405.267;

EA (%) ber. für C₂₇H₃₅NO₂: C 79.96, H 8.70, N 3.45, gef.: C 79.85, H 8.71, N 3.70.

5-(4-Tetradecylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion (98e)

Molmasse (C₂₉H₃₉NO₂): 433.6255;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 111.1 °C (28.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.57;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2913 (s), 2847 (m), 1736 (s), 1721 (s), 1618 (s), 1596 (m), 1486 (m), 1469 (m), 1331 (m), 1256 (w), 1168 (m), 1110 (m), 1033 (w), 830 (w), 806 (m), 718 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (d, ³J = 6.6 Hz, 1H; 6-H), 7.78 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.23 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.93 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H; 7-H), 3.26 (s, 3H; N-CH₃), 2.62 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.37-1.20 (m, 22H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

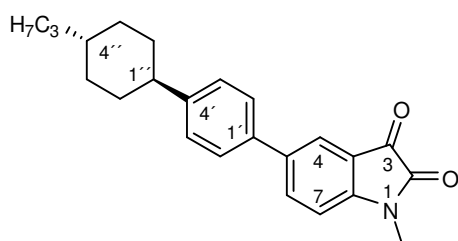
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.47 (s; C-3), 158.33 (s; C-2), 150.17 (s; C-7a), 142.90 (s; C-4'), 137.35 (s; C-5), 136.56 (d; C-6), 136.17 (s; C-1'), 129.08 (d; C-3' und C-5'), 126.33 (d; C-2' und C-6'), 123.52 (d; C-4), 117.80 (s; C-3a), 110.18 (d; C-7), 35.55 (t; α -CH₂), 31.89 (t; β -CH₂), 31.43, 29.64, 29.57, 29.48, 29.32, 26.31, 22.66 (7 \times t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 433 (13) [M⁺], 405 (6) [M⁺-CO], 250 (16) [M⁺-C₁₃H₂₇], 222 (100) [M⁺-CO-C₁₃H₂₇], 194 (17) [M⁺-2CO-C₁₃H₂₇], 165 (18), 152 (10), 115 (5), 57 (17);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₉H₃₉NO₂ [M⁺]: 433.2981, gef.: 433.298;

EA (%) ber. für C₂₉H₃₉NO₂: C 80.33, H 9.07, N 3.23, gef.: C 80.34, H 9.16, N 3.15.

6.4.2.2.3 1-Methyl-5-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indolin-2,3-dion



101

Nach Umsetzung von 0.17 mmol (0.060 g) **100** gemäß Methode E konnten 0.065 g (99%) **101** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₇NO₂): 361.4767;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 142.4 °C (19.7 kJ/mol) N 157.2 °C (0.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.49;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914 (m), 2845 (m), 1738 (s), 1616 (s), 1594 (m), 1484 (m), 1464 (m), 1329 (m), 1257 (w), 1169 (m), 1108 (m), 1035 (w), 966 (w), 815 (m), 743 (w), 711 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 265 nm (s), 445 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (m, 2H; 4-H und 6-H), 7.43 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.27 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.93 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H; 7-H), 3.26 (s, 3H; N-CH₃), 2.49 (t, ³J = 12.1 Hz, 1H; 1''-H), 1.89 (m, 4H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.46 (m, 2H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.33 (m, 2H, β -CH₂), 1.30 (m, 1H; 4'-H), 1.21 (m, 2H; α -CH₂), 1.04 (m, 2H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.89 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H; CH₃);

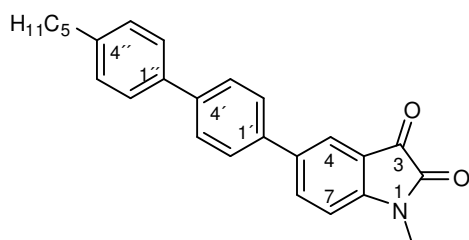
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 183.49 (s; C-3), 158.34 (s; C-2), 150.17 (s; C-7a), 147.84 (s; C-4'), 137.34 (s; C-5), 136.59 (d; C-6), 136.36 (s; C-1'), 127.54 (d; C-3' und C-5'), 126.39 (d; C-2' und C-6'), 123.54 (d; C-4), 117.80 (s; C-3a), 110.19 (d; C-7), 44.24 (d; C-1''), 39.65 (t; α -CH₂), 36.94 (d; C-4''), 34.25 (t; C-2'' und C-6''), 33.46 (t; C-3'' und C-5''), 26.32 (q; N-CH₃), 20.00 (t; β -CH₂), 14.39 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 361 (100) [M⁺], 333 (53) [M⁺-CO], 305 (4) [M⁺-2CO], 248 (12), 235 (13), 220 (47), 206 (13), 192 (10), 178 (12), 165 (10), 152 (5), 115 (3), 55 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₇NO₂ [M⁺]: 361.2042, gef.: 361.204;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₇NO₂: C 79.74, H 7.53, N 3.87, gef.: C 79.59, H 7.60, N 3.79.

6.4.2.2.4 1-Methyl-5-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)indolin-2,3-dion



103

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.074 g) **102** gemäß Methode E konnten 0.055 g (71%) **103** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₂₅NO₂): 383.4822;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 152.9 °C (0.7 kJ/mol) Cr₂ 184.7 °C (21.1 kJ/mol) N 185.4 °C (0.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 1:1): R_f = 0.40;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923 (m), 2853 (m), 1741 (s), 1730 (s), 1614 (s), 1590 (m), 1483 (m), 1469 (m), 1454 (m), 1346 (m), 1323 (m), 1251 (w), 1170 (w), 1108 (m), 1039 (w), 1024 (w), 1003 (w), 909 (w), 805 (m), 764 (w), 740 (w), 709 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 285 nm (s), 451 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (m, 2H; 4-H und 6H), 7.66 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.57 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.53 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.26 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H), 6.96 (d, ³J = 8.7, 1H; 7-H), 3.28 (s, 3H; N-CH₃), 2.64 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H; α -CH₂), 1.64 (m, 2H; β -CH₂), 1.34 (m, 4H; CH₂), 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

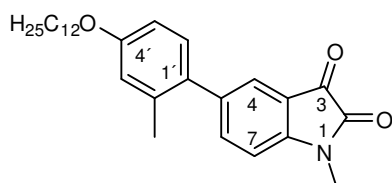
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 183.44 (s; C-3), 158.32 (s; C-2), 150.39 (s; C-7a), 142.52 (s; 4''-C), 140.70 (s; C-4'), 137.49 (s; C-1''), 137.38 (s; C-1'), 136.92 (s; C-5), 136.60 (d; C-6), 128.93 (d; C-3'' und C-5''), 127.53 (d; C-3' und C-5'), 126.81 (d; C-2' und C-6'; C-2'' und C-6''), 123.58 (d; C-4), 117.87 (s; C-3a), 110.29 (d; C-7), 35.57 (t; α -CH₂), 31.53 (t; β -CH₂), 31.18 (t; CH₂), 26.36 (q; N-CH₃), 22.54 (t; CH₂), 14.04 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 383 (100) [M⁺], 355 (37) [M⁺-CO], 326 (17) [M⁺-2CO], 298 (80) [M⁺-2CO-N-Me], 270 (23), 255 (7), 241 (8), 226 (6), 215 (5), 202 (5), 189 (4), 165 (6), 121 (4), 57 (3);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₂₅NO₂ [M⁺]: 383.1885, gef.: 383.189;

EA (%) ber. für C₂₆H₂₅NO₂: C 81.43, H 6.57, N 3.65, gef.: C 81.69, H 6.72, N 3.52.

6.4.2.2.5 5-(4-(Dodecyloxy)-2-methylphenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



105

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.085 g) **104** gemäß Methode E konnten 0.080 g (92%) **105** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₈H₃₇NO₃): 435.5983;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 122.0 °C (60.8 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (s), 2848 (s), 1733 (s), 1610 (s), 1483 (s), 1464 (m), 1392 (w), 1347 (m), 1306 (m), 1259 (w), 1230 (s), 1175 (m), 1108 (m), 1034 (m), 1017 (w), 941 (w), 905 (w), 852 (m), 831 (w), 807 (w), 724 (w), 707 (w), 639 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 213 nm (m), 257 nm (s), 445 nm (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (m, 2H; 4-H und 6-H), 7.06 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H; 6'-H), 6.91 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H; 7-H), 6.79 (s, 1H; 3'-H), 6.76 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H; 5'-H), 3.95 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.27 (s, 3H; N-CH₃), 2.22 (s, 3H; 2'-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 16H; CH₂), 0.86 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H; alkyl-CH₃);

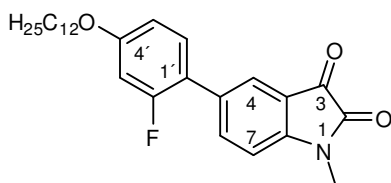
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 183.49 (s; C-3), 158.79 (s; C-4'), 158.35 (s; C-2), 149.87 (s; C-7a), 139.14 (d; C-6), 137.74 (s; C-5), 136.50 (s; C-2'), 131.89 (s; C-1'), 130.51 (d; C-6'), 125.95 (d; C-4), 117.24 (s; C-3a), 116.55 (d; C-3'), 111.96 (d; C-5'), 109.62 (d; C-7), 67.99 (t; α -CH₂), 31.89, 29.58, 29.37, 29.33 (4 × t; CH₂), 29.26 (t; β -CH₂), 26.28 (q; N-CH₃), 26.03 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 20.64 (q; C-2'-CH₃), 14.10 (q; alkyl-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 435 (82) [M^+], 267 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 239 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}$], 210 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25} - 2\text{CO}$], 196 (5), 182 (7), 165 (6), 153 (7), 115 (6), 69 (7), 57 (18);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_3$ [M^+]: 435.2773, gef.: 435.277;

EA (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_3$: C 77.20, H 8.56, N 3.22, gef.: C 77.02, H 8.55, N 3.16.

6.4.2.2.6 5-(2-Fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



107

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.085 g) **106** gemäß Methode E konnten 0.089 g (99%) **107** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{FNO}_3$): 439.5622;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 100.7 °C (51.8 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM): R_f = 0.23;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914 (s), 2849 (m), 1734 (s), 1623 (s), 1593 (w), 1575 (w), 1517 (w), 1486 (w), 1415 (w), 1347 (w), 1324 (m), 1289 (m), 1228 (w), 1162 (m), 1120 (m), 1039 (w), 830 (w), 803 (w), 729 (w), 716 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 211 nm (m), 262 nm (s), 447 nm (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 (m, 2H, 4-H und 6-H), 7.24 (m, 1H; 6'-H), 6.91 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H; 7-H), 6.73 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.3 Hz, 1H; 5'-H), 6.66 (dd, $^3J_{\text{H,F}}$ = 12.7 Hz,

$^4J = 2.4$ Hz, 1H; 3'-H), 3.94 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H; α -CH₂), 3.24 (s, 3H; N-CH₃), 1.77 (m, 2H; β -CH₂), 1.43 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.85 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H; CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.25$ (s; C-3), 160.26 (s, $^3J_{\text{C,F}} = 11.0$ Hz; C-4'), 160.08 (s, $^1J_{\text{C,F}} = 247.8$ Hz; C-2'), 158.26 (s; C-2), 150.08 (s; C-7a), 138.43 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.8$ Hz; C-6), 131.83 (s; C-5), 130.20 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 4.7$ Hz; C-6'), 125.29 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.0$ Hz; C-4), 118.76 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 13.4$ Hz; C-1'), 117.51 (s; C-3a), 111.05 (d; C-5'), 109.90 (d; C-7), 102.58 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 26.1$ Hz; C-3'), 68.47 (t; α -CH₂), 31.86, 29.58, 29.53, 29.30 (4 \times t; CH₂), 29.03 (t; β -CH₂), 26.24 (q; N-CH₃), 25.92 (t; γ -CH₂), 22.63 (t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);

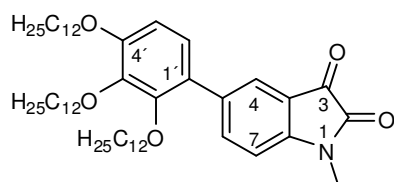
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.2 MHz, CDCl₃): $\delta = -115.76$ (m; 2'-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 439 (73) [M⁺], 411 (7) [M⁺ -CO], 271 (34) [M⁺ -C₁₂H₂₅O], 243 (100) [M⁺ -C₁₂H₂₅O -CO], 215 (36) [M⁺ -C₁₂H₂₅O -2CO], 188 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₄FNO₃ [M⁺]: 439.2523, gef.: 439.253;

EA (%) ber. für C₂₇H₃₄FNO₃: C 73.78, H 7.80, N 4.32, gef.: C 73.41, H 7.90, N 3.15.

6.4.2.2.7 1-Methyl-5-(2,3,4-tridodecyloxyphenyl)indolin-2,3-dion



109

Nach Umsetzung von 0.1 mmol (0.078 g) **108** gemäß Methode E konnten 0.045 g (57%) **109** als roter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₁H₈₃NO₅): 790.2084;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 69.5 °C (68.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.40;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921$ (s), 2850 (s), 1731 (s), 1613 (s), 1592 (m), 1480 (m), 1456 (s), 1376 (w), 1349 (m), 1323 (w), 1295 (m), 1270 (w), 1221 (w), 1198 (m), 1167 (w), 1111 (m), 1077 (s), 1011 (w), 956 (w), 895 (w), 849 (w), 799 (w), 719 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 223 nm (m), 265 nm (s), 455 nm (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.76$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H; 6-H), 7.75 (s, 1H; 4-H), 6.92 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H; 6'-H), 6.87 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H; 7-H), 6.67 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H; 5'-H), 4.00 (t; $^3J = 6.6$ Hz, 2H; 3-OCH₂), 3.97 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 2H; 4-OCH₂), 3.78 (t; $^3J = 6.5$ Hz, 2H; 2-OCH₂), 3.26 (s, 3H; N-CH₃), 1.79 (m, 6H; β -CH₂), 1.48 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.10 (m, 48H; CH₂), 0.86 (m, 9H; CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.41$ (s; C-3), 158.47 (s; C-2), 153.46 (s; C-4'), 150.69 (s; C-2'), 149.78 (s; C-7a), 142.23 (s; C-3'), 139.26 (d; C-6), 134.69 (s; C-5), 126.40 (s; C-

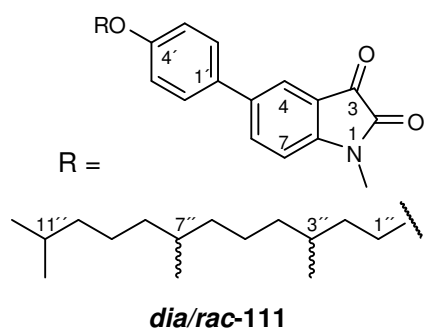
1'), 126.15 (d; C-4), 123.73 (d; C-6'), 117.23 (s; C-3a), 109.30 (d; C-7), 108.45 (d; C-5'), 73.77 (2 × t; C-2'-OCH₂ und C-3'-OCH₂), 68.76 (t; C-4'-OCH₂), 31.90 (t; CH₂), 30.38 (t; C-3'-OCH₂CH₂), 30.14 (t; C-2'-OCH₂CH₂), 29.64 (t; C-4'-OCH₂CH₂), 29.35 (t; CH₂), 26.24 (q; N-CH₃), 26.15, 26.11, 26.02, 22.67 (4 × t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 790 (13) [M⁺], 621 (3) [M⁺-C₁₂H₂₅], 453 (6) [M⁺-2C₁₂H₂₅], 285 (29) [M⁺-3C₁₂H₂₅], 257 (27) [M⁺-3C₁₂H₂₅-CO], 228 (26) [M⁺-3C₁₂H₂₅-2CO], 200 (8), 97 (4), 85 (16), 71 (42), 57 (100);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₅₁H₈₃NO₅ [M⁺]: 789.6271, gef.: 789.630;

EA (%) ber. für C₅₁H₈₃NO₅: C 77.52, H 10.59, N 1.77, gef.: C 77.50, H 10.55, N 1.69.

6.4.2.2.8 1-Methyl-5-(4-(3,7,11-trimethyldodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.090 g) **dia/rac-110** gemäß Methode E konnten 0.083 g (89%) **dia/rac-111** als roter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₃₀H₄₁NO₃): 463.6514;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): SC 44.0 °C (6.3 kJ/mol) SmA 93.0 °C (3.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.55;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2864 (m), 1733 (s), 1616 (s), 1571 (w), 1519 (w), 1483 (s), 1465 (s), 1379 (w), 1348 (m), 1329 (m), 1308 (w), 1277 (w), 1256 (m), 1181 (m), 1166 (m), 1109 (m), 1039 (w), 1011 (w), 977 (w), 903 (w), 879 (w), 820 (s), 731 (w), 707 (w), 644 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 211 nm (m), 264 nm (s), 455 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H; 7-H), 4.00 (m, 2H; 1''-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.82 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.67 (m, 2H; 3''-H, 7''-H), 1.61 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.50 (m, 1H; 11''-H), 1.40-1.00 (m, 12H; CH₂), 0.93 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.84 (d, ³J = 6.5 Hz, 6H; 11''-(CH₃)₂), 0.83 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 7''-CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.52 (s; C-3), 159.10 (s; C-4'), 158.32 (s; C-2), 149.84 (s; C-7a), 137.11 (s; C-5), 136.20 (d; C-6), 131.11 (s; C-1'), 127.54 (d; C-2' und C-6'), 123.20 (d; C-4), 117.79 (s; C-3a), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 66.43 (t; C-1''),

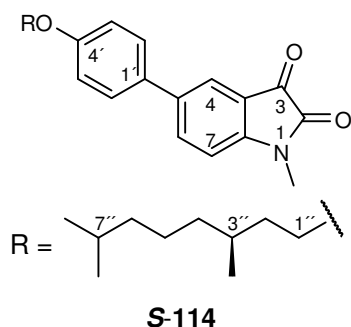
39.31 (t; C-10''), 37.32, 36.17 (2 × t; CH₂), 36.09 (t; C-2''), 32.74 (d; C-7''), 29.81 (d; C-3''), 27.94 (d; C-11''), 26.29, 24.78, 24.30 (3 × t; CH₂), 22.69, 22.60 (2 × q; C-11''-(CH₃)₂), 19.72 (q; C-7''-CH₃), 19.65 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 463 (31) [M⁺], 253 (79) [M⁺-C₁₅H₃₁], 225 (100) [M⁺-C₁₅H₃₁-CO], 196 (33) [M⁺-C₁₅H₃₁-2CO], 182 (9), 152 (9), 139 (7), 115 (5), 97 (8), 85 (18), 71 (43), 57 (96);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₀H₄₁NO₃ [M⁺]: 463.3086, gef.: 463.309;

EA (%) ber. für C₃₀H₄₁NO₃: C 77.71, H 8.91, N 3.02, gef.: C 77.41, H 8.91, N 2.97.

6.4.2.2.9 (S)-5-(4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.076 g) **S-113** gemäß Methode E konnten 0.075 g (95%) **S-114** als roter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₅H₃₁NO₃): 393.5185;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): SC 71.3 °C (12.5 kJ/mol) SmA 83.1 °C (1.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.53;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2864 (m), 1733 (s), 1617 (s), 1571 (w), 1517 (w), 1483 (m), 1465 (m), 1382 (w), 1352 (w), 1329 (m), 1251 (m), 1181 (w), 1109 (m), 1039 (w), 1011 (w), 977 (w), 903 (w), 876 (w), 821 (m), 727 (w), 707 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 269 nm (s), 466 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 6-H), 7.74 (s, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H; 7-H), 4.00 (m, 2H; 1''-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.82 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.65 (m, 1H; 3''-H), 1.57 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.50 (m, 1H 7''-H), 1.36 (m, 2H; 4''-H), 1.32 (m, 2H; 5''-H), 1.15 (m, 2H; 6''-H), 0.93 (d, ³J = 6.3 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.85 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

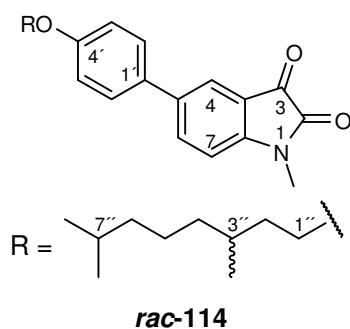
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.51 (s; C-3), 159.08 (s; C-4'), 158.31 (s; C-2), 149.83 (s; C-7a), 137.08 (s; C-5), 136.19 (d; C-6), 131.09 (s; C-1'), 127.52 (d; C-2' und C-6'), 123.17 (d; C-4), 117.77 (s; C-3a), 114.97 (d; C-3' und C-5'), 110.16 (d; C-7), 66.41 (t; C-1''), 39.18 (t; C-6''), 37.23 (t; C-4''-CH₂), 36.11 (t; C-2''), 29.79 (d; C-3''), 27.92 (d; C-7''), 26.28 (q; N-CH₃), 24.61 (t; C-5''), 22.67, 22.57 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.61 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 393 (45) [M^+], 253 (59) [$M^+ - C_{10}H_{21}$], 225 (100) [$M^+ - C_{10}H_{21} - CO$], 196 (36) [$M^+ - C_{10}H_{21} - 2CO$], 182 (7), 170 (6), 152 (9), 139 (8), 115 (6), 85 (14), 71 (23), 57 (55);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{25}H_{31}NO_3$ [M^+]: 393.2304, gef.: 393.231;

EA (%) ber. für $C_{25}H_{31}NO_3$: C 76.30, H 7.94, N 3.56, gef.: C 76.11, H 7.94, N 3.50.^{xxi}

6.4.2.2.10 *rac*-5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1-methylindolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.076 g) ***rac*-113** gemäß Methode E konnten 0.079 g (99%) ***rac*-114** als roter, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{25}H_{31}NO_3$): 393.5185;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): SC 70.1 °C (14.3 kJ/mol) SmA 82.0 °C (2.4 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.53$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2947$ (w), 2866 (w), 1736 (s), 1618 (s), 1571 (w), 1520 (w), 1485 (m), 1463 (m), 1328 (w), 1241 (m), 1180 (w), 1136 (w), 1108 (m), 1039 (w), 1011 (w), 973 (w), 905 (w), 878 (w), 820 (m), 732 (w), 708 (w), 644 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 269 nm (s), 466 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.75$ (m, 2H; 4-H und 6-H), 7.42 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.91 (d, $^3J = 9.6$ Hz, 1H; 7-H), 4.00 (m, 2H; 1''-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 1.82 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.65 (m, 1H; 3''-H), 1.57 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.50 (m, 1H; 7''-H), 1.36 (m, 2H; 4''-H), 1.32 (m, 2H; 5''-H), 1.15 (m, 2H; 6''-H), 0.93 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.85 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.52$ (s; C-3), 159.10 (s; C-4'), 158.33 (s; C-2), 149.85 (s; C-7a), 137.13 (s; C-5), 136.21 (d; C-6), 131.13 (s; C-1'), 127.55 (d; C-2' und C-6'), 123.22 (d; C-4), 117.81 (s; C-3a), 115.00 (d; C-3' und C-5'), 110.17 (d; C-7), 66.43 (t; C-1''), 39.20 (t; C-6''), 37.25 (t; C-4''-CH₂), 36.13 (t; C-2''), 29.81 (d; C-3''), 27.94 (d; C-7''), 26.31 (q; N-CH₃), 24.63 (t; C-5''), 22.68, 22.58 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.63 (q; C-3''-CH₃);

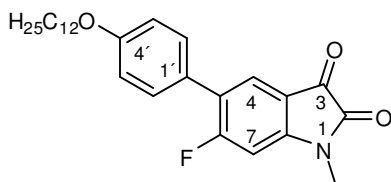
^{xxi} Aufgrund der starken Färbung der Substanz war eine Bestimmung des Drehwerts bei keiner Wellenlänge möglich.

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 393 (43) [M^+], 253 (57) [$M^+ - C_{10}H_{21}$], 225 (100) [$M^+ - C_{10}H_{21} - CO$], 196 (37) [$M^+ - C_{10}H_{21} - 2CO$], 182 (6), 170 (5), 152 (8), 139 (8), 115 (6), 85 (9), 71 (15), 57 (38);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{25}H_{31}NO_3$ [M^+]: 393.2304, gef.: 393.230;

EA (%) ber. für $C_{25}H_{31}NO_3$: C 76.30, H 7.94, N 3.56, gef.: C 76.26, H 7.92, N 3.51.

6.4.2.2.11 5-(4-Dodecyloxyphenyl)-6-fluor-1-methylindolin-2,3-dion



117

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.085 g) **115** gemäß Methode E konnten 0.077 g (88%) **117** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{27}H_{34}FNO_3$): 439.5622;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 98.5 °C (35.7 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.52;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (s), 2848 (m), 1736 (s), 1631 (s), 1596 (s), 1517 (w), 1487 (m), 1464 (m), 1425 (w), 1371 (s), 1293 (w), 1247 (s), 1181 (m), 1160 (w), 1104 (m), 1035 (w), 960 (w), 909 (w), 836 (m), 786 (w), 722 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 268 nm (s), 433 nm (w);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67 (d, $^4J_{H,F}$ = 7.7 Hz, 1H; 4-H), 7.36 (dd, 3J = 8.7 Hz, $^5J_{H,F}$ = 1.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.66 (d, $^3J_{H,F}$ = 10.1 Hz, 1H; 7-H), 3.24 (s, 3H; N- CH_3) 3.97 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; α - CH_2), 1.78 (m, 2H; β - CH_2), 1.47 (m, 2H; γ - CH_2), 1.38-1.18 (m, 16H; CH_2), 0.86 (t, 3J = 6.7 Hz, 3H; CH_3);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 181.35 (s; C-3), 165.86 (s, $^1J_{C,F}$ = 262.2 Hz; C-6), 159.20 (s; C-4'), 158.40 (s; C-2), 152.19 (s, $^3J_{C,F}$ = 12.8 Hz; C-7a), 129.71 (d, $^4J_{C,F}$ = 2.5 Hz; C-2' und C-6'), 128.13 (d, $^3J_{C,F}$ = 7.1 Hz; C-4), 125.58 (s; C-1'), 124.68 (s, $^2J_{C,F}$ = 15.2 Hz; C-5), 114.67 (d; C-3' und C-5'), 113.98 (s, $^4J_{C,F}$ = 2.8 Hz; C-3a), 99.31 (d, $^2J_{C,F}$ = 30.1 Hz; C-7), 68.08 (t; α - CH_2), 31.88, 29.60, 29.56, 29.35 (4 \times t; CH_2), 29.19 (t; β - CH_2), 26.44 (q, N- CH_3), 26.00 (t; γ - CH_2), 22.65 (t; CH_2), 14.08 (q; CH_3);

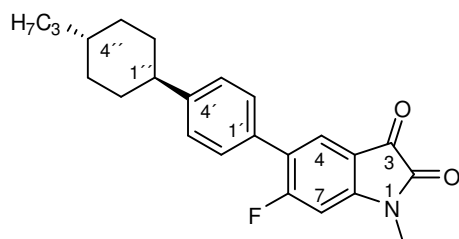
^{19}F -NMR (282.2 MHz, $CDCl_3$): δ = -97.51 (m; 6-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 439 (49) [M^+], 411 (2) [$M^+ - CO$], 271 (52) [$M^+ - C_{12}H_{25}$], 243 (100) [$M^+ - C_{12}H_{25} - CO$], 214 (42) [$M^+ - C_{12}H_{25} - 2CO$];

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{27}H_{34}FNO_3$ [M^+]: 439.2523, gef.: 439.253;

EA (%) ber. für $C_{27}H_{34}FNO_3$: C 73.78, H 7.80, N 4.32, gef.: C 73.43, H 8.01, N 3.16.

6.4.2.2.12 6-Fluor-1-methyl-5-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indolin-2,3-dion



118

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.073 g) **116** gemäß Methode E konnten 0.062 g (82%) **118** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₆FNO₂): 379.4671;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 161.9 °C (26.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.50;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2920 (s), 2839 (m), 1736 (s), 1627 (s), 1597 (s), 1487 (m), 1459 (m), 1418 (m), 1374 (s), 1303 (w), 1251 (m), 1190 (m), 1160 (m), 1103 (s), 1034 (w), 964 (w), 912 (w), 861 (w), 839 (m), 788 (w), 726 (w), 616 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 264 nm (s), 428 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, ⁴J_{H,F} = 7.6 Hz, 1H; 4-H), 7.38 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁵J_{H,F} = 2.4 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.27 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.68 (d, ³J_{H,F} = 10.1 Hz, 1H; 7-H), 3.25 (s, 3H; N-CH₃), 2.50 (t, ³J = 12.1 Hz, 1H; 1''-H), 1.89 (m, 4H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.45 (m, 2H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.35 (m, 2H, β -CH₂), 1.28 (m, 1H; 4''-H), 1.22 (m, 2H; α -CH₂), 1.07 (m, 2H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.89 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 181.32 (s; C-3), 165.97 (s, ¹J_{C,F} = 262.2 Hz; C-6), 158.41 (s; C-2), 152.36 (s, ³J_{C,F} = 12.9 Hz; C-7a), 148.19 (s; C-4'), 130.98 (s; C-1'), 128.45 (d, ⁴J_{C,F} = 2.4 Hz; C-3' und C-5'), 128.32 (d, ³J_{C,F} = 7.4 Hz; C-4), 127.20 (d; C-2' und C-6'), 124.90 (s, ²J_{C,F} = 15.3 Hz; C-5), 114.04 (s; C-3a), 99.33 (d, ²J_{C,F} = 30.0 Hz; C-7), 44.32 (d; C-1''), 39.65 (t; α -CH₂), 36.96 (d; C-4''), 34.20 (t; C-3'' und C-5''), 33.46 (t; C-2'' und C-6''), 26.46 (q; N-CH₃), 19.99 (t; β -CH₂), 14.37 (q; CH₃);

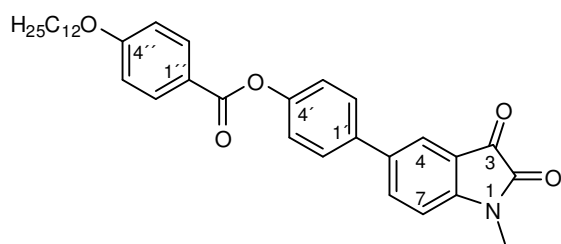
¹⁹F-NMR (282.2 MHz, CDCl₃): δ = -97.28 (m; 6-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (100) [M⁺], 351 (36) [M⁺ -CO], 294 (12), 281 (9), 266 (24), 253 (37), 240 (43), 238 (68), 224 (26), 210 (15), 196 (15), 183 (17), 170 (10), 119 (14);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₆FNO₂ [M⁺]: 379.1948, gef.: 379.195;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₆FNO₂: C 75.96, H 6.91, N 3.69, gef.: C 75.99, H 7.01, N 3.71.

6.4.2.2.13 4-(1-Methyl-2,3-dioxindolin-5-yl)phenyl 4-dodecyloxybenzoat



123

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.104 g) **121** gemäß Methode E wurde zusätzlich aus Ethanol unkristallisiert. Es konnten 0.100 g (92%) **123** als blassroter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₃₄H₃₉NO₅): 541.6772;

Smp. (EtOH): 81.6 °C (1.1 kJ/mol) Cr₂ 93.0 °C (15.8 kJ/mol) Cr₃ 124.9 °C (1.4 kJ/mol) Cr₄ 140.8 °C (33.3 kJ/mol) SmA 207.2 °C (3.7 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.08;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (m), 2846 (m), 1735 (s), 1619 (s), 1602 (m), 1507 (w), 1484 (m), 1466 (m), 1327 (w), 1258 (s), 1208 (m), 1167 (s), 1106 (w), 1072 (m), 1028 (w), 875 (w), 844 (w), 803 (w), 759 (m), 718 (w), 691 (w), 611 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 269 nm (s), 444 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.80 (zwei Signale: (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H) und (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 4-H)): 7.55 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.27 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.96 (zwei Signale: (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H) und (d, ³J = 8.8 Hz, 1H; 7-H)), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.28 (s, 3H; N-CH₃), 1.81 (m, 2H; β -CH₂), 1.46 (m, 2H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.33 (s; C-3), 164.86 (s; COOR), 163.64 (s; C-4''), 158.28 (s; C-2), 150.95 (s; C-4'), 150.47 (s; C-7a), 136.73 (d; C-6), 136.61 (s; C-1'), 136.50 (s; C-5), 132.29 (d; C-2'' und C-6''), 127.61 (d; C-2' und C-6'), 123.65 (d; C-4), 122.47 (d; C-3' und C-5'), 121.22 (s; C-1''), 117.88 (s; C-3a), 114.32 (d; C-3'' und C-5''), 110.29 (d; C-7), 68.34 (t; α -CH₂), 31.89, 29.62, 29.56, 29.33 (4 × t; CH₂), 29.07 (t; β -CH₂), 26.35 (q; N-CH₃), 25.95 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);^{xxii}

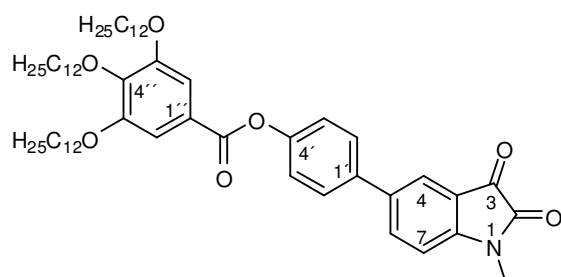
LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 541 (1) [M⁺], 374 (1) [M⁺ -C₁₂H₂₅], 289 (69) [C₁₂H₂₅OPhCO⁺], 252 (3) [M⁺ -COPhOC₁₂H₂₅], 224 (6) [M⁺ -COPhOC₁₂H₂₅ -CO], 196 (5) [M⁺ -COPhOC₁₂H₂₅ -2CO], 139 (3), 121 (100) [OPhCO⁺], 93 (7), 69 (6), 57 (13);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₄H₃₉NO₅ [M⁺]: 541.2828, gef.: 541.283;

EA (%) ber. für C₃₄H₃₉NO₅: C 75.39, H 7.21, N 2.59, gef.: C 75.28, H 7.23, N 2.65.

^{xxii} Die Signale bei 136.61 ppm und 136.50 ppm ließen sich nicht eindeutig zuordnen und könnten vertauscht sein.

6.4.2.2.14 4-(1-Methyl-2,3-dioxindolin-5-yl)phenyl 3,4,5-tridodecyloxybenzoat



124

Nach Umsetzung von 0.2 mmol (0.090 g) **122** gemäß Methode E wurde zusätzlich aus Ethanol unkristallisiert. Es konnten 0.089 g (98%) **124** als blassroter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₈H₈₇NO₇): 910.3139;

Smp. (EtOH): 69.4 °C (15.3 kJ/mol) SC 82.6 °C (40.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.16;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (s), 2848 (s), 1739 (s), 1619 (m), 1582 (m), 1483 (m), 1467 (m), 1429 (m), 1381 (w), 1335 (s), 1195 (s), 1115 (s), 1034 (w), 1011 (w), 966 (w), 950 (w), 858 (w), 803 (w), 749 (w), 729 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 216 nm (s), 271 nm (s), 452 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (zwei Signale: (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 4-H) und (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.55 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.39 (s, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.26 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.96 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H; 7-H), 4.03 (m, 6H; 3''-OCH₂, 4''-OCH₂ und 5''-OCH₂), 3.28 (s, 3H; N-CH₃), 1.82 (m, 6H; β -CH₂), 1.47 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 48H; CH₂), 0.85 (m, 9H; CH₃);

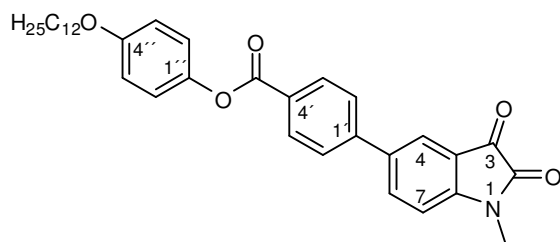
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.33 (s; C-3), 164.96 (s; COOR), 158.27 (s; C-2), 152.96 (s; C-3'' und C-5''), 150.90 (s; C-4'), 150.51 (s; C-7a), 143.13 (s; C-4''), 136.72 (d; C-6), 136.65 (s; C-1'), 136.54 (s; C-5), 127.65 (d; C-2' und C-6'), 123.66 (d; C-4), 123.60 (s; C-1''), 122.45 (d; C-3' und C-5'), 117.89 (s; C-3a), 110.29 (d; C-7), 108.58 (d; C-2'' und C-6''), 73.57 (t; C-4''-OCH₂), 69.26 (t; C-3''-OCH₂ und C-5''-OCH₂), 31.89, 30.32, 29.66, 29.61, 29.36, 29.28 (6 × t; CH₂), 26.35 (q; N-CH₃), 26.05, 22.66 (2 × t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);^{xxiii}

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 910 (1) [M⁺], 658 (50) [(C₁₂H₂₅O)₃PhCO⁺], 489 (23) [(C₁₂H₂₅O)₂OPhCO⁺], 404 (3), 321 (10), 252 (26) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO], 224 (7) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - CO], 196 (10) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - 2CO], 170 (17), 153 (62), 71 (49), 57 (100);

EA (%) ber. für C₅₈H₈₇NO₇: C 76.53, H 9.63, N 1.54, gef.: C 76.31, H 9.57, N 1.51.

^{xxiii} Die Signale bei 136.65 ppm und 136.54 ppm ließen sich nicht eindeutig zuordnen und könnten vertauscht sein.

6.4.2.2.15 4-Dodecyloxyphenyl 4-(1-methyl-2,3-dioxindolin-5-yl)benzoate



126

Nach Umsetzung von 0.1 mmol (0.052 g) **125** gemäß Methode E wurde zusätzlich aus Ethanol unkristallisiert. Es konnten 0.042 g (78%) **126** als blassroter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₃₄H₃₉NO₅): 541.6772;

Smp. (EtOH): 97.8 °C (10.2 kJ/mol) Cr₂ 112.3 °C (1.4 kJ/mol) Cr₃ 144.7 °C (19.1 kJ/mol) SmA 232.1 °C (4.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.13;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (s), 2849 (m), 1736 (s), 1505 (m), 1466 (m), 1347 (w), 1330 (w), 1310 (w), 1268 (m), 1245 (m), 1195 (m), 1109 (w), 1077 (m), 1031 (w), 1011 (w), 865 (w), 823 (w), 765 (m), 695 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 217 nm (m), 285 nm (s);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.88 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 6-H), 7.87 (s, 1H; 4-H), 7.64 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.11 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.00 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H; 7-H), 6.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H), 3.94 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.29 (s, 3H; N-CH₃), 1.77 (m, 2H; β -CH₂), 1.44 (m, 2H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.11 (s; C-3), 165.08 (s; COOR), 158.20 (s; C-2), 156.94 (s; C-4'), 151.16 (s; C-7a), 144.12 (s; C-1''), 143.78 (s; C-1'), 136.96 (d; C-6), 135.92 (s; C-5), 130.91 (d; C-3' und C-5'), 129.00 (s; C-4'), 126.58 (d; C-2' und C-6'), 123.89 (d; C-4), 122.29 (d; C-2'' und C-6''), 117.96 (s; C-3a), 115.10 (d; C-3'' und C-5''), 110.44 (d; C-7), 68.43 (t; α -CH₂), 31.90, 29.58, 29.38, 29.33 (4 × t; CH₂), 29.25 (t; β -CH₂), 26.42 (q; N-CH₃), 26.02 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

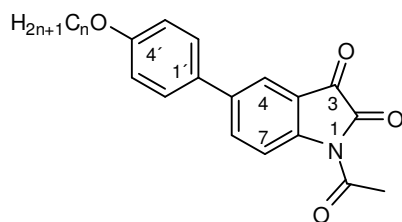
LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 541 (3) [M⁺], 264 (100) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO], 236 (18) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO - CO], 207 (2) [M⁺ - C₁₂H₂₅OPhO - 2CO], 180 (6), 152 (7), 110 (6), 57 (5);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₄H₃₉NO₅ [M⁺]: 541.2828, gef.: 541.282;

EA (%) ber. für C₃₄H₃₉NO₅: C 75.39, H 7.21, N 2.59, gef.: C 75.10, H 7.32, N 2.63.

6.4.2.3 Synthese *N*-acetylierter Isatin-Derivate

6.4.2.3.1 1-Acetyl-5-(4-(alkoxy)phenyl)indolin-2,3-dion



96a-e

Die gelben Feststoffe **96a-e** wurden durch Acetylierung der entsprechenden Isatin-Derivate **91a, b, c, e, f** gemäß Methode F erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind Tabelle 50 zu entnehmen.

Tabelle 50: Zur Acetylierung gemäß Methode F eingesetzte Mengen der Isatin-Derivate **91a, b, c, e, f** und Ausbeuten der entsprechenden Acetylisatin-Derivate **96a-e**.

	n	Einsatz 91a, b, c, d, f	Ausbeuten
96a	6	0.50 mmol (0.169 g)	0.091 g (50%)
96b	8	0.30 mmol (0.106 g)	0.054 g (46%)
96c	10	0.30 mmol (0.114 g)	0.072 g (57%)
96d	12	0.50 mmol (0.204 g)	0.086 g (38%)
96e	14	0.25 mmol (0.109 g)	0.047 g (39%)

1-Acetyl-5-(4-(hexyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (**96a**)

Molmasse (C₂₂H₂₃NO₄): 365.4223;

Smp. (EtOAc): Cr 148.9 °C (21.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.62;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929 (m), 2860 (w), 1783 (m), 1753 (s), 1714 (s), 1606 (m), 1482 (m), 1447 (m), 1374 (m), 1314 (s), 1283 (s), 1250 (m), 1242 (m), 1202 (m), 1165 (m), 1117 (w), 1033 (m), 1005 (w), 913 (w), 895 (w), 828 (s);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.40 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H; 7-H), 7.88 (s, 1H; 4-H), 7.48 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H; 6-H), 7.44 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 2.72 (s, 3H; N-COCH₃), 1.79 (m, 2H; β -CH₂), 1.46 (m, 2H; γ -CH₂), 1.34 (m, 4H; CH₂), 0.89 (t, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.30 (s; C-3), 169.54 (s; NCOCH₃), 159.49 (s; C-4'), 158.07 (s; 2-C), 147.00 (s; C-7a), 139.08 (s; C-5), 136.74 (d; C-6), 130.38 (s; C-1'), 127.77 (d; C-2' und C-6'), 122.55 (d; C-4), 119.59 (s; C-3a), 118.51 (d; C-7), 115.08 (d; C-3' und C-

5'), 68.15 (t; α -CH₂), 31.55 (t; CH₂), 29.16 (t; β -CH₂), 26.36 (q; NCOCH₃), 25.68 (t; γ -CH₂), 22.58 (t; CH₂), 14.01 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 365 (54) [M⁺], 323 (100) [M⁺ -Ac], 295 (13) [M⁺ -Ac -CO], 253 (12) [M⁺ -C₆H₁₃ -CO], 239 (48) [M⁺ -C₆H₁₃ -Ac], 211 (30) [M⁺ -C₆H₁₃ -Ac -CO], 182 (47) [M⁺ -C₆H₁₃ -Ac -2CO], 168 (6), 153 (7), 139 (4), 127 (7), 55 (4);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₂H₂₃NO₄ [M⁺]: 365.1627, gef.: 365.163;

EA (%) ber. für C₂₂H₂₃NO₄: C 72.31, H 6.34, N 3.83, gef.: C 72.06, H 6.57, N 3.67.

1-Acetyl-5-(4-(octyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (96b)

Molmasse (C₂₄H₂₇NO₄): 393.4755;

Smp. (EtOAc): 148.4 °C (30.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.64;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (m), 2851 (m), 1785 (m), 1752 (s), 1714 (s), 1606 (m), 1594 (w), 1572 (w), 1501 (w), 1482 (m), 1447 (m), 1409 (w), 1373 (m), 1314 (s), 1280 (s), 1241 (m), 1212 (m), 1187 (m), 1164 (m), 1117 (w), 1036 (w), 1005 (w), 913 (w), 827 (s), 747 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.39 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H; 7-H), 7.86 (s, 1H; 4-H), 7.84 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H; 6-H), 7.43 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.94 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H; α -CH₂), 2.71 (s, 3H; N-COCH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.37-1.22 (m, 8H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.4 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.28 (s; C-3), 169.52 (s; NCOCH₃), 159.48 (s; C-4'), 158.04 (s; 2-C), 146.98 (s; C-7a), 139.02 (s; C-5), 136.70 (d; C-6), 130.33 (s; C-1'), 127.74 (d; C-2' und C-6'), 122.51 (d; C-4), 119.58 (s; C-3a), 118.49 (d; C-7), 115.07 (d; C-3' und C-5'), 68.14 (t; α -CH₂), 31.78, 29.32 (2 × t; CH₂), 29.20 (t; β -CH₂), 26.35 (q; NCOCH₃), 26.00 (t; γ -CH₂), 22.62 (t; CH₂), 14.07 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 393 (45) [M⁺], 351 (100) [M⁺ -Ac], 323 (12) [M⁺ -Ac -CO], 253 (13) [M⁺ -C₈H₁₇ -CO], 239 (67) [M⁺ -C₈H₁₇ -Ac], 211 (31) [M⁺ -C₈H₁₇ -Ac -CO], 182 (42) [M⁺ -C₈H₁₇ -Ac -2CO], 168 (6), 153 (7), 139 (4), 127 (6), 55 (4);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₇NO₄ [M⁺]: 393.1940, gef.: 393.194;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₇NO₄: C 73.26, H 6.92, N 3.56, gef.: C 73.37, H 7.11, N 3.36.

1-Acetyl-5-(4-(decyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (96c)

Molmasse (C₂₆H₃₁NO₄): 421.5286;

Smp. (EtOAc): 144.0 °C (28.0 kJ/mol) SmA 146.5 °C (3.4 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.64;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (m), 2849 (m), 1786 (m), 1753 (s), 1714 (s), 1606 (m), 1482 (m), 1446 (w), 1374 (m), 1313 (m), 1282 (s), 1992 (m), 1176 (m), 1164 (m), 1116 (w), 1023 (w), 1011 (w), 913 (w), 828 (m), 746 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.91 (s, 1H; 4-H), 7.87 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H; 6-H), 7.47 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H; α -CH₂), 2.73 (s, 3H; N-CH₃), 1.79 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.20 (m, 12H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.2 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.32 (s; C-3), 169.54 (s; NCOCH₃), 159.51 (s; C-4'), 147.03 (s; C-7a), 139.15 (s; C-5), 136.80 (d; C-6), 130.43 (s; C-1'), 127.80 (d; C-2' und C-6'), 122.61 (d; C-4), 119.61 (s; C-3a), 118.54 (d; C-7), 115.10 (d; C-3' und C-5'), 114.95 (d; C-3' und C-5'), 68.18 (t; α -CH₂), 31.89, 29.56, 29.38, 29.31 (4 × t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.41 (q; NCOCH₃), 26.02 (t; γ -CH₂), 22.67 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);^{xxiv}

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (37) [M⁺], 379 (100) [M⁺ -Ac], 351 (12) [M⁺ -Ac -CO], 253 (16) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -CO], 239 (77) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -Ac], 211 (42) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -Ac -CO], 182 (48) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -Ac -2CO], 168 (10), 153 (11), 139 (6), 127 (8), 55 (13);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₁NO₄ [M⁺]: 421.2253, gef.: 421.225;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₁NO₄: C 74.08, H 7.41, N 3.32, gef.: C 73.72, H 7.62, N 3.10.

1-Acetyl-5-(4-(dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (96d)

Molmasse (C₂₈H₃₅NO₄): 449.5818;

Smp. (EtOAc): 142.9 °C (38.0 kJ/mol) SmA 152.9 °C (5.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.67;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (s), 2848 (m), 1786 (w), 1754 (s), 1714 (s), 1606 (w), 1482 (m), 1446 (w), 1375 (m), 1301 (m), 1283 (s), 1252 (m), 1190 (w), 1176 (m), 1166 (m), 1113 (w), 1045 (w), 1005 (w), 913 (w), 828 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 281 nm (m), 422 nm (w);

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.43 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H; 7-H), 7.92 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H; 4-H), 7.88 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 6-H), 7.48 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H; α -CH₂), 2.74 (s, 3H; NCOCH₃), 1.79 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.35-1.21 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

^{xxiv} Das Signal des quaternären C-2 konnte bei diesem Homologen (96c) nicht gefunden werden.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 180.39 (s; C-3), 169.59 (s; NCOCH₃), 159.49 (s; C-4'), 147.03 (s; C-7a), 139.17 (s; C-5), 136.87 (d; C-6), 130.42 (s; C-1'), 127.82 (d; C-2' und C-6'), 122.66 (d; C-4), 119.59 (s; C-3a), 118.57 (d; C-7), 115.07 (d; C-3' und C-5'), 68.15 (t; α-CH₂), 31.90, 29.62, 29.56, 29.38, 29.34 (5 × t; CH₂), 29.20 (t; β-CH₂), 26.46 (q; NCOCH₃), 26.01 (t; γ-CH₂), 22.67 (t; CH₂), 14.13 (q; CH₃);^{xxv}

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 449 (46) [M⁺], 407 (100) [M⁺ -Ac], 379 (6) [M⁺ -Ac -CO], 253 (13) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -CO], 239 (72) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -Ac], 211 (33) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -Ac -CO], 182 (26) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -Ac -2CO], 168 (5), 153 (5), 139 (3), 127 (4), 57 (10);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₈H₃₅NO₄ [M⁺]: 449.2566, gef.: 449.256;

EA (%) ber. für C₂₈H₃₅NO₄: C 74.80, H 7.85, N 3.12, gef.: C 74.76, H 7.95, N 2.98.

1-Acetyl-5-(4-(tetradecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (96e)

Molmasse (C₃₀H₃₉NO₄): 477.6350;

Smp. (EtOAc): 139.8 °C (42.3 kJ/mol) SmA 153.3 °C (5.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.69;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914 (s), 2847 (m), 1787 (m), 1754 (s), 1715 (s), 1623 (w), 1605 (w), 1483 (m), 1472 (m), 1447 (w), 1376 (m), 1313 (m), 1280 (s), 1190 (w), 1182 (w), 1166 (m), 1115 (w), 1036 (w), 1007 (w), 915 (w), 828 (m), 816 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.91 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H; 4-H), 7.87 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.46 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α-CH₂), 2.73 (s, 3H; NCOCH₃), 1.79 (m, 2H; β-CH₂), 1.45 (m, 2H; γ-CH₂), 1.36-1.21 (m, 20H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

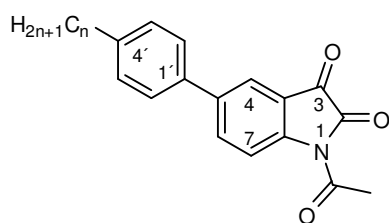
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.33 (s; C-3), 169.56 (s; NCOCH₃), 159.49 (s; C-4'), 158.10 (s; 2-C), 147.02 (s; C-7a), 139.14 (s; C-5), 136.81 (d; C-6), 130.40 (s; C-1'), 127.79 (d; C-2' und C-6'), 122.61 (d; C-4), 119.60 (s; C-3a), 118.54 (d; C-7), 115.08 (d; C-3' und C-5'), 68.16 (t; α-CH₂), 31.91, 29.66, 29.59, 29.38 (4 × t; CH₂), 29.21 (t; β-CH₂), 26.42 (q; NCOCH₃), 26.02 (t; γ-CH₂), 22.68 (t; CH₂), 14.12 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 477 (56) [M⁺], 435 (100) [M⁺ -Ac], 408 (7) [M⁺ -Ac -CO], 253 (16) [M⁺ -C₁₄H₂₉ -CO], 239 (78) [M⁺ -C₁₄H₂₉ -Ac], 211 (44) [M⁺ -C₁₄H₂₉ -Ac -CO], 182 (21) [M⁺ -C₁₄H₂₉ -Ac -2CO], 168 (7), 153 (5), 127 (3), 69 (6), 57 (8);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₀H₃₉NO₄ [M⁺]: 477,2879, gef.: 477.288.

^{xxv} Das Signal des quaternären C-2 konnte bei diesem Homologen (**96d**) nicht gefunden werden.

6.4.2.3.2 1-Acetyl-5-(4-(alkyl)phenyl)indolin-2,3-dion



99a-e

Die gelben Feststoffe **99a-e** wurden durch Acetylierung der entsprechenden Isatin-Derivate **97a-e** gemäß Methode F erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind Tabelle 51 zu entnehmen.

Tabelle 51: Zur Acetylierung gemäß Methode F eingesetzte Mengen der Isatin-Derivate **97a-e** und Ausbeuten der entsprechenden Acetylisatin-Derivate **99a-e**.

	n	Einsatz 97a-e	Ausbeuten
99a	6	0.15 mmol (0.046 g)	0.038 g (72%)
99b	8	0.15 mmol (0.050 g)	0.039 g (68%)
99c	10	0.15 mmol (0.055 g)	0.045 g (75%)
99d	12	0.15 mmol (0.060 g)	0.055 g (84%)
99e	14	0.15 mmol (0.064 g)	0.063 g (92%)

1-Acetyl-5-(4-(hexyl)phenyl)indolin-2,3-dion (**99a**)

Molmasse (C₂₂H₂₃NO₃): 349.4229;

Smp. (EtOAc): Cr 152.8 °C (30.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.68;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923 (m), 2850 (w), 1797 (m), 1780 (m), 1751 (s), 1706 (s), 1614 (m), 1584 (w), 1473 (s), 1444 (w), 1372 (m), 1304 (m), 1283 (m), 1204 (m), 1165 (m), 1117 (w), 1045 (w), 1012 (w), 986 (m), 913 (w), 832 (w), 814 (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.43 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.95 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H; 4-H), 7.90 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.46 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 2.73 (s, 3H; N-COCH₃), 2.63 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.30 (m, 6H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.29 (s; C-3), 169.58 (s; NCOCH₃), 158.07 (s; 2-C), 147.32 (s; C-7a), 143.44 (s; C-4'), 139.40 (s; C-5), 137.17 (d; C-6), 135.53 (s; C-1'), 129.19 (d; C-3' und C-5'), 126.56 (d; C-2' und C-6'), 122.99 (d; C-4), 119.59 (s; C-3a), 118.54 (d; C-7), 35.57 (t; α -CH₂), 31.68 (t; CH₂), 31.36 (t; β -CH₂), 28.96 (t; CH₂), 26.41 (q; NCOCH₃), 22.58 (t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 349 (21) [M^+], 307 (100) [$M^+ -Ac$], 279 (54) [$M^+ -Ac -CO$], 250 (29) [$M^+ -C_5H_{11} -CO$], 236 (39) [$M^+ -C_5H_{11} -Ac$], 208 (32) [$M^+ -C_5H_{11} -Ac -CO$], 180 (27) [$M^+ -C_5H_{11} -Ac -2CO$], 165 (20), 152 (16), 115 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{22}H_{23}NO_3$ [M^+]: 349.1678, gef.: 349.168.

1-Acetyl-5-(4-(octyl)phenyl)indolin-2,3-dion (99b)

Molmasse ($C_{24}H_{27}NO_3$): 377.4761;

Smp. (EtOAc): Cr 146.6 °C (55.3 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.70;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m), 2850 (w), 1796 (w), 1781 (m), 1753 (m), 1707 (s), 1614 (w), 1583 (w), 1474 (m), 1445 (w), 1372 (m), 1305 (m), 1201 (w), 1166 (w), 1120 (w), 1046 (w), 1010 (w), 986 (w), 913 (w), 831 (w), 814 (w);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.44 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.95 (d, 4J = 1.8 Hz, 1H; 4-H), 7.91 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.46 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 2.74 (s, 3H; N-COCH₃), 2.63 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.39-1.20 (m, 10H; CH₂), 0.86 (t, 3J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 180.30 (s; C-3), 169.58 (s; NCOCH₃), 158.08 (s; 2-C), 147.33 (s; C-7a), 143.46 (s; C-4'), 139.43 (s; C-5), 137.18 (d; C-6), 135.55 (s; C-1'), 129.20 (d; C-3' und C-5'), 126.57 (d; C-2' und C-6'), 123.01 (d; C-4), 119.60 (s; C-3a), 118.55 (d; C-7), 35.58 (t; α -CH₂), 31.86 (t; CH₂), 31.41 (t; β -CH₂), 29.45, 29.30, 29.24 (3 × t; CH₂), 26.42 (q; NCOCH₃), 22.65 (t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 377 (32) [M^+], 349 (3) [$M^+ -CO$], 335 (100) [$M^+ -Ac$], 307 (34) [$M^+ -Ac -CO$], 278 (10) [$M^+ -C_7H_{15}$], 250 (17) [$M^+ -C_7H_{15} -CO$], 236 (42) [$M^+ -C_7H_{15} -Ac$], 208 (23) [$M^+ -C_7H_{15} -Ac -CO$], 192 (5), 180 (21) [$M^+ -C_7H_{15} -Ac -2CO$], 165 (17), 152 (10), 115 (6), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{24}H_{27}NO_3$ [M^+]: 377.1991, gef.: 377.199;

EA (%) ber. für $C_{24}H_{27}NO_3$: C 76.36, H 7.21, N 3.71, gef.: C 76.21, H 7.16, N 3.62.

1-Acetyl-5-(4-(decyl)phenyl)indolin-2,3-dion (99c)

Molmasse ($C_{26}H_{31}NO_3$): 405.5292;

Smp. (EtOAc): Cr 143.3 °C (37.5 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.70;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (m), 2849 (m), 1796 (m), 1780 (m), 1751 (s), 1707 (s), 1614 (m), 1584 (w), 1474 (s), 1444 (w), 1372 (m), 1310 (m), 1280 (m), 1204 (w), 1166 (m), 1123 (w), 1044 (w), 1012 (w), 986 (w), 913 (w), 833 (w), 814 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.96 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1H; 4-H), 7.92 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.47 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 2.74 (s, 3H; N-COCH₃), 2.64 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H; α -CH₂), 1.63 (m, 2H; β -CH₂), 1.40-1.20 (m, 14H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.31 (s; C-3), 169.58 (s; NCOCH₃), 158.09 (s; 2-C), 147.34 (s; C-7a), 143.46 (s; C-4'), 139.43 (s; C-5), 137.19 (d; C-6), 135.55 (s; C-1'), 129.20 (d; C-3' und C-5'), 126.57 (d; C-2' und C-6'), 123.02 (d; C-4), 119.61 (s; C-3a), 118.56 (d; C-7), 35.58 (t; α -CH₂), 31.88 (t; CH₂), 31.41 (t; β -CH₂), 29.59, 29.49, 29.31 (3 × t; CH₂), 26.43 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 405 (27) [M⁺], 377 (3) [M⁺-CO], 363 (100) [M⁺-Ac], 335 (36) [M⁺-Ac-CO], 250 (20) [M⁺-C₉H₁₉-CO], 236 (48) [M⁺-C₉H₁₉-Ac], 221 (6) [M⁺-C₉H₁₉-Ac-CO], 208 (27) [M⁺-C₉H₁₉-Ac-CO], 192 (5), 180 (21) [M⁺-C₉H₁₉-Ac-2CO], 165 (15), 152 (7), 115 (4), 57 (4);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₁NO₃ [M⁺]: 405.2304, gef.: 405.231.

1-Acetyl-5-(4-(dodecyl)phenyl)indolin-2,3-dion (99d)

Molmasse (C₂₈H₃₅NO₃): 433.5824;

Smp. (EtOAc): Cr 47.4 °C (2.6 kJ/mol) Cr₂ 140.4 °C (30.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.73;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (s), 2848 (m), 1801 (m), 1780 (m), 1752 (s), 1707 (s), 1614 (m), 1585 (w), 1474 (m), 1445 (w), 1372 (m), 1310 (s), 1283 (m), 1200 (m), 1179 (m), 1164 (m), 1122 (w), 1043 (w), 1012 (w), 985 (w), 913 (w), 835 (m), 813 (m), 720 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 213 nm (m), 254 nm (s), 345 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.43 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.95 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1H; 4-H), 7.91 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.46 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 2.72 (s, 3H; N-COCH₃), 2.63 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.35-1.20 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.30 (s; C-3), 169.59 (s; NCOCH₃), 158.09 (s; 2-C), 147.33 (s; C-7a), 143.46 (s; C-4'), 139.42 (s; C-5), 137.18 (d; C-6), 135.53 (s; C-1'), 129.20 (d; C-3' und C-5'), 126.56 (d; C-2' und C-6'), 123.01 (d; C-4), 119.60 (s; C-3a), 118.55 (d;

C-7), 35.58 (t; α -CH₂), 31.90 (t; CH₂), 31.41 (t; β -CH₂), 29.64, 29.58, 29.49, 29.33 (4 \times t; CH₂), 26.42 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 433 (25) [M⁺], 407 (2) [M⁺-CO], 391 (100) [M⁺-Ac], 363 (24) [M⁺-Ac-CO], 250 (17) [M⁺-C₁₁H₂₃-CO], 236 (49) [M⁺-C₁₁H₂₃-Ac], 221 (5), 208 (23) [M⁺-C₁₁H₂₃-Ac-CO], 192 (5), 180 (16) [M⁺-C₁₁H₂₃-Ac-2CO], 165 (13), 152 (6), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₈H₃₅NO₃ [M⁺]: 433.2617, gef.: 433.262.

1-Acetyl-5-(4-(tetradecyl)phenyl)indolin-2,3-dion (99e)

Molmasse (C₃₀H₃₉NO₃): 461.6356;

Smp. (EtOAc): Cr 61.3 °C (2.9 kJ/mol) Cr₂ 136.7 °C (36.7 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.00-0.73;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2913 (s), 2846 (s), 1803 (w), 1787 (m), 1757 (s), 1706 (s), 1619 (w), 1583 (w), 1479 (m), 1446 (m), 1373 (m), 1311 (s), 1203 (w), 1179 (w), 1161 (m), 1123 (w), 1040 (w), 1010 (w), 986 (w), 913 (w), 833 (m), 811 (m), 805 (m), 719 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.45 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H; 7-H), 7.96 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1H; 4-H), 7.91 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H; 6-H), 7.47 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 2.74 (s, 3H; N-COCH₃), 2.63 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H; α -CH₂), 1.62 (m, 2H; β -CH₂), 1.35-1.20 (m, 22H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

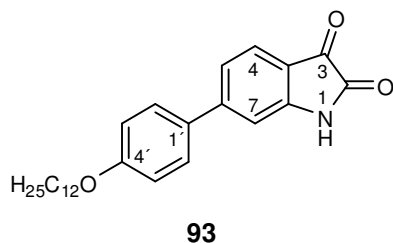
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 180.31 (s; C-3), 169.58 (s; NCOCH₃), 158.09 (s; 2-C), 147.34 (s; C-7a), 143.47 (s; C-4'), 139.45 (s; C-5), 137.20 (d; C-6), 135.56 (s; C-1'), 129.21 (d; C-3' und C-5'), 126.58 (d; C-2' und C-6'), 123.03 (d; C-4), 119.61 (s; C-3a), 118.57 (d; C-7), 35.59 (t; α -CH₂), 31.91 (t; CH₂), 31.42 (t; β -CH₂), 29.66, 29.58, 29.49, 29.35, 29.31 (5 \times t; CH₂), 26.43 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 461 (26) [M⁺], 433 (3) [M⁺-CO], 419 (100) [M⁺-Ac], 392 (20) [M⁺-Ac-CO], 250 (13) [M⁺-C₁₃H₂₇-CO], 236 (37) [M⁺-C₁₃H₂₇-Ac], 208 (18) [M⁺-C₁₃H₂₇-Ac-CO], 180 (8) [M⁺-C₁₃H₂₇-Ac-2CO], 165 (7), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₀H₃₉NO₃ [M⁺]: 461.2930, gef.: 461.292.

6.4.3 Synthese 6-substituierter Isatin-Derivate

6.4.3.1.1 6-(4-(Dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 6-Bromisatin (**15**) und 3.5 mmol (1.058 g) der Boronsäure **35e** gemäß Methode B konnten 1.041 g (85%) **93** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₃): 407.5451;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 156.0 °C (23.9 kJ/mol);

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.42;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3275 (bm), 2914 (s), 2850 (m), 1764 (s), 1729 (s), 1715 (s), 1620 (s), 1516 (w), 1470 (m), 1446 (m), 1413 (w), 1337 (m), 1292 (w), 1244 (m), 1174 (s), 1105 (m), 1043 (w), 1021 (w), 953 (w), 893 (w), 824 (m), 796 (m), 787 (w), 730 (w), 653 (m), 626 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 220 nm (s), 253 nm (s), 358 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.09 (s; 1H, 1-H), 7.66 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.54 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.32 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H; 5-H), 7.06 (s, 1H; 7-H), 7.05 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.02 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H; α -CH₂), 1.76-1.67 (m, 2H; β -CH₂), 1.47-1.37 (m, 2H; γ -CH₂), 1.24 (s, 16H; CH₂), 0.84 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

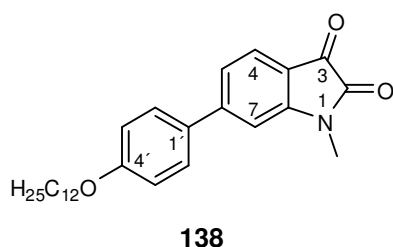
¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 183.56 (s; C-3), 159.85 (s; C-2), 159.63 (s; C-4'), 151.39 (s; C-7a), 149.52 (s; C-6), 130.71 (s; C-1'), 128.31 (d; C-2' und C-6'), 125.26 (d; C-4), 120.45 (d; C-5), 116.03 (s; C-3a), 114.98 (d; C-3' und C-5'), 109.13 (d; C-7), 67.53 (t; α -CH₂), 31.21, 28.90, 28.63 (3 × t; CH₂), 28.51 (t; β -CH₂), 25.38 (t; γ -CH₂), 22.01 (t; CH₂), 13.86 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (29) [M⁺], 239 (34) [M⁺-C₁₂H₂₅], 211 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅, -CO], 184 (14) [M⁺-C₁₂H₂₅, -2CO], 168 (3), 155 (5), 139 (5), 127 (4), 83 (7), 69 (16), 57 (28), 55 (32);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₃NO₃ [M⁺]: 407.2461, gef.: 407.246;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₃NO₃: C 76.62, H 8.16, N 3.44, gef.: C 76.17, H 8.17, N 3.27.

6.4.3.1.2 1-Mehtyl-6-(4-(Dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 0.15 mmol (0.061 g) **93** gemäß Methode E konnten 0.060 g (95%) **138** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₇H₃₅NO₃): 421.5717;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): 98 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.52;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (m), 2845 (m), 1725 (s), 1596 (s), 1528 (w), 1492 (w), 1468 (w), 1447 (w), 1422 (w), 1411 (w), 1371 (m), 1314 (w), 1299 (m), 1274 (m), 1248 (s), 1180 (s), 1102 (s), 1024 (w), 892 (w), 847 (w), 826 (m), 795 (m), 722 (m), 650 (w);

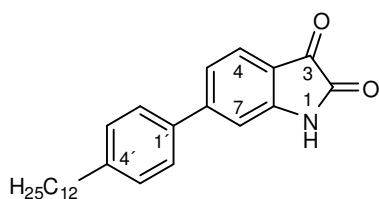
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 4-H), 7.55 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H; 5-H), 6.99 (s, 1H; 7-H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 3.27 (s, 3H; NCH₃), 1.79 (m, 2H; β -CH₂), 1.50-1.15 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.44 (s; C-3), 160.39 (s; C-4'), 158.94 (s; C-2), 152.09 (s; C-7a), 151.36 (s; C-6), 131.41 (s; C-1'), 128.46 (d; C-2' und C-6'), 125.71 (d; C-4), 121.79 (d; C-5), 115.58 (s; C-3a), 115.07 (d; C-3' und C-5'), 107.73 (d; C-7), 68.21 (t; α -CH₂), 31.88, 29.60, 29.56, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.15 (t; β -CH₂), 26.17 (q; NCH₃), 25.98 (t; γ -CH₂), 22.65 (t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (16) [M⁺], 253 (35) [M⁺-C₁₂H₂₅], 225 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅, -CO], 197 (43) [M⁺-C₁₂H₂₅, -2CO], 180 (7), 170 (13), 153 (7), 139 (8), 115 (6), 69 (12), 57 (24);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₅NO₃ [M⁺]: 421.2617, gef.: 421.262.

6.4.3.1.3 6-(4-Dodecylphenyl)indolin-2,3-dion



139

Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 6-Bromisatin (**15**) und 4.5 mmol (1.306 g) der Boronsäure **50d** gemäß Methode C konnten 0.798 g (51%) **129** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₂): 391.5457;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): 137 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.35;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3210 (bw), 2915 (m), 2848 (m), 1748 (m), 1730 (s), 1622 (s), 1470 (w), 1444 (w), 1409 (w), 1340 (w), 1269 (w), 1176 (w), 1109 (w), 947 (w), 837 (w), 812 (w), 798 (w), 783 (w), 729 (m), 667 (w), 625 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 217 nm (s), 251 nm (s), 339 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.62 (s; 1H, 1-H), 7.64 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.31 (d, ³J = 9.7 Hz, 1H; 5-H), 7.28 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 3'-H

und 5'-H), 7.14 (s, 1H; 7-H), 2.64 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2H; α -CH₂), 1.63 (m, 2H; β -CH₂), 1.38-1.18 (m, 18H; CH₂), 0.86 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H; CH₃);

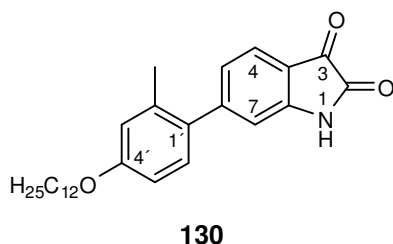
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 182.16$ (s; C-3), 160.14 (s; C-2), 151.96 (s; C-7a), 149.75 (s; C-6), 144.80 (s; C-4'), 136.39 (s; C-1'), 129.23 (d; C-3' und C-5'), 127.11 (d; C-2' und C-6'), 126.22 (d; C-4), 122.56 (d; C-5), 116.62 (s; C-3a), 110.61 (d; C-7), 35.70 (t; α -CH₂), 31.91, 31.34, 29.65, 29.58, 29.49, 29.34, 22.68 (7 \times t; CH₂), 14.12 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 391 (37) [M⁺], 363 (38) [M⁺-CO], 348 (5), 334 (8), 320 (9), 306 (11), 292 (8), 278 (8), 264 (9), 250 (6), 236 (45) [M⁺-C₁₁H₂₃], 222 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅], 209 (77) [M⁺-CO-C₁₁H₂₃], 195 (12), 181 (93) [M⁺-2CO-C₁₁H₂₃], 165 (18), 152 (32), 139 (7), 127 (6), 115 (9), 57 (17);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₃NO₂ [M⁺]: 391.2511, gef.: 391.251;

EA (%) ber. für C₂₆H₃₃NO₂: C 79.76, H 8.50, N 3.58, gef.: C 79.73, H 8.51, N 3.46.

6.4.3.1.4 6-(4-(Dodecyloxy)-2-methylphenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 6-Bromisatin (**15**) und 4.0 mmol (1.280 g) der Boronsäure **58** gemäß Methode C konnten 1.136 g (90%) **130** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₇H₃₅NO₃): 421.5717;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 125 °C I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.60;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3285$ (bw), 2911 (s), 2846 (m), 1763 (s), 1730 (s), 1613 (s), 1470 (m), 1434 (w), 1380 (w), 1336 (w), 1293 (m), 1231 (m), 1168 (w), 1119 (m), 1073 (w), 1043 (w), 1016 (w), 953 (w), 900 (w), 860 (w), 818 (w), 802 (w), 734 (w), 690 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 249 nm (s), 351 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.04$ (s, 1H; NH), 7.58 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H; 4-H), 7.12 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H; 6'-H), 7.01 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H; 5-H), 6.90 (s, 1H; 7-H), 6.80 (s, 1H; 3'-H), 6.77 (dd, $^3J = 9.8$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1H; 5'-H), 3.97 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H; α -CH₂), 2.28 (s, 3H; 2'-CH₃), 1.78 (m, 2H; β -CH₂), 1.45 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 16H; CH₂), 0.86 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H; alkyl-CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 182.64$ (s; C-3), 160.33 (s; C-2), 159.34 (s; C-4'), 153.25 (s; C-6), 149.37 (s; C-7a), 136.53 (s; C-2'), 132.43 (s; C-1'), 130.42 (d; C-6'), 125.38 (d; C-5), 125.25 (d; C-4), 116.81 (s; C-3a), 116.17 (d; C-3'), 113.59 (d; C-7), 112.04 (d; C-5'),

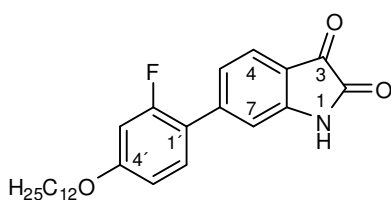
68.03 (t; α -CH₂), 31.89, 29.57, 29.36, 29.32 (4 × t; CH₂), 29.23 (t; β -CH₂), 26.02 (t; γ -CH₂), 22.66 (t; CH₂), 20.73 (q; C-2'-CH₃), 14.09 (q; alkyl-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 421 (26) [M⁺], 253 (31) [M⁺ -C₁₂H₂₅], 225 (100) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -CO], 197 (14) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -2CO], 170 (12), 141 (7), 115 (6), 83 (5), 71 (11), 69 (14), 55 (32);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₇H₃₅NO₃ [M⁺]: 421.2617, gef.: 421.262;

EA (%) ber. für C₂₇H₃₅NO₃: C 76.92, H 8.37, N 3.32, gef.: C 76.65, H 8.29, N 3.23.

6.4.3.1.5 6-(2-Fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



131

Nach Umsetzung von 1.5 mmol (0.339 g) 6-Bromisatin (**15**) und 1.65 mmol (0.535 g) der Boronsäure **62** gemäß Methode C konnten 0.270 g (42%) **131** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₃₂FNO₃): 425.5356;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 165 °C I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.35;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3276 (bm), 2915 (s), 2847 (s), 1762 (m), 1728 (s), 1614 (s), 1517 (w), 1469 (m), 1442 (w), 1425 (w), 1381 (w), 1341 (m), 1292 (s), 1225 (w), 1160 (s), 1118 (s), 997 (w), 953 (w), 896 (w), 845 (m), 815 (w), 799 (m), 729 (w), 715 (w), 692 (w), 653 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 250 nm (s), 346 nm (m);

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 8.19 (s, 1H; NH), 7.62 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 4-H), 7.35 (m, 1H; 6'-H), 7.23 (d, ³J = 6.7 Hz, 1H; 5-H), 7.07 (s, 1H; 7-H), 6.78 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H; 5'-H), 6.70 (dd, ³J_{H,F} = 13.0 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H; 3'-H), 4.00 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H; α -CH₂), 1.80 (m, 2H; β -CH₂), 1.46 (m, 2H; γ -CH₂), 1.40-1.22 (m, 16H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 182.11 (s; C-3), 161.57 (s, ³J_{C,F} = 11.4 Hz; C-4'), 160.65 (s, ¹J_{C,F} = 250.0 Hz; C-2'), 159.71 (s; C-2), 149.38 (s; C-7a), 146.70 (s; C-6), 130.73 (d, ³J_{C,F} = 4.7 Hz; C-6'), 125.74 (d; C-4), 124.20 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz; C-5), 119.34 (s, ²J_{C,F} = 13.1 Hz; C-1'), 116.81 (s; C-3a), 112.41 (d, ⁴J_{C,F} = 4.5 Hz; C-7), 111.49 (d, ⁴J_{C,F} = 2.8 Hz; C-5'), 102.98 (d, ²J_{C,F} = 26.2 Hz; C-3'), 68.79 (t; α -CH₂), 31.92, 29.65, 29.62, 29.58, 29.55, 29.34, 29.32 (7 × t; CH₂), 29.11 (t; β -CH₂), 26.00 (t; γ -CH₂), 22.66 (t; CH₂), 14.02 (q; CH₃);

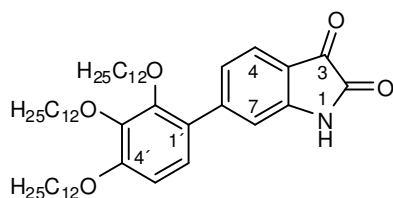
¹⁹F-NMR (282.2 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = -113.58 (m; 2'-F);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 425 (23) [M⁺], 397 (5) [M⁺ -CO], 257 (17) [M⁺ -C₁₂H₂₅], 242 (14), 229 (100) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -CO], 202 (17) [M⁺ -C₁₂H₂₅ -2CO], 173 (5), 157 (6);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{26}H_{32}FNO_3$ [M^+]: 425.2366, gef.: 425.236;

EA (%) ber. für $C_{26}H_{32}FNO_3$: C 73.38, H 7.58, N 3.29, gef.: C 72.76, H 7.61, N 3.07.

6.4.3.1.6 6-(2,3,4-Tridodeyloxyphenyl)indolin-2,3-dion



132

Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.452 g) 6-Bromisatin (**15**) und 2.5 mmol (1.687 g) der Boronsäure **76** gemäß Methode C konnten 1.178 g (76%) **132** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{50}H_{81}NO_5$): 776.1818;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 89 °C I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.71;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3304 (bw), 2915 (s), 2847 (s), 1760 (m), 1737 (s), 1613 (s), 1590 (s), 1465 (s), 1427 (m), 1380 (m), 1336 (m), 1294 (s), 1226 (w), 1200 (w), 1170 (w), 1108 (s), 1078 (m), 1013 (w), 953 (w), 903 (w), 840 (w), 795 (w), 720 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 215 nm (s), 252 nm (m), 356 nm (m);

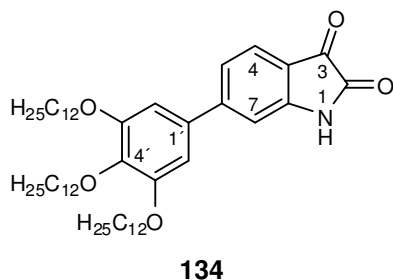
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.04 (s, 1H; NH), 7.57 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.25 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H; 5-H), 7.15 (s, 1H; 7-H), 7.00 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H; 6'-H), 6.70 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H; 5'-H), 4.02 (t; 3J = 6.7 Hz, 2H; 3'-OCH₂), 3.99 (t; 3J = 6.6 Hz, 2H; 4'-OCH₂), 3.80 (t; 3J = 6.4 Hz, 2H; 2'-OCH₂), 1.80 (m, 6H; β -CH₂), 1.49 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.13 (m, 48H; CH₂), 0.86 (m, 9H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 182.52 (s; C-3), 160.51 (s; C-2), 154.42 (s; C-4'), 151.15 (s; C-2'), 149.93 (s; C-6), 149.11 (s; C-7a), 142.27 (s; C-3'), 126.76 (s; C-1'), 125.26 (d; C-4), 124.91 (d; C-5), 124.31 (d; C-6'), 116.10 (s; C-3a), 113.38 (d; C-7), 108.42 (d; C-5'), 74.23 (t; C-2'-OCH₂), 73.87 (t; C-3'-OCH₂), 68.77 (t; C-4'-OCH₂), 31.90 (t; CH₂), 30.38 (t; C-3'-OCH₂CH₂), 30.13 (t; C-2'-OCH₂CH₂), 29.64 (t; C-4'-OCH₂CH₂), 29.36, 26.14, 26.10, 26.04, 22.67 (5 × t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 776 (4) [M^+], 607 (2) [M^+ - $C_{12}H_{25}$], 439 (6) [M^+ - $2C_{12}H_{25}$], 284 (5), 271 (40) [M^+ - $3C_{12}H_{25}$], 243 (33) [M^+ - $3C_{12}H_{25}$ - CO], 214 (12) [M^+ - $3C_{12}H_{25}$ - $2CO$], 97 (7), 85 (18), 71 (47), 57 (100);

EA (%) ber. für $C_{50}H_{81}NO_5$: C 77.37, H 10.52, N 1.80, gef.: C 77.29, H 10.45, N 1.74.

6.4.3.1.7 6-(3,4,5-Tridodeyloxyphenyl)indolin-2,3-dion



Nach Umsetzung von 2.0 mmol (0.452 g) 6-Bromisatin (**15**) und 2.1 mmol (1.410 g) der Boronsäure **81** gemäß Methode C konnten 0.865 g (55%) **134** als orange farbener, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{50}H_{81}NO_5$): 776.1818;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 109.7 °C (11.3 kJ/mol) SC 122.3 °C (11.0 kJ/mol) Col 154.6 °C (1.9 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): $R_f = 0.43$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3194$ (bw), 2919 (s), 2850 (s), 1747 (s), 1621 (s), 1575 (w), 1490 (w), 1466 (w), 1418 (w), 1350 (m), 1255 (w), 1238 (w), 1167 (w), 1117 (m), 946 (w), 824 (w), 793 (w), 718 (w), 671 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 217 nm (s), 255 nm (m), 359 nm (m);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.43$ (s, 1H; NH), 7.60 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H; 4-H), 7.25 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H; 5-H), 7.10 (s, 1H; 7-H), 6.75 (s, 2H; 2'-H und 6'-H), 4.01 (m, 6H; α -CH₂), 1.81 (m, 6H; β -CH₂), 1.47 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.18 (m, 48H; CH₂), 0.85 (m, 9H; CH₃);

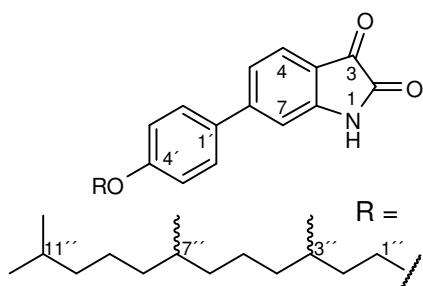
^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 182.55$ (s; C-3), 160.67 (s; C-2), 153.54 (s; C-3' und C-5'), 152.11 (s; C-6), 150.05 (s; C-7a), 139.44 (s; C-4'), 134.38 (s; C-1'), 125.98 (d; C-4), 122.46 (d; C-5), 116.49 (s; C-3a), 111.03 (d; C-7), 105.87 (d; C-2' und C-6'), 73.70 (t; C-4'-OCH₂), 69.34 (t; C-3'-OCH₂ und C-5'-OCH₂), 31.90, 30.33, 29.64, 29.40, 26.10, 22.67 (6 × t; CH₂), 14.08 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 776 (14) [M^+], 607 (14) [$M^+ - C_{12}H_{25}$], 440 (7) [$M^+ - 2C_{12}H_{25}$], 271 (44) [$M^+ - 3C_{12}H_{25}$], 243 (49) [$M^+ - 3C_{12}H_{25} - CO$], 215 (6) [$M^+ - 3C_{12}H_{25} - 2CO$], 97 (7), 85 (19), 71 (50), 57 (100);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{50}H_{81}NO_5$ [M^+]: 775.6115, gef.: 775.6111;

EA (%) ber. für $C_{50}H_{81}NO_5$: C 77.37, H 10.52, N 1.80, gef.: C 77.29, H 10.56, N 1.79.

6.4.3.1.8 *dia/rac*-6-(4-(3,7,11-Trimethyldodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



***dia/rac*-133**

Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 6-Bromisatin (**15**) und 4.0 mmol (1.392 g) der Boronsäure *dia/rac*-**67** gemäß Methode C konnten 0.960 g (71%) *dia/rac*-**133** als orange farbener, wachsartiger Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₉H₃₉NO₃): 449.6249;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 75.6 °C (10.5 kJ/mol) SC 109.5 °C (11.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.31;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3294 (bw), 2922 (s), 2866 (m), 1762 (m), 1740 (s), 1619 (s), 1600 (s), 1519 (w), 1446 (m), 1374 (w), 1341 (w), 1290 (w), 1252 (m), 1177 (m), 1109 (w), 1014 (w), 939 (w), 825 (m), 794 (w), 666 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 222 nm (s), 253 nm (m), 360 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.21 (s, 1H, NH), 7.59 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 4-H), 7.55 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H; 5-H), 7.15 (s, 1H; 7-H), 6.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.03 (m, 2H; 1''-CH₂), 1.83 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.66 (m, 1H; 3''-H), 1.57 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.50 (m, 1H; 11''-H), 1.40-1.00 (m, 12H; CH₂), 1.34 (m, 1H; 7''-H), 0.94 (d, ³J = 6.3 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.85 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 11''-(CH₃)₂), 0.84 (d, ³J = 6.2 Hz, 3H; 7''-CH₃);

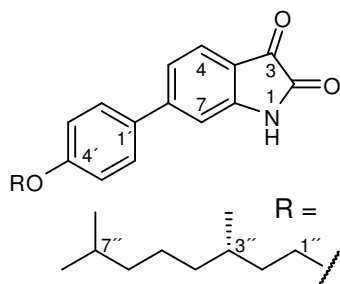
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.37 (s; C-3), 160.71 (s; C-2), 160.43 (s; C-4'), 151.56 (s; C-6), 150.10 (s; C-7a), 131.09 (s; C-1'), 128.50 (d; C-2' und C-6'), 126.17 (d; C-4), 121.90 (d; C-5), 116.12 (s; C-3a), 115.08 (d; C-3' und C-5'), 110.34 (d; C-7), 66.53 (t; C-1''), 39.33 (t; C-10'), 37.34, 36.15 (2 × t; CH₂), 36.06 (t; C-2''), 32.76 (d; C-7''), 29.83 (d; C-3''), 27.95 (d; C-11'), 24.79, 24.32 (2 × t; CH₂), 22.70, 22.60 (2 × q; C-11''-(CH₃)₂), 19.72, 19.66 (2 × q; C-3''-CH₃ und C-7''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 449 (27) [M⁺], 239 (49) [M⁺ - C₁₅H₃₁], 211 (100) [M⁺ - C₁₅H₃₁ - CO], 194 (4), 184 (10) [M⁺ - C₁₅H₃₁ - 2CO], 85 (13), 71 (24), 57 (43);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₉H₃₉NO₃ [M⁺]: 449.2930, gef.: 449.293;

EA (%) ber. für C₂₉H₃₉NO₃: C 77.47, H 8.74, N 3.12, gef.: C 77.43, H 8.81, N 2.97.

6.4.3.1.9 (S)-6-(4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



S-135

Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 6-Bromisatin (**15**) und 4.0 mmol (1.112 g) der Boronsäure **S-72** gemäß Methode C konnten 0.814 g (72%) **S-135** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₉NO₃): 379.4920;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 153 °C I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.53;

[α]_D²⁰ = -5.8° (c = 1.131 in CHCl₃);

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292 (bw), 2924 (m), 2860 (w), 1757 (m), 1736 (s), 1716 (m), 1620 (s), 1598 (s), 1523 (w), 1470 (w), 1446 (m), 1413 (w), 1380 (w), 1344 (w), 1313 (w), 1286 (w), 1252 (m), 1179 (s), 1108 (m), 1011 (w), 943 (w), 903 (w), 830 (m), 791 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max}: 222 nm (s), 253 nm (m), 360 nm (m);

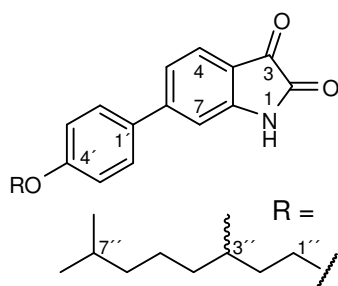
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.41 (s; 1H, NH), 7.58 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H; 4-H), 7.55 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.24 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 5-H), 7.19 (s, 1H; 7-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.01 (m, 2H; 1''-H), 1.84 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.67 (m, 1H; 3''-H), 1.58 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.52 (m, 1H 7''-H), 1.34 (m, 4H; 4''-H und 5''-H), 1.15 (m, 2H; 6''-H), 0.94 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.47 (s; C-3), 160.82 (s; C-2), 160.40 (s; C-4'), 151.50 (s; C-6), 150.21 (s; C-7a), 131.05 (s; C-1'), 128.49 (d; C-2' und C-6'), 126.09 (d; C-4), 121.79 (d; C-5), 116.05 (s; C-3a), 115.05 (d; C-3' und C-5'), 110.44 (d; C-7), 66.51 (t; C-1''), 39.20 (t; C-6''), 37.25 (t; C-4''), 36.09 (t; C-2''), 29.82 (d; C-3''), 27.94 (d; C-7''), 24.63 (t; C-5''), 22.68, 22.58 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.62 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (26) [M⁺], 351 (4) [M⁺ -CO], 239 (33) [M⁺ -C₁₀H₂₁], 211 (100) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -CO], 183 (14) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -2CO], 155 (6), 139 (7), 127 (6), 85 (14), 71 (18), 57 (36);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₃ [M⁺]: 379.2147, gef.: 379.214;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₃: C 75.96, H 7.70, N 3.69, gef.: C 75.89, H 7.64, N 3.63.

6.4.3.1.10 *rac*-6-(4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion**rac-135**

Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.678 g) 6-Bromisatin (**15**) und 4.0 mmol (1.112 g) der Boronsäure *rac*-**72** gemäß Methode C konnten 0.812 g (71%) *rac*-**135** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₄H₂₉NO₃): 379.4920;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 154 °C;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.53;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3293 (bw), 2923 (m), 2860 (w), 1753 (m), 1735 (s), 1620 (s), 1597 (s), 1523 (w), 1486 (w), 1470 (w), 1446 (m), 1413 (w), 1344 (m), 1313 (m), 1283 (m), 1251 (m), 1179 (s), 1108 (m), 1011 (w), 943 (w), 903 (w), 830 (m), 791 (m);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 222 nm (s), 253 nm (m), 360 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.18 (s; 1H, 1-H), 7.60 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 4-H), 7.55 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.26 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H; 5-H), 7.16 (s, 1H; 7-H), 6.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.03 (m, 2H; 1''-H), 1.84 (m, 1H; *trans*-2''-H), 1.67 (m, 1H; 3''-H), 1.58 (m, 1H; *cis*-2''-H), 1.52 (m, 1H 7''-H), 1.34 (m, 4H; 4''-H und 5''-H), 1.15 (m, 2H; 6''-H), 0.94 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H; 3''-CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H; 7''-(CH₃)₂);

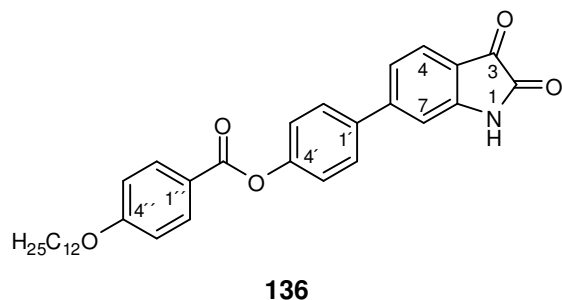
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.35 (s; C-3), 160.70 (s; C-2), 160.44 (s; C-4'), 151.57 (s; C-6), 150.08 (s; C-7a), 131.10 (s; C-1'), 128.51 (d; C-2' und C-6'), 126.18 (d; C-4), 121.92 (d; C-5), 116.13 (s; C-3a), 115.09 (d; C-3' und C-5'), 110.33 (d; C-7), 66.53 (t; C-1''), 39.21 (t; C-6''), 37.26 (t; C-4''), 36.09 (t; C-2''), 29.83 (d; C-3''), 27.95 (d; C-7''), 24.64 (t; C-5'), 22.69, 22.59 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.63 (q; C-3''-CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 379 (21) [M⁺], 351 (4) [M⁺ -CO], 239 (35) [M⁺ -C₁₀H₂₁], 211 (100) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -CO], 183 (14) [M⁺ -C₁₀H₂₁ -2CO], 155 (6), 139 (8), 127 (7), 85 (16), 71 (23), 57 (43);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₄H₂₉NO₃ [M⁺]: 379.2147, gef.: 379.215;

EA (%) ber. für C₂₄H₂₉NO₃: C 75.96, H 7.70, N 3.69, gef.: C 75.90, H 7.66, N 3.62.

6.4.3.1.11 4-(2,3-Dioxoindolin-6-yl)phenyl 4-dodecyloxybenzoat



Nach Umsetzung von 0.9 mmol (0.210 g) 6-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion (**32**), 1.5 mmol (0.455 g) 4-Dodecyloxybenzoesäure (**85**), 1.6 mmol (0.330 g) DCC und 0.2 mmol (0.025 g) DMAP in 15 ml trockenem Acetonitril gemäß Methode C konnten 0.178 g (37%) **136** als gelber Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{33}H_{37}NO_5$): 527.6506;

Smp. (EtOH): Cr 117.3 °C (1.9 kJ/mol) Cr₂ 234.4 °C (23.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.21;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3269 (bw), 2916 (m), 2846 (m), 1762 (m), 1730 (s), 1620 (s), 1507 (w), 1469 (w), 1442 (w), 1323 (w), 1253 (s), 1204 (m), 1166 (s), 1106 (w), 1079 (w), 1007 (w), 841 (w), 790 (w), 756 (w), 688 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 213 nm (s), 268 nm (s), 332 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.03 (s, 1H; NH), 8.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.80 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.60 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.39 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H; 5-H), 7.18 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1H; 7-H), 7.11 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H; 3''-H und 5''-H), 4.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H; α -CH₂), 1.76 (m, 2H; β -CH₂), 1.44 (m, 2H; γ -CH₂), 1.38-1.22 (m, 16H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H; CH₃);

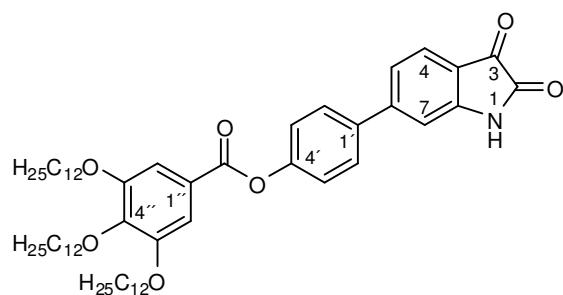
¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 183.20 (s; C-3), 163.60 (s; COOR), 162.98 (s; C-4''), 159.27 (s; C-2), 151.21 (s; C-4'), 151.11 (s; C-7a), 148.77 (s; C-6), 136.03 (s; C-1'), 131.57 (d; C-2'' und C-6''), 127.80 (d; C-2' und C-6'), 124.82 (d; C-4), 122.09 (d; C-3' und C-5'), 120.94 (d; C-5), 120.44 (s; C-1''), 116.40 (s; C-3a), 114.39 (d; C-3'' und C-5''), 109.77 (d; C-7), 67.75 (t; α -CH₂), 30.77, 28.49, 28.42, 28.19, 28.14, 28.05 (6 × t; CH₂), 24.92 (t; γ -CH₂), 21.53 (t; CH₂), 13.32 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 527 (1) [M⁺], 289 (100) [C₁₂H₂₅O⁺PhCO], 238 (2) [M⁺ - C₁₂H₂₅O], 210 (2) [M⁺ - C₁₂H₂₅O - CO], 183 (6) [M⁺ - C₁₂H₂₅O - 2CO], 121 (82) [O⁺PhCO], 93 (6), 57 (7);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₃H₃₇NO₅ [M⁺]: 527.2672, gef.: 527.268;

EA (%) ber. für C₃₃H₃₇NO₅: C 75.12, H 7.07, N 2.65, gef.: C 74.63, H 7.07, N 2.55.

6.4.3.1.12 4-(2,3-Dioxindolin-6-yl)phenyl 3,4,5-tridodecyloxybenzoat



137

Nach Umsetzung von 3.0 mmol (0.717 g) 6-(4-Hydroxyphenyl)indolin-2,3-dion (**32**), 3.1 mmol (2.092 g) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (**88**), 4 mmol (0.822 g) DCC und 0.8 mmol (0.104 g) DMAP in 20 ml trockenem Acetonitril gemäß Methode C konnten 0.829 g (31%) **137** als gelber Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{57}H_{85}NO_7$): 896.2873;

Smp. (EtOH): Cr 151.7 °C (35.3 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.48;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3344 (w), 3174 (bw), 2917 (s), 2849 (s), 1762 (m), 1743 (s), 1621 (s), 1599 (m), 1500 (m), 1464 (m), 1446 (m), 1429 (m), 1384 (w), 1335 (s), 1202 (s), 1167 (s), 1119 (s), 1014 (m), 950 (m), 912 (w), 857 (w), 790 (w), 745 (m), 718 (w), 667 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 218 nm (s), 274 nm (m), 329 nm (m);

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.06 (s, 1H; NH), 7.63 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H; 4-H), 7.60 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.42 (s, 2H; 2''-H und 6''-H), 7.30 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 7.28 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H; 5-H), 7.04 (s, 1H; 7-H), 4.08 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H; 4''-OCH₂), 4.04 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H; 3''-OCH₂ und 5''-OCH₂), 1.81 (m, 6H; β -CH₂), 1.47 (m, 6H; γ -CH₂), 1.40-1.18 (m, 48H; CH₂), 0.86 (m, 9H; CH₃);

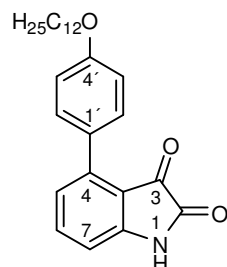
^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 182.60 (s; C-3), 164.92 (s; COOR), 160.01 (s; C-2), 153.01 (s; C-3'' und C-5'), 151.95 (s; C-4'), 150.64 (s; C-6), 150.17 (s; C-7a), 142.99 (s; C-4'), 136.79 (s; C-1'), 128.41 (d; C-2' und C-6'), 126.14 (d; C-4), 123.56 (s; C-1''), 122.53 (d; C-3' und C-5'), 122.49 (d; C-5), 116.83 (s; C-3a), 110.90 (d; C-7), 108.54 (d; C-2'' und C-6''), 73.77 (t; C-4''-OCH₂), 69.29 (t; C-3''-OCH₂ und C-5''-OCH₂), 31.90, 30.30, 29.67, 29.61, 29.36, 29.27, 26.06, 22.67 (8 × t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 658 (14) [(C₁₂H₂₅O)₃PhCO⁺], 506 (3), 489 (7) [(C₁₂H₂₅O)₂OPhCO⁺], 338 (3), 239 (16) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO], 211 (30) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - CO], 184 (15) [M⁺ - (C₁₂H₂₅O)₃PhCO - 2CO], 170 (86), 127 (12), 97 (16), 85 (24), 71 (46), 57 (100);

EA (%) ber. für C₅₇H₈₅NO₇: C 76.38, H 9.56, N 1.56, gef.: C 76.31, H 9.57, N 1.51.

6.4.4 Synthese 4- und 7-substituierter Isatin-Derivate

6.4.4.1.1 4-(4-(Dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion



92

Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 4-Bromisatin (**14**) und 4.6 mmol (1.408 g) der Boronsäure **35e** gemäß Methode B konnten 0.383 g (24%) **92** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{26}H_{33}NO_3$): 407.5451;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 170.8 °C (28.7 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.29;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3209 (bw), 2916 (m), 2849 (m), 1720 (s), 1613 (s), 1584 (s), 1568 (m), 1514 (w), 1485 (w), 1469 (w), 1296 (w), 1249 (m), 1181 (w), 1102 (w), 910 (w), 797 (w), 729 (w), 628 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{max} : 247 nm (s), 368 nm (w);

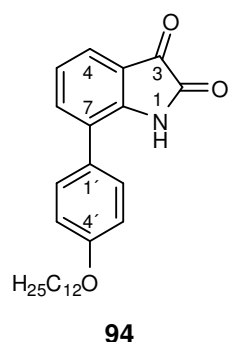
1H -NMR (300 MHz, DMSO): δ = 11.09 (s, 1H; 1-H), 7.56 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H; 6-H), 7.49 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 6.98 (d, 3J = 7.0 Hz, 1H; 5-H), 6.97 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 6.82 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H; 7-H), 4.01 (t, 3J = 6.4 Hz, 2H; α -CH₂), 1.77-1.68 (m, 2H; β -CH₂), 1.49-1.39 (m, 2H; γ -CH₂), 1.25 (s, 16H; CH₂), 0.85 (t, 3J = 6.5 Hz, 3H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 182.87 (s; C-3), 159.16 (s; C-4'), 158.98 (s; C-2), 151.36 (s; C-7a), 141.42 (s; C-4), 137.67 (d; C-6), 130.19 (d; C-2' und C-6'), 128.24 (s; C-1'), 123.98 (d; C-5), 113.81 (zwei Signale: s; C-3a; d; C-3' und C-5'), 110.28 (d; C-7), 67.41 (t; α -CH₂), 31.21, 28.93, 28.81, 28.69, 28.63, 28.59 (6 × t; CH₂), 25.44 (t; γ -CH₂), 22.01 (t; CH₂), 13.85 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (29) [M^+], 239 (54) [$M^+ - C_{12}H_{25}$], 211 (100) [$M^+ - C_{12}H_{25} - CO$], 184 (10) [$M^+ - C_{12}H_{25} - 2CO$], 168 (7), 154 (4), 139 (7), 127 (6), 83 (6), 69 (14), 57 (21), 55 (29);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{26}H_{33}NO_3$ [M^+]: 407.2461, gef.: 407.246;

EA (%) ber. für $C_{26}H_{33}NO_3$: C 76.62, H 8.16, N 3.44, gef.: C 76.25, H 8.23, N 3.29.

6.4.4.1.2 7-(4-(Dodecyloxy)phenyl)indolin-2,3-dion (**94**)

Nach Umsetzung von 4.0 mmol (0.904 g) 7-Bromisatin (**18**) und 4.6 mmol (1.408 g) der Boronsäure **35e** gemäß Methode B konnten 1.478 g (90%) **94** als orange farbener Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₂₆H₃₃NO₃): 407.5451;

Smp. (DCM / MTBE = 15:1): Cr 109.2 °C (23.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM / MTBE = 15:1): R_f = 0.68;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3256 (bm), 2920 (s), 2850 (m), 1758 (s), 1736 (s), 1607 (s), 1514 (m), 1483 (m), 1436 (m), 1407 (w), 1377 (w), 1324 (w), 1246 (s), 1179 (m), 1110 (w), 1026 (w), 956 (w), 834 (w), 824 (w), 778 (w), 732 (m), 700 (m), 614 (w);

UV-Vis (EtOH, 10 mg/L) λ_{\max} : 248 nm (s), 428 nm (w);

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10.84 (s, 1H, NH), 7.52 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H; 6-H), 7.47 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H; 4-H), 7.38 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 2'-H und 6'-H), 7.13 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H; 5-H), 7.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 3'-H und 5'-H), 4.00 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H; α -CH₂), 1.75-1.68 (m, 2H; β -CH₂), 1.47-1.37 (m, 2H; γ -CH₂), 1.25 (m, 16H; CH₂), 0.85 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 184.49 (s; C-3), 159.94 (s; C-2), 158.41 (s; C-4'), 147.32 (s; C-7a), 138.45 (d; C-6), 129.44 (d; C-2' und C-6'), 127.42 (s; 1'-C), 125.62 (s; C-7), 123.06 (d; C-4), 122.99 (d; C-5), 118.41 (s; C-3a), 114.72 (d; C-3' und C-5'), 67.41 (t; α -CH₂), 31.24, 28.97, 28.74, 28.67, 28.60 (5 × t; CH₂), 25.46 (t; γ -CH₂), 22.03 (t; CH₂), 13.83 (q; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (32) [M⁺], 239 (17) [M⁺-C₁₂H₂₅], 211 (7) [M⁺-C₁₂H₂₅, -CO], 183 (100) [M⁺-C₁₂H₂₅, -2CO], 154 (14), 139 (5), 127 (7), 83 (6), 69 (14), 57 (25), 55 (26);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₂₆H₃₃NO₃ [M⁺]: 407.2461, gef.: 407.245;

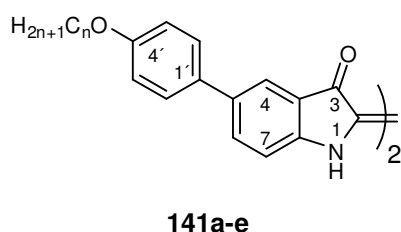
EA (%) ber. für C₂₆H₃₃NO₃: C 76.62, H 8.16, N 3.44, gef.: C 76.56, H 8.15, N 3.27.

6.5 Synthese der Indigo-Derivate

6.5.1 Synthese 5,5'-bissubstituierter Indigo-Derivate

6.5.1.1 Synthese *N,N'*-unsubstituierter Indigo-Derivate

6.5.1.1.1 5,5'-Bis-(4-(alkoxy)phenyl)indigo



Die violetten Feststoffe **141a-e** wurden durch reduktive Kupplung der entsprechenden Isatin-Derivate **91a, b, c, e, f** gemäß Methode G erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind Tabelle 52 zu entnehmen. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Tabelle 52: Zur reduktiven Kupplung gemäß Methode G eingesetzte Mengen der Isatin-Derivate **91a, b, c, e, f** und Ausbeuten der entsprechenden Indigo-Derivate **141a-e**.

	n	Einsatz 91a, b, c, e, f	Ausbeuten
141a	6	0.51 mmol (0.165 g)	0.116 g (74%)
141b	8	1.00 mmol (0.351 g)	0.150 g (44%)
141c	10	1.00 mmol (0.380 g)	0.239 g (65%)
141d	12	2.42 mmol (0.986 g)	0.650 g (69%)
141e	14	1.00 mmol (0.436 g)	0.313 g (75%)

5,5'-Bis-(4-(hexyloxy)phenyl)indigo (**141a**)

Molmasse (C₄₀H₄₂N₂O₄): 614.7725;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 375 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359 (m), 2928 (w), 2860 (w), 1635 (s), 1623 (s), 1585 (w), 1517 (w), 1480 (m), 1448 (m), 1412 (w), 1323 (w), 1269 (s), 1205 (m), 1144 (s), 1030 (m), 994 (w), 815 (s), 780 (w), 726 (w), 672 (m).

5,5'-Bis-(4-(octyloxy)phenyl)indigo (141b)

Molmasse ($C_{44}H_{50}N_2O_4$): 670.8788;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 360 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3358 (m), 2919 (s), 2846 (m), 1633 (s), 1623 (s), 1516 (w), 1470 (m), 1448 (m), 1410 (w), 1323 (w), 1293 (w), 1269 (m), 1203 (m), 1143 (m), 1026 (w), 996 (w), 814 (s), 780 (w), 726 (w), 672 (w).

5,5'-Bis-(4-(decyloxy)phenyl)indigo (141c)

Molmasse ($C_{48}H_{58}N_2O_4$): 726.9851;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 355 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359 (w), 2918 (m), 2846 (w), 1636 (s), 1623 (s), 1586 (w), 1476 (w), 1448 (m), 1410 (w), 1326 (w), 1293 (w), 1269 (m), 1205 (m), 1144 (m), 1028 (w), 1013 (w), 814 (s), 780 (w), 726 (w), 672 (m).

5,5'-Bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo (141d)

Molmasse ($C_{52}H_{66}N_2O_4$): 783.0914;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 350 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359 (w), 2916 (s), 2848 (m), 1731 (w), 1694 (w), 1635 (s), 1622 (s), 1561 (w), 1517 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1268 (s), 1252 (m), 1203 (m), 1144 (m), 1028 (w), 814 (s), 727 (w), 672 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 285 nm (s), 647 nm (m).

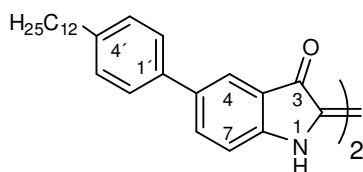
5,5'-Bis-(4-(tetradecyloxy)phenyl)indigo (141e)

Molmasse ($C_{56}H_{74}N_2O_4$): 839.1978;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 347 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3353 (m), 2916 (s), 2846 (m), 1636 (s), 1623 (s), 1470 (m), 1448 (m), 1410 (w), 1323 (w), 1269 (m), 1203 (m), 1144 (m), 1026 (w), 1010 (w), 814 (s), 780 (w), 726 (w), 672 (m).

6.5.1.1.2 5,5'-Bis-(4-dodecylphenyl)indigo



145

Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.391 g) **97d** gemäß Methode G wurden 0.166 g (44%) **145** als violetter Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

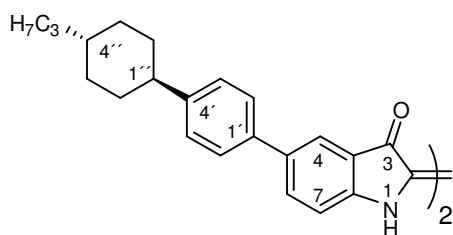
Molmasse (C₅₂H₆₆N₂O₂): 751.0926;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 326 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3374 (w), 2915 (s), 2847 (m), 1626 (s), 1612 (s), 1586 (w), 1470 (m), 1447 (m), 1406 (w), 1260 (w), 1189 (w), 1137 (s), 1073 (w), 812 (m), 783 (w), 717 (w), 669 (m);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 641 nm (m).

6.5.1.1.3 5,5'-Bis-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indigo



153

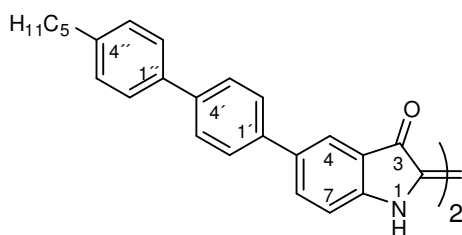
Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.348 g) **100** gemäß Methode G wurden 0.255 g (77%) **153** als blauer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₄₆H₅₀N₂O₂): 662.9014;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 430 °C;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 (m), 2917 (m), 2840 (w), 1683 (w), 1618 (s), 1586 (w), 1477 (s), 1410 (w), 1306 (w), 1256 (w), 1193 (m), 1136 (s), 1076 (w), 1020 (w), 812 (m), 683 (m).

6.5.1.1.4 5,5'-Bis-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)indigo



151

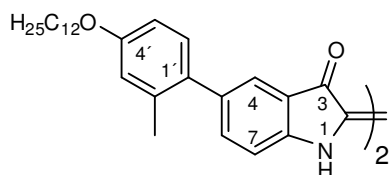
Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.369 g) **102** gemäß Methode G wurden 0.192 g (54%) **151** als blauer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₅₀H₄₆N₂O₂): 706.9124;

Smp. (Toluol/MeOH): > 460 °C;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3358 (w), 3317 (w), 2948 (w), 2921 (m), 2846 (w), 1697 (m), 1618 (s), 1562 (s), 1478 (s), 1446 (m), 1415 (w), 1320 (w), 1272 (w), 1259 (w), 1194 (m), 1129 (m), 1075 (w), 1000 (w), 805 (s), 705 (w), 650 (w).

6.5.1.1.5 5,5'-Bis-(4-(dodecyloxy)-2-methylphenyl)indigo



147

Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.421 g) **104** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat suspendiert und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.267 g (66%) **147** als blauer Feststoff erhalten.

Molmasse (C₅₄H₇₀N₂O₄): 811.1446;

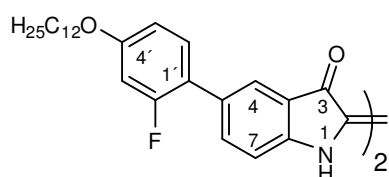
Smp. (EtOAc): Cr 241.4 °C (4.4 kJ/mol) SC 168.6 °C (56.6 kJ/mol) I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3356 (w), 2916 (s), 2851 (m), 1630 (s), 1609 (s), 1563 (w), 1471 (s), 1394 (w), 1291 (m), 1233 (m), 1187 (s), 1146 (m), 1120 (s), 1074 (m), 1050 (m), 906 (w), 864 (w), 833 (m), 810 (m), 782 (m), 734 (w), 716 (w), 670 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 633 nm (m);

EA (%) ber. für C₅₄H₇₀N₂O₄: C 79.96, H 8.70, N 3.45, gef.: C 79.40, H 8.71, N 3.48.

6.5.1.1.6 5,5'-Bis-(2-fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



149

Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.425 g) **106** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat suspendiert und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.321 g (78%) **149** als blauer Feststoff erhalten.

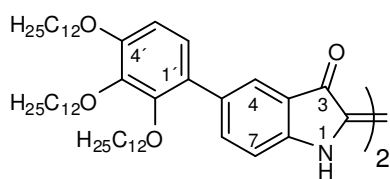
Molmasse (C₅₂H₆₄F₂N₂O₄): 819.0724;

Smp. (EtOAc): Cr 116.6 °C (38.3 kJ/mol) SC 322.9 °C (36.5 kJ/mol) I, Zersetzung;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3373 (m), 2916 (s), 2850 (m), 1637 (s), 1622 (s), 1573 (w), 1516 (w), 1466 (m), 1449 (m), 1406 (w), 1320 (w), 1278 (m), 1230 (w), 1199 (m), 1162 (m), 1141 (m), 1119 (m), 1076 (w), 1036 (w), 1003 (w), 956 (w), 896 (w), 838 (m), 818 (m), 811 (m), 746 (w), 721 (w), 669 (m);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₄F₂N₂O₄: C 76.25, H 7.88, N 3.42, gef.: C 75.55, H 7.97, N 3.44.

6.5.1.1.7 5,5'-Bis-(2,3,4-tridodeoxyphenyl)indigo



160

Nach Umsetzung von 0.60 mmol (0.465 g) **108** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einem 2:1 Gemisch aus Chloroform und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 0.105 g (23%) **160** als blauer Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{100}H_{162}N_2O_8$): 1520.3649;

Smp. ($CHCl_3/cHex$ 2:1): Cr 61.7 °C (50.8 kJ/mol) Col₁ 77.6 °C (14.1 kJ/mol) Col₂ 219.6 °C (32.8 kJ/mol) I;

DC ($SiO_2, CHCl_3$): $R_f = 0.33$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3372$ (w), 2916 (s), 2847 (s), 1629 (s), 1585 (w), 1464 (s), 1425 (w), 1401 (w), 1374 (w), 1313 (w), 1296 (w), 1273 (m), 1259 (w), 1198 (m), 1183 (m), 1141 (m), 1122 (s), 1085 (s), 807 (w), 718 (w), 657 (w);

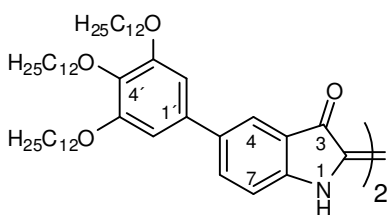
UV-Vis ($CHCl_3$, 10 mg/L) λ_{max} : 240 nm (s), 308 nm (s), 367 nm (m), 624 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.93$ (s, 2H; NH), 7.85 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 2H; 4-H), 7.69 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H; 6-H), 7.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H; 7-H), 6.79 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 6'-H), 6.67 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H; 5'-H), 4.02 (t; $^3J = 6.6$ Hz, 4H; 3'-OCH₂), 3.98 (t; $^3J = 6.4$ Hz, 4H; 4'-OCH₂), 3.77 (t; $^3J = 6.4$ Hz, 4H; 2'-OCH₂), 1.80 (m, 12H; β -CH₂), 1.47 (m, 12H; γ -CH₂), 1.40-1.10 (m, 96H; CH₂), 0.84 (m, 18H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 188.77$ (s; C-3), 153.00 (s; C-4'), 150.82 (s; C-2'), 150.56 (s; C-7a), 142.26 (s; C-3'), 137.78 (d; C-6), 131.65 (s; C-5), 127.66 (s; C-1'), 124.82 (d; C-4), 124.00 (d; C-6'), 121.83 (s; C-2), 120.02 (s; C-3a), 111.43 (d; C-7), 108.45 (d; C-5'), 73.75, 73.69 (2 × t; C-2'-OCH₂ und C-3'-OCH₂), 68.78 (t; C-4'-OCH₂), 31.93, 30.44, 30.16, 29.70, 29.39 (5 × t; CH₂), 26.19, 26.15, 26.07 (3 × t; γ -CH₂), 22.69 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

EA (%) ber. für $C_{100}H_{162}N_2O_8$: C 79.00, H 10.74, N 1.84, gef.: C 78.75, H 10.71, N 1.79.

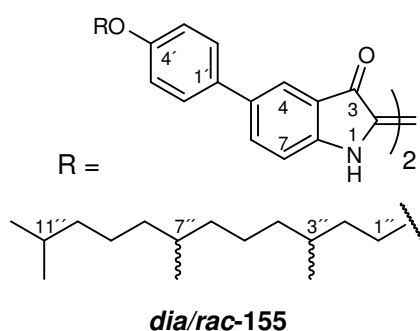
6.5.1.1.8 5,5'-Bis-(3,4,5-tridodeoxyphenyl)indigo



159

Nach Umsetzung von 0.40 mmol (0.310 g) **112** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einem 2:1 Gemisch aus Chloroform und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert. **159** konnte nur in Spuren als blauer Feststoff isoliert werden.

6.5.1.1.9 *dia/rac*-5,5'-Bis-(4-(3,7,11-trimethyldodecyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.67 mmol (0.299 g) *dia/rac*-110 gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat suspendiert und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.162 g (56%) *dia/rac*-155 als blauer Feststoff erhalten.

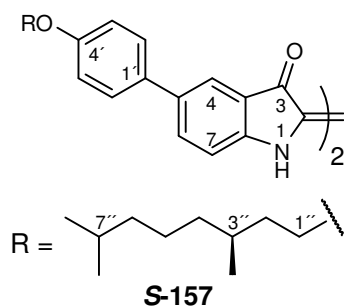
Molmasse (C₅₈H₇₈N₂O₄): 867.2509;

Smp. (EtOAc): Cr 232.9 °C (3.0 kJ/mol) Cr₂ 383.9 °C (1.8 kJ/mol) SmB 303.7 °C (12.7 kJ/mol) M 307.5 °C (19.5 kJ/mol) I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3361 (m), 2921 (s), 2846 (m), 1630 (s), 1620 (s), 1516 (m), 1473 (m), 1446 (m), 1411 (w), 1373 (w), 1293 (w), 1268 (m), 1199 (s), 1139 (s), 1080 (w), 816 (m), 723 (w), 670 (w);

EA (%) ber. für C₅₈H₇₈N₂O₄: C 80.33, H 9.07, N 3.23, gef.: C 79.97, H 9.06, N 3.15.

6.5.1.1.10 (*S,S*)-5,5'-Bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



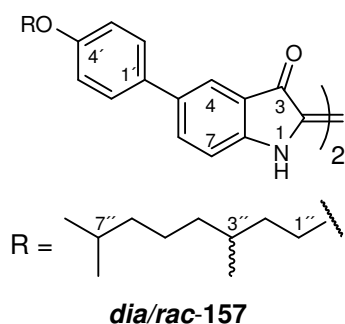
Nach Umsetzung von 1.16 mmol (0.439 g) *S*-113 gemäß Methode G wurden 0.324 g (77%) *S,S*-157 als blauer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₄₈H₅₈N₂O₄): 726.9851;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 338 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3364 (m), 2946 (m), 2921 (m), 2866 (w), 1630 (s), 1618 (s), 1516 (w), 1470 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1320 (w), 1293 (w), 1267 (m), 1246 (m), 1197 (m), 1138 (s), 1073 (w), 815 (m), 723 (w), 670 (w).

6.5.1.1.11 *dia/rac*-5,5'-Bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



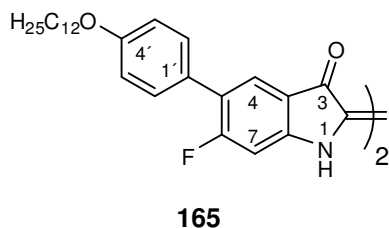
Nach Umsetzung von 0.50 mmol (0.189 g) ***rac*-113** gemäß Methode G wurden 0.139 g (77%) ***dia/rac*-157** als blauer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₄₈H₅₈N₂O₄): 726.9851;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 340 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3364 (m), 2946 (m), 2921 (m), 2866 (w), 1630 (s), 1617 (s), 1516 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1293 (w), 1267 (m), 1246 (m), 1197 (m), 1138 (s), 1076 (w), 815 (m), 723 (w), 670 (w).

6.5.1.1.12 5,5'-Bis-(4-dodecyloxyphenyl)-6,6'-difluorindigo



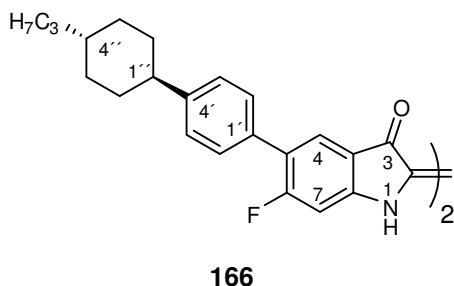
Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.425 g) **115** gemäß Methode G wurden 0.128 g (31%) **165** als violetter Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₅₂H₆₄F₂N₂O₄): 819.0724;

Smp. (Toluol/MeOH): Cr 329.1 °C (24.2 kJ/mol) SmX, Zersetzung;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3386 (w), 2917 (m), 2846 (w), 1625 (s), 1586 (w), 1516 (w), 1471 (m), 1393 (w), 1303 (m), 1258 (m), 1256 (m), 1183 (m), 1162 (s), 1126 (m), 1020 (w), 896 (w), 836 (m), 773 (w), 733 (w), 683 (w), 661 (m).

6.5.1.1.13 6,6'-Difluor-5,5'-bis-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indigo



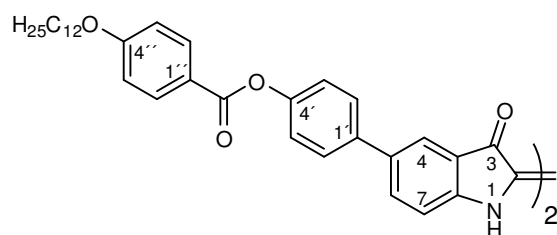
Nach Umsetzung von 0.98 mmol (0.358 g) **116** gemäß Methode G wurden 0.073 g (11%) **166** als violetter Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₄₆H₄₈F₂N₂O₂): 698.8823;

Smp. (Toluol/MeOH): > 400 °C

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3378 (m), 2916 (m), 2846 (w), 1625 (s), 1588 (m), 1469 (m), 1395 (w), 1307 (m), 1177 (m), 1160 (m), 1123 (m), 1072 (w), 899 (w), 844 (w), 667 (w).

6.5.1.1.14 4,4'-(Indigo-5,5'-yl)phenyl bis-(4-dodecyloxybenzoat)



161

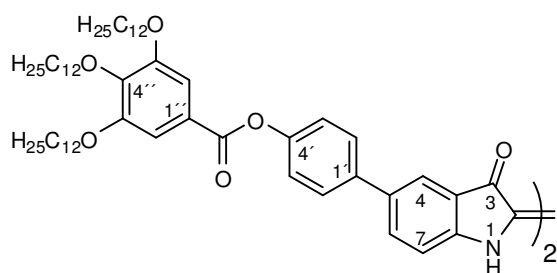
Nach Umsetzung von 0.50 mmol (0.264 g) **121** gemäß Methode G wurden 0.145 g (57%) **161** als blauer Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₆₆H₇₄N₂O₈): 1023.3024;

Smp. (Toluol/MeOH): Zersetzung ab 384 °C, vorher smektisch;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3364 (m), 2916 (s), 2848 (m), 1730 (s), 1618 (s), 1507 (m), 1479 (m), 1448 (m), 1413 (w), 1283 (s), 1251 (s), 1195 (m), 1169 (m), 1138 (m), 1087 (m), 1020 (w), 878 (w), 848 (w), 802 (m), 761 (m), 693 (w).

6.5.1.1.15 4,4'-(Indigo-5,5'-yl)phenyl-bis-(3,4,5-tridodecyloxybenzoat)



163

Nach Umsetzung von 0.56 mmol (0.505 g) **122** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat gelöst und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.422 g (85%) **163** als blauer Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₁₄H₁₇₀N₂O₁₂): 1760.5758;

Smp. (EtOAc): Cr 198.6 °C (58.8 kJ/mol) Col₁ 215.0 °C (3.7 kJ/mol) Col₂ 253.9 °C (6.0 kJ/mol) I;

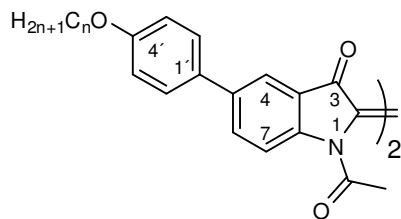
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3358 (w), 2917 (s), 2846 (m), 1720 (m), 1631 (m), 1612 (m), 1582 (w), 1497 (w), 1472 (m), 1425 (m), 1395 (w), 1334 (s), 1194 (s), 1114 (s), 1058 (m), 1011 (w), 953 (w), 895 (w), 868 (w), 827 (w), 752 (w), 718 (w), 654 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 238 nm, (m), 303 nm (m), 355 nm (m), 624 nm (m);

EA (%) ber. für C₁₁₄H₁₇₀N₂O₁₂: C 77.77, H 9.73, N 1.59, gef.: C 77.30, H 9.67, N 1.56.

6.5.1.2 Synthese *N,N'*-diacetylierter Indigo-Derivate

6.5.1.2.1 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-di-(4-(alkoxy)phenyl)indigo



144a-e

Die violetten Feststoffe **141a-e** wurden durch Acetylierung der entsprechenden Indigo-Derivate **144a-e** und Aufreinigung gemäß Methode H erhalten. Die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten sind Tabelle 53 zu entnehmen.

Tabelle 53: Zur Acetylierung gemäß Methode H eingesetzte Mengen der Indigo-Derivate **141a-e** und Ausbeuten der entsprechenden *N,N'*-Diacetyl-Indigo-Derivate **144a-e**.

	n	Einsatz 141a-e	Ausbeuten
144a	6	0.08 mmol (0.050 g)	0.039 g (70%)
144b	8	0.20 mmol (0.134 g)	0.092 g (61%)
144c	10	0.20 mmol (0.145 g)	0.118 g (73%)
144d	12	0.50 mmol (0.391 g)	0.324 g (75%)
144e	14	0.12 mmol (0.100 g)	0.076 g (69%)

N,N'-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(hexyloxy)phenyl)indigo (**144a**)

Molmasse (C₄₄H₄₆N₂O₆): 698.8458;

Smp. (EtOH): Cr 187.5 °C (28.4 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.26;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929 (m), 2867 (w), 1708 (s), 1680 (s), 1608 (s), 1571 (w), 1518 (w), 1469 (s), 1360 (m), 1296 (s), 1266 (s), 1246 (s), 1180 (s), 1115 (s), 1070 (s), 1030 (m), 1004 (w), 930 (m), 854 (w), 823 (m), 777 (w), 725 (w), 647 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2H; 4-H), 7.83 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.46 (m, 4H; γ -CH₂), 1.34 (m, 8H; CH₂), 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.18 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 159.20 (s; C-4'), 147.76 (s; C-7a), 138.31 (s; C-5), 135.08 (d; C-6), 131.21 (s; C-1'), 127.88 (d; C-2' und C-6'), 126.52 (s; C-2), 122.42 (s; C-3a), 121.63 (d; C-4), 117.45 (d; C-7), 114.99 (d; C-3' und C-5'),

68.12 (t; α -CH₂), 31.56 (t; CH₂), 29.18 (t; β -CH₂), 25.69 (t; γ -CH₂), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.59 (t; CH₂), 14.03 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₄₄H₄₆N₂O₆: C 75.62, H 6.63, N 4.01, gef.: C 75.60, H 6.67, N 3.89.

***N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(octyloxy)phenyl)indigo (144b)**

Molmasse (C₄₈H₅₄N₂O₆): 754.9522;

Smp. (EtOH): Cr 180.8 °C (29.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.29;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 (m), 2850 (m), 1708 (s), 1681 (s), 1609 (s), 1518 (w), 1470 (s), 1360 (m), 1296 (s), 1266 (s), 1245 (s), 1179 (s), 1115 (s), 1070 (s), 1030 (m), 1004 (w), 963 (w), 930 (m), 902 (w), 854 (w), 823 (m), 777 (w), 722 (w), 648 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H; 4-H), 7.82 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38-1.21 (m, 16H; CH₂), 0.87 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.17 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 159.18 (s; C-4'), 147.75 (s; C-7a), 138.29 (s; C-5), 135.06 (d; C-6), 131.19 (s; C-1'), 127.87 (d; C-2' und C-6'), 126.51 (s; C-2), 122.41 (s; C-3a), 121.61 (d; C-4), 117.43 (d; C-7), 114.98 (d; C-3' und C-5'), 68.12 (t; α -CH₂), 31.78, 29.33 (2 × t; CH₂), 29.21 (t; β -CH₂), 26.01 (t; γ -CH₂), 23.87 (q; NCOCH₃), 22.63 (t; CH₂), 14.09 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₄₈H₅₄N₂O₆: C 76.36, H 7.21, N 3.71, gef.: C 76.45, H 7.18, N 3.62.

***N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(decyloxy)phenyl)indigo (144c)**

Molmasse (C₅₂H₆₂N₂O₆): 811.0585;

Smp. (EtOH): Cr 125.5 °C (15.1 kJ/mol) Cr₂ 165.4 °C (25.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.31;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923 (m), 2850 (m), 1705 (m), 1678 (s), 1608 (m), 1518 (w), 1470 (s), 1360 (m), 1296 (m), 1266 (s), 1246 (s), 1179 (s), 1115 (m), 1070 (s), 1029 (m), 1004 (w), 930 (m), 851 (w), 823 (m), 777 (w), 722 (w), 647 (w);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H; 4-H), 7.83 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H;

NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38- 1.19 (m, 24H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.18 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 159.19 (s; C-4'), 147.76 (s; C-7a), 138.30 (s; C-5), 135.07 (d; C-6), 131.20 (s; C-1'), 127.88 (d; C-2' und C-6'), 126.51 (s; C-2), 122.41 (s; C-3a), 121.62 (d; C-4), 117.44 (d; C-7), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 68.12 (t; α -CH₂), 31.87, 29.55, 29.37, 29.30 (4 \times t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.01 (t; γ -CH₂), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.66 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₂N₂O₆: C 77.01, H 7.71, N 3.45, gef.: C 77.03, H 7.71, N 3.32.

N,N'-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo (144d)

Molmasse (C₅₆H₇₀N₂O₆): 867.1648;

Smp. (EtOH): Cr 124.8 °C (53.2 kJ/mol) Cr₂ 160.5 °C (26.7 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.34;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2851 (m), 1707 (m), 1676 (s), 1608 (m), 1520 (w), 1470 (s), 1360 (w), 1298 (m), 1268 (m), 1245 (s), 1179 (m), 1115 (m), 1071 (s), 1029 (m), 929 (w), 822 (m), 789 (w), 777 (w), 718 (w), 646 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 289 nm (s), 345 nm (m), 579 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2H; 4-H), 7.82 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38-1.20 (m, 32H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.19 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 159.22 (s; C-4'), 147.78 (s; C-7a), 138.34 (s; C-5), 135.09 (d; C-6), 131.23 (s; C-1'), 127.89 (d; C-2' und C-6'), 126.53 (s; C-2), 122.45 (s; C-3a), 121.64 (d; C-4), 117.46 (d; C-7), 115.02 (d; C-3' und C-5'), 68.15 (t; α -CH₂), 31.90, 29.62, 29.58, 29.38, 29.33 (5 \times t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.02 (t; γ -CH₂), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₅₆H₇₀N₂O₆: C 77.56, H 8.14, N 3.23, gef.: C 77.78, H 8.17, N 3.15.

N,N'-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(tetradecyloxy)phenyl)indigo (144e)

Molmasse (C₆₀H₇₈N₂O₆): 923.2711;

Smp. (EtOH): Cr 125.4 °C (68.8 kJ/mol) Cr₂ 162.0 °C (25.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.38;

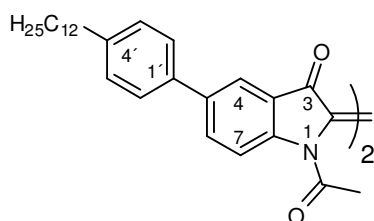
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2850 (m), 1704 (m), 1680 (s), 1608 (m), 1518 (w), 1469 (s), 1360 (w), 1296 (m), 1266 (s), 1246 (s), 1180 (s), 1115 (m), 1071 (m), 1030 (w), 1004 (w), 930 (w), 854 (w), 823 (m), 777 (w), 718 (w), 636 (w);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.27 d, 3J = 8.1 Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, 4J = 1.8 Hz, 2H; 4-H), 7.82 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.0 Hz, 2H; 6-H), 7.47 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 40H; CH₂), 0.86 (t, 3J = 6.7 Hz, 6H; CH₃);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 184.18 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 159.20 (s; C-4'), 147.76 (s; C-7a), 138.31 (s; C-5), 135.07 (d; C-6), 131.21 (s; C-1'), 127.88 (d; C-2' und C-6'), 126.52 (s; C-2), 122.43 (s; C-3a), 121.63 (d; C-4), 117.45 (d; C-7), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 68.13 (t; α -CH₂), 31.90, 29.65, 29.58, 29.37 (4 \times t; CH₂), 29.22 (t; β -CH₂), 26.02 (t; γ -CH₂), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₆₀H₇₈N₂O₆: C 78.05, H 8.52, N 3.03, gef.: C 77.99, H 8.55, N 2.91.

6.5.1.2.2 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-dodecylphenyl)indigo



146

Nach Umsetzung von 0.15 mmol (0.113 g) **145** gemäß Methode H konnten 0.113 g (87%) **146** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₆H₇₀N₂O₄): 835.1660;

Smp. (EtOH): Cr 106.8 °C (56.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.43;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2851 (m), 1707 (m), 1679 (s), 1612 (m), 1472 (s), 1435 (w), 1360 (m), 1303 (m), 1284 (m), 1235 (w), 1187 (m), 1169 (m), 1115 (m), 1071 (m), 1026 (w), 1004 (w), 930 (w), 828 (w), 777 (w), 718 (w), 616 (s);

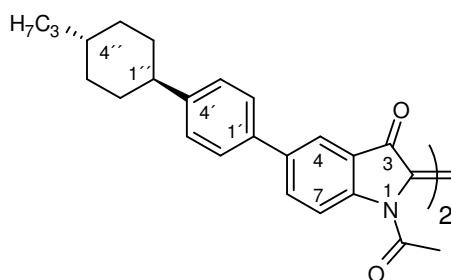
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 284 nm (m), 343 nm (m), 572 nm (m);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 d, 3J = 8.3 Hz, 2H; 7-H), 7.94 (d, 4J = 1.7 Hz, 2H; 4-H), 7.87 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.0 Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.25 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 2.63 (t, 3J = 7.7 Hz, 4H; α -CH₂), 2.58 (s, 6H; NCOCH₃), 1.62 (m, 4H; β -CH₂), 1.38-1.18 (m, 36H; CH₂), 0.86 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 184.15$ (s; C-3), 169.95 (s; NCOCH_3), 148.05 (s; C-7a), 142.98 (s; C-4'), 138.57 (s; C-5), 136.28 (s; C-1'), 135.41 (d; C-6), 129.09 (d; C-3' und C-5'), 126.68 (d; C-2' und C-6'), 122.43 (s; C-3a), 122.03 (d; C-4), 117.47 (d; C-7), 35.59 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 31.90 (t; CH_2), 31.46 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 29.65, 29.50, 29.33 (3 \times t; CH_2), 23.89 (q; NCOCH_3), 22.68 (t; CH_2), 14.12 (q; CH_3);

EA (%) ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4$: C 80.53, H 8.45, N 3.35, gef.: C 80.48, H 8.43, N 3.29.

6.5.1.2.3 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indigo



154

Nach Umsetzung von 0.20 mmol (0.130 g) **153** gemäß Methode H konnten 0.100 g (68%) **154** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$): 746.9748;

Smp. (EtOH): Zersetzung ab 340 °C;

DC (SiO_2 , cHex / EtOAc = 3:1): $R_f = 0.35$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2914$ (m), 2843 (w), 1710 (s), 1680 (s), 1613 (m), 1585 (w), 1472 (s), 1442 (w), 1360 (m), 1306 (m), 1286 (m), 1266 (m), 1235 (w), 1187 (m), 1169 (m), 1115 (m), 1070 (m), 1026 (w), 1004 (w), 963 (w), 928 (w), 819 (w), 773 (w), 661 (w);

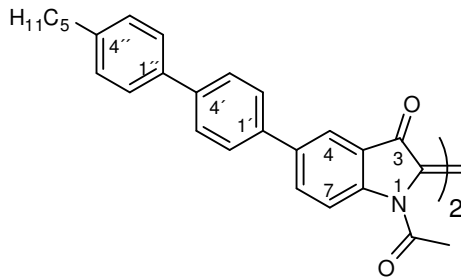
UV-Vis (CHCl_3 , 10 mg/L) λ_{max} : 285 nm (s), 342 nm (m), 573 nm (m);

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50 °C): $\delta = 8.29$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H; 7-H), 7.95 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2H; 4-H), 7.87 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H; 6-H), 7.49 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH_3), 2.50 (t, $^3J = 12.1$ Hz, 2H; 1''-H), 1.90 (m, 8H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.47 (m, 4H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.35 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.31 (m, 2H; 4''-H), 1.23 (m, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$), 1.07 (m, 4H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.90 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6H; CH_3);

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 50 °C): $\delta = 184.16$ (s; C-3), 169.84 (s; NCOCH_3), 148.21 (s; C-7a), 147.96 (s; C-4'), 138.73 (s; C-5), 136.63 (s; C-1'), 135.39 (d; C-6), 127.56 (d; C-3' und C-5'), 126.79 (d; C-2' und C-6'), 126.68 (s; C-2), 122.63 (s; C-3a), 122.08 (d; C-4), 117.52 (d; C-7), 44.41 (d; C-1''), 39.76 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 37.15 (d; C-4''), 34.39 (t; C-2'' und C-6''), 33.64 (t; C-3'' und C-5''), 23.87 (q; NCOCH_3), 20.03 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 14.35 (q; CH_3);

EA (%) ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$: C 80.40, H 7.29, N 3.75, gef.: C 79.94, H 7.17, N 3.75.

6.5.1.2.4 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)indigo



152

Nach Umsetzung von 0.27 mmol (0.190 g) **151** gemäß Methode H konnten 0.156 g (73%) **152** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₄H₅₀N₂O₄): 790.9858;

Smp. (EtOH): Zersetzung ab 285 °C;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.28;

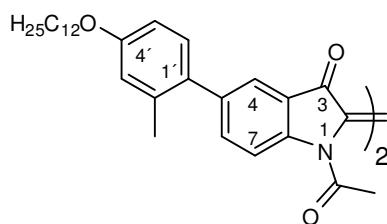
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927 (m), 2853 (w), 1707 (m), 1680 (s), 1613 (m), 1471 (s), 1435 (w), 1360 (m), 1286 (m), 1187 (m), 1170 (m), 1116 (m), 1072 (m), 1003 (w), 929 (w), 806 (m), 636 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 300 nm (s), 573 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 7-H), 8.01 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H; 4-H), 7.93 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H; 6-H), 7.65 (m, 8H; 2'-H, 3'-H, 5'-H und 6'-H), 7.54 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H; 2''-H und 6''-H), 7.26 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H; 3''-H und 5''-H), 2.64 (t, ³J = 8.0 Hz, 4H; α -CH₂), 2.60 (s, 6H; NCOCH₃), 1.65 (m, 4H; β -CH₂), 1.35 (m, 8H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.12 (s; C-3), 169.96 (s; NCOCH₃), 148.24 (s; C-7a), 142.50 (s; C-4'), 140.82 (s; C-4'), 138.16 (s; C-5), 137.58, 137.49 [zwei Signale: (s; C-1') und (s; C-1'')], 135.42 (d; C-6), 128.92 (d; C-3'' und C-5''), 127.55, 127.15 [zwei Signale: (d; C-2' und C-6') und d; (C-3' und C-5')], 126.84 (d; C-2'' und C-6''), 126.54 (s; C-2), 122.49 (s; C-3a), 122.12 (d; C-4), 117.58 (d; C-7), 35.59 (t; α -CH₂), 31.54 (t; γ -CH₂), 31.17 (t; β -CH₂), 23.92 (q; NCOCH₃), 22.56 (t; CH₂), 14.04 (q; CH₃).

6.5.1.2.5 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(dodecyloxy)-2-methylphenyl)indigo



148

Nach Umsetzung von 0.19 mmol (0.150 g) **147** gemäß Methode H konnten 0.130 g (78%) **148** als rot-violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₈H₇₄N₂O₆): 895.2180;

Smp. (EtOH): Cr 110.6 °C (47.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.30;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (m), 1708 (m), 1680 (s), 1610 (m), 1566 (w), 1469 (s), 1360 (w), 1268 (s), 1231 (s), 1186 (m), 1170 (s), 1114 (m), 1068 (s), 928 (m), 840 (w), 813 (w), 778 (w), 721 (w);

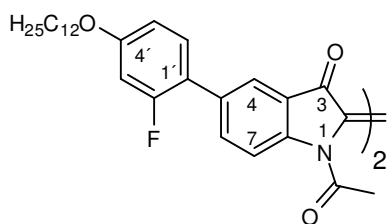
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 279 nm (s), 569 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 7-H), 7.68 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 2H; 4-H), 7.58 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H; 6-H), 7.09 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 6'-H), 6.79 (s, 2H; 3'-H), 6.76 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2H; 5'-H), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.58 (s, 6H; NCOCH₃), 2.21 (s, 6H; 2'-CH₃), 1.78 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 32H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H; alkyl-CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.13 (s; C-3), 169.95 (s; NCOCH₃), 158.82 (s; C-4'), 147.73 (s; C-7a), 139.10 (s; C-5), 138.02 (d; C-6), 136.59 (s; C-2'), 132.09 (s; C-1'), 130.69 (d; C-6'), 126.56 (s; C-2), 124.57 (d; C-4), 121.87 (s; C-3a), 116.89 (d; C-7), 116.56 (d; C-3'), 111.95 (d; C-5'), 68.01 (t; α -CH₂), 31.90, 29.59, 29.38, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.28 (t; β -CH₂), 26.04 (t; γ -CH₂), 23.90 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 20.67 (q; C-2'-CH₃), 14.11 (q; alkyl-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₈H₇₄N₂O₆: C 77.82, H 8.33, N 3.13, gef.: C 77.95, H 8.34, N 3.09.

6.5.1.2.6 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(2-fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



150

Nach Umsetzung von 0.12 mmol (0.100 g) **149** gemäß Methode H konnten 0.038 g (34%) **150** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₆H₆₈F₂N₂O₆): 903.1457;

Smp. (EtOH): Cr 170.9 °C (32.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.23;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2846 (m), 1707 (s), 1679 (s), 1617 (s), 1568 (w), 1514 (w), 1469 (s), 1361 (m), 1310 (m), 1285 (s), 1225 (m), 1172 (s), 1120 (s), 1071 (s), 1028 (w), 929 (w), 837 (w), 722 (w), 623 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 287 nm (s), 340 nm (s), 570 nm (m);

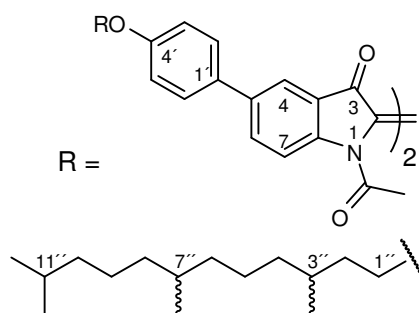
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H; 7-H), 7.87 (s, 2H; 4-H), 7.78 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H; 6-H), 7.30 (m, 2H; 6'-H), 6.75 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H; 5'-H), 6.68 (dd, $^3J_{\text{H,F}} = 12.7$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H; 3'-H), 3.96 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$), 2.56 (s, 6H; NCOCH_3), 1.78 (m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.44 (m, 4H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.38-1.20 (m, 32H; CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 6H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 184.02$ (s; C-3), 169.92 (s; NCOCH_3), 160.35 (s, $^3J_{\text{C,F}} = 10.9$ Hz; C-4'), 160.23 (s, $^1J_{\text{C,F}} = 248.0$ Hz; C-2'), 147.94 (s; C-7a), 137.19 (d; C-6), 133.20 (s; C-5), 130.54 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 4.5$ Hz; C-6'), 126.44 (s; C-2), 124.09 (d; C-4), 122.13 (s; C-3a), 119.00 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 13.5$ Hz; C-1'), 117.13 (d; C-7), 111.09 (d; C-5'), 102.61 (s, $^2J_{\text{C,F}} = 26.1$ Hz; C-3'), 68.51 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 31.90, 29.62, 29.57, 29.33 (4 \times t; CH_2), 29.07 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 25.96 (t; $\gamma\text{-CH}_2$), 23.88 (q; NCOCH_3), 22.67 (t; CH_2), 14.10 (q; CH_3);

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.2 MHz, CDCl_3): $\delta = -115.61$ (m; 2'-F);

EA (%) ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C 74.47, H 7.59, N 3.10, gef.: C 74.10, H 7.75, N 3.09.

6.5.1.2.7 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(3,7,11-trimethyldodecyloxy)phenyl)indigo



dia/rac-156

Nach Umsetzung von 0.15 mmol (0.130 g) **dia/rac-155** gemäß Methode H konnten 0.099 g (69%) **dia/rac-156** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_6$): 951.3243;

Smp. (EtOH): Cr 158.6 °C (35.8 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM): $R_f = 0.20$;

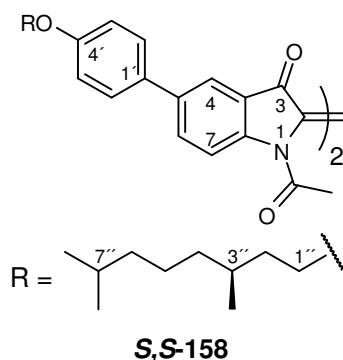
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2948$ (m), 2922 (s), 2860 (m), 1704 (s), 1677 (s), 1608 (s), 1517 (w), 1469 (s), 1361 (m), 1296 (s), 1266 (s), 1246 (s), 1178 (s), 1115 (s), 1070 (s), 1028 (m), 1004 (w), 930 (w), 823 (s), 776 (w), 729 (w), 647 (w), 620 (w);

UV-Vis (CHCl_3 , 10 mg/L) λ_{max} : 291 nm (s), 342 nm (m), 576 nm (m);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.26$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H; 7-H), 7.89 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H; 4-H), 7.82 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.02 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH_3), 1.83 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.67 (m, 2H; 3''-H), 1.58 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.50 (m, 2H; 11''-H), 1.36 (m, 2H; 7''-H), 1.40-1.00 (m, 24H; CH_2) 0.94 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H; 3''- CH_3), 0.85 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 12H; 11''-(CH_3)₂), 0.84 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H; 7''- CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 184.25$ (s; C-3), 170.01 (s; NCOCH_3), 159.27 (s; C-4'), 147.84 (s; C-7a), 138.37 (s; C-5), 135.13 (d; C-6), 131.30 (s; C-1'), 127.95 (d; C-2' und C-6'), 126.59 (s; C-2), 122.51 (s; C-3a), 121.69 (d; C-4), 117.52 (d; C-7), 115.09 (d; C-3' und C-5'), 66.52 (t; C-1''), 39.41 (t; C-10''), 37.42 (t; CH_2), 36.27, 36.19 (2 \times t; CH_2), 32.84 (d; C-7''), 29.91 (d; C-3''), 28.03 (d; C-11''), 24.86, 24.40 (2 \times t; CH_2), 23.95 (q; NCOCH_3), 22.78, 22.68 (2 \times q; C-11''-(CH_3)₂), 19.81, 19.76 (2 \times q; C-3''- CH_3 und C-7''- CH_3);
EA (%) ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_6$: C 78.28, H 8.69, N 2.94, gef.: C 78.40, H 8.71, N 2.96.

6.5.1.2.8 (*S,S*)-*N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.20 mmol (0.145 g) **S,S-157** gemäß Methode H konnten 0.130 g (80%) **S,S-158** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_6$): 811.0585;

Smp. (EtOH): Cr 185.6 °C (37.5 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM): $R_f = 0.25$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2860 (w), 1703 (m), 1677 (s), 1608 (m), 1516 (w), 1469 (s), 1361 (w), 1296 (m), 1266 (s), 1246 (s), 1178 (s), 1115 (s), 1070 (s), 1026 (w), 1006 (w), 930 (w), 823 (m), 777 (w);

UV-Vis (CHCl_3 , 10 mg/L) λ_{max} : 290 nm (s), 342 nm (m), 578 nm (m);

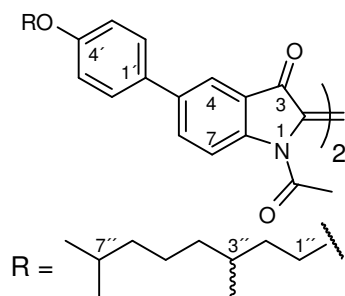
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H; 7-H), 7.90 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H; 4-H), 7.83 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H; 6-H), 7.48 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.01 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH_3), 1.82 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.62 (m, 2H; 3''-H), 1.58 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.52 (m, 2H 7''-H), 1.32 (m, 4H; 4''-H), 1.32 (m, 4H; 5''-H), 1.15 (m, 4H; 6''-H), 0.94 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H; 3''- CH_3), 0.85 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 12H; 7''-(CH_3)₂);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 184.19$ (s; C-3), 169.94 (s; NCOCH_3), 159.20 (s; C-4'), 147.78 (s; C-7a), 138.33 (s; C-5), 135.09 (d; C-6), 131.24 (s; C-1'), 127.89 (d; C-2' und C-6'), 126.54 (s; C-2), 122.44 (s; C-3a), 121.64 (d; C-4), 117.46 (d; C-7), 115.03 (d; C-3' und C-5'), 66.46 (t; C-1''), 39.22 (t; C-6''), 37.27 (t; C-4''), 36.15 (t; C-2''), 29.84 (d; C-3''),

27.96 (d; C-7''), 24.65 (t; C-5''), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.69, 22.59 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.65 (q; C-3''-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₂N₂O₆: C 77.01, H 7.71, N 3.45, gef.: C 76.87, H 7.69, N 3.39.^{xxvi}

6.5.1.2.9 *dia/rac-N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



dia/rac-158

Nach Umsetzung von 0.13 mmol (0.095 g) *dia/rac-157* gemäß Methode H konnten 0.077 g (73%) *dia/rac-158* als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₂H₆₂N₂O₆): 811.0585;

Smp. (EtOH): Cr 183.1 °C (29.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.25;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2860 (m), 1706 (m), 1680 (s), 1609 (m), 1516 (w), 1470 (s), 1361 (m), 1296 (m), 1266 (s), 1246 (s), 1179 (s), 1116 (m), 1070 (s), 1026 (w), 930 (w), 823 (m), 777 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 290 nm (s), 342 nm (m), 578 nm (m);

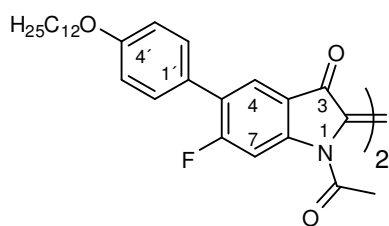
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 7-H), 7.90 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2H; 4-H), 7.83 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz 2H; 6-H), 7.48 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.01 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.82 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.64 (m, 2H; 3''-H), 1.58 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.51 (m, 2H 7''-H), 1.32 (m, 4H; 4''-H), 1.30 (m, 4H; 5''-H), 1.15 (m, 4H; 6''-H), 0.95 (d, ³J = 6.4 Hz, 6H; 3''-CH₃), 0.85 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H; 7''-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.18 (s; C-3), 169.95 (s; NCOCH₃), 159.20 (s; C-4'), 147.78 (s; C-7a), 138.32 (s; C-5), 135.08 (d; C-6), 131.23 (s; C-1'), 127.89 (d; C-2' und C-6'), 126.53 (s; C-2), 122.44 (s; C-3a), 121.64 (d; C-4), 117.46 (d; C-7), 115.02 (d; C-3' und C-5'), 66.46 (t; C-1''), 39.22 (t; C-6''), 37.26 (t; C-4''), 36.14 (t; C-2''), 29.83 (d; C-3''), 27.95 (d; C-7''), 24.64 (t; C-5''), 23.88 (q; NCOCH₃), 22.69, 22.59 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.64 (q; C-3''-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₂N₂O₆: C 77.01, H 7.71, N 3.45, gef.: C 77.03, H 7.71, N 3.35.

^{xxvi} Aufgrund der starken Färbung der Substanz war eine Bestimmung des Drehwerts bei keiner Wellenlänge möglich.

6.5.1.2.10 *N,N'*-Diacetyl-5,5'-bis-(4-dodecyloxyphenyl)-6,6'-difluorindigo



167

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.082 g) **165** gemäß Methode H konnten 0.070 g (86%) **167** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₆H₆₈F₂N₂O₆): 903.1457;

Smp. (EtOH): Cr 122.6 °C (47.4 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.28;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2846 (m), 1711 (m), 1681 (s), 1621 (m), 1585 (w), 1517 (w), 1463 (s), 1361 (w), 1323 (m), 1306 (w), 1269 (m), 1248 (s), 1204 (m), 1177 (m), 1153 (m), 1123 (s), 1069 (s), 1017 (w), 973 (w), 905 (w), 885 (w), 865 (w), 832 (m), 769 (w), 732 (w), 637 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 285 nm (s), 344 nm (m), 556 nm (m);

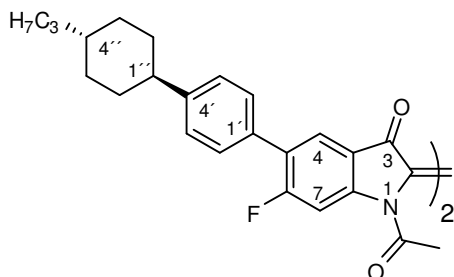
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, ³J_{H,F} = 11.4 Hz, 2H; 7-H), 7.81 (d, ⁴J_{H,F} = 7.7 Hz, 2H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 6.95 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.54 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.45 (m, 4H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 32H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 182.51 (s; C-3), 169.73 (s; NCOCH₃), 164.86 (s, ¹J_{C,F} = 259.2 Hz; C-6), 159.33 (s; C-4'), 148.91 (s, ³J_{C,F} = 14.4 Hz; C-7a), 129.94 (d; C-2' und C-6'), 127.10 (s, ²J_{C,F} = 15.7 Hz; C-5), 126.47 (s; C-2), 126.07 (d, ³J_{C,F} = 6.7 Hz; C-4), 125.88 (s; C-1'), 118.38 (s; C-3a), 114.69 (d; C-3' und C-5'), 105.93 (d, ²J_{C,F} = 31.6 Hz; C-7), 68.10 (t; α -CH₂), 31.89, 29.61, 29.58, 29.37, 29.33 (5 × t; CH₂), 29.20 (t; β -CH₂), 26.02 (t; γ -CH₂), 23.72 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);

¹⁹F-NMR (282.2 MHz, CDCl₃): δ = -99.44 (s; 6-F);

EA (%) ber. für C₅₆H₆₈F₂N₂O₆: C 74.47, H 7.59, N 3.10, gef.: C 74.47, H 7.69, N 3.09.

6.5.1.2.11 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-difluor-5,5'-di-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)indigo



168

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.069 g) **166** gemäß Methode H konnten 0.057 g (73%) **168** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{50}H_{52}F_2N_2O_4$): 782.9557;

Smp. (EtOH): Zersetzung ab 240 °C;

DC (SiO_2 , DCM): $R_f = 0.34$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2948$ (w), 2918 (m), 2839 (w), 1714 (s), 1681 (s), 1621 (s), 1585 (m), 1464 (s), 1446 (m), 1361 (m), 1320 (m), 1269 (m), 1206 (s), 1154 (s), 1123 (s), 1069 (s), 1021 (w), 970 (w), 909 (w), 885 (w), 865 (w), 834 (w), 769 (w);

UV-Vis ($CHCl_3$, 10 mg/L) λ_{max} : 282 nm (s), 342 nm (m), 555 nm (m);

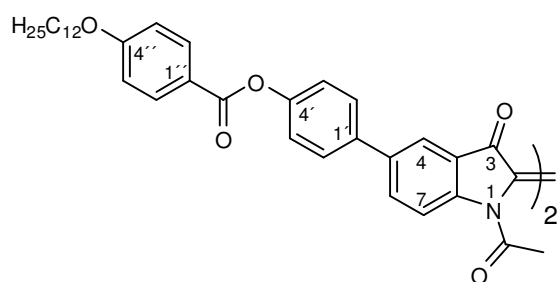
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.05$ (d, $^3J_{H,F} = 11.4$ Hz, 2H; 7-H), 7.84 (d, $^4J_{H,F} = 7.7$ Hz, 2H; 4-H), 7.43 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.29 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 2.55 (s, 6H; $NCOCH_3$), 2.50 (m, 2H; 1''-H), 1.89 (m, 8H; ax-2''-H, ax-3''-H, ax-5''-H, ax-6''-H), 1.48 (m, 4H; eq-2''-H und eq-6''-H), 1.33 (m, 4H, β - CH_2), 1.24 (m, 2H; 4''-H), 1.21 (m, 4H; α - CH_2), 1.07 (m, 4H; eq-3''-H und eq-5''-H), 0.89 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H; CH_3);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 182.47$ (s; C-3), 169.73 (s; $NCOCH_3$), 164.96 (s, $^1J_{C,F} = 259.8$ Hz; C-6), 149.14 (s, $^3J_{C,F} = 14.3$ Hz; C-7a), 148.32 (s; C-4'), 131.27 (s; C-1'), 128.69 (d; C-2' und C-6'), 127.43 (s; C-2), 127.21 [zwei Signale: (s; C-5) und (d; C-3' und C-5')], 126.38 (d, $^3J_{C,F} = 6.6$ Hz; C-4), 118.40 (s; C-3a), 105.95 (d, $^2J_{C,F} = 32.0$ Hz; C-7), 44.36 (d; C-1'), 39.67 (t; α - CH_2), 36.97 (d; C-4''), 34.22 (t; C-2'' und C-6''), 33.48 (t; C-3'' und C-5''), 23.72 (q; $NCOCH_3$), 20.00 (t; β - CH_2), 14.39 (q; CH_3);

^{19}F -NMR (282.2 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -99.24$ (s; 6-F);

EA (%) ber. für $C_{50}H_{52}F_2N_2O_4$: C 76.70, H 6.69, N 3.58, gef.: C 76.48, H 6.89, N 3.55.

6.5.1.2.12 *N,N'*-Diacetyl-4,4'-(indigo-5,5'-yl)phenyl-bis-(4-dodecyloxybenzoat)



162

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.102 g) **161** gemäß Methode H konnten 0.081 g (73%) **162** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{70}H_{78}N_2O_{10}$): 1107.3757;

Smp. (EtOH): Cr 102.8 °C (12.6 kJ/mol) Cr₂ 136.5 °C (20.8 kJ/mol) SC 200.2 °C (42.3 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , DCM): $R_f = 0.08$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914 (m), 2849 (m), 1735 (m), 1706 (s), 1684 (s), 1603 (s), 1507 (w), 1472 (s), 1356 (w), 1297 (m), 1250 (s), 1206 (s), 1163 (s), 1116 (m), 1076 (s), 1009 (m), 936 (w), 870 (w), 825 (m), 808 (w), 790 (w), 776 (w), 758 (m), 718 (w), 689 (w), 662 (w), 632 (w), 617 (w);

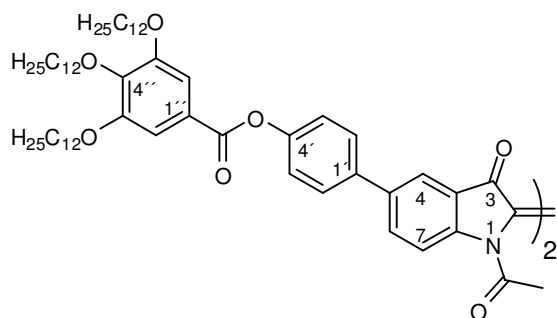
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 283 nm (s), 339 nm (m), 572 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H; 7-H), 8.13 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H; 2''-H und 6''-H), 7.96 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2H; 4-H), 7.88 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H; 6-H), 7.61 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.29 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H; 3''-H und 5''-H), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.59 (s, 6H, NCOCH₃), 1.81 (m, 4H; β -CH₂), 1.46 (m, 4H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 32H; CH₂), 0.87 (m, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.05 (s; C-3), 169.93 (s; NCOCH₃), 164.86 (s; COOR), 163.62 (s; C-4''), 151.03 (s; C-4'), 148.28 (s; C-7a), 137.83 (s; C-5), 136.58 (s; C-1'), 135.52 (d; C-6), 132.30 (d; C-2'' und C-6''), 127.94 (d; C-2' und C-6'), 126.50 (s; C-2), 122.46 (d; C-3' und C-5'), 122.25 (d; C-4), 121.28 (s; C-1''), 117.58 (d; C-7), 114.31 (d; C-3'' und C-5''), 68.34 (t; α -CH₂), 31.90, 29.62, 29.57, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.08 (t; β -CH₂), 25.96 (t; γ -CH₂), 23.90 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);^{xxvii}

EA (%) ber. für C₇₀H₇₈N₂O₁₀: C 75.92, H 7.10, N 2.53, gef.: C 75.47, H 7.07, N 2.46.

6.5.1.2.13 *N,N'*-Diacetyl-4,4'-(indigo-5,5'-yl)phenyl-bis-(3,4,5-tridodecyloxybenzoat)



164

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.178 g) **163** gemäß Methode H konnten 0.053 g (29%) **164** als violetter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₁₁₈H₁₇₄N₂O₁₄): 1844.6492;

Smp. (EtOH): Cr/Glas 105.0 °C (1.7 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2846 (s), 1728 (m), 1680 (m), 1612 (w), 1582 (w), 1497 (w), 1469 (s), 1425 (m), 1333 (s), 1296 (m), 1190 (s), 1167 (s), 1106 (s), 1072 (m), 1011 (w), 950 (w), 929 (w), 858 (w), 834 (w), 810 (w), 776 (w), 749 (w), 718 (w);

^{xxvii} Bei **162** konnte das ¹³C-NMR-Signal für C-3a nicht gefunden werden.

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{max} : 287 nm (s), 339 nm (m), 572 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H; 7-H), 7.97 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2H; 4-H), 7.89 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H; 6-H), 7.62 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.40 (s, 4H; 2''-H und 6''-H), 7.28 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.05 (m, 12H, α -CH₂), 2.59 (s, 6H; NCOCH₃), 1.82 (m, 12H; β -CH₂), 1.48 (m, 12H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 96H; CH₂), 0.86 (m, 18H; CH₃);

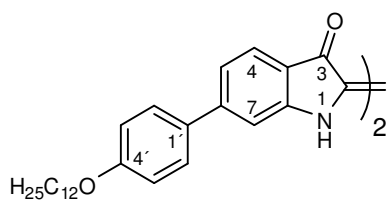
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 184.05 (s; C-3), 169.93 (s; NCOCH₃), 164.98 (s; COOR), 152.97 (s; C-3'' und C-5''), 150.99 (s; C-4'), 148.31 (s; C-7a), 143.11 (s; C-4''), 137.78 (s; C-5), 136.71 (s; C-1'), 135.54 (d; C-6), 127.98 (d; C-2' und C-6'), 126.51 (s; C-2), 123.64 (s; C-1''), 122.44 (d; C-3' und C-5'), 122.28 (d; C-4), 117.61 (d; C-7), 108.59 (d; C-2'' und C-6''), 73.58 (t; C-4''-OCH₂), 69.27 (t; C-3''-OCH₂ und C-5''-OCH₂), 31.91, 29.68, 29.63, 29.38, 29.30, 26.07 (6 × t; CH₂), 23.91 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);^{xxviii}

EA (%) ber. für C₁₁₈H₁₇₄N₂O₁₄: C 76.83, H 9.51, N 1.52, gef.: C 76.17, H 9.46, N 1.48.

6.5.2 Synthese 6,6'-bissubstituierter Indigo-Derivate

6.5.2.1 Synthese *N,N'*-unsubstituierter Indigo-Derivate

6.5.2.1.1 6,6'-Bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



142

Nach Umsetzung von 2.00 mmol (0.815 g) **93** gemäß Methode G wurden 0.297 g (38%) **142** als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₅₂H₆₆N₂O₄): 783.0914;

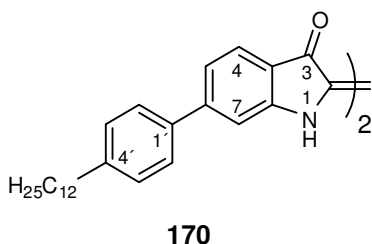
Smp. (MeOH/Toluol): Zersetzung ab 320 °C;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3308 (w), 2917 (s), 2848 (s), 1604 (m), 1518 (m), 1466 (w), 1448 (w), 1378 (w), 1247 (w), 1176 (w), 1143 (w), 1110 (w), 1034 (w), 820 (w), 779 (w), 719 (w), 707 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{max} : 316 nm (s), 405 nm (s); 618 nm (m).

^{xxviii} Bei **163** konnte das ¹³C-NMR-Signal für C-3a nicht gefunden werden.

6.5.2.1.2 6,6'-Bis-(4-dodecylphenyl)indigo



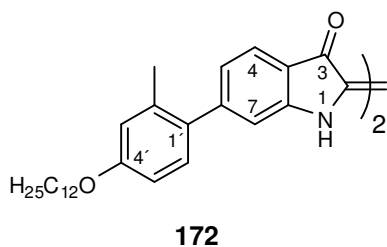
Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.391 g) **129** gemäß Methode G wurden 0.122 g (33%) **170** als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₅₂H₆₆N₂O₂): 751.0926;

Smp. (MeOH/Toluol): Zersetzung ab 320 °C;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3293 (w), 2916 (s), 2847 (s), 1613 (s), 1560 (m), 1520 (w), 1463 (w), 1447 (m), 1380 (w), 1338 (m), 1303 (w), 1180 (w), 1143 (m), 1110 (m), 1080 (w), 1006 (w), 916 (w), 870 (w), 843 (w), 809 (w), 776 (w), 746 (w), 705 (w).

6.5.2.1.3 6,6'-Bis-(4-(dodecyloxy)-2-methylphenyl)indigo



Nach Umsetzung von 1.50 mmol (0.632 g) **130** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat suspendiert und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.459 g (75%) **172** als grüner Feststoff erhalten.

Molmasse (C₅₄H₇₀N₂O₄): 811.1446;

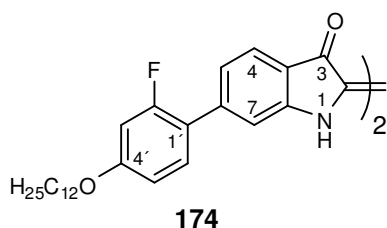
Smp. (EtOAc): Cr 141.0 °C (20.5 kJ/mol) SmF/I 263.8 °C (44.2 kJ/mol) I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3334 (w), 2915 (m), 2848 (m), 1607 (s), 1576 (m), 1509 (m), 1463 (w), 1441 (s), 1383 (w), 1307 (m), 1286 (m), 1230 (m), 1200 (w), 1166 (w), 1130 (s), 1113 (s), 1077 (m), 1040 (w), 1012 (w), 896 (w), 843 (w), 783 (m), 744 (w), 707 (m);

UV-Vis (CHCl₃, 20 mg/L) λ_{max} : 292 nm (s), 398 nm (m), 604 nm (m);

EA (%) ber. für C₅₄H₇₀N₂O₄: C 79.96, H 8.70, N 3.45, gef.: C 79.69, H 8.67, N 3.37.

6.5.2.1.4 6,6'-Bis-(2-fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.50 mmol (0.213 g) **131** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat suspendiert und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.119 g (58%) **174** als grüner Feststoff erhalten.

Molmasse ($C_{52}H_{64}F_2N_2O_4$): 819.0724;

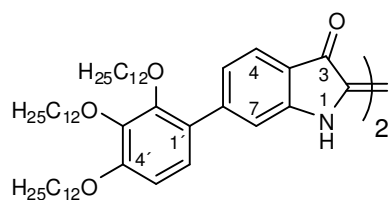
Smp. (EtOAc): Cr 239.2 °C (7.9 kJ/mol) SmF/I 296.8 °C (56.1 kJ/mol) I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3326 (w), 2917 (m), 2846 (m), 1609 (s), 1576 (m), 1513 (m), 1463 (w), 1444 (m), 1384 (w), 1314 (m), 1283 (m), 1233 (m), 1160 (m), 1132 (s), 1076 (m), 1010 (w), 956 (w), 903 (w), 873 (w), 829 (m), 782 (w), 746 (m), 704 (m);

UV-Vis ($CHCl_3$, 10 mg/L) λ_{max} : 341 nm (m), 619 nm (m);

EA (%) ber. für $C_{52}H_{64}F_2N_2O_4$: C 76.25, H 7.88, N 3.42, gef.: C 76.44, H 8.04, N 3.49.

6.5.2.1.5 6,6'-Bis-(2,3,4-tridodecyloxyphenyl)indigo



181

Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.776 g) **132** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einem 2:1 Gemisch aus Chloroform und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 0.569 g (70%) **181** als grüner Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{100}H_{162}N_2O_8$): 1520.3649;

Smp. ($CHCl_3$ / *c*Hex 2:1): Cr 126.2 °C (66.1 kJ/mol) Col 143.1 °C (18.4 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , $CHCl_3$): R_f = 0.35;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3351 (w), 2917 (s), 2849 (s), 1610 (s), 1588 (m), 1504 (m), 1463 (m), 1438 (s), 1376 (m), 1316 (s), 1279 (m), 1221 (w), 1191 (w), 1133 (s), 1100 (s), 1072 (s), 871 (w), 797 (w), 776 (w), 709 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{max} : 239 nm (s), 297 nm (s), 412 nm (m), 611 nm (m);

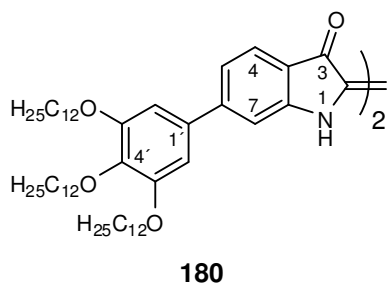
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.95 (s, 2H; NH), 7.70 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.21 (s, 2H; 7-H), 7.12 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H; 5-H), 7.02 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H; 6'-H), 6.71 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H; 5'-H), 4.03 (t; 3J = 6.6 Hz, 4H; 3'-OCH₂), 3.99 (t; 3J = 6.4 Hz, 4H; 4'-OCH₂), 3.79 (t; 3J = 6.4 Hz, 4H; 2'-OCH₂), 1.81 (m, 12H; β -CH₂), 1.49 (m, 12H; γ -CH₂), 1.40-1.10 (m, 96H; CH₂), 0.84 (m, 18H; CH₃);

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 188.16 (s; C-3), 153.86 (s; C-4'), 151.85 (s; C-7a), 151.14 (s; C-2'), 147.05 (s; C-6), 142.31 (s; C-3'), 127.80 (s; C-1'), 124.38 (d; C-6'), 123.77 (d; C-4), 122.48 (d; C-5), 122.06 (s; C-2), 118.35 (s; C-3a), 112.86 (d; C-7), 108.36 (d; C-5'), 74.09

(t; C-2'-OCH₂), 73.83 (t; C-3'-OCH₂), 68.77 (t; C-4'-OCH₂), 31.93, 30.44, 30.18, 29.71, 29.42 (4 × t; CH₂), 26.19, 26.14 (2 × t; γ-CH₂), 22.69 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₁₀₀H₁₆₂N₂O₈: C 79.00, H 10.74, N 1.84, gef.: C 79.00, H 10.72, N 1.81.

6.5.2.1.6 6,6'-Bis-(3,4,5-tridodeoxyphenyl)indigo



Nach Umsetzung von 1.00 mmol (0.776 g) **134** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einem 2:1 Gemisch aus Chloroform und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 0.229 g (30%) **180** als grüner Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₁₀₀H₁₆₂N₂O₈): 1520.3649;

Smp. (CHCl₃ / cHex 2:1): Col 209.5 °C (14.2 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, CHCl₃): R_f = 0.13;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303 (bw), 2918 (s), 2849 (s), 1622 (s), 1609 (s), 1565 (m), 1507 (m), 1445 (m), 1418 (m), 1378 (m), 1341 (m), 1313 (m), 1235 (w), 1140 (s), 1112 (s), 1075 (s), 1004 (w), 953 (w), 844 (w), 814 (w), 776 (w), 718 (w);

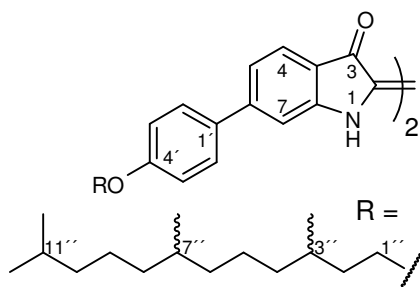
UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 237 nm (s), 315 nm (m), 418 nm (m), 608 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 (s, 2H; NH), 7.71 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 4-H), 7.20 (s, 2H; 7-H), 7.12 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H; 5-H), 6.78 (s, 4H; 2'-H und 6'-H), 4.03 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H; 3'-OCH₂ und 5'-OCH₂), 4.00 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H; 4'-OCH₂), 1.82 (m, 12H; β-CH₂), 1.49 (m, 12H; γ-CH₂), 1.40-1.20 (m, 96H; CH₂), 0.87 (m, 18H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 187.89 (s; C-3), 153.43 (s; C-3' und C-5'), 152.36 (s; C-7a), 149.48 (s; C-6), 139.08 (s; C-4'), 135.23 (s; C-1'), 124.61 (d; C-4), 122.09 (s; C-2), 120.06 (d; C-5), 118.73 (s; C-3a), 110.32 (d; C-7), 106.04 (d; C-2' und C-6'), 73.57 (t; C-4'-OCH₂), 69.29 (t; C-3'-OCH₂ und C-5'-OCH₂), 31.92, 30.38, 29.66, 29.44, 29.37 (5 × t; CH₂), 26.13 (t; γ-CH₂), 22.68 (t; CH₂), 14.09 (6 × t; CH₂);

EA (%) ber. für C₁₀₀H₁₆₂N₂O₈: C 79.00, H 10.74, N 1.84, gef.: C 78.56, H 10.68, N 1.76.

6.5.2.1.7 *dia/rac*-6,6'-Bis-(4-(3,7,11-trimethyldodecyloxy)phenyl)indigo



***dia/rac*-176**

Nach Umsetzung von 1.70 mmol (0.763 g) *dia/rac*-133 gemäß Methode G wurden 0.453 g (61%) *dia/rac*-176 als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

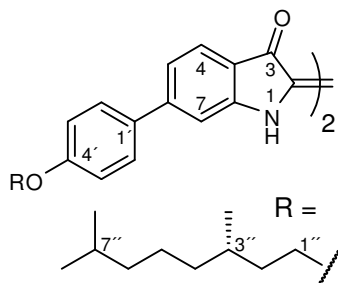
Molmasse (C₅₈H₇₈N₂O₄): 867.2509;

Smp. (MeOH/Toluol): Cr 276.9 °C I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303 (bw), 2948 (m), 2923 (m), 2866 (w), 1614 (s), 1578 (m), 1518 (m), 1448 (m), 1412 (w), 1381 (w), 1300 (m), 1248 (m), 1174 (m), 1142 (s), 1109 (m), 1065 (w), 909 (w), 820 (w), 776 (w), 739 (w), 705 (w), 661 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 349 nm (m), 616 nm (w).

6.5.2.1.8 (*S,S*)-6,6'-Bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



***S,S*-178**

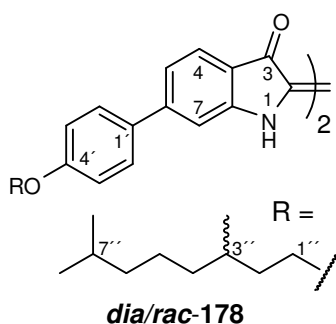
Nach Umsetzung von 1.70 mmol (0.645 g) *S*-135 gemäß Methode G wurden 0.451 g (73%) *S,S*-178 als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₄₈H₅₈N₂O₄): 726.9851;

Smp. (MeOH/Toluol): Cr 271.9 °C I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (bw), 2946 (m), 2922 (m), 2860 (m), 1613 (s), 1601 (s), 1517 (m), 1447 (m), 1412 (w), 1382 (m), 1300 (m), 1247 (s), 1175 (s), 1140 (s), 1082 (m), 906 (w), 820 (m), 779 (w), 740 (w), 706 (w).

6.5.2.1.9 *dia/rac*-6,6'-Bis-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 1.70 mmol (0.645 g) **rac-135** gemäß Methode G wurden 0.305 g (49%) **dia/rac-178** als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

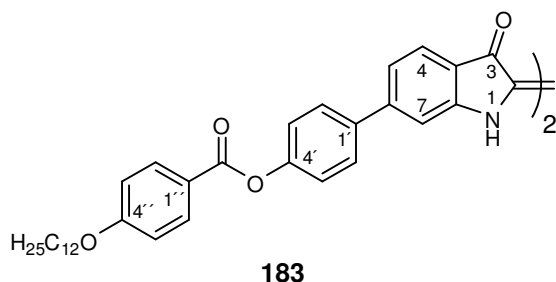
Molmasse (C₄₈H₅₈N₂O₄): 726.9851;

S Smp. (MeOH/Toluol): Cr 291.0 °C I;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (bw), 2946 (m), 2921 (m), 2860 (m), 1613 (s), 1601 (s), 1518 (m), 1447 (m), 1413 (w), 1380 (w), 1300 (m), 1247 (s), 1173 (s), 1141 (s), 1006 (m), 906 (w), 820 (m), 776 (w), 703 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{\max} : 329 nm (m), 592 nm (w).

6.5.2.1.10 4,4'-(Indigo-6,6'-yl)phenyl-bis-(4-dodecyloxybenzoat)



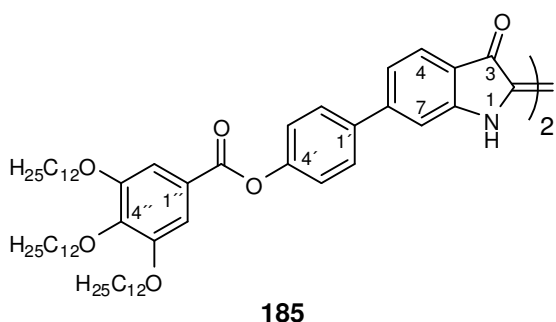
Nach Umsetzung von 0.30 mmol (0.160 g) **136** gemäß Methode G wurden 0.070 g (45%) **183** als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt konnte nicht weiter aufgereinigt werden.

Molmasse (C₆₆H₇₄N₂O₈): 1023.3024;

Smp. (MeOH/Toluol): Cr 320.1 °C I, Zersetzung;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290 (bw), 2918 (s), 2850 (s), 1762 (w), 1730 (s), 1610 (s), 1507 (w), 1374 (w), 1253 (s), 1204 (m), 1163 (s), 1130 (m), 1116 (m), 1080 (m), 1007 (w), 909 (w), 844 (w), 756 (w), 688 (w).

6.5.2.1.11 4,4'-(Indigo-6,6'-yl)phenyl-bis-(3,4,5-tridodecyloxybenzoat)



Nach Umsetzung von 0.88 mmol (0.789 g) **137** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt mittels Ultraschall in siedendem Ethylacetat gelöst und nach Erkalten filtriert. Es wurden 0.609 g (78%) **185** als türkiser Feststoff erhalten.

Molmasse (C₁₁₄H₁₇₀N₂O₁₂): 1760.5758;

Smp. (EtOAc): Col 226.8 °C (7.6 kJ/mol) I;

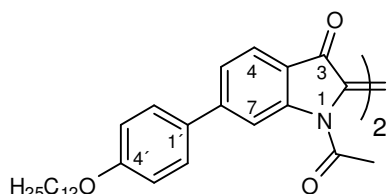
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3331 (bw), 2917 (s), 2848 (s), 1732 (s), 1643 (m), 1616 (s), 1514 (w), 1500 (w), 1448 (s), 1425 (m), 1381 (w), 1335 (s), 1195 (s), 1150 (s), 1117 (s), 1075 (m), 1011 (w), 905 (w), 851 (w), 800 (w), 769 (w), 746 (w), 718 (w), 695 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 237 nm (s), 240 nm (m), 284 nm (m), 299 nm (m), 311 nm (m), 378 nm (m), 608 nm (m);

EA (%) ber. für C₁₁₄H₁₇₀N₂O₁₂: C 77.77, H 9.73, N 1.59, gef.: C 77.50, H 9.68, N 1.55.

6.5.2.2 Synthese *N,N'*-diacetylierter Indigo-Derivate

6.5.2.2.1 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



169

Nach Umsetzung von 0.13 mmol (0.100 g) **142** gemäß Methode H konnten 0.065 g (60%) **169** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₆H₇₀N₂O₆): 867.1648;

Smp. (EtOH): Cr 180.6 °C (10.7 kJ/mol) SmA 203.9 °C (7.0 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, cHex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.14 / 0.31;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2850 (m), 1707 (m), 1672 (m), 1598 (s), 1570 (w), 1518 (m), 1468 (m), 1433 (m), 1405 (m), 1363 (m), 1328 (w), 1302 (m), 1243 (s), 1177 (s), 1108 (m), 1070 (m), 1003 (w), 969 (w), 934 (w), 914 (w), 889 (w), 823 (m), 776 (m), 713 (w), 688 (w), 654 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 258 nm (m), 289 nm (m), 415 nm (m);

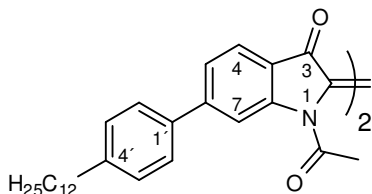
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (s, 2H; 7-H), 7.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.61 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.44 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H; 5-H), 6.97 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.80 (m, 4H; β -CH₂), 1.46 (m, 4H; γ -CH₂), 1.40-1.18 (m, 32H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.43 (s; C-3), 170.24 (s; NCOCH₃), 160.19 (s; C-4'), 149.90 [2 Signale: (s; C-6) und (s; C-7a)], 131.82 (s; C1'), 128.83 (d; C-2' und C-6'), 127.00 (s; C-2), 124.64 (d; C-4), 123.62 (d; C-5), 120.12 (s; C-3a), 115.05 (d; C-3' und C-5'), 114.85

(d, C-7), 68.23 (t; α -CH₂), 31.95, 29.67, 29.63, 29.42, 29.38 (5 \times t; CH₂), 29.25 (t; β -CH₂), 26.06 (t; γ -CH₂), 24.05 (q; NCOCH₃), 21.92 (t; CH₂), 14.15 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₅₆H₇₀N₂O₆: C 77.56, H 8.14, N 3.23, gef.: C 77.64, H 8.16, N 3.17.

6.5.2.2.2 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(4-dodecylphenyl)indigo



171

Nach Umsetzung von 0.15 mmol (0.113 g) **170** gemäß Methode H konnten 0.123 g (95%) **171** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₆H₇₀N₂O₄): 835.1660;

Smp. (EtOH): Cr 99.2 °C (18.8 kJ/mol) Cr₂ 168.1 °C (7.6 kJ/mol) SmA 178.0 °C (6.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, *c*Hex / EtOAc = 3:1): R_f = 0.33 / 0.48;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2851 (s), 1699 (s), 1602 (s), 1561 (m), 1463 (w), 1431 (m), 1402 (m), 1363 (m), 1302 (m), 1240 (m), 1181 (w), 1096 (s), 1068 (w), 1005 (w), 969 (w), 915 (w), 888 (w), 822 (w), 776 (w), 718 (w), 688 (w);

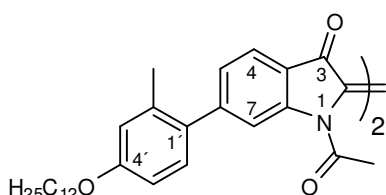
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 253 nm (m), 311 nm (m), 381 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (s, 2H; 7-H), 7.78 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.47 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H; 5-H), 7.28 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 2.65 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H; α -CH₂), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.64 (m, 4H; β -CH₂), 1.38-1.18 (m, 36H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 7.8 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.52 (s; C-3), 170.15 (s; NCOCH₃), 150.22 (s; C-6), 149.80 (s; C-7a), 144.25 (s; C-4'), 137.00 (s; C1'), 129.11 (d; C-3' und C-5'), 127.47 (d; C-2' und C-6'), 126.87 (s; C-2), 124.59, 124.04 [zwei Signale: (d; C-4) und (d; C-5)], 120.43 (s; C-3a), 115.34 (d, C-7), 35.69 (t; α -CH₂), 31.92 (t; CH₂), 31.40 (t; β -CH₂), 29.80, 29.67, 29.59, 29.51, 29.35 (5 \times t; CH₂), 24.01 (q; NCOCH₃), 22.69 (t; CH₂), 14.13 (q; CH₃);

EA (%) ber. für C₅₆H₇₀N₂O₄: C 80.53, H 8.45, N 3.35, gef.: C 80.53, H 8.42, N 3.30.

6.5.2.2.3 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(4-(dodecyloxy)-2-methylphenyl)indigo



173

Nach Umsetzung von 0.20 mmol (0.162 g) **172** gemäß Methode H konnten 0.135 g (83%) **173** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{58}H_{74}N_2O_6$): 895.2180;

Smp. (EtOH): Cr 198.0 °C (50.3 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.10 / 0.30;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1701 (s), 1600 (s), 1507 (w), 1467 (m), 1425 (m), 1363 (m), 1320 (m), 1286 (m), 1234 (s), 1196 (m), 1099 (s), 1066 (w), 970 (w), 903 (w), 863 (w), 840 (w), 813 (w), 780 (w), 743 (w), 723 (w), 700 (w);

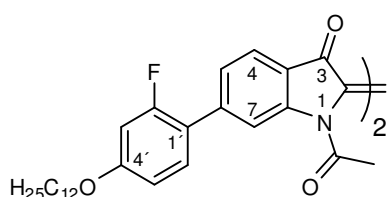
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 281 nm (s), 393 nm (s);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.23 (s, 2H; 7-H), 7.75 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H; 4-H), 7.20 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H; 5-H), 7.16 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H; 6'-H), 6.81 (s, 2H; 3'-H), 6.79 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H; 5'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.56 (s, 6H; NCOCH₃), 2.29 (s, 6H; 2'-CH₃), 1.79 (m, 4H; β -CH₂), 1.46 (m, 4H; γ -CH₂), 1.38-1.18 (m, 32H; CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H; alkyl-CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.62 (s; C-3), 170.02 (s; NCOCH₃), 159.17 (s; C-4'), 151.31 (s; C-6), 149.16 (s; C-7a), 136.62 (s; C-2'), 132.96 (s; C-1'), 130.67 (d; C-6'), 126.79 (s; C-2), 126.64 (d; C-5), 123.81 (d; C-4), 120.14 (s; C-3a), 118.01 (d; C-7), 116.70 (d; C-3'), 111.91 (d; C-5'), 68.01 (t; α -CH₂), 31.90, 29.59, 29.38, 29.33 (4 × t; CH₂), 29.26 (t; β -CH₂), 26.04 (t; γ -CH₂), 23.98 (q; NCOCH₃), 22.67 (t; CH₂), 20.82 (q; C-2'-CH₃), 14.10 (q; alkyl-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₈H₇₄N₂O₆: C 77.82, H 8.33, N 3.13, gef.: C 77.86, H 8.30, N 3.08.

6.5.2.2.4 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(2-fluor-4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



175

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.081 g)

174 gemäß Methode H konnten 0.058 g (73%) **175** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{56}H_{68}F_2N_2O_6$): 903.1457;

Smp. (EtOH): Cr 140.7 °C (15.5 kJ/mol) SmA 145.9 °C (1.3 kJ/mol) N 149.3 °C (1.9 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.07 / 0.23;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (s), 2850 (m), 1702 (m), 1604 (s), 1565 (m), 1548 (m), 1514 (m), 1466 (m), 1432 (w), 1410 (m), 1363 (m), 1323 (s), 1289 (s), 1228 (m), 1184 (m), 1164 (m), 1095 (s), 1034 (w), 1004 (w), 970 (m), 909 (w), 875 (w), 848 (w), 831 (w), 769 (w), 746 (w), 715 (w), 688 (w), 647 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 256 nm (s), 311 nm (m), 381 nm (m);

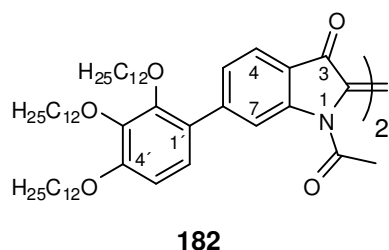
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.41 (s, 2H; 7-H), 7.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.41 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H; 5-H), 7.40 (m, 2H; 6'-H), 6.78 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2H; 5'-H), 6.70 (dd, ³J_{H,F} = 12.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H; 3'-H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α-CH₂), 2.56 (s, 6H; NCOCH₃), 1.79 (m, 4H; β-CH₂), 1.45 (m, 4H; γ-CH₂), 1.38-1.20 (m, 32H; CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.51 (s; C-3), 170.06 (s; NCOCH₃), 161.08 (s, ³J_{C,F} = 11.5 Hz; C-4'), 160.44 (s, ¹J_{C,F} = 249.9 Hz; C-2'), 149.40 (s; C-7a), 144.96 (s; C-6), 131.14 (d, ³J_{C,F} = 4.5 Hz; C-6'), 126.70 (s; C-2), 125.87 (d; C-5), 124.14 (d; C-4), 120.42 (s; C-3a), 119.81 (s, ²J_{C,F} = 13.0 Hz; C-1'), 117.05 (d; C-7), 111.17 (d; C-5'), 102.68 (d, ²J_{C,F} = 26.0 Hz; C-3'), 68.57 (t; α-CH₂), 31.90, 29.63, 29.58, 29.34 (4 × t; CH₂), 29.05 (t; β-CH₂), 25.96 (t; γ-CH₂), 23.99 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃);

¹⁹F-NMR (282.2 MHz, CDCl₃): δ = -114.02 (m; 2'-F);

EA (%) ber. für C₅₆H₆₈F₂N₂O₆: C 74.47, H 7.59, N 3.10, gef.: C 74.46, H 7.62, N 3.10.

6.5.2.2.5 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(2,3,4-tridodeyloxyphenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.152 g) **181** gemäß Methode H konnten 0.087 g (54%) **182** als rotes Öl isoliert werden. Abweichend von Methode H wurde daher nicht aus Ethanol umkristallisiert.

Molmasse (C₁₀₄H₁₆₆N₂O₁₀): 1604.4382;

Smp. (EtOH): hochviskoses Öl bei RT;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.25 / 0.63;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1704 (w), 1602 (m), 1500 (w), 1465 (m), 1413 (w), 1375 (w), 1281 (w), 1208 (w), 1098 (m), 1011 (w), 798 (w), 720 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 285 nm (m), 401 nm (m);

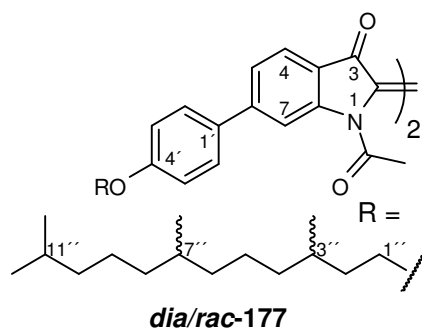
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 (s, 2H; 7-H), 7.72 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.49 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H; 5-H), 7.05 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H; 6'-H), 6.71 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H; 5'-H), 4.02 (t; ³J = 6.4 Hz, 4H; 3'-OCH₂), 4.00 (t; ³J = 6.3 Hz, 4H; 4'-OCH₂), 3.81 (t; ³J = 6.5 Hz, 4H; 2'-OCH₂), 2.56 (s, 6H; NCOCH₃), 1.81 (m, 12H; β-CH₂), 1.49 (m, 12H; γ-CH₂), 1.40-1.10 (m, 96H; CH₂), 0.85 (m, 9H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.58 (s; C-3), 170.01 (s; NCOCH₃), 154.15 (s; C-4'), 151.14 (s; C-2'), 149.21 (s; C-7a), 148.11 (s; C-6), 142.23 (s; C-3'), 127.37 (s; C-1'), 126.82 (d; C-5), 124.79 (d; C-6'), 123.45 (d; C-4), 120.08 (s; C-3a), 117.44 (d; C-7), 108.41 (d; C-

5'), 74.10 (t; C-2'-OCH₂), 73.80 (t; C-3'-OCH₂), 68.77 (t; C-4'-OCH₂), 31.92 (t; CH₂), 30.41 (t; C-3'-OCH₂CH₂), 30.12 (t; C-2'-OCH₂CH₂), 29.63 (t; C-4'-OCH₂CH₂), 29.37, 26.17, 26.12, 25.95 (4 × t; CH₂), 24.06 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 14.10 (q; CH₃);^{xxix}

EA (%) ber. für C₁₀₄H₁₆₆N₂O₁₀: C 77.85, H 10.43, N 1.75, gef.: C 77.67, H 10.34, N 1.75.

6.5.2.2.6 *N,N'*-Diacetyl-6,6'-bis-(4-(3,7,11-trimethyldodecyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.14 mmol (0.120 g) *dia/rac-176* gemäß Methode H konnten 0.075 g (57%) *dia/rac-177* als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₆₂H₈₂N₂O₆): 951.3243;

Smp. (EtOH): Cr 158.3 °C (13.2 kJ/mol) SmA 165.2 °C (6.8 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.07 / 0.23;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948 (m), 2923 (s), 2866 (w), 1702 (s), 1598 (s), 1568 (m), 1518 (m), 1469 (m), 1433 (m), 1405 (w), 1361 (m), 1330 (m), 1303 (m), 1244 (s), 1176 (s), 1096 (s), 1004 (w), 966 (w), 914 (w), 882 (w), 823 (m), 776 (w), 739 (w), 961 (w), 654 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 259 nm (s), 284 nm (m), 408 nm (m);

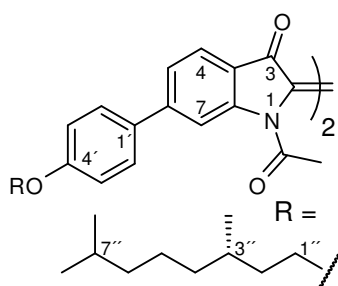
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.47 (s, 2H; 7-H), 7.75 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.60 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.43 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H; 5-H), 6.98 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.03 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.84 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.68 (m, 2H; 3''-H), 1.63 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.51 (m, 2H; 11''-H), 1.36 (m, 2H; 7''-H), 1.40-1.00 (m, 24H; CH₂), 0.95 (d, ³J = 6.4 Hz, 6H; 3''-CH₃), 0.85 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H; 11''-(CH₃)₂), 0.84 (d, ³J = 6.4 Hz, 6H; 7''-CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.36 (s; C-3), 170.18 (s; NCOCH₃), 160.10 (s; C-4'), 149.84, 149.79 [zwei Signale: (s; C-6) und (s; C-7a)], 131.75 (s; C1'), 128.77 (d; C-2' und C-6'), 126.90 (s; C-2), 124.56 (d; C-4), 123.52 (d; C-5), 120.05 (s; C-3a), 114.99 (d; C-3' und C-5'), 114.77 (d; C-7), 66.47 (t; C-1''), 39.33 (t; C-10''), 37.34 (t; CH₂), 36.17, 36.08 (2 × t; CH₂), 32.76 (d; C-7''), 29.83 (d; C-3''), 27.94 (d; C-11''), 24.78, 24.32 (2 × t; CH₂), 23.99 (q; NCOCH₃), 22.70, 22.60 (2 × q; C-11''-(CH₃)₂), 19.73, 19.67 (2 × q; C-3''-CH₃ und C-7''-CH₃);

EA (%) ber. für C₆₂H₈₂N₂O₆: C 78.28, H 8.69, N 2.94, gef.: C 78.04, H 8.70, N 3.00.

^{xxix} Bei **182** konnte das C-2-Signal nicht gefunden werden.

6.5.2.2.7 (*S,S*)-*N,N'*-Diacetyl-6,6'-di-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



S,S-179

Nach Umsetzung von 0.20 mmol (0.145 g) *S,S*-178 gemäß Methode H konnten 0.036 g (60%) *S,S*-179 als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₂H₆₂N₂O₆): 811.0585;

Smp. (EtOH): Cr 179.2 °C (16.4 kJ/mol) SmA 180.4 °C (5.1 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.05 / 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948 (m), 2924 (m), 2866 (m), 1705 (m), 1670 (m), 1597 (s), 1569 (m), 1517 (m), 1469 (m), 1433 (m), 1405 (m), 1361 (m), 1327 (m), 1303 (m), 1245 (s), 1177 (s), 1069 (m), 1068 (m), 1004 (w), 966 (w), 933 (w), 912 (w), 823 (m), 773 (w), 739 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 259 nm (m), 285 nm (m), 410 nm (m);

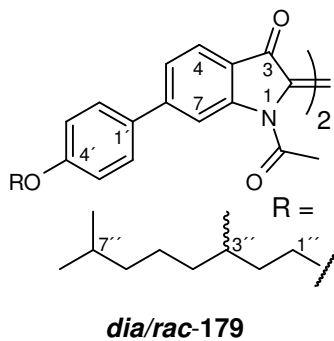
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.48 (s, 2H; 7-H), 7.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.61 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.44 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H; 5-H), 6.98 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.03 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.83 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.63 (m, 2H; 3''-H), 1.58 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.52 (m, 2H 7''-H), 1.33 (m, 4H; 4''-H), 1.32 (m, 4H; 5''-H), 1.16 (m, 4H; 6''-H), 0.95 (d, ³J = 6.4 Hz, 6H; 3''-CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H; 7''-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.39 (s; C-3), 170.21 (s; NCOCH₃), 160.12 (s; C-4'), 149.85 [2 Signale: (s; C-6) und (s; C-7a)], 131.78 (s; C1'), 128.79 (d; C-2' und C-6'), 126.94 (s; C-2), 124.60 (d; C-4), 123.57 (d; C-5), 120.08 (s; C-3a), 115.01 (d; C-3' und C-5'), 114.81 (d, C-7), 66.50 (t; C-1''), 39.23 (t; C-6''), 37.27 (t; C-4''), 36.13 (t; C-2''), 29.84 (d; C-3''), 27.96 (d; C-7''), 24.65 (t; C-5''), 24.01 (q; NCOCH₃), 22.70, 22.60 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.65 (q; C-3''-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₂N₂O₆: C 77.01, H 7.71, N 3.45, gef.: C 76.87, H 7.76, N 3.38.^{xxx}

^{xxx} Aufgrund der starken Färbung der Substanz war eine Bestimmung des Drehwerts bei keiner Wellenlänge möglich.

6.5.2.2.8 *dia/rac*-*N,N'*-Diacetyl-6,6'-di-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.20 mmol (0.145 g) *dia/rac*-178 gemäß Methode H konnten 0.080 g (49%) *dia/rac*-179 als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse (C₅₂H₆₂N₂O₆): 811.0585;

Smp. (EtOH): Cr 183.1 °C (24.5 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.05 / 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948 (m), 2923 (m), 2866 (w), 1702 (m), 1569 (s), 1568 (m), 1518 (m), 1470 (m), 1433 (m), 1405 (w), 1363 (m), 1302 (m), 1243 (s), 1175 (s), 1095 (s), 1007 (w), 969 (w), 914 (w), 885 (w), 823 (m), 776 (w), 739 (w), 691 (w), 650 (w);

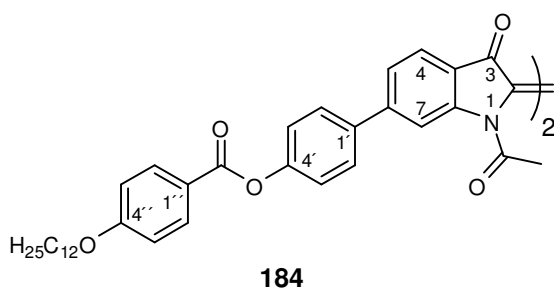
UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 259 nm (m), 285 nm (m), 410 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (s, 2H; 7-H), 7.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.61 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.44 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H; 5-H), 6.98 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.03 (m, 4H; 1''-H), 2.57 (s, 6H; NCOCH₃), 1.83 (m, 2H; *trans*-2''-H), 1.63 (m, 2H; 3''-H), 1.58 (m, 2H; *cis*-2''-H), 1.52 (m, 2H 7''-H), 1.33 (m, 4H; 4''-H), 1.32 (m, 4H; 5''-H), 1.16 (m, 4H; 6''-H), 0.95 (d, ³J = 6.4 Hz, 6H; 3''-CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.6 Hz, 12H; 7''-(CH₃)₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.40 (s; C-3), 170.21 (s; NCOCH₃), 160.13 (s; C-4'), 149.86 [2 Signale: (s; C-6) und (s; C-7a)], 131.79 (s; C1'), 128.80 (d; C-2' und C-6'), 126.95 (s; C-2), 124.61 (d; C-4), 123.58 (d; C-5), 120.09 (s; C-3a), 115.02 (d; C-3' und C-5'), 114.82 (d, C-7), 66.51 (t; C-1'), 39.23 (t; C-6'), 37.28 (t; C-4'), 36.13 (t; C-2'), 29.85 (d; C-3'), 27.97 (d; C-7'), 24.66 (t; C-5'), 24.01 (q; NCOCH₃), 22.70, 22.60 (2 × q; C-7''-(CH₃)₂), 19.66 (q; C-3''-CH₃);

EA (%) ber. für C₅₂H₆₂N₂O₆: C 77.01, H 7.71, N 3.45, gef.: C 77.01, H 7.71, N 3.40.

6.5.2.2.9 *N,N'*-Diacetyl-4,4'-(indigo-6,6'-yl)phenyl-bis-(4-dodecyloxybenzoat)



Nach Umsetzung von 0.062 mmol (0.063 g) **183** gemäß Methode H konnten 0.025 g (37%) **184** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{70}H_{78}N_2O_{10}$): 1107.3757;

Smp. (EtOH): Cr 237.8 °C (29.8 kJ/mol) SmC, Zersetzung;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.08;

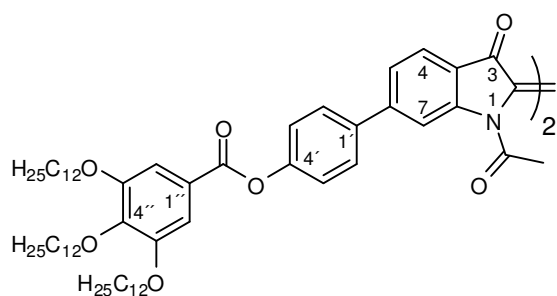
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (m), 2850 (m), 1724 (m), 1668 (m), 1602 (s), 1576 (w), 1512 (w), 1472 (w), 1433 (m), 1398 (w), 1363 (w), 1302 (m), 1252 (s), 1208 (s), 1162 (s), 1106 (m), 1068 (s), 1006 (m), 969 (w), 934 (m), 879 (w), 844 (w), 774 (w), 762 (m), 714 (w), 688 (w), 661 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 269 nm (s), 310 nm (s), 371 nm (s), 538 nm (m);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (s, 2H; 7-H), 8.14 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H; 2''-H und 6''-H), 7.81 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H; 4-H), 7.70 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.48 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2H; 5-H), 7.31 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 6.97 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H; 3''-H und 5''-H), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H; α -CH₂), 2.58 (s, 6H, NCOCH₃), 1.81 (m, 4H; β -CH₂), 1.47 (m, 4H; γ -CH₂), 1.40-1.20 (m, 32H; CH₂), 0.87 (m, 6H; CH₃);

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.50 (s; C-3), 170.14 (s; NCOCH₃), 164.77 (s; COOR), 163.66 (s; C-4''), 151.82 (s; C-4'), 149.76 (s; C-7a), 149.28 (s; C-6), 137.20 (s; C-1'), 132.33 (d; C-2'' und C-6''), 128.72 (d; C-2' und C-6'), 126.78 (s; C-2), 124.70 (d; C-4), 124.20 (d; C-5), 122.46 (d; C-3' und C-5'), 121.21 (s; C-1''), 120.68 (s; C-3a), 115.57 (d; C-7), 114.33 (d; C-3'' und C-5''), 68.35 (t; α -CH₂), 31.90, 29.63, 29.58, 29.35, 29.08 (5 × t; CH₂), 25.97 (t; γ -CH₂), 23.99 (q; NCOCH₃), 22.68 (t; CH₂), 14.11 (q; CH₃).

6.5.2.2.10 *N,N'*-Diacetyl-4,4'-(indigo-6,6'-yl)phenyl-bis-(3,4,5-tridodecyloxybenzoat)



186

Nach Umsetzung von 0.10 mmol (0.178 g) **185** gemäß Methode H konnten 0.056 g (30%) **186** als roter Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($C_{118}H_{174}N_2O_{14}$): 1844.6492;

Smp. (EtOH): Cr 158.3 °C (13.2 kJ/mol) SC 160.6 °C (30.6 kJ/mol) I;

DC (SiO₂, DCM): R_f = 0.08 / 0.17;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1730 (m), 1603 (m), 1510 (w), 1497 (w), 1463 (w), 1429 (m), 1364 (w), 1333 (s), 1190 (s), 1166 (s), 1114 (s), 1011 (w), 966 (w), 950 (w), 933 (w), 912 (w), 858 (w), 773 (w), 749 (w), 718 (w);

UV-Vis (CHCl₃, 10 mg/L) λ_{\max} : 281 nm (m), 368 nm (m);

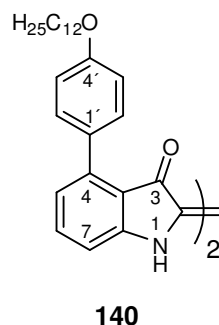
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (s, 2H; 7-H), 7.81 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H; 4-H), 7.72 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.49 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2H; 5-H), 7.41 (s, 4H; 2''-H und 6''-H), 7.31 (d, 3J = 8.6 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 4.05 (m, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.59 (s, 6H; NCOCH_3), 1.82 (m, 12H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.49 (m, 12H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.40-1.20 (m, 96H; CH_2), 0.86 (m, 18H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 183.49 (s; C-3), 170.14 (s; NCOCH_3), 164.86 (s; COOR), 152.97 (s; C-3'' und C-5''), 151.78 (s; C-4'), 149.77 (s; C-7a), 149.23 (s; C-6), 143.13 (s; C-4''), 137.33 (s; C-1'), 128.75 (d; C-2' und C-6'), 126.80 (s; C-2), 124.71 (d; C-4), 124.21 (d; C-5), 123.57 (s; C-1''), 122.44 (d; C-3' und C-5'), 120.70 (s; C-3a), 115.60 (d; C-7), 108.59 (d; C-2'' und C-6''), 73.57 (t; C-4''- OCH_2), 69.26 (t; C-3''- OCH_2 und C-5''- OCH_2), 31.90, 30.33, 29.68, 29.62, 29.37, 26.07 (6 \times t; CH_2), 23.96 (q; NCOCH_3), 22.67 (t; CH_2), 14.09 (q; CH_3);

EA (%) ber. für $\text{C}_{118}\text{H}_{174}\text{N}_2\text{O}_{14}$: C 76.83, H 9.51, N 1.52, gef.: C 76.41, H 9.51, N 1.50.

6.5.3 Synthese 4,4'- und 7,7'-bissubstituierter Indigo-Derivate

6.5.3.1.1 4,4'-Bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



Nach Umsetzung von 0.50 mmol (0.204 g) **92** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einer 2:1 Mischung aus DCM und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert. Es konnten 0.091 g (46%) **140** als blauer Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$): 783.0914;

Smp. (cHex / DCM = 2:1): Cr 253.1 °C (37.6 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , cHex / DCM = 2:1): R_f = 0.31;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2915 (s), 2848 (m), 1635 (m), 1599 (s), 1516 (w), 1486 (m), 1414 (w), 1392 (m), 1300 (w), 1221 (s), 1173 (s), 1080 (s), 1049 (m), 918 (m), 831 (w), 799 (m), 770 (m), 701 (m), 617 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{max} : 306 nm (m), 634 nm (m);

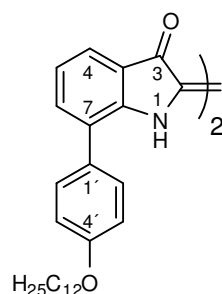
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.04 (s, 2H; NH), 7.53 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.42 (t, 3J = 7.8 Hz, 2H; 6-H), 6.98 (d, 3J = 8.7 Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 6.87 (d, 3J = 7.4 Hz, 2H; 5-H), 6.83 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H; 7-H), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$), 1.80 (m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.47 (m, 4H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.40-1.18 (m, 32H; CH_2), 0.87 (t, 3J = 6.7 Hz, 6H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.88$ (s; C-3), 159.49 (s; C-4'), 152.64 (s; C-7a), 142.24 (s; C-4), 135.57 (d; C-6), 130.38 (d; C-2' und C-6'), 129.30 (s; C-1'), 122.32 (d; C-5), 121.63 (s; C-2), 115.95 (s; C-3a), 113.70 (d; C-3' und C-5'), 110.38 (s; C-7), 67.89 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 29.36 (t; CH_2), 29.25 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 26.07 (t; $\gamma\text{-CH}_2$), 22.71 (t; CH_2), 14.18 (q; CH_3);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 783 (9) [M^+], 615 (2) [$\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$], 446 (6) [$\text{M}^+\text{-2C}_{12}\text{H}_{25}$], 418 (3), 401 (4), 250 (3), 225 (6), 196 (9), 168 (11), 139 (12), 84 (50), 57 (100);

EA (%) ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$, C 79.76, H 8.50, N 3.58, gef.: C 79.31, H 8.58, N 3.43.

6.5.3.1.2 7,7'-Bis-(4-(dodecyloxy)phenyl)indigo



143

Nach Umsetzung von 2.00 mmol (0.815 g) **94** gemäß Methode G wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung mit einer 1:1 Mischung aus DCM und Cyclohexan an Kieselgel chromatographiert. Es konnten 0.426 g (54%) **143** als blauer Feststoff isoliert werden.

Molmasse ($\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$): 783.0914;

Smp. (cHex / DCM = 1:1): Cr 217.8 °C (30.1 kJ/mol) I;

DC (SiO_2 , cHex / DCM = 1:1): $R_f = 0.31$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2918$ (m), 2849 (s), 1635 (s), 1602 (m), 1513 (w), 1483 (m), 1430 (w), 1409 (m), 1300 (w), 1282 (m), 1248 (m), 1146 (s), 1094 (m), 1052 (w), 1021 (w), 837 (w), 807 (w), 757 (w), 708 (w);

UV-Vis (NMP, 10 mg/L) λ_{max} : 314 nm (s), 621 nm (m);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.08$ (s, 2H; NH), 7.62 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H; 4-H), 7.47 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H; 2'-H und 6'-H), 7.44 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H; 6-H), 7.05 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H; 3'-H und 5'-H), 7.00 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H; 5-H), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$), 1.83 (m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.49 (m, 4H; $\gamma\text{-CH}_2$), 1.41-1.18 (m, 32H; CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H; CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.82$ (s; C-3), 159.22 (s; C-4'), 149.11 (s; C-7a), 135.42 (d; C-6), 128.75 (d; C-2' und C-6'), 128.26 (s; C-1'), 126.19 (s; C-7), 122.75 (d; C-4), 121.53 (s; C-2), 121.27 (d; C-5), 120.33 (s; C-3a), 115.50 (d; C-3' und C-5'), 68.16 (t; $\alpha\text{-CH}_2$), 31.92, 29.68, 29.62, 29.42, 29.36 (5 \times t; CH_2), 29.28 (t; $\beta\text{-CH}_2$), 26.08 (t; $\gamma\text{-CH}_2$), 22.69 (t; CH_2), 14.12 (q; CH_3);

LR-MS (EI, 70 eV) m/z (%): 783 (15) [M^+], 613 (3) [$\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$], 446 (8) [$\text{M}^+\text{-2C}_{12}\text{H}_{25}$], 417 (6), 218 (3), 196 (7), 139 (6), 109 (6), 84 (26), 71 (37), 57 (100);

EA (%) ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$, C 79.76, H 8.50, N 3.58, gef.: C 79.41, H 8.47, N 3.46.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D.-K. Yang, S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, **2006**.
- [2] D. M. Walba, L. Xiao, P. Keller, R.-F. Shao, D. R. Link, N. A. Clark, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2117-2123.
- [3] J. Etxebarria, M. B. Ros, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2919-2926.
- [4] S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M.-F. Achard, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 901-906.
- [5] T. Hassheider, S. Benning, H.-S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2119-2122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2060-2063.
- [6] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Mett.* **2000**, *111*, 15-18.
- [7] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [8] S. Kumar, *Current Science* **2002**, *82*, 256-257.
- [9] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielson, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Siringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495-499.
- [10] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684-689.
- [11] G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, 2 ed., Academic Press, London, **1962**.
- [12] D. Demus, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol.1* (Ed.: J. G. D. Demus, G. W. Gray, H.-W. Spiess), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**, pp. 133-187.
- [13] J. L. Serrano, *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, VCH, Weinheim/New York, **1996**.
- [14] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873.
- [15] C. Tschierske, G. Petzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340-6368.
- [16] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1977**.
- [17] G. Vertogen, V. A. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer, Berlin, **1988**.
- [18] P. G. deGennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *12*, 193.
- [19] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **1958**, *13a*, 564.
- [20] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14a*, 882.
- [21] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15a*, 287.
- [22] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485-1508.
- [23] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [24] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 44-74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 38-68.
- [25] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533-8534.
- [26] C. J. Bowles, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1996**, 1625.
- [27] D. Blunk, *Dissertation: Beiträge zur Flüssigkristallchemie*, Dirk Blunk Verlag, Berlin, **1999**.
- [28] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim. (UDSSR)* **1942**, *16*, 132.
- [29] C. Lorthioir, B. Deloche, J. Courtieu, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8835-8837.
- [30] G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard, A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* **1981**, *42*, 107-111.

- [31] M. J. Young, L. Wu, C. W. Garland, R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. E* **1994**, *50*, 368-376.
- [32] J. Malthête, A.-M. Levelut, H.-T. Nguyen, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L-875.
- [33] J. Malthête, H.-T. Nguyen, C. Destrade, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 171-187.
- [34] U. Nütz, S. Diele, G. Petzl, H. Ringsdorf, W. Paulus, G. Wilson, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 699.
- [35] H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber, P. Davidson, A. M. Levelut, J. Malthête, G. Sigaud, A. Skoulios, P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *161*, 403.
- [36] D. W. Bruce, B. Donnio, B. Heinrich, M. Ibn-Elhaj, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 537.
- [37] F. Artzner, M. Veber, M. Clerc, A. M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 27.
- [38] H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375-388.
- [39] M. Gharbia, A. Gharbi, H.-T. Nguyen, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **2002**, *7*, 312-325.
- [40] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15258-15268.
- [41] B. Donnio, D. W. Bruce, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 275-286.
- [42] S. M. Fan, I. D. Fletcher, B. Gündoğan, N. J. Heaton, G. Kothe, G. R. Luckhurst, K. Praefcke, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *204*, 517-523.
- [43] S. Chandrasekhar, G. G. Nair, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 67-70.
- [44] P. Berdagué, M. Munier, P. Judeinstein, J.-P. Bayle, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 211-218.
- [45] D. M. Walba, in *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids, Vol. 1* (Ed.: T. E. Mallouk), JAI Press, Greenwich, CT, **1991**, pp. 173-235.
- [46] D. M. Walba, *Topics in Stereochemistry: Materials-Chirality* **2003**, *24*, 457-518.
- [47] J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Eds.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**.
- [48] R. B. Meyer, in *5th International Liquid Crystal Conference* Stockholm, Schweden, **1974**, p. 115.
- [49] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* **1975**, *36*, L69-L71.
- [50] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2794-2828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2754-2787.
- [51] R. P. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2033-2045.
- [52] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899-901.
- [53] A. Adamski, K. Neyts, K. D'Havé, P. Rudquist, R. Darbrowski, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 707-715.
- [54] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1265-L1268-.
- [55] H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7223-7226.
- [56] P. E. Cladis, H. R. Brand, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1327-1349.
- [57] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 447-452.
- [58] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 829-839.
- [59] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231-1233.
- [60] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1201-L1203.
- [61] C. Lischka, W. Weissflog, in *ECLC*, Zakopane, Poland, **1997**, p. 201.
- [62] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907-961.

- [63] G. Müller, M. Raith, in *Clausthaler Tektonische Hefte 14: Methoden der Dünnschliffmikroskopie*, 3 ed. (Ed.: A. Pilger), Verlag Ellen Pilger, Clausthal-Zellerfeld, **1981**.
- [64] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, 1 ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [65] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [66] J. M. Seddon, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol.1* (Ed.: J. G. D. Demus, G. W. Gray, H.-W. Spiess), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**, pp. 635-679.
- [67] C. Schmidt, H.-W. Spiess, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Eds.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**.
- [68] R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York, **1997**.
- [69] D. M. Walba, L. Eshdat, E. Körblova, R. K. Shoemaker, *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 2091-2099.
- [70] H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Thisayukta, M. Sone, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4674-4678.
- [71] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* **2005**, 307, 96-99.
- [72] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8118-8121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 6080-6083.
- [73] D. Dunmur, K. Toriyama, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Eds.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**.
- [74] C. A. Mirkin, M. A. Ratner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 719-754.
- [75] Wolff. J. J., R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 121-217.
- [76] O. Ostroverkhova, W. E. Moerner, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3267-3314.
- [77] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475-1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1445-1470.
- [78] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. d. Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267-8310.
- [79] S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1442-1459.
- [80] O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 522.
- [81] J. Schütt, M. C. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7252.
- [82] M. Klessinger, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 1, 1-10.
- [83] G. Nagendrappa, *Resonance* **2003**, 8, 42-48.
- [84] P. Süsse, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* **1988**, 184, 269.
- [85] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, LI-LXX.
- [86] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 514-517.
- [87] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1228.
- [88] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1296-1297.
- [89] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 456-461.
- [90] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 1309-1319.
- [91] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, 13, 2254-2263.
- [92] A. v. Baeyer, V. Drevson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856-2864.
- [93] K. Heumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3043, 3431.
- [94] K. Heumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3431-3435.
- [95] M. Battegay, P. Haeffely, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1924**, 35, 981.
- [96] P. Kränzlein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 1776.
- [97] K. Holzach, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 200.
- [98] J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2907.
- [99] E. Ziegler, T. Knappe, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 889.
- [100] J. Gosteli, *Helv. chim. Acta* **1977**, 60, 1980-1983.

- [101] H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1303-1333.
- [102] P. W. Sadler, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 316-318.
- [103] P. Rys, H. Zollinger, *Farbstoffchemie, Ein Leitfaden*, 3. ed., Verlag Chemie, Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel, **1982**.
- [104] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, A60, 200.
- [105] M. Claasz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 1015.
- [106] B. Eistert, *Tautomerie und Mesomerie*, 1. ed., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1938**.
- [107] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 19, Suppl. 2, 315-335.
- [108] E. Wille, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 853-854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 803-804.
- [109] G. Pfeiffer, H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 564-589.
- [110] M. Klessinger, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3355-3365.
- [111] A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508.
- [112] G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1487, 4267.
- [113] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 765.
- [114] R. Winzinger, *Chimia* **1961**, 15, 89.
- [115] R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **1962**, 45, 2496.
- [116] H. Labhart, Wagnière, *Helv. chim. Acta* **1963**, 46, 1314-1326.
- [117] W. Lüttke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* **1964**, 104, 2342-2357.
- [118] G. Miehe, P. Süsse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1008-1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 964-967.
- [119] K. J. Brunings, A. H. Corvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 593-600.
- [120] E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. chim. Acta* **1966**, 39, 1966.
- [121] W. R. Brode, E. G. Pearson, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1034-1036.
- [122] Y. Omote, S. Imada, R. Matsuzaki, K. Fujiki, T. Nishio, C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 53, 3397.
- [123] Y. Omote, A. Tomotake, H. Aoyama, T. Nishio, C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 470-472.
- [124] Y. Sueishi, K. Ohtani, N. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 810-814.
- [125] S. Ganaphaty, R. G. Zimmermann, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2529-2535.
- [126] H. Görner, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 708-717.
- [127] G. Grimme, S. Grimme, P. G. Jones, P. Boldt, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1015-1021.
- [128] S.-S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics - Mechanism, Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [129] K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2006**.
- [130] V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10443-10514.
- [131] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 31-75.
- [132] F. Kajzar, K.-S. Lee, A. K.-Y. Jen, in *Advances in Polymer Science, Vol. 161*, Springer, Berlin, **2003**.
- [133] H. P. Preiswerk, M. Lubanski, F. K. Kneubühl, *Appl. Phys. B* **1984**, 33, 115-131.
- [134] S. Kundu, T. Ray, S. K. Roy, S. S. Roy, *Jap. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 249-255.
- [135] C.-C. You, R. Dobrawa, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, in *Topics in Current Chemistry, Vol. 258* (Ed.: F. Würthner), Springer, Berlin, **2005**.
- [136] A. Ajayaghosh, S. J. George, A. P. H. J. Schenning, in *Topics in Current Chemistry, Vol. 258* (Ed.: F. Würthner), Springer, Berlin, **2005**.
- [137] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 436-449.
- [138] X. Li, A. Liu, S. Xun, W. Qiao, X. Wan, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3786-3787.

- [139] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, s. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7556-7560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 7390-7394.
- [140] J. Nelson, *Science* **2001**, *293*, 1059-1060.
- [141] A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 821-828.
- [142] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Comm.* **1981**, *11*, 513.
- [143] W. Borsche, W. Jacobs, *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 354-363.
- [144] T. Sandmeyer, *Helv. chim. Acta* **1919**, *2*, 234-242.
- [145] A. G. Katsifis, M. E. McPhee, F. Mattner, D. D. Ridley, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 1061-1070.
- [146] P. W. Sadler, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 169-170.
- [147] K. C. Nicolaou, D. Y.-K. Chen, X. Huang, T. Ling, M. Bella, S. A. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12888-12896.
- [148] V. Q. Yen, N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1858-1861.
- [149] G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *204*, 43-64.
- [150] A. Michaelis, E. Richter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *33*, 19-43.
- [151] J. E. Klare, G. S. Tulevski, K. Sugo, A. de Picciotto, K. A. White, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6030-6031.
- [152] T. Ishi-i, K. Murakami, Y. Imai, S. Mataka, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5752-5760.
- [153] M. R. Friedman, K. J. Toyne, J. W. Goodby, M. Hird, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 901-912.
- [154] V. Hessel, C. Hofmann, H. Löwe, A. Meudt, S. Scherer, F. Schönfeld, B. Werner, *Organic Process Research & Development* **2004**, *8*, 511-523.
- [155] N. Lindner, M. Kölbel, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5261-5273.
- [156] G. W. Gray, M. Hird, D. Lacey, K. J. Toyne, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**.
- [157] M. Wehmeier, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2197-2205.
- [158] J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723-11736.
- [159] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4222-4223.
- [160] M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686-3687.
- [161] A. Fürstner, A. Leitner, M. Mendez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-13863.
- [162] G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 221-237.
- [163] M. C. Carreño, J. L. García Ruano, G. Sanz, M. A. Toledo, A. Urbano, *Synlett* **1997**, 1241-1242.
- [164] G. W. Gray, C. Hogg, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *67*, 1-23.
- [165] V. Voorhees, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1397-1405.
- [166] P. G. Schouten, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, W. Drenth, S. J. Picken, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 291-305.
- [167] K. Mori, H. Harada, P. Zagatti, A. Cork, D. R. Hall, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 259-267.
- [168] V. Percec, E. Aqad, M. Peterca, J. G. Rudick, L. Lemon, J. C. Ronda, B. B. De, P. A. Heiney, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16365-16372.
- [169] H. I. Abrash, D. Shih, W. Elias, F. Malekmehr, *International Journal of Chemical Kinetics* **1989**, *21*, 465-476.
- [170] F. Lincker, P. Bourgun, P. Masson, P. Didier, L. Guidoni, J.-Y. Bigot, J.-F. Nicoud, B. Donnio, D. Guillon, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1505-1508.
- [171] O. Kadkin, H. Han, Y. G. Galyametdinov, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5571-5582.

- [172] M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Organic Process Research & Development* **2001**, *5*, 54-60.
- [173] H. Nozary, C. Piguet, P. Tissot, G. Bernadinelli, J.-C. G. Bünzli, R. Descheneux, D. Guillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12274-12288.
- [174] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- [175] Y. Deng, L. Gong, A. Mi, H. Liu, Y. Jiang, *Synthesis* **2003**, *3*, 337-339.
- [176] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097.
- [177] O. M. Radul, G. I. Zhungietu, M. A. Rekhter, S. M. Bukhanyuk, *Chem. Heterocycl. Compd. Engl. Transl.* **1983**, *19*, 286-288.
- [178] G. Tacconi, P. P. Righetti, G. Desimoni, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 339-344.
- [179] A. B. Tomchin, S. P. Fradkina, I. M. Krylova, Z. A. Khromenkova, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 2409 - 2420.
- [180] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556-557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522-524.
- [181] K. Holmberg, B. Hansen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 410-412.
- [182] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, *23*, 65-70.
- [183] J. T. Baker, C. C. Duke, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 2467-2475.
- [184] C. Liebermann, F. Dickhuth, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 4130-4136.
- [185] P. Davidson, D. Petermann, A. M. Levelut, *J. Phys. II* **1995**, *5*, 113-131.
- [186] R. Wizinger, *Chimia* **1961**, *15*, 89-105.
- [187] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 14, Ed.: R. D. Johnson III, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>
- [188] K. Heumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3043-3045.
- [189] S. Mohamed, S. A. Barnett, D. A. Tocher, S. L. Price, K. Shankland, C. K. Leech, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 399-404.
- [190] A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 25-31.
- [191] G. W. Stewart, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, *29*, 982-990.
- [192] E. G. Cowley, J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1936**, 47-50.
- [193] H. Kofod, L. E. Sutton, J. Jackson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1467-1476.
- [194] J. W. Goodby, (Eds.: J. W. Goodby, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks), Gordon and Breach, Philadelphia, PA, **1991**.
- [195] K. Praefcke, J. D. Holbrey, N. Usol'tseva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *288*, 189-200.
- [196] B. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1135-1140.
- [197] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry - Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [198] S. Kumar, S. Kumar Varshney, D. Chauhan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 241-250.
- [199] P. Gisse, J. Pavel, H.-T. Nguyen, V. L. Lorman, *Ferroelectrics* **1993**, *147*, 27.
- [200] W. Kuczynski, J. Pavel, H.-T. Nguyen, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 643-655.
- [201] J. C. Roberts, N. Kapernaum, F. Gießelmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13842-13843.
- [202] J. Pouliquen, V. Wintgens, V. Toscano, B. Ben Jafar, S. Tripathi, J. Kossanyi, P. Valat, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2478.
- [203] P. Süsse, R. Wäsche, *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 157.
- [204] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Gießelmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Katapsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916-4973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4832-4887.
- [205] G. P. Crawford, R. H. Hurt, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *6*, 879-905.

- [206] I. Sakurai, Y. Kawamura, A. Ikegami, T. Seto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *130*, 203.
- [207] G. Pelzl, S. Diele, A. Jákli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 135-139.
- [208] A. Jákli, C. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, A. Saupe, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1405-1409.
- [209] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. Maclennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science* **2003**, *301*, 1204-1211.
- [210] D. R. Link, G. Natale, R.-F. Shao, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924-1927.
- [211] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [212] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, , J. R. C. M. A. Robb, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, , J. C. B. K. N. Kudin, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, , B. M. V. Barone, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, , H. N. G. A. Petersson, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, , J. H. R. Fukuda, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, , M. K. H. Nakai, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, , C. A. V. Bakken, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, , A. J. A. O. Yazyev, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, , K. M. P. Y. Ayala, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, , S. D. V. G. Zakrzewski, A. D. Daniels, M. C. Strain, , D. K. M. O. Farkas, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, , J. V. O. J. B. Foresman, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, , B. B. S. J. Cioslowski, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, , R. L. M. I. Komaromi, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, , A. N. C. Y. Peng, M. Challacombe, P. M. W. Gill, , W. C. B. Johnson, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, , Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [213] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [214] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789.
- [215] S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- [216] U. B. Vasconcelos, A. Schrader, G. D. Vilela, A. C. A. Borges, A. A. Merlo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4619-4629.
- [217] M. Belloni, M. Manickam, P. R. Ashton, B. M. Kariuki, J. A. Preece, N. Spencer, J. Wilkie, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *369*, 17 - 35.
- [218] R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2611-2626.
- [219] C. M. Marson, L. D. Farrand, R. Brettle, D. A. Dunmur, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4377-4381.
- [220] F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707-7717.
- [221] A. Knierzinger, W. Walther, R. K. Müller, T. Netscher, *Helv. chim. Acta* **1990**, *73*, 1087-1107.

8 Anhang

8.1 Abkürzungen

3mpm-	in <i>meta</i> -, <i>para</i> - und <i>meta</i> Position trisubstituiert
3omp-	in <i>ortho</i> -, <i>meta</i> - und <i>para</i> - Position trisubstituiert
3CHP-	4-(4'-Propylcyclohexyl)phenyl-
5BP-	4'-Pentylbiphenyl-
12OPF-	4-Dodecyloxy-2-fluor-phenyl-
12OPMe-	4-Dodecyloxy-2-methyl-phenyl-
Ac	Acetyl
ATR	Attenuated Total Reflection
aq	wässrig
Äq	Äquivalente
ber.	berechnet
BLA	Bindungslängenalternanz
cHex	Cyclohexan
Cit	Citronellyl
Col	columnar
Cr	kristallin
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
<i>dia</i>	diastereomer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential-Wärme-Kalorimetrie
Δ	thermische Energie
ΔH	Enthalpiedifferenz
EA	Elementaranalyse

EtOAc	Ethylacetat
Farn	Farnesyl
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
gef.	gefunden
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
I	isotrop
kat.	katalytisch
kJ	Kilojoule
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MAS	Magic-Angle-Spinning
Me	Methyl
MIBK	Methylisobutylketon
min	Minute
N	nematisch
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
nOP	4-Alkoxyphenyl- (Kettenlänge n)
nP	4-Alkylphenyl- (Kettenlänge n)
PBC	Periodische Randbedingungen
PM	Polarisationsmikroskopie
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SC	weichkristallin
Sm	smektisch
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TsCl	Tosylchlorid
ZPE	Nullpunktsenergie

8.2 Röntgenstrukturdaten

91e (12OP-5-Isa)

Identification code:	japow14 ACHTUNG DMSO ist Fehlgeordnet, H nicht berechnet, fehlen in der Summenformel	
Empirical formula:	$C_{28}H_{31}NO_4S$	
Formula weight:	477.60	
Temperature:	293(2) K	
Wavelength:	0.71073 Å	
Crystal system, space group:	triclinic, P-1	
Unit cell dimensions:	a = 5.5613(5) Å b = 7.9511(6) Å c = 30.929(3) Å	$\alpha = 86.992(3)$ deg. $\beta = 85.038(4)$ deg. $\gamma = 72.351(5)$ deg.
Volume:	1297.90(19) Å ³	
Z:	2	
Calculated density:	1.222 Mg/m ³	
Absorption coefficient:	0.158 mm ⁻¹	
F(000):	508	
Crystal size:	0.1 x .07 x .01 mm	
Theta range for data collection:	1.32 to 27.42 deg.	
Limiting indices:	-4 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 9, -39 ≤ l ≤ 39	
Reflections collected / unique:	5920 / 4599 [R(int) = 0.0343]	
Reflection observed [I > 2σ(I)]:	2809	
Completeness to theta = 27.42:	77.7 %	
Absorption correction:	None	
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters:	4599 / 0 / 318	
Goodness-of-fit on F ² :	1.085	
Final R indices [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0769, wR2 = 0.2101	
R indices (all data):	R1 = 0.1362, wR2 = 0.2976	
Largest diff. peak and hole:	0.711 and -0.606 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **91e** (12OP-5-Isa).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(3)	1558(6)	1956(4)	-479(1)	33(1)
O(4)	-3779(6)	7457(4)	-3892(1)	28(1)
O(6)	-1799(6)	1678(4)	-1147(1)	33(1)
C(7)	-353(8)	5563(5)	-2202(1)	21(1)
N(8)	2366(7)	4066(5)	-966(1)	26(1)
C(9)	-1350(8)	6052(5)	-2640(1)	21(1)
C(10)	-1555(8)	7786(6)	-3312(2)	24(1)
C(11)	-13392(8)	8278(6)	-7006(1)	24(1)
C(12)	-11713(8)	7746(6)	-6243(1)	26(1)
C(13)	-132(8)	3898(5)	-1526(2)	22(1)
C(14)	-516(8)	2663(6)	-1176(2)	26(1)
C(15)	2374(8)	5920(6)	-1650(2)	24(1)
C(16)	-1100(8)	4325(5)	-1925(1)	22(1)
C(17)	-3108(8)	6950(6)	-3482(1)	24(1)
C(18)	1607(8)	4689(5)	-1383(1)	22(1)
C(19)	-7827(8)	7736(6)	-5242(1)	25(1)
C(20)	-11749(8)	8706(6)	-6687(2)	24(1)
C(21)	-13406(8)	9353(6)	-7434(1)	24(1)
C(22)	-9838(8)	8133(6)	-5962(2)	26(1)
C(23)	-3860(8)	5670(6)	-3223(1)	23(1)
C(24)	-5752(8)	7482(6)	-4540(1)	24(1)
C(25)	-2972(8)	5243(6)	-2809(2)	23(1)
C(26)	-14983(8)	8983(6)	-7771(2)	26(1)
C(27)	1243(8)	2804(6)	-818(2)	26(1)
C(28)	1370(8)	6336(6)	-2048(2)	25(1)
C(30)	-679(8)	7368(6)	-2906(2)	24(1)
C(31)	-9769(8)	7330(6)	-5504(2)	26(1)
C(32)	-7712(8)	6995(6)	-4778(1)	26(1)
C(33)	-5484(8)	6732(6)	-4081(1)	24(1)
C(34)	-14975(9)	10107(6)	-8184(2)	31(1)
S(1)	3205(4)	3602(3)	381(1)	22(1)
S(1A)	5215(4)	2577(3)	668(1)	24(1)
O(1A)	4007(6)	4556(4)	712(1)	34(1)
C(2A)	6303(10)	2234(7)	111(2)	41(1)
C(3A)	2488(9)	1762(6)	648(2)	36(1)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **91e** (12OP-5-Isa).
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(3)	31(2)	40(2)	28(2)	10(2)	-7(1)	-11(2)
O(4)	32(2)	31(2)	26(2)	4(1)	-8(1)	-15(2)
O(6)	33(2)	29(2)	41(2)	4(2)	-6(2)	-16(2)
C(7)	17(2)	20(2)	23(2)	-4(2)	-1(2)	0(2)
N(8)	20(2)	28(2)	28(2)	6(2)	-3(2)	-5(2)
C(9)	18(2)	21(2)	18(2)	-3(2)	0(2)	2(2)
C(10)	23(2)	23(2)	29(2)	1(2)	-4(2)	-10(2)
C(11)	20(2)	23(2)	29(2)	2(2)	-6(2)	-6(2)

C(12)	20(2)	30(2)	28(2)	4(2)	-3(2)	-10(2)
C(13)	16(2)	19(2)	34(3)	-2(2)	-5(2)	-6(2)
C(14)	22(2)	24(2)	32(3)	0(2)	-4(2)	-6(2)
C(15)	16(2)	24(2)	34(3)	1(2)	-6(2)	-10(2)
C(16)	16(2)	20(2)	31(2)	1(2)	-3(2)	-7(2)
C(17)	22(2)	22(2)	23(2)	-4(2)	-3(2)	-1(2)
C(18)	18(2)	21(2)	25(2)	-4(2)	-4(2)	-3(2)
C(19)	23(2)	28(2)	23(2)	0(2)	-1(2)	-7(2)
C(20)	17(2)	25(2)	30(2)	-2(2)	-6(2)	-7(2)
C(21)	18(2)	25(2)	27(2)	-1(2)	-6(2)	-4(2)
C(22)	23(2)	26(2)	28(2)	5(2)	-2(2)	-6(2)
C(23)	20(2)	24(2)	28(2)	0(2)	-6(2)	-10(2)
C(24)	28(2)	26(2)	17(2)	-1(2)	2(2)	-7(2)
C(25)	20(2)	24(2)	27(2)	-2(2)	-4(2)	-8(2)
C(26)	21(2)	25(2)	32(3)	1(2)	-5(2)	-6(2)
C(27)	18(2)	25(2)	37(3)	3(2)	-3(2)	-7(2)
C(28)	18(2)	25(2)	31(3)	5(2)	-2(2)	-7(2)
C(30)	17(2)	21(2)	37(3)	3(2)	-6(2)	-10(2)
C(31)	21(2)	26(2)	28(2)	3(2)	-5(2)	-5(2)
C(32)	21(2)	27(2)	26(2)	3(2)	-1(2)	-2(2)
C(33)	29(2)	28(2)	21(2)	0(2)	-4(2)	-16(2)
C(34)	39(3)	28(2)	24(2)	-4(2)	-9(2)	-6(2)
S(1)	20(1)	19(1)	29(1)	-3(1)	-7(1)	-5(1)
S(1A)	27(1)	25(1)	20(1)	3(1)	-5(1)	-8(1)
O(1A)	31(2)	26(2)	49(2)	-6(2)	-11(2)	-11(2)
C(2A)	41(3)	45(3)	38(3)	-7(2)	13(2)	-20(3)
C(3A)	35(3)	29(3)	49(3)	0(2)	1(2)	-16(2)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **91e** (12OP-5-Isa).

	x	y	z	U(eq)
H(10)	-1089	8660	-3479	29
H(11A)	-15110	8527	-6875	29
H(11B)	-12770	7029	-7066	29
H(12A)	-13393	8117	-6095	31
H(12B)	-11256	6484	-6284	31
H(15)	3529	6447	-1563	28
H(16)	-2251	3794	-2012	26
H(19A)	-6169	7274	-5392	30
H(19B)	-8198	9008	-5233	30
H(20A)	-12331	9968	-6642	28
H(20B)	-10028	8417	-6818	28
H(21A)	-14031	10599	-7369	28
H(21B)	-11676	9115	-7557	28
H(22A)	-8158	7706	-6107	31
H(22B)	-10240	9403	-5942	31
H(23)	-4937	5111	-3325	27
H(24A)	-4124	7069	-4703	29
H(24B)	-6202	8759	-4531	29
H(25)	-3477	4391	-2640	28
H(26A)	-16712	9203	-7648	31
H(26B)	-14338	7746	-7843	31
H(28)	1857	7176	-2225	30
H(30)	364	7956	-2805	29
H(31A)	-9382	6060	-5521	31
H(31B)	-11431	7775	-5354	31

H(32A)	-7300	5720	-4782	31
H(32B)	-9361	7449	-4624	31
H(33)	-6279	5947	-3947	29
H(34A)	-15751	11329	-8119	46
H(34B)	-15906	9767	-8393	46
H(34C)	-13263	9936	-8300	46

97a (6P-5-Isa)

Identification code:	z2	
Empirical formula:	$C_{20}H_{21}NO_2$	
Formula weight:	307.38	
Temperature:	100(2) K	
Wavelength:	0.71073 Å	
Crystal system, space group:	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions:	a = 6.6260(9) Å b = 8.1862(10) Å c = 31.922(4) Å	$\alpha = 87.257(5)$ deg. $\beta = 87.859(4)$ deg. $\gamma = 89.426(6)$ deg.
Volume:	1728.3(4) Å ³	
Z:	4	
Calculated density:	1.181 Mg/m ³	
Absorption coefficient:	0.076 mm ⁻¹	
F(000):	656	
Crystal size:	0.3 x 0.3 x .02 mm	
Theta range for data collection:	1.28 to 26.99 deg.	
Limiting indices:	-8 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected / unique:	8746 / 5966 [R(int) = 0.0559]	
Reflection observed [I > 2σ(I)]:	3160	
Completeness to theta = 26.99:	78.7 %	
Absorption correction:	None	
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters:	5966 / 0 / 425	
Goodness-of-fit on F ² :	0.958	
Final R indices [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1211	
R indices (all data):	R1 = 0.1280, wR2 = 0.1434	
Largest diff. peak and hole:	0.191 and -0.231 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **97a** (6P-5-Isa).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2823(3)	5600(2)	181(1)	42(1)
O(2)	3525(3)	6068(2)	1078(1)	37(1)
N(1)	3098(3)	2881(3)	403(1)	29(1)
C(1)	3078(4)	4521(3)	454(1)	32(1)
C(2)	3349(4)	2017(3)	792(1)	24(1)
C(3)	3557(4)	3080(3)	1113(1)	25(1)
C(4)	3409(4)	4748(3)	924(1)	27(1)
C(5)	3839(4)	2508(3)	1520(1)	25(1)
C(6)	3931(4)	815(3)	1610(1)	26(1)
C(7)	3714(4)	-231(3)	1282(1)	26(1)
C(8)	3425(4)	335(3)	870(1)	28(1)
C(9)	4356(4)	154(3)	2040(1)	27(1)
C(10)	3545(4)	865(3)	2399(1)	32(1)
C(11)	4033(4)	276(3)	2797(1)	35(1)
C(12)	5378(4)	-1028(3)	2856(1)	31(1)
C(13)	6153(4)	-1747(3)	2501(1)	33(1)
C(14)	5675(4)	-1180(3)	2099(1)	31(1)
C(15)	6030(5)	-1570(3)	3290(1)	38(1)
C(16)	7799(5)	-577(3)	3432(1)	38(1)
C(17)	8474(5)	-1088(3)	3870(1)	40(1)
C(18)	10328(5)	-201(4)	4001(1)	46(1)
C(19)	11031(5)	-741(4)	4431(1)	51(1)
C(20)	12853(5)	195(5)	4567(1)	81(1)
O(3)	-2103(3)	-704(2)	202(1)	42(1)
O(4)	-1398(3)	-1469(2)	1102(1)	39(1)
N(2)	-1870(4)	1941(3)	418(1)	30(1)
C(21)	-1858(4)	284(3)	472(1)	32(1)
C(22)	-1627(4)	2686(3)	804(1)	26(1)
C(23)	-1417(4)	1487(3)	1129(1)	24(1)
C(24)	-1526(4)	-92(3)	944(1)	30(1)
C(25)	-1137(4)	1927(3)	1535(1)	27(1)
C(26)	-1067(4)	3590(3)	1623(1)	27(1)
C(27)	-1313(4)	4745(3)	1288(1)	25(1)
C(28)	-1591(4)	4326(3)	876(1)	27(1)
C(29)	-631(4)	4114(3)	2050(1)	27(1)
C(30)	-1431(4)	3298(3)	2412(1)	31(1)
C(31)	-923(4)	3748(3)	2808(1)	34(1)
C(32)	414(4)	5022(3)	2857(1)	32(1)
C(33)	1178(4)	5862(3)	2496(1)	33(1)
C(34)	680(4)	5411(3)	2101(1)	31(1)
C(35)	1056(4)	5453(3)	3287(1)	38(1)
C(36)	2933(4)	4511(3)	3433(1)	36(1)
C(37)	3472(5)	4878(3)	3876(1)	38(1)
C(38)	5465(5)	4140(4)	4015(1)	44(1)
C(39)	5939(5)	4500(4)	4463(1)	50(1)
C(40)	7936(6)	3827(5)	4606(1)	80(1)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **97a** (6P-5-Isa).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	48(2)	35(1)	41(1)	11(1)	2(1)	4(1)
O(2)	39(1)	20(1)	52(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
N(1)	34(2)	23(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
C(1)	31(2)	27(2)	37(2)	4(1)	4(1)	-3(1)
C(2)	21(2)	22(2)	31(2)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(3)	22(2)	23(2)	31(2)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(4)	21(2)	17(2)	42(2)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(5)	22(2)	20(2)	34(2)	-8(1)	3(1)	-1(1)
C(6)	20(2)	21(2)	36(2)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(7)	23(2)	16(1)	37(2)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(8)	24(2)	25(2)	35(2)	-8(1)	2(1)	-4(1)
C(9)	25(2)	20(2)	36(2)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(10)	28(2)	28(2)	40(2)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(11)	35(2)	34(2)	34(2)	-3(1)	5(1)	1(2)
C(12)	31(2)	27(2)	36(2)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(13)	32(2)	28(2)	39(2)	5(1)	-1(1)	3(1)
C(14)	34(2)	24(2)	35(2)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(15)	46(2)	33(2)	36(2)	5(1)	0(2)	-3(2)
C(16)	43(2)	37(2)	34(2)	5(1)	1(1)	-2(2)
C(17)	44(2)	40(2)	34(2)	0(1)	1(2)	2(2)
C(18)	44(2)	57(2)	37(2)	-2(2)	1(2)	-3(2)
C(19)	46(2)	70(2)	38(2)	-7(2)	-8(2)	9(2)
C(20)	50(3)	138(4)	54(2)	-4(2)	-10(2)	-13(2)
O(3)	49(2)	33(1)	44(1)	-12(1)	5(1)	-5(1)
O(4)	41(1)	21(1)	53(1)	2(1)	3(1)	0(1)
N(2)	32(2)	27(2)	31(2)	1(1)	1(1)	0(1)
C(21)	27(2)	28(2)	40(2)	-5(1)	6(1)	-1(1)
C(22)	22(2)	22(2)	32(2)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(23)	18(2)	21(2)	32(2)	4(1)	2(1)	1(1)
C(24)	24(2)	23(2)	41(2)	2(1)	3(1)	1(1)
C(25)	21(2)	21(2)	40(2)	4(1)	3(1)	-2(1)
C(26)	20(2)	26(2)	34(2)	3(1)	1(1)	0(1)
C(27)	21(2)	15(1)	39(2)	0(1)	2(1)	1(1)
C(28)	24(2)	22(2)	36(2)	6(1)	2(1)	1(1)
C(29)	24(2)	21(2)	35(2)	1(1)	0(1)	4(1)
C(30)	31(2)	27(2)	35(2)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(31)	34(2)	32(2)	35(2)	4(1)	4(1)	1(1)
C(32)	31(2)	33(2)	34(2)	-6(1)	0(1)	4(1)
C(33)	28(2)	31(2)	40(2)	-6(1)	0(1)	-2(1)
C(34)	28(2)	28(2)	37(2)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(35)	37(2)	39(2)	36(2)	-3(1)	4(1)	-2(2)
C(36)	38(2)	35(2)	35(2)	-4(1)	2(1)	1(1)
C(37)	42(2)	41(2)	32(2)	-2(1)	1(1)	-3(2)
C(38)	42(2)	54(2)	37(2)	2(1)	0(2)	0(2)
C(39)	48(2)	62(2)	40(2)	5(2)	-4(2)	-5(2)
C(40)	52(3)	133(4)	54(3)	12(2)	-11(2)	12(2)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **97a** (6P-5-Isa).

	x	y	z	U(eq)
H(5)	3971	3251	1737	30
H(7)	3767	-1378	1343	31
H(8)	3286	-400	652	33
H(10)	2642	1769	2370	38
H(11)	3437	772	3035	42
H(13)	7042	-2658	2532	40
H(14)	6248	-1700	1862	37
H(15A)	6425	-2740	3291	46
H(15B)	4873	-1459	3492	46
H(16A)	8955	-695	3230	46
H(16B)	7404	593	3426	46
H(17A)	7349	-888	4074	48
H(17B)	8762	-2278	3881	48
H(18A)	11443	-377	3792	55
H(18B)	10028	986	3997	55
H(19A)	11378	-1920	4433	61
H(19B)	9904	-600	4639	61
H(20A)	13954	114	4355	121
H(20B)	13296	-274	4837	121
H(20C)	12481	1347	4596	121
H(25)	-991	1109	1753	33
H(27)	-1288	5872	1346	30
H(28)	-1747	5136	656	33
H(30)	-2339	2420	2386	37
H(31)	-1496	3178	3049	41
H(33)	2055	6759	2521	39
H(34)	1239	5993	1860	38
H(35A)	-75	5227	3492	45
H(35B)	1334	6640	3283	45
H(36A)	2690	3324	3420	43
H(36B)	4090	4795	3239	43
H(37A)	2380	4465	4072	46
H(37B)	3527	6079	3897	46
H(38A)	5427	2941	3990	53
H(38B)	6567	4572	3824	53
H(39A)	5928	5701	4489	60
H(39B)	4852	4041	4653	60
H(40A)	7969	2639	4581	120
H(40B)	8106	4081	4899	120
H(40C)	9033	4324	4431	120
H(1)	2890(40)	2320(30)	162(8)	37(8)
H(2)	-1940(40)	2510(30)	177(9)	48(10)

138 (12OP-6-Isa-N-Me)

Table 1. Crystal data and structure refinement for z2.

Identification code:	z2
Empirical formula:	C ₂₇ H ₃₅ NO ₃
Formula weight:	421.56
Temperature:	100(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	monoclinic, P21/n
Unit cell dimensions:	a = 5.4898(3) Å α = 90 deg. b = 37.414(3) Å β = 91.847(4) deg. c = 33.644(2) Å γ = 90 deg.
Volume:	6906.7(8) Å ³
Z:	12
Calculated density:	11.216 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.078 mm ⁻¹
F(000):	2736
Crystal size:	0.2 x 0.1 x .03 mm
Theta range for data collection:	0.81 to 27.00 deg.
Limiting indices:	-4 ≤ h ≤ 6, -44 ≤ k ≤ 46, -31 ≤ l ≤ 42
Reflections collected / unique:	29118 / 12646 [R(int) = 0.1075]
Reflection observed [I > 2σ(I)]:	4680
Completeness to theta = 27.00:	84.2 %
Absorption correction:	None
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	12646 / 0 / 872
Goodness-of-fit on F ² :	0.742
Final R indices [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1201
R indices (all data):	R1 = 0.2113, wR2 = 0.1776
Largest diff. peak and hole:	0.573 and -0.389 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **138** (12OP-6-Isa-N-Me). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	12796(5)	1824(1)	2587(1)	36(1)
O(2)	8900(4)	1519(1)	3079(1)	41(1)
O(3)	3190(4)	4218(1)	3822(1)	45(1)
N(1)	11028(5)	2354(1)	2783(1)	27(1)
C(1)	11264(7)	1992(1)	2765(1)	31(1)
C(2)	9130(6)	2455(1)	3036(1)	25(1)
C(3)	7983(7)	2149(1)	3185(1)	29(1)
C(4)	9237(7)	1840(1)	3027(1)	30(1)
C(5)	6112(6)	2191(1)	3444(1)	31(1)
C(6)	5392(6)	2534(1)	3546(1)	31(1)
C(7)	6517(6)	2842(1)	3393(1)	25(1)
C(8)	8436(6)	2796(1)	3130(1)	27(1)
C(9)	5700(6)	3207(1)	3506(1)	24(1)
C(10)	6988(6)	3511(1)	3402(1)	31(1)
C(11)	6235(7)	3853(1)	3506(1)	33(1)
C(12)	4152(7)	3898(1)	3711(1)	31(1)
C(13A)	4498(12)	4534(1)	3723(2)	56(2)
C(14A)	2210(20)	4857(2)	3735(2)	115(4)
C(15A)	2160(20)	4884(2)	4124(2)	121(4)
C(13B)	4870(190)	4610(20)	3874(17)	160(60)
C(14B)	3630(70)	4858(11)	3972(13)	0(13)
C(15B)	630(80)	4928(11)	3830(14)	1(13)
C(16)	-336(8)	5191(1)	4122(2)	103(2)
C(17)	570(7)	5570(1)	4046(1)	50(1)
C(18)	-1101(7)	5850(1)	4222(1)	40(1)
C(19)	-352(6)	6234(1)	4140(1)	32(1)
C(20)	-1975(6)	6509(1)	4336(1)	31(1)
C(21)	-1239(6)	6895(1)	4260(1)	29(1)
C(22)	-2764(6)	7171(1)	4476(1)	30(1)
C(23)	-1976(6)	7554(1)	4400(1)	32(1)
C(24)	-3461(7)	7829(1)	4623(1)	42(1)
C(28)	2824(7)	3600(1)	3824(1)	33(1)
C(29)	3591(7)	3262(1)	3721(1)	31(1)
C(30)	12541(6)	2610(1)	2580(1)	33(1)
O(4)	13451(5)	-1489(1)	2223(1)	36(1)
O(5)	9465(4)	-1790(1)	2700(1)	42(1)
O(6)	4955(4)	903(1)	3643(1)	33(1)
N(2)	11883(5)	-957(1)	2451(1)	29(1)
C(31)	11980(7)	-1321(1)	2411(1)	29(1)
C(32)	10037(6)	-857(1)	2714(1)	26(1)
C(33)	8789(7)	-1162(1)	2842(1)	28(1)
C(34)	9909(7)	-1471(1)	2664(1)	31(1)
C(35)	6902(7)	-1126(1)	3098(1)	34(1)
C(36)	6277(6)	-789(1)	3229(1)	33(1)
C(37)	7507(6)	-480(1)	3106(1)	25(1)
C(38)	9443(6)	-519(1)	2840(1)	26(1)
C(39)	6776(6)	-121(1)	3248(1)	25(1)
C(40)	4744(6)	-72(1)	3480(1)	31(1)
C(41)	4051(7)	263(1)	3618(1)	31(1)
C(42)	5404(7)	559(1)	3523(1)	28(1)
C(43)	2841(6)	979(1)	3868(1)	31(1)
C(44)	2862(6)	1381(1)	3913(1)	32(1)
C(45)	859(6)	1540(1)	4160(1)	32(1)

C(46)	1120(6)	1945(1)	4185(1)	31(1)
C(47)	-769(6)	2149(1)	4419(1)	32(1)
C(48)	-328(6)	2551(1)	4396(1)	31(1)
C(49)	-2120(6)	2784(1)	4616(1)	30(1)
C(50)	-1537(6)	3181(1)	4566(1)	29(1)
C(51)	-3205(6)	3440(1)	4782(1)	33(1)
C(52)	-2500(7)	3828(1)	4728(1)	35(1)
C(53)	-4185(7)	4092(1)	4925(1)	44(1)
C(54)	-3330(7)	4479(1)	4894(1)	59(1)
C(55)	7413(7)	520(1)	3286(1)	31(1)
C(56)	8108(6)	187(1)	3155(1)	28(1)
C(57)	13510(7)	-708(1)	2255(1)	38(1)
O(7)	-7057(4)	169(1)	2533(1)	35(1)
O(8)	-2860(5)	-23(1)	2041(1)	43(1)
O(9)	364(4)	2816(1)	1574(1)	30(1)
N(3)	-5631(5)	741(1)	2420(1)	27(1)
C(58)	-5614(7)	377(1)	2389(1)	29(1)
C(59)	-3797(6)	894(1)	2186(1)	26(1)
C(60)	-2421(7)	626(1)	2008(1)	29(1)
C(61)	-3449(7)	280(1)	2124(1)	32(1)
C(62)	-577(7)	720(1)	1761(1)	36(1)
C(63)	-124(7)	1080(1)	1693(1)	34(1)
C(64)	-1474(6)	1350(1)	1874(1)	24(1)
C(65)	-3344(6)	1253(1)	2128(1)	27(1)
C(66)	-949(6)	1734(1)	1795(1)	25(1)
C(67)	1040(7)	1838(1)	1578(1)	31(1)
C(68)	1545(6)	2194(1)	1498(1)	29(1)
C(69)	34(7)	2458(1)	1635(1)	27(1)
C(70)	2425(6)	2925(1)	1350(1)	30(1)
C(71)	2245(6)	3327(1)	1311(1)	29(1)
C(72)	4218(6)	3496(1)	1061(1)	30(1)
C(73)	3865(6)	3900(1)	1043(1)	29(1)
C(74)	5683(6)	4105(1)	797(1)	30(1)
C(75)	5183(6)	4506(1)	800(1)	28(1)
C(76)	6925(6)	4728(1)	556(1)	28(1)
C(77)	6361(6)	5127(1)	562(1)	27(1)
C(78)	8105(6)	5348(1)	316(1)	29(1)
C(79)	7553(6)	5747(1)	306(1)	28(1)
C(80)	9255(7)	5955(1)	43(1)	33(1)
C(81)	8731(7)	6353(1)	19(1)	41(1)
C(82)	-1941(6)	2363(1)	1859(1)	28(1)
C(83)	-2435(6)	2009(1)	1936(1)	29(1)
C(84)	-7272(6)	946(1)	2665(1)	35(1)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **138** (12OP-6-Isa-N-Me).
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	45(2)	23(2)	39(2)	-3(1)	7(1)	7(1)
O(2)	52(2)	22(2)	48(2)	-1(1)	5(1)	-3(1)
O(3)	43(2)	21(2)	74(2)	1(1)	27(2)	1(1)
N(1)	33(2)	17(2)	31(2)	-1(1)	5(2)	-5(2)
C(1)	39(3)	20(2)	34(2)	0(2)	-3(2)	-2(2)
C(2)	28(3)	22(2)	23(2)	-2(2)	-3(2)	0(2)
C(3)	35(3)	19(2)	32(2)	0(2)	2(2)	1(2)
C(4)	40(3)	22(2)	29(2)	0(2)	-7(2)	-3(2)
C(5)	38(3)	20(2)	36(2)	4(2)	3(2)	-3(2)
C(6)	32(3)	26(2)	35(2)	-2(2)	8(2)	-1(2)
C(7)	26(2)	22(2)	25(2)	-1(2)	-3(2)	0(2)
C(8)	29(3)	22(2)	29(2)	3(2)	-3(2)	-1(2)
C(9)	25(2)	22(2)	26(2)	1(2)	0(2)	-4(2)
C(10)	27(3)	29(2)	37(2)	-3(2)	9(2)	-1(2)
C(11)	34(3)	20(2)	45(3)	-1(2)	7(2)	-4(2)
C(12)	31(3)	23(2)	40(2)	-3(2)	11(2)	6(2)
C(13A)	51(4)	15(3)	104(6)	-15(3)	36(4)	-7(3)
C(14A)	246(14)	41(5)	60(5)	-8(4)	38(8)	-64(7)
C(15A)	243(12)	28(4)	91(6)	-5(4)	-20(8)	-30(6)
C(13B)	290(110)	180(70)	0(30)	90(40)	-170(50)	-270(80)
C(14B)	0(20)	0(20)	0(20)	-46(18)	36(19)	36(18)
C(15B)	0(30)	0(20)	0(30)	-16(17)	1(19)	20(19)
C(16)	60(4)	16(3)	237(7)	-22(3)	73(4)	-4(2)
C(17)	45(3)	25(2)	81(3)	-15(2)	25(2)	-6(2)
C(18)	45(3)	24(2)	50(3)	-5(2)	14(2)	-2(2)
C(19)	37(3)	24(2)	35(2)	-2(2)	9(2)	0(2)
C(20)	38(3)	22(2)	32(2)	1(2)	5(2)	0(2)
C(21)	32(3)	24(2)	31(2)	2(2)	1(2)	-5(2)
C(22)	36(3)	19(2)	35(2)	3(2)	6(2)	2(2)
C(23)	37(3)	24(2)	36(2)	3(2)	2(2)	5(2)
C(24)	45(3)	28(2)	53(3)	-1(2)	6(2)	7(2)
C(28)	35(3)	25(2)	39(2)	4(2)	9(2)	1(2)
C(29)	35(3)	23(2)	34(2)	1(2)	6(2)	-2(2)
C(30)	36(3)	26(2)	36(2)	2(2)	5(2)	-2(2)
O(4)	42(2)	25(2)	43(2)	-5(1)	12(1)	3(1)
O(5)	53(2)	24(2)	49(2)	2(1)	11(1)	-4(1)
O(6)	36(2)	25(2)	37(2)	-7(1)	10(1)	1(1)
N(2)	33(2)	18(2)	36(2)	-3(2)	9(2)	0(2)
C(31)	28(3)	27(3)	32(2)	-1(2)	-6(2)	4(2)
C(32)	32(3)	18(2)	28(2)	-3(2)	1(2)	-2(2)
C(33)	31(3)	24(2)	31(2)	-1(2)	7(2)	1(2)
C(34)	40(3)	26(3)	27(2)	0(2)	-2(2)	-7(2)
C(35)	43(3)	21(2)	40(2)	4(2)	7(2)	-8(2)
C(36)	32(3)	30(3)	38(2)	0(2)	11(2)	-2(2)
C(37)	28(2)	19(2)	28(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
C(38)	28(3)	23(2)	27(2)	3(2)	2(2)	-5(2)
C(39)	24(2)	27(2)	24(2)	1(2)	5(2)	-1(2)
C(40)	33(3)	25(2)	34(2)	4(2)	6(2)	-2(2)
C(41)	32(3)	26(2)	35(2)	3(2)	8(2)	-1(2)
C(42)	30(3)	25(2)	29(2)	-5(2)	3(2)	5(2)
C(43)	22(2)	29(2)	41(2)	-4(2)	9(2)	1(2)
C(44)	37(3)	26(2)	32(2)	-3(2)	4(2)	0(2)
C(45)	32(3)	27(2)	36(2)	-4(2)	9(2)	-2(2)

C(46)	32(3)	21(2)	39(2)	-5(2)	7(2)	-2(2)
C(47)	30(3)	28(2)	38(2)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C(48)	34(3)	26(2)	34(2)	0(2)	4(2)	-2(2)
C(49)	33(3)	24(2)	33(2)	-2(2)	4(2)	-3(2)
C(50)	28(2)	28(2)	33(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
C(51)	31(3)	32(2)	35(2)	2(2)	4(2)	2(2)
C(52)	37(3)	28(2)	39(2)	6(2)	3(2)	3(2)
C(53)	53(3)	29(3)	51(3)	3(2)	9(2)	11(2)
C(54)	70(4)	27(3)	79(3)	9(2)	4(3)	9(2)
C(55)	34(3)	24(2)	35(2)	1(2)	6(2)	-2(2)
C(56)	29(3)	27(2)	29(2)	-3(2)	6(2)	-1(2)
C(57)	48(3)	25(2)	42(2)	-1(2)	16(2)	-14(2)
O(7)	38(2)	22(1)	44(2)	4(1)	8(1)	-7(1)
O(8)	56(2)	19(2)	55(2)	-2(1)	18(1)	1(1)
O(9)	33(2)	20(2)	38(2)	4(1)	11(1)	-2(1)
N(3)	31(2)	19(2)	32(2)	2(1)	7(2)	1(2)
C(58)	35(3)	21(2)	31(2)	1(2)	-2(2)	-2(2)
C(59)	27(2)	26(2)	25(2)	3(2)	4(2)	2(2)
C(60)	32(3)	18(2)	38(2)	0(2)	13(2)	2(2)
C(61)	38(3)	26(3)	32(2)	0(2)	3(2)	0(2)
C(62)	43(3)	17(2)	49(3)	1(2)	16(2)	4(2)
C(63)	38(3)	26(2)	41(2)	1(2)	19(2)	2(2)
C(64)	24(2)	26(2)	24(2)	3(2)	4(2)	-1(2)
C(65)	35(3)	17(2)	28(2)	2(2)	0(2)	4(2)
C(66)	25(2)	22(2)	28(2)	0(2)	-1(2)	-2(2)
C(67)	35(3)	24(2)	35(2)	1(2)	11(2)	3(2)
C(68)	29(3)	26(2)	34(2)	1(2)	8(2)	-1(2)
C(69)	35(3)	17(2)	29(2)	6(2)	4(2)	-2(2)
C(70)	30(3)	24(2)	35(2)	3(2)	11(2)	-4(2)
C(71)	29(3)	22(2)	37(2)	5(2)	4(2)	1(2)
C(72)	31(3)	21(2)	38(2)	5(2)	7(2)	-4(2)
C(73)	25(2)	23(2)	39(2)	5(2)	9(2)	3(2)
C(74)	33(3)	23(2)	35(2)	4(2)	5(2)	-2(2)
C(75)	27(2)	21(2)	36(2)	1(2)	2(2)	-3(2)
C(76)	33(3)	18(2)	34(2)	0(2)	4(2)	-3(2)
C(77)	29(2)	23(2)	30(2)	-2(2)	5(2)	0(2)
C(78)	33(3)	19(2)	36(2)	-1(2)	7(2)	0(2)
C(79)	31(3)	20(2)	34(2)	-2(2)	4(2)	-3(2)
C(80)	41(3)	24(2)	33(2)	0(2)	7(2)	-9(2)
C(81)	57(3)	21(2)	44(2)	2(2)	3(2)	-8(2)
C(82)	30(3)	22(2)	33(2)	2(2)	3(2)	2(2)
C(83)	32(3)	24(2)	33(2)	4(2)	10(2)	-2(2)
C(84)	40(3)	25(2)	40(2)	2(2)	16(2)	-1(2)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **138** (12OP-6-Isa-N-Me).

	x	y	z	U(eq)
H(5)	5324	1989	3552	38
H(6)	4098	2562	3724	37
H(8)	9231	2997	3019	32
H(10)	8426	3485	3255	37
H(11)	7171	4055	3434	39
H(13A)	5190	4517	3456	67
H(13B)	5824	4585	3922	67
H(14A)	2691	5084	3607	138
H(14B)	647	4771	3616	138
H(15A)	3677	4987	4243	146
H(15B)	1780	4654	4255	146
H(16A)	-1550	5122	3912	123
H(16B)	-1139	5181	4381	123
H(17A)	2232	5597	4165	60
H(17B)	662	5609	3756	60
H(18A)	-2777	5812	4113	47
H(18B)	-1132	5814	4513	47
H(19A)	-407	6274	3849	38
H(19B)	1351	6269	4237	38
H(20A)	-3676	6474	4236	37
H(20B)	-1935	6466	4626	37
H(21A)	-1380	6942	3970	35
H(21B)	494	6926	4344	35
H(22A)	-4495	7143	4390	36
H(22B)	-2639	7123	4766	36
H(23A)	-2137	7604	4111	39
H(23B)	-235	7580	4481	39
H(24A)	-5183	7809	4540	63
H(24B)	-2873	8070	4563	63
H(24C)	-3281	7785	4910	63
H(28)	1391	3629	3972	39
H(29)	2661	3061	3799	37
H(30A)	13840	2484	2445	49
H(30B)	13263	2778	2774	49
H(30C)	11539	2743	2384	49
H(35)	6039	-1331	3184	41
H(36)	4981	-765	3408	40
H(38)	10310	-316	2751	32
H(40)	3796	-275	3546	37
H(41)	2658	287	3776	37
H(43A)	2951	861	4131	37
H(43B)	1338	898	3725	37
H(44A)	2745	1488	3644	38
H(44B)	4456	1452	4034	38
H(45A)	951	1437	4431	38
H(45B)	-752	1479	4038	38
H(46A)	1085	2041	3911	37
H(46B)	2750	1999	4305	37
H(47A)	-2422	2094	4310	38
H(47B)	-679	2072	4701	38
H(48A)	1335	2602	4505	37
H(48B)	-377	2622	4113	37
H(49A)	-2052	2722	4902	36
H(49B)	-3795	2736	4511	36

H(50A)	-1617	3239	4279	35
H(50B)	161	3222	4664	35
H(51A)	-4902	3405	4681	39
H(51B)	-3149	3383	5069	39
H(52A)	-2488	3881	4439	42
H(52B)	-823	3864	4837	42
H(53A)	-4299	4028	5210	53
H(53B)	-5836	4071	4800	53
H(54A)	-1708	4503	5021	88
H(54B)	-4476	4636	5027	88
H(54C)	-3257	4546	4613	88
H(55)	8319	724	3213	37
H(56)	9513	166	2999	34
H(57A)	14831	-637	2441	57
H(57B)	12592	-496	2169	57
H(57C)	14199	-825	2023	57
H(62)	374	541	1639	43
H(63)	1134	1145	1520	41
H(65)	-4277	1430	2256	32
H(67)	2096	1659	1481	37
H(68)	2925	2255	1349	35
H(70A)	2374	2811	1084	35
H(70B)	3966	2857	1491	35
H(71A)	2336	3433	1580	35
H(71B)	630	3387	1189	35
H(72A)	5846	3440	1181	36
H(72B)	4130	3396	789	36
H(73A)	2204	3950	934	34
H(73B)	3955	3994	1318	34
H(74A)	5591	4017	520	36
H(74B)	7354	4060	905	36
H(75A)	5279	4592	1078	34
H(75B)	3498	4548	697	34
H(76A)	8611	4690	660	34
H(76B)	6839	4643	277	34
H(77A)	6454	5212	841	33
H(77B)	4673	5165	459	33
H(78A)	9786	5313	424	35
H(78B)	8048	5257	39	35
H(79A)	5852	5783	207	34
H(79B)	7692	5843	580	34
H(80A)	10950	5920	146	39
H(80B)	9142	5853	-229	39
H(81A)	7051	6390	-79	61
H(81B)	9859	6466	-163	61
H(81C)	8944	6459	284	61
H(82)	-2965	2544	1960	34
H(83)	-3809	1950	2087	35
H(84A)	-8331	782	2807	52
H(84B)	-8274	1104	2495	52
H(84C)	-6315	1089	2857	52

Table 1. Crystal data and structure refinement for **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac).

Identification code:	japo208
Empirical formula:	C ₅₆ H ₇₀ N ₂ O ₆
Formula weight:	867.14
Temperature:	100(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions:	a = 8.3233(18) Å α = 90 deg. b = 55.151(13) Å β = 104.68(2) deg. c = 10.677(3) Å γ = 90 deg.
Volume:	4741(2) Å ³
Z:	4
Calculated density:	1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.078 mm ⁻¹
F(000):	1872
Crystal size:	0.2 x 0.2 x .03 mm
Theta range for data collection:	0.74 to 27.00 deg.
Limiting indices:	-8<=h<=8, -17<=k<=70, -13<=l<=12
Reflections collected / unique:	6956 / 4870 [R(int) = 0.1823]
Reflection observed [I>2σ(I)]:	2502
Completeness to theta = 27.00:	47.0 %
Absorption correction:	None
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	4870 / 0 / 582
Goodness-of-fit on F ² :	1.083
Final R indices [I>2σ(I)]:	R1 = 0.1451, wR2 = 0.3120
R indices (all data):	R1 = 0.2206, wR2 = 0.3557
Largest diff. peak and hole:	0.776 and -0.739 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

O(1)	15029(8)	2351(1)	7757(7)	31(2)
O(2)	11341(8)	1729(1)	10407(6)	31(2)
O(3)	9428(8)	690(1)	3482(6)	31(2)
O(4)	10675(9)	1962(1)	12980(6)	30(2)
O(5)	12922(8)	2615(1)	9523(6)	29(2)
O(6)	6356(7)	3812(1)	11289(6)	29(2)
N(1)	13721(9)	2110(1)	8901(7)	20(2)
N(2)	11587(9)	2208(1)	11604(7)	22(2)
C(1)	14834(14)	2294(1)	8817(10)	36(3)
C(2)	12901(12)	2070(1)	9936(9)	22(3)
C(3)	12178(12)	1827(1)	9730(9)	26(3)
C(4)	12371(12)	1742(1)	8458(9)	23(3)
C(5)	13330(11)	1914(1)	8045(10)	23(3)
C(6)	13746(12)	1873(1)	6835(10)	32(3)
C(7)	13181(11)	1663(1)	6208(9)	26(3)
C(8)	12178(12)	1488(1)	6573(9)	23(3)
C(9)	11812(12)	1533(1)	7808(9)	32(3)
C(10)	11515(11)	1274(1)	5826(9)	20(2)
C(11)	11061(11)	1063(1)	6349(9)	26(3)
C(12)	10421(12)	864(1)	5672(9)	24(3)
C(13)	10102(12)	873(1)	4272(10)	26(3)
C(14)	8945(12)	468(1)	3966(10)	33(3)
C(15)	8158(12)	313(1)	2818(10)	33(3)
C(16)	7636(12)	61(1)	3125(9)	26(3)
C(17)	6836(12)	-83(1)	1886(9)	31(3)
C(18)	6323(11)	-342(1)	2113(9)	25(3)
C(19)	5593(12)	-475(1)	837(9)	29(3)
C(20)	5099(12)	-737(1)	993(9)	27(3)
C(21)	4437(13)	-868(1)	-301(9)	32(3)
C(22)	3882(12)	-1126(1)	-186(9)	30(3)
C(23)	3323(13)	-1255(1)	-1521(9)	38(3)
C(24)	2369(14)	-1486(1)	-1502(10)	46(3)
C(25)	3262(13)	-1695(1)	-806(11)	50(3)
C(26)	10548(12)	1082(1)	3760(9)	27(3)
C(27)	11185(11)	1278(1)	4466(10)	24(3)
C(28)	12511(11)	2252(1)	10636(9)	20(2)
C(29)	11813(13)	2010(1)	12495(10)	25(3)
C(30)	13465(12)	1896(1)	12881(10)	28(3)
C(31)	10682(11)	2417(1)	11690(9)	19(3)
C(32)	10978(11)	2600(1)	10900(9)	21(3)
C(33)	12266(12)	2509(1)	10297(10)	28(3)
C(34)	10312(12)	2825(1)	10832(9)	26(3)
C(35)	9133(12)	2875(1)	11559(9)	25(3)
C(36)	8835(13)	2690(1)	12369(9)	32(3)
C(37)	9522(11)	2462(1)	12449(9)	22(3)
C(38)	8339(12)	3116(1)	11462(10)	23(3)
C(39)	8035(11)	3235(1)	12560(9)	20(2)
C(40)	7413(11)	3464(1)	12439(9)	26(3)
C(41)	6947(11)	3585(1)	11266(9)	20(2)
C(42)	5758(12)	3932(1)	10039(10)	28(3)
C(43)	5110(12)	4175(1)	10252(9)	27(3)
C(44)	4379(12)	4311(1)	8991(9)	24(3)
C(45)	3828(11)	4565(1)	9171(9)	23(3)
C(46)	3064(12)	4697(1)	7931(9)	27(3)
C(47)	2586(12)	4957(1)	8109(9)	30(3)
C(48)	1817(11)	5090(1)	6829(9)	24(3)
C(49)	1300(12)	5349(1)	7004(9)	27(3)
C(50)	563(12)	5477(1)	5707(9)	28(3)
C(51)	-8(12)	5731(1)	5842(9)	26(3)
C(52)	-754(12)	5855(1)	4544(9)	30(3)

C(53)	-1290(12)	6115(1)	4663(9)	33(3)
C(54)	7251(12)	3468(1)	10162(10)	31(3)
C(55)	7898(11)	3239(1)	10272(9)	24(3)
C(56)	16012(12)	2381(1)	10026(10)	32(3)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	42(6)	55(3)	5(5)	-5(3)	26(4)	-4(3)
O(2)	51(6)	49(3)	5(4)	-6(3)	27(4)	-6(3)
O(3)	52(5)	46(3)	5(4)	-4(3)	24(4)	-12(3)
O(4)	42(6)	50(3)	9(5)	-5(3)	27(4)	-4(3)
O(5)	46(6)	52(3)	0(4)	-2(3)	23(4)	-1(3)
O(6)	43(5)	49(3)	5(4)	4(3)	22(4)	8(3)
N(1)	27(6)	37(3)	0(5)	3(3)	12(5)	1(3)
N(2)	34(6)	37(3)	2(5)	1(3)	19(5)	0(3)
C(1)	70(10)	45(5)	0(7)	-5(4)	22(7)	5(5)
C(2)	30(8)	46(4)	3(6)	3(4)	26(6)	0(4)
C(3)	39(8)	48(4)	0(7)	-2(4)	23(6)	0(4)
C(4)	41(8)	34(4)	0(6)	3(3)	15(6)	1(4)
C(5)	31(7)	29(4)	18(7)	-3(3)	24(6)	1(3)
C(6)	54(9)	39(4)	23(8)	3(4)	48(7)	4(4)
C(7)	33(8)	49(5)	0(6)	-2(4)	15(6)	2(4)
C(8)	38(8)	33(4)	6(7)	10(4)	19(6)	8(4)
C(9)	66(9)	32(4)	8(7)	7(3)	29(6)	8(4)
C(10)	17(7)	43(4)	0(7)	-2(4)	5(6)	5(4)
C(11)	46(8)	41(4)	0(6)	1(4)	20(6)	4(4)
C(12)	37(8)	44(4)	0(7)	6(4)	22(6)	2(4)
C(13)	32(8)	38(4)	16(8)	-3(4)	21(6)	4(4)
C(14)	42(8)	45(4)	15(7)	-6(4)	13(6)	3(4)
C(15)	45(8)	38(4)	22(8)	-1(4)	18(6)	1(4)
C(16)	35(8)	49(4)	3(6)	1(4)	19(6)	6(4)
C(17)	37(8)	52(5)	1(7)	-1(4)	2(6)	5(4)
C(18)	26(7)	48(4)	6(7)	3(4)	13(6)	-1(4)
C(19)	40(8)	44(4)	11(7)	0(4)	23(6)	-4(4)
C(20)	34(8)	53(5)	1(6)	0(4)	19(6)	1(4)
C(21)	34(8)	59(5)	0(7)	0(4)	2(6)	3(4)
C(22)	39(8)	51(5)	5(7)	-2(4)	16(6)	-4(4)
C(23)	53(9)	57(5)	2(7)	-9(4)	4(6)	-1(4)
C(24)	77(10)	52(5)	11(7)	-11(4)	16(7)	0(5)
C(25)	72(10)	57(5)	36(9)	-2(5)	44(8)	4(5)
C(26)	46(8)	44(4)	0(6)	-3(4)	20(6)	-1(4)
C(27)	28(8)	50(4)	5(7)	1(4)	20(6)	1(4)
C(28)	25(7)	41(4)	4(6)	-4(4)	18(6)	2(4)
C(29)	16(9)	42(4)	30(8)	-6(4)	29(7)	-2(4)
C(30)	34(8)	59(5)	0(7)	4(4)	24(6)	3(4)
C(31)	18(7)	37(4)	6(7)	3(3)	16(6)	0(3)
C(32)	24(8)	35(4)	16(7)	-3(4)	26(6)	-3(3)
C(33)	33(8)	54(5)	10(7)	6(4)	31(6)	0(4)
C(34)	32(8)	53(5)	0(6)	1(4)	19(6)	-3(4)
C(35)	34(8)	43(4)	0(6)	-3(4)	10(6)	-6(4)
C(36)	61(9)	48(5)	0(6)	-1(4)	34(6)	0(4)
C(37)	31(8)	40(4)	3(6)	-1(4)	19(6)	-7(4)
C(38)	27(8)	49(4)	0(7)	2(4)	18(6)	-1(4)
C(39)	22(7)	48(4)	0(6)	-3(4)	22(5)	-3(4)

C(40)	36(8)	47(5)	4(7)	-1(4)	24(6)	-5(4)
C(41)	17(7)	47(4)	0(6)	10(4)	10(6)	0(4)
C(42)	22(8)	60(5)	9(7)	12(4)	18(6)	0(4)
C(43)	31(8)	51(5)	9(7)	-1(4)	26(6)	2(4)
C(44)	24(7)	51(4)	2(6)	0(4)	12(6)	-1(4)
C(45)	24(7)	50(4)	1(6)	3(4)	13(6)	-4(4)
C(46)	32(8)	49(4)	3(7)	-3(4)	8(6)	2(4)
C(47)	38(8)	50(5)	7(7)	-1(4)	15(6)	-2(4)
C(48)	20(7)	54(5)	1(6)	0(4)	8(6)	3(4)
C(49)	31(8)	49(5)	3(7)	-3(4)	10(6)	-4(4)
C(50)	39(8)	48(4)	0(6)	7(4)	8(6)	-2(4)
C(51)	28(8)	53(5)	0(6)	5(4)	9(6)	-1(4)
C(52)	32(8)	60(5)	0(7)	-5(4)	9(6)	4(4)
C(53)	51(8)	54(5)	0(6)	5(4)	17(6)	5(4)
C(54)	45(8)	54(5)	0(7)	-2(4)	17(6)	3(4)
C(55)	18(8)	58(5)	6(7)	-4(4)	20(6)	0(4)
C(56)	39(9)	52(5)	15(7)	-2(4)	25(7)	-5(4)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **144d** (12OP-5,5'-Indi-*N,N'*-Ac).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	14382	1986	6493	38
H(7)	13506	1632	5432	31
H(9)	11190	1419	8159	38
H(11)	11213	1059	7261	32
H(12)	10185	723	6098	28
H(14A)	8144	500	4492	40
H(14B)	9927	385	4518	40
H(15A)	8951	297	2271	40
H(15B)	7165	398	2299	40
H(16A)	6834	74	3665	32
H(16B)	8621	-29	3629	32
H(17A)	5842	6	1397	37
H(17B)	7632	-90	1337	37
H(18A)	5487	-337	2627	30
H(18B)	7303	-431	2618	30
H(19A)	4602	-386	346	34
H(19B)	6421	-473	315	34
H(20A)	4234	-740	1482	32
H(20B)	6077	-826	1508	32
H(21A)	3486	-774	-825	38
H(21B)	5317	-868	-775	38
H(22A)	2948	-1126	233	36
H(22B)	4809	-1219	376	36
H(23A)	2623	-1142	-2148	46
H(23B)	4320	-1292	-1832	46
H(24A)	1430	-1449	-1120	55
H(24B)	1887	-1535	-2410	55
H(25A)	4285	-1722	-1082	75
H(25B)	2557	-1839	-999	75
H(25C)	3539	-1663	127	75
H(26)	10400	1089	2849	33
H(27)	11413	1421	4042	29
H(30A)	14056	1954	13742	42
H(30B)	14099	1938	12254	42

H(30C)	13340	1719	12904	42
H(34)	10624	2946	10310	31
H(36)	8105	2724	12902	38
H(37)	9239	2341	12984	26
H(39)	8264	3154	13373	24
H(40)	7293	3546	13195	31
H(42A)	4867	3834	9472	33
H(42B)	6676	3949	9610	33
H(43A)	6023	4272	10797	32
H(43B)	4242	4156	10730	32
H(44A)	5222	4317	8483	29
H(44B)	3415	4218	8479	29
H(45A)	4799	4659	9662	28
H(45B)	3010	4559	9701	28
H(46A)	2060	4608	7461	33
H(46B)	3861	4696	7382	33
H(47A)	3588	5047	8581	36
H(47B)	1782	4959	8651	36
H(48A)	2632	5091	6295	29
H(48B)	830	4998	6347	29
H(49A)	2280	5441	7492	32
H(49B)	467	5349	7521	32
H(50A)	1410	5480	5203	34
H(50B)	-391	5381	5210	34
H(51A)	948	5828	6331	31
H(51B)	-849	5728	6352	31
H(52A)	76	5853	4024	36
H(52B)	-1729	5761	4067	36
H(53A)	-2037	6122	5239	49
H(53B)	-1870	6177	3806	49
H(53C)	-310	6216	5020	49
H(54)	7005	3549	9350	37
H(55)	8053	3160	9520	29
H(56A)	17066	2294	10158	48
H(56B)	15537	2352	10764	48
H(56C)	16208	2555	9953	48

Table 1. Crystal data and structure refinement for **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac).

Identification code:	japo411
Empirical formula:	C ₆₆ H ₈₈ N ₄ O ₆
Formula weight:	1033.40
Temperature:	100(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions:	a = 55.014(10) Å α = 90 deg. b = 9.441(2) Å β = 110.217(8) deg. c = 23.839(5) Å γ = 90 deg.
Volume:	11619(4) Å ³
Z:	8
Calculated density:	1.182 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.075 mm ⁻¹
F(000):	4480
Crystal size:	0.3 x 0.2 x .04 mm
Theta range for data collection:	1.72 to 24.97 deg.
Limiting indices:	-51 ≤ h ≤ 50, -7 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 28
Reflections collected / unique:	10088 / 5821 [R(int) = 0.1380]
Reflection observed [I > 2σ(I)]:	1519
Completeness to theta = 24.97:	57.1 %
Absorption correction:	None
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	5821 / 0 / 691
Goodness-of-fit on F ² :	0.651
Final R indices [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1202
R indices (all data):	R1 = 0.2943, wR2 = 0.2133
Largest diff. peak and hole:	0.265 and -0.212 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for **171** (12P-6,6'-Indi-*N,N'*-Ac). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

O(3)	1932(1)	8271(7)	2872(3)	32(2)
O(4)	1698(1)	4990(7)	738(3)	36(2)
O(5)	1937(1)	6956(7)	-272(3)	34(2)
O(6)	1634(1)	10314(6)	1391(3)	29(2)
N(3)	1750(2)	7406(9)	1914(4)	28(2)
N(4)	1754(2)	7937(9)	366(4)	27(2)
C(11)	1936(2)	8207(11)	2371(5)	26(3)
C(12)	1763(2)	7160(12)	1343(5)	30(3)
C(13)	1695(2)	5621(12)	1182(5)	33(3)
C(14)	1603(2)	5101(12)	1653(5)	28(3)
C(15)	1630(2)	6154(11)	2085(5)	27(3)
C(16)	1554(2)	6019(11)	2578(4)	28(3)
C(17)	1444(2)	4690(12)	2637(5)	29(3)
C(18)	1416(2)	3625(11)	2208(5)	32(3)
C(19)	1494(2)	3814(11)	1722(4)	31(3)
C(20)	1360(2)	4449(11)	3155(5)	26(3)
C(21)	1480(2)	5089(10)	3706(5)	35(3)
C(22)	1406(2)	4858(10)	4192(5)	31(3)
C(23)	1199(2)	3949(11)	4132(5)	24(3)
C(24)	1069(2)	3297(11)	3589(5)	41(3)
C(25)	1159(2)	3547(11)	3110(5)	36(3)
C(26)	1113(2)	3677(9)	4662(4)	29(3)
C(27)	1003(2)	4937(10)	4889(4)	39(3)
C(28)	921(2)	4513(9)	5417(4)	33(3)
C(29)	810(2)	5706(10)	5683(4)	40(3)
C(30)	738(2)	5132(10)	6206(5)	44(3)
C(31)	620(2)	6198(10)	6524(4)	34(3)
C(32)	546(2)	5475(10)	7019(4)	39(3)
C(33)	446(2)	6405(11)	7413(4)	45(3)
C(34)	389(2)	5544(10)	7893(4)	42(3)
C(35)	318(2)	6373(11)	8356(4)	44(3)
C(36)	236(2)	5465(11)	8778(5)	48(3)
C(37)	174(2)	6277(10)	9265(4)	61(4)
C(38)	1754(2)	8209(11)	948(5)	21(3)
C(39)	1953(2)	7151(11)	251(5)	29(3)
C(40)	2184(2)	6708(9)	779(4)	33(3)
C(41)	1614(2)	9041(12)	-12(5)	26(3)
C(42)	1548(2)	10078(12)	319(5)	28(3)
C(43)	1647(2)	9669(11)	959(5)	28(3)
C(44)	1416(2)	11285(11)	51(5)	31(3)
C(45)	1343(2)	11399(12)	-571(5)	39(3)
C(46)	1409(2)	10354(13)	-904(5)	28(3)
C(47)	1546(2)	9172(11)	-627(5)	31(3)
C(48)	1315(2)	10560(10)	-1567(5)	20(3)
C(49)	1453(2)	9965(10)	-1896(5)	31(3)
C(50)	1372(2)	10182(10)	-2523(5)	26(3)
C(51)	1152(2)	10983(11)	-2816(5)	29(3)
C(52)	1017(2)	11561(11)	-2480(5)	40(3)
C(53)	1101(2)	11366(12)	-1863(5)	38(3)
C(54)	1075(2)	11261(11)	-3480(4)	35(3)
C(55)	954(2)	10005(10)	-3880(4)	32(3)
C(56)	865(2)	10440(10)	-4532(4)	35(3)
C(57)	745(2)	9320(10)	-4997(4)	34(3)
C(58)	670(2)	9874(10)	-5637(4)	46(3)
C(59)	559(2)	8843(11)	-6137(4)	42(3)
C(60)	479(2)	9558(10)	-6748(4)	43(3)
C(61)	382(2)	8596(10)	-7285(4)	34(3)
C(62)	304(2)	9384(10)	-7873(5)	49(4)
C(63)	227(2)	8410(11)	-8417(4)	43(3)
C(64)	134(2)	9193(11)	-9018(4)	48(4)
C(65)	62(2)	8162(10)	-9548(4)	67(4)

C(66)	2151(2)	8906(9)	2202(4)	29(3)
O(1)	2196(2)	9734(8)	5650(4)	65(3)
N(1)	2114(3)	8050(20)	4947(11)	230(16)
C(1)	2183(2)	9121(17)	5181(7)	49(4)
C(2)	2121(2)	7865(12)	4335(6)	58(4)
C(3)	2244(4)	9510(30)	4252(7)	190(11)
C(4)	2305(3)	10114(18)	4799(8)	135(7)
C(5)	2022(4)	6887(14)	5092(9)	236(15)
O(2)	2247(1)	5596(7)	2266(3)	46(2)
N(2)	2172(2)	3273(11)	2451(4)	37(3)
C(6)	2215(2)	4665(14)	2596(6)	37(4)
C(7)	2153(2)	2368(10)	2919(5)	42(3)
C(8)	2124(2)	3406(11)	3396(5)	47(3)
C(9)	2233(2)	4824(11)	3238(5)	45(3)
C(10)	2173(2)	2721(9)	1877(4)	45(4)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **171** (12P-6,6'-Indi-N,N'-Ac).
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(3)	44(6)	33(5)	22(5)	7(5)	13(5)	2(4)
O(4)	60(6)	31(5)	18(5)	-6(4)	16(5)	-1(4)
O(5)	42(6)	34(5)	23(5)	4(5)	9(5)	5(4)
O(6)	45(5)	25(5)	18(5)	-2(4)	9(4)	1(4)
N(3)	39(7)	26(7)	22(7)	-6(6)	13(6)	7(5)
N(4)	41(7)	23(6)	22(7)	-2(5)	15(6)	8(5)
C(11)	35(9)	14(8)	22(8)	12(7)	1(8)	10(6)
C(12)	37(8)	38(9)	17(8)	-15(7)	12(7)	-13(6)
C(13)	35(9)	26(9)	36(9)	4(7)	8(8)	-10(6)
C(14)	38(8)	17(8)	36(9)	3(7)	23(7)	10(6)
C(15)	41(8)	11(7)	32(9)	5(7)	15(7)	-10(6)
C(16)	40(8)	32(8)	12(8)	-3(6)	8(7)	4(6)
C(17)	31(8)	20(8)	32(9)	-2(7)	7(7)	-6(6)
C(18)	24(8)	41(9)	29(8)	20(8)	7(7)	3(6)
C(19)	34(8)	34(8)	24(8)	-6(7)	9(7)	-9(6)
C(20)	20(8)	35(8)	32(9)	8(7)	20(8)	5(6)
C(21)	62(10)	28(8)	21(8)	-1(7)	21(8)	6(6)
C(22)	36(9)	19(7)	33(9)	1(7)	5(7)	-1(6)
C(23)	44(9)	16(7)	10(8)	-1(6)	5(7)	7(6)
C(24)	33(9)	34(8)	56(10)	-3(8)	17(9)	-2(6)
C(25)	43(9)	43(9)	24(8)	0(7)	16(7)	-1(7)
C(26)	39(8)	17(7)	24(8)	-2(6)	3(7)	-3(6)
C(27)	41(8)	32(8)	45(9)	6(7)	16(7)	6(6)
C(28)	45(8)	26(8)	36(8)	-2(6)	26(7)	-3(6)
C(29)	63(9)	30(8)	33(8)	15(7)	24(7)	2(6)
C(30)	49(9)	31(8)	57(9)	-8(7)	26(8)	1(6)
C(31)	47(8)	33(8)	27(8)	3(6)	18(7)	2(6)
C(32)	51(8)	41(8)	35(8)	2(7)	30(7)	1(6)
C(33)	47(9)	58(9)	44(9)	-14(7)	31(8)	-6(7)
C(34)	62(9)	41(8)	31(8)	6(7)	27(7)	-2(7)
C(35)	39(9)	56(9)	43(9)	-7(8)	21(7)	0(7)
C(36)	56(9)	51(9)	46(9)	-4(8)	28(8)	-13(7)
C(37)	95(10)	49(9)	56(9)	-28(8)	48(8)	-8(7)
C(38)	43(8)	14(8)	9(8)	1(6)	12(7)	2(6)
C(39)	41(10)	22(8)	26(9)	-6(7)	14(9)	-16(7)
C(40)	32(8)	26(7)	44(9)	2(7)	17(8)	9(6)
C(41)	16(8)	23(8)	35(10)	13(8)	5(8)	2(6)

C(42)	19(8)	22(8)	51(10)	-1(8)	22(8)	-4(6)
C(43)	42(9)	10(8)	35(9)	3(7)	18(8)	6(6)
C(44)	49(9)	14(8)	29(9)	3(7)	12(7)	13(6)
C(45)	31(9)	55(10)	29(9)	30(8)	7(8)	19(7)
C(46)	15(8)	46(9)	20(9)	-6(8)	2(7)	2(6)
C(47)	41(9)	29(8)	28(9)	7(7)	17(8)	15(6)
C(48)	23(9)	10(7)	22(8)	-11(6)	-1(8)	3(6)
C(49)	27(8)	25(8)	39(9)	1(7)	10(8)	11(6)
C(50)	30(9)	20(7)	37(9)	13(7)	24(8)	8(6)
C(51)	40(9)	8(7)	39(9)	-7(7)	15(9)	0(6)
C(52)	42(9)	39(8)	42(10)	-13(8)	18(9)	5(7)
C(53)	17(9)	62(9)	31(9)	-15(8)	5(8)	-1(7)
C(54)	39(9)	39(8)	28(9)	10(7)	12(7)	5(6)
C(55)	25(8)	35(8)	31(8)	6(7)	5(7)	5(6)
C(56)	41(9)	33(8)	12(7)	-8(7)	-13(7)	-3(6)
C(57)	50(9)	39(8)	22(8)	6(7)	23(7)	10(6)
C(58)	60(10)	48(9)	22(8)	1(7)	6(8)	-8(7)
C(59)	44(9)	58(9)	16(8)	-18(7)	2(7)	-11(7)
C(60)	62(10)	40(8)	21(8)	-5(7)	7(8)	5(7)
C(61)	38(8)	36(8)	25(8)	-7(7)	5(7)	1(6)
C(62)	63(10)	37(9)	45(9)	-14(8)	15(8)	5(7)
C(63)	52(9)	46(9)	27(9)	1(7)	11(8)	14(7)
C(64)	78(10)	45(9)	20(8)	-20(7)	16(8)	-12(7)
C(65)	109(12)	53(9)	39(9)	-8(8)	26(9)	9(8)
C(66)	44(8)	14(7)	28(8)	6(6)	13(7)	6(6)
O(1)	65(7)	61(7)	66(7)	-18(6)	19(6)	13(5)
N(1)	77(13)	200(20)	330(30)	-260(20)	-29(15)	69(13)
C(1)	25(10)	63(13)	76(13)	31(11)	37(11)	26(9)
C(2)	42(10)	58(10)	83(13)	-7(9)	34(9)	11(7)
C(3)	160(19)	300(30)	63(15)	-9(18)	-16(15)	-120(20)
C(4)	157(19)	141(18)	138(18)	-13(17)	90(18)	39(15)
C(5)	260(30)	58(14)	290(30)	148(17)	-35(19)	-77(14)
O(2)	47(6)	35(6)	57(7)	10(5)	20(5)	-5(4)
N(2)	52(7)	35(7)	18(7)	-2(6)	6(6)	-9(6)
C(6)	11(8)	40(11)	63(12)	-18(9)	15(8)	-10(7)
C(7)	53(9)	38(8)	37(8)	1(8)	20(7)	7(6)
C(8)	52(9)	54(9)	44(9)	3(8)	30(8)	5(7)
C(9)	66(10)	40(9)	30(9)	1(7)	20(8)	13(7)
C(10)	57(9)	32(8)	43(9)	-19(7)	16(8)	-17(6)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **171** (12P-6,6'-Indi-N,N'-Ac).

	x	y	z	U(eq)
H(16)	1573	6765	2858	34
H(18)	1341	2747	2254	39
H(19)	1474	3075	1439	37
H(21)	1620	5717	3749	42
H(22)	1493	5311	4562	37
H(24)	924	2701	3541	49
H(25)	1076	3072	2742	43
H(26A)	979	2923	4550	35
H(26B)	1263	3309	4995	35
H(27A)	852	5316	4563	47
H(27B)	1136	5693	5016	47
H(28A)	790	3751	5285	39
H(28B)	1074	4117	5736	39
H(29A)	654	6101	5374	48

H(29B)	939	6474	5825	48
H(30A)	896	4729	6505	52
H(30B)	613	4346	6056	52
H(31A)	464	6632	6230	41
H(31B)	747	6962	6701	41
H(32A)	412	4757	6829	46
H(32B)	700	4960	7281	46
H(33A)	286	6891	7162	55
H(33B)	577	7138	7605	55
H(34A)	246	4884	7694	50
H(34B)	544	4963	8103	50
H(35A)	469	6950	8591	53
H(35B)	175	7031	8148	53
H(36A)	376	4777	8970	58
H(36B)	80	4919	8542	58
H(37A)	325	6850	9493	91
H(37B)	134	5605	9534	91
H(37C)	25	6897	9082	91
H(40A)	2311	6243	637	50
H(40B)	2128	6047	1028	50
H(40C)	2263	7545	1015	50
H(44)	1375	12011	280	37
H(45)	1247	12202	-769	47
H(47)	1593	8463	-853	38
H(49)	1602	9408	-1702	37
H(50)	1468	9777	-2745	31
H(52)	865	12099	-2671	48
H(53)	1008	11803	-1640	45
H(54A)	1231	11565	-3566	42
H(54B)	950	12057	-3586	42
H(55A)	1083	9231	-3808	38
H(55B)	804	9649	-3782	38
H(56A)	738	11217	-4591	42
H(56B)	1017	10834	-4613	42
H(57A)	588	8941	-4934	41
H(57B)	869	8529	-4943	41
H(58A)	542	10644	-5686	55
H(58B)	826	10303	-5683	55
H(59A)	406	8377	-6091	50
H(59B)	689	8101	-6115	50
H(60A)	342	10258	-6772	52
H(60B)	631	10087	-6773	52
H(61A)	230	8060	-7264	41
H(61B)	519	7904	-7271	41
H(62A)	451	9986	-7879	59
H(62B)	157	10017	-7902	59
H(63A)	87	7774	-8398	51
H(63B)	377	7812	-8397	51
H(64A)	273	9834	-9040	57
H(64B)	-19	9780	-9044	57
H(65A)	213	7586	-9526	101
H(65B)	4	8698	-9923	101
H(65C)	-79	7542	-9533	101
H(66A)	2075	9601	1884	43
H(66B)	2244	8183	2061	43
H(66C)	2271	9384	2553	43
H(2A)	1946	7706	4036	69
H(2B)	2238	7086	4314	69
H(3A)	2400	9417	4136	228
H(3B)	2113	10085	3945	228
H(4A)	2233	11083	4765	162
H(4B)	2496	10173	4995	162

H(5A)	2077	6817	5528	354
H(5B)	2089	6071	4935	354
H(5C)	1833	6899	4921	354
H(7A)	2311	1783	3086	50
H(7B)	2001	1735	2770	50
H(8A)	2227	3087	3806	56
H(8B)	1941	3507	3363	56
H(9A)	2129	5640	3284	54
H(9B)	2415	4969	3500	54
H(10A)	2016	2156	1689	67
H(10B)	2326	2126	1943	67
H(10C)	2176	3513	1614	67

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch

keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von (Name des anleitenden Dozenten oder der anleitenden Dozentin) betreut worden.

.....

(Jan H. Porada)

Köln, Mai 2009

Publikationsliste

Beiträge auf Konferenzen

34. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 29. - 31. März 2006

Poster: "Synthetic Ways towards Novel Indigo-based Chromophoric Mesogenes"
Jan Porada, Dirk Blunk

ORCHEM 2006, Bad Nauheim, 7. – 9. September 2006

Poster: "Synthesis of Novel Indigo-based Calamitic Chromophores Promising Liquid Crystalline Properties", Jan Porada, Dirk Blunk

35. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Bayreuth, 21. - 23. März 2007

Poster: "Self-assembling Mesogens with Isatin Core Units", Jan Porada, Dirk Blunk

ESOC 15, Dublin, 8. - 13. Juli 2007

Poster: "Colourful Liquid Crystals with an Indigo Core", Jan Porada, Dirk Blunk
Poster: "New Mesogens with Isatin Core Units", Jan Porada, Dirk Blunk

Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, 16. -19. September 2007

Poster: "Synthesis and Property Adjustment of Isatin Core Mesogens",
Jan Porada, Dirk Blunk

Poster: "Indigoid Liquid Crystals", Jan Porada, Dirk Blun

36. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Magdeburg, 12. - 14. März 2008

Vortrag: "New *N*-Heterocyclic Mesogens", Jan Porada, Dirk Blunk

...Catalysis Lowers Barriers – Groningen meets Cologne, Köln, 10. 6. 2008

Vortrag: "Thermomesomorphic Properties of Regioisomeric Isatin Derivatives",
Jan Porada, Dirk Blunk

ORCHEM 2008, Weimar, 1. - 3. September 2008

Poster: "Isatin Derivatives as New Class of Hydrogen Bond Forming Mesogenes",
Jan Porada, Dirk Blunk

37. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Stuttgart, 1. - 3. April 2009

Poster: "Exploring the Scope of Isatin as a New Headgroup Motif for Bilayer Smectics",
Jan Porada, Dirk Blunk

Lebenslauf

Zur Person

Name: Jan Porada
Geboren: 29.05.1979 in Göttingen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08.1995 bis 08. 1996
06. 1998
Auslandsaufenthalt während der 11. Klasse in Austin, Texas, USA
Felix Klein Gymnasium in Göttingen
Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

09. 1998 bis 10. 1999
Deutsches Rotes Kreuz, Krankentransport
Abschluss „Rettungssanitäter“

Studium

10. 1999 bis 10. 2001
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Vordiplom Chemie, Note „befriedigend“

04. 2002 bis 07. 2005
Universität zu Köln
Diplom Chemie, Arbeitskreis Prof. H.-G. Schmalz / Dr. D. Blunk
Thema: „Zur Synthese und Selbstorganisation neuer Indigo-Derivate“ Note: „sehr gut“

Wissenschaftl. Werdegang

09. 2005
Stipendium der Kurt-Alder-Stiftung

09. 2005 bis 07. 2009
Universität zu Köln
Promotion Chemie in Fachbereich Organische Chemie,
sowie Anstellung als Institutsassistent mit Lehraufgaben

Wissenschaftl. Weiterbildung

02. 2002 bis 05. 2005
Studentische Hilfskraft für Synthesetätigkeiten in verschiedenen Arbeitskreisen des Instituts für Organische Chemie

02. 2004
Teilnahme an einen einwöchigen Projektlabor „Organische Nanostrukturen“ der Universität Potsdam

09. 2006 und 09. 2007
Teilnahme an einer einwöchigen Theorie und Praxis Kurs:
„The Bandol Summer School on Liquid Crystals“
veranstaltet von Prof. S. T. Lagerwall in Bandol, Frankreich

