

**Darstellung und Charakterisierung
von
chiralen ionischen Flüssigkeiten mit mesogenen Eigenschaften**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Martin Tosoni
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. S. Laschat
Mitberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2008

Institut für Organische Chemie
der Universität Stuttgart
2008

Die experimentellen Arbeiten wurden unter Anleitung von Frau Prof. Dr. Sabine Laschat am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart im Zeitraum von Juni 2003 bis Dezember 2006 durchgeführt.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in folgenden Publikationen und Tagungsbeiträgen vorab veröffentlicht:

Veröffentlichungen

“Synthesis of Novel Chiral Ionic Liquids and Their Phase Behavior in Mixtures with Smectic and Nematic Liquid Crystals”, Martin Tosoni, Sabine Laschat, Angelika Baro, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2742-2749.

Poster

“Darstellung chiraler ionischer Flüssigkeiten“, M. Tosoni and S. Laschat, GDCh-Jahrestagung 2003, 06. bis 11. Oktober 2003, München.

“New ionic liquids with mesogenic properties“, M. Tosoni and S. Laschat, 33rd Topical Meeting on Liquid Crystals, 16. bis 18. März 2005, Paderborn.

“New ionic liquids with mesogenic properties“, M. Tosoni and S. Laschat, GDCh-Jahrestagung 2005, 11. bis 14. September 2005, Düsseldorf.

Mein herzlicher Dank gilt:

- Frau Prof. Dr. S. Laschat für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, die interessante Aufgabenstellung und die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen.
- Herrn Prof. Dr. F. Gießelmann danke ich für die Übernahme des Korreferats.
- Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli danke ich für seine Bereitschaft, in der Disputation als Drittprüfer zu fungieren.
- Frau Dr. A. Baro für ihre Hilfe bei den Veröffentlichungen.
- Herrn J. Rebell, Frau A. Pikulski, Frau N. Steinke, Frau N. Böres und Herrn E. Ehrlich für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen.
- Herrn Dr. W. Frey für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.
- Herrn J. Trinkner, K. Wohlbold für die Anfertigung der Massenspektren.
- Den Damen und Herren der Analytikabteilung für die Anfertigung zahlreicher Elementaranalysen.
- Frau N. Steinke, Frau N. Kapernaum und Herrn S. Sauer für die Durchführung und Auswertung der SAXS/WAXS-Messungen.
- Herrn R. Meier für die Möglichkeit zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen in der FH Aalen, sowie alle anderen Kollegen des Arbeitskreises Prof. Dr. W. Kantlehner.

- Allen meinen Arbeitskollegen für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft, ganz besonders meinen Laborkollegen Stefan, Dennis und Yana.
- Desweiteren danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- Mein größter Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	11
1 Einleitung.....	14
1.1 Ionische Flüssigkeiten.....	14
1.2 Flüssigkristalle.....	14
2 Allgemeiner Teil.....	15
2.1 Ionische Flüssigkeiten.....	15
2.1.1 Allgemeine Eigenschaften.....	15
2.1.2 Synthese.....	17
2.1.3 Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.....	19
2.1.3.1 Dampfdruck.....	19
2.1.3.2 Schmelzpunkt.....	20
2.1.3.3 Thermische Stabilität.....	21
2.1.3.4 Solvatationseigenschaften.....	21
2.1.3.5 Elektrische Leitfähigkeit.....	22
2.1.3.6 Säure/Base-Eigenschaften.....	23
2.1.3.7 Dichte.....	24
2.1.3.8 Viskosität.....	25
2.1.3.8 Ökologie und Toxikologie.....	26
2.2 Flüssigkristalle.....	27
2.2.1 Allgemeines.....	27
2.2.2 Klassifizierung von Flüssigkristallen.....	27
2.2.3 Thermotrope calamitische Flüssigkristalle.....	29
2.2.3.1 Nematische Mesophasen.....	29
2.2.3.2 Cholesterische Mesophasen.....	30
2.2.3.3 Smektische Mesophasen.....	31
2.2.3.4 Chirale Flüssigkristalle.....	33
2.2.4 Charakterisierung von Mesophasen.....	34

2.2.4.1	Polarisationsmikroskopie.....	35
2.4.4.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	35
2.2.4.3	Röntgenbeugung.....	37
3	Problemstellung und Zielsetzung.....	39
4	Synthese von Imidazolium- und Pyridiniumsalzen.....	42
4.1	Synthese von (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhalogeniden 13a – c	42
4.2	Synthese von (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-pyridiniumhalogeniden 14a – c	48
4.3	Synthese von substituierten (3' <i>R</i>)-Citronellyl-pyridiniumbromiden 29 – 32	52
4.4	Synthese von weiteren (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumsalzen 34a – d und (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-3-pyridiniumsalzen 35a – d	56
4.5	Synthese von (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-3-alkylimidazoliumbromiden 39a – e und (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-3-dodecylimidazoliumtetrafluoroborat 40	59
4.6	Synthese von (3' <i>R</i> ,3'' <i>R</i>)-1-Dicitronellyl-3-imidazoliumbromid 41	61
4.7	Synthese von Citronellyloxycarbonyl-pentyl-pyridinium- und -imidazo- liumsalzen 44 – 46	62
4.8	Synthese von (4' <i>S</i>)-(4'-methyldodecyl)-pyridiniumbromid 51 und (4' <i>S</i>)- 1- Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid 52	65
4.9	Synthese von 1-Dodecylpyridiniumthiocyanat 54	68
4.10	Synthese von 1-(2'-propinyl)-pyridiniumbromid 66 und 1-Methyl-3-(2'- propinyl)-imidazoliumbromid 67	70
4.11	Synthese von 1-(9'-Methylantraceny)-pyridiniumbromid 72 und 1- Methyl-3-(9'-methylantraceny)-imidazoliumbromid 73	74
4.12	Synthese von (3' <i>R</i>)-3-Methyl-1-citronellyl-benzimidazoliumbromid 76 und 3-Methyl-1-octadecyl-benzimidazoliumbromid 77	77
4.13	Synthese von 4-Benzyl-1-octadecylpyridiniumbromid 79 und weiteren (3' <i>R</i>)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumsalzen 80 – 83	80
4.14	Synthese von 1-Octadecyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid 85 und weiteren (3' <i>R</i>)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumsalzen 86– 89	82

4.15	Synthese von 1-(4'-Tetradecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid 95 , 1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid 96a und 1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid 96b	84
4.16	Synthese von 1-(3',4',5'-Tris-dodecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid 102 und 1-Methyl-3-(3',4',5'-tris-dodecyloxy-benzyl)-imidazolium- bromid 103	89
4.17	Synthese von (3''R)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonyl-pentyl)-3-methyl imidazoliumbromid 7	92
5	Experimenteller Teil	99
5.1	Analytik und Apparate.....	99
5.2	Lösungsmittel und Reagenzien.....	103
5.3	Arbeitstechniken.....	103
5.4	Versuche zu Kapitel 4.1.....	104
5.5	Versuche zu Kapitel 4.2.....	110
5.6	Versuche zu Kapitel 4.3.....	113
5.7	Versuche zu Kapitel 4.4.....	122
5.8	Versuche zu Kapitel 4.5.....	131
5.9	Versuche zu Kapitel 4.6.....	142
5.10	Versuche zu Kapitel 4.7.....	143
5.11	Versuche zu Kapitel 4.8.....	147
5.12	Versuche zu Kapitel 4.9.....	153
5.13	Versuche zu Kapitel 4.10.....	155
5.14	Versuche zu Kapitel 4.11.....	158
5.15	Versuche zu Kapitel 4.12.....	162
5.16	Versuche zu Kapitel 4.13.....	166
5.17	Versuche zu Kapitel 4.14.....	172
5.18	Versuche zu Kapitel 4.15.....	179
5.19	Versuche zu Kapitel 4.16.....	186
5.20	Versuche zu Kapitel 4.17.....	192
6	Anhang	198

6.1	Röntgenstrukturanalyse von 73	198
6.2	Röntgenstrukturanalyse von 77	209
6.3	Texturbilder.....	226
6.4	Liste der nummerierten Verbindungen.....	230
7	Zusammenfassung	234
8	Abstract	245
9	Literaturverzeichnis	256
	Lebenslauf	260

Abkürzungsverzeichnis

[α]	Spezifischer Drehwert (in $\text{kg grad}^{-1} \text{ dm}^{-1}$)
abs.	absolut
Ac	Acetyl
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
[Bu ₃ NMe]	Tributylmethyllummonium
[Bu ₄ N]	Tetrabutylammonium
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[C ₁ MIM]	1,3-Dimethylimidazolium
[C ₂ MIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[C ₄ MIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[C ₆ MIM]	1-Hexyl-3-methylimidazolium
[C ₈ MIM]	1-Octyl-3-methylimidazolium
[C ₁₀ MIM]	1-Decyl-3-methylimidazolium
Col	Columnar
Col _h	Columnar hexagonal
Cr	Kristalliner Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
d	Tag
d	Doublett (NMR)
DC	Dünnschichtgromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektronspray-Ionisation
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
FT-IR	Fourier transform Infrarot Spektroskopie
G	Glasumwandlung

GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde
HRMS	hochaufgelöstes Massenspektrum
Hz	Hertz (NMR)
I	Isotropiepunkt [°C]
IL	Ionic liquid, ionische Flüssigkeit
J	Kopplungskonstante
Λ	elektrische Leitfähigkeit
Λ_0	elektrische Grenzleitfähigkeit
Lit.	Literatur
MALDI-TOF-MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Massenspektrometrie
mbar	Millibar
min.	Minute
MS	Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl: Kehrwert der Wellenlänge
N	Nematisch
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PE	Petrolether tiefsiedend (30-75 °C)
Ph	Phenyl
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	Parts per million (NMR)
q	Quartett (NMR)
quin	Quintett (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
RT	Raumtemp. (22°C)
s	Singulett (NMR)
Sm	Smektisch
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> Butyl
<i>tert</i>	tertiär

Tf	Trifluormethansulfonyl
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
[Tf ₂ N]	Bis-trifluormethansulfonimid
TGBA	Twisted Grain Boundary A
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Ts	4-Toluolsulfonyl
U _z	Zersetzungsspannung
u. a.	unter anderem
UV/VIS	Ultraviolett-sichtbares Licht
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Substanzen, die ausschließlich aus Ionen bestehen. Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen, die gewöhnlich hochschmelzend, hochviskos und sehr korrosiv sind, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrigviskos. Durch die große Menge an verfügbaren Kationen und Anionen ist die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten nahezu unbegrenzt.

Die steigende Zahl der Publikationen und Patente, die ionische Flüssigkeiten zum Thema haben, bekundet das Interesse der internationalen Forscher und der Industrie an diesem Zweig der Chemie.

1.2 Flüssigkristalle

Die drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig sind hinreichend bekannt. Jedoch existieren auch Verbindungen, welche zusätzliche Phasen zwischen dem festen und flüssigen Zustand aufweisen. Diese Besonderheit wird als „flüssigkristalliner Zustand“ oder Mesophase bezeichnet. Mesophase leitet sich von dem griechischen Wort „meso“ ab, was soviel wie „dazwischen, mittig“ bedeutet.

Diese Verbindungsklasse weist sowohl Eigenschaften von Flüssigkeiten als auch von Kristallen auf. Mit ersteren haben sie die Beweglichkeit und Viskosität, mit letzteren anisotrope physikalische Eigenschaften gemeinsam. Der Ordnungsgrad ist höher als in Flüssigkeiten und niedriger als im Kristallsystem. Im flüssigen Zustand haben Moleküle drei Freiheitsgrade der Rotation, wobei diese bei sperrigen Molekülen eingeschränkt sein können, im kristallinen Zustand sind die Moleküle im Gitter fixiert. Bei Mesophasen sind die Freiheitsgrade der Translation und Rotation gegenüber der isotropen flüssigen Phase eingeschränkt. Der Übergang anisotrop-kristallin → anisotrop-flüssig verursacht zwar ein Zusammenbrechen des Kristallgitters, die Moleküle behalten jedoch eine bestimmte Vorzugsrichtung bei.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Ionische Flüssigkeiten

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften

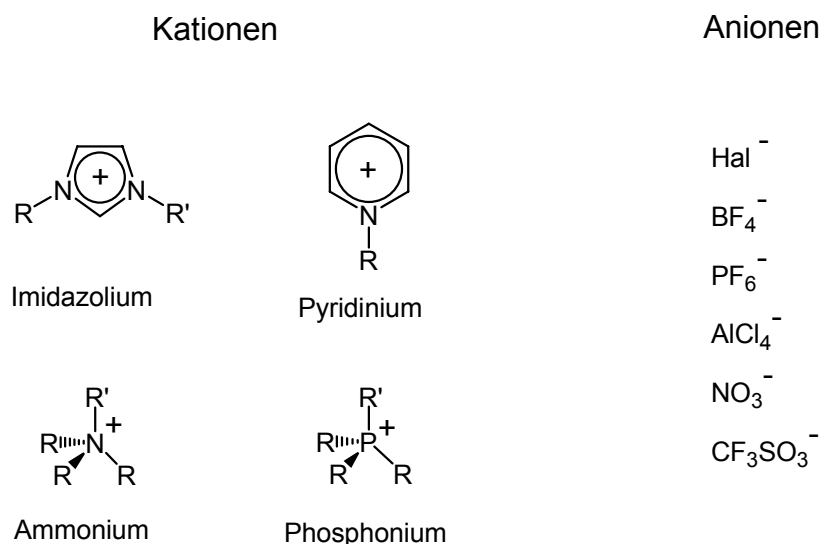
Die Geburtsstunde der ionischen Flüssigkeiten war im Jahre 1914, als P. Walden mit einer Veröffentlichung über die Eigenschaften von Ethylammoniumnitrat erstmals ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz geschaffen hat.^[1] Seitdem ist viel geschehen auf dem Gebiet der „Ionic Liquids (oder IL)“.

Aufgrund ihres salzartigen Charakters und der damit verbundenen elektrischen Leitfähigkeit wurden flüssige Salze zunächst ausschließlich in elektrochemischen Anwendungen, wie z. B. Batterien und Akkumulatoren eingesetzt. Zu der ersten Generation von ionischen Flüssigkeiten gehören Chloraluminat-Schmelzen, welche aus einem organischem Chlorid-Salz und Aluminiumchlorid hergestellt werden. Je nach Verhältnis der Lewis-Säure erhält man basische, neutrale oder saure Verbindungen. Hurley und Wier veröffentlichten 1948 einige Patente über die Elektroabscheidung von Aluminium in Mischungen aus 1-Ethylpyridiniumhalogeniden und AlCl_3 in aromatischen Lösungsmitteln.^[2, 3] Allerdings ist die Handhabung und Lagerung der Chloraluminat-Schmelzen wegen ihrer hohen Oxophilie doch ziemlich erschwert. Seit neuester Zeit finden ionische Flüssigkeiten Einsatz in Farbstoffsolarzellen (Dye Sensitized Solar Cells), in Brennstoffzellen und in „Superkondensatoren“ mit hoher Kapazität.

Später wurde deren Potential aber auch für chemische Synthesen und andere Aufgaben entdeckt. Dabei können sie sowohl das Reaktionsmedium als auch die Katalysatorspezies darstellen, oft beides zur gleichen Zeit. Besonders als Reaktionsmedien sind die ionischen Flüssigkeiten nützlich,^[4, 5] weil sie aufgrund der ionischen Struktur fast keinen Dampfdruck besitzen und so keine Verluste durch Verdampfen entstehen. Dies ist neben betriebs-wirtschaftlichen Aspekten auch aus Umweltschutzgründen ein Vorteil, was ihnen den Namen „Green Solvents“ einbrachte.

In den achtziger Jahren tauchten die ersten ionischen Flüssigkeiten auf Dialkylimidazolium-Basis auf. Hussey und Wilkes stellten z. B. die Verbindung 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid dar, im Folgenden als [EMIM]Cl abgekürzt.^[6] Mischungen aus [EMIM]Cl und AlCl₃ wurden erfolgreich für Friedel-Crafts-Reaktionen eingesetzt.^[6, 7] Verständlicherweise waren auch diese Systeme noch relativ empfindlich gegen Wasser. Dies änderte sich jedoch als Zaworotko und Wilkes in den neunziger Jahren ionische Flüssigkeiten mit Anionen untersuchten, welche nun viel toleranter gegenüber Wasser waren.^[8] Typische Vertreter solcher Anionen sind etwa BF₄⁻, PF₆⁻, CH₃COO⁻, CF₃SO₃⁻ oder NO₃⁻.

Seit diesem Zeitpunkt wurden vor allem ionische Flüssigkeiten mit BF₄⁻ und PF₆⁻ favorisiert, weil diese aufgrund der Stabilität für die Industrie zunehmend interessanter wurden. Jedoch ist dabei auch der Umweltaspekt sehr wichtig, wie die Entwicklung von halogenfreien Schmelzen durch Wasserscheid zeigt.^[9, 10] Bei derartigen Verbindungen können keine schädlichen Halogene durch thermische Zersetzung freigesetzt werden. In Schema 1 sind einige typische Vertreter möglicher Kationen und Anionen dargestellt.



Schema 1: häufigste Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten

Die Vielzahl an möglichen ionischen Flüssigkeiten führte zu stetig wachsendem Interesse und auch neuen zahlreichen Anwendungen. So sei z. B. der Einsatz als

alternatives Extraktionsmittel bei der Erdöl- oder Dieselkraftstoff-Entschwefelung genannt.^[11] Auch in der Stofftrennung lassen sich diese neuartigen Schmelzen einsetzen, wie es bei der Gastrennung von Methan und Schwefeldioxid geschieht.^[12] Heute werden ionische Flüssigkeiten aber vor allem in der Katalyse eingesetzt, wobei sie auch zusammen mit Metallkomplexen auf Silica- oder Aluminiumoxid-Träger aufgebracht werden. Diese Form der heterogenen Katalyse wurde u. a. von Wasserscheid mit 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat ([BMIM]PF₆) untersucht.^[13]

Eine weitere Sparte der Chemie nutzt ebenfalls den Einsatz ionischer Flüssigkeiten, nämlich die Biokatalyse. Hier dienen sie als Lösemittel für Enzyme und nehmen Einfluss auf Reaktivität und Selektivität der jeweiligen Reaktionen.^[14]

Erwähnt werden soll auch die Verwendung in der Analytik, wie etwa in der Elektrophorese, als Matrix-Material für MALDI-TOF-MS oder als Lösungsmittel für die Karl-Fischer-Wasserbestimmung.

Durch die unzähligen Kombinationsmöglichkeiten kann man annehmen, dass sich für jedes Problem ein nahezu maßgeschneidertes Salz synthetisieren lässt, mit genau abgestimmten Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Dichte, Viskosität usw.. Man spricht daher in diesem Zusammenhang auch von „Designer Solvents“.

2.1.2 Synthese

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten geschieht sehr häufig via Quaternisierung (Schema 2). Dabei werden typischerweise tertiäre Amine durch Alkylierung in quartäre Ammoniumverbindungen überführt. Das Alkylierungsreagenz bestimmt dabei dann die Reaktivität und die eingeführte Alkylgruppe (Tabelle 1).

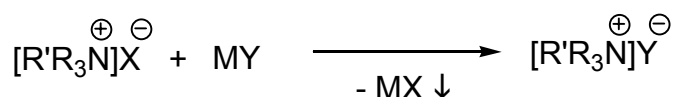


Schema 2

Tabelle 1: Alkylierungsmittel für einige ausgewählte ionische Flüssigkeiten^[6, 15-17]

Ionische Flüssigkeit	Alkylierungsreagens	Schmelzpunkt [°C]
[EMIM]CF ₃ SO ₃	Methyltriflat	-9
[BMIM]CF ₃ SO ₃	Methyltriflat	16
[BMIM]Cl	Chlorbutan	68
[EMIM]I	Ethyljodid	80
[Bu ₃ NMe]Cl	Methylchlorid	108

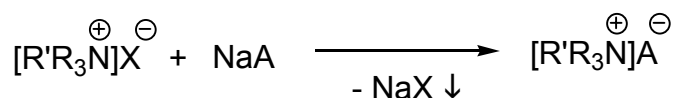
Wird ein anderes Anion gewünscht, so kann dies durch einen Anionenaustausch bewerkstelligt werden. Dabei wird ein Metallsalz vom Typ M⁺Y⁻, unter Ausfällung von M⁺X⁻ eingesetzt. Dabei laufen die Reaktionen praktisch quantitativ ab (Schema 3).



Schema 3

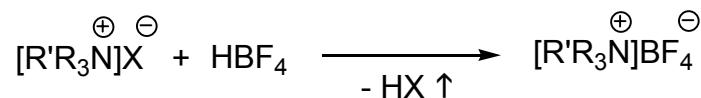
Hierbei verwendet man häufig Silbersalze Ag⁺Y⁻, welche schwerlösliche Silberhalogenide AgX bilden und einfach durch Filtration abgetrennt werden können. So wird auch ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Produkt sichergestellt. Beispiele für derartige Metallsalze sind: AgBF₄, AgPF₆, AgSCN, AgNO₃, etc.^[18]

Um den Einsatz der teuren Silberverbindungen zu vermeiden, kann man die Reaktion auch mit Natriumsalzen NaY durchführen. Sofern diese sich in Aceton lösen, was z. B. für NaBF₄, NaPF₆, NaSCN zutrifft. Jedoch geht dies nur für ionische Flüssigkeiten mit Chlorid oder Bromid als Anion. Das entstehende Natriumhalogenid fällt dann in Aceton aus und der Austausch ist vollzogen. Iodid geht nicht, weil sich Natriumiodid in Aceton lösen würde und man Mischungen erhält (Schema 4).^[18]



Schema 4

Eine weitere Möglichkeit des Austausches wäre die Verdrängung eines Halogenid-Ions durch eine starke Säure, was aber oft in unreinen Produkten und schlechten Ausbeuten resultiert. Derartige Reaktionen sind mit HBF_4 bekannt (Schema 5).



Schema 5

Generell ist es wichtig, dass die eingesetzten Edukte eine hohe Reinheit besitzen, weil die Reinigungsmöglichkeiten der Produkte sehr begrenzt sind. Eine Destillation ist nicht möglich, da die ionischen Flüssigkeiten einen verschwindend geringen Dampfdruck besitzen. Daher ist es zweckmäßig, die verwendeten Edukte vorher zu destillieren und die Reaktionstemperatur nicht zu hoch zu wählen.

2.1.3 Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Wie bereits erwähnt, lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend von der Art der Kationen und Anionen beeinflussen.

2.1.3.1 Dampfdruck

Ionische Flüssigkeiten besitzen einen extrem niedrigen Dampfdruck. Auch wenn bisher fälschlicherweise oft von gar keinem Dampfdruck die Rede war, konnte dieser in letzter Zeit bestimmt werden.^[19] Bei 25 °C befindet sich der Dampfdruck in der Größenordnung von 10^{-13} bar. Bestimmte ionische Flüssigkeiten lassen sich sogar destillieren. Aufgrund des vernachlässigbar kleinen Dampfdruckes, bilden ionische Flüssigkeiten keine Azeotrope mit anderen Stoffen.

2.1.3.2 Schmelzpunkt

Sowohl Anion wie auch Kation haben gleichermaßen Einfluss auf den Schmelzpunkt der resultierenden ionischen Flüssigkeit. Die Gründe für den niedrigen Schmelzpunkt der organischer Kationen im Vergleich zu klassischen anorganischen Salze sind in der niedrigen Symmetrie und den geringen Wechselwirkungen der Kationen zu finden.^[15, 20-22]

Beim Alkylimidazolium-Kation nimmt der Schmelzpunkt zunächst mit zunehmender Kettenlänge ab, um beim Octylrest ein Minimum zu haben und steigt schließlich mit weiterer Kettenlänge erneut an (Tabelle 2).

Tabelle 2: Einfluss der Kettenlänge am Kation auf die Schmelzpunkte^[23-25]

Ionische Flüssigkeit	Schmelzpunkt [°C]
[C ₁ MIM]Cl	125
[C ₂ MIM]Cl	87
[C ₄ MIM]Cl	65
[C ₈ MIM]Cl	12
[C ₁₀ MIM]Cl	38

Die Schmelzpunkte von Imidazolium-Salzen verschiedener Anionen bei gleichbleibendem Kation sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Einfluss des Gegenions auf den Schmelzpunkt^[5]

Imidazolium-Salz	Schmelzpunkt [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]CF ₃ SO ₃	- 9
[EMIM]CF ₃ COO	- 14

2.1.3.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität wird sowohl vom Anion bzw. Kation beeinflusst. Da ionische Flüssigkeiten meist durch Quarternisierung hergestellt werden, können sie prinzipiell bei hohen Temperaturen eine Rückreaktion zum Amin eingehen. Sie können sich durch De- und Umalkylierungen zersetzen, wobei tendenziell gilt, dass die stabilsten ionischen Flüssigkeiten solche auf Imidazolium-Basis sind. So liegt zum Beispiel die Zersetzungstemperatur von [EMIM][(CF₃SO₂)₂N] bei über 400 °C.^[3] Entscheidend für die Zersetzung ist die Stabilität der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung im Grundkörper.

2.1.3.4 Solvatationseigenschaften

Grundsätzlich lässt sich hier sagen, dass die Polarität des Kations das Löslichkeitsverhalten weitgehend bestimmt. Je polarer die Kationen, desto leichter lassen sich die ionischen Flüssigkeiten in polaren Medien, wie EtOH oder CHCl₃ lösen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether oder Et₂O ist dann meist keine Solvatation möglich. Im Falle der Dialkylimidazoliumsalze, wird die Polarität durch die Kettenlänge bestimmt. Je länger die Alkylketten, desto mehr kommt der unpolare Charakter zum Vorschein.

Aber auch die Anionen können durchaus entscheidend sein, wie man an der Mischbarkeit von [BMIM]-Salzen mit Wasser beobachten kann. Während sich Systeme mit den Anionen Br⁻ und CF₃COO⁻ vorzüglich mit Wasser mischen, ist dies bei PF₆⁻ und [(CF₃SO₂)₂N]⁻ nicht der Fall.

In jüngster Zeit hat überkritisches CO₂ im Kombination mit ionischen Flüssigkeiten verstärkte Bedeutung erlangt.^[26] Die Extraktion mit überkritischem CO₂ wird bereits großtechnisch durchgeführt, etwa bei der Extraktion von Naturstoffen, wie z. B. Koffein zur Herstellung von entkoffeiniertem Kaffee. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten bringt den Vorteil, dass sich diese nicht in der CO₂-Phase lösen. Umgekehrt lösen sich jedoch bis zu 60mol% CO₂ (bei 80 bar) in ionischen Flüssigkeiten. Somit sind Extraktionen von organischen Stoffen möglich, ohne dabei einen Verlust der ionischen Phase hinnehmen zu müssen.

2.1.3.5 Elektrische Leitfähigkeit

Ionische Flüssigkeiten besitzen eine elektrische Leitfähigkeit, welche jedoch, verglichen mit klassischen Salzschnmelzen etwas geringer ausfällt. Da es sich um starke Elektrolyte handelt, gilt hier für kleine Konzentrationen das Kohlrausch-Gesetz (Gleichung 1). Mit Λ_0 wird der Wert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} bei unendlicher Verdünnung (Grenzleitfähigkeit) bezeichnet. Die Grenzleitfähigkeit Λ_0 ist einer direkten Messung nicht zugänglich, da bei unendlicher Verdünnung keine Leitfähigkeit mehr gemessen werden kann. Sie kann jedoch durch graphische Extrapolation bestimmt werden. Dazu trägt man die Äquivalentleitfähigkeiten gegen die Wurzel der verschiedenen Konzentrationen auf.

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - k\sqrt{c} \quad (\text{Gleichung 1})$$

In Abbildung 1 sind die Äquivalentleitfähigkeiten von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid in Methanol angegeben. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur.^[27]

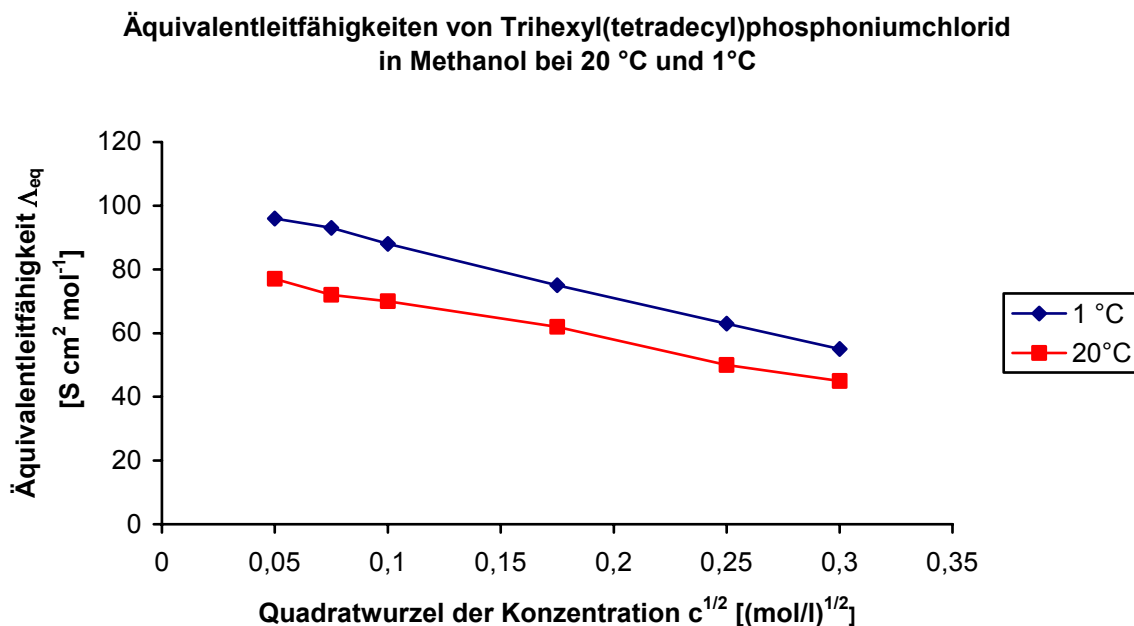


Abbildung 1: Äquivalentleitfähigkeiten von Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid bei 20 °C und 1 °C^[27]

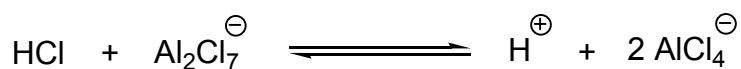
2.1.3.6 Säure/Base-Eigenschaften

Für die Acidität der ionischen Flüssigkeiten ist vor allem die Natur des Anions ausschlaggebend. Durch die Wahl des Anions sind basische, neutrale oder saure Verbindungen möglich. Dementsprechend sind stark koordinierende oder nicht koordinierende Eigenschaften zu beobachten. In Tabelle 4 ist eine kleine Auswahl einiger Anionen aufgeführt. Nicht stöchiometrische Mischungen sind ebenso möglich.

Tabelle 4: Aciditäten verschiedener Gegenionen

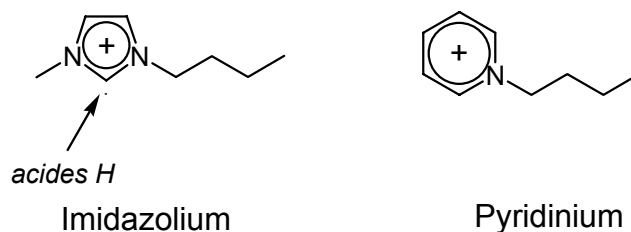
basisch/ stark koordinierend	neutral/ schwach koordinierend	sauer/ nicht koordinierend
Cl ⁻	AlCl ₄ ⁻	Al ₂ Cl ₇ ⁻
CH ₃ COO ⁻		Al ₃ Cl ₁₀ ⁻
NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	
SO ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	

Es sind Mischungen aus Mineralsäuren und Chloraluminat-Schmelzen bekannt, deren Acidität deutlich über der von reiner konz. Schwefelsäure liegt, wie durch NMR-Experimente gezeigt werden konnte.^[28] Die Bildung solcher „Supersäuren“ ist in Schema 6 angegeben und beruht auf der Entstehung von praktisch unsolvatisierten Protonen.



Schema 6

In weitaus geringerem Maße trägt das Kation zur Acidität der ionischen Flüssigkeit bei. Vergleicht man z. B. Pyridinium- und Imidazoliumverbindungen, so hat das Imidazoliumderivat eine größere Brønsted-Acidität aufgrund des sauren H-Atoms an der C-2-Position (Schema 7).



Schema 7

2.1.3.6 Dichte

Die Dichten von ionischen Flüssigkeiten bewegen sich in einem Bereich von 0.8 bis 2.5 g/cm³. In Tabelle 5 sind verschiedene Dichten von 1-Butyl-3-methylimidazolium-Salzen angegeben. Dabei fällt auf, dass die Dichte mit zunehmendem Anionenradius ansteigt. Neben dem Anion hat auch die Beschaffenheit des Kations einen minimalen Einfluss auf den Dichtebereich (Tabelle 5).^[29, 30]

Tabelle 5: Dichten von [BMIM]-Salzen bei 20 °C^[29, 30]

Imidazolium-Salz	Dichte [g/cm ³]
[BMIM]Cl	1.17
[BMIM]BF ₄	1.21
[BMIM]PF ₆	1.36
[BMIM]Br	1.42
[BMIM]SbF ₆	1.70

2.1.3.7 Viskosität

Für die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten sind van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen ausschlaggebend. So beobachtet man beim [BMIM]Br eine besonders hohe Viskosität, die mit starken Wasserstoffbrücken zwischen den aciden Imidazolium-Wasserstoffatomen und den basischen Halogenionen erklärt

werden kann.^[5] Beim Triflimid-Anion findet man kaum Wasserstoffbrückenbindungen, was sich in einer geringen Viskosität widerspiegelt. (Tabelle 6).^[31, 32]

Tabelle 6: dynamische Viskositäten von [BMIM]-Salzen bei 25 °C^[31, 32]

Imidazolium-Salz	dyn. Viskosität [g cm ⁻¹ s ⁻¹]
[BMIM]Tf ₂ N	0.50
[BMIM]BF ₄	0.92
[BMIM]PF ₆	2.89
[BMIM]Cl	7.30
[BMIM]Br	14.62

Bei den Kationen wird die Viskosität vor allem durch die Alkyl-Seitenkettenlänge bestimmt. Eine längere Seitenkette bewirkt einen Anstieg der Viskosität aufgrund zunehmender van-der-Waals-Wechselwirkungen (Tabelle 7).^[31, 33, 34]

Tabelle 7: dynamische Viskositäten von BF₄⁻-Salzen bei 25 °C^[31, 33, 34]

Imidazolium-Salz	dyn. Viskosität [g cm ⁻¹ s ⁻¹]
[C ₂ MIM]BF ₄	0.37
[C ₃ MIM]BF ₄	1.03
[C ₄ MIM]BF ₄	0.92
[C ₈ BMIM]BF ₄	1.33
[C ₁₀ BMIM]BF ₄	1.92

Außerdem sind die Viskositäten stark temperaturabhängig. So findet man für [BMIM]PF₆ eine Abnahme der Viskosität von 2.86 auf 0.28 g cm⁻¹ s⁻¹ bei Temperaturerhöhung von 20 auf 70 °C. Durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln lässt sich die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten ebenfalls herabsetzen.

2.1.3.8 Ökologie und Toxikologie

Da der Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten verschwindend gering ist, geht kaum Substanz durch Verdampfen verloren, wie es bei herkömmlichen organischen Lösungsmitteln der Fall wäre. Auch die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten nicht brennbar sind, trägt zur Arbeits- und Umweltsicherheit bei. Deswegen fällt immer wieder oft der Begriff der „Green Chemistry“. Dies erscheint durchaus berechtigt, wenn man bedenkt, dass eine Vielzahl von chemischen Reaktionen problemlos in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden kann. Oft wird dabei noch das Katalysator-Recycling und die Produktabtrennung entscheidend erleichtert.

Allerdings besitzt auch diese Verbindungsklasse eine Toxizität, welche erst in jüngerer Zeit untersucht wurde und wird. Für Verbindungen der Imidazolium-Klasse konnten Stepnowski, Skladanowski, Ludwiczak und Laczynska herausfinden, dass längere Alkylketten (ab C₁₀) eine größere Cytotoxizität aufweisen als kurzkettenige.^[35] Auf gewisse Wasserorganismen wirken ionische Flüssigkeiten ebenfalls giftig. So untersuchte Bernot die Wirkung von [BMIM]-Salzen auf Wasserflöhe (*Daphnia magna*) und stellte fest, dass die Toxizität von [BMIM]BF₄ höher als von NaBF₄ ist.^[36] Worauf die Giftwirkung genau beruht, konnte jedoch nicht geklärt werden. Möglicherweise kann das lipophilere [BMIM]BF₄ die Zellwände leichter durchdringen.

Jedoch wurde den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu den Standard-Lösungsmitteln, wie Chloroform, Dichlormethan oder Diethylether eine deutliche niedrigere Giftwirkung bescheinigt. Weitere toxikologische Untersuchungen, insbesondere Auswirkungen auf die Umwelt stehen noch aus.

2.2 Flüssigkristalle

2.2.1 Allgemeines

Der österreichische Botaniker F. Reinitzer entdeckte 1888, dass der Benzoesäure-ester des Cholesterins scheinbar zwei Schmelzpunkte besitzt. Die Substanz schmilzt bei 145.5 °C zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 178.5 °C eine plötzliche Aufklärung zeigt. Beim Erkalten der Schmelze traten die beobachteten Effekte in umgekehrter Reihenfolge auf. Zwischen den beiden Punkten war unter einem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren ein intensives Farbspiel zu beobachten.^[37]

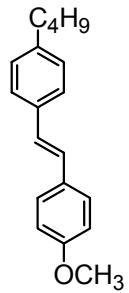
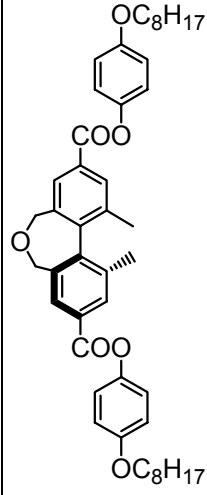
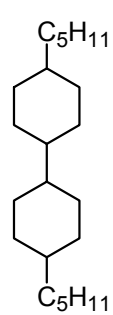
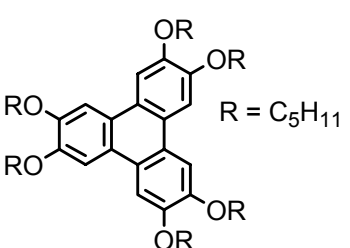
Flüssigkristalle finden heute in vielen Bereichen Verwendung. Hier sei kurz die Anwendung als elektrooptische Anzeigeeinheiten („Liquid Crystal Displays“, LCD's oder „Thin Film Transistor Displays“, TFT-Displays) erwähnt.^[38] Durch elektrische Felder kann in nematisch-flüssigkristallinen Filmen eine Änderung des Ordnungszustandes hervorgerufen werden, die dann eine Änderung optischer Eigenschaften, wie z.B. Farbe, Transparenz, Doppelbrechung und Lichtstreuung mit sich bringt. Desweiteren verwendet man Mesophasen in der Lasertechnik als sehr schnell steuerbare Gitter,^[39] sowie in der GC-Analytik zur Trennung schwer trennbarer Stoffgemische. Die flüssigkristalline Phase dient als stationäre Phase und auf diese Weise lassen sich z. B. die Isomere des Xylols trennen.^[40]

2.2.2 Klassifizierung von Flüssigkristallen

Man unterscheidet zwei Arten: *thermotrope* Systeme bestehen aus einer Komponente und *lyotrope*, aus mindestens zwei Komponenten. Dabei ist die Bildung der flüssigkristallinen Phase von dem Mischungsverhältnis abhängig. Die Bestimmung von Phasenübergängen und deren Enthalpien geschieht durch differentielle Kalorimetrie (DSC); die Charakterisierung der Art von Mesophasen erfolgt durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und Polarisationsmikroskopie. Da Mesophasen doppelbrechend sind, wird das einfallende polarisierte Licht in zwei Strahlen aufgespalten. Die auftretenden Interferenzen liefern für unterschiedliche Mesophasen charakteristische Muster („Texturen“).

Innerhalb der Gruppe der thermotropen Flüssigkristalle unterscheidet man zwischen stäbchenförmigen und scheibenförmigen Molekülformen. Diese können *calamitsche*, und *diskotische* Phasenstrukturen ausbilden, welche in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

Tabelle 8: Phasenstrukturen von thermotropen Flüssigkristallen

Molekülform	stäbchenförmig			scheibenförmig	
Mesophasen	calamitsch			diskotisch	
	nematisch	cholesterisch	smektisch	nematisch	columnar
Beispiele					

Die stäbchenförmigen Moleküle bestehen meist aus einem starren, aromatischen System mit beweglichen Alkylketten. Hierbei unterscheidet man drei weitere Anordnungen: *nematisch* (N), *cholesterisch* (Ch) und *smektisch* (Sm).

Die scheibchenförmigen Moleküle bestehen im einfachsten Fall aus hexasubstituierten Benzolringen mit flexiblen terminalen Seitengruppen. Diese diskotischen Flüssigkristalle können *nematische* (N) oder *columnare* (C) Anordnungen induzieren und ordnen sich in diskreten Stapeln an.

Inzwischen sind jedoch noch weitere Arten von Molekülen bekannt geworden, welche z. B. schalenförmig, bananenförmig oder schwalbenschwanzförmig sind.^[41] Eine Zuordnung in die jeweilige Gruppe kann oft nur schwer erfolgen, da die Grenzen fließend zu sein scheinen.

2.2.3 Thermotrope calamitische Flüssigkristalle

Die Klassifizierung der thermotropen calamitischen Flüssigkristalle wurde von Friedel bestimmt. Er schlug die Einteilung in nematische, cholesterische und smektische Phasen vor. Die Namen der Phasen stammen aus dem Griechischen und beschreiben die Eigenart der jeweiligen Phase. So kommt smektisch von dem griechischen Wort „smegma“ für Seife, weil diese Mesophase bei seifenartigen Verbindungen beobachtet wurde. Die Bezeichnung nematisch leitet sich von „nema“ (griech.: Faden) ab, weil unter dem Polarisationsmikroskop fadenartige Texturen zu sehen sind.

2.2.3.1 Nematische Mesophasen

In der nematischen Mesophase ordnen sich die Moleküle weitgehend parallel zu einer Vorzugsrichtung \vec{n} an, wie in Abbildung 2 gezeigt wird. Da jedoch keine vollständige Parallelausrichtung eintritt, ordnen sich die Moleküle mit ihrer Längsachse unter einem Winkel ϑ in einer statistischen Verteilung um den Direktor \vec{n} an. Die nematische Phase sieht aufgrund der hohen Lichtstreuung sehr trüb aus. Die Temperatur bei der eine Mesophase in die isotrope flüssige Phase übergeht, wird Klärpunkt genannt.

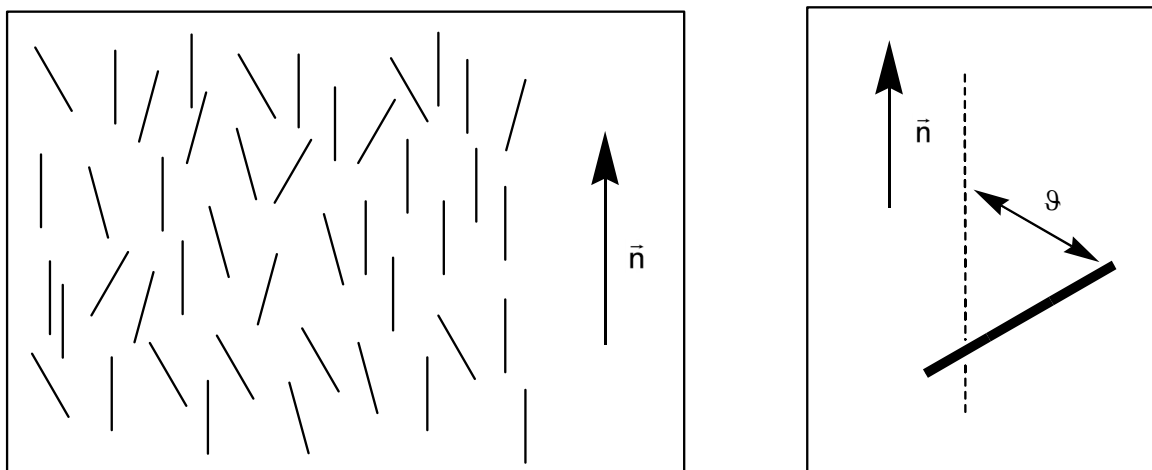


Abbildung 2: Anordnung im nematischen Flüssigkristall

Um die Anordnung der Moleküle mathematisch zu beschreiben, eignet sich der Ordnungsparameter S (Gleichung 2).

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle \quad (\text{Gleichung 2})$$

Es sind drei theoretische Grenzwerte denkbar:

a.) $S = -0.5$

Richten sich die Moleküle alle senkrecht zum Direktor aus, so ergibt sich mit $\vartheta = 90^\circ$ der Ordnungsgrad $S = -0.5$. Allerdings hat man experimentell noch keine negativen Werte für S gefunden.

b.) $S = 0$

Befinden sich die Moleküle in völliger Unordnung wie es in der isotropen Phase der Fall ist, so beträgt der Ordnungsgrad $S = 0$.

c.) $S = 1$

Sind die Moleküle alle perfekt geordnet, so beträgt der Winkel $\vartheta = 0^\circ$ und der Ordnungsgrad ist $S = 1$. Dieser Wert wird jedoch nur im idealen Flüssigkristall oder mit Hilfe von elektrischen oder magnetischen Feldern erreicht. Für nematische Flüssigkristalle findet man üblicherweise Ordnungsgrade von 0.4 bis 0.8.

2.2.3.2 Cholesterische Mesophasen

Die cholesterische Mesophase (Ch) ist der nematischen sehr ähnlich. Auch hier ist eine Parallelausrichtung der Molekülachsen gegeben. Allerdings ist in der cholesterischen Phase der Direktor in benachbarten Schichten um einen konstanten Winkel verdreht und beschreibt eine Schraube um die zu ihm senkrechte Helixachse (siehe Abbildung 3). So könnte man cholesterische Mesophasen auch als gegeneinander verdrehte nematische Phasen ansehen. Eine Besonderheit ist die hohe optische Rotation dieser Klasse der Flüssigkristalle.

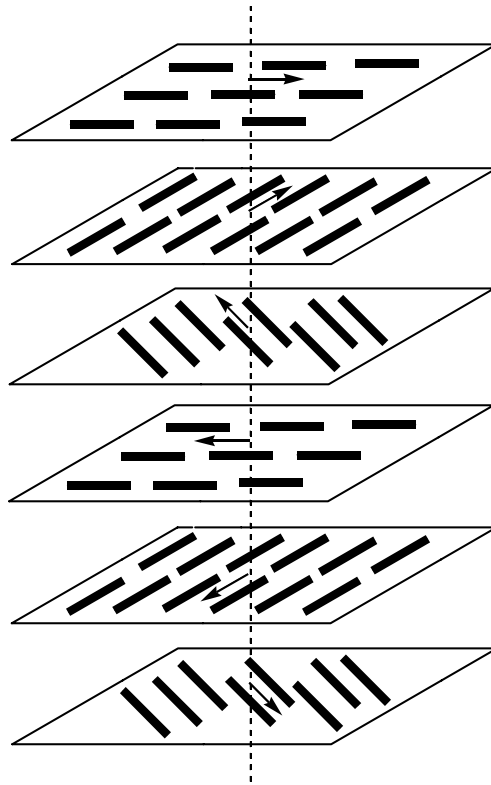


Abbildung 3: Anordnung in einer cholesterischen Phase

Die cholesterische Phase beobachtet man bei Molekülen mit chiralen Gruppen und sie kann auch durch Zugabe von chiralen Stoffen zu nematischen Verbindungen induziert werden.

2.2.3.3 Smektische Mesophasen

In der smektischen Phase richten sich die Moleküle ebenfalls parallel zu einer Vorzugsachse aus. Jedoch können sich zusätzlich Schichten ausbilden, was zu einer höheren Ordnung führt. Daher sind die Viskositäten hier viel höher als bei nematischen Mesophasen, weil die Schichten für zusätzliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen verantwortlich sind. Man kennt an die 20 verschiedene Arten von smektischen Phasen, wobei hier nur auf die häufigsten eingegangen werden soll (Abbildung 4). Die Bezeichnung der smektischen Phasen erfolgt chronologisch nach der Reihenfolge ihrer Entdeckung, also z. B. smektisch A (SmA), smektische B (SmB), smektisch C (SmC), ... usw..

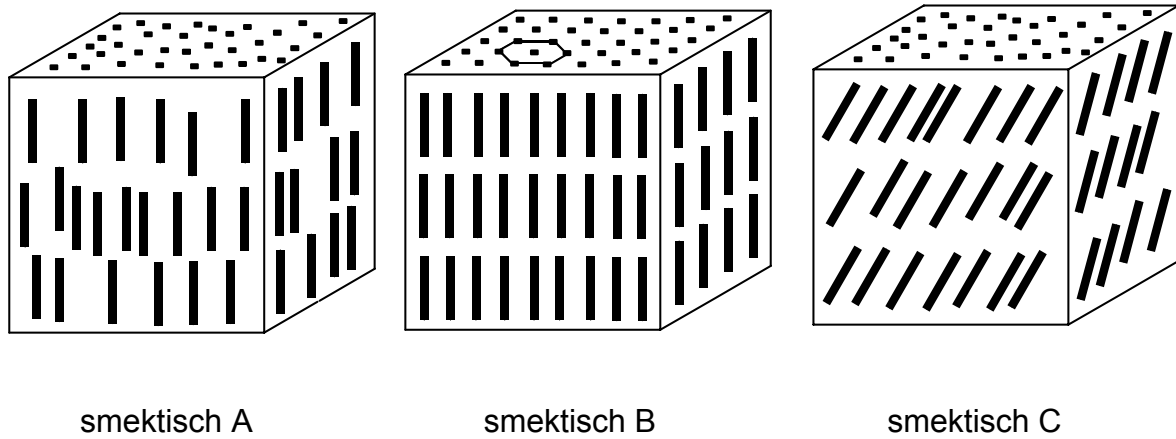


Abbildung 4: Smektische Phasen

In der SmA- und SmC-Phase sind die parallelgeordneten Moleküle innerhalb der einzelnen Schichten statistisch verteilt. Der Unterschied besteht darin, dass in der S_A-Phase die Moleküllängsachsen senkrecht zur Schichtebene stehen und in der S_C-Phase um einen bestimmten Winkel geneigt sind. Daneben existiert noch ein Sonderfall, die sogenannte SmC^{*}-Phase, welche ausschließlich von chiralen Flüssigkristallen gebildet werden kann. Hier ist der Neigungswinkel der Moleküle von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Betrag versetzt. So ergibt sich, ähnlich wie bei der cholesterischen Mesophase, eine Helix entlang der Schichtnormalen. In der S_B-Phase bilden die Moleküle eine hexagonale Anordnung innerhalb der Schichten. Eine weitere Besonderheit bilden die Twist Grain Boundary Mesophasen (TGA), welche auch als chirale, smektische Phase angesehen werden können. Sie treten manchmal am Phasenübergang cholesterisch zu smektisch auf. In Abbildung 5 sieht man die Anordnung einer Twist Grain Boundary A Phase (TGBA). Hier ist die Schichtstruktur der SmA-Phase bei gleichzeitiger Bildung der cholesterischen Helix senkrecht zur Molekülachse vorhanden. Es bilden sich smektische Blöcke, die um einen bestimmten Winkel gegeneinander verdreht sind.

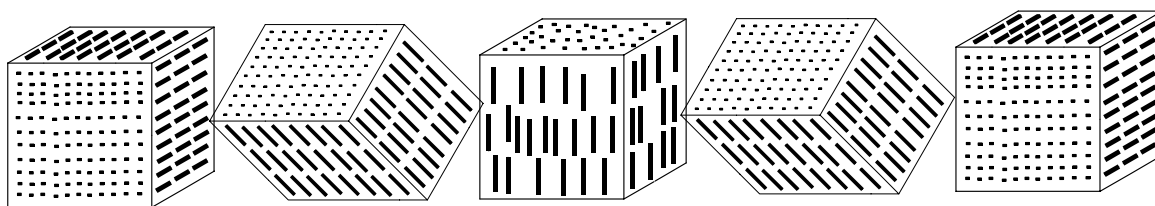
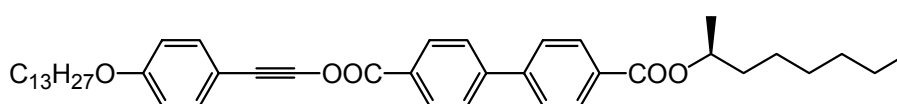


Abbildung 5: Twist Grain Boundary A Phase (TGBA)

Darüber hinaus existieren noch höhergeordnete smektische Phasen (SmD-SmO), welche sogar schon annähernd kristallin sind. Derartigen Strukturen sind sehr eng gepackt und die Rotation um die Moleküllängsachse ist stark eingeschränkt.

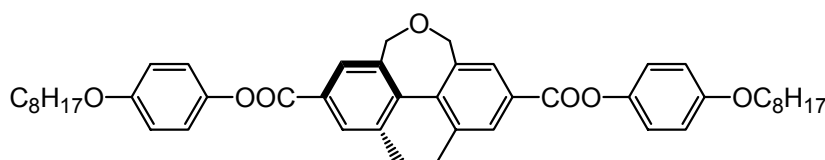
2.2.3.4 Chirale Flüssigkristalle

Um Chiralität in flüssigkristalline Verbindungen einzubringen, verwendet man oft achirale mesogene Grundkörper und stattet sie mit chiralen Seitenketten aus **1**. Die zusätzlichen Substituenten an den chiralen Seitenketten könnten jedoch auch eine Störung der Mesogenität bewirken, weil sie die Molekülform nachteilig verändern. Daher können chirale Grundkörper von Vorteil sein, wie es z. B. bei Biphenylverbindungen **2** verwirklicht ist (siehe Schema 8).^[42, 43]



Cr 82 SmC* 88 TGBA 94 I

1

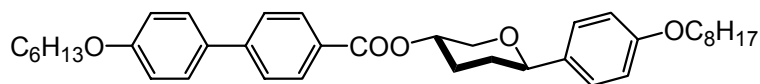


Cr 75 Ch 105 I

2

Schema 8: Chirale Flüssigkristalle

Problematisch ist eventuell die aufwendige Enantiomerentrennung der chiralen Edukte. Deshalb sind enantiomerenreine Naturstoffe von Vorteil, die als Vorläufer der chiralen Bestandteile dienen. Dies sind z. B. Citronellol, Milchsäure oder auch Kohlenhydrate. In Schema 9 sieht man ein derartiges Monosaccharid **3**.^[44]



Cr 120 SmC* 136 SmA 188 Ch 199 I

3

Schema 9: Kohlenhydrat als chiraler Flüssigkristall

Die gezeigten Verbindungen bilden selbst chirale Phasen aus. Es besteht aber auch die Möglichkeit, durch geeignete Dotierstoffe Mesophasen in achiralen Grundmolekülen zu induzieren. Diese Dotierstoffe müssen selbst nicht zwingend mesogen sein. Zu diesem Zweck wird ein chirales Dotiermolekül in einer nematischen Mesophase gelöst und dessen Chiralität überträgt sich auf die flüssigkristalline Phase. So lassen sich beispielsweise cholesterische, smektische C* und Twist Grain Boundary Mesophasen in nematischen Molekülen induzieren. Die Stärke der Beeinflussung durch chirale Dopanden hängt zum einen von ihnen selbst, und zum anderen von ihrer Konzentration in der Wirtsphase ab.

2.2.4 Charakterisierung von Mesophasen

Die wichtigsten Untersuchungsmethoden von Flüssigkristallen sind die Polarisationsmikroskopie, die thermische Analyse (Differential Scanning Calorimetry, Differenz-Thermoanalyse) und die Röntgenstreuung (SAXS, WAXS).

2.2.4.1 Polarisationsmikroskopie

Flüssigkristalle besitzen eine charakteristische Doppelbrechung, welche zwischen gekreuzten Polarisatoren eines Lichtmikroskops sog. Texturen bilden. Jede Mesophase zeigt typische Texturmuster, welche durch Interferenzen der Lichtstrahlen entstehen. Durch Gangunterschiede der Doppelbrechung beobachtet man nicht nur Hell/Dunkel-Bereiche, sondern eventuell auch Farbwechsel, die sich über das ganze Farbspektrum erstrecken können. Die Texturen der Mesophasen sind so spezifisch, dass man oft von der Textur auf die Mesophase schließen kann. In Tabelle 9 sieht man einige typische Texturen von nematischen, smektischen und cholesterischen Phasen.

Tabelle 9: Texturen von verschiedenen Mesophasen

<i>Mesophase</i>	<i>Texturen</i>
Nematisch	Schlieren, Droplets, Fäden
Smektisch A	Fächer, Polygonale Strukturen
Smektisch B	Schlieren, Mosaik, Fächer
Smektisch C	Schlieren, unterbrochene Fächer
Twist Grain Boundary	Filamente, Grandjean-Texturen, Fächer
Cholesterisch	Grandjean-Texturen

2.2.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC misst jene Wärmemengen, die beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe aufgewendet oder abgegeben werden. Dazu werden Temperaturprogramme mit konstanten Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten gestartet und die Phasenübergangstemperaturen mit zugehörigen Wärmeumsätzen bestimmt. Darüber hinaus lassen sich Zersetzungspunkte, Wasserabspaltungen, Wärmekapazitäten und Reinheitsuntersuchungen durchführen. Die Messeinrichtung besteht aus einer Probe (sample) in einem Aluminiumtiegel und einem Bezugspunkt (reference), welche meist ein leerer Aluminiumtiegel identischer Masse ist. Für andere Messungen, wie z. B. Reinheitsbestimmungen, kann dieser Referenztiegel jedoch auch mit einer Substanz

(in dem Fall Reinsubstanz) gefüllt sein. Unter den Messstellen beider Tiegel befinden sich Temperatursensoren, welche die Proben- und die Referenztemperaturen, sowie die Systemtemperatur in Abhängigkeit der Zeit registrieren. Die eingebauten elektrische Heizungen in den Messzellen sorgen für eine Regelung des gewünschten Temperaturprogramms. Zur Kühlung oder für Messungen unterhalb der Raumtemperatur wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Um Oxidationsprozesse mit Luftsauerstoff auszuschließen, werden die gesamten Messzellen mit Stickstoff als Inertgas umspült.

Die Auswertung erfolgt, indem die spezifische Wärmekapazität C_p gegen die Temperatur T aufgetragen wird. Im thermischen Gleichgewicht ist die Temperaturdifferenz zwischen beiden Messeinheiten gleich Null. Eine Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichspunkt bedeutet eine Änderung des thermischen Verhaltens der Probe und wird als Peak bei Phasenumwandlungen erster Ordnung (Kristallisation, Klärpunkt) oder als Wendepunkt bei Umwandlungen zweiter Ordnung (Glasumwandlung) im Messdiagramm angezeigt. Bei Phasenumwandlungen erster Ordnung ist die Enthalpie proportional der Fläche unter einem DSC-Peak.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{Gleichung 3})$$

(T_1 , T_2 : Start- und Endtemperatur des Schmelzpeaks)

Oft kann man anhand der Enthalpien grob auf die Art der Übergänge schließen. So weisen Phasenumwandlungen von Kristallen oder Kristall \rightarrow Mesophase in der Regel die größten Enthalpien auf. Im Vergleich dazu sind die Enthalpien der Übergänge smektisch \rightarrow isotrop mit 5 bis 25 kJ/mol meist deutlich geringer. Für die Klärpunkte nematisch \rightarrow isotrop findet man noch geringer Werte, welche sich zwischen 0.1 und 5 kJ/mol bewegen.

Eine typische DSC-Kurve zeigt die Abbildung 6. Diese Kurve beinhaltet einen Glasübergang, eine exotherme Rekristallisation, endotherme Schmelz- und Klärpunkte, sowie eine exotherme Zersetzung. Der Bereich in welchem sich normalerweise die Mesophase bildet ist durch Pfeile gekennzeichnet. Selbstverständlich müssen nicht alle Verbindungen diesem Sachverhalt folgen. Oft sind die Klärpunkte gar nicht oder nur sehr schwach detektierbar.

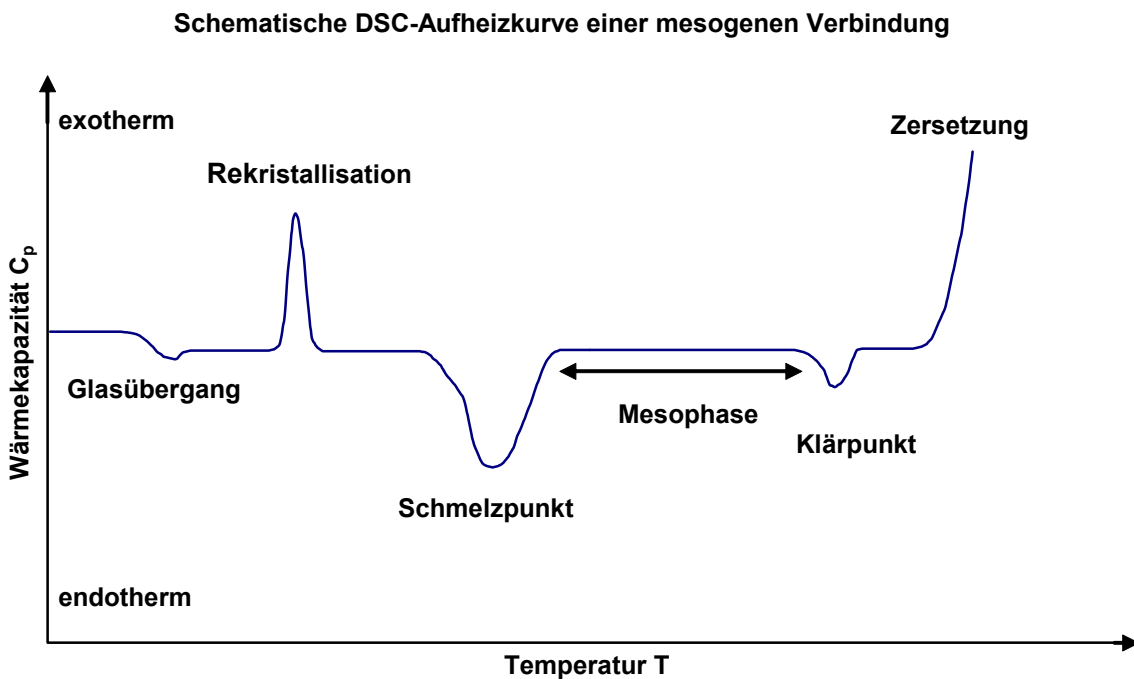


Abbildung 6: DSC-Kurve einer mesogenen Verbindung

2.2.4.3 Röntgenbeugung

Mit der Röntgenbeugung lassen sich grundlegende Informationen über die Strukturen von Mesophasen gewinnen. In nicht-orientierten Proben sind die Winkel der auftretenden nahgeordneten Bereiche zufällig angeordnet, also vergleichbar mit polykristallinen Proben. Orientierte Proben liefern mit Einkristallen vergleichbare Ergebnisse.

Aus dem Streuwinkel 2θ lässt sich über die Bragg-Gleichung (Gleichung 4) ein Zusammenhang zwischen dem Winkel θ und dem Gitterebenenabstand d in einem

Kristallgitter herstellen. Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n die Beugungsordnung.

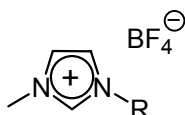
$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{(Gleichung 4)}$$

Da gemäß der Bragg'schen Gleichung große Strukturen kleine Streuwinkel zur Folge haben, werden vor allem SAXS-Messungen (Small Angle X-Ray Scattering, Kleinwinkel-Streuung) verwendet um die Art der auftretenden Mesophasen und die Abstände innerhalb der nahgeordneten Bereiche zu bestimmen.

Vom Kleinwinkelbereich spricht man im Allgemeinen wenn der Beugungswinkel $2\theta < 5^\circ$ beträgt. Die Röntgenweitwinkelstreuung oder auch WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) erfasst den Winkelbereich $2\theta > 5^\circ$.

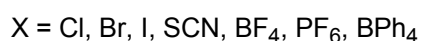
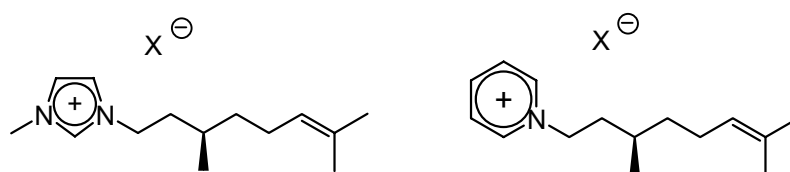
3 Problemstellung und Zielsetzung

Es sind bereits diverse ionische Flüssigkeiten mit mesogenen Eigenschaften bekannt, wie sie z. B. von Holbrey und Seddon beschrieben wurden. Sie untersuchten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate **4a – c** mittels DSC und fanden smektische Mesophasen für einige der Verbindungen.^[18] Ein paar typische Vertreter dieser Klasse sind in Schema 10 angegeben.



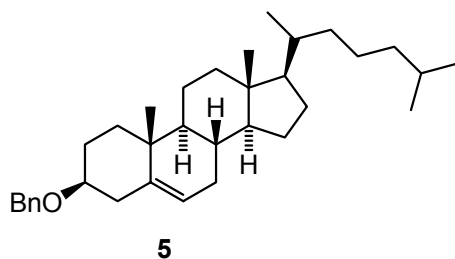
Schema 10: Imidazoliumsalze mit smektischer Mesophase

Wie vorhin beschrieben, können chirale Gruppen spezielle Phasen (SmC*, Ch) ausbilden und deswegen lag das Hauptinteresse darauf, chirale ionische Flüssigkeiten darzustellen und ihr Mesophasenverhalten zu untersuchen. Geeignet erschien hierbei die Citronellyl-Einheit, welche in beiden Formen enantiomerenrein aus (*R*)- oder (*S*)-Citronellol zugänglich ist (Schema 11).



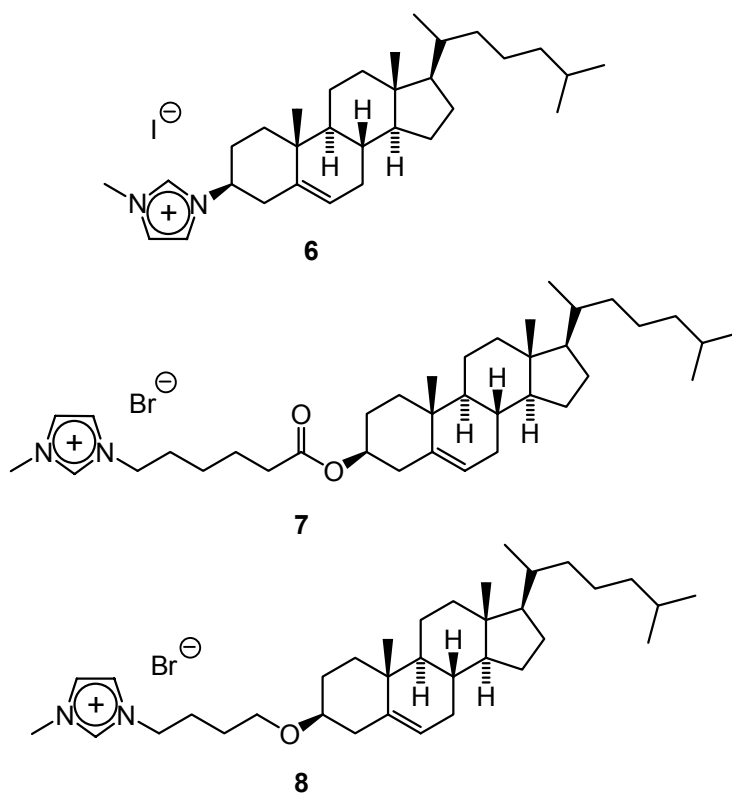
Schema 11: Citronellol als chirale Seitenkette

Das von Reinitzer untersuchte Cholesterylbenzoat ist in Schema 12 dargestellt. Es sollte untersucht werden ob sich derartige cholesterische Mesophasen auch in ionischen Flüssigkeiten verwirklichen lassen.



Schema 12: Cholesterylbenzoat als erster Flüssigkristall

Um cholesterische Phasen zu erzeugen, sollte das Cholesterin-Gerüst so modifiziert werden, dass es in eine ionische Flüssigkeit, wie z. B. **6** integriert werden kann. Dabei wäre auch der Einsatz von Ester- oder Ether-Spacern (**7**, **8**) denkbar. (Schema 13).



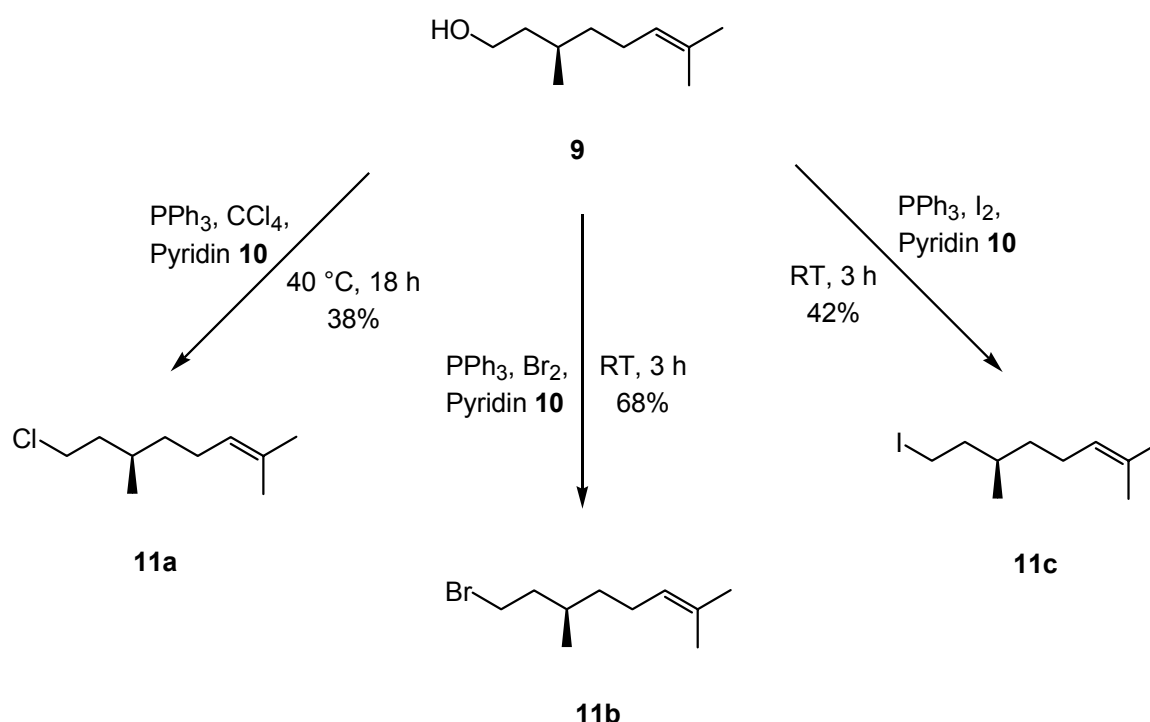
Schema 13: Cholesterinderivate

Alle hergestellten Verbindungen sollten eingehend charakterisiert und ihre mesogenen Eigenschaften untersucht werden. Darüber hinaus sollten Leitfähigkeitsmessungen und Zersetzungsspannungen bestimmt werden.

4 Synthese von Imidazolium- und Pyridiniumsalzen

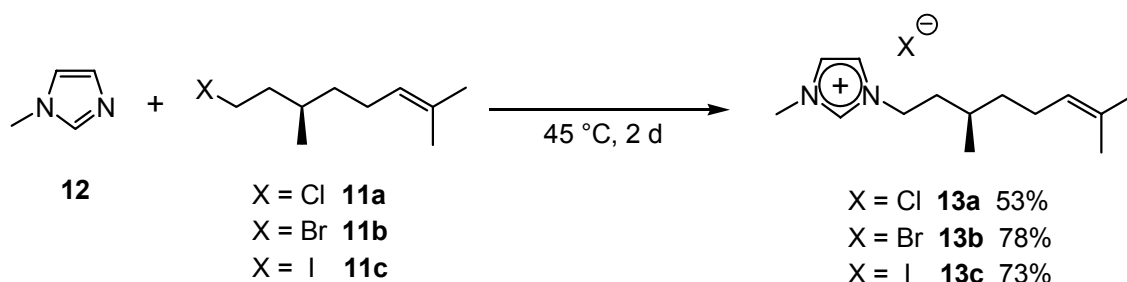
4.1 Synthese von (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhalogeniden (15a – c)

Die Citronellylhalogenide **11a – c** ließen sich, wie in Schema 14 gezeigt, ausgehend von (3*R*)-Citronellol **9** unter *Appel*-Bindungen mit PPh₃, einer Halogenquelle und Pyridin **10** synthetisieren.^[45] Als Halogenquellen dienten im Falle des Bromids **11b** und des Iodids **11c** die elementaren Halogene selbst, für das Chlorid **11a** wurde Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt. Hierbei mussten allerdings die Reaktionstemperatur auf 40 °C und die Reaktionsdauer auf 18 h erhöht werden. Es wurden Ausbeuten von 38 – 68% erreicht. Alle Verbindungen **11a – c** konnten mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden. Spätere Versuche zeigten, dass es auch möglich ist, sie im Vakuum zu destillieren, was für die Darstellung größerer Mengen hilfreich ist.



Schema 14

Die Umsetzungen der (3*R*)-Citronellylhalogenide **11a – c** mit 1 Äquiv. **12** bei 45 °C für 2 Tage lieferten die gewünschten Produkte **13a – c**, welche nach der Reinigung im Vakuum mit 53 – 78%iger Ausbeute isoliert werden konnten (Schema 15).



Schema 15

Eine Trennung mittels Flash-Säulenchromatographie gestaltete sich sehr schwierig, da es sich um ionische Verbindungen handelt, welche eine hohe Polarität aufweisen. Generell sollten die eingesetzten Edukte möglichst rein sein und vor der Reaktion frisch destilliert werden. Es bieten sich daher bei ionischen Flüssigkeiten folgende Reinigungsmethoden an.

Reinigungsmethoden:

- Aufgrund der Flüchtigkeit der Edukte können diese im Vakuum von den Produkten entfernt werden. Noch effektiver gestaltet sich dies, wenn die Rohprodukte zuerst mit unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether oder Diethylether gewaschen werden. In diesen sind die ionischen Flüssigkeiten in vielen Fällen unlöslich und mögliche Edukte oder Nebenprodukte können so ausgewaschen werden. Um bei den meist hochviskosen Verbindungen die Durchmischung zu optimieren, bietet sich ein Ultraschallbad an. Auf diese Weise können die kleinen Lösungsmittelmoleküle die ionischen Flüssigkeiten gut durchdringen.

- Manchmal ist es auch möglich, durch Umkristallisation oder Ausfällen die ionischen Flüssigkeiten zu reinigen. Dazu löst man sie in einer möglichst kleinen Menge einer polaren Flüssigkeit, wie etwa Ethanol oder Chloroform und führt die Ausfällung durch wohl dosierte Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Diethylether) herbei. In einigen Fällen kann sie erst nach Abkühlen über einen längeren Zeitraum erfolgen. Anschließend wird abfiltriert/abdekantiert und erneut mit unpolaren Stoffen gewaschen.

Einige charakteristischen Signale der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13a – c** sind in Tabelle 10 aufgeführt. Auffällig sind die tieffeldverschobenen Signale der Protonen zwischen den beiden Stickstoff-Atomen des Imidazols zwischen 10.36 und 10.70 ppm.

Tabelle 10: Chemische Verschiebungen der Imidazolprotonen (^1H -NMR-Spektren, 250 MHz, CDCl_3)

Verbindung	X	δ (2-H) [ppm]
13a	Cl	10.70
13b	Br	10.40
13c	I	10.36

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die entsprechenden Signale für die C-2-Atome zwischen 136.8 und 137.0 ppm (Tabelle 11).

Tabelle 11: Chemische Verschiebungen der C-2-Imidazolatomme (^{13}C -NMR-Spektren, 63 MHz, CDCl_3)

Verbindung	X	δ (C-2) [ppm]
13a	Cl	138.1
13b	Br	137.0
13c	I	136.8

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen der (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhalogenide **13a – c** zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	X	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
13a	Cl	-46	151	19	36	Sm → I
13b	Br	-57	101	-	-	G → I
13c	I	-59	175	-	-	G → I

Bei dem Chloridderivat **13a** konnte polarisationsmikroskopisch die Ausbildung einer smektischen Mesophase beobachtet werden (Abbildung 7).



Abbildung 7: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumchlorid **13a**, T = - 18 °C, Vergrößerung: 200x

Eine genaue Zuordnung der smektischen Phase konnte bisher nicht erfolgen, da mit dem verfügbaren Röntgengerät keine Messungen bei tiefen Temperaturen möglich waren. So konnten die erforderlichen - 18 °C nicht erreicht bzw. konstant gehalten werden.

Um erste Hinweise über das elektrochemische Verhalten zu bekommen, wurden vom Bromidderivat **13b** Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und die Zersetzungsspannung bestimmt. Aus den Leitfähigkeitsmessungen wurde bei 20 °C eine Grenzleitfähigkeit von $16.36 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ errechnet, wie Abbildung 8 zeigt. Um die Größenordnung dieses Wertes zu veranschaulichen, sind in Tabelle 13 die Grenzleitfähigkeiten typischer ionischer Verbindungen, wie NaCl, NH_4Cl und NaOH zusammengefasst.

Tabelle 13: Grenzleitfähigkeiten ausgewählter Substanzen bei 20 bzw. 25 °C^[46]

Verbindung	Grenzleitfähigkeit Λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]	Temp. [°C]
13b	16.36	20
NaCl	126.46	25
NH_4Cl	149.86	25
NaOH	247.80	25

Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid (**13b**) bei 20°C in CH_2Cl_2

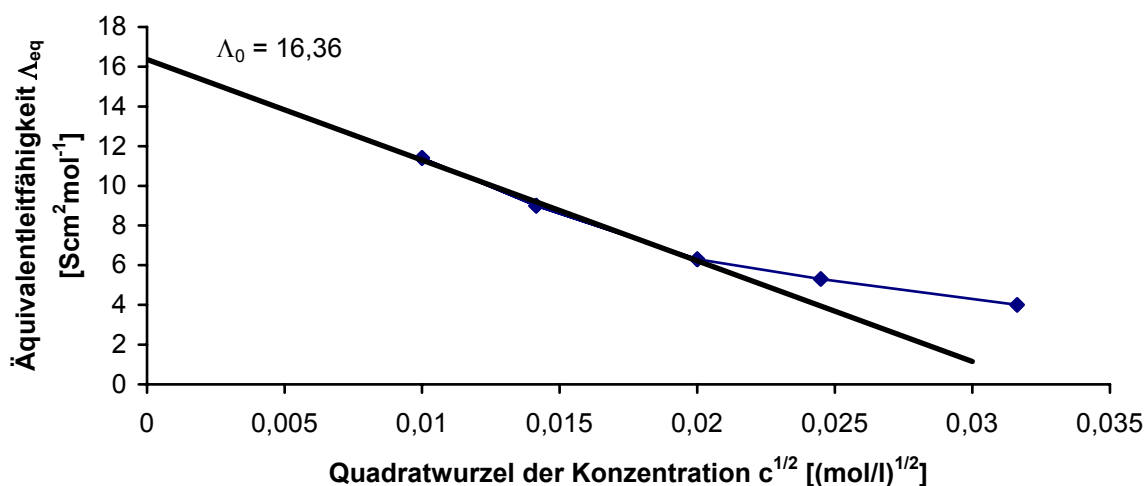


Abbildung 8: Äquivalentleitfähigkeit von **13b** bei 20 °C

Die Grenzleitfähigkeit des Imidazoliumbromids **13b** liegt somit deutlich unter der von anorganischen Salzen. Der Hauptgrund hierfür ist im Ionenradius zu suchen. Je

kleiner die Ionen sind, desto leichter können sie sich in Lösung bewegen. Die verhältnismäßig großen organischen Kationen können daher nicht solch hohe Leitfähigkeiten erreichen.

Die Zersetzungsspannung, also die Spannung ab der die Verbindung elektrolytisch gespalten wird, beträgt beim Imidazoliumchlorid **13a** 2.66 V und beim Imidazoliumbromid **13b** 2.36 V. Zu deren Bestimmung wurden verschiedene Spannungen von 1.5 – 18 V angelegt und gegen die dazugehörigen Ströme aufgetragen. Bei niedrigen Spannungen flossen zunächst nur sehr kleine Ströme, was auf Überspannungs- und Polarisierungseffekte zurückzuführen ist. Mit weiterer Erhöhung der Spannung erfolgte dann ein nahezu linearer Anstieg gemäß dem Ohmschen Gesetz $I = U/R$. Durch Extrapolation dieser linearen Geraden erhielt man die Zersetzungsspannungen. Die Werte beziehen sich auf 20 °C und wurden aus den Abbildungen 9 und 10 grafisch bestimmt. Die Differenz von $2.66 - 2.36 = 0.30$ V der beiden Werte von **13a** und **13b** stimmt ziemlich gut mit der Differenz der Standardpotentiale von Cl^- und Br^- überein. Die Standardpotentiale betragen für Cl^- 1.36 V und für Br^- 1.07 V. Somit ergibt sich die Differenz daraus zu 0.29 V.

Zersetzungsspannung von (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumchlorid (**13a**) bei 20 °C

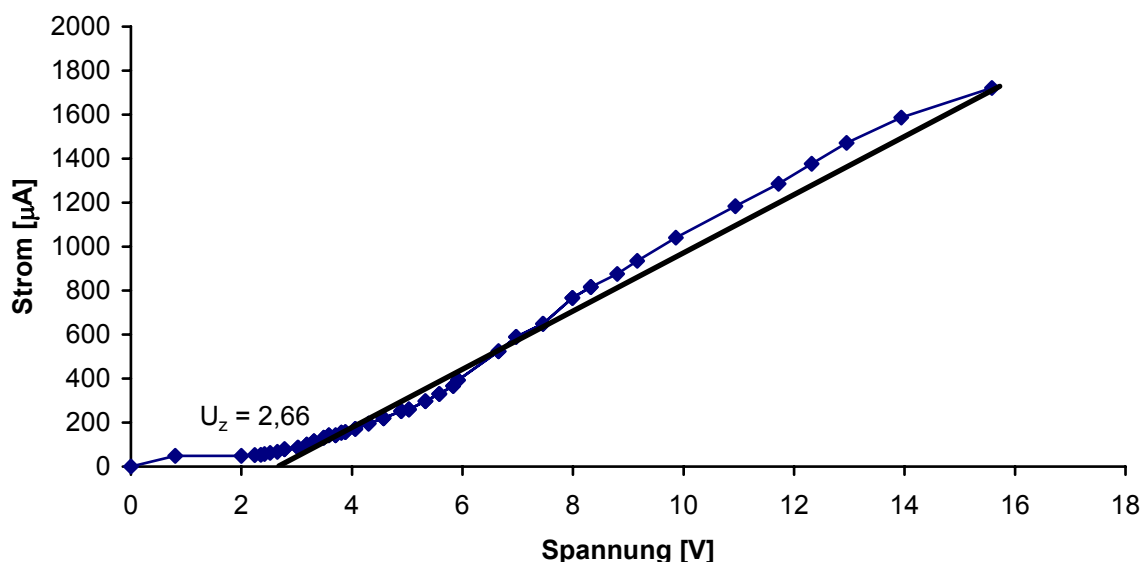


Abbildung 9: Zersetzungsspannung von **13a** bei 20 °C

Zersetzungsspannung von (3'R)-1-Citronellyl-3-mehtyl
imidazoliumbromid (13b) bei 20 °C

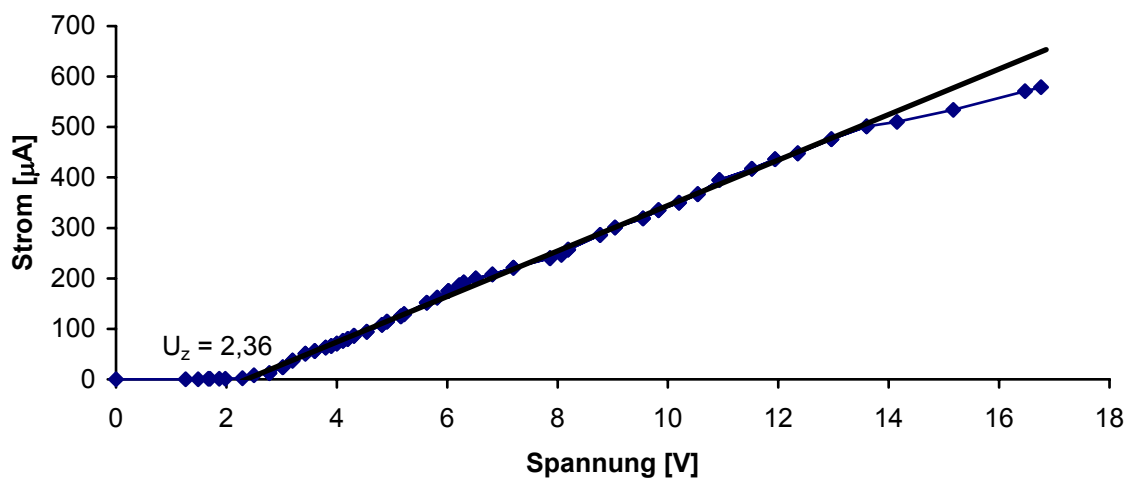
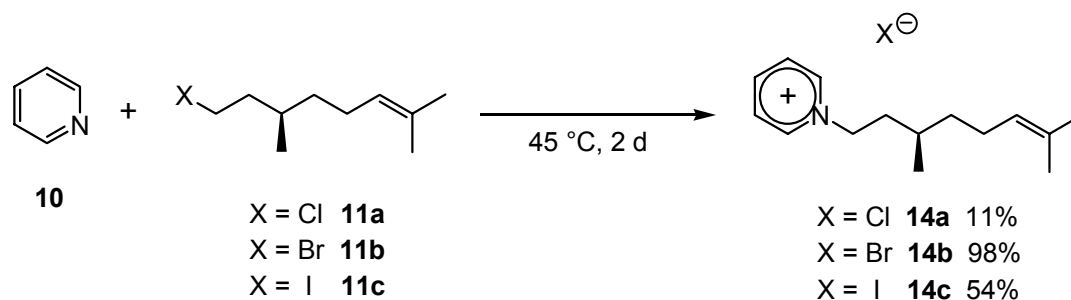


Abbildung 10: Zersetzungsspannung von **13b** bei 20 °C

4.2 Synthese von (3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumhalogeniden (14a – c)

Es wurden erneut die Citronellylhalogenide **11a – c** verwendet und mit Pyridin **10** umgesetzt. Beim reaktionsträgeren Citronellylchlorid **11a** war es jedoch nötig die Reaktionstemperatur auf 75 °C zu erhöhen. Selbst dann konnte jedoch im Gegensatz zur Umsetzung mit 1-Methylimidazol nur eine geringe Ausbeute von 11% erzielt werden. Das (3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid **14b** wurde mit 98%iger Ausbeute, das entsprechende Iodidderivat **14c**, mit 54%iger Ausbeute synthetisiert, wie in Schema 16 zusammengefasst wird.



Schema 16

Die typischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum der Pyridiniumverbindungen **14a – c** sind in Tabelle 14 aufgeführt. Auffällig sind die Signale der aromatischen Protonen des Pyridins zwischen 8.29 und 9.39 ppm.

Tabelle 14: Chemische Verschiebungen der Pyridinprotonen (^1H -NMR-Spektren, 250 MHz, CDCl_3)

Verbindung	X	δ (3-H, 5-H) [ppm]	δ (4-H) [ppm]	δ (2-H, 6-H) [ppm]
14a	Cl	8.29	8.63	9.62
14b	Br	8.24	8.61	9.55
14c	I	8.19	8.59	9.39

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale der aromatischen Positionen zwischen 136.8 und 137.0 ppm (Tabelle 15).

Tabelle 15: Chemische Verschiebungen der Pyridinatome (^{13}C -NMR-Spektren, 63 MHz, CDCl_3)

Verbindung	X	δ (C-3, C-5) [ppm]	δ (C-4) [ppm]	δ (C-2, C-6) [ppm]
14a	Cl	128.8	145.3	145.8
14b	Br	128.7	145.2	145.3
14c	I	128.6	144.9	145.5

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen der (3'*R*)-Citronellyl-pyridiniumhalogenide **14a – c** zusammengefasst.

Auch wenn bei der Auswertung der DSC-Daten keine Mesophasen festgestellt werden konnten, so wurde unter dem Polarisationsmikroskop bei der Bromidverbindung **14b** eine Fächertextur von einer vermutlich smektischen Phase beobachtet (Abbildung 11). Leider konnte bei dieser Temperatur von -56 °C keine Röntgenmessung durchgeführt werden, da das Gerät nicht auf solche tiefen Temperaturen gebracht werden konnte.

Tabelle 16: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	X	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
14a	Cl	-25	151	-	-	G → I
14b	Br	-47	132	-	-	G → Sm *)
14c	I	-	-	17	5462	Cr → I

*) Bei dieser Verbindung konnte kein Klärpunkt mittels DSC bestimmt werden



Abbildung 11: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (3'*R*)-Citronellylpyridiniumbromid **14b**, T = -56 °C, Vergrößerung: 200x

Um bei der Leitfähigkeit und der Zersetzungsspannung des 1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid **13b** einen Vergleich von Imidazolium- und Pyridiniumverbindungen zu haben, wurden auch von dem Citronellylpyridiniumbromid **14b** die entsprechenden Messungen durchgeführt. Per Extrapolation aus Abbildung 12 erhielt man bei 20 °C 14.85 S cm² mol⁻¹ für die Grenzleitfähigkeit und 1.13 V für die Zersetzungsspannung (Abbildung 13). Somit lässt sich sagen, dass die ionischen Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis eine deutlich höhere Zersetzungsspannung haben und eine höhere Leitfähigkeit besitzen.

Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von (3'R)-Citronellylpyridiniumbromid (14b) bei 20°C in CH₂Cl₂

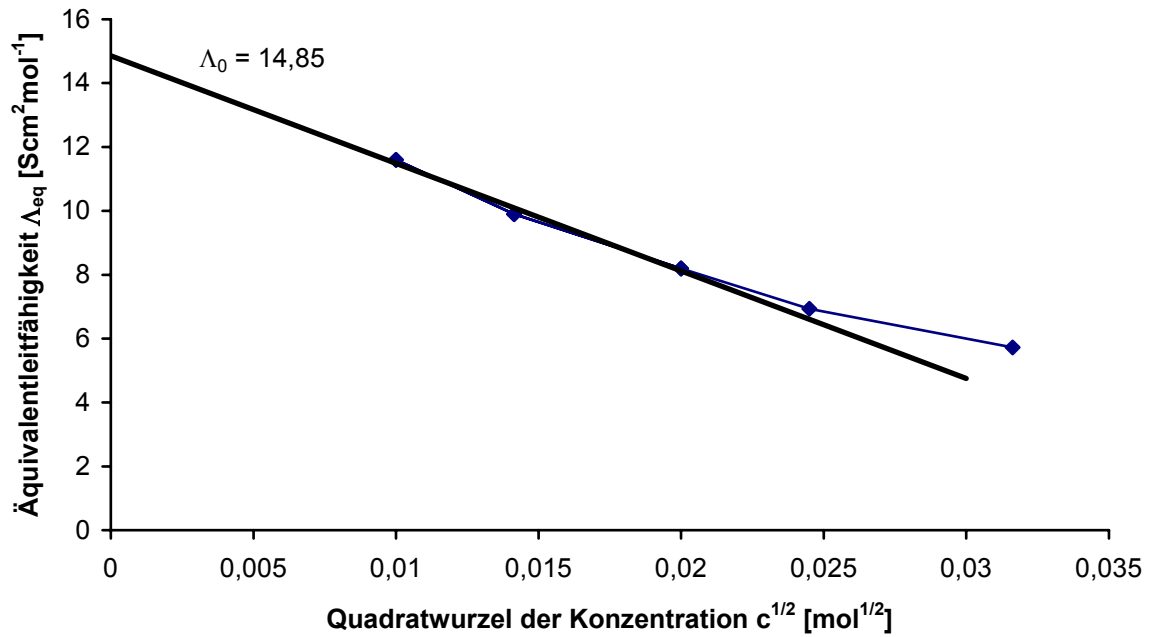


Abbildung 12: Äquivalentleitfähigkeit von 14b bei 20 °C

Zersetzungsspannung von (3'R)-Citronellylpyridiniumbromid (14b) bei 20 °C

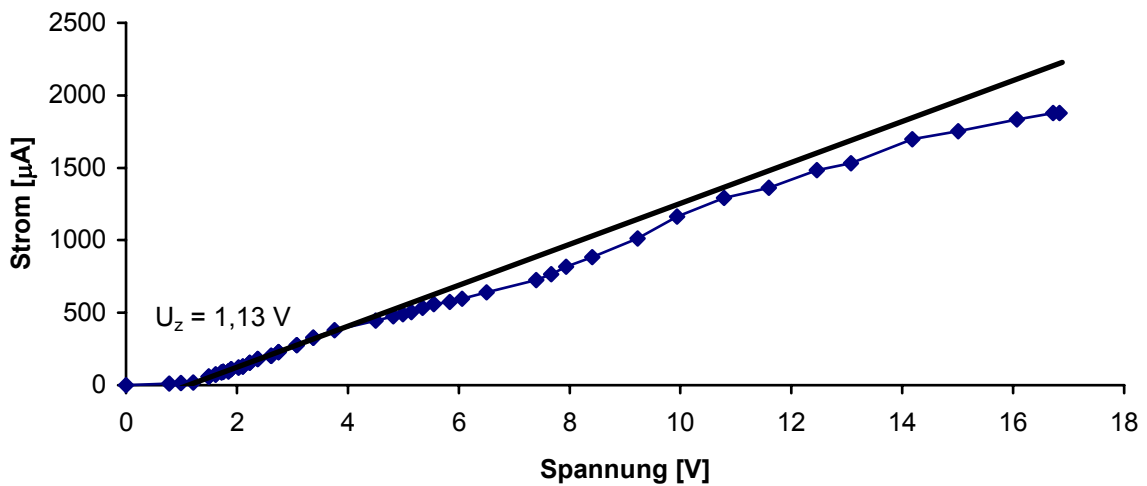
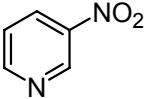
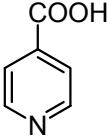
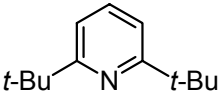

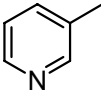
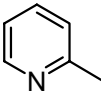
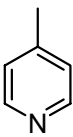
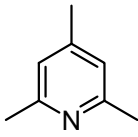
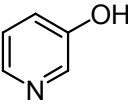
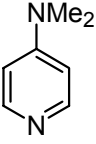


Abbildung 13: Zersetzungsspannung von 14b bei 20 °C

4.3 Synthese von substituierten (3'R)-Citronellyl-pyridiniumbromiden (29 – 32)

Es erschien lohnenswert, die elektronischen Einflüsse von verschiedenen Substituenten auf die ionischen Flüssigkeiten und deren Mesophasen zu untersuchen. Da die positive Ladung über den aromatischen Ring des Pyridins verteilt ist, sind durch elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten Veränderungen zu vermuten. Es war jedoch zu erwarten, dass Pyridinverbindungen mit -I und -M-Effekten sehr schlecht reagieren, da deren Basizität stark reduziert ist. Dies kann man anhand von pK_s -Werten abschätzen, welche für einige Verbindungen in Schema 17 angegeben sind.^[47-52]

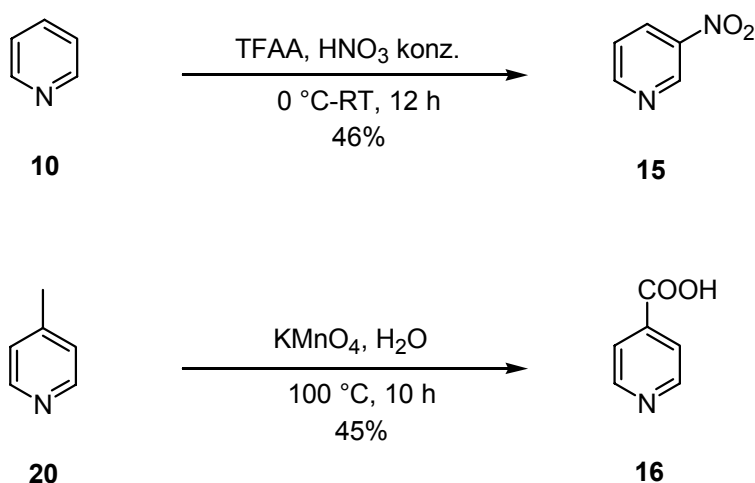
				
15	16	17	10	18
pK_s : 0.81	3.45	3.58	5.17	5.68
Effekte: -I, -M	-I, -M	+I		+I
				
19	20	21	22	23
pK_s : 5.97	6.02	7.48	8.72 (4.82)	9.17
Effekte: +I	+I	+I	-I, +M	+M

Schema 17: Basizitäten verschiedener Pyridinderivate

Dies kann ein Grund sein, warum die *N*-Alkylierung am Pyridin-Stickstoffatom nicht stattfinden kann. Jedoch können auch sterische Hinderungen für das Scheitern einer Reaktion verantwortlich sein, wie das z. B. bei *t*-Butylresten denkbar wäre. Da nicht alle Pyridine **15 – 23** käuflich erwerblich oder sehr teuer sind, mussten einige zunächst synthetisiert werden. Dies gilt für das 3-Nitropyridin **15** und die Isonicotinsäure **16**. Da sich Pyridin mit normalen Reagenzien wie rauchende HNO_3 und Oleum nur bei harschen Bedingungen (200-300 °C) und in sehr geringen Ausbeuten von ca.

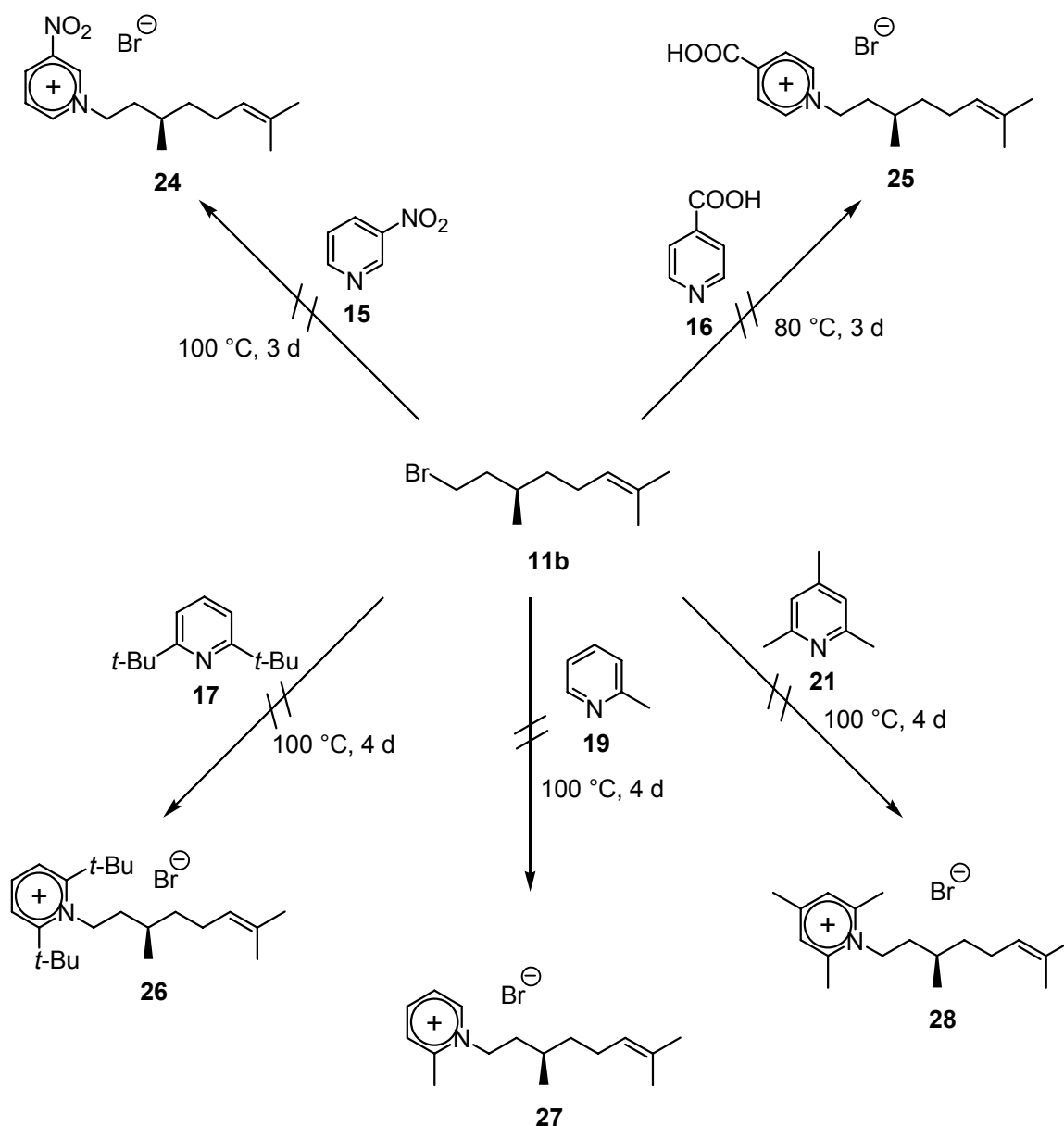
5-7% nitrieren lässt,^[53] wurde hier eine neuartige Methode von Katritzky verwendet.^[54] Hierbei wird das Nitrierungsmittel N_2O_5 in situ aus Trifluoressigsäureanhydrid und konz. HNO_3 gebildet. So lässt sich nach 12 h Reaktionsdauer eine Ausbeute von 46% erzielen (Schema 18).

Die Isonicotinsäure **16** wurde durch Oxidation von 4-Picolin **20** mit $KMnO_4$ in einer Ausbeute von 45% erhalten (Schema 18).^[55]



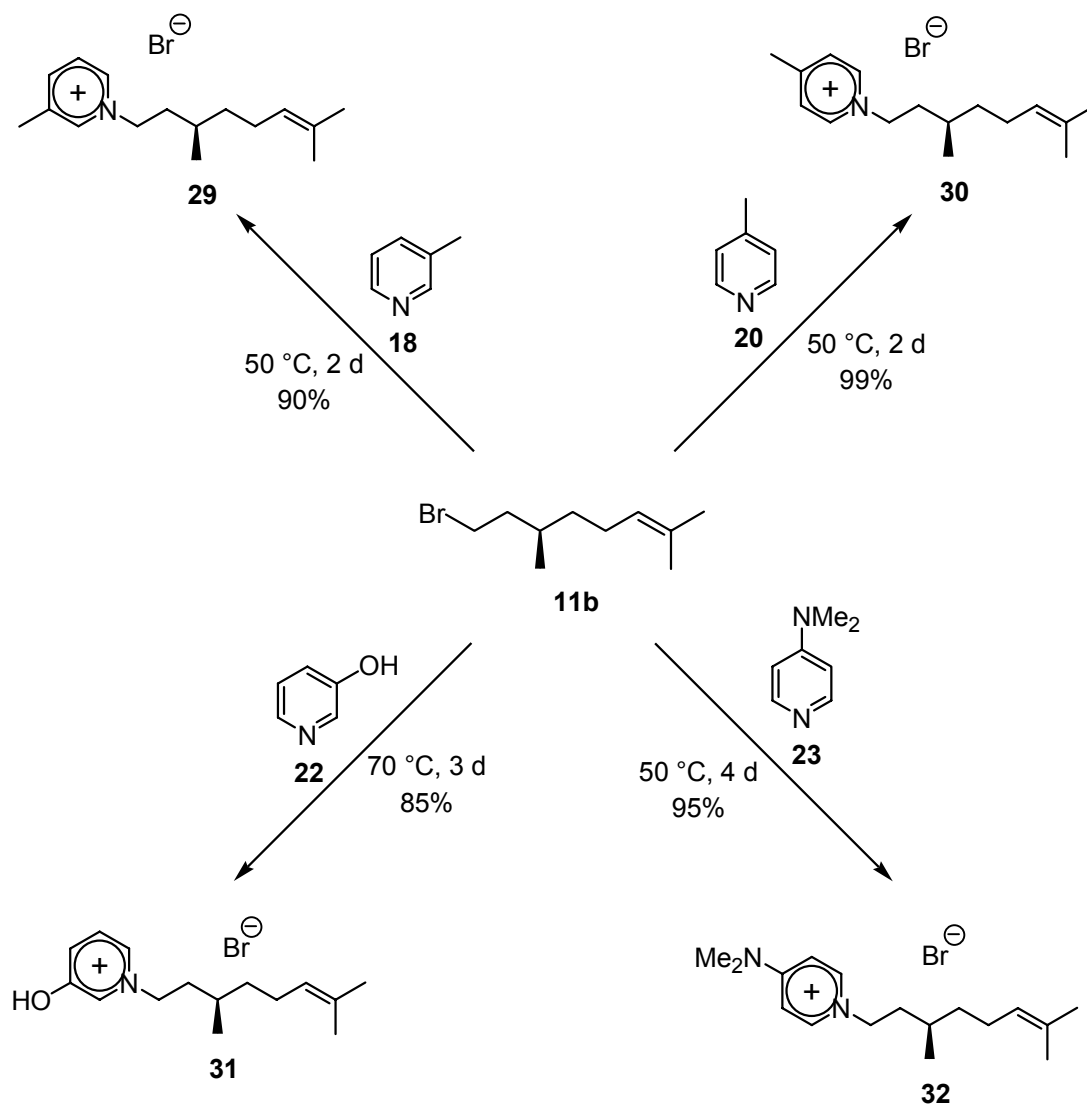
Schema 18:

Wie in Schema 19 gezeigt wird, reagierten die Pyridinverbindungen **15**, **16**, **17**, **19**, **21** nicht mit (3*R*)-Citronellylbromid **11b**. Hierbei spielten neben den erwähnten induktiven und mesomeren Effekten auch sterische Gründe eine Rolle. Wegen der desaktivierenden Einflüsse der Nitro- bzw. Carbonsäuregruppe konnte beim Nitropyridin **15** und der Isonicotinsäure **16** kein Umsatz festgestellt werden. Mit den sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen der Verbindung **17** fand ebenso keine Reaktion statt, was angesichts der Größe dieser Reste nicht unbedingt verwundert. Erstaunlich ist jedoch, dass beim 2-Picolin **19** und Collidin **21** die Reaktion ausbleibt, obwohl hier die Methylgruppen sterisch nicht so stark ins Gewicht fallen sollten. Außerdem zeigen **19** und **21** deutlich höhere Basenstärken wie Pyridin **10** und sollten demnach sogar besser reagieren.



Schema 19

Die Edukte **18**, **20**, **22**, **23** mit den +I/+M-Effekten konnten in hervorragenden Ausbeuten von 85 – 99% zu den substituierten Pyridiniumsalzen **29** – **32** umgesetzt werden (Schema 20).



Schema 20

Die Auswertung der DSC-Daten der Substanzen **29** – **32** findet man in Tabelle 17 wieder.

Tabelle 17: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

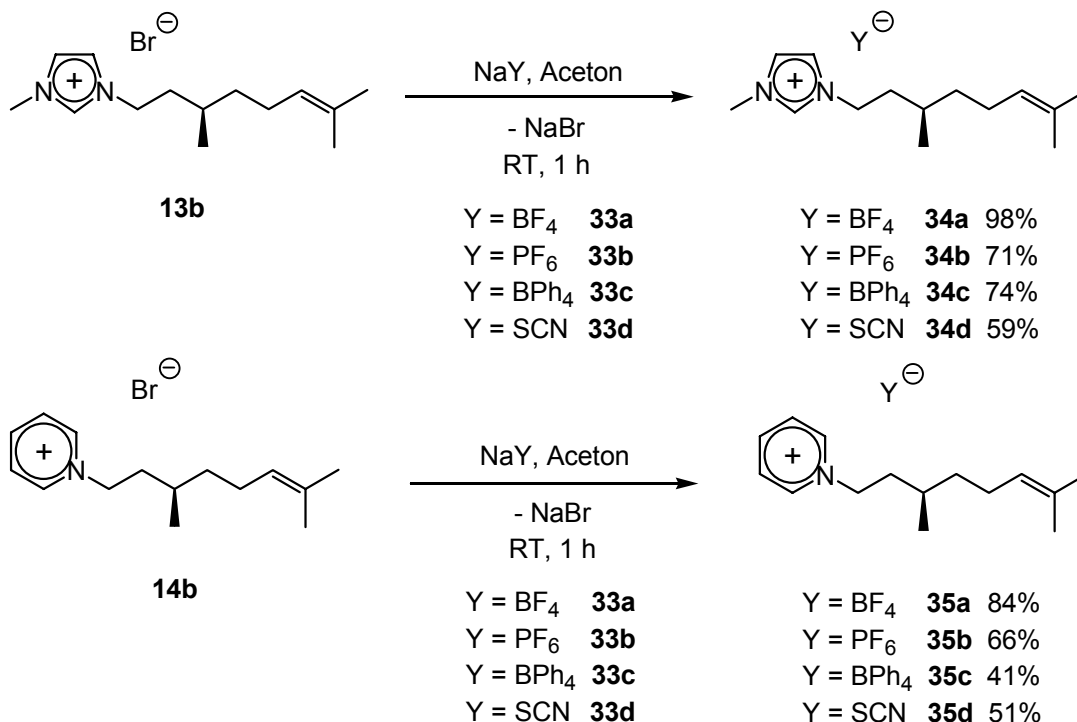
Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
29	-42	152	-	-	G → I
30	-30	150	-	-	G → I
31	-33	60	19	-4771	G → Cr
			89	4777	Cr → I
32	-15	70	91	24764	Cr → I

Im Gegensatz zum (3'*R*)-Citronellyl-pyridiniumbromid **14b**, welches einen Glasumwandlungspunkt bei $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ besitzt, liegen die Glasumwandlungspunkte der Substanzen **29 – 32** nun höher. Das 3-Picoliniumsalz **29** besitzt eine Glasumwandlung bei $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ und das 4-Picoliniumsalz **30** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwei Verbindungen besitzen zusätzlich noch Schmelzpunkte. Dabei handelt es sich um das 3-Hydroxypyridiniumderivat **31** und das Dimethylaminopyridiniumsalz **32**. Der Glasumwandlungspunkt von **31** liegt bei $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ findet beim Aufheizen eine Rekrystallisation statt. Bei $89\text{ }^{\circ}\text{C}$ folgt dann der 2. Schmelzpunkt. Für die Dimethylaminoverbindung **32** konnte ein Schmelzpunkt bei $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden.

Jedoch fand man keine Hinweise, dass die Produkte **29 – 32** Mesophasen ausbilden. Weder bei den kalorimetrischen Untersuchungen, noch bei der Beobachtung unter dem Mikroskop.

4.4 Synthese von weiteren (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumsalzen (34a – d) und (3'*R*)-1-Citronellyl-3-pyridiniumsalzen (35a – d)

Im vorletzten Kapitel konnte man sehen, dass die Gegenionen das Verhalten der ionischen Flüssigkeiten stark beeinflussen. Daher wurden noch weitere Gegenionen variiert, um diesen Effekt genauer zu untersuchen. Es boten sich vor allem typische Anionen, wie BF_4^- , PF_6^- , BPh_4^- oder SCN^- an. Von diesen sind entsprechende Natriumsalze bekannt, welche in Aceton löslich sind. Dies war nötig, weil die verwendeten Synthesen auf der Bildung von schwerlöslichem NaBr basieren, das für einen vollständigen Umsatz und eine einfache Reinigung sorgte. Der Feststoff konnte dann leicht abfiltriert werden und nach anschließendem Extrahieren mit CH_2Cl_2 und mehrmaligem Waschen mit Wasser wurden die Produkte **34a – d**, **35a – d** in reiner Form erhalten (Schema 21). Zu häufiges Waschen kann jedoch bei einigen Verbindungen zu höheren Verlusten führen, weil sie sich teilweise im Wasser lösen. Dies war bei den Thiocyanaten **34d** (59%), **35d** (51%) und dem Tetraphenylborat **35c** (41%) der Fall.



Schema 21

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen der Salze **34a – d**, **35a – d** zusammengefasst.

Tabelle 18: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	Y	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
34a	BF ₄	-73	144	-	-	G → I
34b	PF ₆	-45	211	-	-	G → I
34c	BPh ₄	-4	246	-	-	G → I
34d	SCN	-74	123	-	-	*)
35a	BF ₄	-34	163	-	-	G → I
35b	PF ₆	-	-	17	2351	Cr ₁ → Cr ₂
				60	6615	Cr ₂ → M _x *)
				115	7508	M _x → I *)
35c	BPh ₄	13	219	95	19063	Cr → I
35d	SCN	-61	128	7	7508	Cr → I

*) Phasenübergang/Mesophase konnte nicht genau zugeordnet werden

Bis auf das Pyridiniumhexafluorophosphat **35b** beobachtete man bei allen Produkten einen Glasumwandlungspunkt. Die Verbindungen **35c** und **35d** haben zusätzlich einen Schmelzpunkt. Man stellte weiterhin fest, dass große Anionen wie BPh_4^- oder PF_6^- die Glas- bzw. Schmelzpunkte stark erhöhen. So besitzt das Pyridinium-tetraphenylborat **35c** einen Schmelzpunkt von 95 °C, während das korrespondierende Bromid **14b** gar keinen besitzt und lediglich eine Glasumwandlung bei – 47 °C aufweist.

Interessant ist die Verbindung **35b**, welche gleich 3 Schmelzpunkte aufwies und auch Texturen bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung zeigte. Es konnte jedoch nicht genau geklärt werden um welche Mesophase(n) es sich handelt, da die Röntgenbeugung eher auf kristalline Zustände schließen ließ. Ein Bild dieser Textur zeigt Abbildung 14.

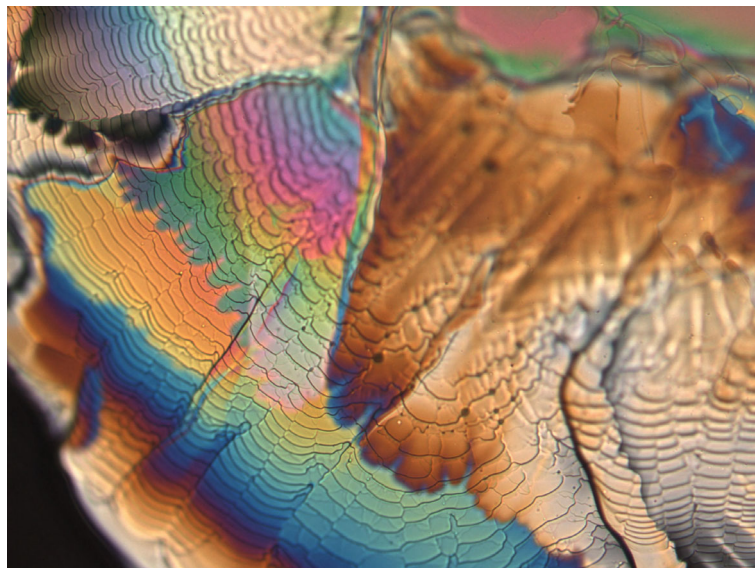


Abbildung 14: Textur von (3'R)-Citronellyl-pyridiniumhexafluorophosphat **35b**,
T = 99 °C, Vergrößerung: 100x

Eine weitere Besonderheit konnte beim Imidazoliumthiocyanat **34d** entdeckt werden. Diese Verbindung ließ im DSC keine Mesophasen vermuten, aber es wurden dennoch Texturen unter gekreuzten Polarisatoren gefunden. Diese zeigt Abbildung 15. Leider konnte bei dieser Temperatur von – 38 °C keine Röntgenbeugung durchgeführt und das Phasenverhalten nicht näher charakterisiert werden.

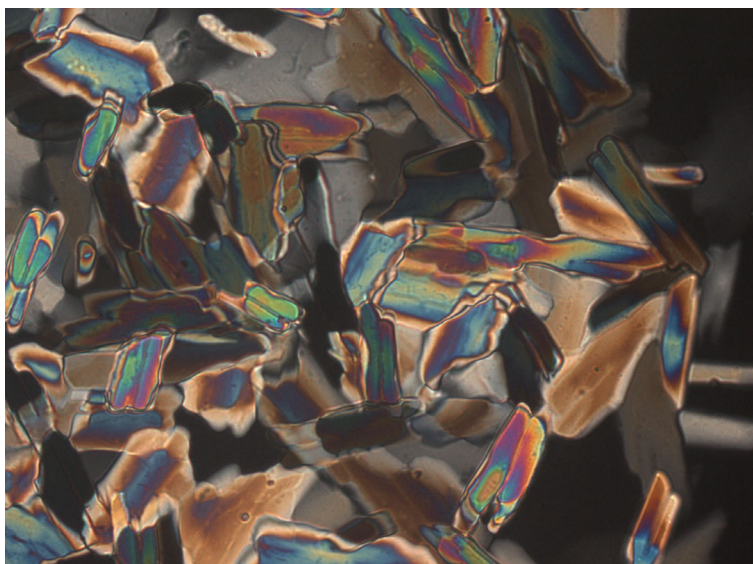
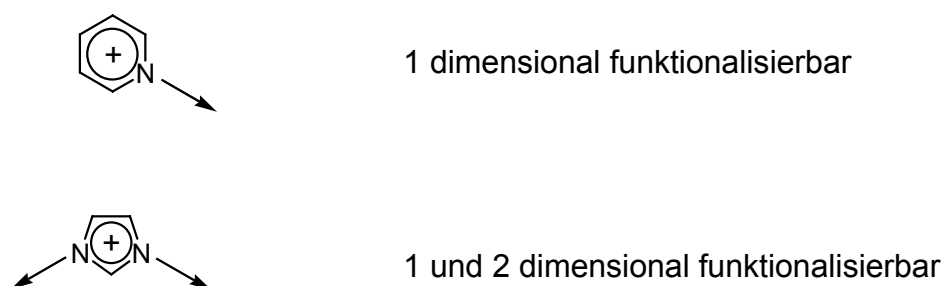


Abbildung 15: Mosaiktextur von (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazolium-thiocyanat **34d**, $T = -38\text{ °C}$, Vergrößerung: 200x

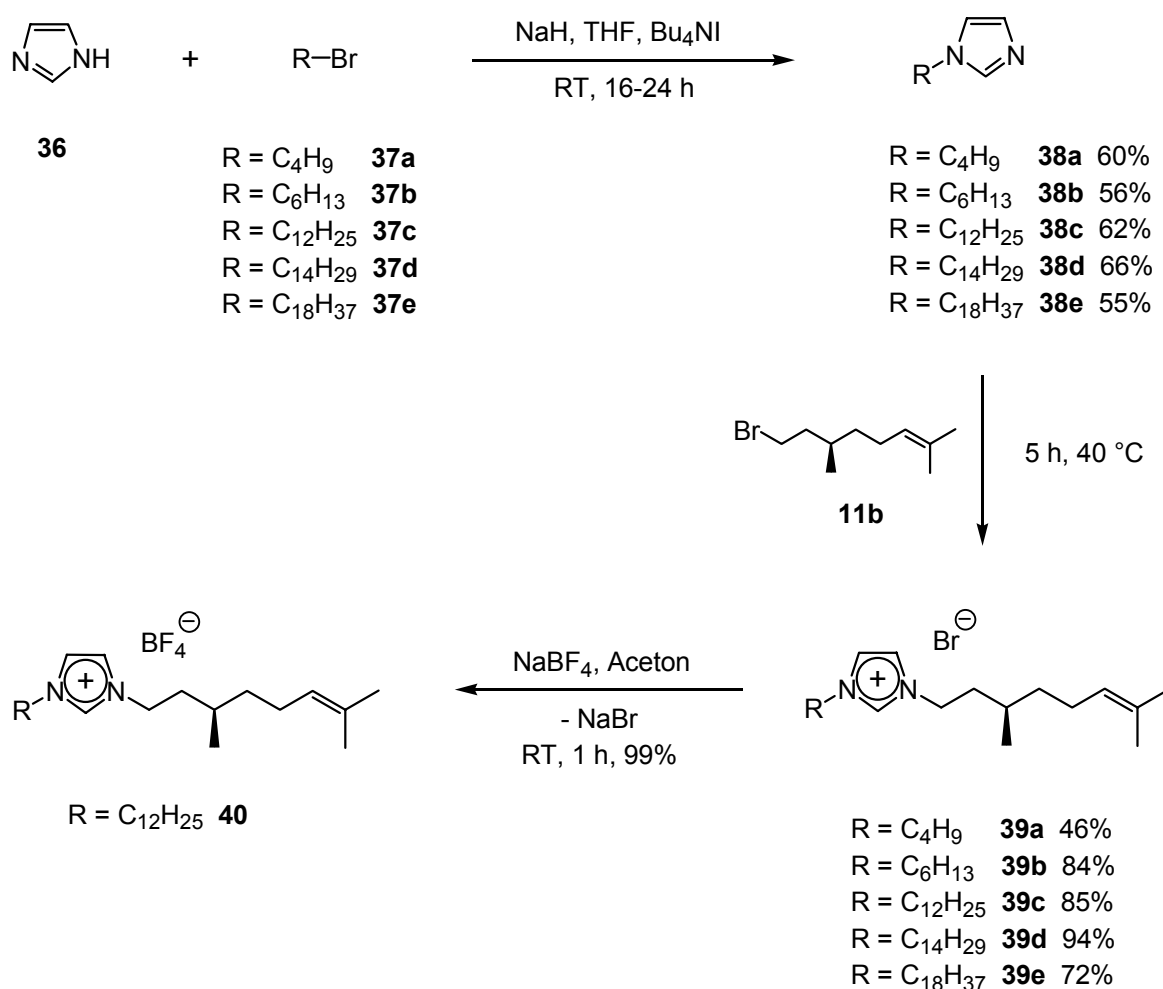
4.5 Synthese von (3'*R*)-1-Citronellyl-3-alkylimidazoliumbromiden (39a – e) und (3'*R*)-1-Citronellyl-3-dodecylimidazoliumtetrafluoroborat (40)

Die bisher dargestellten ionischen Flüssigkeiten wurden in eine Richtung mit dem Citronellylrest funktionalisiert. Bei Alkylimidazoliumsalzen bietet es sich jedoch an, diese mit einem zweiten Alkylrest zu modifizieren, um den Einfluss auf das Mesophasenverhalten zu untersuchen (Schema 22).



Schema 22: Funktionalisierung von ionischen Flüssigkeiten

Da bisher nur Methylimidazoliumsalze betrachtet wurden, kamen nun auch verschiedene Kettenlängen von C₄ bis C₁₈ in Betracht. Für das C₁₂-Derivat **40** wurde zusätzlich ein Anionenaustausch gegen BF₄⁻ durchgeführt. Die Synthese erfolgte durch Deprotonierung von Imidazol **36** mit NaH und anschließender Alkylierung durch die jeweiligen Alkylbromide **37a – e**. Vor allem bei den länger-kettigen Alkylbromiden war ein Phasentransferkatalysator (Bu₄NI) von Nöten, da sonst nur sehr geringe Ausbeuten erfolgen. So wurden die Alkylimidazole **38a – e** in zufriedenstellenden Ausbeuten von 56 – 66% und in exzellenter Reinheiten erhalten, da sie problemlos im Vakuum destilliert werden konnten.



Schema 23

Die monosubstituierten Alkylimidazoliumsalze haben große Ähnlichkeit mit kationischen Tensiden, welche ebenfalls polare Kopfgruppen und unpolare Alkylketten besitzen. Dies scheint von wichtiger Bedeutung für die Bildung der Mesophasen zu sein, da die disubstituierte Alkylimidazoliumsalze **39a – e**, **40** eher nicht zur Ausbildung von Mesophasen tendierten. Dennoch wurde für das 1-Citro-

nellyl-3-tetradecylimidazoliumbromid **39d** vermutlich eine Mesophase gefunden. Eine Textur der Verbindung **39d** findet sich im Anhang (Kap. 6.3, Abbildung 38) Die kürzerkettigen Substanzen **39a – e** zeigten nur Glasumwandlungspunkte bei niedrigen Temperaturen, während das C₁₈-Derivat **39e** und das C₁₂-Tetrafluoroborat **40** nur einen Schmelzpunkt besitzen. Bei C₁₂-Bromid **39c** wurde sowohl ein Glasübergang und ein Schmelzpunkt ermittelt (Tabelle 19).

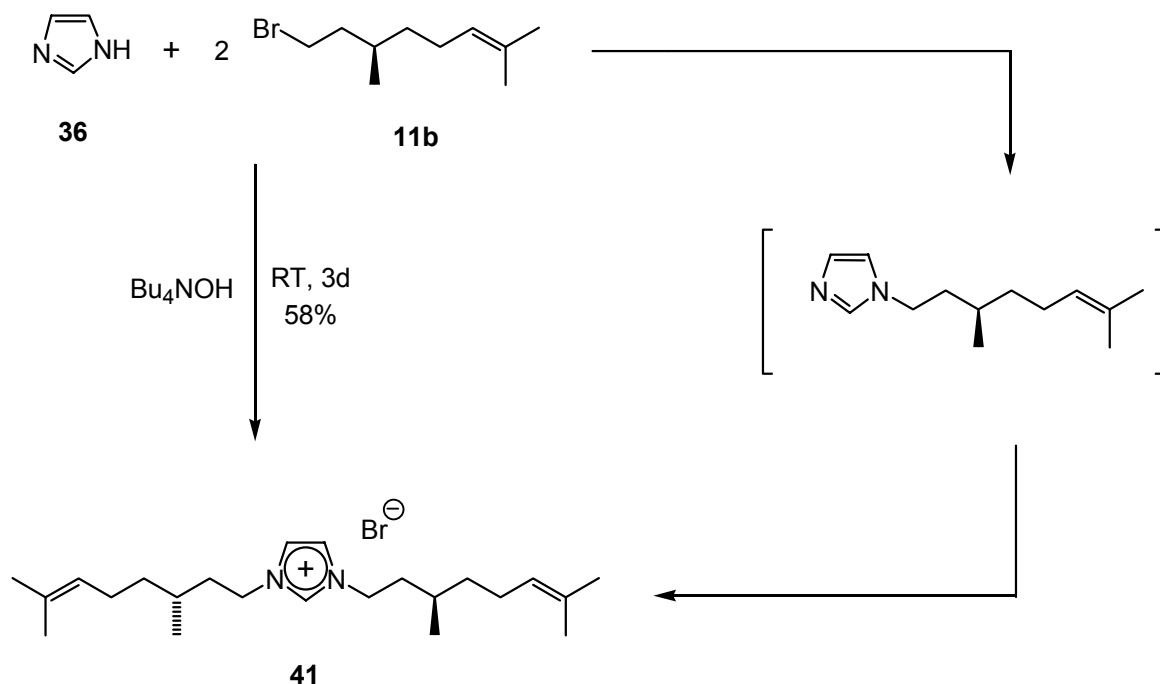
Tabelle 19: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	R	T _g [°C]	ΔC _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
39a	C ₄ H ₉	- 52	159	-	-	G → I
39b	C ₆ H ₁₃	- 57	146	-	-	G → I
39c	C ₁₂ H ₂₅	- 70	539	6	4460	Cr → I
39d	C ₁₄ H ₂₉	-	-	9	13100	Cr → M _x *)
				45	1260	M _x → I *)
39e	C ₁₈ H ₃₇	-	-	41	42800	Cr → I
40	C ₁₂ H ₂₅	-	-	7	28100	Cr → I

*) Phasenübergang/Mesophase konnte nicht genau zugeordnet werden

4.6 Synthese von (3'R,3''R)-1-Dicitronellyl-3-imidazoliumbromid (**41**)

In Kap. 4.5 wurde von unsymmetrischen, disubstituierten Imidazoliumsalzen berichtet. Es ist jedoch prinzipiell auch möglich C₂-symmetrische Verbindungen direkt in einem Schritt darzustellen. Dazu setzt man 2 Äquiv. Alkylhalogenid mit 1 Äquiv. Imidazol um, wobei zunächst das monoalkylierte Imidazol entsteht. Dieses kann aufgrund der gesteigerten Reaktivität zu dem disubstituierten Imidazoliumsalz reagieren, wenn die Reaktionsdauer lang genug gewählt wird. Die Synthesesequenz von (3'R,3''R)-1-Dicitronellyl-3-imidazoliumbromid **41** ist in Schema 24 gezeigt. Aus Imidazol **36**, (3R)-Citronellylbromid **11b** und Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung konnte so das chirale Ditroneillylimidazoliumsalz **41** in einer Ausbeute von 58% erhalten werden.



Schema 24

Die Verbindung **41** zeigte, bis auf einen Glasumwandlungspunkt bei -56 °C keine weiteren Auffälligkeiten bei den DSC-Messungen (Tabelle 20). Unter dem Polarisationsmikroskop konnten keine Mesophasen beobachtet werden.

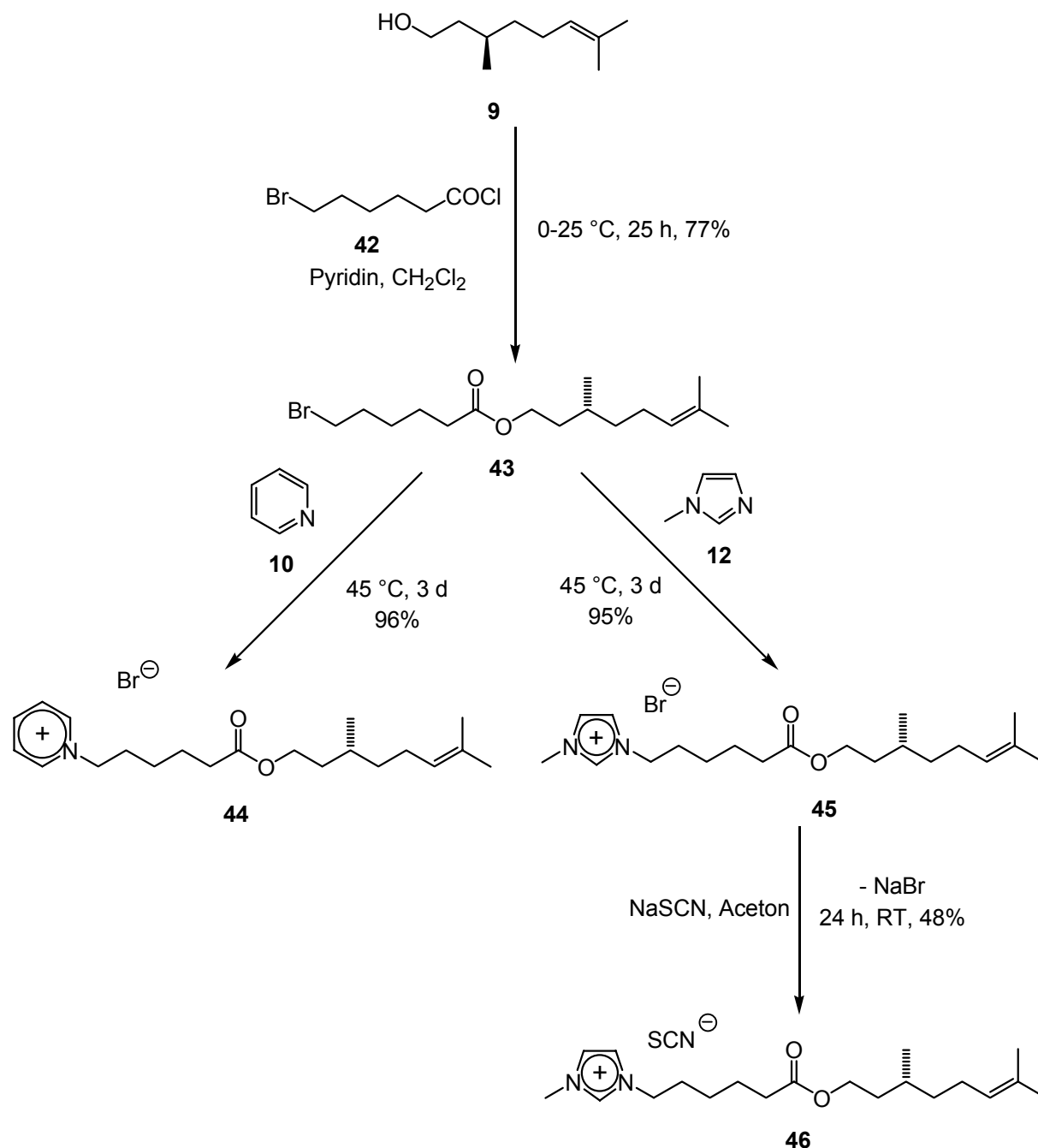
Tabelle 20: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
41	-56	200	-	-	G → I

4.7 Synthese von Citronelloxycarbonyl-pentyl-pyridinium- und imidazoliumsalzen (44 – 46)

Die bisherigen Mesophasen bzw. Glasumwandlungspunkte lagen meist weit unterhalb Raumtemperatur. Um diese zu erhöhen, kann man entweder die Gegenionen variieren oder die Alkylketten verlängern. Dafür bieten sich unter anderem Ester-Spacer an. Der Verlauf dieser Synthesesequenz ist in Schema 15 zusammengefasst. Zunächst wurde (3*R*)-Citronellol **9** mit Bromhexansäurechlorid **42** in 77%iger Aus-

beute zu dem Ester **43** umgesetzt, welcher als Ausgangssubstanz für die Alkylierungen mit 1-Methylimidazol **12** und Pyridin **10** diente. So erhielt man die ionischen Pyridinium- und Imidazoliumverbindungen **44 – 46**, welche um 6 C-Atome erweitert wurden. Das Thiocyanatderivat **46** wurde aus **45**, durch den bereits bekannten Anionenaustausch mittels Natriumthiocyanat in Aceton erhalten (Schema 25).



Schema 25

Die DSC-Ergebnisse waren etwas überraschend, da nur für das Pyridiniumbromid **44** deutliche Schmelzpeaks und eine Glasumwandlung bei -47 °C gefunden wurden.

Tabelle 21: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	Y	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
44	Br	- 47	23	28	186	G → Sm
				88	412	Sm → I
45	Br	- 69	187	44	0.41	G → Sm *)
46	SCN	- 75	208	-	-	G → Sm *)

*) Bei dieser Verbindung konnte kein Klärpunkt gemessen werden

Dennoch zeigten alle drei Verbindungen typische Texturen smektischer Mesophasen unter dem Polarisationsmikroskop. Die Textur von (3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-pyridiniumbromid **44** ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Fächertexturen der Substanzen **45** und **46** sehen praktisch identisch aus und werden daher nicht extra gezeigt (siehe Kap. 6.3, Abbildung 39 und 40). Zur genaueren Untersuchung der flüssigkristallinen Phasen sind aber noch SAXS-Messungen durchzuführen. Dies gestaltet sich jedoch auch ziemlich schwierig, da bei der Messung die niedrigen Temperaturen nicht eingestellt werden können.

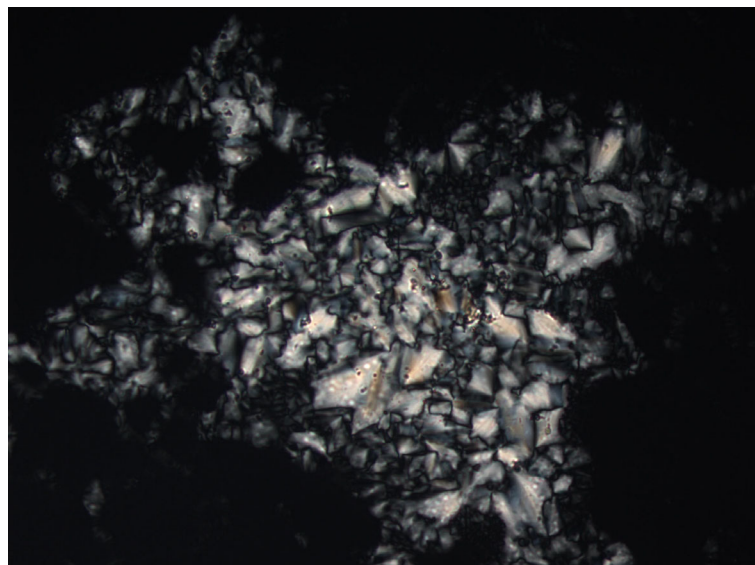
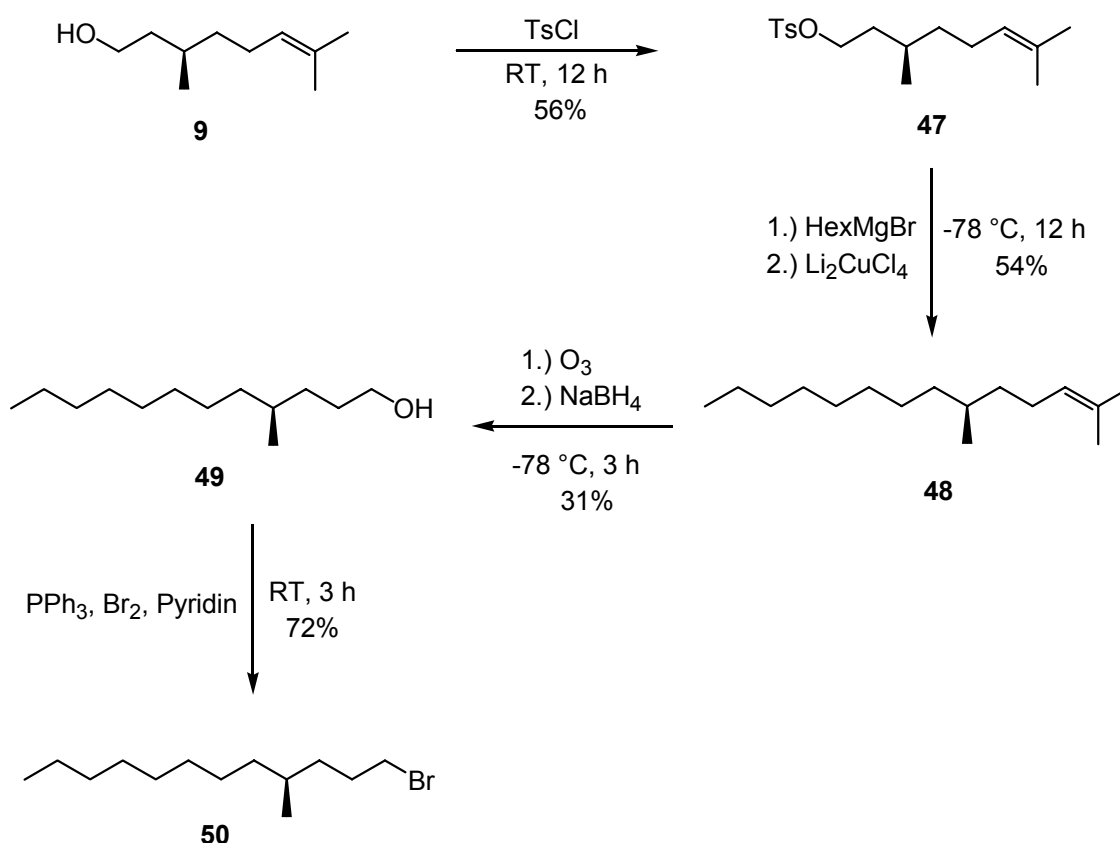


Abbildung 16: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-pyridiniumbromid **44**, T = 14 °C, Vergrößerung: 200x

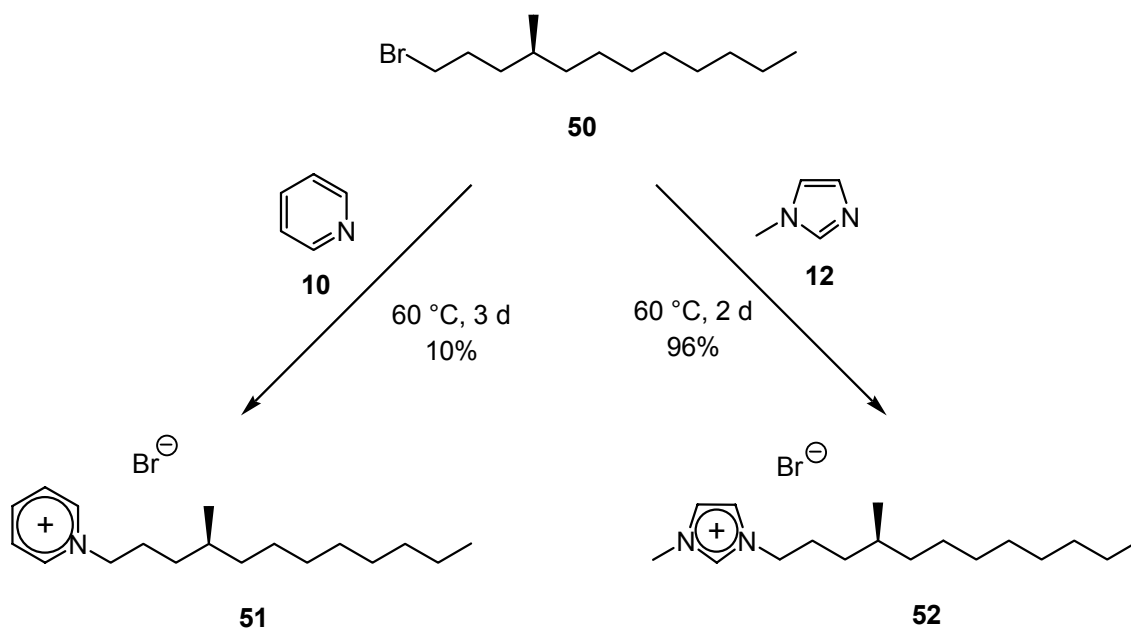
4.8 Synthese von (4'S)-(4'-methyldodecyl)-pyridiniumbromid (**51**) und (4'S)-1-Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid (**52**)

Neben der in Kapitel 4.7 gezeigten Möglichkeit zur Kettenverlängerung wurde auch eine C-C-Kupplung via Dilithiumtetrachlorocuprat mit Hexylmagnesiumbromid durchgeführt. In Anlehnung an eine Vorschrift von Mori,^[56] überführte man zunächst Citronellol **9** in das korrespondierende Tosylat **47** und kuppelte dieses mit dem Cu-Prat und dem Alkylgrignard. Das Tetradecen **48** ergab nach der Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung den Alkohol **49** in 31%iger Ausbeute. Mit den bereits bekannten Reagenzien PPh₃, Br₂ und Pyridin erhielt man schließlich das Dodecylbromid **50**.



Schema 26

Das Dodecylbromid **50** war die Ausgangsverbindung für die weiteren Reaktionen mit 1-Methylimidazol **12** und Pyridin **10** zu den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten (Schema 27). Für das (4'S)-1-Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid **52** ergab sich eine sehr gute Ausbeute von 96%, wohingegen das Pyridiniumbromid **51** nur in geringer Menge (10%) erhalten wurde.



Schema 27

Tabelle 22: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
51	–	–	39	41	Cr ₁ → Cr ₂
			78	453	Cr ₂ → Sm
			149	619	Sm → I
52	–	–	23	17	Cr ₁ → Cr ₂
			65	359	Cr ₂ → Sm
			136	570	Sm → I

Wie vermutet, tauchen die Mesophasen nun bei erhöhten Temperaturen auf. Bei den DSC-Messungen findet man für das Pyridiniumderivat **51** eine Mesophase zwischen 77 und 149 °C. Das Imidazoliumsalz **52** bildet eine flüssigkristalline Phase bei 65 – 136 °C. Glasumwandlungspunkte wurden bei beiden Substanzen nicht gefunden. In Tabelle 22 sind die Werte der DSC-Untersuchungen aufgelistet. Die SAXS-Messung des Imidazoliumbromids **52** ergab einen sichtbaren Reflex bei $2\theta = 2.95^\circ$, was einer Schichtdicke von 29.96 Å entspricht (Abbildung 17). Im WAXS-Modus konnte man zusätzlich noch Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen beobachten. Ein Photo der smektischen Fächertextur von Verbindung **52** zeigt Abbildung 18.

Intensitätsdiagramm des Beugungsmusters von (52) bei 65 °C

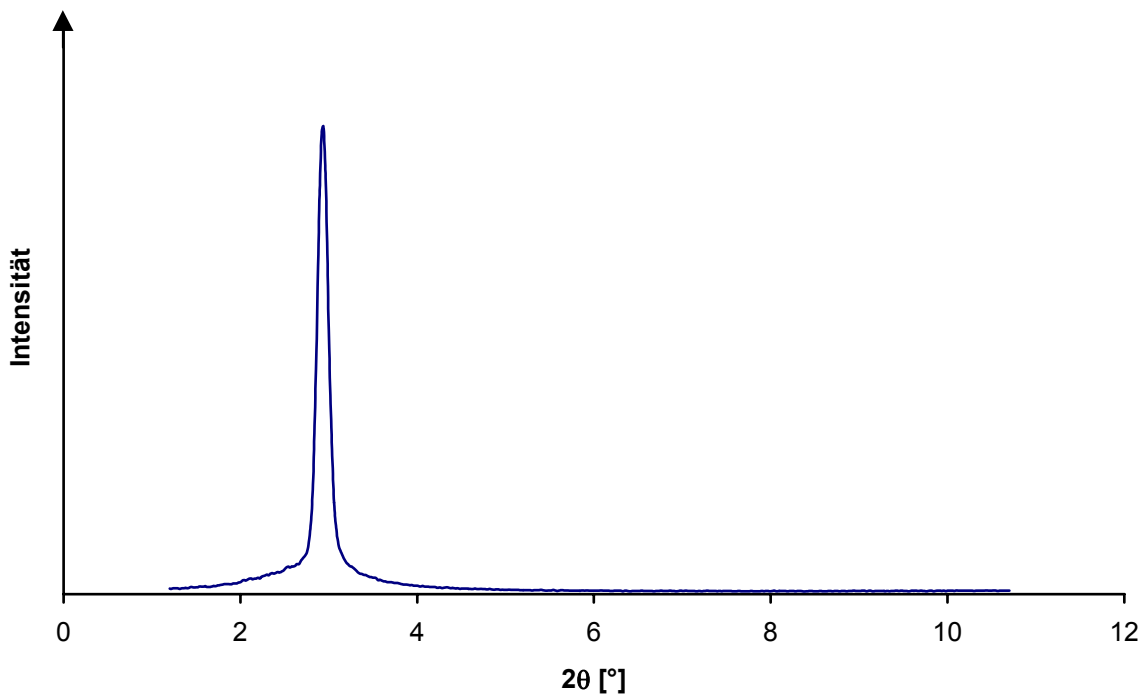


Abbildung 17: Intensitätsdiagramm des Beugungsmusters von **52** bei 65 °C

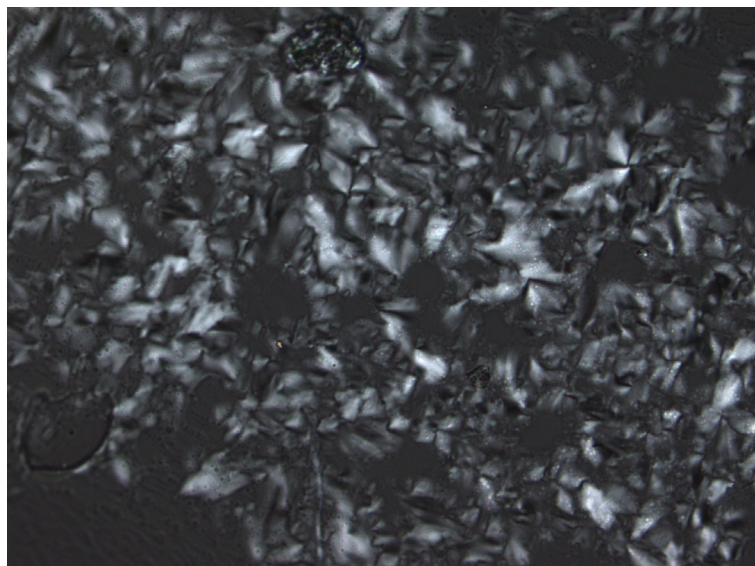


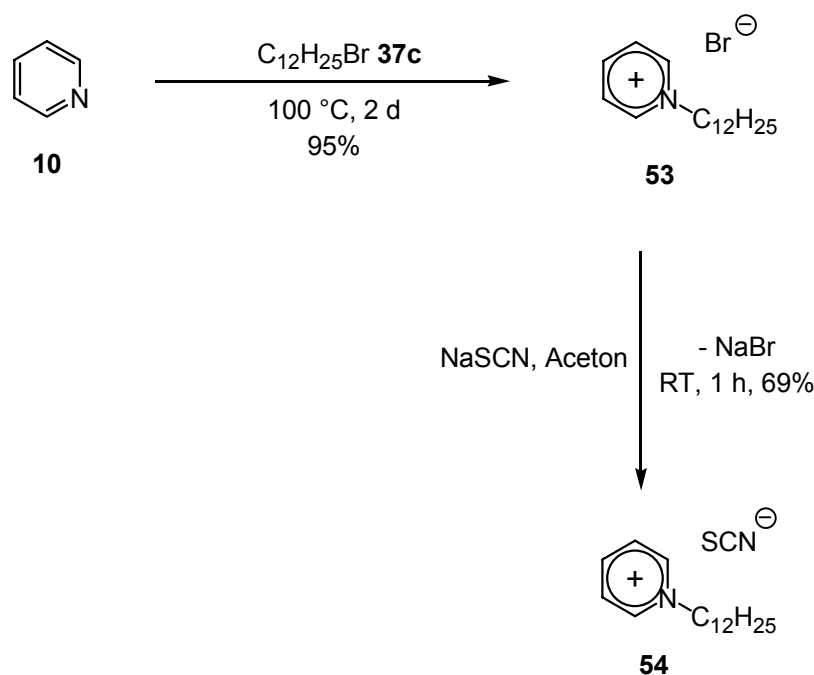
Abbildung 18: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (4'S)-1-Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid **52**, T = 49 °C, Vergrößerung: 100x

Die Textur des Pyridiniumsalzes **51** sieht praktisch völlig analog aus und ist im Anhang (Kap. 6.3, Abbildung 41) aufgeführt.

4.9 Synthese von 1-Dodecylpyridiniumthiocyanat (**54**)

Imidazoliumverbindungen wie z. B. die von Seddon dargestellten 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate **4a – c** sind im Vergleich zu Pyridiniumsalzen meist besser untersucht worden. Exemplarisch wurde eine Pyridiniumverbindung **54** synthetisiert und ihre Fähigkeit Mesophasen zu bilden, untersucht. Die Wahl fiel auf eine C₁₂-Alkylkette, da die Systeme von Seddon ähnliche Längen aufwiesen.

Durch *N*-Alkylierung von Pyridin **10** wurde zunächst das 1-Dodecylpyridiniumbromid **53** hergestellt, was bei 100 °C mit einer sehr guten Ausbeute von 95% gelang. Der darauffolgende Anionenaustausch mit Natriumthiocyanat in Aceton verlief mit 69%iger Ausbeute (Schema 28).



Schema 28

Die DSC-Messung des 1-Dodecylpyridiniumthiocyanat **54** zeigt beim Aufheizen einen ersten Peak bei – 5 °C, welcher mit großer Wahrscheinlichkeit einem Kristall-Kristall-Übergang zugeordnet werden kann. Bei 47 °C beginnt dann der Bereich, in welchem die flüssigkristalline Phase gebildet wird. Diese kann bis 81 °C beobachtet werden,

bevor sie in die isotrope Schmelze übergeht. Die Temperaturen und Enthalpien sind in Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23: Ergebnisse der DSC-Messung, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
54	–	–	– 5	3038	Cr ₁ → Cr ₂
			47	30222	Cr ₂ → Sm
			81	730	Sm → I

Ein Bild der Fächertextur von **54** ist in Abbildung 19 gezeigt.

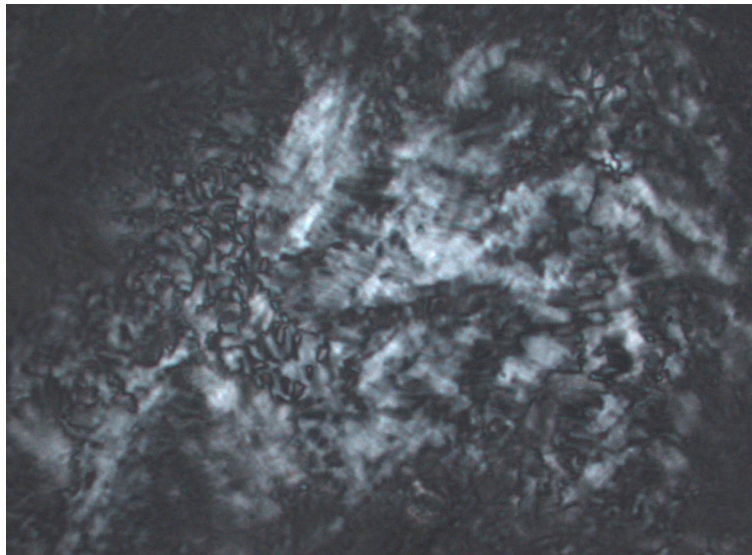


Abbildung 19: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase 1-Dodecylpyridinium-thiocyanat **54**, T = 49 °C, Vergrößerung: 200x

Die Röntgenbeugung des Thiocyanats **54** ergab einen sichtbaren 001-Reflex bei $2\theta = 2.88^\circ$, welcher einer Schichtdicke von 30.6 Å entspricht. Da es keine Möglichkeit gab die Probe zu orientieren, konnte nicht völlig geklärt werden ob, es sich um eine SmA- oder SmC-Phase handelt, aber als sehr wahrscheinlich kann wohl eine SmA-Phase gelten (Abbildung 20).

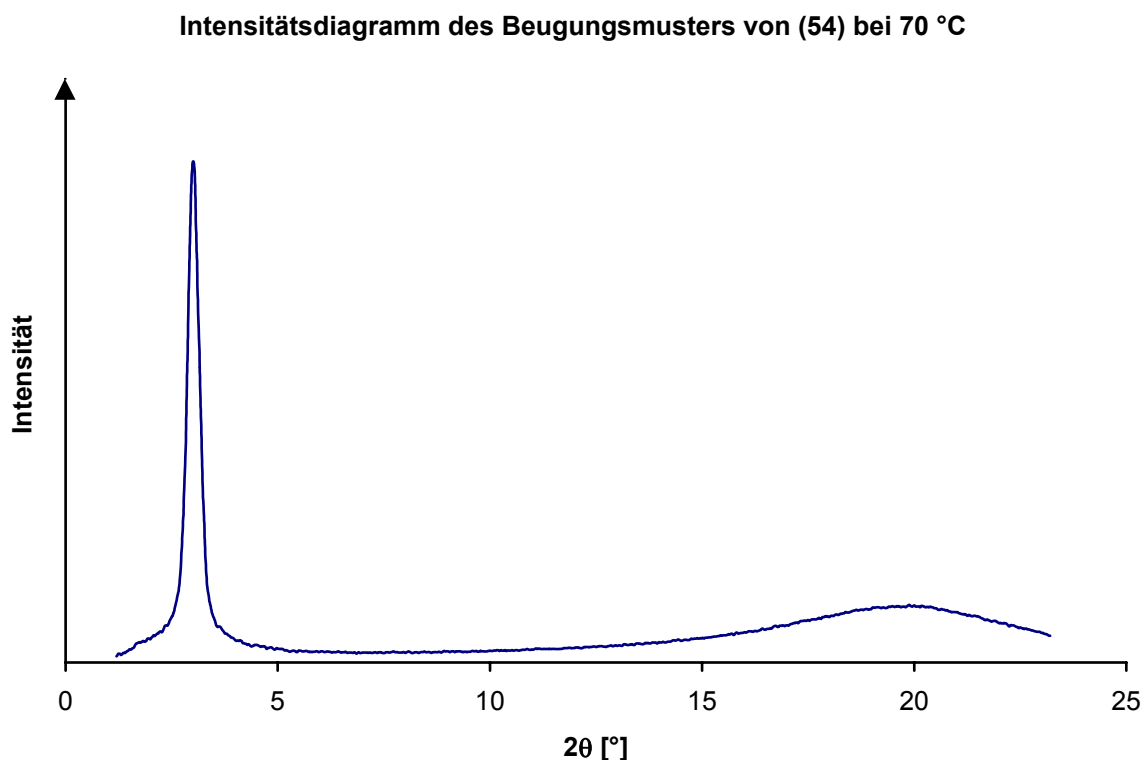
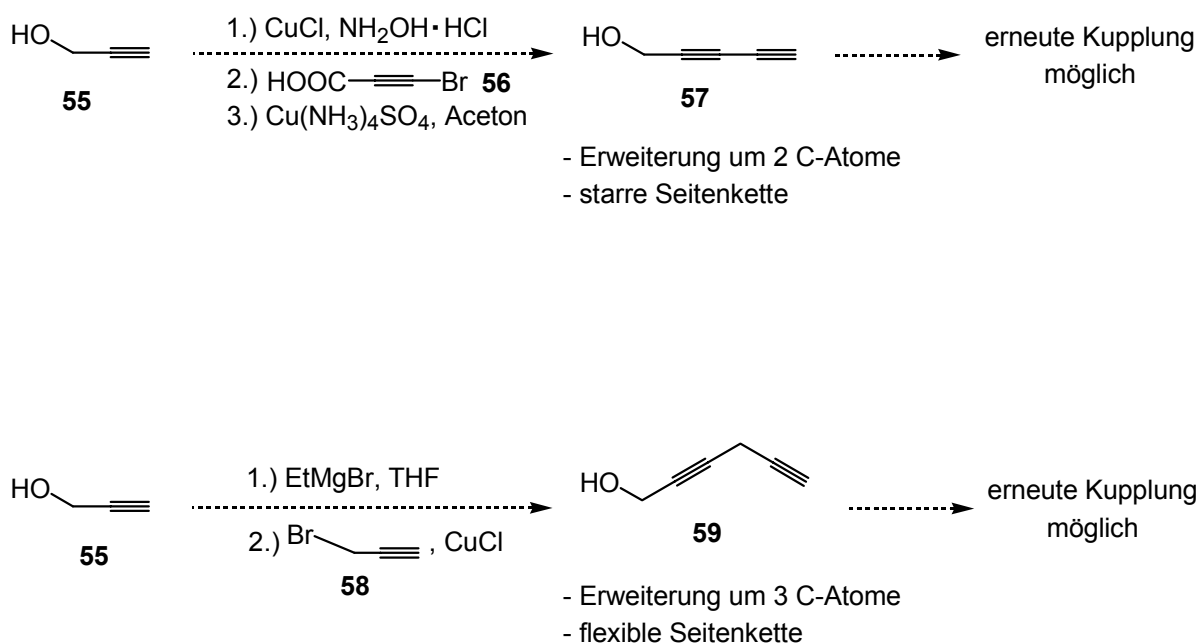


Abbildung 20: Intensitätsdiagramm des Beugungsmusters von **54** bei 70 °C

4.10 Synthese von 1-(2'-propinyl)-pyridiniumbromid (**66**) und 1-Methyl-3-(2'-propinyl)-imidazoliumbromid (**67**)

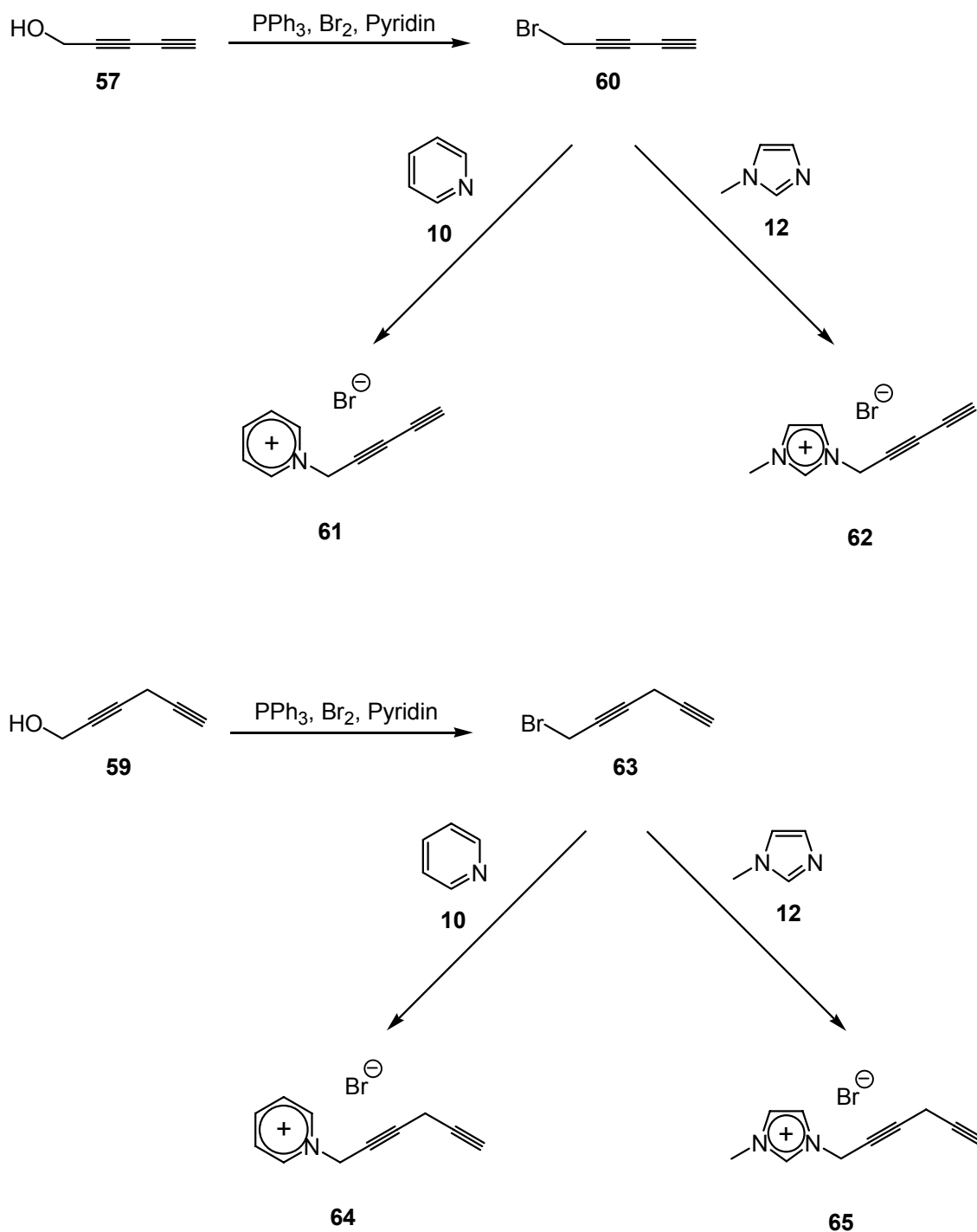
Zum systematischen Aufbau längerer Alkylketten eignen sich auch Kupfer-katalysierte Alkin-Kupplungen. Dabei lassen sich die Alkinseitenketten entweder um 2 oder 3 C-Atome verlängern. Es erscheint wohl zweckmäßig, zuerst die Kette aufzubauen und dann mit dem Pyridinium- bzw. Methylimidazolium-Gerüst zu verbinden. Die möglichen Synthesesequenzen sind in Schema 29 zusammengefasst. Eventuell könnte die jedoch auch an fertigen ionischen Salzen ablaufen, vorausgesetzt es werden nicht-nucleophile Anionen wie BF_4^- verwendet.



Schema 29

Propargylalkohol **55** wird mit Brompropionsäure **56** unter Zuhilfenahme von Cu-Reagenzien zu dem Dialkin **57** gekuppelt. Diese Reaktion könnten nun beliebig oft wiederholt werden um die gewünschte Kettenlänge zu erreichen.^[57] Die Alkinkette wird dabei jeweils um 2 C-Atome erweitert und bildet ein lineares, starres Gerüst. Geringfügig anders gestaltet sich die Reaktion von Propargylalkohol **55** mit Propargylbromid **58** unter Einsatz von EtMgBr und CuCl.^[58] Hierbei wird die Kette um 3 C-Atome verlängert und die Verbindung **59** weist nun eine freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung auf. Das Molekül erhält so insgesamt einen flexiblen Charakter. Für längere Seitenketten kann auch diese Reaktion erneut durchgeführt werden.

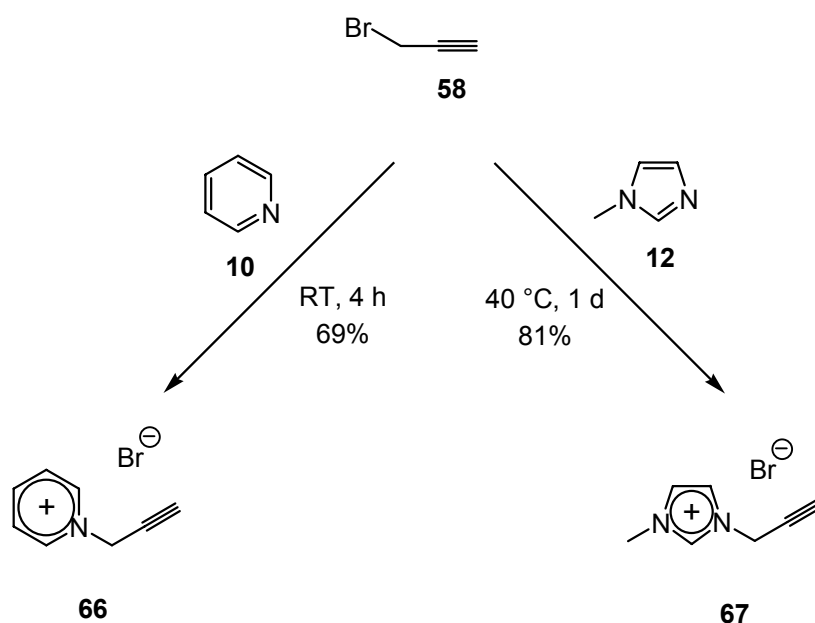
Um nun letztendlich zu den ionischen Flüssigkeiten zu kommen, müssten z. B. die Substanzen **57** und **59** in die Bromide **60** und **63** überführt werden. Diese könnten dann in den nächsten Reaktionen mit den Stickstoffbasen **10** und **12** zu den gewünschten Produkten **61**, **62** und **64**, **65** umgesetzt werden (Schema 30).



Schema 30

Um die Reaktivität und Eigenschaften solcher Alkine abschätzen zu können, wurden zunächst einfache Alkinverbindungen wie 1-(2'-propinyl)-pyridiniumbromid **66** und 1-Methyl-3-(2'-propinyl)-imidazoliumbromid **67** synthetisiert.

Diese erhielt man durch vorsichtiges Erhitzen bzw. Rühren der Edukte bei Raumtemperatur. Dabei ist vor allem bei Beginn der Reaktion zu beachten, dass die Temperatur nicht zu stark ansteigt. Daher ist eine Eisbadkühlung nötig, da sonst das Propargylbromid **58** durchpolymerisiert. Die Umsetzung von Propargylbromid **58** mit Pyridin **10** konnte schon bei Raumtemperatur und 4 h Reaktionsdauer durchgeführt werden. So wurde das Pyridiniumsalz **66** mit 69% Ausbeute erhalten. Für die Synthese von 1-Methyl-3-(2'-propinyl)-imidazoliumbromid **67** musste auf 40 °C erwärmt werden. Nach 1 d konnte dann die Imidazoliumverbindung **67** mit 81% Ausbeute isoliert werden. (Schema 31).



Schema 31

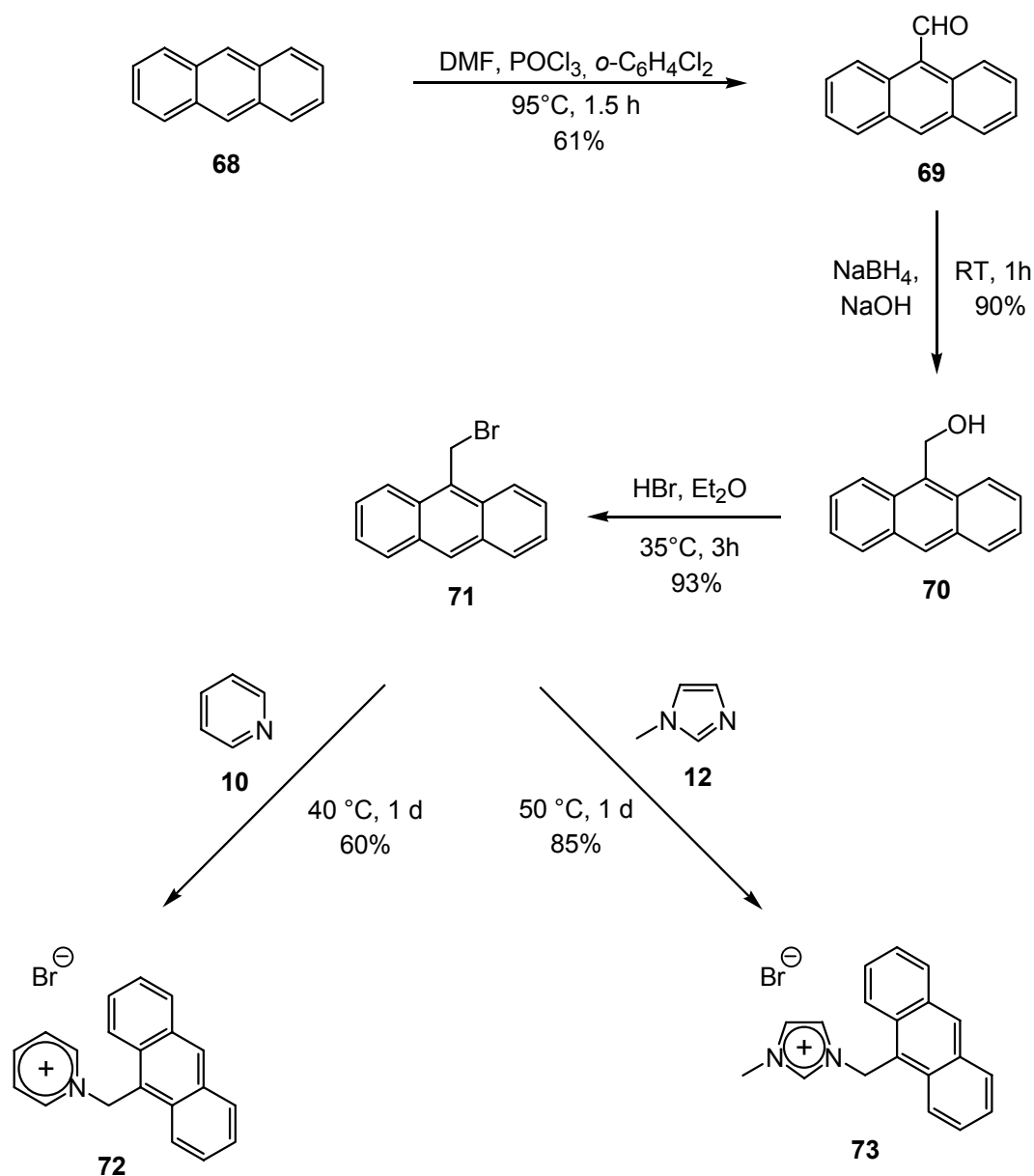
Bei den Substanzen **66** und **67** handelt es sich um Feststoffe, welche sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol und Chloroform lösen. Die Pyridiniumverbindung **66** besitzt einen Glasumwandlungspunkt bei 5 °C und schmilzt bei 159 °C. Beim Imidazoliumsalz **67** liegen beide ein wenig tiefer. Der glasartige Zustand bildet sich bei – 22 °C und der Schmelzpunkt wird bei 117 °C beobachtet. Die Tabelle 24 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Mesophasen bilden diese Verbindungen aufgrund ihrer kurzen Kettenlänge jedoch nicht. Dafür wäre es nötig, die oben vorgeschlagenen Sequenzen zur Kettenverlängerung durchzuführen.

Tabelle 24: Ergebnisse der DSC-Messung, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
66	5	181	159	7881	Cr → I
67	- 22	133	117	22547	Cr → I

4.11 Synthese von 1-(9'-Methylantracenyl)-pyridiniumbromid (72) und 1-Methyl-3-(9'-methylantracenyl)-imidazoliumbromid (73)

Die meisten der dargestellten ionischen Verbindungen sind dünn-, oder zähflüssige Öle. In den seltensten Fällen sind es Feststoffe, wie es dann meist bei großen Anionen oder langen Alkylketten der Fall ist. Oft bilden sich aufgrund der hohen Viskositäten die Mesophasen nur sehr langsam und nur beim Abkühlen aus. Anthracen **68** ist bekannt für seine Tendenz, Kristallisationen zu begünstigen. Daher wurde ein Anthracenylrest in die Methylimidazolium- und Pyridinium-Grundkörper eingeführt, um so eventuell die Kristallisation und auch die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen zu erleichtern. Die Synthese verlief wie in Schema 32 gezeigt. Ausgehend von Anthracen wurde mit einer Vilsmeier-Haack-Reaktion eine Hydroformylierung zum 9-Anthraldehyd **69** durchgeführt.^[59] Nach einer Reaktionsvorschrift von Stoffel und Michaelis verlief die anschließende Hydrierung mit NaBH₄ zum Alkohol **70** mit 90%iger Ausbeute.^[60] Der letzte Teilschritt vor der *N*-Alkylierung war die Umsetzung mit wässriger HBr zu 9-Brom-methylantracen **71**, welcher ebenfalls praktisch quantitativ verlief.^[60]



Schema 32

Die Methylanthracenylsalze **72** und **73** konnten durch mildes Erwärmen mit den beiden Stickstoffbasen Pyridin **10** und Methylimidazol **12** erhalten werden. Bei den Verbindungen **72** und **73** handelt es sich jedoch nicht um ionische Flüssigkeiten, sondern um gelbe Feststoffe.

Die thermische Untersuchung mit Hilfe der DSC zeigte ausschließlich Schmelzpunkte und keine weiteren besonderen Phasenumwandlungen. So schmilzt 1-(9'-Methylanthracenyl)-pyridiniumbromid **72** bei 147 °C und das 1-Methyl-3-(9'-methylanthracenyl)-imidazoliumbromid **73** bei 181 °C. Die DSC-Daten zeigt Tabelle 25.

Tabelle 25: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
72	–	–	147	31221	Cr → I
73	–	–	181	14553	Cr → I

Von der Verbindung **73** konnten aus einem Chloroform/Diethylether-Gemisch Kristalle gezüchtet werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. In der Abbildung 21 sieht man noch ein Chloroform-Molekül vom Lösungsmittel in der Elementarzelle.

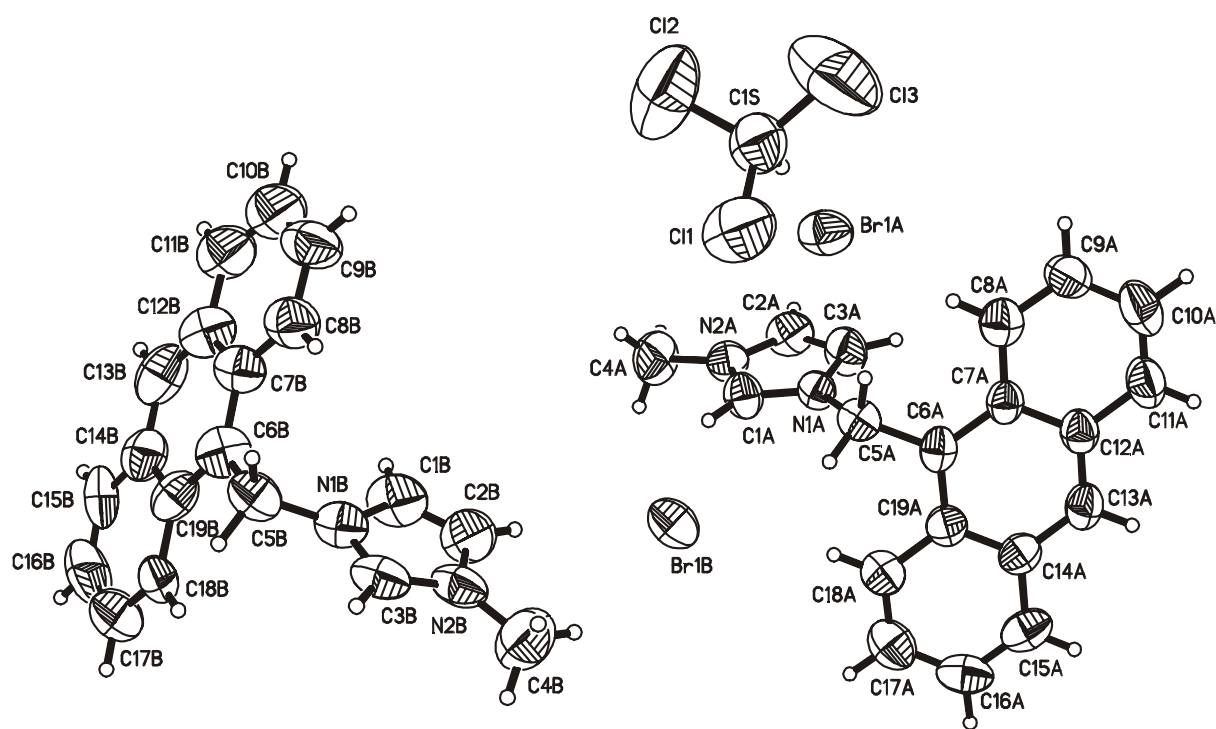
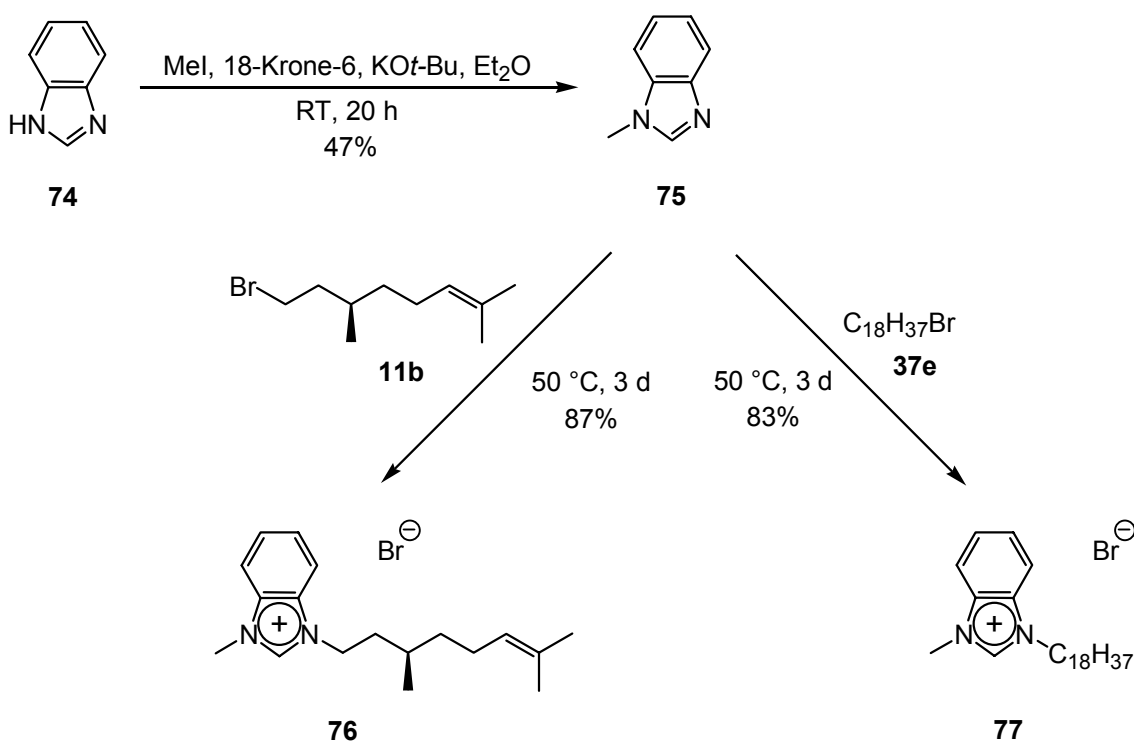


Abbildung 21: Röntgenstrukturanalyse des Methylantracenylnitrats **73**

4.12 Synthese von (3'R)-3-Methyl-1-citronellyl-benzimidazoliumbromid (**76**) und 3-Methyl-1-octadecyl-benzimidazoliumbromid (**77**)

Da die Anthracenderivate **72** und **73** keine Mesophasen und nur kristalline Phasen ausbilden, wurde versucht dies erneut mit einem kleineren π -System zu synthetisieren. Hier bot sich das Benzimidazolium-System an. In Schema 33 startet die Synthese mit Benzimidazol **74**, welches mit Methyljodid, der Base KO t -Bu und einem Kronenether als Phasentransferkatalysator in 47%iger Ausbeute methyliert wurde.^[61] Die Reaktion von 1-Methylbenzimidazol **75** mit Citronellylbromid **11b** lieferte (3'R)-3-Methyl-1-citronellyl-benzimidazolium-bromid **76** in einer Ausbeute von 87%. Bei der Umsetzung mit Octadecylbromid **37e** erhielt man das gewünschte Salz **77** in 83%iger Ausbeute.



Schema 33

Bei der Auswertung der DSC-Daten wurde für das Citronellyl-Salz **76** keine Mesophase gefunden. Es wurde ein Glasumwandlungspunkt bei -25 °C und ein Schmelzpunkt bei 57 °C detektiert. Beim Octadecylbromidderivat **77** fand man zunächst Texturen wie in Abbildung 22, welche bei der thermischen Untersuchung auch re-

produziert werden konnten. Demnach bildet sich zwischen 98 °C und 174 °C eine vermutlich smektische Phase aus (Tabelle 26).

Tabelle 26: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T_g [°C]	Δc_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
76	- 25	36	57	11766	Cr → I
77	-	-	98	62877	Cr → Sm
			174	1201	Sm → I

Die Abbildung 22 zeigt die Fächertextur der Verbindung **77**, welche beim Aufheizen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden konnte.

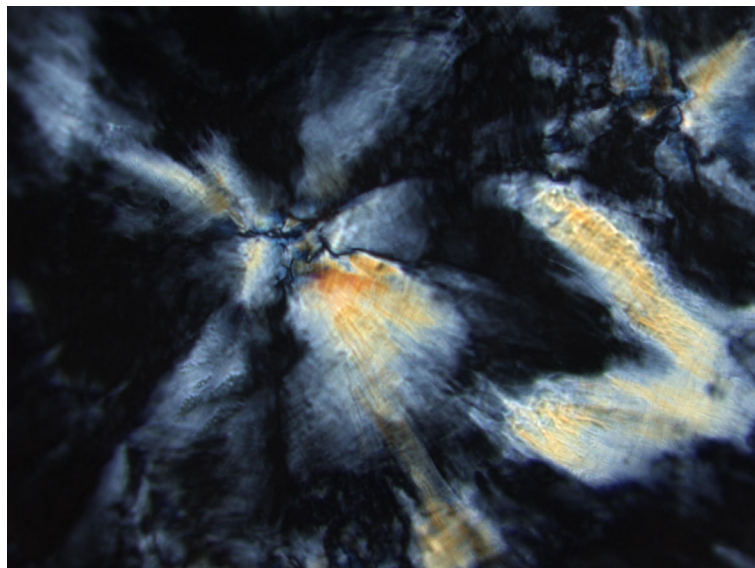


Abbildung 22: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von 3-Methyl-1-octadecyl-benzimidazoliumbromid **77**, T = 115 °C, Vergrößerung: 100x

Die SAXS-Messung des Imidazoliumbromids **77** ergab einen sichtbaren Reflex bei $2\theta = 2.58^\circ$ was einer Schichtdicke von 34.3 Å entspricht. Da es keine Möglichkeit gab die Probe zu orientieren, konnte nicht völlig geklärt werden, ob es sich um eine SmA- oder SmC-Phase handelt (Abbildung 23).

Intensitätsdiagramm des Beugungsmusters von (77) bei 140 °C

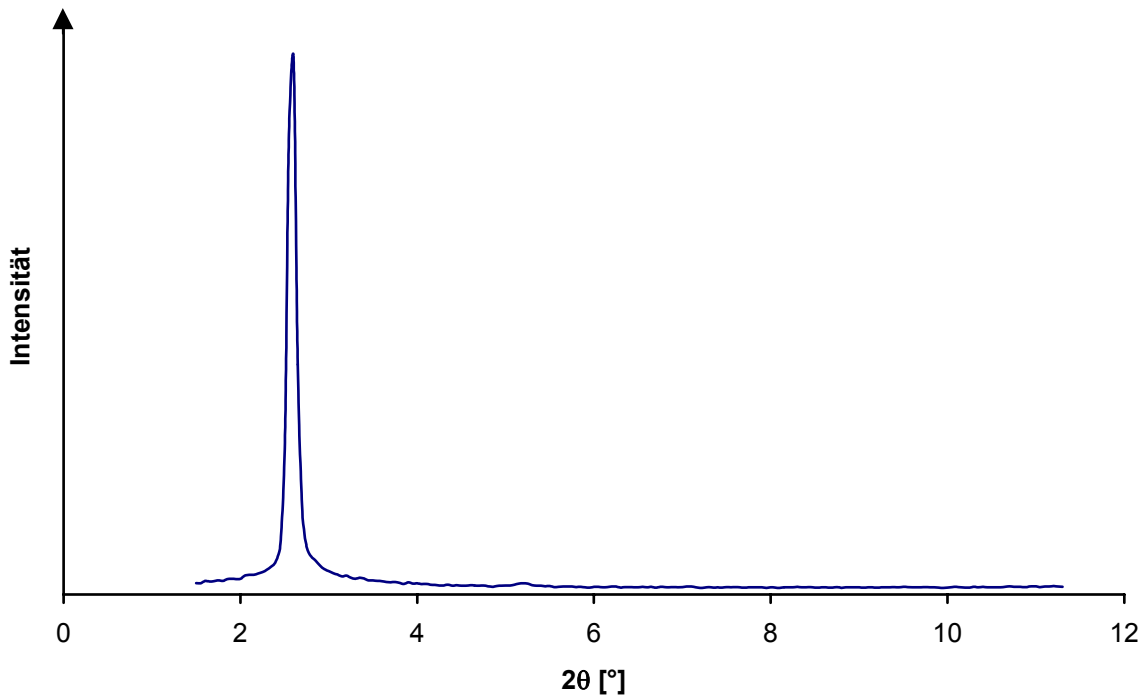


Abbildung 23: Intensitätsdiagramm des Beugungsmusters von 77 bei 140 °C

Aus einem Chloroform/Diethylether-Gemisch konnten von der Verbindung 77, Kristalle gezüchtet werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Abbildung 24 zeigt deren Elementarzelle.

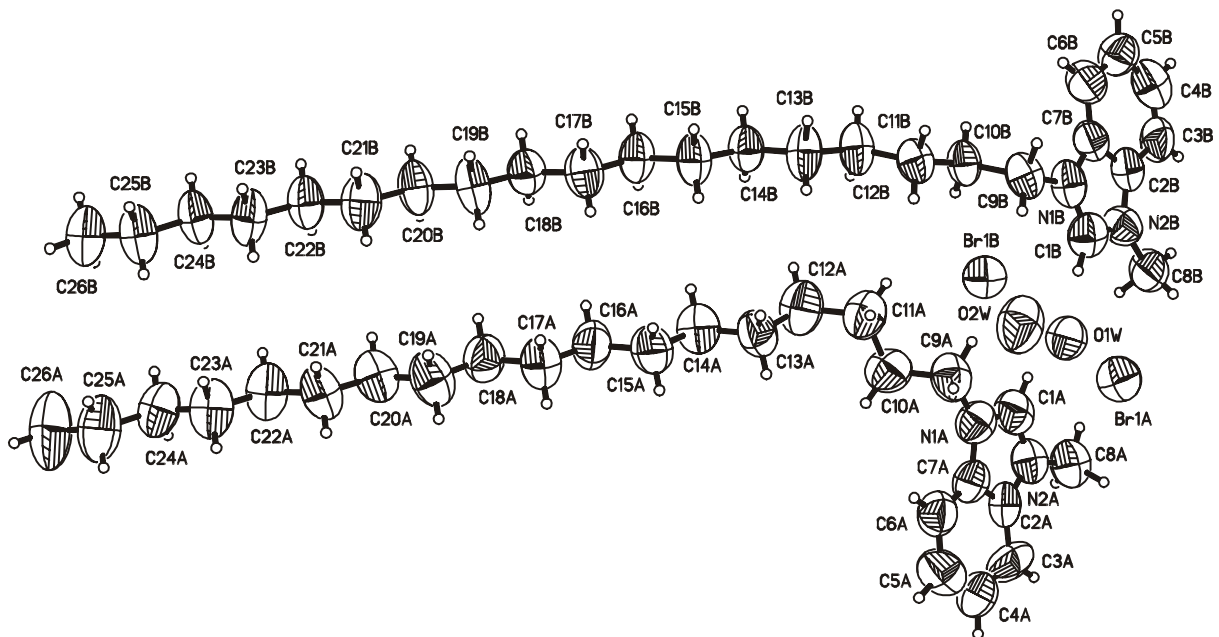
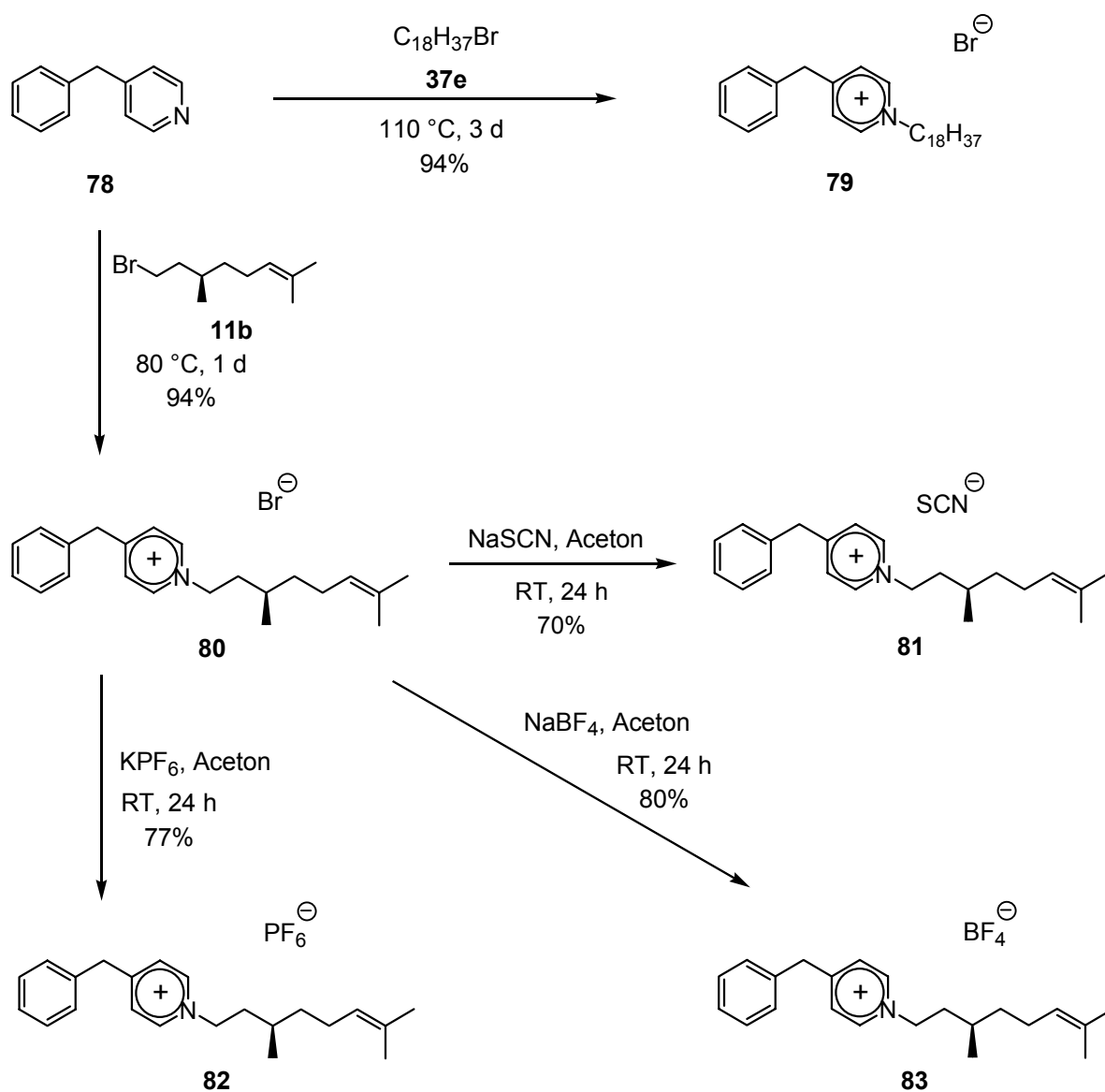


Abbildung 24: Röntgenstrukturanalyse des Octadecylbromidderivats 77

4.13 Synthese von 4-Benzyl-1-octadecylpyridiniumbromid (79) und weiteren (3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumsalzen (80 – 83)

Während bei den Benzimidazolium-Verbindungen aus Kapitel 4.12 der zweite aromatische Benzolring starr an dem Imidazolium-Gerüst hängt, wurde diesmal eine Benzylgruppe verwendet, welche sich flexibel an der 4-Position des Pyridins befindet. Die durchgeführten Syntheseteilschritte zeigt Schema 34.



Schema 34

Die *N*-Alkylierung von 4-Benzylpyridin **78** mit Octadecylbromid **37e** generierte das Pyridiniumsalz **79** in 94%iger Ausbeute. Das chirale (3'*R*)-4-Benzyl-1-citronellpyridiniumbromid **80** wurde ebenfalls zu 94% in einer analogen Reaktion mit Citronellylbromid **11b** erhalten. Das Bromid **80** eignet sich für weitere Anionenaustausche (SCN^- , PF_6^- , BF_4^-), wie es bei den Verbindungen **81** – **83** geschah. Diese wurden in Ausbeuten von 70 – 80% erhalten (Schema 34).

Die DSC-Daten in Tabelle 27 zeigten für die kürzerkettigen Verbindungen, wie das Bromid **80**, das Thiocyanat **81**, das Hexfluorophosphat **82** und das Tetrafluoroborat **83** lediglich Glasumwandlungspunkte in einem Bereich zwischen – 22 und – 10 °C. Mögliche Mesophasen wurden also keine gefunden. Jedoch zeigt das langkettige Octadecylpyridiniumbromid **79** eine Mesophase, welche mit großer Wahrscheinlichkeit den smektischen Phasen zugeordnet werden kann, da eine typische fächerförmige Textur entsteht. Zwischen 43 und 100 °C kann die Ausbildung dieser Phase beobachtet werden. Die Fächertextur dieser Verbindung **79** sieht man in Abbildung 25.

Tabelle 27: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

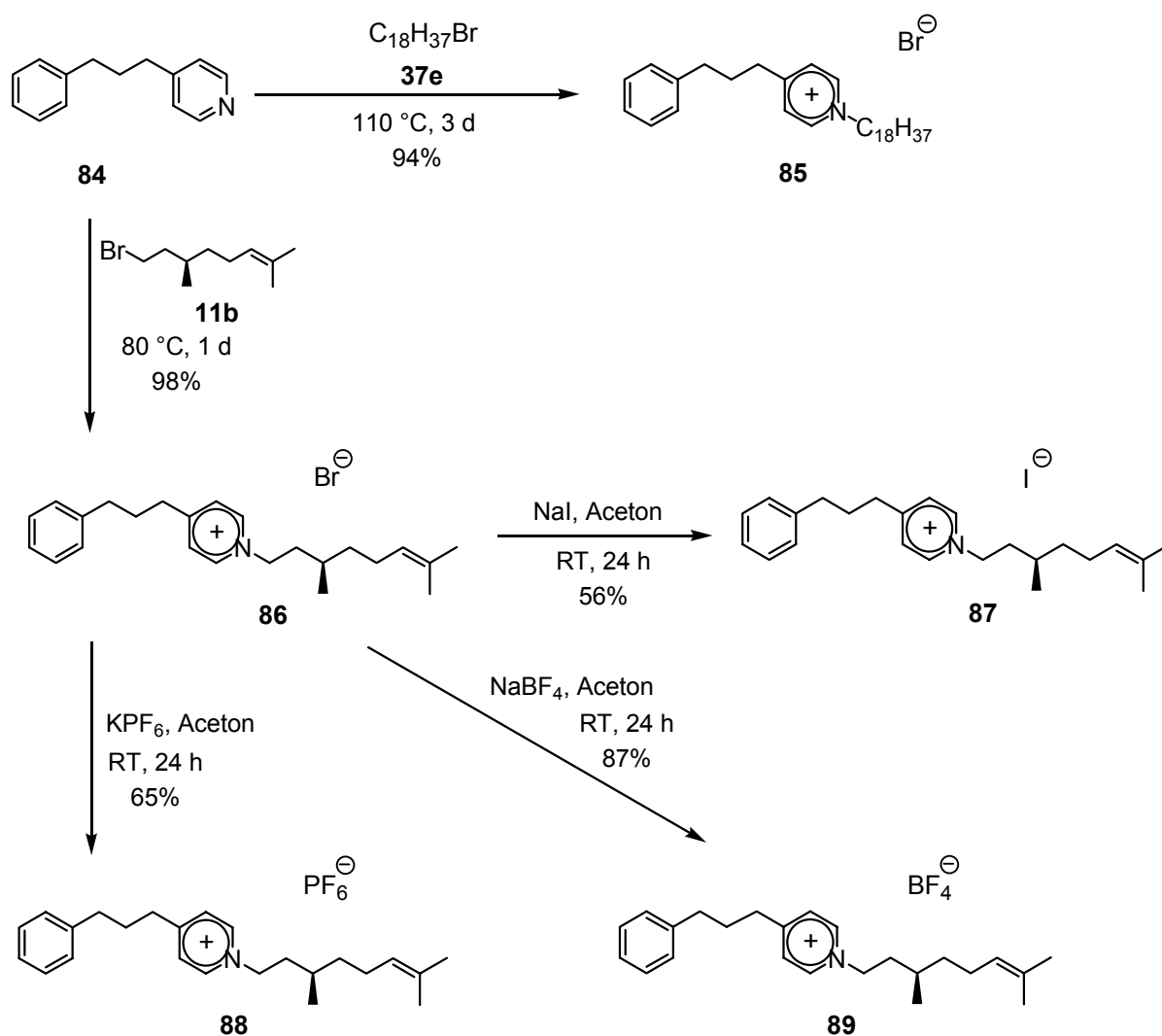
Verbindung	Y	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
79	Br	–	–	25	2795	Cr ₁ → Cr ₂
				43	15797	Cr ₂ → Sm
				100	29388	Sm → I
80	Br	– 19	150	–	–	G → I
81	SCN	– 22	205	–	–	G → I
82	PF ₆	– 10	180	–	–	G → I
83	BF ₄	– 18	182	–	–	G → I



Abbildung 25: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von 4-Benzyl-1-octadecylpyridinium-bromid **79**, T = 36 °C, Vergrößerung: 200x

4.14 Synthese von 1-Octadecyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid (85) und weiteren (3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumsalzen (86– 89)

Die untersuchten Verbindungen dieses Kapitels sind denen aus Kapitel 4.13 sehr ähnlich. Dieses Mal wurde jedoch eine längere Propylgruppe zwischen den beiden Aromatenringen verwendet. Dies könnte für eine noch größere Beweglichkeit sorgen. Die Herstellung des 1-Octadecyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid **85** erfolgte durch Reaktion von Octadecylbromid **37e** mit 4-(3-Phenylpropyl)-pyridin **84** in einer Ausbeute von 94%. Durch Umsetzung von Citronellylbromid **11b** mit **84** konnte das (3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid **86** in 98%iger Ausbeute erhalten werden. Dieses Bromid **86** ist wiederum die Ausgangsverbindung um das Br⁻ gegen andere Anionen wie I⁻ **87**, PF₆⁻ **88** und BF₄⁻ **89** auszutauschen. Die Ausbeuten dieser Umwandlungen betragen zwischen 56 – 87% (Schema 35).



Schema 35

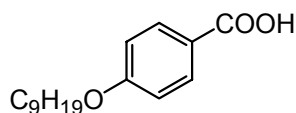
Die flexiblere Propylkette zwischen den beiden Aromatenkernen erwies sich als ungünstig für die Bildung von Mesophasen. Dies wurde ersichtlich bei der Auswertung der DSC-Ergebnisse und den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen. Es wurden keine Texturen gefunden, welche auf Mesophasen schließen lassen. Die thermischen Untersuchungen bestätigten den kürzerkettigen chiralen Salzen **86 – 89** jeweils einen Glasumwandlungs- und Schmelzpunkt. Während sich die Glasumwandlungspunkte dabei zwischen -38 und -24 bewegen, befinden sich die Schmelzpunkte zwischen $52\text{ }^\circ\text{C}$ und $82\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabelle 28). Eine Ausnahme bildet das C_{18} -Derivat **85**, für welches man nur einen Schmelzpunkt bei $94\text{ }^\circ\text{C}$ findet und keine Glasumwandlung beobachtete. Dies steht im Gegensatz zu den Kapiteln 4.12 und 4.13, wo die beiden C_{18} -Bromide **77** und **79** mit ihren jeweiligen Mesophasen beschrieben wurden.

Tabelle 28: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	Y	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
85	Br	–	–	94	56511	Cr → I
86	Br	– 26	238	76	10444	Cr → I
87	I	– 24	155	82	22533	Cr → I
88	PF ₆	– 30	166	52	9697	Cr → I
89	BF ₄	– 38	174	60	18034	Cr → I

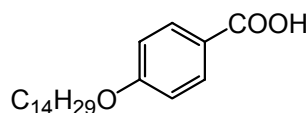
4.15 Synthese von 1-(4'-Tetradecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid (**95**), 1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (**96a**) und 1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (**96b**)

Es ist bekannt, dass 4-Alkoxybenzoesäurederivate flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Dabei können sie sowohl smektische, wie auch nematische Anordnungen annehmen. Das Schema 36 zeigt zwei typische Exemplare **90a – b** dieser Klasse.



Cr 93 Sm 117 N 143 I

90a



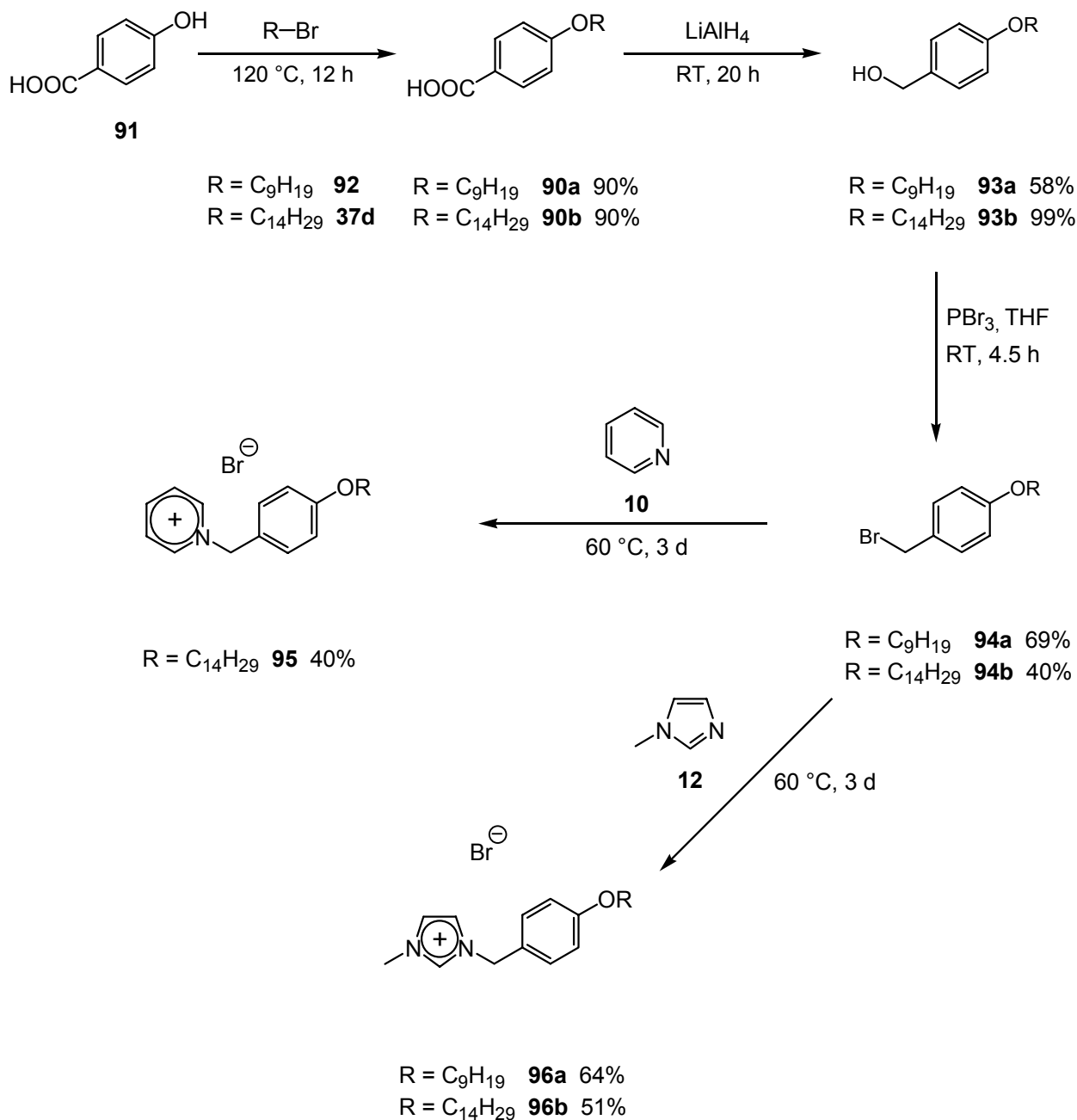
Cr 98.5 Sm 135.1 N 135.6 I

90b

Schema 36: 4-Alkoxybenzoesäurederivate^[62-64]

Die Verbindungen **90a** und **90b** gehen zunächst vom kristallinen Zustand in die smektische Mesophase. Dann folgt eine nematische Phase, bevor die Substanzen isotrop schmelzen. Die nematische Phase ist bei dem Tetradecylderivat **90b** jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und bildet sich zwischen 135.1 °C und 135.6 °C. ^[62-64]

Diese Grundkörper auf Alkoxybenzoesäure-Basis wurden für mögliche Synthesen in Betracht gezogen (Schema 37).



Schema 37

Nach einer Vorschrift von Gassman wurde 4-Hydroxybenzoesäure mit den Alkylbromiden **92** und **37d** in 90%iger Ausbeute zu den gewünschten Ethern **90a** und **90b** umgesetzt.^[65] Die anschließende Reduktion mit LiAlH₄ lieferte die Alkohole **93a** und **93b** in einer Ausbeute von 58% bzw. 99%. Die Halogenierung zu den 4-Alkoxybenzylbromiden **94a** und **94b** verlief mit Ausbeuten von 40 – 69%. Diese Bromide **94a** und **94b** dienten als Edukte für die Umsetzung mit Pyridin **10** bzw. 1-Methylimidazol **12**. So erhielt man das C₁₄-Pyridiniumsalz **95** (40%), das C₉-Imidazoliumsalz **96a** (64%) und das C₁₄-Imidazoliumsalz **96b** (51%).

Zunächst wurden nur die C₁₄-Derivate **95** und **96b** synthetisiert, was sich aber bei den späteren DSC-Untersuchungen als nachteilig herausstellte, da die Klärpunkte bedenklich nah an den Zersetzungspunkten lagen. Vorallem das Imidazoliumbromid **96b**, mit einem Klärpunkt von 234 °C ist davon besonders betroffen. Langsame Heizraten bei den DSC-Messungen wurden ebenso unmöglich, wie langandauernde polarisationsmikroskopische Untersuchungen jenseits der 200 °C. So wurde später nachträglich das C₉-Imidazoliumbromid **96a** hergestellt, um diesem Sachverhalt entgegenzuwirken. Die Verwendung von C₉-Alkylketten führte zu einer signifikanten Absenkung der Klärtemperatur, welche für die Verbindung **96a** nun bei 106 °C liegt.

Die DSC-Messungen in Tabelle 29 bescheinigen den Imidazoliumsalzen **96a** und **96b** jeweils drei endotherme Peaks. Das C₁₄-Imidazoliumbromid **96b** bildet von 32 – 40 °C eine wahrscheinlich nematische Mesophase. Eine polarisationsmikroskopische Aufnahme dieser Textur ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Ausbildung von Texturen gestaltet sich bei diesen Verbindungen ziemlich schwer. In dem theoretischen Temperaturbereich, in welchem sich die Mesophasen ausbilden könnten, werden die Texturen oft nur in einem ganz schmalen Temperaturbereich gebildet. Ab 40 °C wird eine weitere Textur beobachtet, welche man einer smektischen Phase zuschreiben kann, wie Abbildung 27 zeigt. Der Klärpunkt beendet schließlich die Mesophase bei 234 °C. Beim C₉-Imidazoliumbromid **96a** sind die Phasenumwandlungstemperaturen deutlich nach unten verschoben, sodass die nematische Mesophase schon bei – 25 °C bis – 12 °C zu beobachten ist. Von – 12 bis 106 °C bildet sich die smektische Phase aus. Da die Texturen der C₁₄-Imidazoliumverbindung **96b** identisch aussehen, wurde an dieser Stelle auf weitere Abbildungen verzichtet (siehe Anhang, Kap. 6.3, Abbildung 42 und 43).

Für das Pyridiniumsalz **95** beobachtet man nur 2 endotherme Peaks bei der DSC-Untersuchung. Ab – 2 °C bildet sich die nematische Mesophase und bleibt bis 172 °C bestehen bevor die isotrope Schmelze eintritt. Die Textur dieser Verbindung **95** wird in Abbildung 28 dargestellt. Da sich die Mesophasen unter dem Mikroskop nur sehr schwer und auch unregelmäßig ausbildeten, war es unmöglich eine Röntgenbeugung dieser Phase zu erhalten. Mehrere Versuche einer solchen Messung scheiterten.

Tabelle 29: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	Y	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
95	Br	–	–	– 2	7553	Cr → N
				172	1887	N → I
96a	Br	–	–	– 25	5025	Cr → N
				– 12	4737	N → Sm
				106	75	Sm → I
96b	I	–	–	32	6931	Cr → N
				40	1708	N → Sm
				234	964	Sm → I

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass beim Aufheizen der ionischen Verbindungen **95**, **96a – b** zuerst die nematische und dann die smektische Phase durchlaufen wird. Bei den Alkoxybenzoesäurederivaten ist dieser Vorgang genau umgekehrt: Zuerst bildet sich die smektische und bei höherer Temperatur die nematische Mesophase. Bei niedrigen Temperaturen dominiert also der nematische Einfluss der Alkoxybenzoesäure-Gruppe, während für die smektische Phase wohl der Imidazolium- /Pyridiniumsalz-Grundkörper verantwortlich ist.



Abbildung 26: Fadentextur der N-Phase von 1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid **96b**, T = 32 °C, Vergrößerung: 200x



Abbildung 27: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von 1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid **96b**, $T = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vergrößerung: 200x

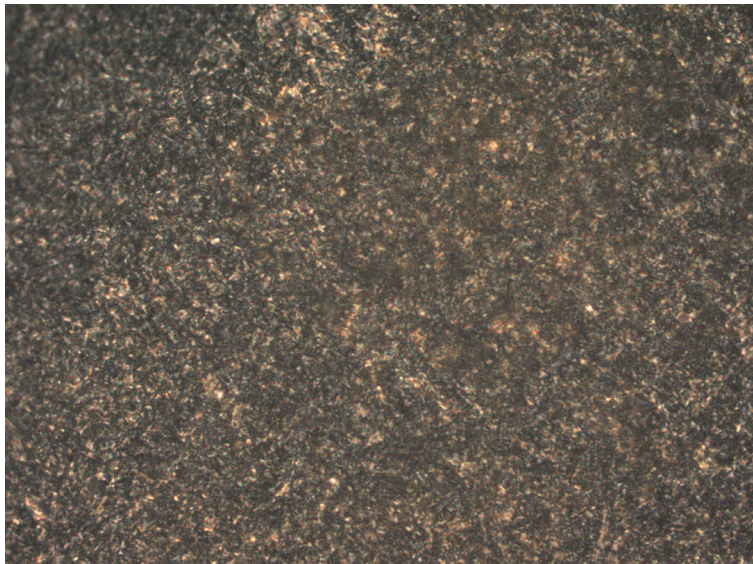
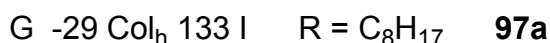
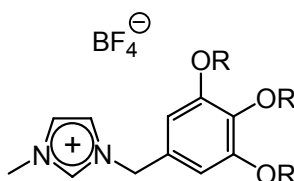


Abbildung 28: Fadentextur der N-Phase von 1-(4'-Tetradecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid **95**, $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vergrößerung: 200x

4.16 Synthese von 1-(3',4',5'-Tris-dodecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid (**102**) und 1-Methyl-3-(3',4',5'-tris-dodecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (**103**)

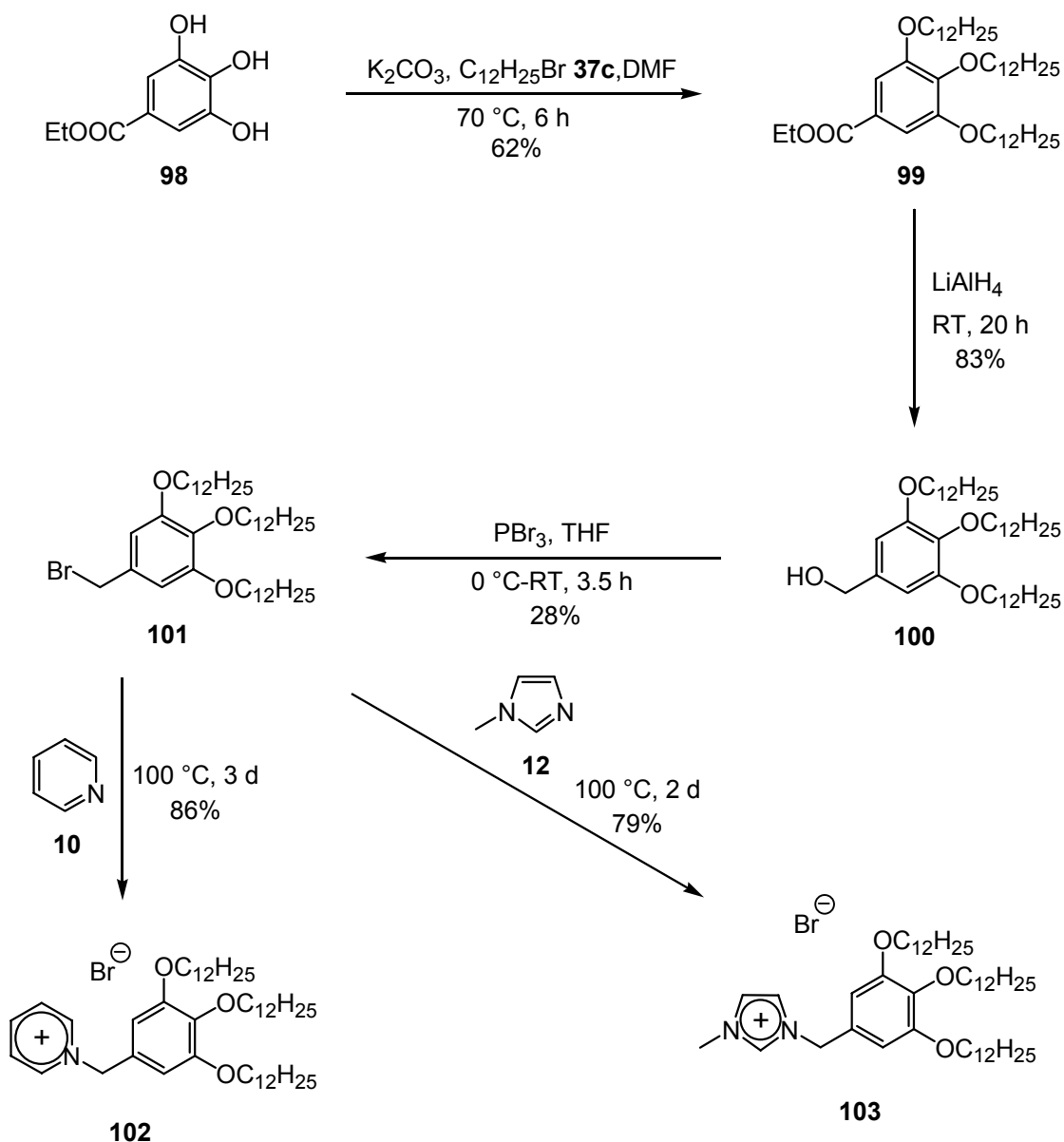
Kato berichtete über ionische Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis, welche in der Lage sind, columnare Mesophasen auszubilden.^[66] Das Grundgerüst derartiger Substanzen stellt eine Gallussäureeinheit dar, welche mit C₈- und C₁₂-Alkylketten verethert wurde (Schema 38).



Schema 38: Columnare Flüssigkristalle aus Gallussäurederivaten

Er fand für die Tetrafluoroborate **97a** und **97b** columnar hexagonale Phasen, welche sich bei Temperaturen zwischen – 29 bis 183 °C ausbildeten. Das C₈-Derivat passiert beim Aufheizen einen Glasumwandlungspunkt und bildet dann die Mesophase. Die C₁₂-Verbindung wechselt hingegen bei 17 °C direkt vom kristallinen in den flüssigkristallinen Zustand.

Da sich Kato auf die Tetrafluoroborate **97a** und **97b** beschränkte, erschien es lohnenswert auch die Bromide **102** und **103** mit der Dodecylalkylkette darzustellen und näher zu untersuchen. Für die Synthese ging man von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester **98** und veretherte mit Dodecylbromid **37c** in Gegenwart von K₂CO₃. So erhielt man den 3',4',5'-Tris-dodecyloxy-benzoesäureethylester mit einer Ausbeute von 62%. Diesen hydrierte man mit LiAlH₄ und erhielt den Alkohol **99** in 83%iger Ausbeute. Nach der Umsetzung mit PBr₃ stand das Bromid **101** für die weiteren Reaktionen zur Verfügung (Ausbeute: 28%). Das Pyridiniumsalz **102** erhielt man durch Behandeln mit Pyridin **10** in einer Ausbeute von 86%. Die andere Reaktion mit 1-Methylimidazol **12** konnte das Produkt **103** in 79%iger Ausbeute darstellen (Schema 39).



Schema 39

Die Auswertung der durchgeführten DSC-Messungen erfolgte unter Zuhilfenahme der Ergebnisse von Kato. Da aus Zeitgründen keine Röntgenbeugungen durchgeführt werden konnten, wurde bei den beobachteten Mesophasen von columnar hexagonalen Phasen ausgegangen. Die wurden jedoch auch die Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop bestätigt, denn man findet beide Male sphärolitische Texturen, welche typisch für Col_h -Mesophasen sind. Die Pyridiniumverbindung **102** durchläuft bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ eine Glasumwandlung und bildet von $77\text{ }^\circ\text{C}$ bis $111\text{ }^\circ\text{C}$ die Col_h -Mesophase. Beim Methylimidazoliumderivat **103** wurde hingegen keine Glasumwandlung beobachtet, sondern man findet einen Schmelzpeak bei

25 °C. Die flüssigkristalline Phase selbst formierte sich jedoch erst zwischen 61 °C und 144 °C (Tabelle 30). Kato konnte bei seinen Verbindungen **97a** und **97b** etwas Ähnliches feststellen. Sein Octylderivat **97a** hatte auch einen Glasumwandlungspunkt, während seine Dodecylverbindung **97b** keinen Glasumwandlungspunkt durchläuft und stattdessen direkt aus dem kristallinen Zustand bei 17 °C die Col_h-Mesophase bildet.

Tabelle 30: Ergebnisse der DSC-Messungen, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
102	- 25	36	8	16712	G → Cr
			77	137	Cr → Col _h
			111	1373	Col _h → I
103	-	-	25	26980	Cr ₁ → Cr ₂
			61	7456	Cr ₂ → Col _h
			144	145	Col _h → I

Die Abbildungen 29 und 30 zeigen die Texturen der beiden Verbindungen **102** und **103**, welche beim Aufheizen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden konnten.



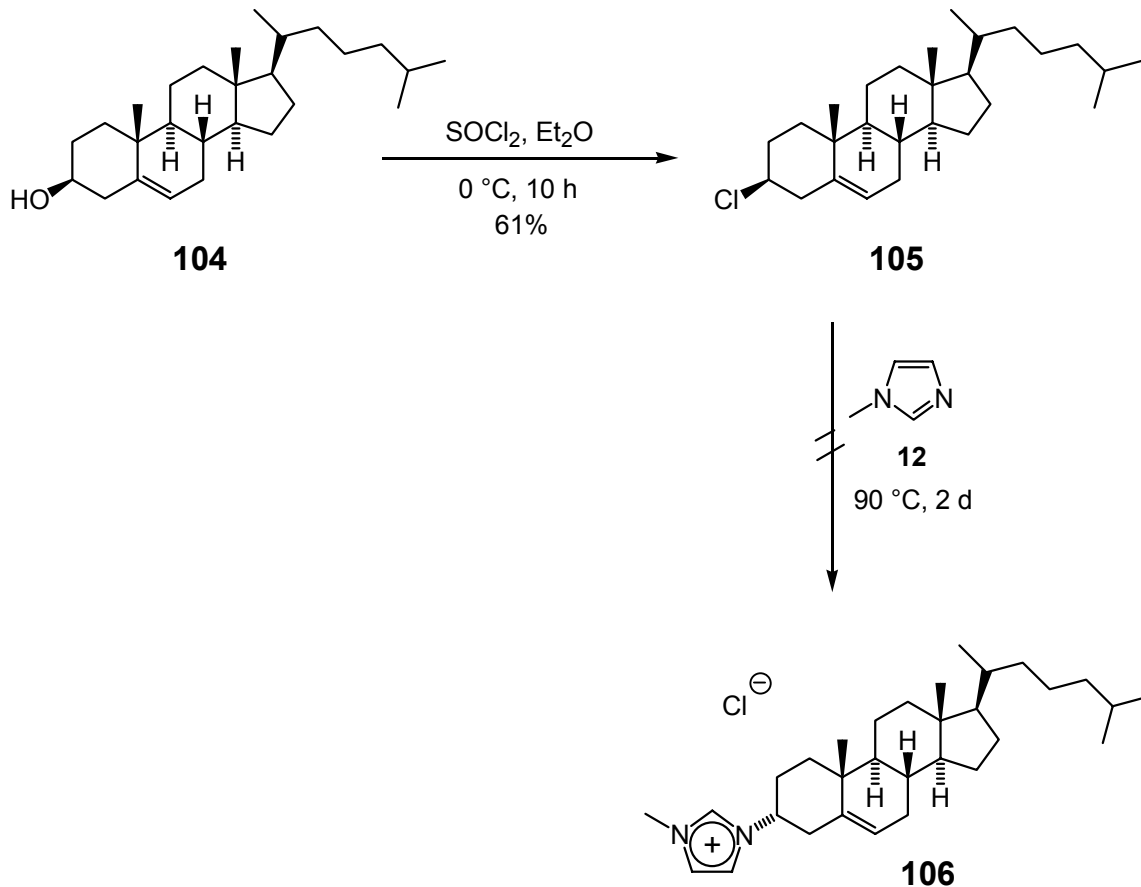
Abbildung 29: Bâtonnet Textur der Mesophase von 1-(3',4',5'-Tris-dodecyloxybenzyl)-pyridiniumbromid **102**, T = 80 °C, Vergrößerung: 200x



Abbildung 30: sphärolitische Textur der Mesophase von 1-Methyl-3-(3',4',5'-trisdodecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid **103**, $T = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vergrößerung: 200x

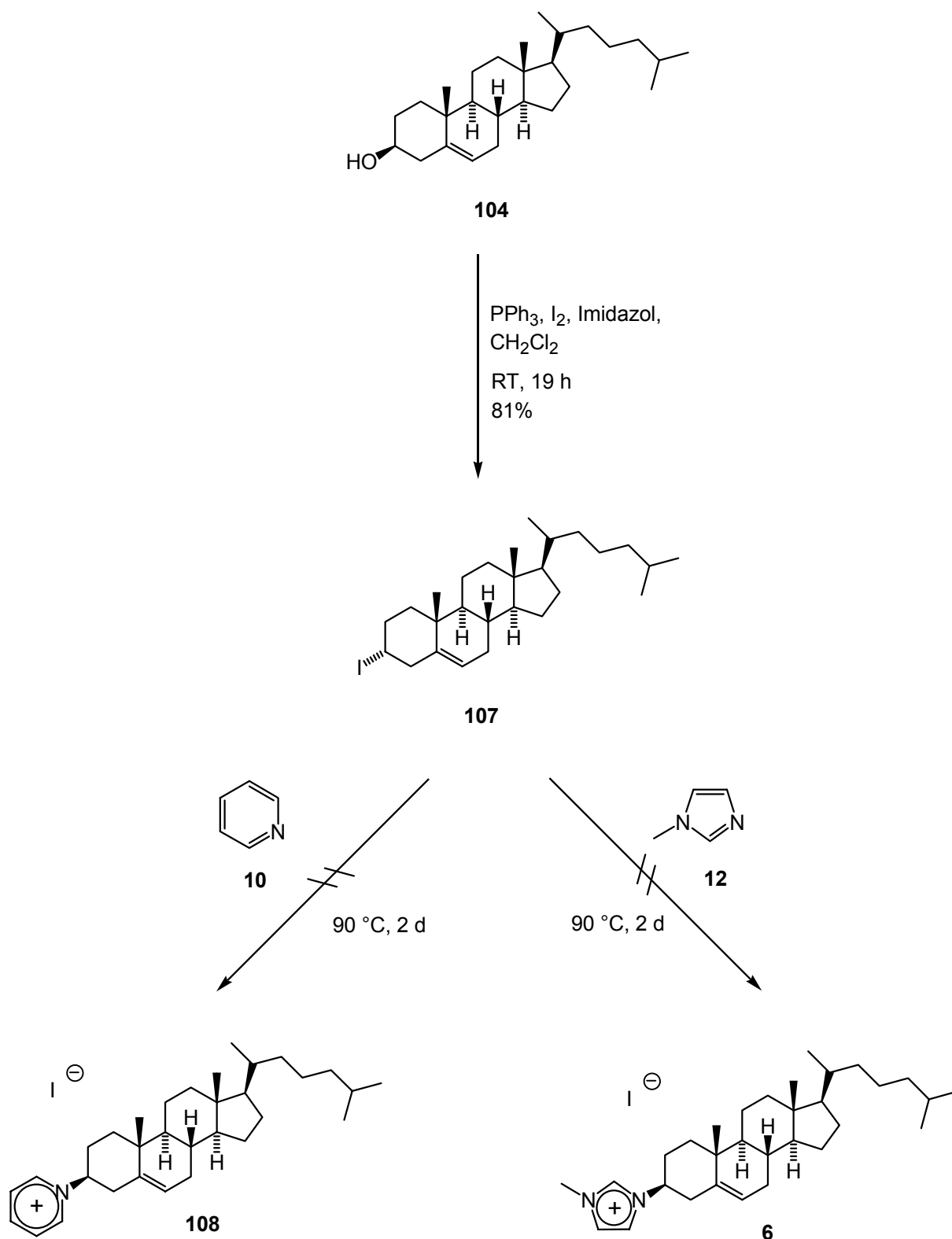
4.17 Synthese von (3''*R*)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid (**7**)

Ein Beispiel für cholesterische Flüssigkristalle stellt das bekannte Cholesterylbenzoat dar, welches von Reinitzer entdeckt wurde.^[37] Daher wäre es interessant zu untersuchen, ob sich auch cholesterische Mesophasen beobachten lassen, wenn man das Cholesterin-Gerüst an das 1-Methylimidazol **12** koppelt. Dazu sollte die OH-Gruppe des Cholesterins durch Cl substituiert werden, um anschließend mit 1-Methylimidazol **12** zur ionischen Verbindung **106** zu reagieren. Dieser Schritt wurde durch die Reaktion mit SOCl_2 in 61%tiger Ausbeute realisiert, wobei das Stereozentrum unter Retention erhalten bleibt.^[67] NMR-spektroskopisch konnte jedoch nur ein geringer Umsatz festgestellt werden (Schema 40). Mehrere Versuche, das Imidazoliumsalz **106** durch Umkristallisation aus Toluol, CH_2Cl_2 , Ethanol oder Wasser zu erhalten, scheiterten.



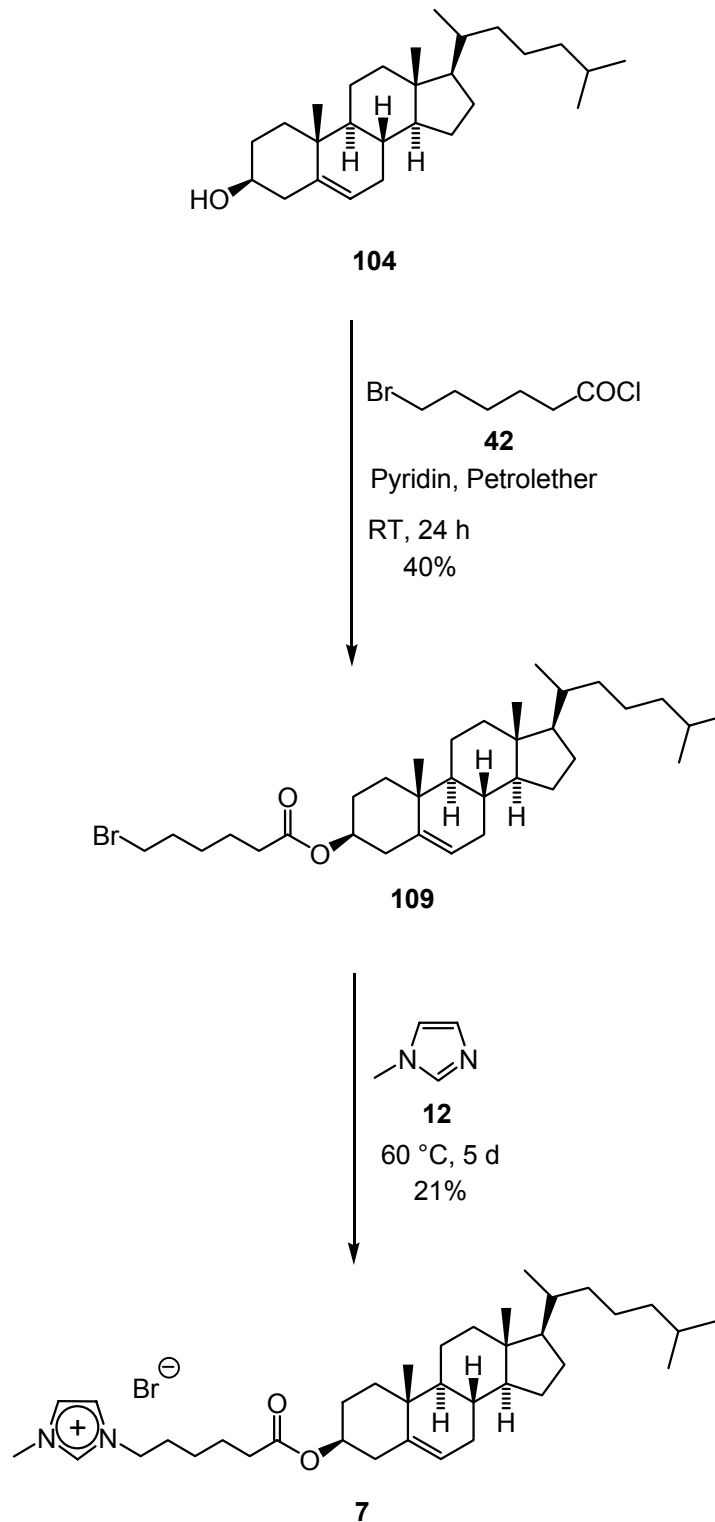
Schema 40

Dies lässt sich durch die sterische Hinderung des Cholesterylchlorid **105** erklären, da es sich um ein sekundäres Halogenid handelt und dieses deutlich schwerer wie primäre Verbindungen reagiert. Außerdem hat man auch verstärkt mit der Eliminierung als Nebenreaktion zu rechnen. Der Versuch, es mit einem reaktiveren Reagenz wie Cholesteryljodid **107** zu probieren, führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Das Cholesteryljodid wurde mit den Reagenzien PPh_3 , I_2 und Imidazol in einer Ausbeute von 81% synthetisiert. Im Gegensatz zu der vorherigen Synthese mit SOCl_2 erfolgt dieses Mal nun eine Inversion des Stereozentrums an der OH-Gruppe. Sowohl mit Pyridin **10** wie auch mit Methylimidazol **12** fand keine Reaktion statt (Schema 41).



Schema 41

Daher wurde versucht, das Imidazol nicht direkt an das Cholesterin **104** zu binden, sondern über einen Ester-Spacer. Die finale *N*-Alkylierung kann so sehr viel leichter erfolgen. Zunächst stellte man den Bromhexansäure-Ester mit einer Ausbeute von 40% her (Schema 42).



Schema 42

Dazu wurde 6-Bromhexansäurechlorid **42** mit Pyridin umgesetzt und der Ester **109** wurde nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur erhalten. Schließlich konnte diesmal nach 5 Tagen erfolgreich ein 21%iger Umsatz zum Cholesteryl-Imidazoliumsalz **7** erzielt werden (Schema 42).

Die DSC-Daten aus Tabelle 31 zeigten für die Verbindung **7** erstaunlicherweise zwei Glasumwandlungspunkte, jedoch keine Schmelzpeaks. Den ersten Glasumwandlungspunkt fand man bei 20 °C und den zweiten bei 120 °C. Die 3 verschiedenen Texturen, die man beobachtete, passen sehr gut zu diesen beiden Temperaturen. Die erste Textur in Abbildung 32 bildete sich bei 6 °C und somit unterhalb der 1. Glasumwandlungstemperatur. Die Abbildung 33 zeigt eine weitere Textur, welche sich oberhalb der 1. Glasumwandlungstemperatur formierte. Die dritte Textur fand man schließlich bei 112 °C, welche sich somit erst nach der 2. Glasumwandlung ausbildet (Abbildung 34). Ein völliges Aufklären der Schmelze konnte erst bei Temperaturen von 250 °C beobachtet werden. Jedoch befindet man sich hier schon in der Region der thermischen Zersetzung. Alle Texturen wurden jedoch bei deutlich tieferen Temperaturen entdeckt, wo es noch zu keiner Zersetzung kommen konnte. Die Röntgenuntersuchungen bezüglich der genauen Bestimmung und Zuordnung dieser drei Phasen stehen noch aus.

Tabelle 31: Ergebnisse der DSC-Messung, Heizrate: 5 K/min, Aufheizen

Verbindung	T _g [°C]	Δc _p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	T [°C]	ΔH [J mol ⁻¹]	Phasenübergang
7	20	163	–	–	G → M _{x1} *)
	108	74			G → M _{x2} *)

*) Phasenübergang/Mesophase konnte nicht genau zugeordnet werden

Die Abbildungen 32 – 34 zeigen einige Texturen der Verbindung **7**, welche beim Abkühlen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden konnten. Es handelt sich immer um den jeweils gleichen Bildausschnitt, die Position wurde während der Aufnahmen nicht verändert.

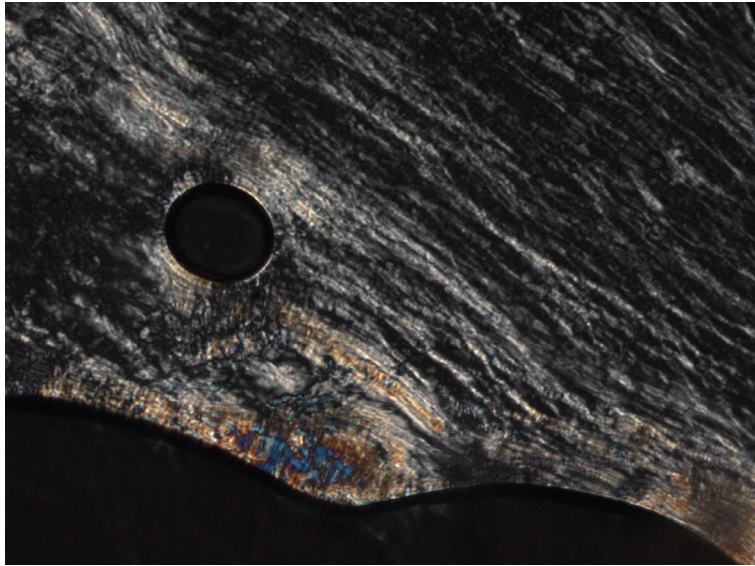


Abbildung 31: Lamellare Textur einer Phase von (3''*R*)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonylpentyl)-3-methylimidazoliumbromid **7**, T = 6 °C,
Vergrößerung: 100x

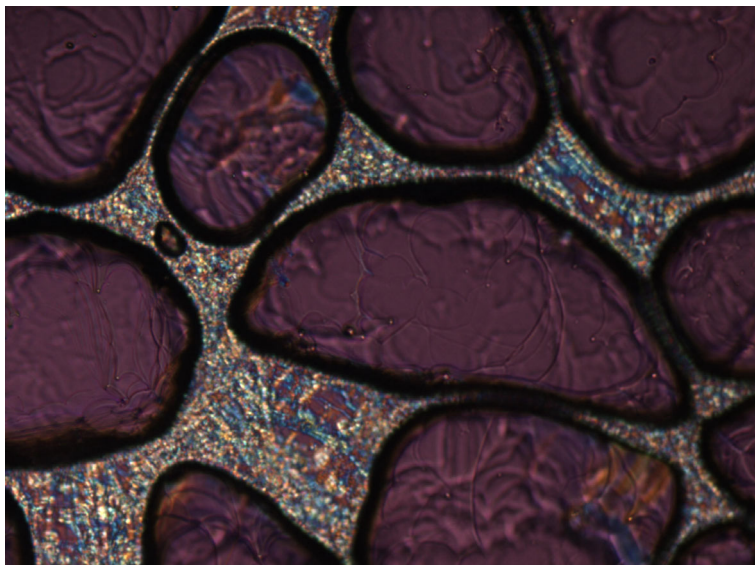


Abbildung 32: Fadenartige Textur einer Phase von (3''*R*)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonylpentyl)-3-methylimidazoliumbromid **7**, T = 22 °C,
Vergrößerung: 100x

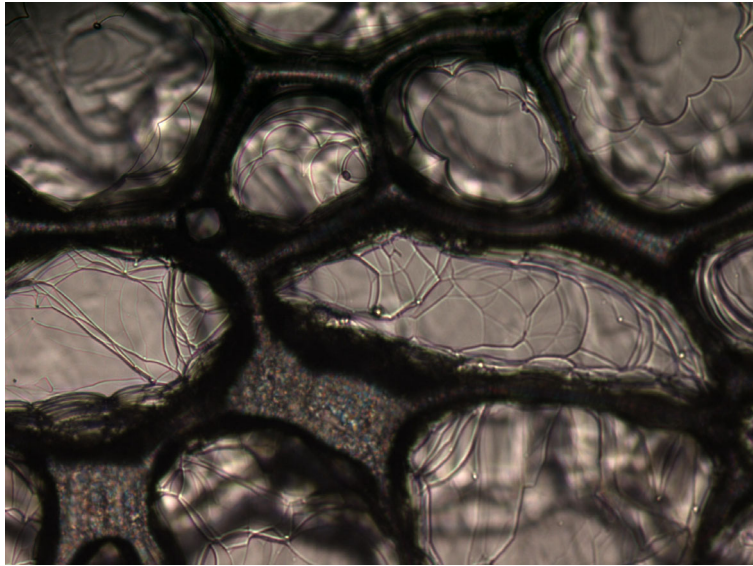


Abbildung 33: Fadenartige Textur einer Phase von (3''*R*)-1-(5'-Cholesteryloxy-carbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid **7**, $T = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vergrößerung: 100x

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytik und Apparate

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR-Spektren wurden bei 250 und 500 MHz, ^1H -Breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren bei 63 und 126 MHz auf *AC 250* und *Avance 500* Spektrometern der Fa. *Bruker* gemessen. Die Zuordnung der Signale erfolgte z. T. anhand von DEPT-Spektren. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Messungen in CDCl_3 als Lösungsmittel bei Raumtemp. durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und auf Tetramethylsilan als internen Standard geeicht.

Die Kopplungskonstanten J sind als Frequenzen in Hertz (Hz) angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett) usw. sowie br für breite Signale.

IR-Spektroskopie:

IR-Spektren wurden mittels ATR-Technik auf einem FT-IR-Spektrometer *Vektor22* der Fa. *Bruker* mit *MKII Golden Gate Single Reflection Diamant ATR-System* aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist auf ganze Wellenzahlen (cm^{-1}) gerundet angegeben. Die Intensität der Banden wird durch folgende Abkürzungen näher charakterisiert: w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark).

Gaschromatographie:

Gaschromatographische Analysen wurden an einem Gaschromatographen *HP 6890* durchgeführt. Als Trägergas diente Stickstoff, die Detektion erfolgte mittels eines Flammenionisationsdetektors. Die Trennung erfolgte auf einer Quarzkapillarsäule *HP-5* (30 m, 0.32 mm Innendurchmesser) der Fa. *Hewlett-Packard* und wurde in der Regel bei folgendem Temperaturprogramm durchgeführt: 80 °C Starttemperatur, Heizrate 16 °C/min, 300 °C Endtemperatur

Dünnschichtchromatographie:

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV254 Fertigfolien für DC (Größe: 40 × 80 mm, Schicht: 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. *Machery-Nagel* verwendet. Die Zusammensetzung des jeweils verwendeten Laufmittels in Volumenverhältnissen wird bei der entsprechenden Verbindung angegeben. Die Detektion erfolgte sowohl mit Hilfe von UV-Licht der Wellenlänge 254 nm, als auch durch Eintauchen in eine basische Kaliumpermanganat-Lösung (1.5 g KMnO_4 , 6.0 g KOH, 250 ml H_2O) und anschließendes Erhitzen.

Flash-Chromatographie:

Zur Trennung von Substanzgemischen per Flash-Chromatographie wurde Kieselgel der Fa. *Fluka* (Typ 60, Korndurchmesser 40 bis 63 μm) verwendet. Die Zusammensetzung der jeweils verwendeten Laufmittel sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Elementaranalysen:

CHN-Analysen wurden an einem *Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer Modell 1106* gemessen.

Polarimetrie:

Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]$ (in $\text{kg grad}^{-1} \text{ dm}^{-1}$) wurden an einem *Polarimeter 241* der Fa. *Perkin Elmer* unter Verwendung der Na-D-Linie (589 nm) bei Raumtemp. bestimmt. Das verwendete Lösungsmittel sowie die jeweilige Konzentration sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Differentielle Kalorimetrie:

Die Anfertigung der DSC-Kurven (Messwerte in $^{\circ}\text{C}$) erfolgte an einem Differential Scanning Calorimeter *DSC822^e* der Firma *Mettler-Toledo*. Die Messung der Substanzen erfolgte in Aluminium-Tiegeln. Die Ergebnisse der Messungen sind im theoretischen Teil (Kap. 4) aufgeführt. Ein positives Vorzeichen der angegebenen Enthalpien kennzeichnet einen endothermen Vorgang. Alle angegebenen Temperaturen und Enthalpien entstammen den Aufheizkurven.

Massenspektrometrie: .

GC-MS-Spektren wurden auf einem GC *HP 5890 series II* mit einer *HP-5 MS* Säule der Fa. *Hewlett-Packard* sowie Helium als Trägergas und an einem *MAT 95* Apparat der Fa. *Finnigan* unter chemischer Ionisation (CI) mit Methan als Reaktandgas und an einem *MAT 711* der Fa. *Varian* unter EI-Bedingungen bei 70 eV aufgenommen. Die relativen Intensitäten sind als Prozent des jeweiligen Basispeaks angegeben. Weitere Ionisierungsmethoden wie FAB und ESI sind explizit angegeben.

Röntgenbeugung:

Die Röntgenbeugungsexperimente der Substanzen wurden an einem *Nanostar* Gerät der Firma *Bruker* unter Einsatz der Software *SAXS 4.1.26* durchgeführt. Die Proben wurden in Hilgenberg-Glaskapillaren (Außendurchmesser: 0.7mm) unter Verwendung von monochromatischer Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) vermessen. Die Streustrahlung wurde durch einen 2D-Detektor *HI-STAR* der Fa. *Bruker* registriert. Die Kalibrierung erfolgte mit Silberbehenat. Die Ergebnisse und die Intensitätsdiagramme der Messungen sind im theoretischen Teil (Kap. 4) aufgeführt.

Polarisationsmikroskopie:

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einer *Linkam LTS 350* Heizkammer kombiniert mit einer *Linkam LNP93* Steuereinheit und einem Olympus *BXP* Polarisationsmikroskop. Die Vergrößerungen sind bei den Aufnahmen angegeben. Die Temperaturangabe nennt den Zeitpunkt, wann die jeweilige Textur beim Abkühlen beobachtet werden konnte.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Daten wurden mittels eines *Nicolet P3-* bzw. *P4-Diffraktometers* mit Graphit-Monochromator unter Verwendung von Mo-K α - bzw. Cu-K α -Strahlung im ω -scan-Modus bestimmt und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Messung wurde bei 293(2) K vorgenommen.

Leitfähigkeitsmessungen:

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einem temperaturkompensierten Konduktometer *LF 91* der Fa. *WTW* bestimmt. Alle Messungen wurden bei 20 °C mit je 5 verschiedenen Konzentrationen pro Verbindung ($c = 0.001, 0.0006, 0.0004, 0.0002$ und $0.0001 \text{ mol l}^{-1}$) durchgeführt. Am Messgerät wurde die Leitfähigkeit χ in $\mu\text{S cm}^{-1}$ abgelesen und mit Hilfe der Konzentration die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} in $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ errechnet. Bei kleinen Konzentrationen gilt für starke Elektrolyte das Kohlrausch-Gesetz (Gleichung 1).

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - k\sqrt{c} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Mit Λ_0 bezeichnete er den Wert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} bei unendlicher Verdünnung (Grenzleitfähigkeit). Die Grenzleitfähigkeit Λ_0 ist einer direkten Messung nicht zugänglich, da bei unendlicher Verdünnung keine Leitfähigkeit mehr gemessen werden kann. Sie kann jedoch durch graphische Extrapolation bestimmt werden. Dazu wurden die 5 Äquivalentleitfähigkeiten gegen die Wurzel der verschiedenen Konzentrationen aufgetragen (siehe Kap. 4, Abbildung 8 und 12). Der extrapolierte Schnittpunkt mit der y-Achse lieferte die gesuchte Grenzleitfähigkeit Λ_0 .

Zersetzungsspannungen:

Die elektrische Zersetzungsspannung wurde mit Hilfe von 2 Digitalmultimetern *Voltcraft 92* der Fa. *Conrad Electronic* und einem regelbarem Netzgerät *Voltcraft TNG 35* der Fa. *Conrad Electronic* bestimmt. Als Elektrodenmaterial diente Graphit und die Substanzen wurden direkt vermessen, da sie bei der Messtemperatur von 20 °C als Flüssigkeiten vorlagen. Der Abstand der beiden Graphitelektroden betrug 0.5 mm. Zur Bestimmung der Zersetzungsspannungen wurden verschiedene Spannungen von 1.5 – 18 V angelegt und die dazugehörigen Ströme gemessen. Die Auswertung erfolgte per graphischer Extrapolation in einem Strom-/Spannungsdiagramm (siehe Kap. 4, Abbildung 9, 10 und 13).

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach folgenden Methoden gereinigt, getrocknet bzw. dargestellt:

- THF und Diethylether über Kalium/Benzophenon.
- Pyridine, Imidazole, Picoline, etc. wurden destilliert.

Alle anderen Reagenzien wurden so, wie sie käuflich erhältlich sind, ohne weitere Reinigung verwendet.

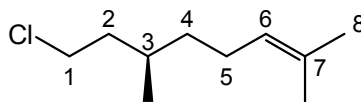
5.3 Arbeitstechniken

Reaktionen von feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik in einer nicht nachgereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Stickstoff 5.0 der Fa. *Linde Kältetechnik*) durchgeführt.

Generell lassen sich die dargestellten ionischen Flüssigkeiten meist mit Lösungsmitteln reinigen, in welchen sie selbst unlöslich sind, wohl aber die Edukte. Typische Vertreter solcher Lösungsmittel sind z. B. unpolare Verbindungen wie Diethylether oder Petrolether. Deswegen lassen sich ionische Flüssigkeiten oft in Lösung durch Zugabe solcher unpolaren Substanzen ausfällen.

5.4 Versuche zu Kapitel 4.1

(3*R*)-Citronellylchlorid (11a)

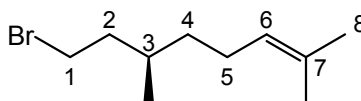


11a

Eine eisgekühlte Lösung aus 15.7 g (60.0 mmol) PPh_3 in 50 ml CCl_4 wurde 0.5 h gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 7.80 g (50.0 mmol) (3*R*)-Citronellol und 4.5 ml (4.36 g, 55.1 mmol) Pyridin in 20 ml CCl_4 zugegeben. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der verbleibende Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Petrolether) gereinigt. Auf diese Art wurden 3.33 g (38%) (3*R*)-Citronellylchlorid als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 98% (GC)

(3*R*)-Citronellylbromid (11b)^[45]



11b

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 31.5 g (120 mmol) PPh_3 in 160 ml CH_2Cl_2 wurde tropfenweise eine Lösung von 5.7 ml (17.6 g, 110 mmol) Br_2 in 25 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Nach 0.5 h wurde eine Lösung aus 15.6 g (100 mmol) (3*R*)-Citronellol und 8.9 ml (8.70 g, 110 mmol) Pyridin in 40 ml CH_2Cl_2 vorbereitet und zu dem entstandenen weißen Feststoff der Reaktionsmischung gegeben. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der verbleibende Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Hexan) gereinigt. Auf diese Art wurden 14.8 g (68%) (3*R*)-Citronellylbromid als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 99% (GC)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

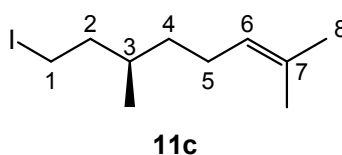
δ = 0.90 (d, J = 6.4 Hz, 3H, 3- CH_3), 0.99-1.48 (m, 4H, 2-H, 4-H), 1.61 (s, 3H, 8-H), 1.68 (s, 3H, 7- CH_3), 1.80-2.07 (m, 3H, 3-H, 5-H), 3.43 (m, 2H, 1-H), 5.09 (t, J = 7.1 Hz, 1H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

δ = 17.7 (3- CH_3), 18.9 (7- CH_3), 25.3 (C-5), 25.7 (C-8), 31.4 (C-3), 32.1 (C-1), 36.6 (C-4), 40.0 (C-2), 124.4 (C-6), 131.5 (C-7) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten^[45] überein.

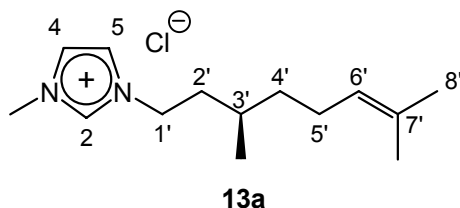
(3*R*)-Citronellyliodid (11c)



Zu einer eisgekühlten Lösung aus 31.5 g (120 mmol) PPh_3 in 160 ml CH_2Cl_2 wurde portionsweise 28.0 g (110 mmol) I_2 zugegeben. Nach 0.5 h wurde eine Lösung aus 15.6 g (100 mmol) (3*R*)-Citronellol und 8.9 ml (8.70 g, 110 mmol) Pyridin in 40 ml Dichlormethan vorbereitet und zu dem entstandenen weißen Feststoff der Reaktionsmischung gegeben. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der verbleibende Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Petrolether) gereinigt. Auf diese Art wurden 11.2 g (42%) (3*R*)-Citronellyliodid als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 98% (GC)

(3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumchlorid (13a)



Eine Lösung aus 0.88 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylchlorid und 0.41 g (5.02 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 75 °C erhitzt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) und bei 40 °C entfernt wurden. Es wurden 0.68 g (53%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumchlorid als hellrotes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.99$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.20-1.78 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.89-2.01 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.14 (s, 3H, N-CH₃), 4.30-4.36 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (tq, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 6'-H), 7.40 (s, 1H, 5-H), 7.66 (s, 1H, 4-H), 10.70 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

$\delta = 17.7$ (7'-CH₃), 19.1 (3'-CH₃), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.6 (N-CH₃), 36.7 (C-2'), 37.4 (C-4'), 48.3 (C-1'), 121.6 (C-4), 123.7 (C-5), 124.0 (C-6'), 131.8 (C-7'), 138.1 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

C ₁₄ H ₂₅ ClN ₂ (256.81) ber.:	C 65.48%	H 9.81%	N 10.91%	Cl 13.80%
gef.:	C 62.49%	H 9.70%	N 10.62%	Cl 14.84%

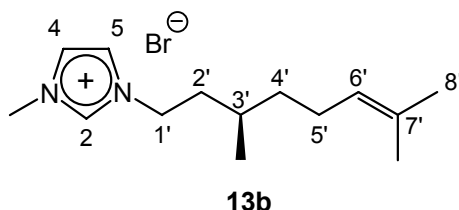
MS (FAB):

m/z (%) = 221 (100) [M^+], 151 (2), 137 (2), 109 (3), 109 (3), 96 (4), 83 (7) [$C_4H_7N_2^+$],
69 (2) [$C_3H_5N_2^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3148, 3087 (m, C-H, arom.), 2963, 2916, 2874, 2855 (s, C-H, aliph.), 1632 (s), 1571 (s), 1454 (s), 1378 (s), 1117 (vs), 983 (w), 834 (w), 758 (m), 652 (w), 622 (s) cm^{-1} .

(3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid (13b)



Eine Mischung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.41 g (5.02 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 45 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) und bei 40 °C entfernt wurden. Es wurden 1.31 g (78%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid als blaugelbes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.4^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.90 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.19-1.79 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.03 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.15 (s, 3H, N- CH_3), 4.29-4.39 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (tq, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 6'-H), 7.46 (s, 1H, 5-H), 7.70 (s, 1H, 4-H), 10.40 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ ($7'$ - CH_3), 19.1 ($3'$ - CH_3), 25.2 (C- $5'$), 25.7 (C- $8'$), 29.9 (C- $3'$), 36.7 (C- $2'$), 36.8 (N- CH_3), 37.4 (C- $4'$), 48.4 (C- $1'$), 121.9 (C-5), 123.9 (C-4), 124.0 (C- $6'$), 131.8 (C- $7'$), 137.0 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BrN}_2$ (301.27) ber.: C 55.81% H 8.36% N 9.30% Br 26.52%
 gef.: C 55.68% H 8.31% N 9.18% Br 26.52%

MS (FAB):

m/z (%) = 521 (5) [$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{BrN}_4^+$], 221 (100) [M^+], 83 (7) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2^+$], 69 (2) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$], 41 (2) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

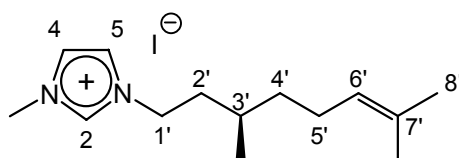
FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3129, 3052$ (m, C-H, aromat.), $2960, 2916, 2853$ (s, C-H, aliph.), 1568 (m), 1452 (m), 1378 (m), 1168 (vs), 1117 (w), 1019 (w), 985 (w), 828 (m), 752 (m), 654 (w) cm^{-1} .

Grenzleitfähigkeit bei 20 °C:

$\Lambda_0 = 16.36 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

(3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumiodid (13c)



13c

Eine Lösung aus 0.56 g (2.10 mmol) (3*R*)-Citronellyliodid und 0.17 g (2.10 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten

Edukte 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) und bei 40 °C entfernt wurden. Es wurden 0.53 g (73%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumiodid als hellrotes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -2.2^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.00$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.19-1.88 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.60 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.04 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.14 (s, 3H, N- CH_3), 4.30-4.38 (m, 2H, 1'-H), 5.06 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.45 (s, 1H, 5-H), 7.62 (s, 1H, 4-H), 10.36 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.8 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.6 (C-2'), 37.2 (N- CH_3), 37.3 (C-4'), 48.5 (C-1'), 122.1 (C-4), 123.9 (C-5), 124.1 (C-6'), 131.8, (C-7'), 136.8 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{IN}_2$ (348.27) ber.:	C 48.28%	H 7.24%	N 8.04%	I 36.44%
gef.:	C 47.99%	H 7.29%	N 7.99%	I 36.47%

MS (FAB):

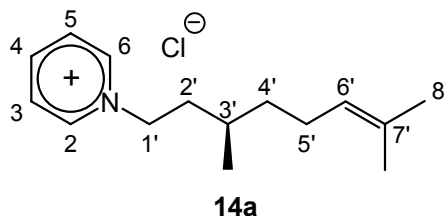
m/z (%) = 221 (100) [M^+], 83 (8) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2^+$], 69 (2) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$], 41 (1) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3138, 3069$ (m, C-H, arom.), 2960, 2915, 2853 (s, C-H, aliph.), 1568 (s), 1453 (s), 1377 (s), 1165 (vs), 1116 (w), 1021 (w), 985 (w), 823 (m), 651 (m), 617 (vs), 539 (m) cm^{-1} .

5.5 Versuche zu Kapitel 4.2

(3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumchlorid (14a)



Eine Lösung aus 0.88 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylchlorid und 0.40 g (5.02 mmol) Pyridin wurde 4 d auf 75 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) und bei 45 °C entfernt wurden. Es wurden 0.14 g (11%) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumchlorid als gelbes Öl erhalten.

Reinheit: 93% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -0.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.06$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.23-2.01 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.88-2.10 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.92-5.00 (m, 2H, 1'-H), 5.06 (tq, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 6'-H), 8.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.63 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, 4-H), 9.62 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃):

$\delta = 17.9$ (7'-CH₃), 19.4 (3'-CH₃), 25.1 (C-5'), 25.9 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.8 (C-2'), 39.1 (C-4'), 60.9 (C-1'), 124.1 (C-6'), 128.8 (C-3, C-5), 131.9 (C-7'), 145.3 (C-4), 145.8 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

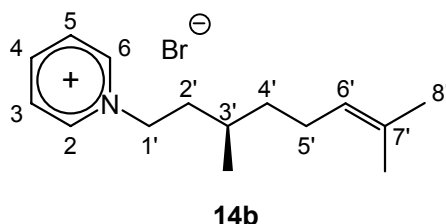
C ₁₅ H ₂₄ ClN (253.81) ber.:	C 70.98%	H 9.53%	N 5.52%	Cl 13.97%
gef.:	C 70.95%	H 9.51%	N 5.50%	Br 13.96%

HRMS (ESI): ber. für $C_{15}H_{24}N^+$ 218.1903, gef. 218.1903 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3129, 3026 (m, C-H, arom.), 2962, 2858 (s, C-H, aliph.), 1735 (w), 1632 (s), 1476 (s), 1371 (m), 1332 (w), 1222 (w), 1171 (s), 985 (w), 773 (s), 681 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid (14b)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.40 g (5.02 mmol) Pyridin wurde 4 d auf 45 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) und bei 45 °C entfernt wurden. Es wurden 1.47 g (98%) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid als gelbes Öl erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -4.7^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.91 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.20-1.48 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.89-2.11 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.95 (m, 1H, 6'-H), 5.05 (m, 2H, 1'-H), 8.24 (m, 2H, 3-H, 5-H), 8.61 (m, 1H, 4-H), 9.55 (m, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$):

δ = 17.8 (7'- CH_3), 19.3 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.7 (C-2'), 39.2 (C-4'), 60.6 (C-1'), 124.0 (C-6'), 128.7 (C-3, C-5), 131.8 (C-7'), 145.2 (C-4), 145.3 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

C₁₅H₂₄BrN (298.26) ber.: C 60.40% H 8.11% N 4.70% Br 26.79%
 gef.: C 59.64% H 8.17% N 4.65% Br 26.22%

MS (FAB):

m/z (%) = 218 (100) [M⁺], 80 (3) [C₅H₆N⁺].

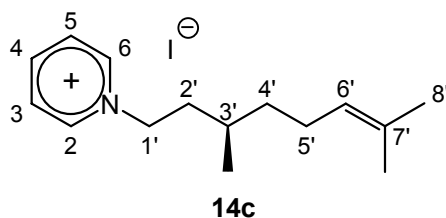
FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3406 (m), 3124, 3018 (m, C-H, arom.), 2961, 2916 (s, C-H, aliph.), 1704 (w), 1633 (s), 1580 (s), 1486 (s), 1456 (w), 1378 (m), 1320 (w), 1245 (w), 1217 (w), 1172 (w), 984 (w), 830 (w), 746 (vs), 683 (vs), 660 (m), 505 (s) cm⁻¹.

Grenzleitfähigkeit bei 20 °C:

$\Lambda_0 = 14.85 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

(3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumiodid (**14c**)



Eine Lösung aus 1.00 g (3.76 mmol) (3*R*)-Citronellyliodid und 0.30 g (3.76 mmol) Pyridin wurde 3 d auf 50 °C erwärmt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) getrocknet hat. Es wurden 0.70 g (54%) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumiodid als orangerotes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 93% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -3.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.04$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.21-2.00 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.87-2.08 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.89-4.99 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (tq, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 6'-H), 8.19 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.59 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.39 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.4 (3'- CH_3), 25.1 (C-5'), 25.8 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.7 (C-2'), 39.0 (C-4'), 60.8 (C-1'), 124.0 (C-6'), 128.6 (C-3, C-5), 131.9 (C-7'), 144.9 (C-4), 145.5 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{IN}$ (345.26) ber.: C 52.18% H 7.01% N 4.06% I 36.76%
 gef.: C 52.00% H 6.99% N 3.92% I 37.07%

MS (FAB):

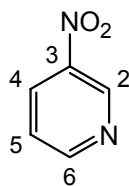
m/z (%) = 218 (100) [M^+], 93 (4), 80 (9) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$], 69 (10), 55 (5), 41 (3) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3123, 3024$ (m, C-H, arom.), 2960, 2916, 2853 (s, C-H, aliph.), 1735 (w), 1632 (s), 1484 (s), 1377 (m), 1319 (w), 1214 (w), 1171 (s), 985 (w), 771 (s), 679 (vs) cm^{-1} .

5.6 Versuche zu Kapitel 4.3

3-Nitropyridin (15)^[54]



15

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 50.0 ml (210 mmol) TFAA wurde langsam 6.72 g

6.9 ml (85.0 mmol) Pyridin zugetropft und unter Kühlung gerührt. Nach 2 h erfolgte die Zugabe von 9.5 ml (85.0 mmol) konz. HNO₃ und rührte 10 h. Diese Reaktionslösung goss man vorsichtig in eine wässrige Natriumdisulfit-Lösung, welche aus 16 g (85.0 mmol) Na₂S₂O₅ in 125 ml Wasser hergestellt wurde. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde der pH-Wert mit verdünnter NaOH-Lösung auf 2–3 eingestellt. Es wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt. Auf diese Weise erhielt man 4.82 g (46 %) 3-Nitropyridin.

Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 81 °C / 1 Torr

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

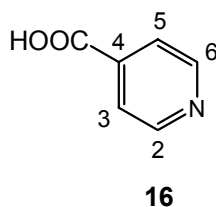
δ = 7.57 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 4.9 Hz, 1H, 5-H), 8.52 (ddd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.5 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, 4-H), 8.95 (dd, *J* = 4.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, 6-H), 9.47 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 123.9 (C-5), 131.1 (C-4), 144.4 (C-3), 145.2 (C-2), 154.9 (C-6) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten^[54] überein.

Isonicotinsäure (16)^[55]



Eine Lösung aus 300 ml Wasser, 11 g (0.12 mol) 4-Picolin und 21.5 g (0.14 mol) KMnO₄ wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wurden erneut 17.7 g (0.11 mol) KMnO₄ und 300 ml Wasser hinzugefügt und für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Alle wässrigen Fraktionen wurden dann am Rotationsver-

dampfer eingeengt und über Nacht im Vakuum getrocknet um möglichst alles nicht umgesetztes Picolin zu entfernen. Den verbleibenden Feststoff löste man in 200 ml Wasser auf säuerte mit konz. HCl auf pH = 2 an. Nach Kühlung im Eisbad wurde der ausfallende Feststoff abfiltriert und aus heißen Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurden 6.65 g (45%) Isonicotinsäure als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 94% (GC)

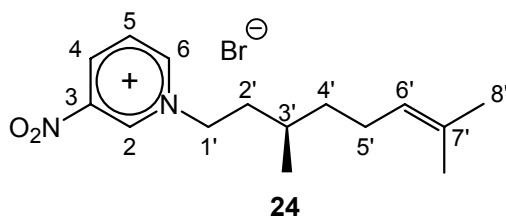
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

$\delta = 7.76$ (m, 2H, 3-H, 5-H), 8.75-8.81 (m, 2H, 2-H, 6-H), 13.62 (s, 1H, COOH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

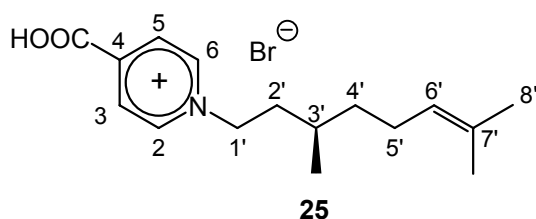
$\delta = 122.7$ (C-3, C-5), 138.0 (C-4), 150.7 (C-2, C-6), 166.2 (COOH) ppm.

Versuchte Darstellung von (3'R)-Citronellyl-3-nitropyridiniumbromid (24)



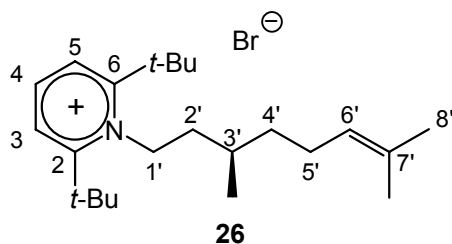
Eine Lösung aus 0.55 g (2.51 mmol) (3R)-Citronellylbromid und 0.31 g (2.51 mmol) 3-Nitropyridin wurde 3 d auf 100 °C erhitzt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt: Das 3-Nitropyridin ist zu desaktiviert um zu reagieren.

Versuchte Darstellung von (3'R)-4-Carboxy-1-citronellyl-pyridiniumbromid (25)



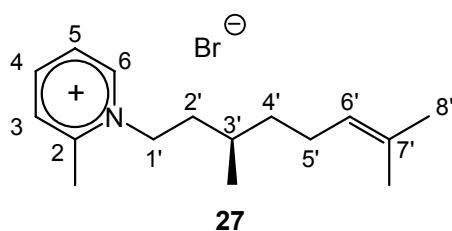
Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid, 0.61 g (5.02 mmol) Isonicotinsäure und 5 ml Ethanol wurde 3 d auf 80 °C erhitzt. Allerdings konnte kein Umsatz festgestellt werden und auch ein weiterer Versuch mit Methylodid als reaktiveres Alkylierungsmittel konnte keine Reaktion bewirken. Die Isonicotinsäure ist zu desaktiviert um zu reagieren.

Versuchte Darstellung von (3'*R*)-2,6-Di-*tert*-butyl-1-citronellyl-pyridiniumbromid (26)



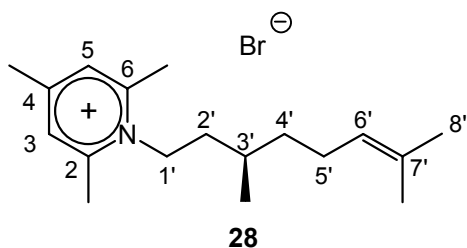
Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.61 g (5.02 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin wurde 3 d auf 50 °C erwärmt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt da das 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin wohl sterisch zu anspruchsvoll ist um zu reagieren.

Versuchte Darstellung von (3'*R*)-1-Citronellyl-2-picoliniumbromid (27)



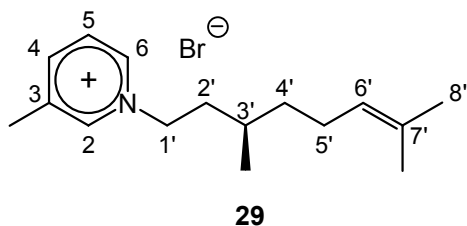
Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.50 g (5.37 mmol) 2-Picolin wurde 5 d auf 50 °C erwärmt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt da das 2-Picolin wohl sterisch zu anspruchsvoll ist um zu reagieren.

Versuchte Darstellung von (3'R)-Citronellyl-2,4,6-collidiniumbromid (28)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.96 g (5.02 mmol) 2,6-Collidin wurde 4 d auf 100 °C erhitzt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt da das 2,4,6-Collidin wohl sterisch zu anspruchsvoll ist um zu reagieren.

(3'R)-1-Citronellyl-3-picoliniumbromid (29)



Eine Lösung aus 1.41 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.50 g (5.37 mmol) 3-Picolin wurde 3 d auf 50 °C erwärmt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet hat. Es wurden 1.41 g (90%) 1-(3'*R*)-Citronellyl-3-picoliniumbromid als orangefarbenes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -3.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.04$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.22-1.90 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.92-2.08 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 2.67 (s, 3H, 3- CH_3), 4.88-5.00 (m, 2H, 1'-H), 5.04 (t, $J = 7.0$ Hz, 6'-H), 8.09 (dd, $J = 6.1$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 1H, 5-H), 8.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 4-H), 9.29 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, 6-H), 9.52 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

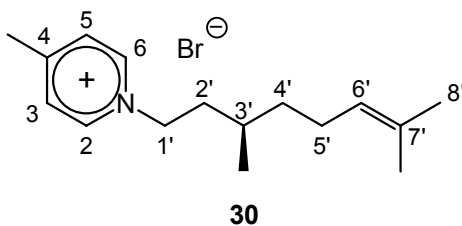
$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 18.7 (3'- CH_3), 19.3 (3- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.1 (C-3'), 36.7 (C-2'), 39.3 (C-4'), 60.3 (C-1'), 124.1 (C-6'), 128.0 (C-5), 131.7 (C-7'), 139.7 (C-3), 142.3 (C-6), 144.7 (C-4), 145.7 (C-2) ppm.

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}^+$ 232.2060, gef. 232.2066 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3022$ (m, C-H, arom.), 2961, 2929, 2872 (s, C-H, aliph.), 1706 (s), 1634 (s), 1505 (s), 1461 (m), 1382 (m), 1154 (s), 1051 (w), 975 (w), 921 (w), 818 (w), 688 (m), 633 (vs), 530 (vs), 501 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-4-picoliniumbromid (30)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3R)-Citronellylbromid und 0.50 g (5.37 mmol) 4-Picolin wurde 2 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet hat. Es wurden 1.55 g (99%) 1-(3'R)-Citronellyl-4-picoliniumbromid als orangerotes, zähes Öl erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -2.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.03$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.22-1.91 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.92-2.02 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 2.68 (s, 3H, 4- CH_3), 4.84-5.00 (m,

2H, 1'-H), 5.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.93 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.33 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

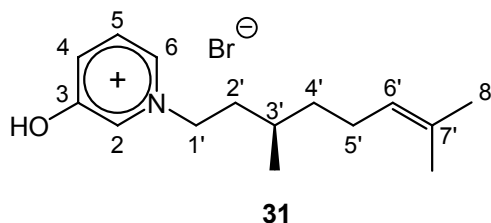
$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 22.3 (4- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.7 (C-2'), 39.1 (C-4'), 59.7 (C-1'), 124.0 (C-6'), 129.0 (C-3, C-5), 131.8 (C-7'), 144.3 (C-2, C-6), 158.8 (C-4) ppm.

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}^+$ 232.2060, gef. 232.2060 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3131, 3064$ (m, C-H, aromat.), 2963, 2929, 2872 (s, C-H, aliph.), 1704 (s), 1559 (s), 1455 (s), 1364 (m), 1154 (vs), 1028 (m), 822 (m), 708 (vs), 628 (m) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-3-hydroxy-pyridiniumbromid (31)



Eine Lösung aus 0.55 g (2.51 mmol) (3R)-Citronellylbromid und 0.24 g (2.51 mmol) 3-Hydroxypyridin wurde 3 d auf 70 °C erwärmt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet hat. Es wurden 0.67 g (85%) (3'R)-1-Citronellyl-3-hydroxy-pyridiniumbromid als silbergrauer Feststoff erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -4.9^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.02$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.18-1.87 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.93-2.10 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.56-4.77 (m, 2H, 1'-H), 5.04 (t,

$J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.77-7.87 (m, 1H, 4-H), 8.21-8.25 (m, 1H, 5-H), 8.45-8.47 (m, 1H, 6-H), 8.92 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.6 (C-2'), 38.8 (C-4'), 60.9 (C-1'), 123.9 (C-6'), 128.5 (C-5), 132.0 (C-7'), 132.5 (C-2, C-4), 134.8 (C-6), 158.1 (C-3) ppm.

Elementaranalyse:

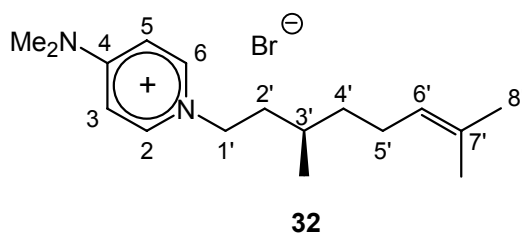
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrNO}$ (314.26) ber.: C 57.33% H 7.70% N 4.46% Br 25.43%
 gef.: C 56.49% H 7.51% N 4.43% Br 25.63%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}^+$ 234.1852, gef. 234.1858 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3044$ (m, C-H, aromat.), 2960, 2902, 2818, 2723, 2611, 2502 (s, C-H, aliph.), 1633 (m), 1634 (s), 1581 (s), 1512 (m), 1496 (m), 1375 (m), 1311 (vs), 1247 (m), 1158 (s), 1030 (s), 887 (s), 817 (s), 759 (m), 733 (s), 686 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-4-dimethylamino-pyridiniumbromid (32)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3R)-Citronellylbromid, 0.61 g (5.67 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin und 5 ml Toluol wurde 4 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer, wurde das Rohprodukt 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C getrocknet und man erhielt 1.62 g (95%) (3'R)-1-Citronellyl-4-dimethylamino-pyridiniumbromid als hellgelben, wachsartigen Feststoff.

Reinheit: 93% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -6.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.98$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.14-1.82 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.86-2.02 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 3.29 (s, 6H, N- Me_2), 4.23-4.68 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.46 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.8 (C-3'), 36.7 (C-2'), 38.3 (C-4'), 40.6 (N- Me_2), 56.6 (C-1'), 108.7 (C-3, C-5), 124.1 (C-6'), 131.7 (C-7'), 142.4 (C-2, C-6), 156.3 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$ (341.33) ber.: C 59.82% H 8.56% N 8.21% Br 23.41%

gef.: C 58.54% H 8.47% N 7.93% Br 23.28%

MS (FAB):

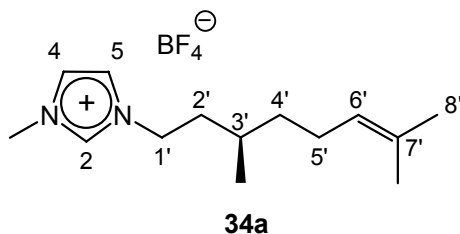
m/z (%) = 261 (100) [M^+], 149 (2), 136 (3), 123 [$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2^+$], 69 (2), 41 (2) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 2961, 2917$ (m, C-H, aliph.), 1648 (vs), 1567 (s), 1445 (m), 1403 (w), 1176 (m), 1034 (w), 945 (w), 832 (m), 633 (s), 535 (s) cm^{-1} .

5.7 Versuche zu Kapitel 4.4

(3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (34a)



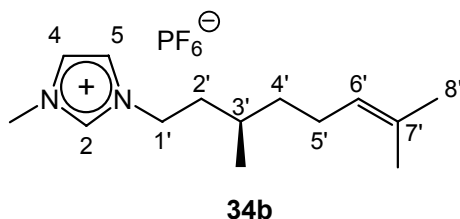
Zu einer Lösung aus 0.52 g (1.73 mmol) 1-(3'R)-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid in 50 ml Aceton wurde 0.19 g (1.73 mmol) NaBF₄ gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde der Niederschlag (NaBr) abfiltriert. Die Lösung wurde vollständig am Rotationsverdampfer eingengt und mit Dichlormethan aufgenommen. Es wurde 2 mal mit 25 ml Wasser gewaschen und erneut am Rotationsverdampfer eingengt und mehrere Stunden im Vakuum (10⁻¹–10⁻³ Torr) bei Raumtemp. getrocknet, wobei 0.51 g (98%) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat erhalten wurden.

$$[\alpha]_D^{22} = -1.2^\circ \quad (c = 1.00 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

Elementaranalyse:

C₁₄H₂₅BF₄N₂ (308,17) ber.: C 54.56% H 8.18% N 9.09%
 gef.: C 54.57% H 8.12% N 8.96%

(3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat (34b)



Zu einer Lösung aus 0.52 g (1.73 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.29 g (1.73 mmol) Natrium-

hexafluorophosphat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 1 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.45 g (71%) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat als durchsichtiges, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -3.1^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.95$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.21-1.88 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.00 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 3.89 (s, 3H, N- CH_3), 4.10-4.19 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, 6'-H), 7.27 (s, 1H, 5-H), 7.30 (s, 1H, 4-H), 8.48 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.8 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.2 (C-2'), 36.6 (N- CH_3), 36.9 (C-4'), 48.4 (C-1'), 122.0 (C-4), 123.7 (C-5), 124.1 (C-6'), 131.8, (C-7'), 135.9 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

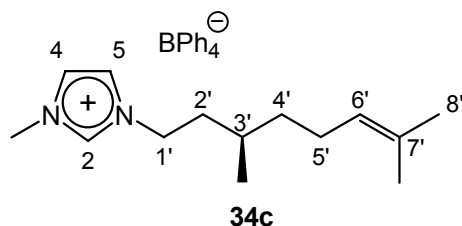
$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ (366.33) ber.: C 45.90% H 6.88% N 7.65%
gef.: C 46.21% H 6.88% N 7.59%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2^+$ 221.2012, gef. 221.2019 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3170, 3125$ (m, C-H, arom.), 2961, 2928 (m, C-H, aliph.), 2361 (s), 2159 (w), 1971 (w), 1574 (m), 1465 (w), 1382 (w), 1168 (s), 1066 (w), 821 (vs), 740 (w), 623 (s), 555 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumtetrphenylborat (34c)



Zu einer Lösung aus 0.80 g (2.66 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.91 g (2.66 mmol) Natriumtetrphenylborat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 3 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 1.27 g (88%) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumtetrphenylborat als hellgelbes, zähes Öl.

Reinheit: 92% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.83$ (d, $J = 5.9$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.06-1.34 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.68 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.78-1.97 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 2.61 (s, 3H, N- CH_3), 2.98-3.09 (m, 2H, 1'-H), 4.49 (s, 1H, 5-H), 5.05 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, 6'-H), 5.52 (s, 1H, 4-H), 5.74 (s, 1H, 2-H), 6.74 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, 4''a-H, 4''b-H, 4''c-H, 4''d-H), 6.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 8H, 3''a-H, 3''b-H, 3''c-H, 3''d-H, 5''a-H, 5''b-H, 5''c-H, 5''d-H), 7.49 (s, 8H, 2''a-H, 2''b-H, 2''c-H, 2''d-H, 6''a-H, 6''b-H, 6''c-H, 6''d-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 19.0 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 35.4 (N- CH_3), 36.7 (C-2'), 36.9 (C-4'), 47.6 (C-1'), 120.2 (C-4), 125.9 (C-2''a, C-2''b, C-2''c, C-2''d, C-6''a, C-6''b, C-6''c, C-6''d), 122.5 (C-5), 123.9 (C-6'), 125.9 (C-4''a, C-4''b, C-4''c, C-4''d), 132.0 (C-7'), 134.6 (C-2), 135.7 (C-3''a, C-3''b, C-3''c, C-3''d, C-5''a, C-5''b, C-5''c, C-5''d), 163.0, 163.8, 164.5, 165.3 (C-1''a, C-1''b, C-1''c, C-1''d) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{38}H_{45}BN_2$ (540.59) ber.: C 84.43% H 8.39% N 5.18%

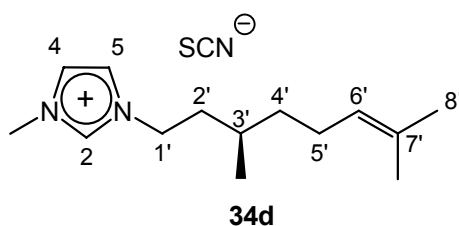
gef.: C 82.10% H 8.35% N 4.66%

HRMS (ESI): ber. für $C_{14}H_{25}N_2^+$ 221.2012, gef. 221.2018 $[M^+]$.

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3138, 3110, 3079, 3053$ (m, C-H, arom.), 2998, 2983, 2962, 2924, 2853 (m, C-H, aliph.), 1579 (m), 1561 (m), 1479 (m), 1426 (m), 1378 (w), 1266 (w), 1162 (vs), 1031 (m), 842 (m), 732 (s), 703 (vs), 606 (s) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumthiocyanat (34d)



Zu einer Lösung aus 0.60 g (1.99 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumbromid in 10 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.16 g (1.99 mmol) Natriumthiocyanat in 10 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.33 g (59%) (3'R)-1-Citronellyl-3-methylimidazoliumthiocyanat als rotes, zähes Öl.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -2.5^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 0.99$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.16-1.84 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.60 (s, 3H, 8'-H), 1.68 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.90-2.04 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.11 (s, 3H, N- CH_3), 4.29-4.39

(m, 2H, 1'-H), 5.06 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, 6'-H), 7.44 (s, 1H, 5-H), 7.54 (s, 1H, 4-H), 9.40 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.1 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.6 (C-2'), 36.8 (N- CH_3), 37.3 (C-4'), 48.7 (C-1'), 122.2 (C-4), 123.9 (C-5), 124.1 (C-6'), 131.8, (C-7'), 136.8 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

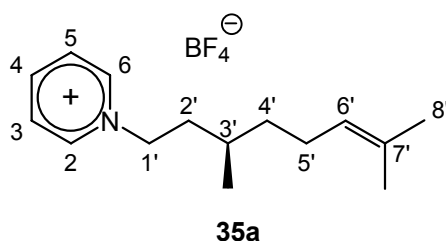
$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ (279.44) ber.: C 64.47% H 9.02% N 15.04% S 11.47%
 gef.: C 62.56% H 8.96% N 14.62% S 11.65%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2^+$ 221.2012, gef. 221.2010 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3145, 3091$ (m, C-H, arom.), 2961, 2914, 2856 (m, C-H, aliph.), 2047 (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1571 (s), 1456 (s), 1377 (m), 1338 (w), 1165 (vs), 1088 (w), 984 (w), 937 (w), 832 (w), 741 (s), 654 (w), 620 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-Citronellyl-pyridiniumtetrafluoroborat (35a)



Zu einer Lösung aus 0.36 g (1.21 mmol) (3'R)-Citronellyl-pyridinium-bromid in 15 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.13 g (1.12 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 20 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.31 g (84%) (3'R)-Citronellyl-pyridiniumtetrafluoroborat als gelbes, zähes Öl.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -7.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.00$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.17-1.90 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.04 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.60-4.73 (m, 2H, 1'-H), 5.03 (tq, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, 6'-H), 8.07 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.50 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, 4-H), 8.88 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.9 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.6 (C-2'), 38.8 (C-4'), 60.8 (C-1'), 123.9 (C-6'), 128.6 (C-3, C-5), 131.8 (C-7'), 144.5 (C-4), 145.4 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{N}$ (305.16) ber.: C 59.04% H 7.93% N 4.59%

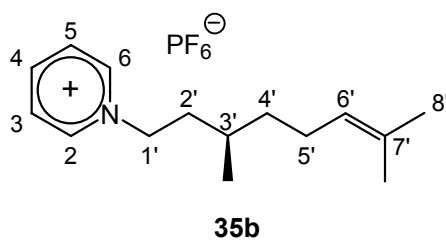
gef.: C 59.00% H 7.91% N 4.57%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}^+$ 218.1903, gef. 218.1904 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3139, 3096, 3074$ (m, C-H, arom.), 2963, 2925, 2876 (s, C-H, aliph.), 1636 (m), 1489 (s), 1464 (w), 1383 (w), 1285 (w), 1221 (w), 1175 (w), 1033 (vs), 775 (s), 684 (s) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-pyridinium-hexafluorophosphat (35b)



Zu einer Lösung aus 0.66 g (2.00 mmol) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.36 g (2.00 mmol) Natriumhexafluorophosphat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 1 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.48 g (66%) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumhexafluorophosphat als weißen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.98$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.18-1.85 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.65 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.03 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.48-4.64 (m, 2H, 1'-H), 5.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.99 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 8.66 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.8 (3'- CH_3), 25.1 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.5 (C-2'), 38.5 (C-4'), 61.0 (C-1'), 124.0 (C-6'), 128.6 (C-3, C-5), 131.9 (C-7'), 144.1 (C-4), 145.6 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{NP}$ (363.32) ber.: C 49.59% H 6.66% N 3.86%
gef.: C 49.63% H 6.55% N 3.61%

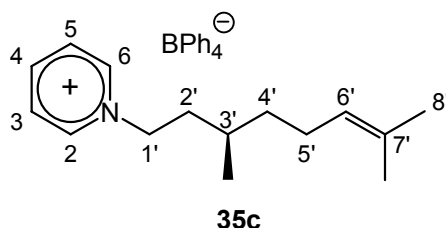
MS (FAB):

m/z (%) = 218 (100) [M^+], 93 (3), 69 (3), 55 (3).

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3145, 3101$ (w, C-H, arom.), 2964, 2934, 2876 (m, C-H, aliph.), 1717 (w), 1637 (w), 1585 (w), 1490 (s), 1467 (m), 1384 (m), 1175 (m), 849 (vs), 773 (s), 683 (vs), 554 (vs) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumtetrphenylborat (35c)



Zu einer Lösung aus 0.60 g (2.00 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.68 g (2.00 mmol) Natriumtetrphenylborat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 3 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.53 g (49%) (3'R)-1-Citronellyl-pyridiniumtetrphenylborat als gelben Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -6.6^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.80$ (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 0.90-1.30 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.68 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.84-1.98 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 2.83-3.06 (m, 2H, 1'-H), 5.04 (t, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, 6'-H), 5.79 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H), 6.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 6.72 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, 4''a-H, 4''b-H, 4''c-H, 4''d-H), 6.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 8H, 3''a-H, 3''b-H, 3''c-H, 3''d-H, 5''a-H, 5''b-H, 5''c-H, 5''d-H), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 7.50 (s, 8H, 2''a-H, 2''b-H, 2''c-H, 2''d-H, 6''a-H, 6''b-H, 6''c-H, 6''d-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.9 (3'- CH_3), 25.1 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.1 (C-3'), 36.7 (C-2'), 38.2 (C-4'), 59.8 (C-1'), 122.0 (C-2''a, C-2''b, C-2''c, C-2''d, C-6''a, C-6''b, C-6''c, C-6''d), 123.8 (C-6'), 126.1 (C-4''a, C-4''b, C-4''c, C-4''d), 127.5 (C-3, C-5), 132.1 (C-7'), 135.9 (C-3''a, C-3''b, C-3''c, C-3''d, C-5''a, C-5''b, C-5''c, C-5''d), 142.8 (C-2, C-4, C-6), 163.1, 163.9, 164.7, 165.5 (C-1''a, C-1''b, C-1''c, C-1''d) ppm.

Elementaranalyse:

C₃₉H₄₄BN₂ (537.58) ber.: C 87.13% H 8.25% N 2.61%
 gef.: C 85.95% H 8.16% N 2.54%

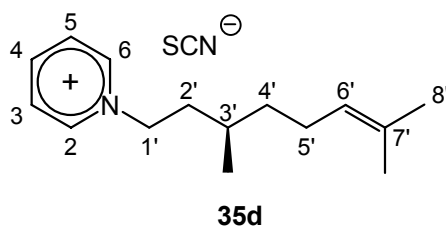
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 459 (5), 434 (11), 295 (9), 242 (83), 218 (42) [M⁺], 164 (100), 113 (9), 80 (8) [C₅H₆N⁺], 78 (26), 69 (9), 41 (5) [C₂H₃N⁺].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3124, 3054 (s, C-H, arom.), 2998, 2983, 2964, 2914, 2876, 2853 (s, C-H, aliph.), 1631 (s), 1579 (s), 1480 (vs), 1425 (vs), 1377 (m), 1317 (w), 1265 (m), 1210 (w), 1176 (m), 1141 (w), 1065 (m), 1032 (s), 844 (s) cm⁻¹.

(3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumthiocyanat (35d)



Zu einer Lösung aus 0.66 g (2.00 mmol) (3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.17 g (2.00 mmol) Natriumthiocyanat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 3 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.42 g (76%) (3'*R*)-1-(3'*R*)-1-Citronellyl-pyridiniumthiocyanat als gelben Feststoff.

Reinheit: 92% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -7.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.04$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.22-2.00 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.87-2.14 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.77-4.92 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (tq, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 6'-H), 8.20 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.17 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.1 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.8 (C-8'), 30.1 (C-3'), 36.6 (C-2'), 39.0 (C-4'), 61.1 (C-1'), 124.0 (C-6'), 128.8 (C-3, C-5), 131.9 (C-7'), 144.8 (C-4), 145.4 (C-2) ppm.

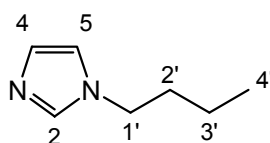
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}^+$ 218.1903, gef. 218.1909 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3127, 3053$ (w, C-H, arom.), 2961, 2917, 2854 (m, C-H, aliph.), 2039 (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1633 (m), 1581 (w), 1486 (s), 1456 (m), 1437 (m), 1378 (w), 1319 (w), 1173 (m), 1118 (w), 773 (m), 722 (w), 681 (s), 542 (s) cm^{-1} .

5.8 Versuche zu Kapitel 4.5

1-*n*-Butylimidazol (38a)



Eine Lösung aus 27.2 g (0.39 mol) Imidazol in 250 ml abs. THF wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 23.6 g (0.50 mol) 55% NaH/Ölsuspension und 200 ml abs. THF gegeben. Dann wurde noch 0.50 g (1.35 mmol) NBu_4I als Katalysator zugesetzt. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt und dann wurde hierzu eine Lösung aus 53.4 g (0.39 mol) *n*-Hexylbromid in 200 ml abs. THF hinzugefügt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde mit 2 x 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend über eine 20

cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert. Es wurden 29.0 g (60%) 1-Butylimidazol als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 94 °C / 8 Torr

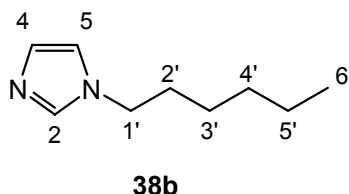
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.94$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, 4'-H), 1.31 (m, 2H, 3'-H), 1.76 (m, 2H, 2'-H), 3.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 1'-H), 6.90 (s, 1H, 5-H), 7.05 (s, 1H, 4-H), 7.46 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.5$ (C-4'), 19.7 (C-3'), 33.1 (C-2'), 46.7 (C-1'), 118.8 (C-4), 129.3 (C-5), 137.1 (C-2) ppm.

1-*n*-Hexylimidazol (38b)



Eine Lösung aus 11.8 g (0.17 mol) Imidazol in 140 ml abs. THF wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 10.4 g (0.22 mol) 55% NaH/Ölsuspension und 90 ml abs. THF gegeben. Dann wurde noch 0.50 g (1.35 mmol) NBu_4I als Katalysator zugesetzt. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt und dann wurde hierzu eine Lösung aus 28.7 g (0.17 mol) *n*-Hexylbromid in 90 ml abs. THF hinzugefügt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde mit 2 x 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert, am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend über eine 20 cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert. Es wurden 14.6 g (56%) 1-*n*-Hexylimidazol als farblose Flüssigkeit erhalten.

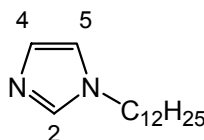
Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 94 °C / 4 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ (t, $J = 6.1$ Hz, 3H, 6'-H), 1.24-1.32 (m, 6H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 1.70-1.80 (m, 2H, 2'-H), 3.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 1'-H), 6.89 (s, 1H, 5-H), 7.04 (s, 1H, 4-H), 7.44 (s, 1H, 2-H) ppm.

1-*n*-Dodecylimidazol (38c)



38c

Eine Lösung aus 2.96 g (43.5 mmol) Imidazol in 35 ml abs. THF wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 3.10 g (64.6 mmol) 55% NaH/Ölsuspension und 25 ml abs. THF gegeben. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt und dann wurde hierzu eine Lösung aus 10.6 g (42.5 mmol) *n*-Dodecylbromid in 25 ml abs. THF hinzugefügt. Dann wurde noch 0.50 g (1.35 mmol) NBu_4I als Katalysator zugesetzt. Nach 22 h Rühren unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingedunstet und anschließend über eine 20 cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert. Es wurden 6.40 g (62%) 1-*n*-Dodecylimidazol als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 125 °C / $8 \cdot 10^{-2}$ mbar

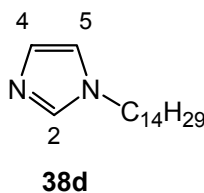
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ (t, $J = 6.1$ Hz, 3H, 6'-H), 1.25 (m, 18H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H), 1.77 (m, 2H, 2'-H), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 1'-H), 6.90 (s, 1H, 5-H), 7.04 (s, 1H, 4-H), 7.44 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12'), 20.8 (C-11'), 22.7-31.9 (C-2', C-3', C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9', C-10'), 47.1 (C-1'), 118.8 (C-4), 129.4 (C-5), 137.1 (C-2) ppm.

1-*n*-Tetradecylimidazol (38d)



Eine Lösung aus 2.52 g (37.0 mmol) Imidazol in 35 ml abs. THF wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 2.64 g (54.9 mmol) 55% NaH/Ölsuspension und 25 ml abs. THF gegeben. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt und dann wurde hierzu eine Lösung aus 10.0 g (42.5 mmol) *n*-Tetradecylbromid in 25 ml abs. THF hinzugefügt. Dann wurde noch 0.42 g (1.15 mmol) NBu₄I als Katalysator zugesetzt. Nach 23 h Rühren unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend über eine 20 cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert. Es wurden 6.47 g (66%) 1-*n*-Tetradecylimidazol als farblose Flüssigkeit erhalten.

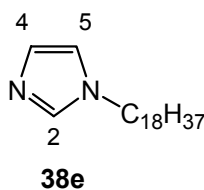
Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 142 °C / 10⁻³ mbar

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 0.96 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, 14'-H), 1.31 (m, 22H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H, 12'-H, 13'-H), 1.77 (m, 2H, 2'-H), 3.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, 1'-H), 6.90 (s, 1H, 5-H), 7.05 (s, 1H, 4-H), 7.46 (s, 1H, 2-H) ppm.

1-*n*-Octadecylimidazol (38e)



Eine Lösung aus 1.26 g (18.5 mmol) Imidazol in 20 ml abs. THF wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 1.32 g (27.5 mmol) 55% NaH/Ölsuspension und 15 ml abs. THF gegeben. Diese Mischung wurde für 1 h gerührt und dann wurde hierzu eine Lösung

aus 6.04 g (18.1 mmol) *n*-Octadecylbromid in 15 ml abs. THF hinzugefügt. Dann wurde noch 0.21 g (0.58 mmol) NBu_4I als Katalysator zugesetzt. Nach 24 h Rühren unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum destilliert. Es wurden 3.28 g (55%) 1-*n*-Octadecylimidazol als blassgelber Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 110 °C / 10^{-2} mbar

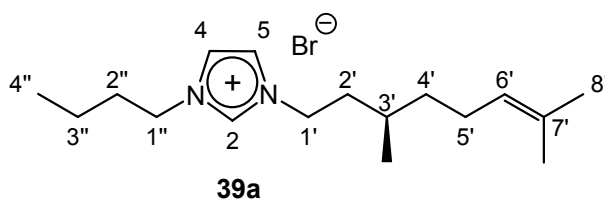
^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 18'-H), 1.25 (m, 30H, 3'-H–17'-H), 1.77 (m, 2H, 2'-H), 3.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 1'-H), 6.90 (s, 1H, 5-H), 7.05 (s, 1H, 4-H), 7.47 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-18'), 22.7 (C-17'), 26.6–31.9 (C-2'–C-16'), 47.1 (C-1'), 118.8 (C-4), 129.3 (C-5), 137.1 (C-2) ppm.

(3'*R*)-1-Citronellyl-3-*n*-butylimidazoliumbromid (39a)



Eine Lösung aus 1.65 g (7.53 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.93 g (7.53 mmol) 1-*n*-Butylimidazol wurde 5 d auf 40 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum ($\text{ca.} 10^{-1}$ – 10^{-3} Torr) und bei 40 °C entfernt wurden. Es wurden 1.20 g (46%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-*n*-butylimidazoliumbromid als blassgelbes zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -2.2^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.97$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 4''-H), 0.99 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.19-1.80 (m, 6H, 2'-H, 4'-H, 3''-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.90-2.05 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 4.32-4.43 (m, 4H, 1'-H, 1''-H), 5.05 (dt, $J = 1.1$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 6'-H), 7.52 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, 5-H), 7.64 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, 4-H), 10.54 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.5$ (C-4''), 17.7 (7'- CH_3), 19.1 (3'- CH_3), 19.5 (C-3''), 25.3 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 32.2 (C-2''), 36.7 (C-2'), 37.4 (C-4'), 48.4 (C-1'), 49.8 (C-1''), 122.0 (C-5), 122.4 (C-4), 124.1 (C-6'), 131.7 (C-7'), 137.0 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BrN}_2$ (343.27) ber.: C 59.47% H 9.10% N 8.16% Br 23.27%
 gef.: C 58.99% H 9.08% N 8.12% Br 23.26%

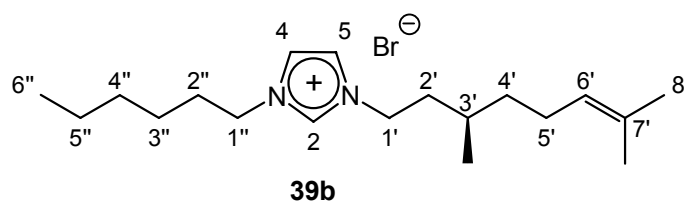
MS (FAB):

m/z (%) = 605 (2) [$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{BrN}_4^+$], 263 (100) [M^+], 69 (5) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$], 41 (2) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3129, 3050$ (m, C-H, arom.), 2956, 2924, 2856 (s, C-H, aliph.), 1562 (s), 1455 (s), 1378 (s), 1163 (vs), 1118 (w), 1023 (w), 985 (w), 829 (m), 775 (m), 645 (m) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-3-n-hexylimidazoliumbromid (39b)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3R)-Citronellylbromid und 0.76 g (5.02 mmol) 1-Hexylimidazol wurde 5 d auf 40 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit

konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 2 d im Vakuum ($\text{ca. } 10^{-1}\text{--}10^{-3}$ Torr) und bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt wurden. Es wurden 1.58 g (84%) ($3'R$)-1-Citronellyl-3-*n*-hexylimidazoliumbromid als blassgelbes zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.1^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $6''\text{-H}$), 0.99 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $3'\text{-CH}_3$), $1.19\text{--}1.80$ (m, 10H, $2'\text{-H}$, $4'\text{-H}$, $3''\text{-H}$, $4''\text{-H}$, $5''\text{-H}$), 1.59 (s, 3H, $8'\text{-H}$), 1.67 (s, 3H, $7'\text{-CH}_3$), $1.91\text{--}2.03$ (m, 5H, $3'\text{-H}$, $5'\text{-H}$, $2''\text{-H}$), $4.32\text{--}4.43$ (m, 4H, $1'\text{-H}$, $1''\text{-H}$), 5.05 (dt, $J = 1.1$ Hz, $J = 6.4$ Hz, $6'\text{-H}$), 7.53 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, 5-H), 7.61 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, 4-H), 10.56 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.3$ ($\text{C-}6''$), 18.1 ($7'\text{-CH}_3$), 19.4 ($3'\text{-CH}_3$), 22.7 ($\text{C-}5''$), 25.6 ($\text{C-}5'$), 26.0 ($\text{C-}8'$), 26.2 ($\text{C-}3''$), 30.3 ($\text{C-}3'$), 30.6 ($\text{C-}4''$), 31.4 ($\text{C-}2''$), 37.0 ($\text{C-}2'$), 37.7 ($\text{C-}4'$), 48.5 ($\text{C-}1'$), 50.4 ($\text{C-}1''$), 122.4 ($\text{C-}5$), 122.7 ($\text{C-}4$), 124.4 ($\text{C-}6'$), 132.0 ($\text{C-}7'$), 137.4 ($\text{C-}2$) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$ (371.40) ber.: C 61.44% H 9.50% N 7.54% Br 21.51%
gef.: C 61.21% H 9.69% N 7.32% Br 21.41%

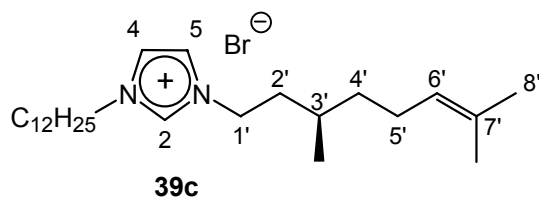
MS (FAB):

m/z (%) = 661 (4) [$\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{BrN}_4^+$], 291 (100) [M^+], 221 (2) [$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2^+$], 69 (4) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$], 41 (2) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3128, 3050$ (m, C-H, arom.), $2958, 2926, 2871$ (s, C-H, aliph.), 1562 (s), 1456 (s), 1377 (s), 1164 (vs), 1116 (w), 1022 (w), 985 (w), 948 (w), 827 (m), 752 (m), 633 (m) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-3-n-dodecylimidazoliumbromid (39c)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 1.19 g (5.02 mmol) 1-Dodecylimidazol wurde 3 d auf 45 °C erwärmt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 3 d im Vakuum (ca.10⁻¹–10⁻³ Torr) und bei 45 °C entfernt wurden. Es wurden 1.94 g (85%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-*n*-dodecylimidazoliumbromid als blassgelbes zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -1.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 12''-H), 0.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.18-1.40 (m, 22H, 2'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.92-2.00 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 4.34-4.41 (m, 4H, 1'-H, 1''-H), 5.05 (t, $J = 1.3$ Hz, 6'-H), 7.44 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.48 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, 4-H), 10.55 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.1$ (C-12''), 17.7 (7'-CH₃), 19.1 (3'-CH₃), 22.7 (C-11''), 25.3 (C-5'), 25.7 (C-8'), 26.3 (C-3''), 29.0-30.4 (C-4'', C-5'', C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10''), 31.9 (C-2''), 36.7 (C-2'), 37.4 (C-4'), 48.4 (C-1'), 50.2 (C-1''), 121.6 (C-5), 122.1 (C-4), 124.1 (C-6'), 131.8 (C-7'), 137.3 (C-2) ppm.

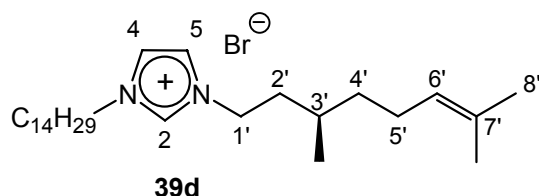
Elementaranalyse:

C ₂₅ H ₃₇ BrN ₂ (455.56) ber.:	C 65.91%	H 10.40%	N 6.15%	Br 17.54%
gef.:	C 66.49%	H 10.60%	N 5.98%	Br 15.48%

MS (FAB):

m/z (%) = 375 (100) [M⁺], 69 (7) [C₃H₅N₂⁺], 41 (3) [C₂H₃N⁺].

(3'R)-1-Citronellyl-3-n-tetradecylimidazoliumbromid (39d)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 1.33 g (5.02 mmol) 1-*n*-Tetradecylimidazol wurde 3 d auf 45 °C erwärmt. Das Produkt wurde isoliert, indem die nicht umgesetzten Edukte 4 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) und bei 45 °C entfernt wurden. Es wurden 2.28 g (94%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-*n*-tetradecylimidazoliumbromid als blassgelbes zähes Öl erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -0.9^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, 14''-H), 0.99 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.20-1.42 (m, 26H, 2'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H, 12''-H, 13''-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.91-2.02 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 4.32-4.42 (m, 4H, 1'-H, 1''-H), 5.05 (t, $J = 7.0$ Hz, 6'-H), 7.48 (s, 1H, 5-H), 7.52 (s, 1H, 4-H), 10.53 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.4$ (C-14''), 18.0 (7'-CH₃), 19.5 (3'-CH₃), 23.0 (C-13''), 25.6 (C-5'), 26.0 (C-8'), 26.6 (C-3''), 29.3-30.7 (C-4'', C-5'', C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10'', C-11'', C-12''), 32.2 (C-2''), 37.0 (C-2'), 37.7 (C-4'), 48.7 (C-1'), 50.5 (C-1''), 122.3 (C-5), 122.5 (C-4), 124.4 (C-6'), 132.0 (C-7'), 137.6 (C-2) ppm.

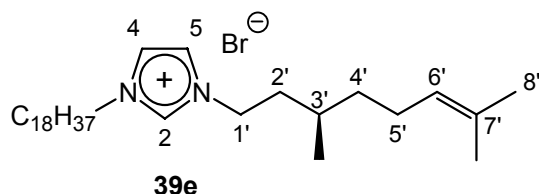
Elementaranalyse:

C ₂₇ H ₅₁ BrN ₂ (483.61) ber.:	C 67.06%	H 10.63%	N 5.79%	Br 16.52%
gef.:	C 66.30%	H 10.81%	N 5.40%	Br 15.41%

MS (FAB):

m/z (%) = 403 (100) [M^+], 69 (8) [$C_3H_5N_2^+$], 41 (3) [$C_2H_3N^+$].

(3'R)-1-Citronellyl-3-n-octadecylimidazoliumbromid (39e)



Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 1.61 g (5.02 mmol) 1-*n*-Octadecylimidazol wurde 3 d auf 45 °C erwärmt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde nach 2 d nochmals 0,3 g (3*R*)-Citronellylbromid zugegeben. Das Produkt wurde 2 d im Vakuum (ca.10⁻¹–10⁻³ Torr) bei 45 °C getrocknet. Es wurden 1.94 g (72%) (3'*R*)-1-Citronellyl-3-*n*-octadecylimidazoliumbromid als blassgelber, wachsartiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -0.4$ ° ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, 18''-H), 0.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.25-1.48 (m, 34H, 2'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H, 12''-H, 13''-H, 14''-H, 15''-H, 16''-H, 17''-H), 1.59 (s, 3H, 8'-H), 1.67 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.90-2.03 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 4.34-4.40 (m, 4H, 1'-H, 1''-H), 5.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 6'-H), 7.39 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, 5-H), 7.42 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, 4-H), 10.64 (s, 1H, 2-H) ppm.

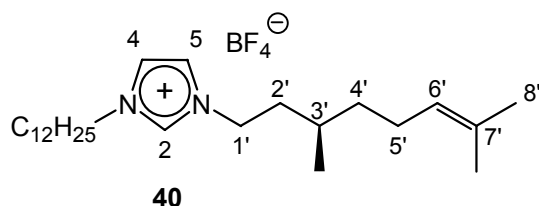
¹³C-NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 14.1$ (C-18''), 17.8 (7'-CH₃), 19.1 (3'-CH₃), 22.7 (C-17''), 25.3 (C-5'), 25.7 (C-8'), 26.3 (C-3''), 29.0-31.9 (C-4'', C-5'', C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10'', C-11'', C-12'', C-13'', C-14'', C-15'', C-16''), 32.1 (C-2''), 36.7 (C-2'), 37.4 (C-4'), 48.5 (C-1'), 50.2 (C-1''), 121.7 (C-5), 121.9 (C-4), 124.0 (C-6'), 131.8 (C-7'), 137.5 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{31}H_{59}BrN_2$ (539.72) ber.: C 68.99% H 11.02% N 5.19% Br 14.80%
 gef.: C 67.18% H 11.11% N 4.94% Br 14.43%

(3'R)-1-Citronellyl-3-dodecylimidazoliumtetrafluorborat (40)



Zu einer Lösung aus 0.52 g (1.73 mmol) 1-(3'R)-Citronellyl-3-dodecylimidazoliumbromid in 25 ml Aceton wurde 0.19 g (1.73 mmol) Natriumtetrafluorborat in 25 ml Aceton gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde der Niederschlag (NaBr) abfiltriert. Die Lösung wurde vollständig am Rotationsverdampfer eingengt und mit Dichlormethan aufgenommen. Es wurde 2 mal mit 25 ml Wasser gewaschen und erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Dann wurde die Substanz mit Diethylether versetzt und über Nacht bei -18 °C im Kühlfach gelassen. Der überstehende Ether wurde abdekantiert und der ausfallenden, wachsartige Feststoff isoliert. Es wurde im Vakuum (10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei Raumtemp. getrocknet, wobei 0.54 g (99%) (3'R)-1-Citronellyl-3-dodecylimidazolium-tetrafluorborat erhalten wurden.

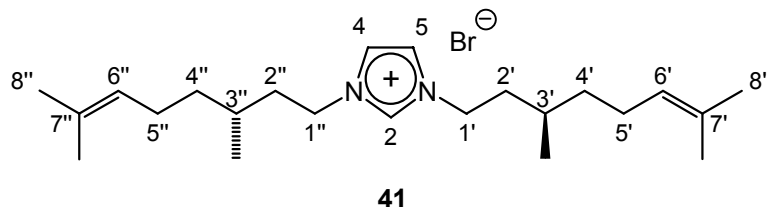
$[\alpha]_D^{22} = -1.0^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

Elementaranalyse:

$C_{25}H_{47}BF_4N_2$ (462.46) ber.: C 64.93% H 10.24% N 6.06%
 gef.: C 64.81% H 10.27% N 6.05%

5.9 Versuche zu Kapitel 4.6

(3'*R*,3''*R*)-1-Dicitronellyl-3-imidazoliumbromid (41)



Eine Lösung aus 2.20 g (10.04 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid, 0.34 g (5.02 mmol) Imidazol und 0,20 g Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (40%) wurde 3 d bei RT gerührt. Die orange-gelb Reaktionslösung wurde einrotiert und 3x mit ca. 15 ml Et₂O gewaschen um die Edukte zu entfernen. Die zähe hellgelbe Flüssigkeit wurde 2 d im Vakuum (ca.10⁻¹–10⁻³ Torr) und bei 40 °C getrocknet. Es wurden 1.25 g (58%) (3'*R*,3''*R*)-1-Dicitronellyl-3-methylimidazoliumbromid als blassgelbes zähes Öl erhalten.

Reinheit: 90% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = 0.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.98$ (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, 3'-CH₃, 3''-CH₃), 1.15-1.56 (m, 8H, 2'-H, 2''-H, 4'-H, 4''-H), 1.59 (s, 6H, 8'-H, 8''-H), 1.67 (s, 6H, 7'-CH₃, 7''-CH₃), 1.75-2.04 (m, 6H, 3'-H, 3''-H, 5'-H, 5''-H), 4.32-4.42 (m, 4H, 1'-H, 1''-H), 5.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H, 6''-H), 7.51 (2x s, je 1H, 5-H, 4-H), 10.50 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

$\delta = 17.7$ (7'-CH₃, 7''-CH₃), 19.1 (3'-CH₃, 3''-CH₃), 25.2 (C-5', C-5''), 25.7 (C-8', C-8''), 29.7, 29.9 (C-3', C-3''), 36.7 (C-2', C-2''), 37.4 (C-4', C-4''), 48.4 (C-1', C-1''), 122.0 (C-4), 124.0 (C-6', C-6''), 124.1 (C-5), 131.7, (C-7', C-7''), 137.0 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

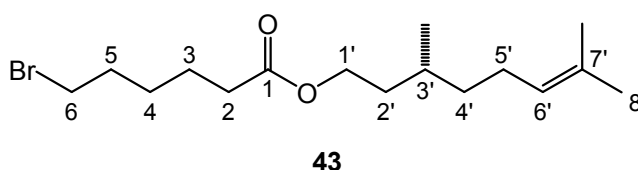
C ₂₃ H ₄₁ BrN ₂ (325.49) ber.:	C 64.92%	H 9.71%	N 6.58%	Br 18.78%
gef.:	C 61.50%	H 9.30%	N 7.41%	Br 16.56%

MS (FAB):

m/z (%) = 345 (100) [M^+], 207 (4) [$C_{13}H_{23}N_2^+$], 69 (12) [$C_3H_5N_2^+$], 41 (4) [$C_2H_3N^+$].

5.10 Versuche zu Kapitel 4.7

(+)-6-Bromhexansäurecitronellylester (43)



Bei 0 °C wurde zu einer Lösung aus 0.98 g (6.25 mmol) (+)-Citronellol in 12.5 ml Dichlormethan, 1.85 g (23.4 mmol) Pyridin und danach 2.00 g (9.37 mmol) 6-Bromhexansäurechlorid hinzugefügt. Es wurde zunächst 1 h bei 0 °C gerührt und dann 24 h bei Raumtemp.. Die Reaktionsmischung wurde mit 30 ml Eiswasser gequench und 2 x mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit gesättigter Kupfersulfat-Lösung und 5%-tiger Salzsäure gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Man erhielt 1.61 g (77%) (+)-6-Bromhexansäurecitronellylester als farblose Flüssigkeit.

Reinheit: 94% (NMR)

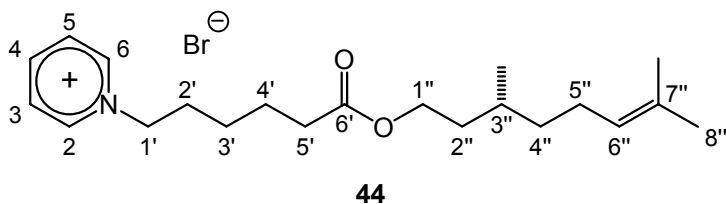
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.91 (d, J = 6.7 Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.18-1.73 (m, 9H, 3-H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 1.60 (s, 3H, 8'-H), 1.68 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.86-1.91 (m, 2H, 5-H), 1.93-2.05 (m, 2H, 5'-H), 2.32 (t, J = 7.5 Hz, 2H, 2-H), 3.41 (t, J = 6.8 Hz, 2H, 6-H), 4.10 (t, J = 7.4 Hz, 2H, 1'-H), 8.16 (tq, J = 7.2 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, 6'-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$):

δ = 17.7 (7'- CH_3), 19.4 (3'- CH_3), 25.4 (C-5'), 25.4 (C-3), 25.7 (C-8'), 27.7 (C-4), 29.3 (C-3'), 32.4 (C-6), 33.4 (C-2), 34.1 (C-5), 35.5 (C-2'), 37.0 (C-4'), 62.9 (C-1'), 124.6 (C-6'), 131.3 (C-7'), 173.5 (C-1) ppm.

(3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-pyridiniumbromid (44)



Eine Lösung aus 1.21 g (3.63 mmol) (+)-6-Bromhexansäure-citronellylester und 0.29 g (3.63 mmol) Pyridin wurde 3 d auf 45 °C erwärmt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C getrocknet und man erhielt 1.43 g (96%) (3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-pyridiniumbromid als orange-rotes, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = + 2.2^\circ$ (c = 1.00 in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, 3''- CH_3), 1.15-2.00 (m, 9H, 4'-H, 2''-H, 3''-H, 4''-H, 5''-H), 1.60 (s, 3H, 8''-H), 1.68 (s, 3H, 7''- CH_3), 2.04-2.16 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 5'-H), 4.07 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, 1'-H), 5.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 5.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, 6''-H), 8.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.56 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7''- CH_3), 19.4 (3''- CH_3), 24.0 (C-4'), 25.4 (C-3', C-5''), 25.7 (C-8''), 29.5 (C-3''), 31.7 (C-2'), 33.7 (C-5'), 35.4 (C-2''), 37.0 (C-4''), 61.7 (C-1'), 63.1 (C-1''), 124.5 (C-6''), 128.4 (C-3, C-5), 131.4 (C-7''), 145.2 (C-4), 145.3 (C-2, C-6), 173.5 (C-6') ppm.

Elementaranalyse:

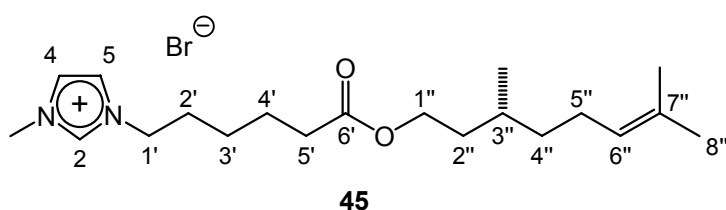
$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrNO}_2$ (412.40) ber.: C 61.16% H 8.31% N 3.40% Br 19.38%
 gef.: C 59.42% H 8.07% N 3.38% Br 19.36%

HRMS (ESI): ber. für $C_{21}H_{34}NO_2^+$ 332.2584, gef. 332.2578 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3128, 3051 (w, C-H, arom.), 2957, 2926, 2866 (m, C-H, aliph.), 1726 (vs, C=O), 1633 (m), 1487 (s), 1459 (m), 1377 (w), 1179 (s), 1024 (m), 952 (m), 1089 (vs), 782 (vs), 713 (w), 685 (vs) cm^{-1} .

(3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid (45)



Eine Lösung aus 1.61 g (4.83 mmol) (+)-6-Bromhexansäure-citronellylester und 0.40 g (4.83 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 45 °C erwärmt.

Das Produkt wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 45 °C getrocknet. Es wurden 1.91 g (95%) (3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid als blass-gelber, wachsartiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = + 2.0^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3''- CH_3), 1.39-1.67 (m, 9H, 4'-H, 2''-H, 3''-H, 4''-H, 5''-H), 1.60 (s, 3H, 8''-H), 1.68 (s, 3H, 7''- CH_3), 1.95-1.98 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 2.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, 5'-H), 4.08 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, 1'-H), 4.12 (s, 3H, N- CH_3), 4.37 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 5.08 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, 6''-H), 7.49 (s, 1H, 5-H), 7.56 (s, 1H, 4-H), 10.29 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ ($7''$ - CH_3), 19.4 ($3''$ - CH_3), 24.0 (C- $4'$), 25.4 (C- $5''$), 25.6 (C- $3'$), 25.7 (C- $8''$), 29.5 (C- $3''$), 30.0 (C- $2'$), 33.8 (C- $5'$), 35.4 (C- $2''$), 36.8 (N- CH_3), 37.0 (C- $4''$), 49.8 (C- $1'$), 63.1 (C- $1''$), 122.1 (C- 4), 123.6 (C- 5), 124.5 (C- $6''$), 131.4 (C- $7''$), 137.6 (C- 2), 173.5 (C- $6'$) ppm.

Elementaranalyse:

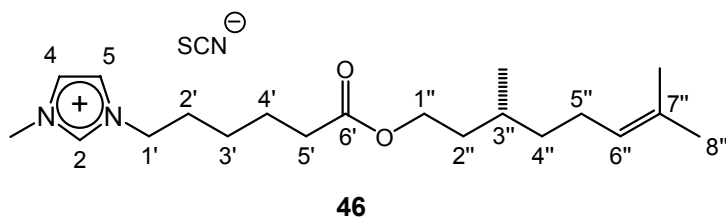
$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (415.41) ber.: C 57.83% H 8.49% N 6.74% Br 19.24%
 gef.: C 56.07% H 8.48% N 6.57% Br 19.30%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2^+$ 335.2693, gef. 335.2700 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3147, 3083$ (m, C-H, arom.), $2958, 2926, 2865$ (s, C-H, aliph.), 1728 (s, C=O), 1632 (w), 1572 (s), 1457 (s), 1377 (m), 1246 (w), 1167 (vs, O-C), 1093 (w), 971 (w), 835 (w), 752 (m), 651 (w), 621 (s) cm^{-1} .

(3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumthiocyanat (46)



Zu einer Lösung aus 0.55 g (1.32 mmol) (3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridinium-bromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.55 g (3.00 mmol) Natriumthiocyanat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 3 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.25 g (48%) (3''S)-1-(5'-Citronelloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumthiocyanat als hellgelbes, zähes Öl..

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = + 2.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.91$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, 13''- CH_3), 1.12-1.71 (m, 9H, 4'-H, 2-H'', 3-H'', 4-H'', 5-H''), 1.60 (s, 3H, 8''-H), 1.68 (s, 3H, 7''- CH_3), 1.92-2.04 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 2.33 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 5'-H), 4.09 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 1'-H), 4.11 (s, 3H, N- CH_3), 4.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 5.08 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H, 6''-H), 7.40 (s, 1H, 5-H), 7.41 (s, 1H, 4-H), 9.51 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7''- CH_3), 19.4 (3''- CH_3), 24.0 (C-4'), 25.4 (C-5''), 25.6 (C-3'), 25.7 (C-8''), 29.5 (C-3''), 29.9 (C-2'), 33.7 (C-5'), 35.4 (C-2''), 36.8 (N- CH_3), 37.0 (C-4''), 50.1 (C-1'), 63.1 (C-1''), 122.1 (C-4), 123.5 (C-5), 124.6 (C-6''), 131.4 (C-7''), 137.4 (C-2), 173.5 (C-6') ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (393.59) ber.: C 64.08% H 8.96% N 10.68% S 8.15%

gef.: C 62.59% H 8.95% N 10.01% S 8.32%

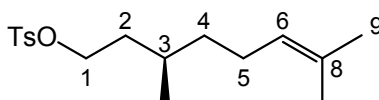
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2^+$ 335.2699, gef. 335.2683 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3145, 3095$ (m, C-H, arom.), 2957, 2928, 2864 (s, C-H, aliph.), 2052 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1731 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1573 (m), 1457 (m), 1377 (w), 1170 (s, O-C) cm^{-1} .

5.11 Versuche zu Kapitel 4.8

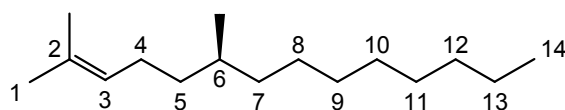
(3R)-Citronellyltosylat (47)



47

Zu einer Eisbad gekühlten Lösung aus 17.9 g (93.9 mmol) (3*R*)-Citronellol und 115 ml (1.43 mol) Pyridin wurde in kleinen Portionen 35.8 g (0.19 mol) *p*-Tosylchlorid gegeben und für 12 h bei 0–25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 1 molare Salzsäure gegossen und mit Diethylether extrahiert. Das Extrakt wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, erhielt man 13.7 g (56 %) (3*R*)-Citronellyltosylat als weißen Feststoff. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

(6*S*)-2,6-Dimethyl-2-tetradecen (48)



48

Unter Stickstoffatmosphäre wurde zu einer auf – 78 °C gekühlten Lösung aus 12.3 g (39.6 mmol) (3*R*)-Citronellyltosylat in 100 ml Tetrahydrofuran unter Rühren tropfenweise eine Lösung aus Hexylmagnesiumbromid [hergestellt aus 4.25 g (175 mmol) Magnesium und Hexylbromid 23.3 g (141 mmol) in 80 ml Tetrahydrofuran] gegeben. Daraufhin folgte die Zugabe einer Suspension aus 0.10 g (2.36 mmol) LiCl, 0.17 g (1.26 mmol) CuCl₂ und 50 ml Tetrahydrofuran. Man rührte 12 h und über diesen Zeitraum ließ man die Reaktion langsam auf 0 °C erwärmen. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig in 300 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und mit Petrolether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und einer Vakuumdestillation wurde 4.79 g (54 %) (6*S*)-2,6-Dimethyl-2-tetradecen als farblose Flüssigkeit erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

Sdp.: 93 °C / 1 Torr

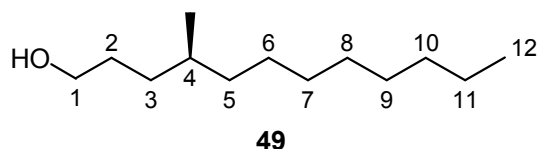
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 0.84 (s, 3H, 14-H), 0.87 (d, J = 3.5 Hz, 3H, 6- CH_3), 1.04-1.36 (m, 17H, 5-H, 6-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 1.60 (s, 3H, 1-H), 1.68 (s, 3H, 2- CH_3), 1.90-2.02 (m, 2H, 4-H), 5.10 (t, J = 7.1 Hz, 1H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

δ = 14.1 (C-14), 17.6 (2- CH_3), 19.6 (6- CH_3), 22.7 (C-13), 25.6 (C-4), 25.7 (C-1), 27.1 (C-8), 29.4 (C-11), 29.7 (C-10), 30.1 (C-9), 32.0 (C-12), 32.5 (C-6), 37.0 (C-7), 37.2 (C-5), 125.1 (C-3), 130.9 (C-2) ppm.

(4S)- 4-Methyl-1-dodecanol (49)



In eine Lösung aus 4.79 g (21.3 mmol) (6S)-2,6-Dimethyl-2-tetradecen in 25 ml Methanol und 25 ml Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Ozon eingeleitet. Das Reaktionsende wurde durch die blaue Farbe von überschüssigem Ozon angezeigt. Es wurde das gelöste Ozon durch Einleiten von Sauerstoff entfernt (Dauer: ca. 5–10 min). Man gab 1.02 g (27.0 mmol) Natriumborhydrid hinzu und rührte 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Dann erfolgte die Zugabe von 25 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und ließ auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ auftauen. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ rührte man weitere 2,5 h. Die Lösungsmittel und das Wasser wurden fast vollständig im Rotationsverdampfer entfernt und 50 ml Diethylether hinzugefügt. Man filtrierte ab und das Filtrat wurde 2 x mit 50 ml Wasser gewaschen. Danach erfolgte weiteres Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhielt 1.32 g (31%) (4S)- 4-Methyl-1-dodecanol als farblose Flüssigkeit.

Reinheit: 94% (NMR)

Sdp.: $99\text{ }^\circ\text{C}$ / 1 Torr

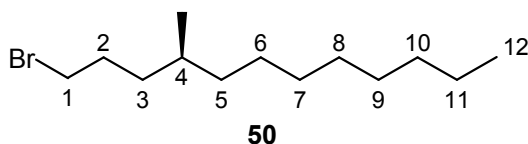
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.86$ (s, 3H, 12-H), 0.88 (s, 3H, 4- CH_3), 0.96-1.44 (m, 17H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H), 1.47-1.80 (m, 2H, 2-H), 3.62 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12), 19.7 (4- CH_3), 22.7 (C-11), 27.1 (C-2), 29.4 (C-6), 29.7 (C-9), 30.0 (C-8), 30.4 (C-7), 31.9 (C-10), 32.6 (C-4), 33.0 (C-3), 37.0 (C-5), 63.5 (C-1) ppm.

(4S)- 4-Methyl-1-dodecylbromid (50)



Zu einer Eisbad gekühlten Lösung von 2.07 g (7.91 mmol) Triphenylphosphin in 12 ml Dichlormethan wurde tropfenweise 1.16 g (7.25 mmol) Brom in 5 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 0,5 h wurde eine Mischung aus 1.32 g (6.59 mmol) (4S)-4-Methyl-1-dodecanol und 0.57 g (7.25 mmol) Pyridin in 5 ml Dichlormethan zu dem entstandenen Feststoff gegeben. Es wurde 3 h bei RT gerührt. Die anfallenden Feststoffe wurden über eine Glasfritte abfiltriert. Die Lösung wurde einrotiert, in Pentan aufgenommen und eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Man erhielt 1.25 g (72%) (4S)-4-Methyl-1-dodecylbromid als farblose Flüssigkeit.

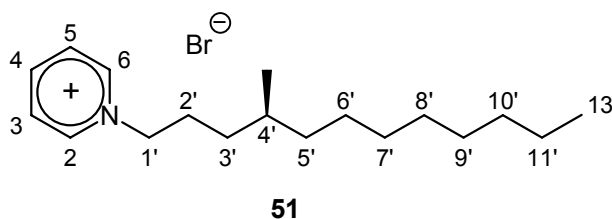
Reinheit: 93% (NMR)

$\delta = 0.87$ (s, 3H, 12-H), 0.87 (s, 3H, 4- CH_3), 0.99-1.49 (m, 17H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H), 1.49-1.86 (m, 2H, 2-H), 3.56 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12), 19.7 (4- CH_3), 22.7 (C-11), 27.1 (C-6), 29.5 (C-9), 29.7 (C-8), 30.1 (C-7), 30.6 (C-2), 31.4 (C-4), 31.9 (C-10), 33.7 (C-1), 35.2 (C-3), 37.1 (C-5) ppm.

(4'S)-(4'-Methyldodecyl)-pyridiniumbromid (51)



Eine Lösung aus 0.62 g (2.36 mmol) (4S)-4-Methyl-1-dodecylbromid, 0.19 g (2.36 mmol) Pyridin und 1 ml Petrolether wurde 2 d auf 60 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C getrocknet und man erhielt 0.15 g (19%) (4'S)-(4'-Methyldodecyl)-pyridiniumbromid als weißen Feststoff.

Reinheit: 92% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = + 1.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.85$ (s, 3H, 12'-H), 0.88 (s, 3H, 4'- CH_3), 1.02-1.46 (m, 17H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H), 1.98-2.26 (m, 2H, 2'-H), 4.28 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 1'-H), 8.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.50 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

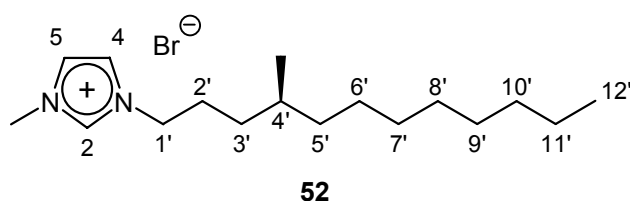
$\delta = 14.1$ (C-12'), 19.4 (4'- CH_3), 22.6 (C-11'), 27.0 (C-2'), 29.3 (C-6'), 29.6 (C-9'), 29.7 (C-8'), 29.9 (C-7'), 31.9 (C-10'), 32.5 (C-4'), 33.1 (C-3'), 36.7 (C-5'), 62.4 (C-1'), 128.6 (C-3, C-5), 144.8 (C-4), 145.2 (C-2, C-6) ppm.

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}^+$ 262,2529, gef. 262.2529 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3099, 3022$ (w, C-H, arom.), 2959, 2912, 2874 (s, C-H, aliph.), 2236 (s), 2342 (w), 2163 (m), 1575 (m), 1468 (w), 1364 (m), 1186 (s), 1076 (w), 841 (w), 750 (w), 639 (m) cm^{-1} .

(4'S)-1-Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid (52)



Eine Lösung aus 0.63 g (2.39 mmol) (4S)-4-Methyl-1-dodecylbromid, 0.20 g (2.39 mmol) 1-Methylimidazol und 1 ml Petrolether wurde 2 d auf 60 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Mit der Zeit konnte die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden, von denen die untere die ionische Flüssigkeit enthielt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C getrocknet und man erhielt 0.80 g (96%) (4'S)-1-Methyl-3-(4'-methyldodecyl)-imidazoliumbromid als blassgelben, wachsartigen Feststoff.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = + 1.6^\circ$ (c = 1.00 in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.85$ (s, 3H, 12'-H), 0.88 (s, 3H, 4'- CH_3), 0.96-1.43 (m, 17H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H), 1.83-1.96 (m, 2H, 2'-H), 4.15 (s, 3H, N- CH_3), 4.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 1'-H), 7.43 (s, 1H, 4-H), 7.63 (s, 1H, 5-H), 10.45 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12'), 19.4 (4'- CH_3), 22.7 (C-11'), 27.0 (C-2'), 28.1 (C-6'), 29.3 (C-9'), 29.6 (C-8'), 29.9 (C-7'), 31.9 (C-10'), 32.4 (C-4'), 33.4 (C-3'), 36.8 (N- CH_3), 36.8 (C-5'), 50.5 (C-1'), 121.8 (C-5), 123.7 (C-4), 137.6 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{17}H_{33}BrN_2$ (345.36) ber.: C 59.12% H 9.63% N 8.11% Br 23.14%
 gef.: C 55.88% H 9.44% N 8.19% Br 22.37%

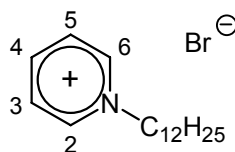
HRMS (ESI): ber. für $C_{17}H_{33}N_2^+$ 265.2638, gef. 265.2645 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3138, 3062 (w, C-H, arom.), 2956, 2922, 2852 (s, C-H, aliph.), 2361 (s), 2342 (w), 2162 (w), 1570 (m), 1460 (m), 1378 (w), 1168 (s), 1066 (w), 833 (w), 751 (w), 620 (m) cm^{-1} .

5.12 Versuche zu Kapitel 4.9

1-Dodecylpyridiniumbromid (53)



53

Eine Lösung aus 5.00 g (20.1 mmol) 1-Dodecylbromid und 1.59 g (20.1 mmol) Pyridin wurde 2 d auf 100 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Petrolether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 6.24 g (95%) 1-Dodecylpyridiniumbromid, welches sofort ohne weitere Reinigung zu 1-Dodecylpyridiniumthiocyanat umgesetzt wurde.

Reinheit: 95% (NMR)

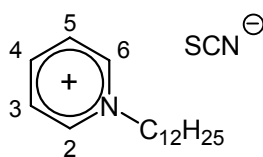
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 3H, 12'-H), 1.11-1.37 (m, 18H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H), 2.02-2.14 (m, 2H, 2'-H), 4.84 (t, J = 7.5 Hz, 2H, 1'-H), 8.21 (t, J = 7.1 Hz, 1H, 4-H), 8.57 (t, J = 7.8 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.20 (d, J = 6.5 Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12'), 22.8 (C-11'), 26.3 (C-2'), 29.1 (C-3'), 29.3, 29.4, 29.5, 29.6 (C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9), 31.9 (C-10'), 62.6 (C-1'), 128.8 (C-3, C-5), 144.9 (C-4), 145.3 (C-2, C-6) ppm.

1-Dodecylpyridiniumthiocyanat (54)



54

Zu einer Lösung aus 0.66 g (2.00 mmol) 1-Dodecylpyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 164 mg (2.00 mmol) Natriumthiocyanat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 1 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.42 g (69%) 1-Dodecylpyridiniumthiocyanat als blassweißen Feststoff.

Reinheit: 92% (NMR)

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ (t, $J = 6.4$ Hz, 3H, 12'-H), 1.12-1.36 (m, 18H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H), 2.03-2.14 (m, 2H, 2'-H), 4.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 1'-H), 8.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, 4-H), 8.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.19 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12'), 22.7 (C-11'), 26.2 (C-2'), 29.0 (C-3'), 29.3, 29.4, 29.5, 29.6 (C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9), 31.9 (C-10'), 62.7 (C-1'), 128.8 (C-3, C-5), 144.8 (C-4), 145.4 (C-2, C-6) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{18}H_{30}N_2S$ (306.51) ber.: C 70.53% H 9.87% N 9.14% S 10.46%
 gef.: C 69.79% H 10.01% N 8.49% S 10.29%

MS (FAB):

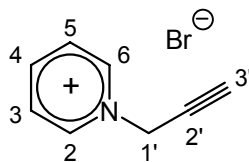
m/z (%) = 248 (100) [M^+], 147 (4), 135 (10), 80 (8) [$C_5H_6N^+$], 73 (15).

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3127, 3077, 3051, 3021 (m, C-H, arom.), 2967, 2951, 2929, 2914, 2851, 2792 (s, C-H, aliph.), 2053 (vs, $C\equiv N$), 1631 (s), 1488 (s), 1472 (s), 1374 (m), 1323 (m), 1179 (s), 1024 (m), 782 (vs), 713 (m), 685 (vs) cm^{-1} .

5.13 Versuche zu Kapitel 4.10

1-(2'-propinyl)-pyridiniumbromid (66)



66

Es wurde 4.76 g (32.0 mmol) Propargylbromid (80%tige Lösung in Toluol) tropfenweise zu einer Lösung von 1.58 g (20.0 mmol) Pyridin in 5 ml Acetonitril gegeben. Dabei nahm man ein Eisbad zur Kühlung und rührte die Reaktionslösung anschließend 4 h bei Raumtemp.. Nach dieser Zeit wurde erneut kurz im Eisbad gekühlt, wobei ein heller Feststoff ausfiel. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Acetonitril gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Ethanol gelöst und filtriert um so das Magnesiumoxid zu entfernen, welches als Stabilisator im Propargylbromid enthalten war. Nach dem man die ethanolische Lösung einrotiert hatte, blieb ein dunkelrotes Öl übrig, welches im Vakuum getrocknet wurde. Durch Zugabe von Chloroform und Kühlung auf $-18\text{ }^\circ\text{C}$ fiel ein weiß-gelber Feststoff aus, welcher nun erneut im Vakuum getrocknet wurde. Allerdings verfärbte sich der Feststoff mit der

Zeit auch wieder zu einer dunkelroten, zähen Masse. Man 2.73 g (69%) 1-(2'-propinyl)-pyridiniumbromid als weiß-gelben Feststoff, bzw. dunkelrotes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $d_6\text{-DMSO}$):

$\delta = 4.12$ (t, $J = 2.6$ Hz, 1H, 3'-H), 5.76 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, 1'-H), 8.26 (t, 2H, 3-H, 5-H), 8.72 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.22 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $d_6\text{-DMSO}$):

$\delta = 49.8$ (C-1'), 75.5 (C-2'), 81.5 (C-3'), 128.4 (C-3, C-5), 144.4 (C-2, C-6), 146.6 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

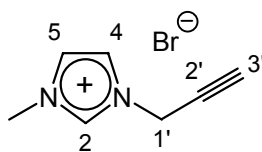
$\text{C}_8\text{H}_8\text{BrN}$ (198.06) ber.:	C 48.51%	H 4.07%	N 7.07%	Br 40.34%
gef.:	C 46.32%	H 4.52%	N 6.65%	Br 38.34%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_1^+$ 118.0651, gef. 118.0660 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3185$ (m, $\equiv\text{C-H}$), 3113, 3068, 3035, 3019 (m, C-H, arom.), 2926, 2900, 2848, (m, C-H, aliph.), 2119 (m), 1625 (s), 1577 (w), 1476 (vs), 1444 (w), 1371 (w), 1305 (m), 1204 (w), 1163 (s), 1103 (w), 1049 (w), 1025 (w), 954 (w), 814 (m), 779 (s), 731 (m), 679 (vs), 608 (s) cm^{-1} .

1-Methyl-3-(2'-propinyl)-imidazoliumbromid (67)



67

Es wurde 4.00 g (26.9 mmol) Propargylbromid (80%tige Lösung in Toluol) in 25 ml Toluol vorgelegt und unter Eisbadkühlung gab man 1.64 g (20.0 mmol) 1-Methyl-

imidazol tropfenweise zu. Nachdem man 1 d bei 40 °C gerührt hatte, rotierte man die Lösung vollständig ein. Der Rückstand wurde 1x mit Petrolether und 1x mit Diethylether gewaschen. Dabei wurde ein Ultraschallbad eingesetzt um eine gute Durchmischung zu erzielen. Anschließend wurde einrotiert, das Produkt in Ethanol gelöst und das Magnesiumoxid abfiltriert, welches als Stabilisator im Propargylbromid enthalten war. Nach erneutem Einrotieren und Trocknen im Vakuum erhielt man 3.26 g (81%) 1-Methyl-3-(2'-propinyl)-imidazoliumbromid als beigen Feststoff.

Reinheit: 94% (NMR)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO):

δ = 3.87 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H, 3'-H), 3.91 (s, 3H, N-CH₃), 5.26 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, 1'-H), 7.80 (s, 1H, 4-H), 7.84 (s, 1H, 5-H), 9.32 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO):

δ = 36.0 (N-CH₃), 38.5 (C-1'), 76.1 (C-3'), 78.9 (C-2'), 122.1 (C-5), 124.0 (C-4), 136.6 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

C ₇ H ₉ BrN ₂ (201.06)	ber.:	C 41.82%	H 4.51%	N 13.93%	Br 39.74
	gef.:	C 41.59%	H 4.49%	N 13.82%	Br 39.80

MS (FAB):

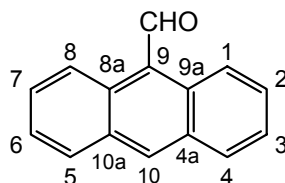
m/z (%) = 323 (5) [C₁₄H₂₀BrN₄⁺], 121 (100) [M⁺], 83 (5) [C₄H₇N₂⁺], 69 (5) [C₃H₅N₂⁺], 55 (5).

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3168 (s, ≡C-H), 3102, 3060, 3025 (s, C-H, arom.), 2984, 2958, 2929, 2906, 2849 (m, C-H, aliph.), 2362 (m), 2116 (m), 1724 (w), 1665 (w), 1625 (w), 1575 (m), 1559 (s), 1459 (w), 1448 (w), 1423 (m), 1387 (w), 1327 (w), 1171 (vs), 1109 (w), 1021 (w), 942 (s), 864 (s), 855 (s), 784 (m), 749 (vs), 715 (s), 669 (m) cm⁻¹.

5.14 Versuche zu Kapitel 4.11

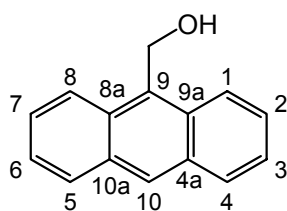
9-Anthraldehyd (69)



69

In einem 3-Halskolben mit mechanischem Rührer und Rückflusskühler wurden 4.4 ml (4.10 g, 56.1 mmol) DMF, 2.8 ml (4.60 g, 30.0 mmol) Phosphorylchlorid, 5 ml 1,2-Dichlorbenzol und 4.7 g (26.4 mmol) Anthracen vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf 105 °C erhitzt und nach dem Abkühlen neutralisierte man durch Zugabe von Natriumacetatlösung. Es wurde 500 ml Wasser hinzugegeben und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die gelben Nadeln filtrierte man ab und kristallisierte aus 15 ml Eisessig um. Das Produkt wurde mit Methanol gewaschen und man erhielt 3.38 g (16.4 mmol) 9-Anthraldehyd als gelben Feststoff. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

9-Hydroxymethylanthracen (70)

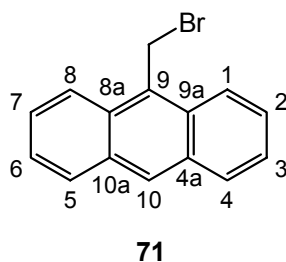


70

Zu einer Lösung aus 3.92 g (19.0 mmol) 9-Anthraldehyd in 20 ml Methanol wurde langsam eine Lösung aus 0.82 g (21.7 mmol) NaBH₄ in 10 ml Wasser und einem NaOH-Plätzchen zugetropft. Unter Eisbadkühlung wurde das Reaktionsgemisch in 10 ml gesättigte NaCl-Lösung gegossen und mit Diethylether extrahiert. Beim Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer fiel das Produkt als gelber

Feststoff aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhielt man 3.79 g (96%) 9-Hydroxymethylantracen, welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

9-Brommethylantracen (71)



Eine Lösung aus 3.79 g (18.2 mmol) 9-Hydroxymethylantracen in 100 ml Diethylether wurde mit 5.2 ml 48%tiger HBr versetzt und für 3h unter Rückfluss erhitzt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und 2x mit 5%tiger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Es folgte zweimaliges Waschen mit Wasser und trocknen mit Natriumsulfat. Das Extrakt wurde am Rotationsverdampfer einrotiert und aus Chloroform umkristallisiert. So wurden 4.64 g (94%) 9-Brommethylantracen als gelbe Nadeln erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

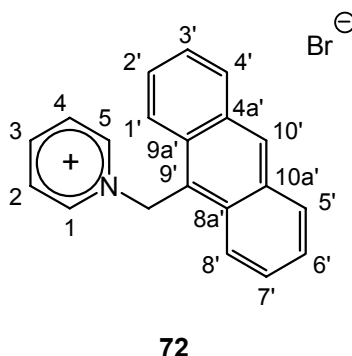
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 5.03 (CH₂-Br), 7.52-7.60 (m, 2H, 3-H, 6-H), 7.65-7.72 (m, 2H, 2-H, 7-H), 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 4-H, 5-H), 8.35 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 1-H, 8-H), 8.62 (s, 1H, 10-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 34.9 (N-CH₂), 123.8 (C-3, C-6), 124.0 (C-10), 124.1 (C-1, C-8), 125.9 (C-2, C-7), 128.0 (C-9), 129.4 (C-4, C-5), 129.9 (C-8a, C-9a), 131.5 (C-4a, C-1a) ppm.

1-(9'-Methylantraceny)-pyridiniumbromid (72)



Eine Lösung aus 0.31 g (1.14 mmol) 9-Brommethylantracen und 5 ml (61.9 mmol) Pyridin wurde 1 d auf 40 °C erwärmt. Durch Zugabe von 50ml Diethylether fällt man das Produkt aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Rohprodukt 3x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 0.24 g (60%) 1-(9'-Methylantraceny)-pyridiniumbromid als gelben, kristallinen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 7.33 (s, 2H, N-CH₂), 7.44-7.50 (m, 2H, 3'-H, 6'-H), 7.56-7.63 (m, 2H, 2'-H, 7'-H), 7.92 (m, 4H, 1'-H, 4'-H, 5'-H, 8'-H), 8.37-8.46 (m, 3H, 2-H, 4-H, 10'-H), 8.54 (s, 1H, 4-H), 9.30 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 57.3 (N-CH₂), 120.8 (C-10'), 123.1 (C-3', C-6'), 125.8 (C-2', C-7'), 128.1 (C-1', C-8'), 128.9 (C-4', C-5'), 129.5 (C-3, C-5), 131.2 (C-8a', C-9a'), 131.5 (C-9'), 131.6 (C-4a', C-10a'), 144.1 (C-2, C-6), 145.3 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

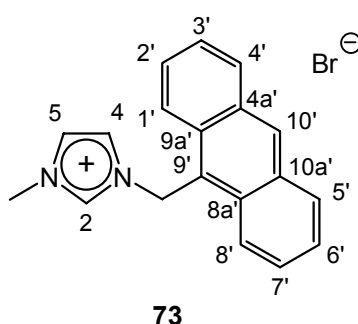
C ₂₀ H ₂₆ BrN (350.25) ber.:	C 68.58%	H 4.60%	N 4.00%	Br 22.81%
gef.:	C 65.77%	H 4.70%	N 3.80%	Br 24.64%

HRMS (ESI): ber. für C₂₀H₁₆N⁺ 270.1277, gef. 270.1274 [M⁺].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3453 (m), 3385 (m), 3145, 3100, 3075, 3054 (m, C-H, arom.), 2974, 2938 (m, C-H, aliph.), 1706 (w), 1627 (s), 1526 (w), 1478 (vs), 1449 (s), 1379 (w), 1288 (w), 1214 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1140 (vs), 1048 (w), 964 (w), 910 (s), 891 (w), 869 (m), 856 (w), 845 (w), 809 (m), 759 (m), 734 (vs), 709 (s), 683 (w), 668 (s), 600 (w), 573 (w), 560 (w) cm^{-1} .

1-Methyl-3-(9'-methylantraceny)-imidazoliumbromid (73)



Eine Lösung aus 1.00 g (7.00 mmol) 9-Brommethylantracen, 0.63 g (7.70 mmol) 1-Methylimidazol wurde 1 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Nach dem Abkühlen erfolgte eine Zugabe von 50 ml Diethylether und der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert. Dieser wurde 4x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen und nach Trocknung im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C, wurden 2.11 g (85%) 1-Methyl-3-(9'-methylantraceny)-imidazoliumbromid als gelber Feststoff erhalten.

Reinheit: 92% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 4.06 (s, 3H, N- CH_3), 6.64 (s, 2H, N- CH_2), 6.73 (s, 1H, 4-H), 6.94 (s, 1H, 5-H), 7.53-7.59 (m, 2H, 3'-H, 6'-H), 7.67-7.73 (m, 2H, 2'-H, 7'-H), 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 4'-H, 5'-H), 8.36 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 1'-H, 8'-H), 8.63 (s, 1H, 10'-H), 11.25 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 35.7$ (N- CH_3), 55.9 (N- CH_2), 122.4 (C-5), 123.4 (C-3', C-6'), 123.5 (C-10'), 123.6 (C-4), 125.5 (C-2', C-7'), 127.7 (C-1', C-8'), 129.3 (C-4', C-5'), 130.0 (C-9), 130.5 (C-8a', C-9a'), 131.0 (C-4a', C-1a'), 135.9 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrN}_2$ (535.26) ber.: C 64.60% H 4.85% N 7.93% Br 22.62%
 gef.: C 63.35% H 5.35% N 7.56% Br 21.48%

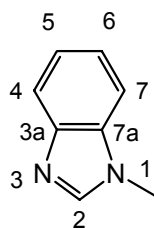
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2^+$ 273.1386, gef. 273.1381 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3337, 3164, 3131, 3051$ (m, C-H, arom.), 2964, 2911 (m, C-H, aliph.), 1623 (m), 1574 (m), 1549 (s), 1525 (m), 1505 (w), 1474 (w), 1450 (s), 1416 (w), 1263 (w), 1157 (vs), 1107 (w), 1082, 1038 (m), 1018 (w), 962 (w), 897 (w), 855 (m), 798 (m), 739 (w), 723 (m), 612 (s), 595 (w), 519 (s) cm^{-1} .

5.15 Versuche zu Kapitel 4.12

1-Methylbenzimidazol (75)^[61]



75

Zu einer Lösung aus 0.8 g (3.00 mmol) 18-Krone-6 in 80 ml Diethylether wurde 3.9 g (35.0 mmol) Kalium-*tert.*-butylat gegeben. Dann wurde 3.54 g Benzimidazol zugegeben und 15 min gerührt. Das Alkylierungsmittel Methyljodid wurde in 20 ml Diethylether gelöst und unter Eisbadkühlung zugetropft. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Reaktionsgemisch filtriert. Die Feststoffe wurden mehrmals mit Diethylether gewaschen und zusammen mit dem Filtrat einrotiert. Mit

dem Rückstand wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt. Man erhielt 1.87 g (47%) 1-Methylbenzimidazol als gelblich-weißen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

Sdp.: 120 °C / 20 mbar

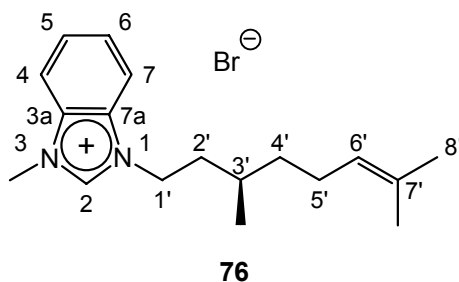
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

δ = 3.82 (s, 3H, N-CH₃), 7.27-7.33 (m, 4H, 5-H, 6-H), 7.38 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, 7-H), 7.81 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, 4-H), 7.85 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃):

δ = 31.0 (N-CH₃), 109.3 (C-7), 120.3 (C-4), 122.1 (C-5), 122.9 (C-6), 134.6 (C-7a), 143.5 (C-2'), 143.7 (C-3a) ppm.

(3'*R*)-3-Methyl-1-citronellyl-benzimidazoliumbromid (76)



Eine Lösung aus 1.24 g (5.67 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.75 g (5.67 mmol) 1-Methylbenzimidazol wurde 3 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Die Umkristallisation erfolgte aus Chloroform und wurde mit Diethylether in der Kälte ausgefällt. Es wurden 1.73 g (87%) (3'*R*)-3-Methyl-1-citronellyl-benzimidazoliumbromid als orange, wachsartiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -10.8^\circ$ (*c* = 1.00 in CHCl₃)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.07$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.19-1.88 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.58 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.18 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.35 (s, 3H, N- CH_3), 4.44-4.67 (m, 2H, 1'-H), 5.05 (tq, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, 6'-H), 7.67-7.76 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 7.80 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, 4-H), 11.42 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 25.3 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.2 (C-3'), 33.9 (N- CH_3), 36.6 (C-2'), 36.7 (C-4'), 46.1 (C-1'), 112.8 (C-4), 113.1 (C-7), 124.0 (C-6'), 127.3 (C-5), 127.3 (C-6), 131.0, (C-7a), 131.8 (C-7'), 132.1 (C-3a), 143.1 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

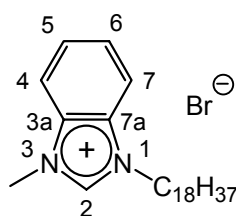
$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrN}_2$ (351.32) ber.:	C 61.54%	H 7.75%	N 7.97%	Br 22.74%
gef.:	C 61.07%	H 7.65%	N 7.97%	Br 22.27%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2^+$ 271.2169, gef. 271.2171 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3409, 3140, 3022$ (m, C-H, arom.), 2961, 2915, 2853 (s, C-H, aliph.), 1619 (m), 1568 (s), 1461 (m), 1378 (w), 1352 (w), 1269 (w), 1207 (w), 1137 (w), 1013 (w), 755 (vs), 567 (w) cm^{-1} .

3-Methyl-1-octadecyl-benzimidazoliumbromid (77)



77

Eine Lösung aus 2.76 g (8.25 mmol) Octadecylbromid, 1.09 g (8.25 mmol) 1-Methylbenzimidazol und 10 ml Chloroform wurde 3 d auf 50 °C erwärmt und dabei ständig gerührt. Nach Zugabe von Petrolether wurde der ausfallende Feststoff abfiltriert und

2x mit Petrolether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurden 3.18 g (83%) 3-Methyl-1-octadecyl-benzimidazoliumbromid als weißer Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, 18'-H), 1.24-1.31 (m, 26H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H, 12'-H, 13'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H), 1.33-1.38 (m, 2H, 4'-H), 1.40-1.44 (m, 2H, 3'-H), 2.03-2.09 (m, 2H, 2'-H), 4.34 (s, 3H, N- CH_3), 4.60, (t, J = 7.6 Hz, 2H, 1'-H), 7.66-7.71 (m, 2H, 4-H, 7-H), 7.72-7.77 (m, 1H, 6-H), 7.77-7.79 (m, 1H, 5-H), 11.25 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

δ = 14.1 (C-18'), 22.7 (C-17'), 26.6 (C-2'), 29.0 (C-3'), 29.4 (C-4'), 29.4, 29.5, 29.6, 29.7 (C-5', C-6', C-7', C-8', C-9', C-10', C-11', C-12', C-13', C-14', C-15'), 31.9 (C-16'), 33.9 (N- CH_3), 47.8 (C-1'), 112.9 (C-4), 113.1 (C-7), 127.2 (C-5), 127.3, (C-6), 131.2 (C-7a), 132.1 (C-3a), 143.0 (C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{BrN}_2$ (465.55) ber.: C 67.08% H 9.74% N 6.02% Br 17.16%
gef.: C 64.88% H 9.79% N 5.83% Br 16.91%

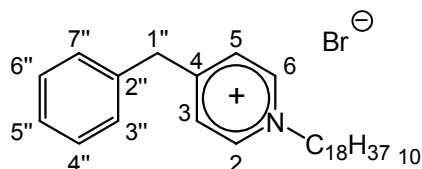
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{N}_2^+$ 385.3577, gef. 385,3576 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3482 (m), 3430 (m), 3403 (m), 3240, 3144, 3059 (m, C-H, arom.), 2914, 2849 (vs, C-H, aliph.), 1621 (m), 1571 (s), 1489 (w), 1469 (s), 1432 (w), 1379 (w), 1354 (m), 1217 (m), 1138 (w), 1099 (w), 875 (w), 767 (s), 749 (s), 718 (m), 610 (m), 572 (m) cm^{-1} .

5.16 Versuche zu Kapitel 4.13

4-Benzyl-1-octadecylpyridiniumbromid (79)



79

Eine Lösung aus 2.35 g (7.05 mmol) Octadecylbromid und 1.19 g (7.05 mmol) 4-Benzylpyridin wurde 3 d auf 110 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 1x mit Petrolether und 1x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum löste man in wenigen ml Chloroform und fällte mit Petrolether aus (eventuell kühlen, falls kein Feststoff ausfällt). Es wurde 1 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet und man erhielt 3.34 g (94%) 4-Benzyl-1-octadecylpyridiniumbromid als weißen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, 18'-H), 1.13-1.30 (m, 30H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H, 12'-H, 13'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H), 2.00 (t, J = 6.8 Hz, 2H, 2'-H), 4.25 (s, 2H, 1''-H), 4.92 (t, J = 7.4 Hz, 2H, 1'-H), 7.20 (d, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.28-7.40 (m, 3H, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 7.85 (d, J = 6.6 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.45 (d, J = 6.7 Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

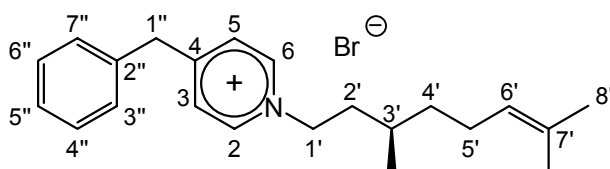
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

δ = 14.1 (C-18'), 22.7 (C-17'), 26.8 (C-2'), 29.1 (C-3'), 29.4, 29.6, 29.7 (C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9', C-10', C-11', C-12', C-13', C-14', C-15'), 31.2 (C-16'), 41.6 (C-1''), 61.2 (C-1'), 127.9 (C-5''), 128.1 (C-4'', C-6''), 129.3 (C-3, C-5), 129.4 (C-3'', C-7''), 136.0 (C-2''), 145.0 (C-2, C-5), 161.2 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

C₃₀H₄₈BrN (502.61) ber.: C 71.69% H 9.63% N 2.79% Br 15.90%
 gef.: C 70.45% H 9.48% N 2.70% Br 17.00%

HRMS (ESI): ber. für C₃₀H₄₈N⁺ 422.3781, gef. 422.3788 [M⁺].



80

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 2998 (w, C-H, arom.), 2915, 2848 (s, C-H, aliph.), 1639 (s), 1598 (w), 1569 (w), 1519 (m), 1493 (m), 1467 (s), 1284 (w), 1236 (w), 1169 (m), 1075 (w), 1027 (w), 870 (m), 856 (m), 731 (s), 598 (s) cm⁻¹.

(3'*R*)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumbromid (80)

Eine Lösung aus 1.10 g (5.02 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 0.85 g (5.02 mmol) 4-Benzylpyridin wurde 1 d auf 80 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 1x mit Petrolether und 1x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 1 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) getrocknet und man erhielt 1.84 g (94%) (3'*R*)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumbromid als dunkelrotes, zähes Öl.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -5.7^\circ$ (c = 1.00 in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.14-1.84 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.56 (s, 3H, 8'-H), 1.64 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.85-2.17 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.24 (s, 2H, 1''-H), 4.89-4.96 (m, 2H, 1'-H), 4.98-5.10 (m, 1H, 6'-H), 7.23-7.28 (m, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.29-7.40 (m, 3H,

4''-H, 5''-H, 6''-H), 7.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.41 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.2 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.7 (C-2'), 39.1 (C-4'), 41.6 (C-1''), 59.7 (C-1'), 124.1 (C-6'), 127.9 (C-5''), 128.2 (C-4'', C-6''), 129.3 (C-3, C-5), 129.4 (C-3'', C-7''), 131.7 (C-7'), 135.6 (C-2''), 144.6 (C-2, C-6), 161.3 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

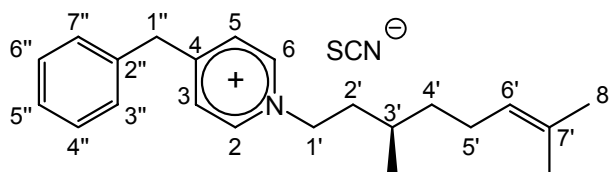
$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BrN}$ (388.38) ber.:	C 68.03%	H 7.79%	N 3.61%	Br 20.57%
gef.:	C 67.46%	H 7.61%	N 3.85%	Br 18.99%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}^+$ 308.2373, gef. 308.2374 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3114$ (m, C-H, arom.), 2958, 2914, 2853 (s, C-H, aliph.), 1638 (vs), 1598 (m), 1569 (m), 1517 (m), 1495 (m), 1468 (m), 1452 (s), 1377 (m), 1169 (vs), 1030 (m), 734 (vs), 699 (vs), 613 (s), 600 (m), 552 (w) cm^{-1} .

(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumthiocyanat (81)



81

Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.62 mmol) (3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.05 g (0.62 mmol) Natriumthiocyanat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 20 ml Wasser gewaschen.

Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.16 g (70%) (3'R)-1(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumthiocyanat als dunkelrotes, zähes Öl.

Reinheit: 92% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -6.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.06$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.14-1.89 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.65 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.91-2.17 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.28 (s, 2H, 1''-H), 4.71-4.85 (m, 2H, 1'-H), 4.94-5.06 (m, 1H, 6'-H), 7.20-7.28 (m, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.30-7.39 (m, 3H, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 7.85 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.92 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ (7'- CH_3), 19.1 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 36.6 (C-2'), 38.9 (C-4'), 41.7 (C-1''), 60.3 (C-1'), 123.9 (C-6'), 127.7 (C-5''), 128.4 (C-4'', C-6''), 129.4 (C-3, C-5), 129.5 (C-3'', C-7''), 131.9 (C-7'), 135.4 (C-2''), 144.0 (C-2, C-6), 160.8 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

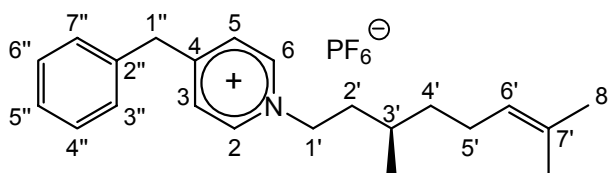
$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$ (371.40) ber.:	C 61.44%	H 9.50%	N 7.54%	Br 21.51%
gef.:	C 61.21%	H 9.69%	N 7.32%	Br 21.41%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}^+$ 308.2373, gef. 308.2367 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3117, 3027$ (m, C-H, arom.), 2962, 2918, 2854 (s, C-H, aliph.), 2361 (s), 2047 (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1669 (w), 1638 (m), 1596 (w), 1495 (w), 1451 (m), 1378 (w), 1318 (w), 1170 (w), 1075 (w), 943 (m), 736 (m), 699 (s), 614 (m) cm^{-1} .

(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumhexafluorophosphat (82)



82

Zu einer Lösung aus 0.22 g (0.57 mmol) (3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumbromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.10 g (0.57 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 20 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.20 g (77%) (3'R)-1(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumhexafluorophosphat als dunkelrotes, zähes Öl.

Reinheit: 94% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -6.2^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.95$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.17-1.79 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.55 (s, 3H, 8'-H), 1.63 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.86-2.09 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.20 (s, 2H, 1''-H), 4.42-4.56 (m, 2H, 1'-H), 5.00-5.03 (m, 1H, 6'-H), 7.17-7.26 (m, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.27-7.36 (m, 3H, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 7.73 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.52 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.8 (3'- CH_3), 25.1 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 36.5 (C-2'), 38.5 (C-4'), 41.4 (C-1''), 60.1 (C-1'), 123.9 (C-6'), 127.8 (C-5''), 128.3 (C-4'', C-6''), 129.4 (C-3, C-5), 129.4 (C-3'', C-7''), 131.9 (C-7'), 135.6 (C-2''), 143.2 (C-2, C-6), 161.9 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

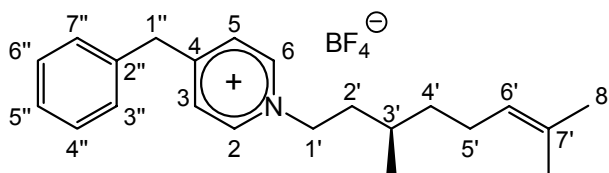
$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$ (371.40) ber.:	C 61.44%	H 9.50%	N 7.54%	Br 21.51%
gef.:	C 61.21%	H 9.69%	N 7.32%	Br 21.41%

HRMS (ESI): ber. für $C_{22}H_{30}N^+$ 308.2373, gef. 308.2375 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3134, 3066 (m, C-H, arom.), 2964, 2927 (s, C-H, aliph.), 2362 (s), 2162 (w), 1971 (w), 1641 (s), 1600 (w), 1573 (w), 1515 (w), 1496 (w), 1469 (m), 1454 (m), 1382 (w), 1281 (w), 1229 (w), 1168 (m), 1076 (m), 1056 (m), 825 (vs), 736 (s), 700 (s), 614 (w), 601 (w), 555 (vs), 516 (m) cm^{-1} .

(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumtetrafluoroborat (83)



83

Zu einer Lösung aus 0.27 g (0.70 mmol) (3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridinium-bromid in 5 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.08 g (0.70 mmol) Natrium-tetrafluoroborat in 5 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rota-tionsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 20 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.22 g (80%) (3'R)-1(3'R)-4-Benzyl-1-citronellylpyridiniumtetrafluoroborat als dun-ke-lrotes, zähes Öl.

Reinheit: 93% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -6.8^\circ$ ($c = 1.00$ in $CHCl_3$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.96 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.18-1.80 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.55 (s, 3H, 8'-H), 1.63 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.86-2.00 (m, 3H, 3'-H, 5'-H), 4.20 (s, 2H, 1''-H), 4.50-4.62 (m, 2H, 1'-H), 5.00-5.03 (m, 1H, 6'-H), 7.18-7.27 (m, 2H, 3''-H, 7''-H), 7.28-7.36 (m, 3H, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 7.77 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.68 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ ($7'$ - CH_3), 18.9 ($3'$ - CH_3), 25.1 ($\text{C}-5'$), 25.7 ($\text{C}-8'$), 29.9 ($\text{C}-3'$), 36.6 ($\text{C}-2'$), 38.7 ($\text{C}-4'$), 41.5 ($\text{C}-1''$), 60.0 ($\text{C}-1'$), 124.0 ($\text{C}-6'$), 127.8 ($\text{C}-5''$), 128.3 ($\text{C}-4''$, $\text{C}-6''$), 129.3 ($\text{C}-3$, $\text{C}-5$), 129.4 ($\text{C}-3''$, $\text{C}-7''$), 131.8 ($\text{C}-7'$), 135.6 ($\text{C}-2''$), 143.9 ($\text{C}-2$, $\text{C}-6$), 161.6 ($\text{C}-4$) ppm..

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$ (371.40) ber.: C 61.44% H 9.50% N 7.54% Br 21.51%
 gef.: C 61.21% H 9.69% N 7.32% Br 21.41%

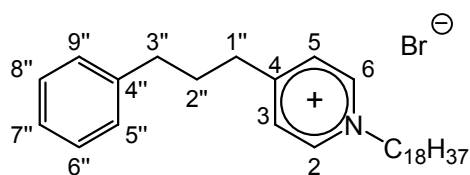
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}^+$ 308.2373, gef. 308.2378 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3129$, 3065 (m, C-H, aromat.), 2963 , 2927 (m, C-H, aliph.), 1672 (w), 1640 (s), 1601 (w), 1572 (w), 1518 (w), 1496 (w), 1470 (m), 1454 (m), 1381 (m), 1283 (m), 1283 (w), 1169 (w), 1030 (vs), 847 (w), 804 (w), 764 (w), 736 (s), 701 (s) cm^{-1} .

5.17 Versuche zu Kapitel 4.14

1-Octadecyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid (85)



85

Eine Lösung aus 1.82 g (5.46 mmol) Octadecylbromid und 1.08 g (5.46 mmol) 4-(3-Phenylpropyl)-pyridin wurde 3 d auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Rohprodukt wurde 1x mit Petrolether und 1x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum löste man in wenigen ml Chloroform und fällte mit Petrolether aus (eventuell kühlen, falls kein Feststoff ausfällt). Es wurde 1 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet und man erhielt 4.64 g (85%) 1-Octadecyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridinium-bromid als weißen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -3.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 18'-H), 1.12-1.40 (m, 30H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 10'-H, 11'-H, 12'-H, 13'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H), 1.95-2.11 (m, 4H, 2'-H, 2''-H), 2.71 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 2.89 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3''-H), 4.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1'-H), 7.14-7.22 (m, 2H, 5''-H, 9''-H), 7.23-7.33 (m, 3H, 6''-H, 7''-H, 8''-H), 7.85 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.41 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-18'), 22.7 (C-17'), 26.1 (C-2'), 29.1 (C-3'), 29.4, 29.5, 29.6, 29.7 (C-4', C-5', C-6', C-7', C-8', C-9', C-10', C-11', C-12', C-13', C-14', C-15', C-16'), 31.0 (C-2''), 32.0 (C-16'), 35.1 (C-1'', C-3''), 61.2 (C-1'), 126.4 (C-7''), 128.0 (C-6'', C-8''), 128.4 (C-3, C-5), 128.6 (C-5'', C-9''), 140.4 (C-4''), 144.5 (C-2, C-6), 162.5 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

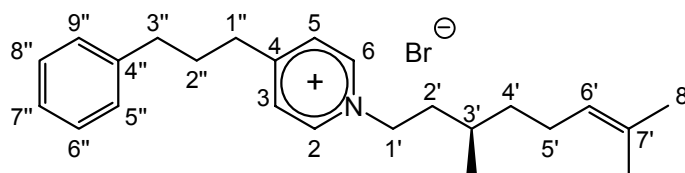
$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{BrN}$ (530.67) ber.:	C 72.43%	H 9.88%	N 2.64%	Br 15.06%
gef.:	C 72.22%	H 9.73%	N 2.64%	Br 15.02%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}^+$ 450.4094, gef. 450.4099 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 2999$ (w, C-H, arom.), 2915, 2848 (s, C-H, aliph.), 1639 (m), 1568 (w), 1518 (w), 1496 (m), 1470 (s), 1380 (m), 1233 (w), 1176 (s), 1077 (w), 1024 (s), 867 (w), 845 (s) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid (86)



86

Eine Lösung aus 3.30 g (15.1 mmol) (3*R*)-Citronellylbromid und 2.97 g (15.1 mmol) 4-(3-Phenylpropyl)-pyridin wurde 1 d auf 90 °C erwärmt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) bei 40 °C getrocknet und man erhielt 6.19 g (98%) (3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid als orange-rotes, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -4.4^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.02$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.15-1.90 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.65 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.93-2.11 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 2.71 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 2.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3''-H), 4.78-5.01 (m, 2H, 1'-H), 5.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.14-7.32 (m, 5H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H), 7.87 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.39 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

$\delta = 17.8$ (7'-CH₃), 19.2 (3'-CH₃), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 31.0 (C-2''), 35.2 (C-1'', C-3''), 36.7 (C-2'), 39.1 (C-4'), 59.7 (C-1'), 124.0 (C-6'), 126.4 (C-7''), 128.1 (C-5'', C-9''), 128.4 (C-6'', C-8''), 128.6 (C-3, C-5), 131.7 (C-7'), 140.4 (C-4''), 144.5 (C-2, C-6), 162.6 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

C ₂₄ H ₃₄ BrN (416.44) ber.:	C 69.22%	H 8.23%	N 3.36%	Br 19.19%
gef.:	C 68.11%	H 8.21%	N 3.32%	Br 18.81%

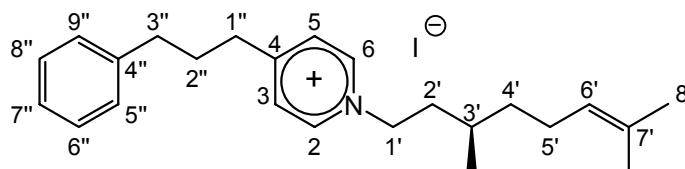
MS (FAB):

m/z (%) = 753 (1) [C₄₈H₇₀BrN₂⁺], 336 (100) [M⁺], 198 (6) [C₁₄H₁₆N⁺], 106 (5), 69 (6).

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 2989 (m, C-H, arom.), 2922, 2855 (s, C-H, aliph.), 1641 (s), 1569 (w), 1522 (m), 1496 (w), 1476 (w), 1452 (s), 1379 (m), 1237 (w), 1173 (s), 1026 (w), 887 (w), 853 (w), 752 (m), 704 (m), 633 (s), 553 (s), 536 (s) cm⁻¹.

(3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumiodid (87)



87

Zu einer Lösung aus 1.25 g (3.00 mmol) (3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid in 10 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.45 g (3.00 mmol) Natriumiodid in 10 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und 2 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 0.76 g (56%) (3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumiodid als orange-rotes, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -29.6^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl₃)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 1.02 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'-CH₃), 1.16-1.88 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.66 (s, 3H, 7'-CH₃), 1.91-2.12 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 2.71 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 2.89 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, 3''-H), 4.73-4.94 (m, 2H, 1'-H), 5.04 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.15-7.33 (m, 5H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H), 7.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 9.20 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.8$ ($7'$ - CH_3), 19.3 ($3'$ - CH_3), 25.2 (C- $5'$), 25.7 (C- $8'$), 30.0 (C- $3'$), 31.0 (C- $2''$), 35.1 , 35.2 (C- $1''$, C- $3''$), 36.7 (C- $2'$), 38.9 (C- $4'$), 59.9 (C- $1'$), 124.0 (C- $6'$), 126.4 (C- $7''$), 128.1 (C- $5''$, C- $9''$), 128.5 (C- $6''$, C- $8''$), 128.7 (C- 3 , C- 5), 131.8 (C- $7'$), 140.4 (C- $4''$), 144.2 (C- 2 , C- 6), 162.9 (C- 4) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{IN}$ (463.44) ber.: C 62.20% H 7.39% N 3.02% Br 27.38%
 gef.: C 62.49% H 7.36% N 3.00% Br 26.68%

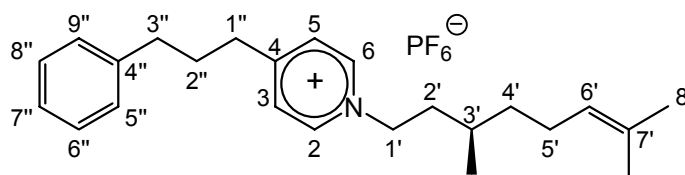
MS (FAB):

m/z (%) = 800 (1) [$\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{IN}_2^+$], 336 (100) [M^+], 198 (7) [$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}^+$], 147 (7), 106 (5), 73 (19).

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 2997$ (m, C-H, arom.), 2953, 2920, 2854 (s, C-H, aliph.), 1639 (s), 1602 (w), 1570 (w), 1519 (m), 1496 (w), 1452 (s), 1377 (m), 1235 (w), 1172 (s), 1026 (w), 849 (m) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumhexafluorophosphat (88)



88

Zu einer Lösung aus 1.25 g (3.00 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid in 10 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.55 g (3.00 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 10 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Kaliumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und 2 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt

0.93 g (65%) (3'*R*)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumhexafluorophosphat als orange-rotes, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -7.5^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.96$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.19-1.87 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.65 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.90-2.08 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 2.68 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 2.85 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3''-H), 4.43-5.00 (m, 2H, 1'-H), 5.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.14-7.31 (m, 5H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H), 7.71 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.52 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.8 (3'- CH_3), 25.1 (C-5'), 25.7 (C-8'), 29.9 (C-3'), 30.9 (C-2''), 35.0, 35.1 (C-1'', C-3''), 36.6 (C-2'), 38.5 (C-4'), 60.1 (C-1'), 124.0 (C-6'), 126.3 (C-7''), 128.2 (C-5'', C-9''), 128.5 (C-6'', C-8''), 128.6 (C-3, C-5), 131.9 (C-7'), 140.5 (C-4''), 143.4 (C-2, C-6), 163.1 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{NP}$ (481.50) ber.: C 59.87% H 7.12% N 2.91%
gef.: C 60.33% H 7.14% N 2.91%

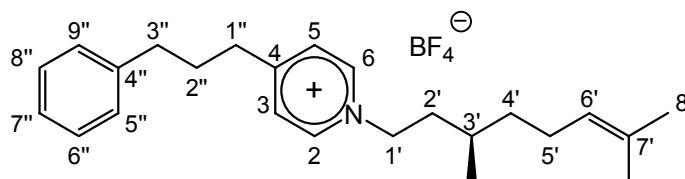
MS (FAB):

m/z (%) = 816 (1) [$\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}^+$], 336 (100) [M^+], 224 (5), 198 (8) [$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}^+$], 106 (7), 83 (9), 69 (19).

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3081, 3023$ (m, C-H, arom.), 2959, 2925, 2852 (s, C-H, aliph.), 1645 (s), 1520 (m), 1495 (w), 1468 (m), 1453 (m), 1385 (m), 1176 (s), 804 (vs), 741 (vs), 701 (s) cm^{-1} .

(3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumtetrafluoroborat (89)



89

Zu einer Lösung aus 1.25 g (3.00 mmol) (3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumbromid in 10 ml Aceton wurde eine Lösung aus 0.33 g (3.00 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 10 ml Aceton gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man das entstandene Natriumbromid ab und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und 2 x mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 1.10 g (87%) (3'R)-1-Citronellyl-4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumtetrafluoroborat als orange-rotes, zähes Öl.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -8.2^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.97$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 1.17-1.89 (m, 4H, 2'-H, 4'-H), 1.57 (s, 3H, 8'-H), 1.65 (s, 3H, 7'- CH_3), 1.92-2.09 (m, 5H, 3'-H, 5'-H, 2''-H), 2.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1''-H), 2.86 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3''-H), 4.49-4.99 (m, 2H, 1'-H), 5.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.14-7.31 (m, 5H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H), 7.77 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.72 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.7$ (7'- CH_3), 18.9 (3'- CH_3), 25.2 (C-5'), 25.7 (C-8'), 30.0 (C-3'), 30.9 (C-2''), 35.1 (C-1'', C-3''), 36.6 (C-2'), 38.7 (C-4'), 60.0 (C-1'), 124.0 (C-6'), 126.4 (C-7''), 128.1 (C-5'', C-9''), 128.5 (C-6'', C-8''), 128.6 (C-3, C-5), 131.8 (C-7'), 140.5 (C-4''), 143.8 (C-2, C-6), 162.9 (C-4) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{24}H_{34}BF_4N$ (423.34) ber.: C 68.09% H 8.10% N 3.31%

gef.: C 68.12% H 8.05% N 3.48%

MS (FAB):

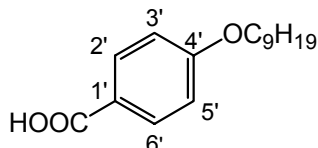
m/z (%) = 759 (1) [$C_{48}H_{68}BF_4N_2^+$], 336 (100) [M^+], 198 (7) [$C_{14}H_{16}N^+$], 106 (5), 69 (9).

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3131, 3071, 3026 (m, C-H, arom.), 2968, 2923, 2857 (s, C-H, aliph.), 1639 (s), 1518 (m), 1471 (s), 1382 (w), 1286 (w), 1230 (w), 1095 (w), 1034 (vs), 987 (w), 863 (m), 845 (m), 755 (m), 701 (s) cm^{-1} .

5.18 Versuche zu Kapitel 4.15

4-Nonyloxy-benzoesäure (90a)^[65]

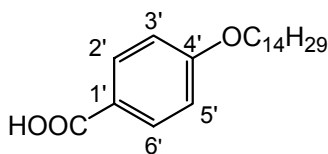


90a

Zu einer Suspension aus 2.85 g (50.8 mmol) KOH in 30 ml Diethylenglycol wurde 3.00 g (21.7 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure gegeben. Es wurde unter Rühren auf 50 °C erwärmt bis eine homogene Lösung entstand. Dann wurden 4.97 g (24 mmol) Nonylbromid hinzugefügt und für 12 h bei 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. gebracht und mit 15 ml 10%tiger Salzsäure angesäuert. Es wurde 2x mit 25 ml Diethylether extrahiert und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wurden 5.19 g (90%) 4-Nonyloxy-benzoesäure als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 97% (GC)

4-Tetradecyloxy-benzoesäure (90b)^[65]

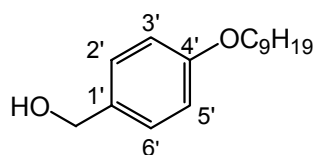


90b

Zu einer Suspension aus 2.85 g (50.8 mmol) KOH in 30 ml Diethylenglycol wurde 3.00 g (21.7 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure gegeben. Es wurde unter Rühren auf 50 °C erwärmt bis eine homogene Lösung entstand. Dann wurden 6.65 g (24.0 mmol) Tetradecylbromid hinzugefügt und für 12 h bei 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. gebracht und mit 15 ml 10%tiger Salzsäure angesäuert. Es wurde 2x mit 25 ml Diethylether extrahiert und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wurden 6.54 g (90%) 4-Tetradecyloxy-benzoesäure als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 97% (GC)

4-Nonyloxy-benzylalkohol (93a)



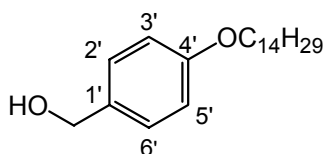
93a

Zu einer Eisbad gekühlten Suspension aus 1.32 g (5.00 mmol) 4-Nonyloxy-benzoesäure in 220 ml THF wurde langsam 0.38 g (10.0 mmol) LiAlH₄ hinzugegeben. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und dann vorsichtig mit gesättigter NaSO₄-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase filtriert. Man trocknete über Na₂SO₄ und rotierte das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer ein, solange bis auch letzte Wasserreste entfernt wurden. Der Rückstand wurde in CHCl₃ aufgenommen und erneut filtriert.

Nach dem Einrotieren des Filtrats wurden 0.72 g (58%) 4-Nonyloxy-benzylalkohol als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 96% (GC)

4-Tetradecyloxy-benzylalkohol (93b)

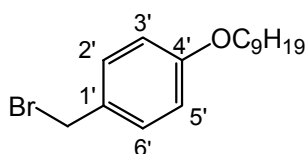


93b

Zu einer Eisbad gekühlten Lösung aus 2.90 g (9.15 mmol) 4-Tetradecyloxy-benzoesäure in 220ml THF wurde langsam 0.87 g (22.9 mmol) LiAlH_4 hinzugegeben. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und dann vorsichtig mit gesättigter NaSO_4 -Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase filtriert. Man trocknete über Na_2SO_4 und rotierte das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer ein, solange bis auch letzte Wasserreste entfernt wurden. Der Rückstand wurde in CHCl_3 aufgenommen und erneut filtriert. Nach dem Einrotieren des Filtrats wurden 2.90 g (99%) 4-Tetradecyloxy-benzylalkohol als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 97% (GC)

4-Nonyloxy-benzylbromid (94a)

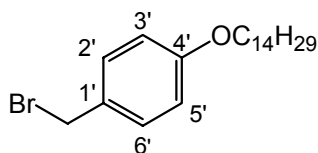


94a

Zu einer Eisbad gekühlten Lösung aus 0.72 g (2.88 mmol) 4-Nonyloxy-benzylalkohol in 100 ml THF und 0.13 g (1.65 mmol) Pyridin wurde bei 0 °C eine Lösung aus 0.92 g (3.41 mmol) PBr₃ in 25 ml THF hinzuge tropft. Es wurde 30 min bei 0 °C und dann 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer eingeengt. Man löste in Petrolether auf und filtrierte über Kieselgel. Nach erneutem Einrotieren erhielt man 0.62 g (69%) 4-Nonyloxy-benzylbromid als weißen Feststoff. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 95% (GC)

4-Tetradecyloxy-benzylbromid (94b)

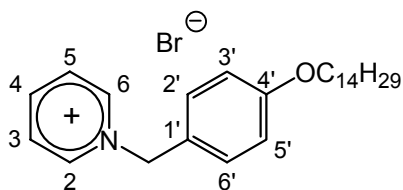


94b

Zu einer Eisbad gekühlten Lösung aus 2.90 g (9.05 mmol) 4-Tetradecyloxy-benzylalkohol in 200 ml THF und 0.41 g (5.18 mmol) Pyridin wurde bei 0 °C eine Lösung aus 2.90 g (10.7 mmol) PBr₃ in 50 ml THF hinzuge tropft. Es wurde 30 min bei 0 °C und dann 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer eingeengt. Man löste in Petrolether auf und filtrierte über Kieselgel. Nach erneutem Einrotieren erhielt man 1.37 g (40%) 4-Tetradecyloxy-benzylbromid als weißen Feststoff. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Reinheit: 94% (GC)

1-(4'-Tetradecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid (95)



95

Eine Lösung aus 0.53 g (1.38 mmol) 4-Tetradecyloxy-benzylbromid und 5.00 g (63.2 mmol) Pyridin wurde 3 d auf 60 °C erhitzt. Das überschüssige Pyridin wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt 1x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Die Umkristallisation erfolgte aus heißen Chloroform unter Zugabe von Diethylether bis ein Niederschlag ausfällt. Nach der Umkristallisation wurden 0.53 g (83%) 1-(4'-Tetradecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid als weißer, wachsartiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, 14''-H), 1.25-1.43 (m, 22H, 3''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H, 12''-H, 13''-H), 1.72-1.80 (m, 2H, 2''-H), 3.90 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, 1''-H), 6.26 (s, 2H, N-CH₂), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.66 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 8.02 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 8.42 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, 4-H), 9.60 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (C-14''), 22.7 (C-13''), 26.0 (C-2''), 29.2 (C-3''), 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7 (C-4'', C-5'', C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10'', C-11''), 31.9 (C-12''), 63.8 (N-CH₂), 68.2 (C-1''), 115.4 (C-3, C-5'), 124.6 (C-1'), 128.2 (C-3, C-5), 131.4 (C-2', C-6'), 144.9 (C-2, C-6), 145.0 (C-4), 160.4 (C-4') ppm.

Elementaranalyse:

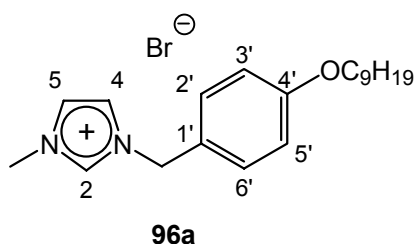
C ₂₆ H ₄₀ BrNO (462.51) ber.:	C 67.52%	H 8.72%	N 3.03%	Br 17.28%
gef.:	C 64.16%	H 8.64%	N 3.01%	Br 16.99%

HRMS (ESI): ber. für $C_{26}H_{40}NO^+$ 382.3104, gef. 382.3103 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3122, 3072, 3043, 3014 (m, C-H, arom.), 2953, 2917, 2849 (s, C-H, aliph.), 1630 (w), 1609 (m), 1581 (w), 1514 (m) 1297 (w), 1248 (vs, O-C), 1182 (s), 1150 (w), 843 (m), 798 (s), 751 (s), 719 (s), 677 (s), 608 (s), 556 (s) cm^{-1} .

1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (96a)



Eine Lösung aus 0.62 g (2.01 mmol) 4-Tetradecyloxy-benzylbromid und 0.21 g (2.50 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 60 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum löste man in wenigen ml Chloroform und fällte mit Diethylether aus. Es wurde 1 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet und man erhielt 0.51 g (64%) 1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid als blaugelben, wachsartigen Feststoff.

Reinheit: 94% (NMR)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, 9''-H), 1.28-1.35 (m, 10H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H), 1.40-1.45 (m, 2H, 3''-H), 1.73-1.79 (m, 2H, 2''-H), 3.92 (t, J = 6.6 Hz, 2H, 1''-H), 4.07 (s, 3H, N- CH_3), 5.50 (s, 2H, N- CH_2), 6.87-6.89 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.39 (s, 1H, 4-H), 7.43-7.45 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.52 (s, 1H, 5-H), 10.33 (s, 1H, 2-H) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ = 14.1 (C-9''), 22.7 (C-8''), 26.0 (C-3''), 29.2 (C-5''), 29.3 (C-2''), 29.4 (C-4''), 29.5 (C-6''), 31.9 (C-7''), 36.8 (N- CH_3), 52.9 (N- CH_2), 68.2 (C-1''), 115.3 (C-3', C-5'), 121.8 (C-5), 123.6 (C-4), 124.7 (C-4'), 130.7 (C-2', C-6'), 137.1 (C-2), 160.0 (C-1') ppm.

Elementaranalyse:

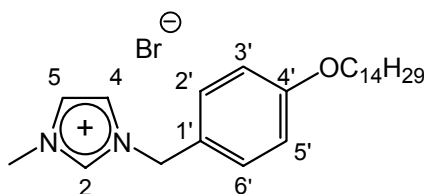
C₂₀H₃₁BrN₂O (395.38) ber.: C 60.76% H 7.90% N 7.09% Br 20.21%
 gef.: C 60.71% H 7.84% N 7.02% Br 20.18%

HRMS (ESI): ber. für C₂₀H₃₁N₂O⁺ 315.2431, gef. 315.2432 [M⁺].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3143, 3070 (m, C-H, arom.), 2916, 2848 (vs, C-H, aliph.), 1611 (s), 1561 (s), 1514 (s), 1468 (s), 1394 (m), 1306 (m), 1247 (vs, O-C), 1158 (s), 1039 (w), 1023 (w), 845 (s), 750 (w), 719 (m), 703 (m), 660 (m), 616 (w), 573 (w), 526 (w), 513 (w) cm⁻¹.

1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (96b)



96b

Eine Lösung aus 0.71 g (1.85 mmol) 4-Tetradecyloxy-benzylbromid und 0.92 g (11.2 mmol) 1-Methylimidazol wurde 3 d auf 60 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum löste man in wenigen ml Chloroform und fällte mit Diethylether aus. Es wurde 1 d im Vakuum (ca. 10⁻¹–10⁻³ Torr) getrocknet und man erhielt 0.44 g (51%) 1-Methyl-3-(4'-tetradecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid als weißen, wachsartigen Feststoff.

Reinheit: 94% (NMR)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, 14''-H), 1.28-1.46 (m, 22H, 3''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H, 12''-H, 13''-H), 1.71-1.82 (m, 2H, 2''-H), 3.92 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 1''-H), 4.07 (s, 3H, N-CH₃), 5.50 (s, 2H, N-CH₂), 6.88 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.31 (s, 1H, 4-H), 7.40-7.45 (m, 3H, 5-H, 2'-H, 6'-H) 10.47 (s, 1H, 2-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1 (C-14''), 22.7 (C-13''), 26.0 (C-2''), 29.2 (C-3''), 29.4, 29.6, 29.7 (C-4'', C-5'', C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10'', C-11''), 31.9 (C-12''), 36.8 (N-CH₃), 53.0 (N-CH₂), 68.2 (C-1'), 115.3 (C-3', C-5'), 121.6 (C-5), 123.4 (C-4), 124.6 (C-1'), 130.7 (C-2'', C-6''), 137.4 (C-2), 160.1 (C-4') ppm.

Elementaranalyse:

C₂₅H₄₁BrN₂O (465.51) ber.: C 64.50% H 8.88% N 6.02% Br 17.16%
 gef.: C 62.32% H 8.56% N 6.97% Br 16.48%

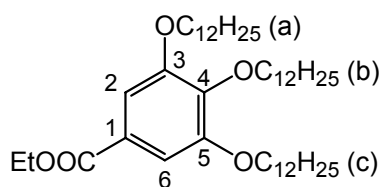
HRMS (ESI): ber. für C₂₅H₄₁N₂O⁺ 385.3213, gef. 385.3204 [M⁺].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3143, 3070 (m, C-H, arom.), 2916, 2848 (vs, C-H, aliph.), 1611 (s), 1561 (s), 1514 (s), 1468 (s), 1394 (m), 1305 (m), 1247 (vs, O-C), 1158 (s), 1039 (w), 1023 (w), 688 (m), 633 (vs), 530 (vs), 501 (vs) cm⁻¹.

5.19 Versuche zu Kapitel 4.16

3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzoesäureethylester (99)^[66]



99

Eine Suspension aus 1.10 g (5.57 mmol) 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäureethylester, 4.63 g (3.37 mmol) K₂CO₃, 4.97 g (19.9 mmol) Dodecylbromid in 10 ml DMF wurde in einem Rundkolben durch Evakuieren von Sauerstoff befreit und mit Argon gefüllt. Dann wurde unter Rühren 6 h bei 70 °C erhitzt und die Reaktionsmischung wurde zu einer Lösung aus 50 ml Essigsäureethylester und 50 ml Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 3x mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser, gesättigter NH₄Cl-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknete über Na₂SO₄

und filtrierte über Celite. Die resultierende Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert. So wurden 2.44 g (62%) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzoesäureethylester als weißer Feststoff erhalten.

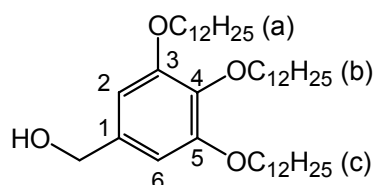
Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 9H, 12'a-H, 12'b-H, 12'c-H), 1.188-1.26 (m, 48H, 4'a-H, 4'b-H, 4'c-H, 5'a-H, 5'b-H, 5'c-H, 6'a-H, 6'b-H, 6'c-H, 7'a-H, 7'b-H, 7'c-H, 8'a-H, 8'b-H, 8'c-H, 9'a-H, 9'b-H, 9'c-H, 10'a-H, 10'b-H, 10'c-H, 11'a-H, 11'b-H, 11'c-H), 1.35-1.49 (m, 6H, 3'a-H, 3'b-H, 3'c-H), 1.59 (s, 3H, O-CH₂-CH₃), 1.70-1.86 (m, 6H, 2'a-H, 2'b-H, 2'c-H), 3.99 (t, J = 6.3 Hz, 6H, 1'a-H, 1'b-H, 1'c-H), 4.34 (s, 2H, O-CH₂-CH₃), 7.22 (s, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten^[66] überein.

3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzyalkohol (100)



100

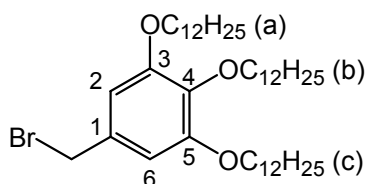
Zu einer Lösung aus 2.44 g (3.61 mmol) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzoesäureethylester in 250 ml THF wurde langsam 0.27 g (7.23 mmol) LiAlH_4 gegeben. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und dann vorsichtig mit gesättigter NaSO_4 -Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase filtrierte. Man trocknete über Na_2SO_4 und rotierte das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer ein, solange bis auch letzte Wasserreste entfernt wurden. Der Rückstand wurde in CHCl_3 aufgenommen und erneut filtrierte. Nach dem Einrotieren des Filtrats wurden 1.99 g (83%) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzyalkohol als weißer Feststoff erhalten.

Reinheit: 94% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.4$ Hz, 9H, 12'a-H, 12'b-H, 12'c-H), 1.06-1.27 (m, 48H, 4'a-H, 4'b-H, 4'c-H, 5'a-H, 5'b-H, 5'c-H, 6'a-H, 6'b-H, 6'c-H, 7'a-H, 7'b-H, 7'c-H, 8'a-H, 8'b-H, 8'c-H, 9'a-H, 9'b-H, 9'c-H, 10'a-H, 10'b-H, 10'c-H, 11'a-H, 11'b-H, 11'c-H), 1.40-1.49 (m, 6H, 3'a-H, 3'b-H, 3'c-H), 1.70-1.80 (m, 6H, 2'a-H, 2'b-H, 2'c-H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, 1'a-H, 1'b-H, 1'c-H), 4.52 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.60 (s, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzylbromid (101)



101

Zu einer Eisbad gekühlten Lösung aus 1.99 g (3.01 mmol) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzylalkohol in 50 ml THF und 0.24 g (3.01 mmol) Pyridin wurde bei 0 °C eine Lösung aus 1.62 g (6.00 mmol) PBr_3 in 25 ml THF hinzuge tropft. Es wurde 30 min bei 0 °C und dann 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das Filtrat vollständig am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man löste in Petrolether auf und filtrierte über Kieselgel. Nach erneutem Einrotieren erhielt man 0.62 g (28%) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzylbromid als weißen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

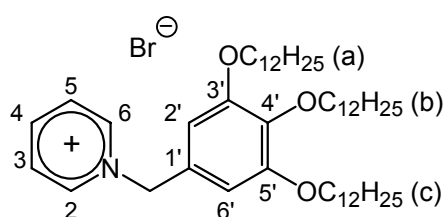
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.3$ Hz, 9H, 12'a-H, 12'b-H, 12'c-H), 1.05-1.26 (m, 48H, 4'a-H, 4'b-H, 4'c-H, 5'a-H, 5'b-H, 5'c-H, 6'a-H, 6'b-H, 6'c-H, 7'a-H, 7'b-H, 7'c-H, 8'a-H, 8'b-H, 8'c-H, 9'a-H, 9'b-H, 9'c-H, 10'a-H, 10'b-H, 10'c-H, 11'a-H, 11'b-H, 11'c-H), 1.41-1.48 (m, 6H, 3''a-H, 3''b-H, 3''c-H), 1.72-1.82 (m, 6H, 2''a-H, 2''b-H, 2''c-H), 3.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, 1'a-H, 1'b-H, 1'c-H), 4.43 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 6.57 (s, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (76 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12'a, C-12'b, C-12'c), 22.7 (C-11'a, C-11'b, C-11'c), 26.1 (C-3'a, C-3'b, C-3'c), 29.4, 29.7, 29.8, 30.4 (C-2'a, C-2'b, C-2'c, C-4'a, C-4'b, C-4'c, C-5'a, C-5'b, C-5'c, C-6'a, C-6'b, C-6'c, C-7'a, C-7'b, C-7'c, C-8'a, C-8'b, C-8'c, C-9'a, C-9'b, C-9'c), 32.0 (C-10'a, C-10'b, C-10'c), 69.1 (C-1'a, C-1'b, C-1'c), 107.5 (C-2, C-6), 153.2 (C-3, C-5) ppm.

1-(3',4',5'-Tris-dodecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid (102)



102

Eine Lösung aus 0.40 g (0.55 mmol) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzylbromid und 1.00 g (12.6 mmol) Pyridin wurde 3 d auf 100 °C erhitzt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet hat. Es wurden 0.38 g (86%) 1-(3',4',5'-Tris-dodecyloxy-benzyl)-pyridiniumbromid als gelber Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ (t, $J = 6.9$ Hz, 9H, 12''a-H, 12''b-H, 12''c-H), 1.26-1.32 (m, 48H, 4''a-H, 4''b-H, 4''c-H, 5''a-H, 5''b-H, 5''c-H, 6''a-H, 6''b-H, 6''c-H, 7''a-H, 7''b-H, 7''c-H, 8''a-H, 8''b-H, 8''c-H, 9''a-H, 9''b-H, 9''c-H, 10''a-H, 10''b-H, 10''c-H, 11''a-H, 11''b-H, 11''c-H), 1.42-1.46 (m, 6H, 3''a-H, 3''b-H, 3''c-H), 1.69-1.79 (m, 6H, 2''a-H, 2''b-H, 2''c-H), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, 1''b-H), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, 1''a-H, 1''c-H), 6.19 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.94 (s, 2H, N-CH₂), 7.98 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, 3-H, 5-H), 8.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 9.54 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.1$ (C-12''a, C-12''b, C-12''c), 22.7 (C-11''a, C-11''b, C-11''c), 26.1 (C-3''a, C-3''b, C-3''c), 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.4 (C-2''a, C-2''b, C-2''c, C-4''a, C-4''b, C-4''c, C-5''a, C-5''b, C-5''c, C-6''a, C-6''b, C-6''c, C-7''a, C-7''b, C-7''c, C-8''a, C-8''b, C-8''c, C-9''a, C-9''b, C-9''c), 32.0 (C-10''a, C-10''b, C-10''c), 64.5 (N- CH_2), 69.5 (C-1''a, C-1''c), 73.5 (C-1''b), 108.1 (C-2', C-6'), 127.4 (C-1'), 128.0 (C-3, C-5), 139.2 (C-4'), 144.9 (C-2, C-6), 153.9 (C-3', C-5') ppm.

Elementaranalyse:

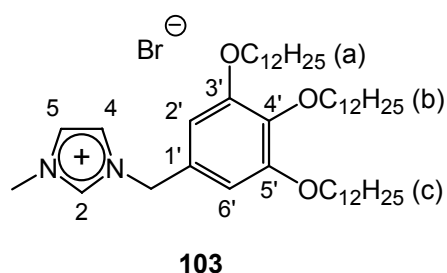
$\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{BrNO}_3$ (803.09) ber.: C 71.79% H 10.54% N 1.74% Br 9.95%
 gef.: C 71.32% H 10.53% N 1.76% Br 9.95%

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{NO}_3^+$ 722.6446, gef. 722.6420 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu} = 3020$ (m, C-H, arom.), 2918, 2850 (s, C-H, aliph.), 1626 (w), 1584 (s), 1488 (s), 1466 (s), 1442 (s), 1362 (w), 1333 (s), 1280 (m), 1243 (m), 1224 (s), 1150 (m), 1088 (vs), 1013 (w), 982 (w), 813 (w), 775 (w), 711 (vs), 605 (w) cm^{-1} .

1-Methyl-3-(3',4',5'-tris-dodecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid (103)



Eine Lösung aus 0.30 g (0.41 mmol) 3,4,5-Tris-dodecyloxy-benzylbromid und 1.00 g (12.2 mmol) 1-Methylimidazol wurde 2 d auf 100 °C erhitzt. Das Produkt wurde isoliert, indem man das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen und anschließend 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) getrocknet hat. Es wurden 0.26 g (79%) 1-Methyl-3-(3',4',5'-tris-dodecyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid als gelber Feststoff erhalten.

Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 9H, 12''a-H, 12''b-H, 12''c-H), 1.10-1.26 (m, 48H, 4''a-H, 4''b-H, 4''c-H, 5''a-H, 5''b-H, 5''c-H, 6''a-H, 6''b-H, 6''c-H, 7''a-H, 7''b-H, 7''c-H, 8''a-H, 8''b-H, 8''c-H, 9''a-H, 9''b-H, 9''c-H, 10''a-H, 10''b-H, 10''c-H, 11''a-H, 11''b-H, 11''c-H), 1.40-1.46 (m, 6H, 3''a-H, 3''b-H, 3''c-H), 1.59-1.81 (m, 6H, 2''a-H, 2''b-H, 2''c-H), 3.98 (t, J = 6.3 Hz, 6H, 1''a-H, 1''b-H, 1''c-H), 4.08 (s, 3H, N- CH_3), 5.44 (s, 2H, N- CH_2), 6.70 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.31 (s, 1H, 4-H), 7.37 (s, 1H, 5-H), 10.34 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

δ = 14.1 (C-12''a, C-12''b, C-12''c), 22.7 (C-11''a, C-11''b, C-11''c), 26.1 (C-3''a, C-3''b, C-3''c), 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 30.3 (C-2''a, C-2''b, C-2''c, C-4''a, C-4''b, C-4''c, C-5''a, C-5''b, C-5''c, C-6''a, C-6''b, C-6''c, C-7''a, C-7''b, C-7''c, C-8''a, C-8''b, C-8''c, C-9''a, C-9''b, C-9''c), 31.9 (C-10''a, C-10''b, C-10''c), 36.9 (N- CH_3), 53.8 (N- CH_2) 69.5 (C-1''a, C-1''c), 73.5 (C-1''b), 107.6 (C-2', C-6'), 121.7 (C-5), 123.2 (C-4), 127.6 (C-1'), 137.4 (C-2), 138.9 (C-4'), 153.8 (C-3', C-5') ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{47}\text{H}_{85}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (806.09) ber.: C 70.03% H 10.63% N 3.48% Br 9.91%
gef.: C 69.99% H 10.59% N 3.47% Br 9.89%

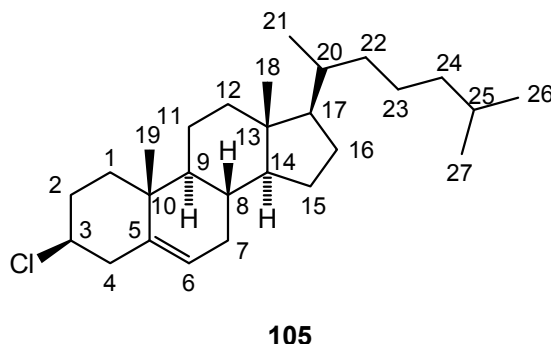
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_3^+$ 725.6555, gef. 725.6553 [M^+].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3022 (m, C-H, arom.), 2917, 2852 (s, C-H, aliph.), 1624 (w), 1584 (s), 1488 (s), 1466 (s), 1442 (s), 1365 (w), 1333 (s), 1284 (m), 1243 (m), 1224 (s), 1147 (m), 1089 (vs), 1014 (w), 982 (w), 813 (w), 770 (w), 711 (vs), 605 (w) cm^{-1} .

5.20 Versuche zu Kapitel 4.17

(3*R*)-Cholesterylchlorid (105)^[67]



Eine Lösung aus 2.50 g (6.41 mmol) Cholesterin und 3 ml (0.04 mmol) SOCl_2 wurde 10 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Et_2O gelöst und solange Wasser hinzugefügt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die etherische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer einkonzentriert. Die Umkristallisation aus Aceton lieferte 8.00 g (61%) Cholesterylchlorid.

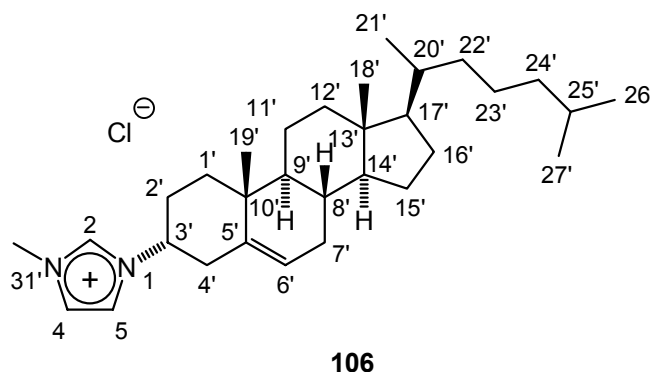
Reinheit: 95% (NMR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

δ = 0.68 (s, 3H, 18-H), 0.86 (d, J = 6.5 Hz, 6H, 26-H, 27-H), 0.90 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 21-H), 1.04 (s, 3H, 19-H), 1.06-1.24 (m, 6H, 22-H, 23-H, 24-H), 1.30-1.76 (m, 16H, 2-H, 7-H, 9-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 25-H), 1.80-2.02 (m, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 20-H), 4.00-4.06 (m, 1H, 3-H), 5.33 (t, J = 6.0 Hz, 1H, 6-H) ppm.

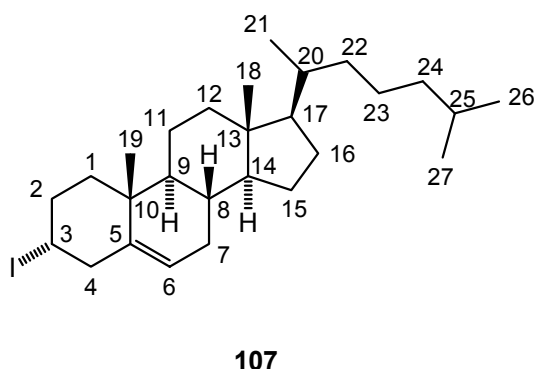
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten^[67] überein.

Versuchte Synthese von (3'S)-1-Cholesteryl-3-methylimidazoliumchlorid (106)



Eine Lösung aus 0.50 g (1.23 mmol) (3*R*)-Cholesterylchlorid und 20.7 g (252 mmol) 1-Methylimidazol wurde 2 d auf 90 °C erhitzt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt und das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

(3*S*)-Cholesteryliodid (107)



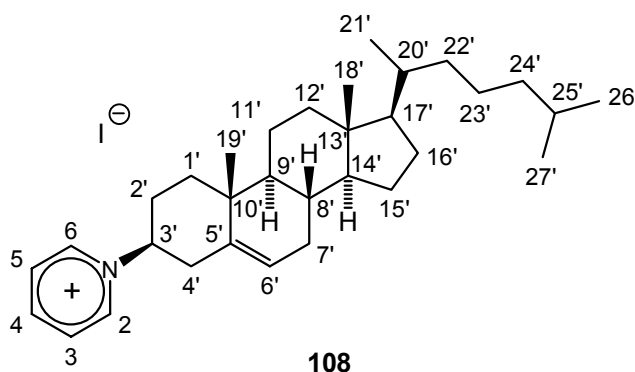
Zu einer Lösung aus 4.07 g (15.5 mmol) PPh₃ und 1.06 g (15.5 mmol) Imidazol in 40 ml CH₂Cl₂ wurde 3.96 g (15.5 mmol) I₂ gegeben. Daraufhin gab man eine Lösung aus 4.00 g (10.4 mmol) Cholesterin in 30 ml CH₂Cl₂ zu. Nach 19 h Rühren bei Raumtemp. engte man die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer ein und führte mit dem Feststoff eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether) durch. So wurden 4.22 g (81%) (3*S*)-Cholesteryliodid als farbloser Feststoff erhalten.

Reinheit: 97% (GC)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

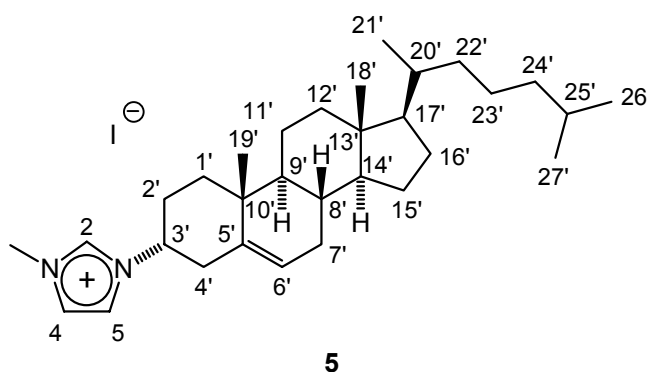
$\delta = 0.68$ (s, 3H, 18-H), 0.86 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, 26-H, 27-H), 0.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, 21-H), 1.04 (s, 3H, 19-H), 1.07-1.26 (m, 6H, 22-H, 23-H, 24-H), 1.29-1.72 (m, 16H, 2-H, 7-H, 9-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 25-H), 1.80-2.05 (m, 6H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 20-H), 4.03-4.09 (m, 1H, 3-H), 5.35 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, 6-H) ppm.

Versuchte Synthese von (3'R)-1-Cholesteryl-pyridiniumiodid (108)



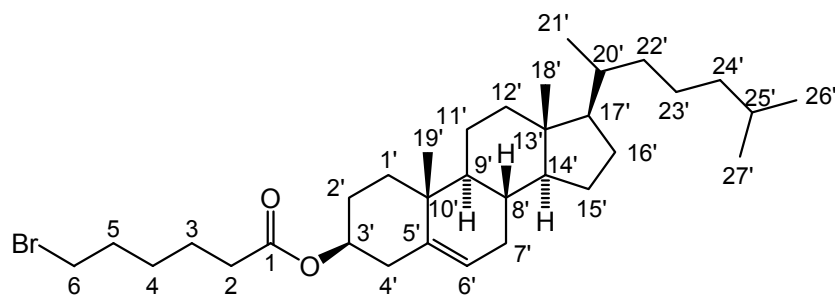
Eine Lösung aus 0.99 g (2.00 mmol) (3S)-Cholesteryljodid und 20.0 g (253 mmol) Pyridin wurde 2 d auf 90 °C erhitzt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt und das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

Versuchte Synthese von (3'R)-1-Cholesteryl-3-methylimidazoliumiodid (5)



Eine Lösung aus 0.99 g (2.00 mmol) (3S)-Cholesteryljodid und 19.5 g (238 mmol) 1-Methylimidazol wurde 2 d auf 90 °C erhitzt. Allerdings wurde kein Umsatz festgestellt und das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

(3'R)-6-Bromhexansäurecholesterylester (109)



109

Es wurden 3 g (7.76 mmol) Cholesterin in 10 ml (123 mmol) Pyridin gelöst. Zur besseren Löslichkeit wurde noch zusätzlich 10 ml Petrolether zugesetzt. Zu dieser Lösung wurde langsam 1.66 g (7.78 mmol) 6-Bromhexansäurechlorid zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert und das Rohprodukt abfiltriert. Es wurde 1x mit Wasser gewaschen und aus ca. 5 ml Chloroform und 15 ml Methanol umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt man 1.76 g (40 %) (3'R)-6-Bromhexansäurecholesterylester.

Reinheit: 95% (NMR)

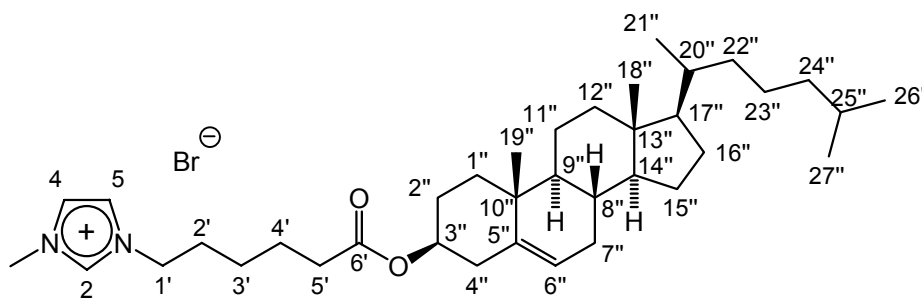
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 0.68 (s, 3H, 18'-H), 0.86 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, 26'-H, 27'-H), 0.91 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, 21'-H), 1.02 (s, 3H, 19'-H), 1.06-1.24 (m, 8H, 4'-H, 22'-H, 23'-H, 24'-H), 1.28-1.76 (m, 18H, 3'-H, 2'-H, 7'-H, 9'-H, 11'-H, 12'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H, 25'-H), 1.82-2.03 (m, 8H, 5'-H, 1'-H, 4'-H, 5'-H, 8'-H, 20'-H), 2.30 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, 2-H), 3.41 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, 6-H), 4.57-4.63 (m, 1H, 3'-H), 5.37 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, 6'-H) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 11.9 (C-18'), 18.7 (C-21'), 19.3 (C-26', C-27'), 21.0 (C-19'), 22.6, 22.8, 23.8, 24.2, 24.3, 27.6, 27.8, 28.0, 28.2, 31.9, 32.4, 33.5, 34.4, 35.8, 36.2, 36.6, 37.0, 38.2, 39.5, 39.7 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-1', C-2', C-4', C-7', C-8', C-10', C-11', C-12', C-13', C-15', C-16', C-20', C-22', C-23', C-24', C-25'), 42.3 (C-13'), 50.0 (C-9'), 56.1 (C-17'), 56.7 (C-14'), 73.9 (C-3'), 122.7 (C-6'), 139.7 (C-5'), 172.9 (C-1) ppm.

(3''R)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid (7)



6

Eine Lösung aus 1.76 g (3.12 mmol) (3''R)-6-Bromhexansäurecholesterylester und 7.70 g (93.8 mmol) 1-Methylimidazol wurde 5 d auf 60 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde 2x mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen. Es wurde 2 d im Vakuum (ca. 10^{-1} – 10^{-3} Torr) bei 40 °C getrocknet und man löste in möglichst wenig Methanol. Das Produkt wurde durch Zugabe von Ether ausgefällt. Auf diese Weise erhielt man 0.42 g (21 %) (3''R)-1-(5'-Cholesteryloxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid als gelben, wachsartigen Feststoff.

Reinheit: 95% (NMR)

$[\alpha]_D^{22} = -18.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.68$ (s, 3H, 18''-H), 0.87 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, 26''-H, 27''-H), 0.91 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, 21''-H), 1.02 (s, 3H, 19''-H), 1.07-1.70 (m, 24H, 3'-H, 4'-H, 7''-H, 9''-H, 11''-H, 12''-H, 14''-H, 15''-H, 16''-H, 17''-H, 22''-H, 23''-H, 24''-H, 25''-H), 1.82-2.07 (m, 8H, 2'-H, 1''-H, 2''-H, 4''-H, 8''-H, 20''-H), 2.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, 5'-H), 4.11 (s, 3H, N- CH_3), 4.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, 1'-H), 4.53-4.64 (m, 1H, 3''-H), 5.36 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, 6''-H), 7.44 (s, 1H, 5-H), 7.47 (s, 1H, 4-H), 10.22 (s, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

$\delta = 11.9$ (C-18''), 18.7 (C-21''), 19.3 (C-26'', C-27''), 21.0 (C-19''), 22.6, 22.8, 23.9, 24.1, 24.3, 25.6, 27.8, 28.0, 28.2, 30.0, 31.9, 34.1, 35.8, 36.2, 36.5, 36.6, 36.8, 37.0, 38.2, 39.5, 39.7 (C-1', C-2', C-3', C-4', C-5', C-1'', C-2'', C-4'', C-7'', C-8'', C-10'', C-11'', C-12'', C-13'', C-15'', C-16'', C-20'', C-22'', C-23'', C-24'', C-25'', N- CH_3), 42.3

(C-13''), 50.0 (C-9''), 56.2 (C-17''), 56.7 (C-14''), 74.1 (C-3''), 122.0 (C-5), 122.7 (C-6''), 123.4 (C-4), 137.7 (C-2), 140.9 (C-5), 172.9 (C-6') ppm.

Elementaranalyse:

$C_{37}H_{61}BrN_2O_2$ (645.80) ber.: C 68.81% H 9.52% N 4.34% Br 12.37%
gef.: C 67.78% H 9.54% N 4.41% Br 12.37%

MS (FAB):

m/z (%) = 566 (100) [M^+], 197 (55) [$C_{10}H_{17}N_2O_2^+$], 123 (7), 83 (25), 69 (5) [$C_3H_5N_2^+$].

FT-IR:

$\tilde{\nu}$ = 3412 (s), 3092 (w, C-H, aromat.), 2956, 2924, 2866 (vs, C-H, aliphatic), 1629 (w), 1573 (m), 1460 (s), 1377 (m), 1332 (w), 1282 (w), 1162 (s), 1085 (w), 833 (w), 752 (m), 621 (vs) cm^{-1} .

6 Anhang

6.1 Röntgenstrukturanalyse von (73)

Tabelle 32: Kristallographische Daten von **73**

Messwellenlänge [Å]		0.71073
Kristallklasse		triklin
Raumgruppe		P-1
Elementarzelle [Å]	a	11.363(2)
	b	11.415(2)
	c	15.263(3)
Winkel	α	71.551(16)°
	β	79.840(16)°
	γ	83.430(17)°
Vol (Elementarzelle) [Å ³]		1844.9(7)
F(000)		836
Moleküle pro Zelle		4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]		1.487
Kristallgröße [Å]		0.5 x 0.5 x 0.4
Θ -Bereich		1.82 – 23.99 °
gesammelte Reflexe		5820
unabhängige Reflexe		5489
zur Verfeinerung verw. Reflexe		5489
verfeinerte Parameter		434
R [%]		13.93
R _w [%]		14.89
GooF an F ²		1.026
Absoluter Strukturparameter		-
Interner Messcode		s1328rm

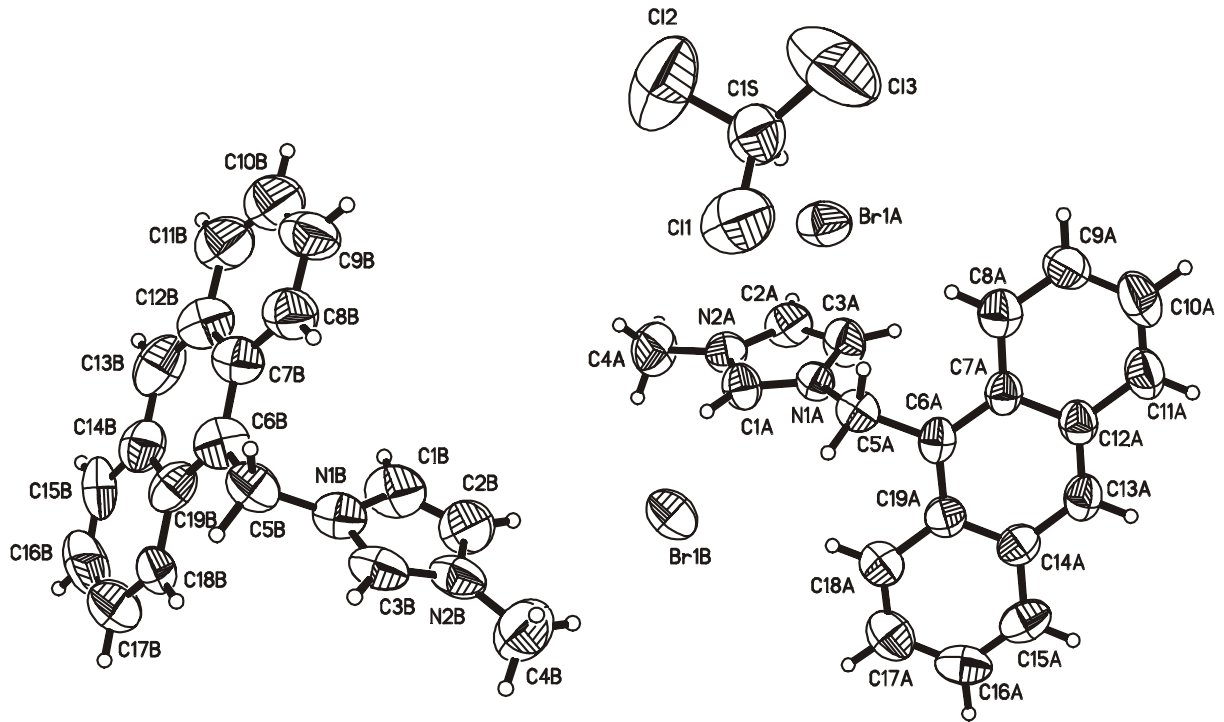


Abbildung 34: Röntgenstruktur von **73** (thermische Schwingungsellipsoide)

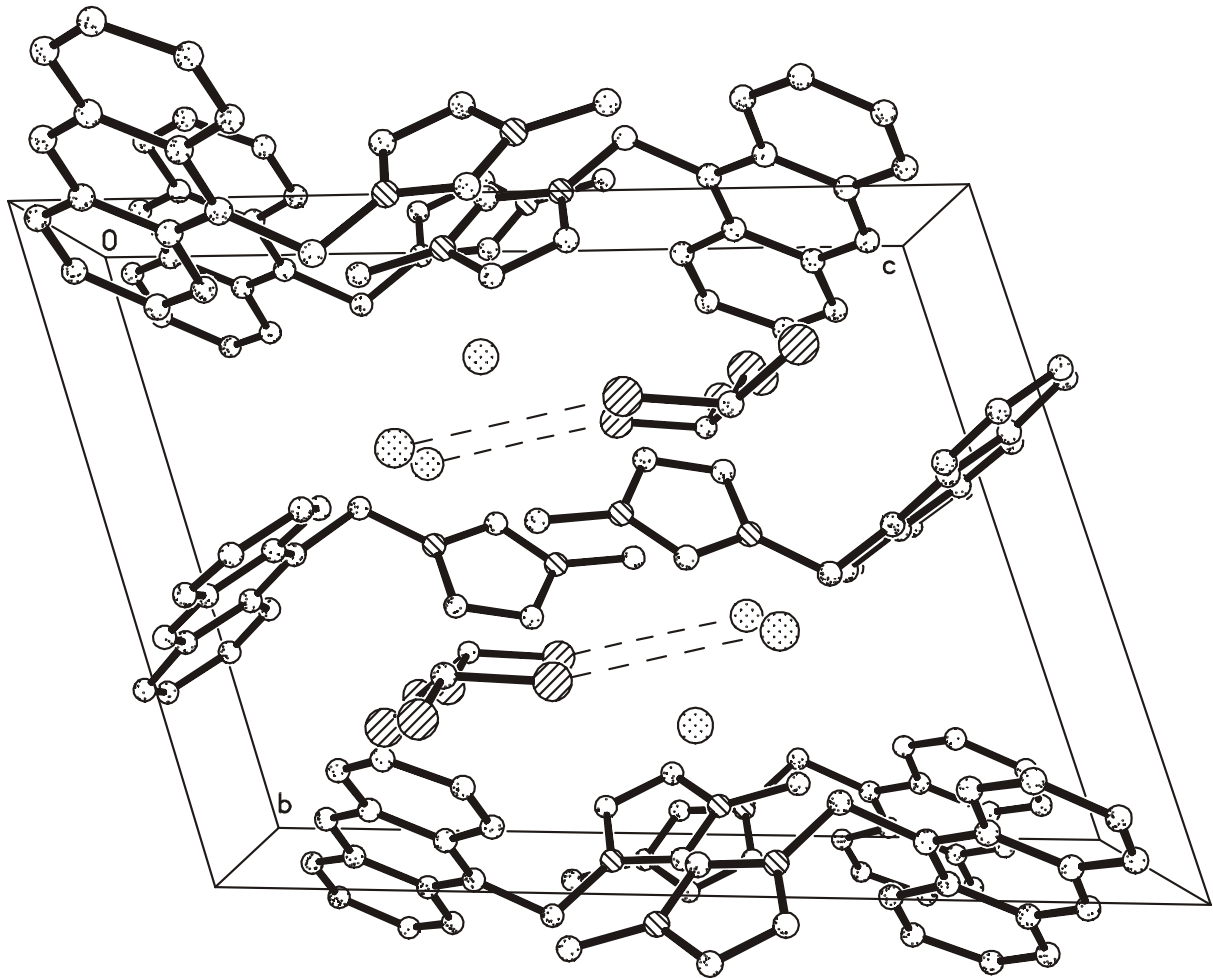


Abbildung 35: Elementarzelle von **73**

Tabelle 33: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	644(1)	3697(1)	3326(1)	71(1)
N(1)	2412(5)	248(5)	4089(4)	46(2)
C(1A)	2633(7)	183(7)	4921(6)	57(2)
N(2A)	1947(6)	-632(6)	5560(5)	58(2)
C(2A)	1275(7)	-1105(8)	5123(7)	67(2)
C(3A)	1561(7)	-561(8)	4204(7)	67(2)
C(4A)	1968(9)	-1011(9)	6570(6)	89(3)
C(5A)	2951(7)	1099(6)	3197(5)	51(2)
C(6A)	3162(7)	519(6)	2414(5)	48(2)
C(7A)	2326(7)	739(7)	1791(5)	49(2)
C(8A)	1218(8)	1441(8)	1897(6)	65(2)
C(9A)	411(8)	1633(8)	1290(6)	67(2)
C(10A)	654(9)	1113(9)	552(7)	82(3)
C(11A)	1679(9)	433(9)	428(6)	70(3)
C(12A)	2548(7)	233(7)	1030(5)	54(2)
C(13A)	3606(8)	-460(7)	908(5)	58(2)
C(14A)	4462(7)	-688(7)	1509(6)	54(2)
C(15A)	5570(8)	-1382(7)	1362(7)	67(2)
C(16A)	6381(8)	-1622(8)	1959(8)	74(3)
C(17A)	6122(9)	-1184(8)	2747(7)	76(3)
C(18A)	5087(8)	-502(7)	2895(6)	61(2)
C(19A)	4238(7)	-200(7)	2271(5)	54(2)
Br(1B)	5087(1)	2106(1)	4450(1)	70(1)
N(1B)	6131(6)	4915(6)	6798(5)	63(2)
C(1B)	5540(8)	3946(8)	6750(8)	79(3)
N(2B)	6740(6)	4601(7)	5457(6)	69(2)
C(2B)	5901(9)	3761(9)	5923(8)	84(3)
C(3B)	6845(7)	5264(8)	6014(7)	69(3)
C(4B)	7377(9)	4712(11)	4525(8)	110(4)
C(5B)	5951(7)	5514(7)	7539(6)	65(2)
C(6B)	5276(8)	4763(7)	8433(6)	67(2)

Tabelle 34: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(7B)	4018(8)	4828(8)	8576(7)	65(2)
C(8B)	3342(9)	5484(8)	7872(7)	80(3)
C(9B)	2129(9)	5465(10)	7999(9)	91(3)
C(10B)	1529(11)	4782(13)	8879(11)	112(4)
C(11B)	2119(11)	4164(11)	9576(10)	96(4)
C(12B)	3390(9)	4135(8)	9448(7)	73(3)
C(13B)	4021(11)	3468(9)	10134(7)	87(3)
C(14B)	5287(10)	3354(8)	10027(7)	72(3)
C(15B)	5931(11)	2553(9)	10752(7)	80(3)
C(16B)	7112(13)	2463(11)	10611(9)	102(4)
C(17B)	7761(10)	3112(11)	9756(9)	95(3)
C(18B)	7193(8)	3850(8)	9068(6)	66(2)
C(19B)	5933(8)	4009(7)	9162(6)	64(2)
C(1S)	248(8)	6932(9)	3091(7)	88(3)
Cl(1)	1653(3)	7479(3)	2751(2)	114(1)
Cl(2)	-333(4)	7027(4)	4177(3)	169(2)
Cl(3)	-624(4)	7723(6)	2259(4)	245(3)

Tabelle 35: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]

N(1A)-C(1A)	1.315(9)
N(1A)-C(3A)	1.364(9)
N(1A)-C(5A)	1.475(8)
C(1A)-N(2A)	1.322(9)
C(1A)-H(1A)	0.9300
N(2A)-C(2A)	1.349(9)
N(2A)-C(4A)	1.467(9)
C(2A)-C(3A)	1.339(11)
C(2A)-H(2A)	0.9300
C(3A)-H(3A)	0.9300
C(4A)-H(4A1)	0.9600

Tabelle 36: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(4A)-H(4A2)	0.9600
C(4A)-H(4A3)	0.9600
C(5A)-C(6A)	1.512(9)
C(5A)-H(5A1)	0.9700
C(5A)-H(5A2)	0.9700
C(6A)-C(7A)	1.409(10)
C(6A)-C(19A)	1.416(10)
C(7A)-C(8A)	1.426(11)
C(7A)-C(12A)	1.426(10)
C(8A)-C(9A)	1.369(11)
C(8A)-H(8A)	0.9300
C(9A)-C(10A)	1.405(12)
C(9A)-H(9A)	0.9300
C(10A)-C(11A)	1.342(12)
C(10A)-H(10A)	0.9300
C(11A)-C(12A)	1.416(11)
C(11A)-H(11A)	0.9300
C(12A)-C(13A)	1.379(10)
C(13A)-C(14A)	1.399(10)
C(13A)-H(13A)	0.9300
C(14A)-C(19A)	1.414(10)
C(14A)-C(15A)	1.431(11)
C(15A)-C(16A)	1.355(12)
C(15A)-H(15A)	0.9300
C(16A)-C(17A)	1.416(12)
C(16A)-H(16A)	0.9300
C(17A)-C(18A)	1.360(11)
C(17A)-H(17A)	0.9300
C(18A)-C(19A)	1.414(10)
C(18A)-H(18A)	0.9300
N(1B)-C(3B)	1.296(10)
N(1B)-C(1B)	1.385(10)

Tabelle 37: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

N(1B)-C(5B)	1.472(10)
C(1B)-C(2B)	1.331(12)
C(1B)-H(1B)	0.9300
N(2B)-C(3B)	1.330(10)
N(2B)-C(2B)	1.330(10)
N(2B)-C(4B)	1.452(11)
C(2B)-H(2B)	0.9300
C(3B)-H(3B)	0.9300
C(4B)-H(4B1)	0.9600
C(4B)-H(4B2)	0.9600
C(4B)-H(4B3)	0.9600
C(5B)-C(6B)	1.492(11)
C(5B)-H(5B1)	0.9700
C(5B)-H(5B2)	0.9700
C(6B)-C(7B)	1.405(11)
C(6B)-C(19B)	1.441(11)
C(7B)-C(8B)	1.399(12)
C(7B)-C(12B)	1.426(12)
C(8B)-C(9B)	1.359(12)
C(8B)-H(8B)	0.9300
C(9B)-C(10B)	1.419(15)
C(9B)-H(9B)	0.9300
C(10B)-C(11B)	1.321(15)
C(10B)-H(10B)	0.9300
C(11B)-C(12B)	1.422(13)
C(11B)-H(11B)	0.9300
C(12B)-C(13B)	1.351(13)
C(13B)-C(14B)	1.414(13)
C(13B)-H(13B)	0.9300
C(14B)-C(19B)	1.414(12)
C(14B)-C(15B)	1.446(13)
C(15B)-C(16B)	1.319(13)

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(15B)-H(15B)	0.9300
C(16B)-C(17B)	1.403(14)
C(16B)-H(16B)	0.9300
C(17B)-C(18B)	1.336(12)
C(17B)-H(17B)	0.9300
C(18B)-C(19B)	1.409(11)
C(18B)-H(18B)	0.9300
C(1S)-Cl(2)	1.706(10)
C(1S)-Cl(3)	1.710(10)
C(1S)-Cl(1)	1.714(9)
C(1S)-H(1S)	0.9800
C(1A)-N(1A)-C(3A)	108.0(7)
C(1A)-N(1A)-C(5A)	125.5(6)
C(3A)-N(1A)-C(5A)	126.5(7)
N(1A)-C(1A)-N(2A)	108.9(7)
N(1A)-C(1A)-H(1A)	125.6
N(2A)-C(1A)-H(1A)	125.6
C(1A)-N(2A)-C(2A)	108.6(7)
C(1A)-N(2A)-C(4A)	125.6(7)
C(2A)-N(2A)-C(4A)	125.8(7)
C(3A)-C(2A)-N(2A)	107.3(7)
C(3A)-C(2A)-H(2A)	126.4
N(2A)-C(2A)-H(2A)	126.4
C(2A)-C(3A)-N(1A)	107.3(7)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	126.4
N(1A)-C(3A)-H(3A)	126.4
N(2A)-C(4A)-H(4A1)	109.5
N(2A)-C(4A)-H(4A2)	109.5
H(4A1)-C(4A)-H(4A2)	109.5
N(2A)-C(4A)-H(4A3)	109.5
H(4A1)-C(4A)-H(4A3)	109.5

Tabelle 39: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

H(4A2)-C(4A)-H(4A3)	109.5
N(1A)-C(5A)-C(6A)	112.2(6)
N(1A)-C(5A)-H(5A1)	109.2
C(6A)-C(5A)-H(5A1)	109.2
N(1A)-C(5A)-H(5A2)	109.2
C(6A)-C(5A)-H(5A2)	109.2
H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	107.9
C(7A)-C(6A)-C(19A)	119.2(7)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.7(7)
C(19A)-C(6A)-C(5A)	120.0(7)
C(6A)-C(7A)-C(8A)	122.3(7)
C(6A)-C(7A)-C(12A)	120.6(7)
C(8A)-C(7A)-C(12A)	117.0(7)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	121.5(8)
C(9A)-C(8A)-H(8A)	119.3
C(7A)-C(8A)-H(8A)	119.3
C(8A)-C(9A)-C(10A)	120.0(9)
C(8A)-C(9A)-H(9A)	120.0
C(10A)-C(9A)-H(9A)	120.0
C(11A)-C(10A)-C(9A)	120.7(9)
C(11A)-C(10A)-H(10A)	119.6
C(9A)-C(10A)-H(10A)	119.6
C(10A)-C(11A)-C(12A)	121.0(9)
C(10A)-C(11A)-H(11A)	119.5
C(12A)-C(11A)-H(11A)	119.5
C(13A)-C(12A)-C(11A)	121.6(8)
C(13A)-C(12A)-C(7A)	118.6(7)
C(11A)-C(12A)-C(7A)	119.8(8)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	122.3(7)
C(12A)-C(13A)-H(13A)	118.9
C(14A)-C(13A)-H(13A)	118.9
C(13A)-C(14A)-C(19A)	119.2(7)

Tabelle 40: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(13A)-C(14A)-C(15A)	121.7(8)
C(19A)-C(14A)-C(15A)	119.0(8)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	121.3(9)
C(16A)-C(15A)-H(15A)	119.4
C(14A)-C(15A)-H(15A)	119.4
C(15A)-C(16A)-C(17A)	119.3(9)
C(15A)-C(16A)-H(16A)	120.4
C(17A)-C(16A)-H(16A)	120.4
C(18A)-C(17A)-C(16A)	120.8(9)
C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.6
C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.6
C(17A)-C(18A)-C(19A)	121.5(8)
C(17A)-C(18A)-H(18A)	119.3
C(19A)-C(18A)-H(18A)	119.3
C(18A)-C(19A)-C(14A)	118.0(8)
C(18A)-C(19A)-C(6A)	121.9(8)
C(14A)-C(19A)-C(6A)	120.0(7)
C(3B)-N(1B)-C(1B)	105.8(8)
C(3B)-N(1B)-C(5B)	125.4(7)
C(1B)-N(1B)-C(5B)	128.6(8)
C(2B)-C(1B)-N(1B)	109.2(8)
C(2B)-C(1B)-H(1B)	125.4
N(1B)-C(1B)-H(1B)	125.4
C(3B)-N(2B)-C(2B)	107.5(8)
C(3B)-N(2B)-C(4B)	128.0(8)
C(2B)-N(2B)-C(4B)	124.5(9)
C(1B)-C(2B)-N(2B)	106.2(8)
C(1B)-C(2B)-H(2B)	126.9
N(2B)-C(2B)-H(2B)	126.9
N(1B)-C(3B)-N(2B)	111.3(8)
N(1B)-C(3B)-H(3B)	124.3
N(2B)-C(3B)-H(3B)	124.3

Tabelle 41: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

N(2B)-C(4B)-H(4B1)	109.5
N(2B)-C(4B)-H(4B2)	109.5
H(4B1)-C(4B)-H(4B2)	109.5
N(2B)-C(4B)-H(4B3)	109.5
H(4B1)-C(4B)-H(4B3)	109.5
H(4B2)-C(4B)-H(4B3)	109.5
N(1B)-C(5B)-C(6B)	113.1(7)
N(1B)-C(5B)-H(5B1)	109.0
C(6B)-C(5B)-H(5B1)	109.0
N(1B)-C(5B)-H(5B2)	109.0
C(6B)-C(5B)-H(5B2)	109.0
H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	107.8
C(7B)-C(6B)-C(19B)	120.5(8)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	120.5(8)
C(19B)-C(6B)-C(5B)	119.0(8)
C(8B)-C(7B)-C(6B)	122.6(9)
C(8B)-C(7B)-C(12B)	117.7(9)
C(6B)-C(7B)-C(12B)	119.5(9)
C(9B)-C(8B)-C(7B)	121.9(10)
C(9B)-C(8B)-H(8B)	119.0
C(7B)-C(8B)-H(8B)	119.0
C(8B)-C(9B)-C(10B)	119.0(11)
C(8B)-C(9B)-H(9B)	120.5
C(10B)-C(9B)-H(9B)	120.5
C(11B)-C(10B)-C(9B)	121.7(12)
C(11B)-C(10B)-H(10B)	119.2
C(9B)-C(10B)-H(10B)	119.2
C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.3(12)
C(10B)-C(11B)-H(11B)	119.9
C(12B)-C(11B)-H(11B)	119.9
C(13B)-C(12B)-C(11B)	121.6(11)
C(13B)-C(12B)-C(7B)	119.1(10)

Tabelle 42: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(11B)-C(12B)-C(7B)	119.3(10)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	123.9(10)
C(12B)-C(13B)-H(13B)	118.1
C(14B)-C(13B)-H(13B)	118.1
C(19B)-C(14B)-C(13B)	118.3(9)
C(19B)-C(14B)-C(15B)	119.4(10)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	122.2(10)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	119.8(11)
C(16B)-C(15B)-H(15B)	120.1
C(14B)-C(15B)-H(15B)	120.1
C(15B)-C(16B)-C(17B)	121.1(11)
C(15B)-C(16B)-H(16B)	119.5
C(17B)-C(16B)-H(16B)	119.5
C(18B)-C(17B)-C(16B)	120.5(11)
C(18B)-C(17B)-H(17B)	119.7
C(16B)-C(17B)-H(17B)	119.7
C(17B)-C(18B)-C(19B)	122.2(10)
C(17B)-C(18B)-H(18B)	118.9
C(19B)-C(18B)-H(18B)	118.9
C(18B)-C(19B)-C(14B)	116.9(9)
C(18B)-C(19B)-C(6B)	124.4(8)
C(14B)-C(19B)-C(6B)	118.7(9)
Cl(2)-C(1S)-Cl(3)	113.2(6)
Cl(2)-C(1S)-Cl(1)	110.8(5)
Cl(3)-C(1S)-Cl(1)	108.5(6)
Cl(2)-C(1S)-H(1S)	108.1
Cl(3)-C(1S)-H(1S)	108.1
Cl(1)-C(1S)-H(1S)	108.1

6.2 Röntgenstrukturanalyse von (77)

Tabelle 43: Kristallographische Daten von 77

Messwellenlänge [Å]		1.54178
Kristallklasse		orthorhombisch
Raumgruppe		Pbca
Elementarzelle [Å]	a	16.9645(12)
	b	8.9806(6)
	c	72.689(6)
Winkel	α	90 °
	β	90 °
	γ	90 °
Vol (Elementarzelle) [Å ³]		11074.3(15)
F(000)		4128
Moleküle pro Zelle		16
Dichte (berechnet) [g/cm ³]		1.155
Kristallgröße [Å]		0.7 x 0.2 x 0.05
Θ -Bereich		2.43 – 67.49 °
gesammelte Reflexe		9124
unabhängige Reflexe		9115
zur Verfeinerung verw. Reflexe		9115
verfeinerte Parameter		182
R [%]		10.46
R _w [%]		31.55
GooF an F ²		1.056
Absoluter Strukturparameter		-
Interner Messcode		s1449rc2

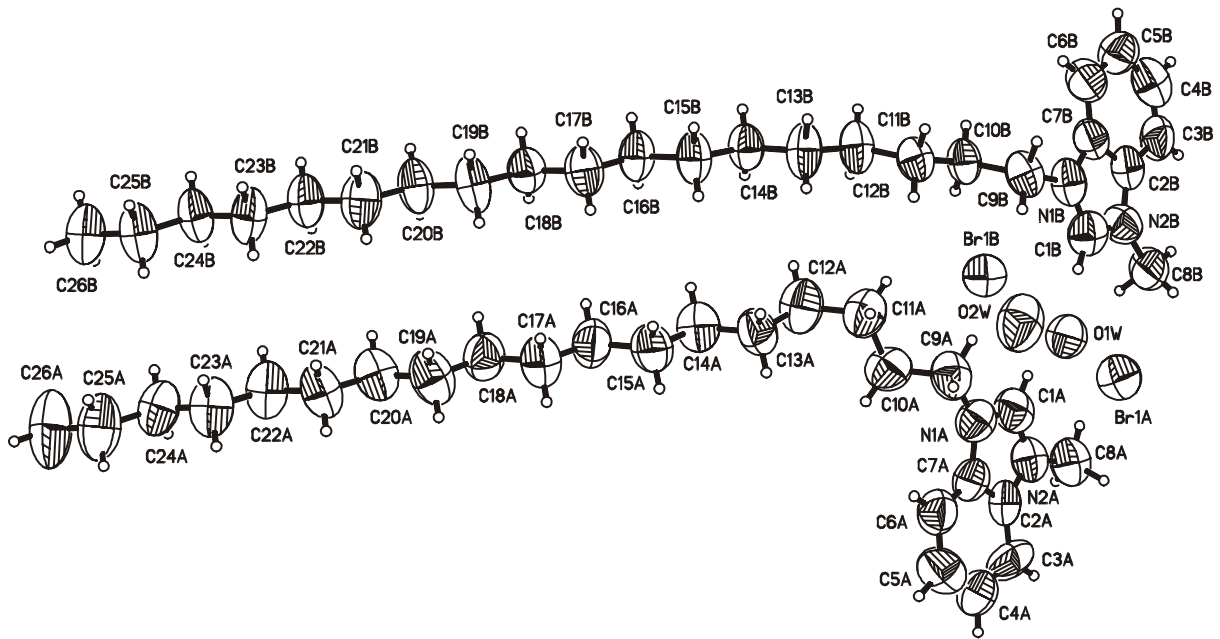


Abbildung 36: Röntgenstruktur von 77 (thermische Schwingungsellipsoide)

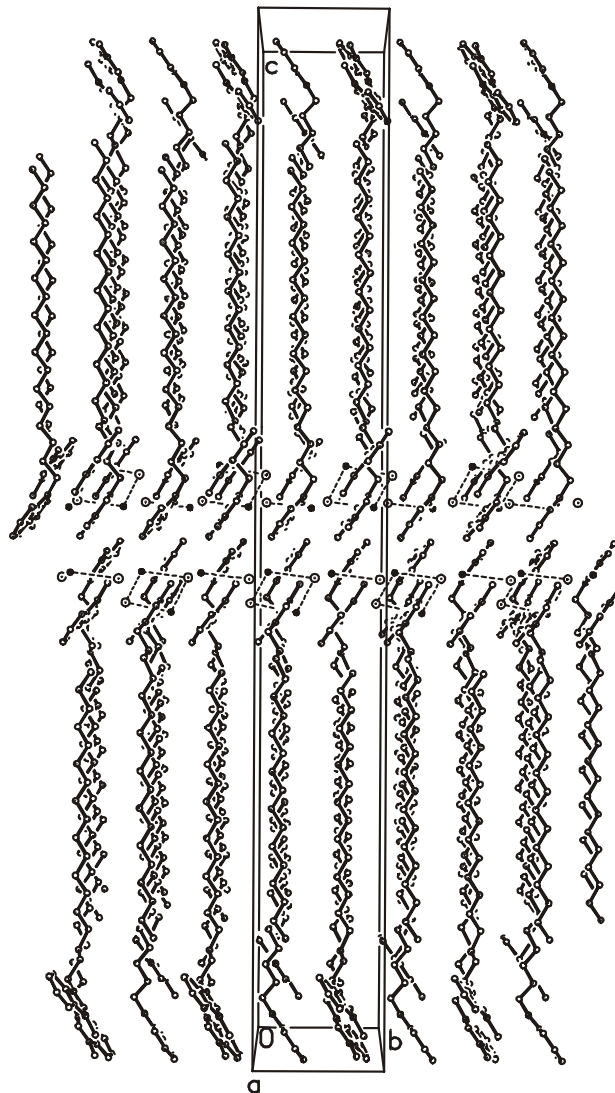


Abbildung 37: Elementarzelle von 77

Tabelle 44: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1A)	4394(1)	9506(2)	376(1)	108(1)
Br(1B)	5548(1)	14399(2)	630(1)	110(1)
N(1A)	3811(7)	11531(13)	790(2)	99(3)
C(1A)	3769(9)	12339(16)	636(2)	108(5)
N(2A)	2995(7)	12570(13)	592(2)	99(3)
C(2A)	2534(9)	11780(16)	713(2)	92(4)
C(3A)	1730(9)	11556(17)	721(2)	119(5)
C(4A)	1472(10)	10710(20)	865(2)	128(6)
C(5A)	1981(11)	10047(17)	991(2)	126(6)
C(6A)	2794(9)	10171(17)	983(2)	109(5)
C(7A)	3044(8)	11088(15)	837(2)	89(4)
C(8A)	2755(8)	13365(15)	428(2)	114(5)
C(9A)	4566(7)	11001(16)	872(2)	111(5)
C(10A)	4680(7)	11888(17)	1051(2)	116(5)
C(11A)	5537(8)	11628(17)	1115(2)	121(5)
C(12A)	5687(9)	12354(16)	1303(2)	127(5)
C(13A)	5507(8)	11480(16)	1471(2)	111(5)
C(14A)	5610(8)	12240(14)	1648(2)	107(4)
C(15A)	5504(8)	11358(16)	1816(2)	115(5)
C(16A)	5597(8)	12213(17)	1998(2)	122(5)
C(17A)	5533(9)	11379(17)	2172(2)	123(5)
C(18A)	5623(8)	12200(16)	2346(2)	115(5)
C(19A)	5534(9)	11347(16)	2521(2)	129(6)
C(20A)	5583(8)	12241(16)	2694(2)	117(5)
C(21A)	5546(9)	11416(17)	2872(2)	125(5)
C(22A)	5578(9)	12290(14)	3045(2)	119(5)
C(23A)	5538(9)	11486(14)	3219(2)	120(5)
C(24A)	5530(9)	12369(17)	3392(2)	127(5)
C(25A)	5476(11)	11556(19)	3573(2)	159(7)
C(26A)	5442(11)	12460(20)	3738(2)	208(10)
N(1B)	6982(7)	11384(11)	417(1)	87(3)

Tabelle 45: Atomkoordinaten [$\cdot 10^{-4}$] und Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1B)	6225(8)	11519(14)	364(2)	96(4)
C(2B)	6952(8)	12801(14)	167(2)	87(4)
N(2B)	6202(6)	12383(12)	216(1)	93(3)
C(3B)	7245(8)	13710(17)	24(2)	106(5)
C(4B)	8037(9)	13842(15)	23(2)	109(5)
C(5B)	8558(8)	13191(16)	150(2)	104(4)
C(6B)	8284(8)	12341(16)	296(2)	107(5)
C(7B)	7471(8)	12195(15)	303(2)	87(4)
C(8B)	5465(7)	12899(18)	120(2)	141(7)
C(9B)	7241(7)	10611(13)	583(1)	90(4)
C(10B)	7441(7)	11686(13)	741(1)	83(3)
C(11B)	7623(7)	10864(13)	921(1)	89(4)
C(12B)	7824(8)	11872(14)	1079(1)	102(4)
C(13B)	7924(8)	11088(13)	1266(1)	101(4)
C(14B)	8016(7)	12077(13)	1430(1)	88(4)
C(15B)	8025(8)	11226(13)	1614(1)	98(4)
C(16B)	8086(7)	12219(12)	1779(1)	91(4)
C(17B)	8042(8)	11323(14)	1961(2)	103(4)
C(18B)	8091(7)	12251(13)	2134(2)	93(4)
C(19B)	8060(9)	11377(15)	2312(1)	110(5)
C(20B)	8081(8)	12278(13)	2488(2)	105(4)
C(21B)	8048(9)	11390(15)	2663(2)	116(5)
C(22B)	8079(8)	12356(14)	2838(2)	108(4)
C(23B)	8038(8)	11480(15)	3014(2)	109(5)
C(24B)	8076(8)	12414(14)	3184(2)	106(4)
C(25B)	8002(9)	11562(16)	3358(2)	123(5)
C(26B)	8019(9)	12490(18)	3532(2)	145(6)
O(1W)	4317(5)	15814(10)	320(1)	121(3)
O(2W)	5497(5)	8066(11)	722(1)	138(4)

Tabelle 46: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

N(1A)-C(1A)	1.333(15)
N(1A)-C(7A)	1.404(15)
N(1A)-C(9A)	1.492(14)
C(1A)-N(2A)	1.366(16)
C(1A)-H(1A)	0.9300
N(2A)-C(2A)	1.372(15)
N(2A)-C(8A)	1.452(13)
C(2A)-C(3A)	1.380(16)
C(2A)-C(7A)	1.396(16)
C(3A)-C(4A)	1.366(19)
C(3A)-H(3A)	0.9300
C(4A)-C(5A)	1.396(19)
C(4A)-H(4A)	0.9300
C(5A)-C(6A)	1.384(17)
C(5A)-H(5A)	0.9300
C(6A)-C(7A)	1.407(16)
C(6A)-H(6A)	0.9300
C(8A)-H(8A1)	0.9600
C(8A)-H(8A2)	0.9600
C(8A)-H(8A3)	0.9600
C(9A)-C(10A)	1.538(15)
C(9A)-H(9A1)	0.9700
C(9A)-H(9A2)	0.9700
C(10A)-C(11A)	1.544(14)
C(10A)-H(10A)	0.9700
C(10A)-H(10B)	0.9700
C(11A)-C(12A)	1.538(16)
C(11A)-H(11A)	0.9700
C(11A)-H(11B)	0.9700
C(12A)-C(13A)	1.484(15)
C(12A)-H(12A)	0.9700
C(12A)-H(12B)	0.9700

Tabelle 47: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(13A)-C(14A)	1.463(14)
C(13A)-H(13A)	0.9700
C(13A)-H(13B)	0.9700
C(14A)-C(15A)	1.470(15)
C(14A)-H(14A)	0.9700
C(14A)-H(14B)	0.9700
C(15A)-C(16A)	1.534(16)
C(15A)-H(15A)	0.9700
C(15A)-H(15B)	0.9700
C(16A)-C(17A)	1.479(15)
C(16A)-H(16A)	0.9700
C(17A)-C(18A)	1.469(15)
C(17A)-H(17A)	0.9700
C(17A)-H(17B)	0.9700
C(18A)-C(19A)	1.492(16)
C(18A)-H(18A)	0.9700
C(18A)-H(18B)	0.9700
C(19A)-C(20A)	1.497(16)
C(19A)-H(19A)	0.9700
C(19A)-H(19B)	0.9700
C(20A)-C(21A)	1.489(15)
C(20A)-H(20A)	0.9700
C(20A)-H(20B)	0.9700
C(21A)-C(22A)	1.486(15)
C(21A)-H(21A)	0.9700
C(21A)-H(21B)	0.9700
C(22A)-C(23A)	1.454(15)
C(22A)-H(22A)	0.9700
C(22A)-H(22B)	0.9700
C(23A)-C(24A)	1.486(16)
C(23A)-H(23A)	0.9700
C(23A)-H(23B)	0.9700

Tabelle 48: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(24A)-C(25A)	1.509(17)
C(24A)-H(24A)	0.9700
C(24A)-H(24B)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.452(17)
C(25A)-H(25A)	0.9700
C(25A)-H(25B)	0.9700
C(26A)-H(26A)	0.9600
C(26A)-H(26B)	0.9600
C(26A)-H(26C)	0.9600
N(1B)-C(1B)	1.347(14)
N(1B)-C(7B)	1.383(13)
N(1B)-C(9B)	1.459(12)
C(1B)-N(2B)	1.329(14)
C(1B)-H(1B)	0.9300
C(2B)-N(2B)	1.375(14)
C(2B)-C(3B)	1.413(16)
C(2B)-C(7B)	1.429(15)
N(2B)-C(8B)	1.505(13)
C(3B)-C(4B)	1.349(15)
C(3B)-H(3B)	0.9300
C(4B)-C(5B)	1.408(16)
C(4B)-H(4B)	0.9300
C(5B)-C(6B)	1.387(16)
C(5B)-H(5B)	0.9300
C(6B)-C(7B)	1.385(15)
C(6B)-H(6B)	0.9300
C(8B)-H(8B1)	0.9600
C(8B)-H(8B2)	0.9600
C(8B)-H(8B3)	0.9600
C(9B)-C(10B)	1.539(13)
C(9B)-H(9B1)	0.9700
C(9B)-H(9B2)	0.9700

Tabelle 49: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(10B)-C(11B)	1.529(12)
C(10B)-H(10C)	0.9700
C(10B)-H(10D)	0.9700
C(11B)-C(12B)	1.505(13)
C(11B)-H(11C)	0.9700
C(11B)-H(11D)	0.9700
C(12B)-C(13B)	1.537(13)
C(12B)-H(12C)	0.9700
C(12B)-H(12D)	0.9700
C(13B)-C(14B)	1.494(13)
C(13B)-H(13C)	0.9700
C(13B)-H(13D)	0.9700
C(14B)-C(15B)	1.540(13)
C(14B)-H(14C)	0.9700
C(14B)-H(14D)	0.9700
C(15B)-C(16B)	1.501(13)
C(15B)-H(15C)	0.9700
C(15B)-H(15D)	0.9700
C(16B)-C(17B)	1.549(13)
C(16B)-H(16C)	0.9700
C(16B)-H(16D)	0.9700
C(17B)-C(18B)	1.510(13)
C(17B)-H(17C)	0.9700
C(17B)-H(17D)	0.9700
C(18B)-C(19B)	1.513(13)
C(18B)-H(18C)	0.9700
C(18B)-H(18D)	0.9700
C(19B)-C(20B)	1.515(14)
C(19B)-H(19C)	0.9700
C(19B)-H(19D)	0.9700
C(20B)-C(21B)	1.505(14)
C(20B)-H(20C)	0.9700

Tabelle 50: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(20B)-H(20D)	0.9700
C(21B)-C(22B)	1.537(14)
C(21B)-H(21C)	0.9700
C(21B)-H(21D)	0.9700
C(22B)-C(23B)	1.508(14)
C(22B)-H(22C)	0.9700
C(22B)-H(22D)	0.9700
C(23B)-C(24B)	1.493(14)
C(23B)-H(23C)	0.9700
C(23B)-H(23D)	0.9700
C(24B)-C(25B)	1.484(14)
C(24B)-H(24C)	0.9700
C(24B)-H(24D)	0.9700
C(25B)-C(26B)	1.513(15)
C(25B)-H(25C)	0.9700
C(25B)-H(25D)	0.9700
C(26B)-H(26D)	0.9600
C(26B)-H(26E)	0.9600
C(26B)-H(26F)	0.9600
C(1A)-N(1A)-C(7A)	108.1(12)
C(1A)-N(1A)-C(9A)	123.6(13)
C(7A)-N(1A)-C(9A)	127.4(13)
N(1A)-C(1A)-N(2A)	109.2(14)
N(1A)-C(1A)-H(1A)	125.4
N(2A)-C(1A)-H(1A)	125.4
C(1A)-N(2A)-C(2A)	108.7(13)
C(1A)-N(2A)-C(8A)	122.4(13)
C(2A)-N(2A)-C(8A)	128.3(13)
N(2A)-C(2A)-C(3A)	131.7(15)
N(2A)-C(2A)-C(7A)	106.9(13)
C(3A)-C(2A)-C(7A)	121.4(15)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	115.4(16)

Tabelle 51: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(4A)-C(3A)-H(3A)	122.3
C(2A)-C(3A)-H(3A)	122.3
C(3A)-C(4A)-C(5A)	123.0(18)
C(3A)-C(4A)-H(4A)	118.5
C(5A)-C(4A)-H(4A)	118.5
C(6A)-C(5A)-C(4A)	123.5(17)
C(6A)-C(5A)-H(5A)	118.3
C(4A)-C(5A)-H(5A)	118.3
C(5A)-C(6A)-C(7A)	112.4(14)
C(5A)-C(6A)-H(6A)	123.8
C(7A)-C(6A)-H(6A)	123.8
C(2A)-C(7A)-N(1A)	106.7(13)
C(2A)-C(7A)-C(6A)	124.1(14)
N(1A)-C(7A)-C(6A)	129.1(14)
N(2A)-C(8A)-H(8A1)	109.5
N(2A)-C(8A)-H(8A2)	109.5
H(8A1)-C(8A)-H(8A2)	109.5
N(2A)-C(8A)-H(8A3)	109.5
H(8A1)-C(8A)-H(8A3)	109.5
H(8A2)-C(8A)-H(8A3)	109.5
N(1A)-C(9A)-C(10A)	106.3(10)
N(1A)-C(9A)-H(9A1)	110.5
C(10A)-C(9A)-H(9A1)	110.5
N(1A)-C(9A)-H(9A2)	110.5
C(10A)-C(9A)-H(9A2)	110.5
H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	108.7
C(9A)-C(10A)-C(11A)	107.2(12)
C(9A)-C(10A)-H(10A)	110.3
C(11A)-C(10A)-H(10A)	110.3
C(9A)-C(10A)-H(10B)	110.3
C(11A)-C(10A)-H(10B)	110.3
H(10A)-C(10A)-H(10B)	108.5

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(12A)-C(11A)-C(10A)	111.2(12)
C(12A)-C(11A)-H(11A)	109.4
C(10A)-C(11A)-H(11A)	109.4
C(12A)-C(11A)-H(11B)	109.4
C(10A)-C(11A)-H(11B)	109.4
H(11A)-C(11A)-H(11B)	108.0
C(13A)-C(12A)-C(11A)	118.3(13)
C(13A)-C(12A)-H(12A)	107.7
C(11A)-C(12A)-H(12A)	107.7
C(13A)-C(12A)-H(12B)	107.7
C(11A)-C(12A)-H(12B)	107.7
H(12A)-C(12A)-H(12B)	107.1
C(14A)-C(13A)-C(12A)	116.7(13)
C(14A)-C(13A)-H(13A)	108.1
C(12A)-C(13A)-H(13A)	108.1
C(14A)-C(13A)-H(13B)	108.1
C(12A)-C(13A)-H(13B)	108.1
H(13A)-C(13A)-H(13B)	107.3
C(13A)-C(14A)-C(15A)	117.6(13)
C(13A)-C(14A)-H(14A)	107.9
C(15A)-C(14A)-H(14A)	107.9
C(13A)-C(14A)-H(14B)	107.9
C(15A)-C(14A)-H(14B)	107.9
H(14A)-C(14A)-H(14B)	107.2
C(14A)-C(15A)-C(16A)	115.7(13)
C(14A)-C(15A)-H(15A)	108.4
C(16A)-C(15A)-H(15A)	108.4
C(14A)-C(15A)-H(15B)	108.4
C(16A)-C(15A)-H(15B)	108.4
H(15A)-C(15A)-H(15B)	107.4
C(17A)-C(16A)-C(15A)	118.5(13)
C(17A)-C(16A)-H(16A)	107.7

Tabelle 53: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(15A)-C(16A)-H(16A)	107.7
C(17A)-C(16A)-H(16B)	107.7
C(15A)-C(16A)-H(16B)	107.7
H(16A)-C(16A)-H(16B)	107.1
C(18A)-C(17A)-C(16A)	118.5(14)
C(18A)-C(17A)-H(17A)	107.7
C(16A)-C(17A)-H(17A)	107.7
C(18A)-C(17A)-H(17B)	107.7
C(16A)-C(17A)-H(17B)	107.7
H(17A)-C(17A)-H(17B)	107.1
C(17A)-C(18A)-C(19A)	117.6(13)
C(17A)-C(18A)-H(18A)	107.9
C(19A)-C(18A)-H(18A)	107.9
C(17A)-C(18A)-H(18B)	107.9
C(19A)-C(18A)-H(18B)	107.9
H(18A)-C(18A)-H(18B)	107.2
C(18A)-C(19A)-C(20A)	115.9(12)
C(18A)-C(19A)-H(19A)	108.3
C(20A)-C(19A)-H(19A)	108.3
C(18A)-C(19A)-H(19B)	108.3
C(20A)-C(19A)-H(19B)	108.3
H(19A)-C(19A)-H(19B)	107.4
C(21A)-C(20A)-C(19A)	117.4(13)
C(21A)-C(20A)-H(20A)	108.0
C(19A)-C(20A)-H(20A)	108.0
C(21A)-C(20A)-H(20B)	108.0
C(19A)-C(20A)-H(20B)	108.0
H(20A)-C(20A)-H(20B)	107.2
C(22A)-C(21A)-C(20A)	118.1(13)
C(22A)-C(21A)-H(21A)	107.8
C(20A)-C(21A)-H(21A)	107.8
C(22A)-C(21A)-H(21B)	107.8

Tabelle 54: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(20A)-C(21A)-H(21B)	107.8
H(21A)-C(21A)-H(21B)	107.1
C(23A)-C(22A)-C(21A)	118.1(12)
C(23A)-C(22A)-H(22A)	107.8
C(21A)-C(22A)-H(22A)	107.8
C(23A)-C(22A)-H(22B)	107.8
C(21A)-C(22A)-H(22B)	107.8
H(22A)-C(22A)-H(22B)	107.1
C(22A)-C(23A)-C(24A)	117.9(12)
C(22A)-C(23A)-H(23A)	107.8
C(24A)-C(23A)-H(23A)	107.8
C(22A)-C(23A)-H(23B)	107.8
C(24A)-C(23A)-H(23B)	107.8
H(23A)-C(23A)-H(23B)	107.2
C(23A)-C(24A)-C(25A)	118.7(14)
C(23A)-C(24A)-H(24A)	107.6
C(25A)-C(24A)-H(24A)	107.6
C(23A)-C(24A)-H(24B)	107.6
C(25A)-C(24A)-H(24B)	107.6
H(24A)-C(24A)-H(24B)	107.1
C(26A)-C(25A)-C(24A)	117.1(16)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	108.0
C(24A)-C(25A)-H(25A)	108.0
C(26A)-C(25A)-H(25B)	108.0
C(24A)-C(25A)-H(25B)	108.0
H(25A)-C(25A)-H(25B)	107.3
C(25A)-C(26A)-H(26A)	109.5
C(25A)-C(26A)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26A)-H(26B)	109.5
C(25A)-C(26A)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26A)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26A)-H(26C)	109.5

Tabelle 55: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(1B)-N(1B)-C(7B)	110.7(11)
C(1B)-N(1B)-C(9B)	124.4(11)
C(7B)-N(1B)-C(9B)	124.7(12)
N(2B)-C(1B)-N(1B)	108.1(12)
N(2B)-C(1B)-H(1B)	125.9
N(1B)-C(1B)-H(1B)	125.9
N(2B)-C(2B)-C(3B)	132.5(13)
N(2B)-C(2B)-C(7B)	106.6(11)
C(3B)-C(2B)-C(7B)	120.8(13)
C(1B)-N(2B)-C(2B)	110.2(12)
C(1B)-N(2B)-C(8B)	125.4(12)
C(2B)-N(2B)-C(8B)	124.4(11)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	113.9(13)
C(4B)-C(3B)-H(3B)	123.0
C(2B)-C(3B)-H(3B)	123.0
C(3B)-C(4B)-C(5B)	125.8(14)
C(3B)-C(4B)-H(4B)	117.1
C(5B)-C(4B)-H(4B)	117.1
C(6B)-C(5B)-C(4B)	121.5(14)
C(6B)-C(5B)-H(5B)	119.3
C(4B)-C(5B)-H(5B)	119.3
C(7B)-C(6B)-C(5B)	114.3(14)
C(7B)-C(6B)-H(6B)	122.9
C(5B)-C(6B)-H(6B)	122.9
N(1B)-C(7B)-C(6B)	131.8(15)
N(1B)-C(7B)-C(2B)	104.3(12)
C(6B)-C(7B)-C(2B)	123.6(13)
N(2B)-C(8B)-H(8B1)	109.5
N(2B)-C(8B)-H(8B2)	109.5
H(8B1)-C(8B)-H(8B2)	109.5
N(2B)-C(8B)-H(8B3)	109.5
H(8B1)-C(8B)-H(8B3)	109.5

Tabelle 56: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

H(8B2)-C(8B)-H(8B3)	109.5
N(1B)-C(9B)-C(10B)	112.7(9)
N(1B)-C(9B)-H(9B1)	109.1
C(10B)-C(9B)-H(9B1)	109.1
N(1B)-C(9B)-H(9B2)	109.1
C(10B)-C(9B)-H(9B2)	109.1
H(9B1)-C(9B)-H(9B2)	107.8
C(11B)-C(10B)-C(9B)	112.2(9)
C(11B)-C(10B)-H(10C)	109.2
C(9B)-C(10B)-H(10C)	109.2
C(11B)-C(10B)-H(10D)	109.2
C(9B)-C(10B)-H(10D)	109.2
H(10C)-C(10B)-H(10D)	107.9
C(12B)-C(11B)-C(10B)	114.1(10)
C(12B)-C(11B)-H(11C)	108.7
C(10B)-C(11B)-H(11C)	108.7
C(12B)-C(11B)-H(11D)	108.7
C(10B)-C(11B)-H(11D)	108.7
H(11C)-C(11B)-H(11D)	107.6
C(11B)-C(12B)-C(13B)	115.2(11)
C(11B)-C(12B)-H(12C)	108.5
C(13B)-C(12B)-H(12C)	108.5
C(11B)-C(12B)-H(12D)	108.5
C(13B)-C(12B)-H(12D)	108.5
H(12C)-C(12B)-H(12D)	107.5
C(14B)-C(13B)-C(12B)	116.3(10)
C(14B)-C(13B)-H(13C)	108.2
C(12B)-C(13B)-H(13C)	108.2
C(14B)-C(13B)-H(13D)	108.2
C(12B)-C(13B)-H(13D)	108.2
H(13C)-C(13B)-H(13D)	107.4
C(13B)-C(14B)-C(15B)	113.5(10)

Tabelle 57: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(13B)-C(14B)-H(14C)	108.9
C(15B)-C(14B)-H(14C)	108.9
C(13B)-C(14B)-H(14D)	108.9
C(15B)-C(14B)-H(14D)	108.9
H(14C)-C(14B)-H(14D)	107.7
C(16B)-C(15B)-C(14B)	113.6(10)
C(16B)-C(15B)-H(15C)	108.8
C(14B)-C(15B)-H(15C)	108.8
C(16B)-C(15B)-H(15D)	108.8
C(14B)-C(15B)-H(15D)	108.8
H(15C)-C(15B)-H(15D)	107.7
C(15B)-C(16B)-C(17B)	111.8(10)
C(15B)-C(16B)-H(16C)	109.3
C(17B)-C(16B)-H(16C)	109.3
C(15B)-C(16B)-H(16D)	109.3
C(17B)-C(16B)-H(16D)	109.3
H(16C)-C(16B)-H(16D)	107.9
C(18B)-C(17B)-C(16B)	114.9(10)
C(18B)-C(17B)-H(17C)	108.6
C(16B)-C(17B)-H(17C)	108.6
C(18B)-C(17B)-H(17D)	108.6
C(16B)-C(17B)-H(17D)	108.6
H(17C)-C(17B)-H(17D)	107.5
C(17B)-C(18B)-C(19B)	115.0(10)
C(17B)-C(18B)-H(18C)	108.5
C(19B)-C(18B)-H(18C)	108.5
C(17B)-C(18B)-H(18D)	108.5
C(19B)-C(18B)-H(18D)	108.5
H(18C)-C(18B)-H(18D)	107.5
C(18B)-C(19B)-C(20B)	116.3(11)
C(18B)-C(19B)-H(19C)	108.2
C(20B)-C(19B)-H(19C)	108.2

Tabelle 58: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

C(18B)-C(19B)-H(19D)	108.2
C(20B)-C(19B)-H(19D)	108.2
H(19C)-C(19B)-H(19D)	107.4
C(21B)-C(20B)-C(19B)	115.6(11)
C(21B)-C(20B)-H(20C)	108.4
C(19B)-C(20B)-H(20C)	108.4
C(21B)-C(20B)-H(20D)	108.4
C(19B)-C(20B)-H(20D)	108.4
H(20C)-C(20B)-H(20D)	107.4
C(20B)-C(21B)-C(22B)	113.5(11)
C(20B)-C(21B)-H(21C)	108.9
C(22B)-C(21B)-H(21C)	108.9
C(20B)-C(21B)-H(21D)	108.9
C(22B)-C(21B)-H(21D)	108.9
H(21C)-C(21B)-H(21D)	107.7
C(23B)-C(22B)-C(21B)	114.0(11)
C(23B)-C(22B)-H(22C)	108.7
C(21B)-C(22B)-H(22C)	108.7
C(23B)-C(22B)-H(22D)	108.7
C(21B)-C(22B)-H(22D)	108.7
H(22C)-C(22B)-H(22D)	107.6
C(24B)-C(23B)-C(22B)	114.2(11)
C(24B)-C(23B)-H(23C)	108.7
C(22B)-C(23B)-H(23C)	108.7
C(24B)-C(23B)-H(23D)	108.7
C(22B)-C(23B)-H(23D)	108.7
H(23C)-C(23B)-H(23D)	107.6
C(25B)-C(24B)-C(23B)	114.3(11)
C(25B)-C(24B)-H(24C)	108.7
C(23B)-C(24B)-H(24C)	108.7
C(25B)-C(24B)-H(24D)	108.7
C(23B)-C(24B)-H(24D)	108.7

Tabelle 59: Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

H(24C)-C(24B)-H(24D)	107.6
C(24B)-C(25B)-C(26B)	115.3(12)
C(24B)-C(25B)-H(25C)	108.5
C(26B)-C(25B)-H(25C)	108.5
C(24B)-C(25B)-H(25D)	108.5
C(26B)-C(25B)-H(25D)	108.5
H(25C)-C(25B)-H(25D)	107.5
C(25B)-C(26B)-H(26D)	109.5
C(25B)-C(26B)-H(26E)	109.5
H(26D)-C(26B)-H(26E)	109.5
C(25B)-C(26B)-H(26F)	109.5
H(26D)-C(26B)-H(26F)	109.5
H(26E)-C(26B)-H(26F)	109.5

6.3 Texturbilder

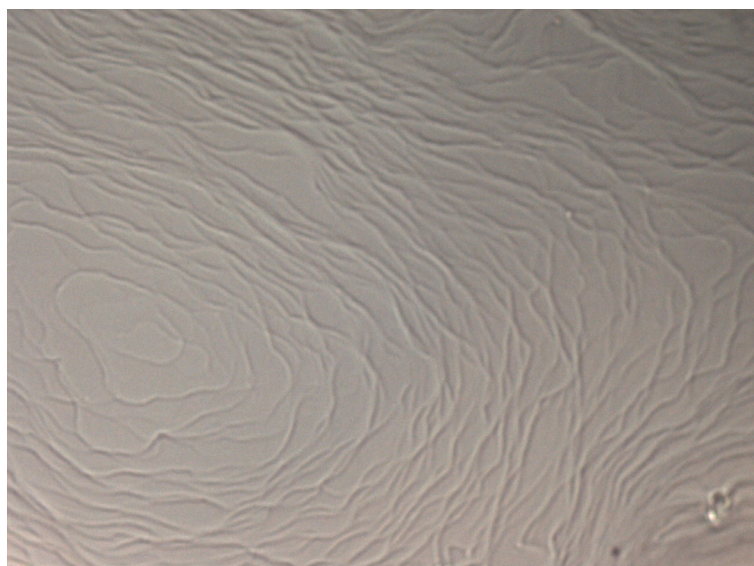


Abbildung 38: Fadenartige Textur der Sm-Phase von 1-Citronellyl-3-tetradecylimidazoliumbromid **39d**, T = 24 °C, Vergrößerung: 100x



Abbildung 39: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (3''S)-1-(5'-Citronel-
loxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumbromid **45**, T = 20 °C,
Vergrößerung: 200x

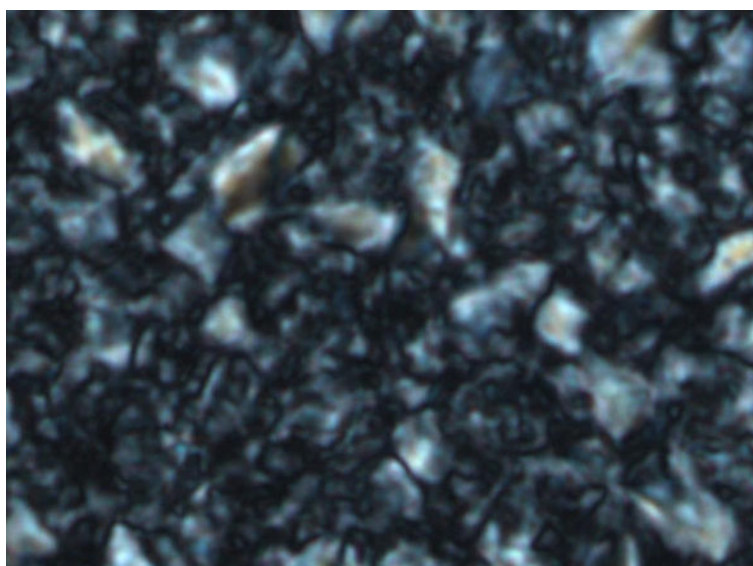


Abbildung 40: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (3''S)-1-(5'-Citronel-
loxycarbonyl-pentyl)-3-methylimidazoliumthiocyanat **46**, T = – 43 °C,
Vergrößerung: 200x

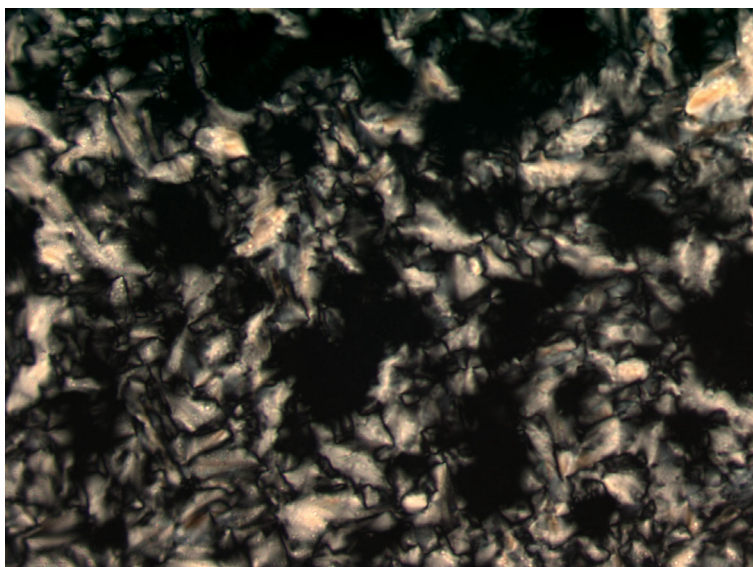


Abbildung 41: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von (4'S)-(4'-Methyldodecyl)-pyridiniumbromid **51**, T = 66 °C, Vergrößerung: 100x

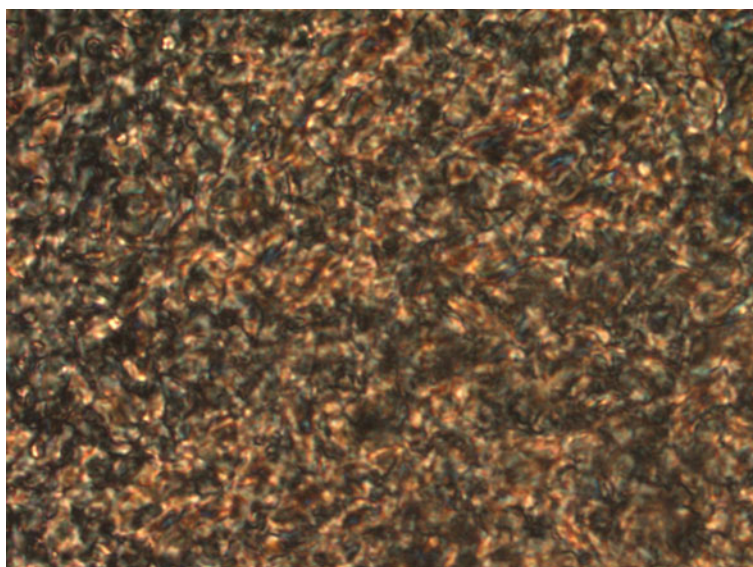


Abbildung 42: Fadentextur der N-Phase von 1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid **96a**, T = – 14 °C, Vergrößerung: 200x

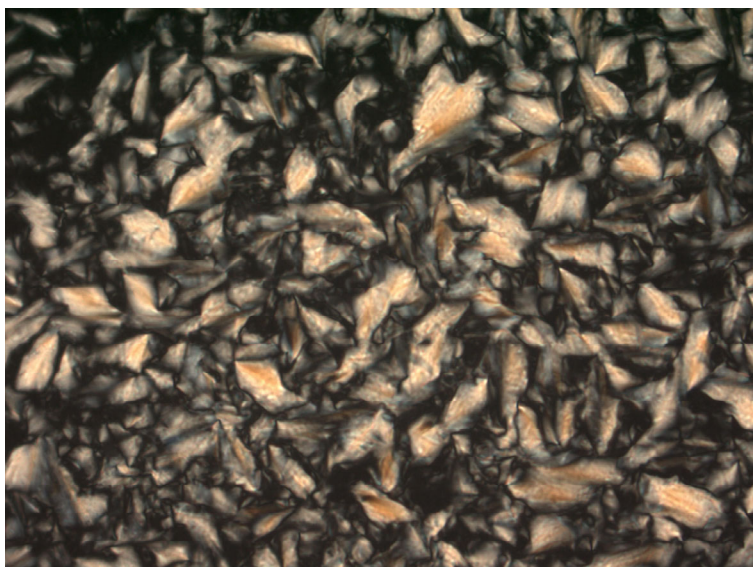
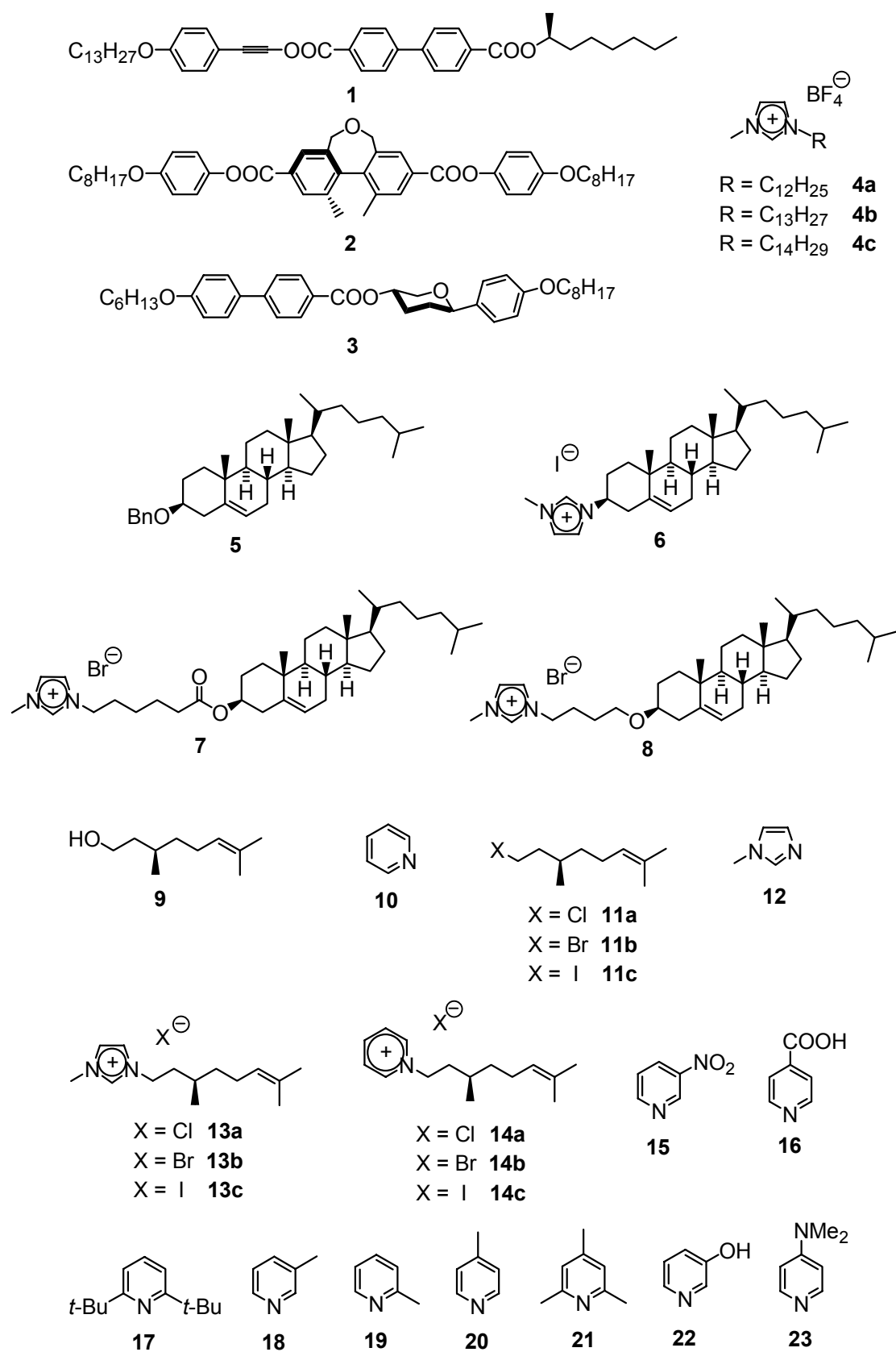
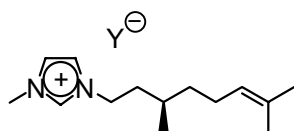
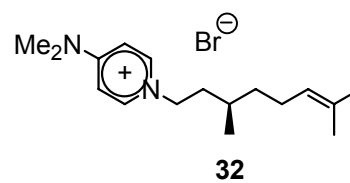
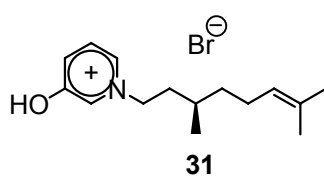
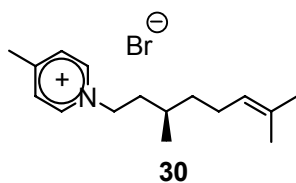
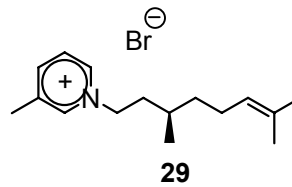
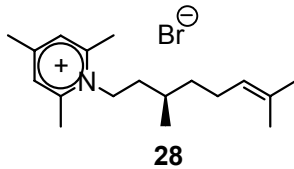
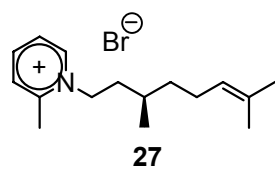
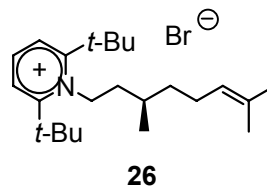
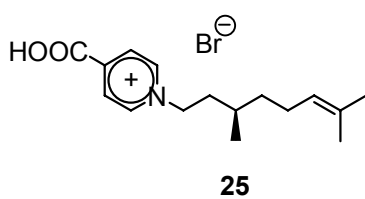
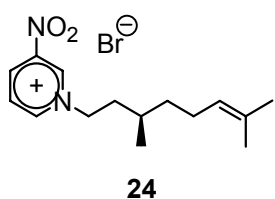


Abbildung 43: Fokal-konische Fächertextur der Sm-Phase von 1-Methyl-3-(4'-nonyloxy-benzyl)-imidazoliumbromid **96a**, $T = 84\text{ °C}$, Vergrößerung: 200x

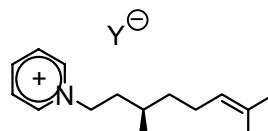
6.4 Liste der nummerierten Verbindungen





NaBF₄ **33a**
NaPF₆ **33b**
NaBPh₄ **33c**
NaSCN **33d**

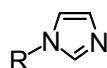
Y = BF₄ **34a** 98%
Y = PF₆ **34b** 71%
Y = BPh₄ **34c** 74%
Y = SCN **34d** 59%



Y = BF₄ **35a** 84%
Y = PF₆ **35b** 66%
Y = BPh₄ **35c** 41%
Y = SCN **35d** 51%

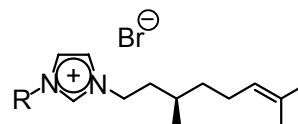


36

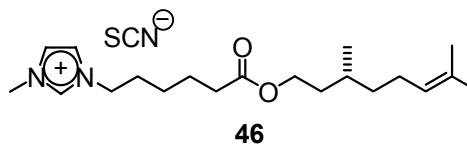
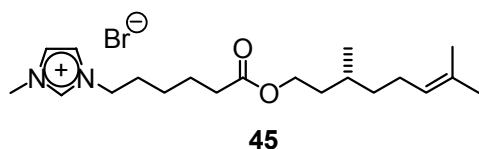
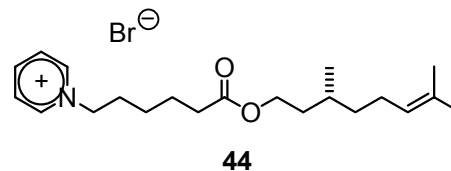
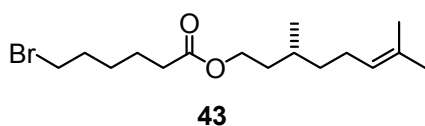
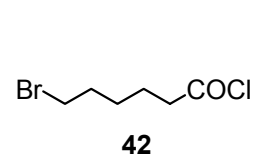
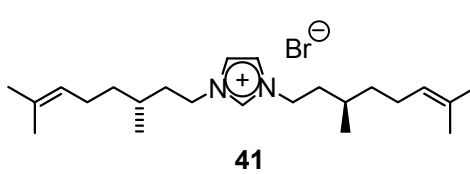
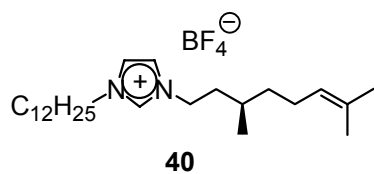


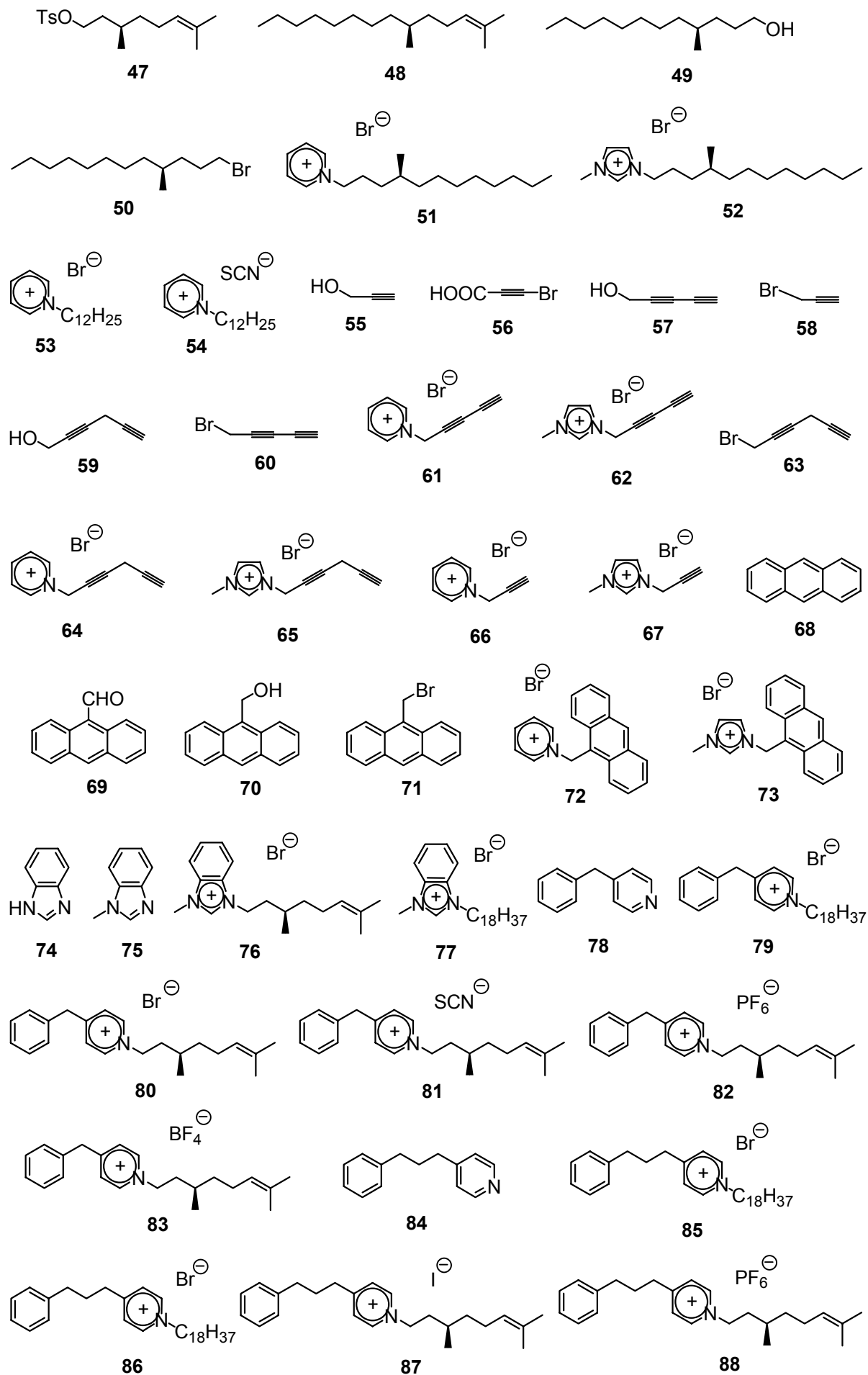
C₄H₉Br **37a**
C₆H₁₃Br **37b**
C₁₂H₂₅Br **37c**
C₁₄H₂₉Br **37d**
C₁₈H₃₇Br **37e**

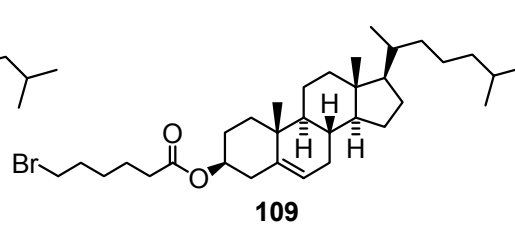
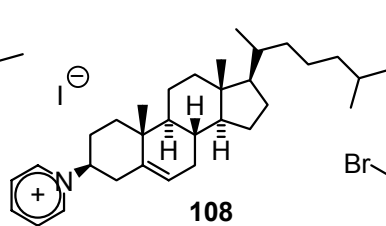
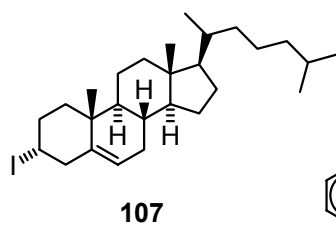
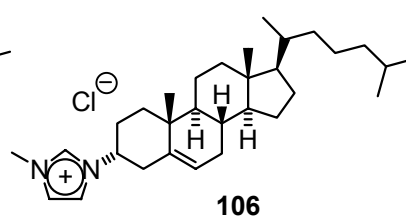
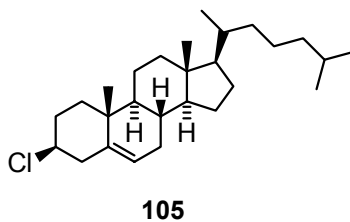
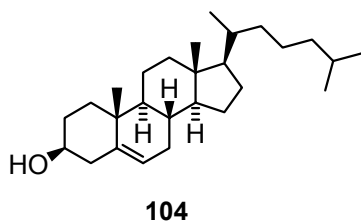
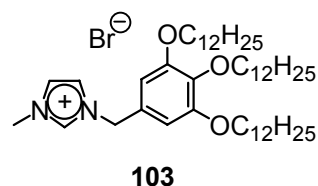
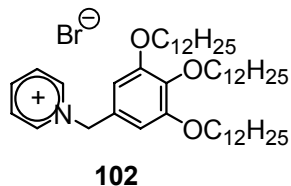
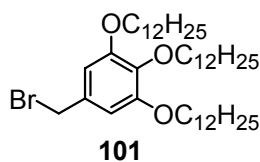
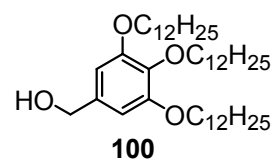
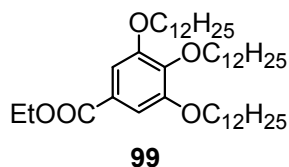
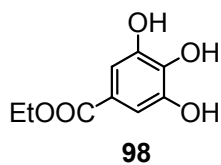
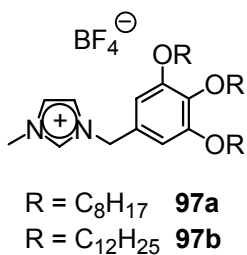
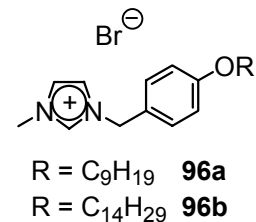
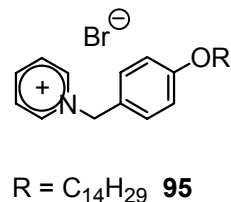
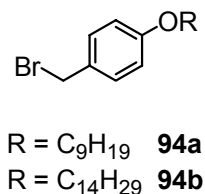
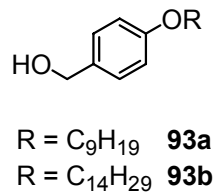
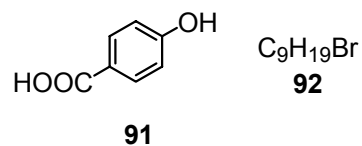
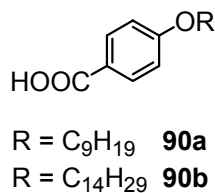
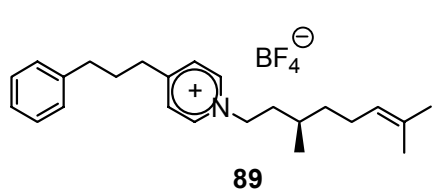
R = C₄H₉ **38a** 60%
R = C₆H₁₃ **38b** 56%
R = C₁₂H₂₅ **38c** 62%
R = C₁₄H₂₉ **38d** 66%
R = C₁₈H₃₇ **38e** 55%



R = C₄H₉ **39a** 60%
R = C₆H₁₃ **39b** 56%
R = C₁₂H₂₅ **39c** 62%
R = C₁₄H₂₉ **39d** 66%
R = C₁₈H₃₇ **39e** 55%



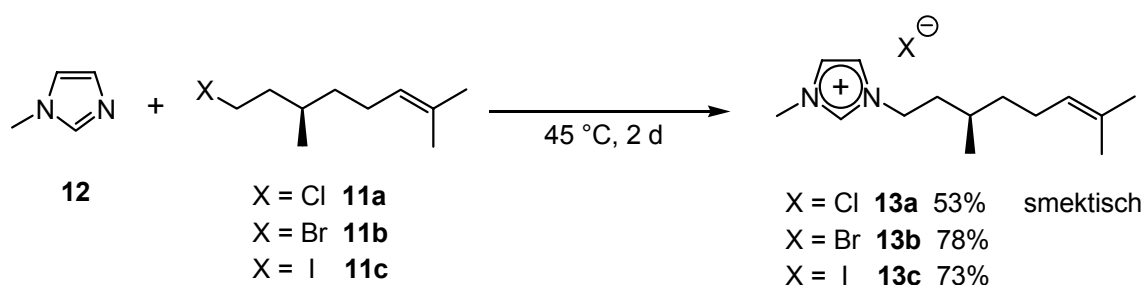




7 Zusammenfassung

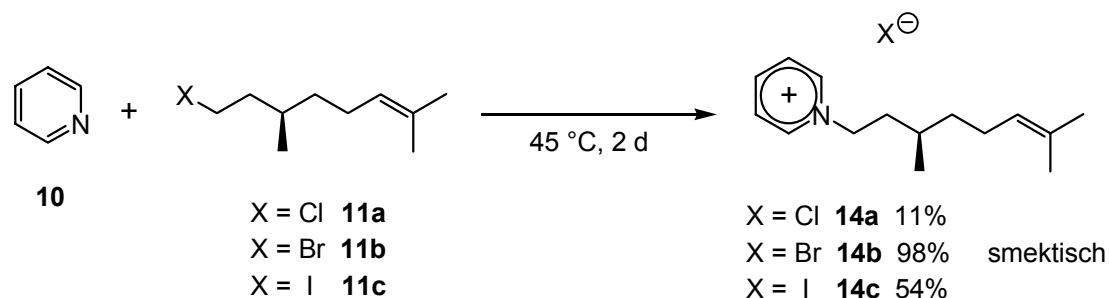
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von chiralen ionischen Flüssigkeiten mit mesogenen Eigenschaften, wobei Imidazolium-, Pyridinium-, und Benzimidazolium-Derivate als kationische Grundkörper gewählt wurden.

Zunächst sollten chirale 1-Citronellyl-3-methylimidazoliumhalogenide synthetisiert und im Hinblick auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht werden (Schema 43, Kap. 4.1). Dabei konnte für das Chlorid **13a** bei $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Mesophase gefunden werden, obwohl die thermische Untersuchung mittels DSC nur Glasumwandlungspunkte ergab. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine smektische Phase, da die typischen Fächertexturen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet wurden.



Schema 43

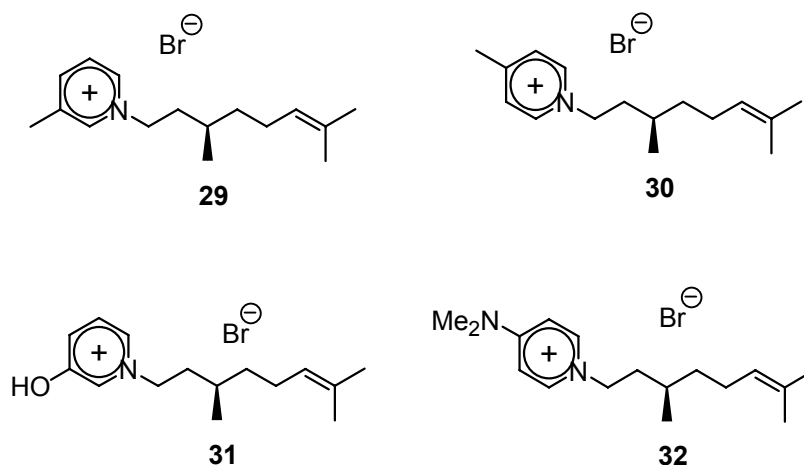
Die entsprechenden 1-Citronellyl-pyridiniumhalogenide wurden in analoger Weise dargestellt und ebenfalls nur Glasumwandlungspunkte gefunden. Allerdings konnte diesmal eine smektische Mesophase für das Bromid **14b** festgestellt werden (Schema 44, Kap. 4.2).



Schema 44

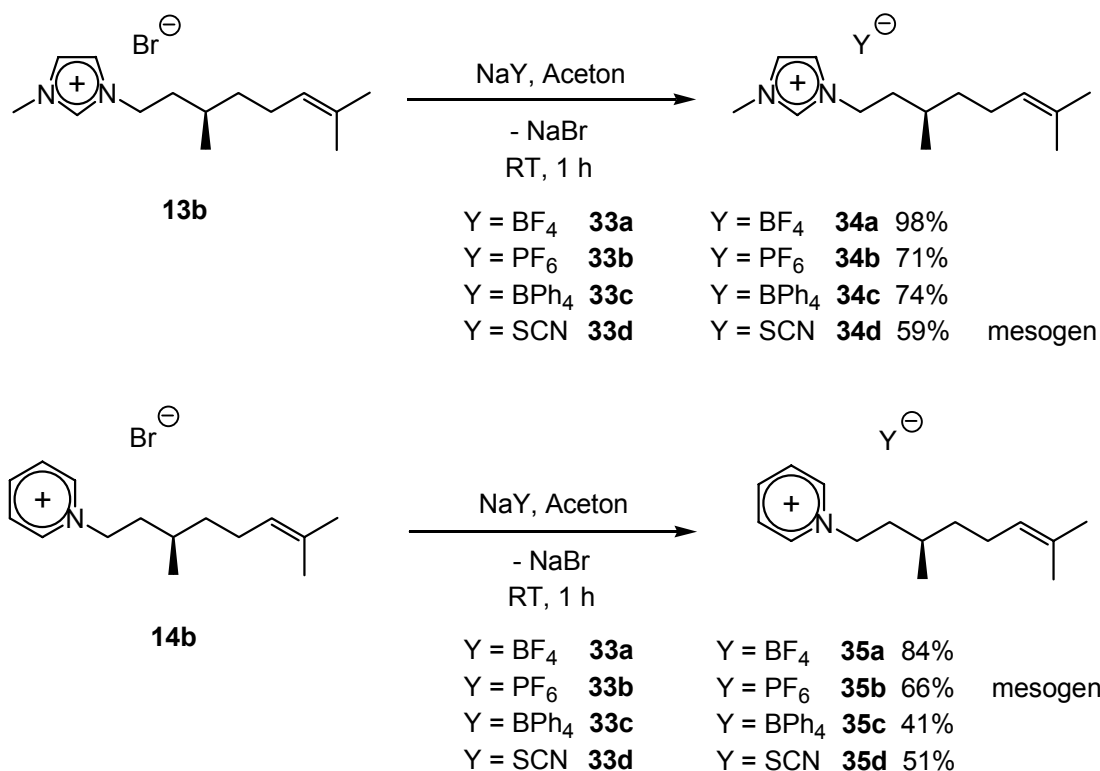
Es wurden die elektrischen Leitfähigkeiten in Lösung von den Verbindungen **13a**, **13b** und **14b** bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass diese mit Werten zwischen 14 und 16 S cm² mol⁻¹ ungefähr 10mal so niedrig sind wie bei typisch anorganischen Salzen, z. B. NaCl.

Auch verschiedenartig substituierte Pyridiniumderivate wurden hinsichtlich ihrer Einflüsse im Vergleich mit Verbindung **13b** untersucht. Es ließen sich jedoch nur folgende 4 Moleküle darstellen (Schema 45, Kap. 4.3), da viele der anderen Verbindungen zu unreaktiv waren. Die Me-, OH- und NMe₂-Gruppen führen zu deutlich erhöhten Glasumwandlungspunkten, verglichen mit dem der Substanz **13b**. Zusätzliche Schmelzpunkte fand man für die Verbindungen **31** und **32** (Kap. 4.3). Es wurden aber keine Mesophasen gefunden.



Schema 45

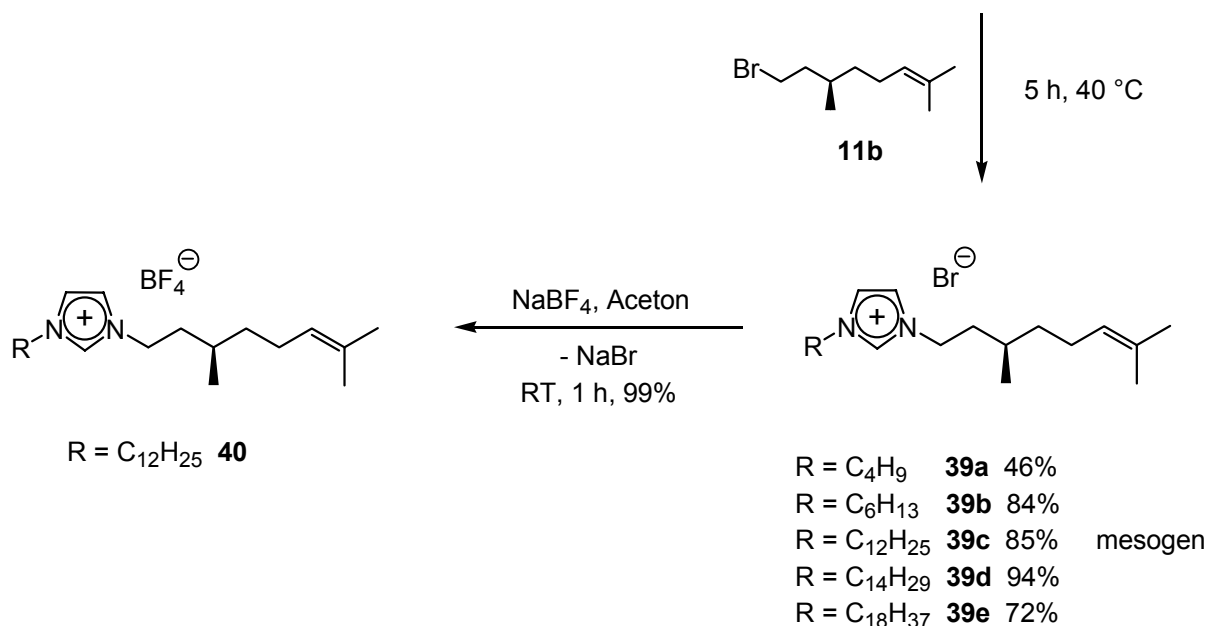
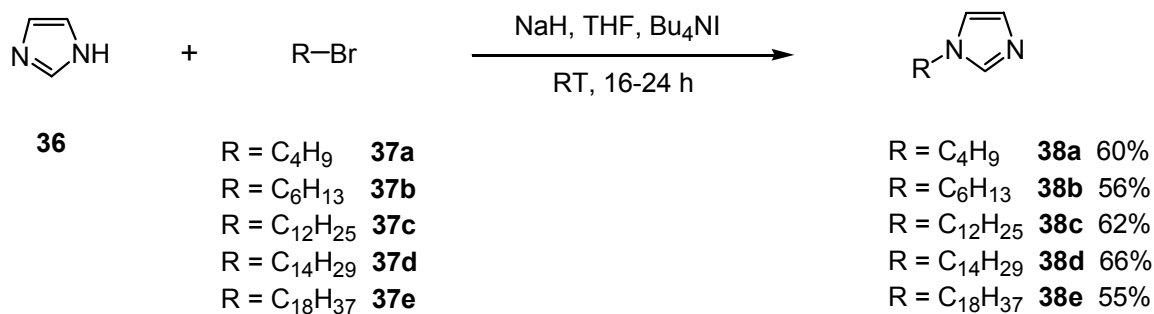
Durch Anionenaustausche lassen sich die Bromide **13b** und **14b** in andere Gegenionen, z. B. BF₄⁻, PF₆⁻, BPh₄⁻ oder SCN⁻ überführen (**34a – d**, **35a – d**, Schema 34), wie in Kap. 4.4 gezeigt wurde. Dabei ließ sich feststellen, dass große voluminöse Anionen, wie etwa BPh₄⁻, die Glasumwandlungs- und Schmelztemperaturen deutlich erhöhen. Bei dem Pyridiniumhexafluorophosphat **35b** fand man einen weiteren Schmelzpeak, der entweder auf eine Mesophase oder einen Kristall-Kristall-Übergang schließen lässt. Und auch das Imidazoliumthiocyanat **34d** zeigte interessante Mosaiktexturen unter dem Polarisationsmikroskop (Abbildung 15, Kap. 4.4).



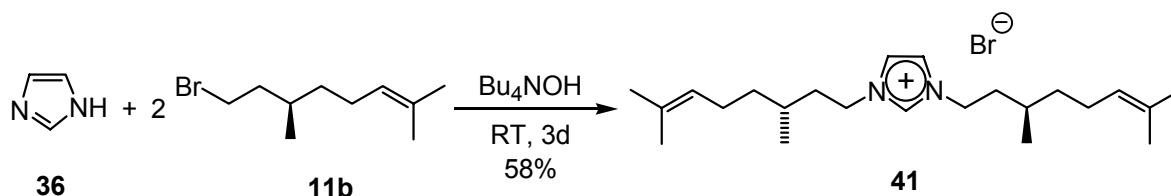
Schema 46

In Kap. 4.5 wurden Dialkylimidazoliumsalze **39a – e** und **40** beschrieben, welche nach dem Schema 47 synthetisiert wurden. Dabei erwies sich der Grundkörper mit 2 Alkylseitenketten als ungünstig für die Ausbildung von Mesophasen. Dagegen scheint eine Anordnung mit polarer Kopfgruppe und unpolarem Alkylrest besser geeignet zu sein. Jedoch wurde für das C₁₄-Bromid **39d** eine mögliche Mesophase gefunden (Abbildung 38).

Außerdem ist es auch möglich, C₂-symmetrische Verbindungen direkt in einem Schritt darzustellen. Hierbei dient Bu₄NOH gleichzeitig als Base zur Deprotonierung von Imidazol **36** und zur Beschleunigung der Alkylierung (Schema 48). Im Falle des Citronellyl-Restes konnte die Reaktion erfolgreich durchgeführt werden, aber bei länger-kettigen Alkylresten könnte dies auf Probleme stoßen, da hier stärkere Basen erforderlich wären. Alternativ ist jedoch eine Synthese in Analogie zu Schema 47 denkbar, wo zuerst mit NaH deprotoniert wurde.

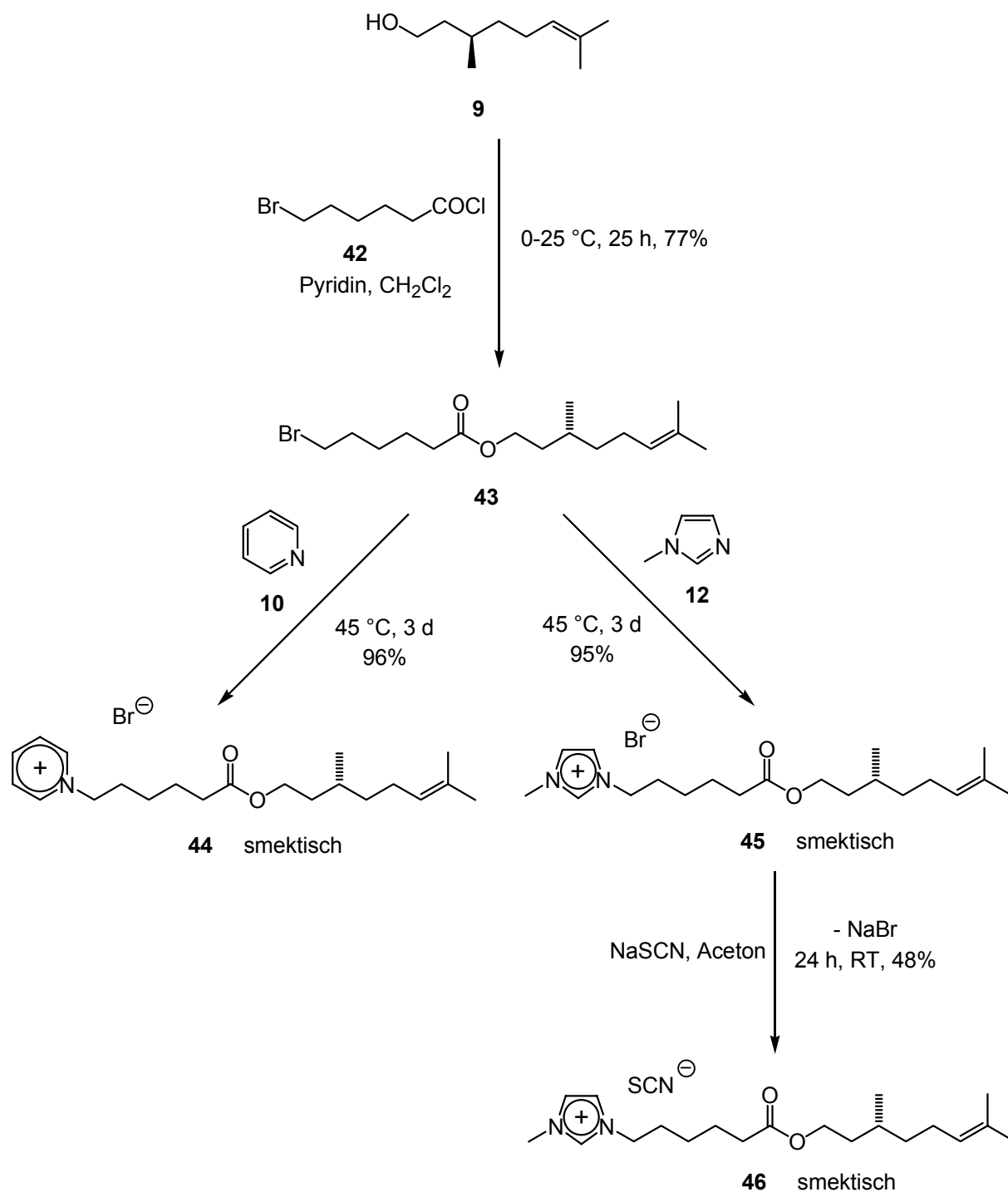


Schema 47



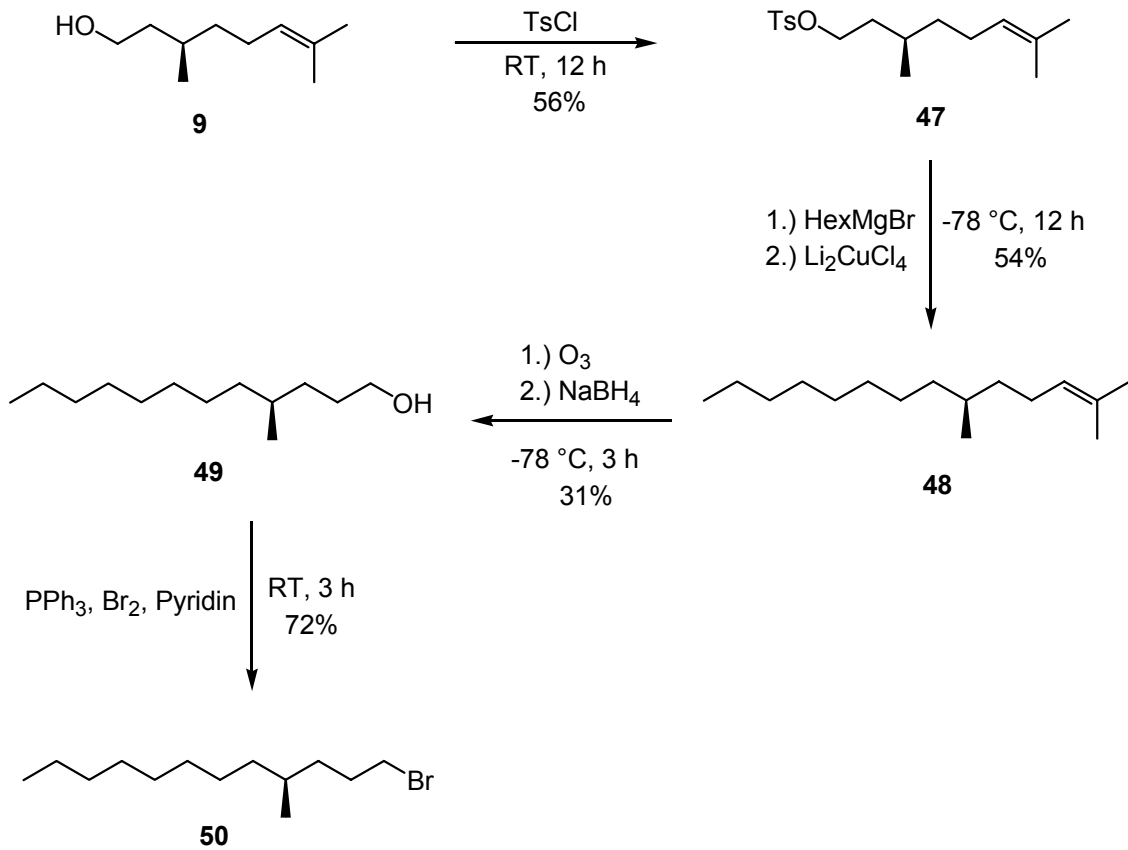
Schema 48

Da die bisherigen Verbindungen mit Citronellylresten nur Mesophasen bei tieferen Temperaturen lieferten (max. – 13 °C) wurden verschiedene Möglichkeiten zur Kettenverlängerung untersucht. Die erste Variante stützt sich auf eine Modifizierung durch Veresterung (Schema 49, Kap. 4.7). Bei diesen Verbindungen **44 – 46** traten nun die smektischen Mesophasen bei erhöhten Temperaturen (ca. 20 °C) auf.



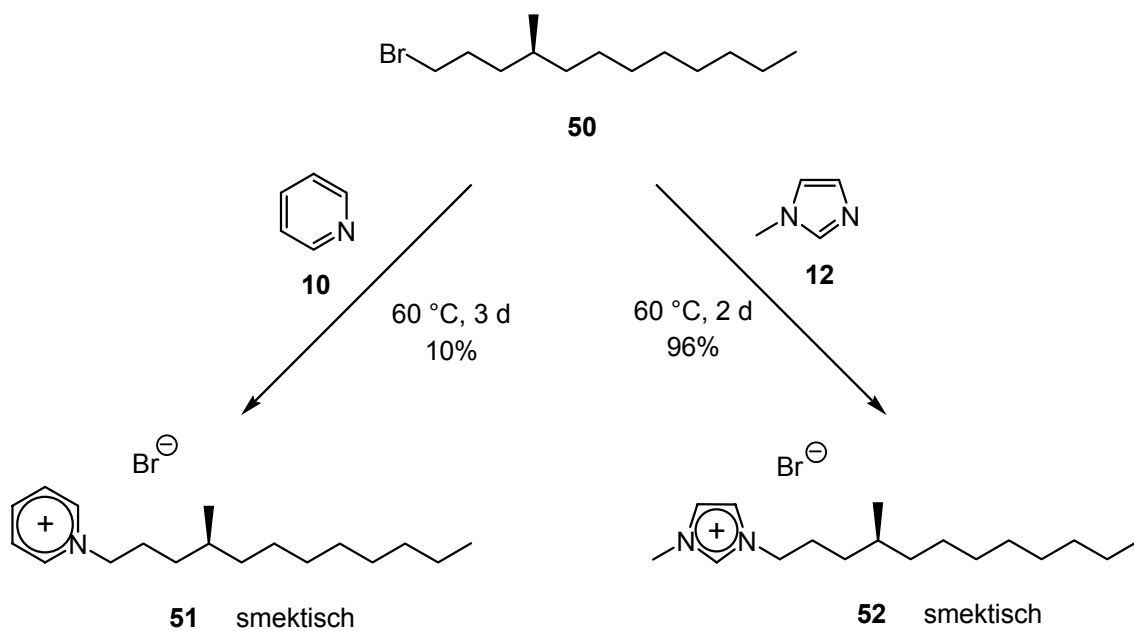
Schema 49

Die Experimente in Kap. 4.8 befassten sich mit einer weiteren Variante zur Darstellung langkettiger chiraler Derivate. Eine Kupplung von zwei sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen sollte die gewünschte Länge von 12 C-Atomen liefern. Hierfür eignete sich eine Kupfer-katalysierte Alkylierung von Grignard-Reagenzien, welche das Bromid **50** in akzeptabler Ausbeute lieferte (Schema 50).



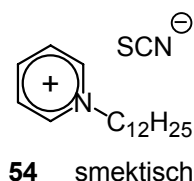
Schema 50

Mit diesem Baustein **50** ließen sich dann die ionischen mesogenen Verbindungen **51** und **52** darstellen. Mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugung konnte eine smektische Phase nachgewiesen werden (Schema 51).



Schema 51

Ein achirales Pyridiniumthiocyanat **54** wurde in Kap. 4.9 näher untersucht und eine smektische Mesophase zwischen 47 und 81 °C festgestellt (Schema 52).



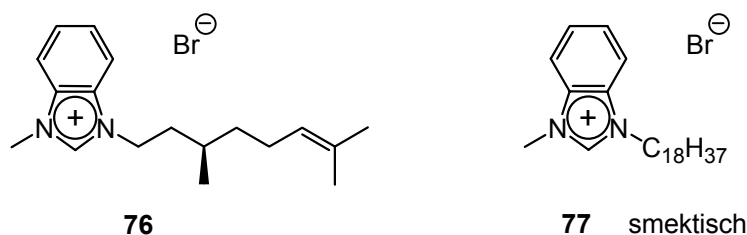
Schema 52

Um die Kristallisation der ionischen Flüssigkeiten zu erleichtern, wurden die Anthra- cenderivate **72** und **73** dargestellt, welche dann zwar kristalline, jedoch keine meso- genen Eigenschaften mehr besitzen (Schema 53, Kap. 4.11). Durch Umsetzung von 9-Brommethylantracen **71** mit Pyridin **10** und Methylimidazol **12** konnten die Pro- dukte **72**, **73** erhalten werden.



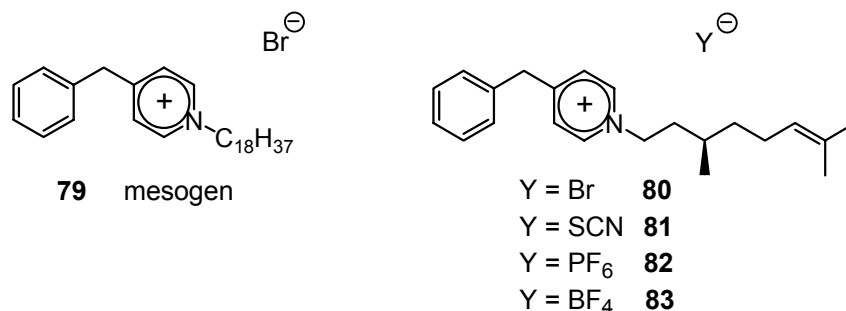
Schema 53

Neben Alkylimidazoliumsalzen wurden in dieser Dissertation auch Benzimidazole **76**, **77** behandelt. Dabei konnte für das C₁₈-Derivat **77** eine smektische Mesophase beobachtet werden. Sowohl die Texturen unter dem Mikroskop wie auch die Rönt- genbeugungsexperimente bestätigten dies (Schema 54, Kap. 4.12).



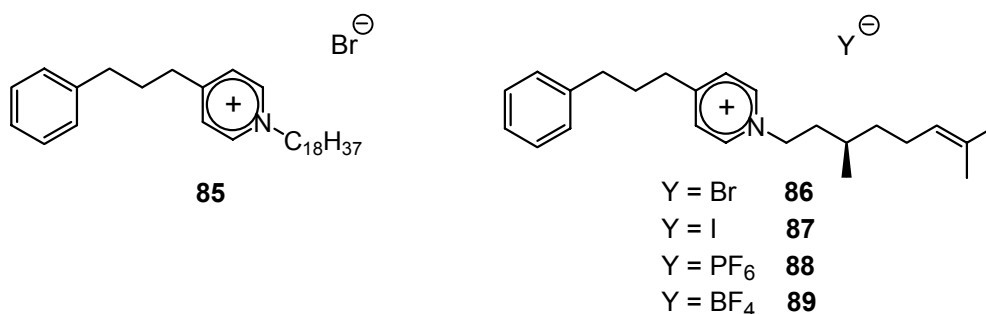
Schema 54

Aus 4-Benzylpyridin **78** lassen sich 4-Benzyl-pyridiniumsalze **79 – 83** synthetisieren, welche wohl mesogene Eigenschaften besitzen, wenn die Alkylketten lang genug gewählt werden. Die Citronellylsalze **80 – 83** zeigen keine charakteristischen Texturen unter dem Mikroskop, wohl aber das C₁₈-Derivat **85** (Schema 55, Abbildung 25, Kap. 4.13).



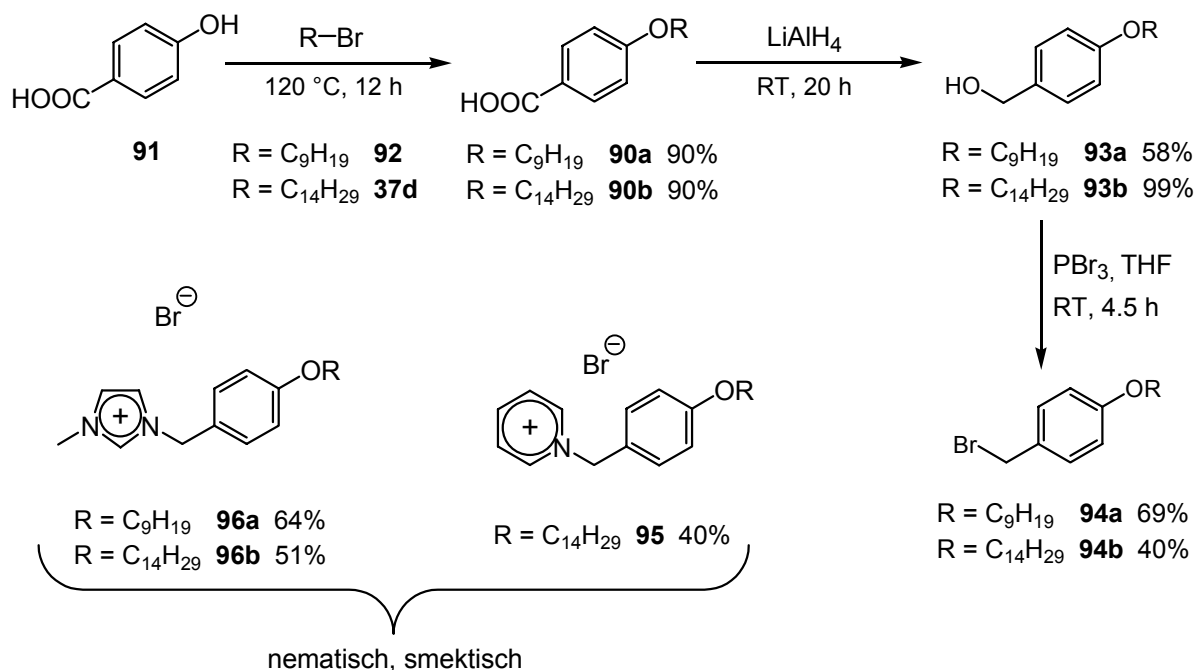
Schema 55

Im Gegensatz dazu, gibt es bei den 4-(3''-phenylpropyl)-pyridiniumverbindungen **85 – 89** gar keine Anzeichen für mögliche Mesophasen. Vermutlich wirkt sich die größere Beweglichkeit der Propylgruppe nachteilig auf die Mesophasenbildung aus (Schema 56, Kap. 4.14).



Schema 56

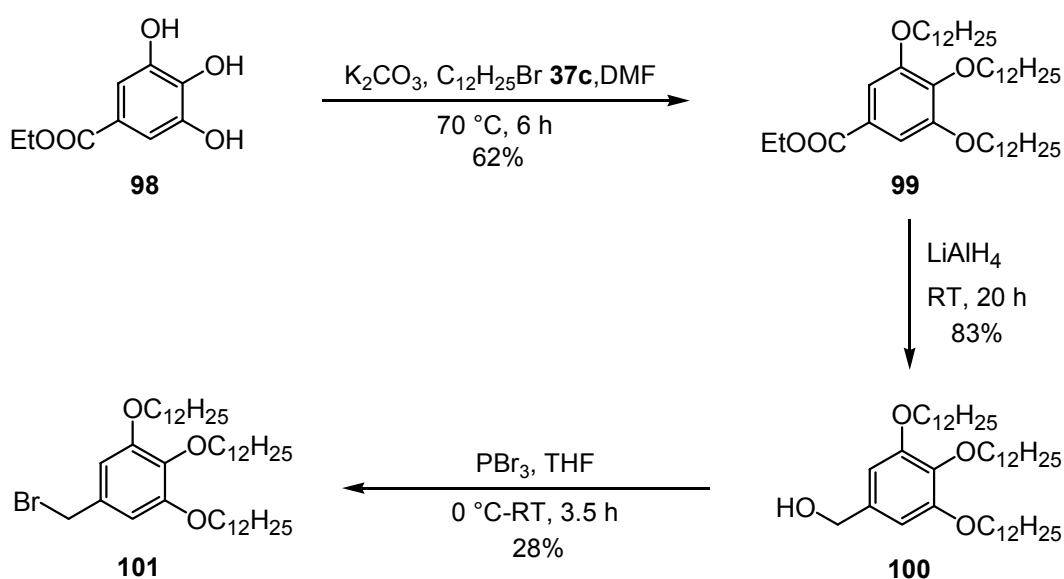
Zusätzlich zu den bisher beobachteten smektischen Mesophasen konnten auch nematische Phasen erzeugt werden. Dafür sind 4-Alkoxybenzoesäure-Grundkörper nötig, welche entsprechend modifiziert wurden. Die Säuren **90a, b** wurden zu den Alkoholen **93a, b** reduziert und dann in die Bromide **94a, b** überführt (Schema 57, Kap. 4.15).



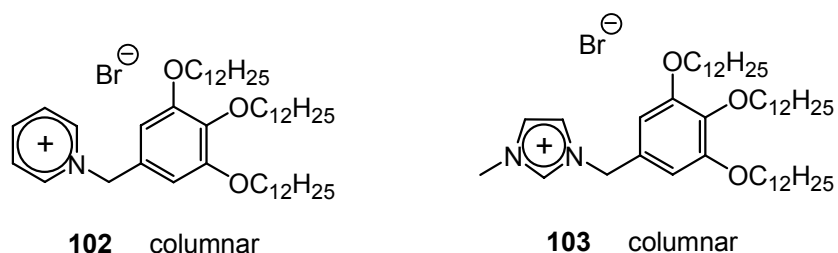
Schema 57

Durch Alkylierung mit den Bromiden **94a, b** erhielt man die Alkoxy-benzyl-Salze **95, 96a, b**, welche zunächst nematische Mesophasen ausbilden können. Bei höheren Temperaturen zeigte sich bei **96a, b** zusätzlich eine smektische Phase (Kap. 4.15).

In Kap. 4.16 gelang es, columnare Flüssigkristalle auf Tris-dodecyloxy-benzyl-Basis herzustellen. Auch hier führt die Synthese zunächst über den Alkohol **100** und dann zum Bromid **101** (Schema 58, Kap. 4.16).



Schema 58

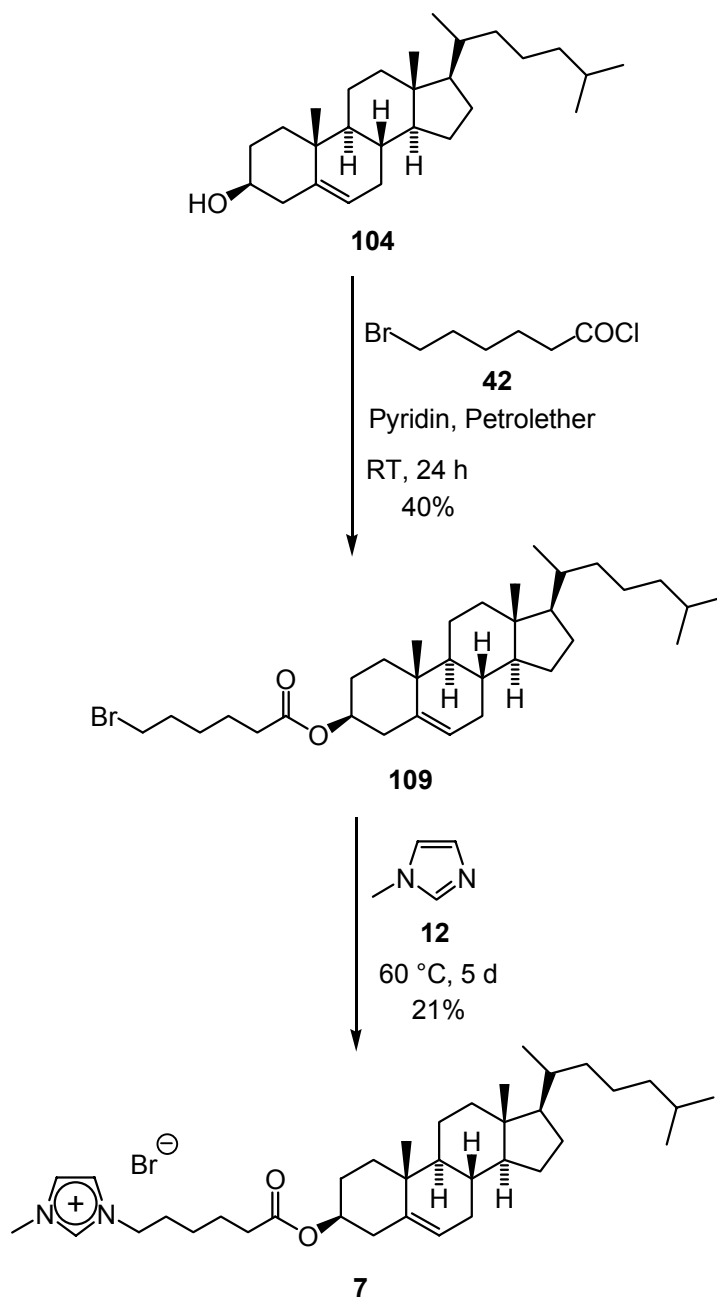


Schema 59

Unter dem Mikroskop fand man für beide Salze **102** und **103** sphärolitische Texturen, die ein deutliches Indiz für columnare Mesophasen sind. Auch bei den DSC-Messungen wurden bei den entsprechenden Temperaturen passende Peaks gefunden (Schema 59).

Das Vorhaben, Cholesterin in ionische Flüssigkeiten einzubauen, konnte nach verschiedenen Experimenten erfolgreich durchgeführt werden. Eine Synthese von verschiedenen Cholesterylhalogeniden mit 1-Methylimidazol **12** scheiterte aufgrund der sterischen Hinderung und Reaktionsträgheit des Cholesterins. Jedoch konnte das Cholesterin-Gerüst über einen Ester-Spacer mit dem Imidazolium-Grundkörper verknüpft werden. Hier kam erneut der Bromhexansäure-Ester **42** aus Kap. 4.7 zum Einsatz. Ausgehend von Cholesterin **104** wurde der Ester **109** dargestellt, welcher schließlich mit 21% Ausbeute zum gewünschten Bromid **7** umgesetzt wurde (Schema 60, Kap. 4.17).

Auch wenn die DSC-Messungen lediglich Glasumwandlungspunkte anzeigen, so wurden 3 verschiedene, interessante Texturen unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet. Hier sind noch weitere Untersuchungen mittels Röntgenbeugung nötig, um dieses Sachverhalt zu klären. Jedoch ist zu beachten, dass ein totaler Klärpunkt erst bei Temperaturen um die 250 °C auftritt. Hier stößt man allerdings an die Grenzen der thermischen Belastbarkeit der Verbindung **7**.



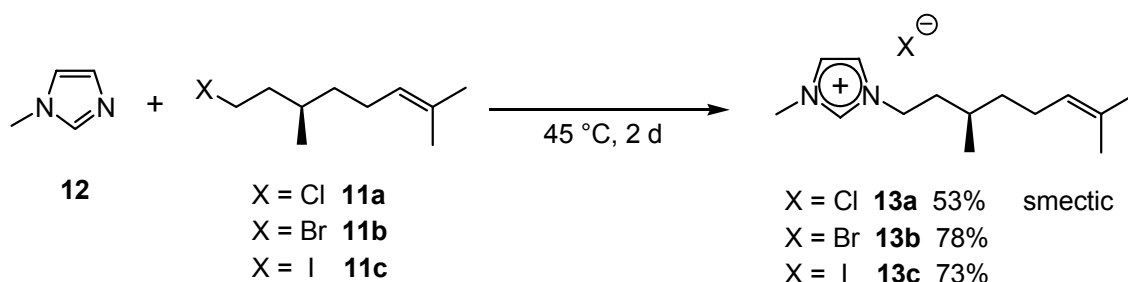
Schema 60

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige interessante ionische Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften entwickelt werden. Nicht alle Grundkörper sind mesogen. Vornehmlich Verbindungen mit polaren, aromatischen Kopfgruppen und Alkylseitenketten bilden gern Mesophasen aus. Es ist gut vorstellbar, dass auch andere flüssigkristalline Grundstrukturen an Imidazolium- oder Pyridinium-Einheiten verknüpfbar sind. Dies könnte ein großes Gebiet weiterer Flüssigkristalle erschließen.

8 Abstract

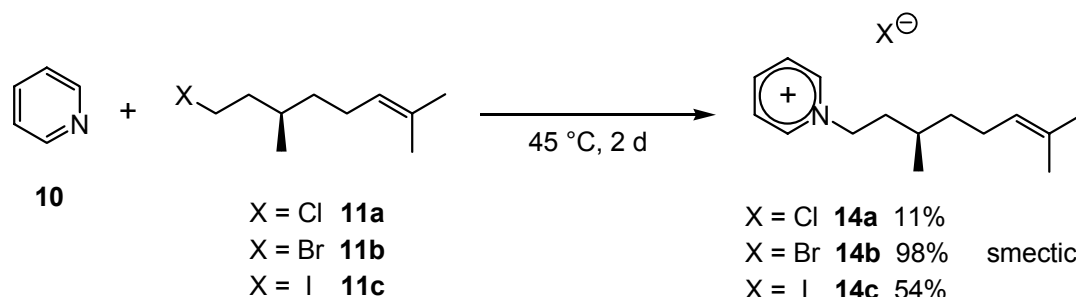
The aim of this dissertation was the development of chiral ionic liquids with mesomorphic properties, by choosing imidazolium, pyridinium, and benzimidazolium derivatives as cationic core structures.

First of all, chiral 1-citronellyl-3-methylimidazolium halides should be synthesized and examined regarding their liquid crystalline properties (Scheme 1, Chapter 4.1). For the chloride **13a** a mesophase at $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ was found, although the thermal investigation via DSC resulted only some glass transition points. Probably it concerns a smectic phase, since the typical fan textures under the polarization microscope were observed.



Scheme 1

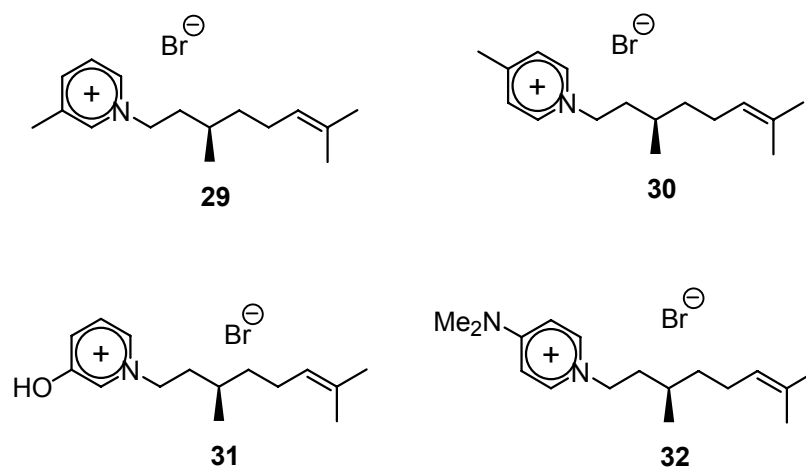
The appropriate 1-citronellyl-pyridinium halides were synthesized in the same way and only glass transition points were observed. However this time a smectic mesophase for the bromide **14b** could be determined (Scheme 2, Chapter 4.2).



Scheme 2

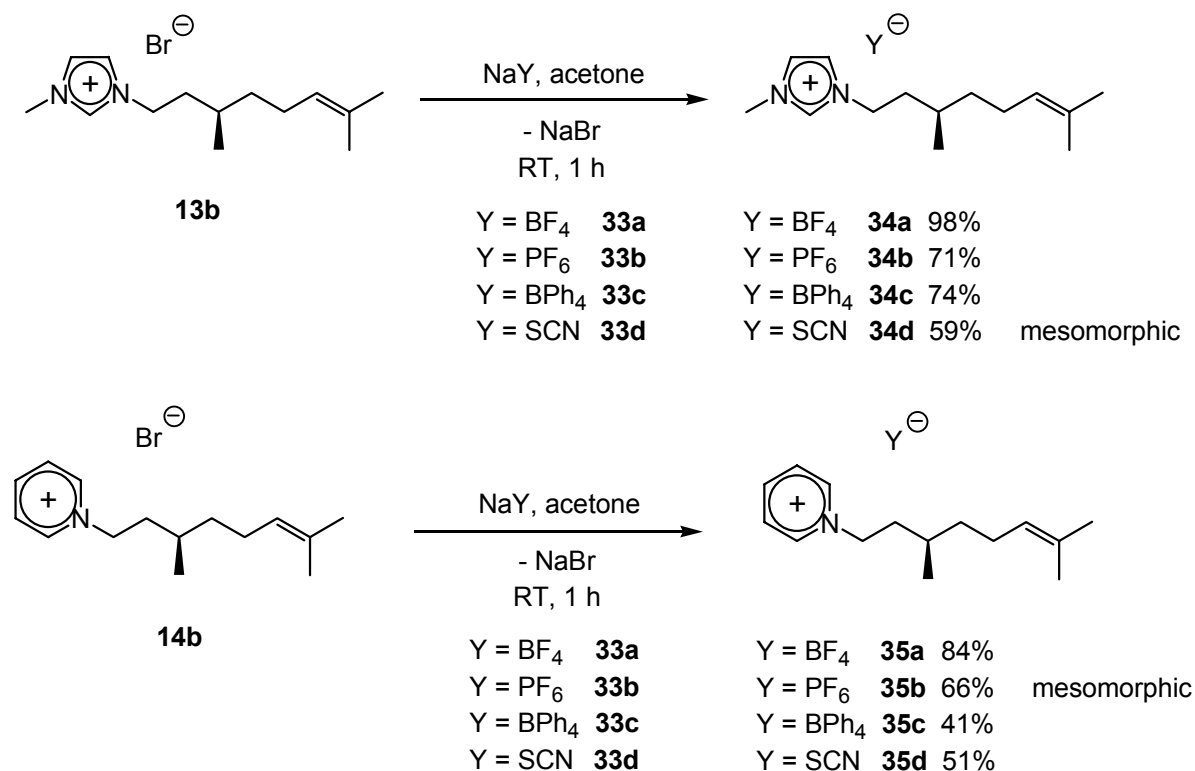
From the compounds **13a**, **13b** and **14b** electrical conductivities in solution were measured. The values between 14 and 16 S cm² mol⁻¹ are approximately 10 times lower as compared to typical inorganic salts, e.g. NaCl.

In addition, various pyridinium derivatives were compared with compound **13b**. Compounds **29** – **32** were synthesized. The Me-, OH- and NMe₂-groups lead to increased glass transition temperatures, compared to substance **13b**. Additional melting points were found for the compounds **31** and **32** (Chapter 4.3). However no mesophases were found.



Scheme 3

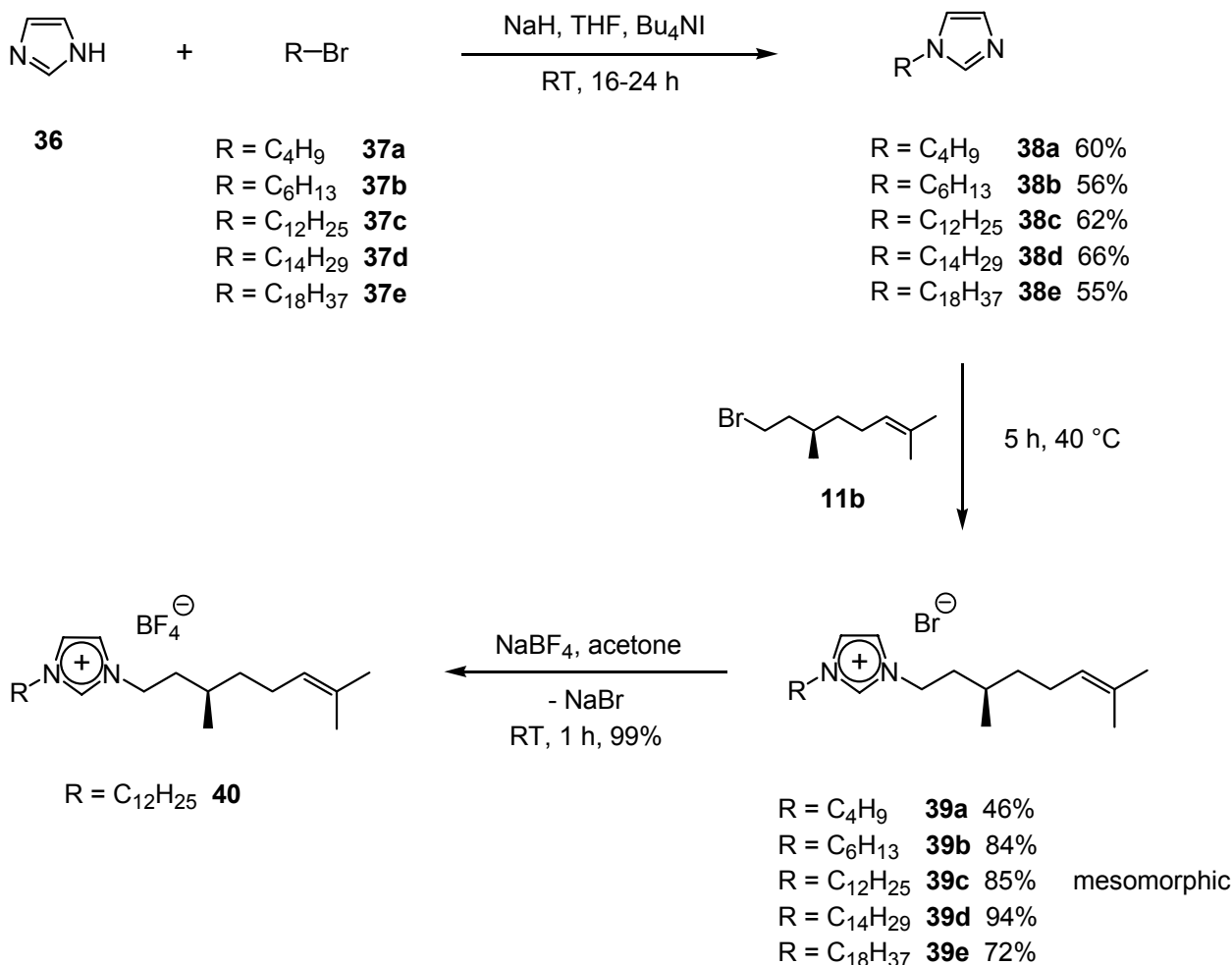
The bromide counterion in compounds **13b** and **14b** could be exchanged by other counter ions, e.g. BF₄⁻, PF₆⁻, BPh₄⁻ or SCN⁻ (**34a – d**, **35a – d**, Scheme 4), as showed in Chapter 4.4. It was noticed that large bulky anions like BPh₄⁻ increased the glass transition and melting points. For the pyridinium hexafluorophosphate **35b** a further melting peak was found, which may be interpreted either as a mesophase or a crystal to crystal transition. Also the imidazolium thiocyanate **34d** showed mosaic textures under the polarization microscope (Figure 15, Chapter 4.4).



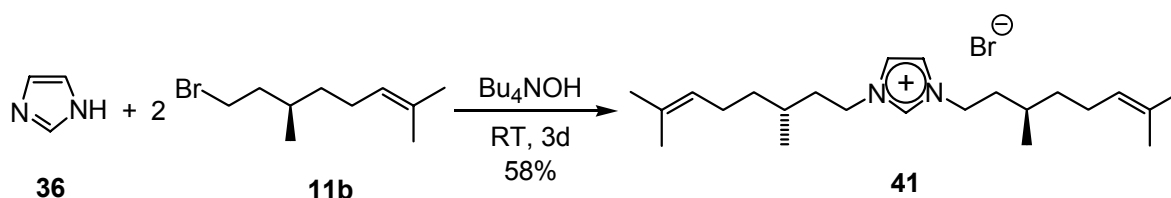
Scheme 4

The dialkyl-imidazolium salts **39a – e** and **40** were synthesized, according to Scheme 5 (Chapter 4.5). The structure with 2 alkyl side chains was shown to be unfavorable for the formation of mesophases. In contrast, an arrangement with polar head groups and nonpolar alkyl side chains seems to be more suitable. However for the C₁₄ bromide **39d** a possible mesophase was found (Figure 38).

In addition, it was also possible to produce C₂-symmetric compounds directly in one step. In this case, Bu₄NOH was used as a base for deprotonation of imidazole **36** and for acceleration of the alkylation at the same time (Scheme 6). In case of the citronellyl moiety the reaction could successfully be accomplished, but with longer alkyl side chains problems were deserved. Therefore a stronger base is necessary. Alternatively a synthesis in analogy to Scheme 5 is possible, where the deprotonation with NaH takes place first.

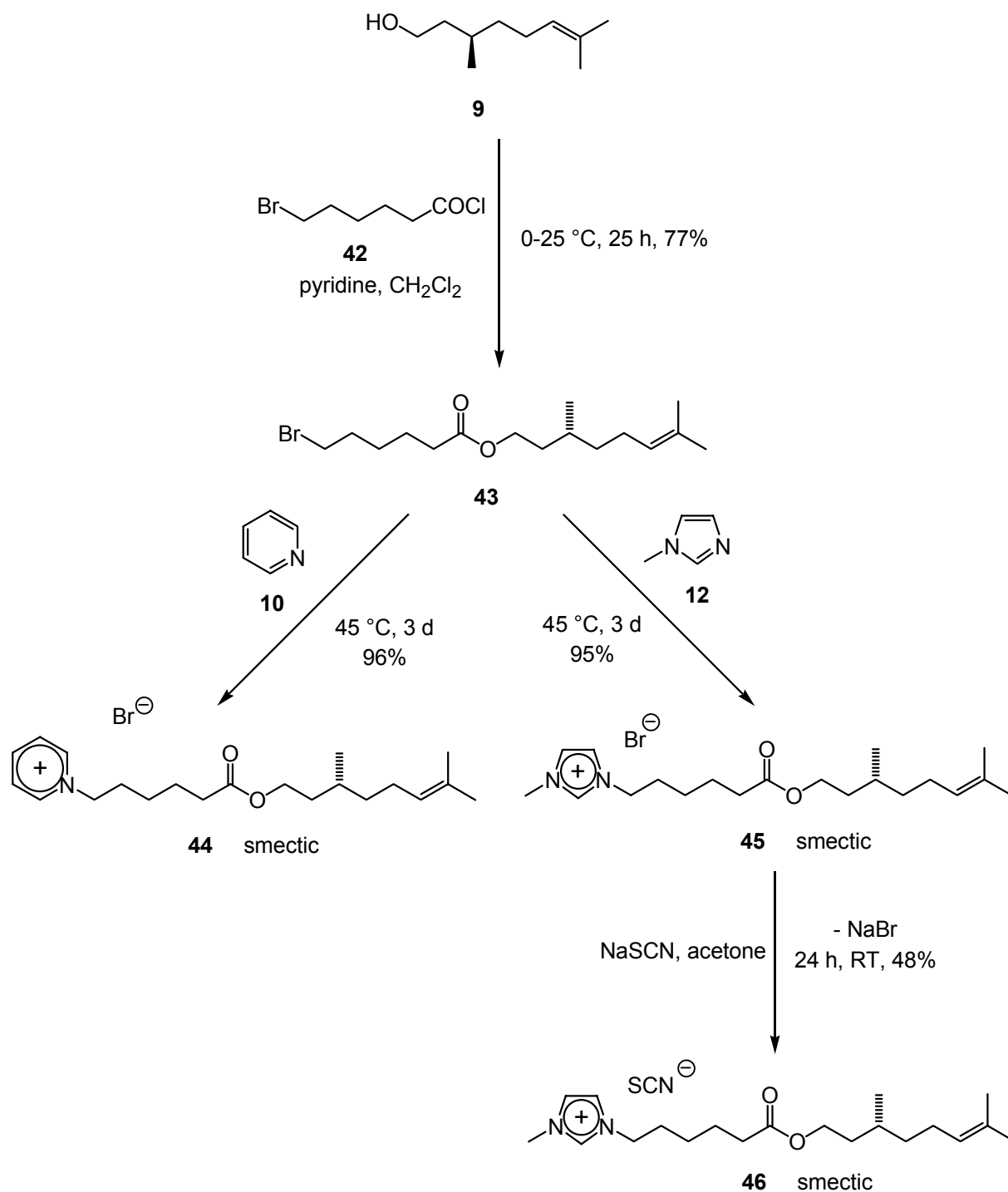


Scheme 5



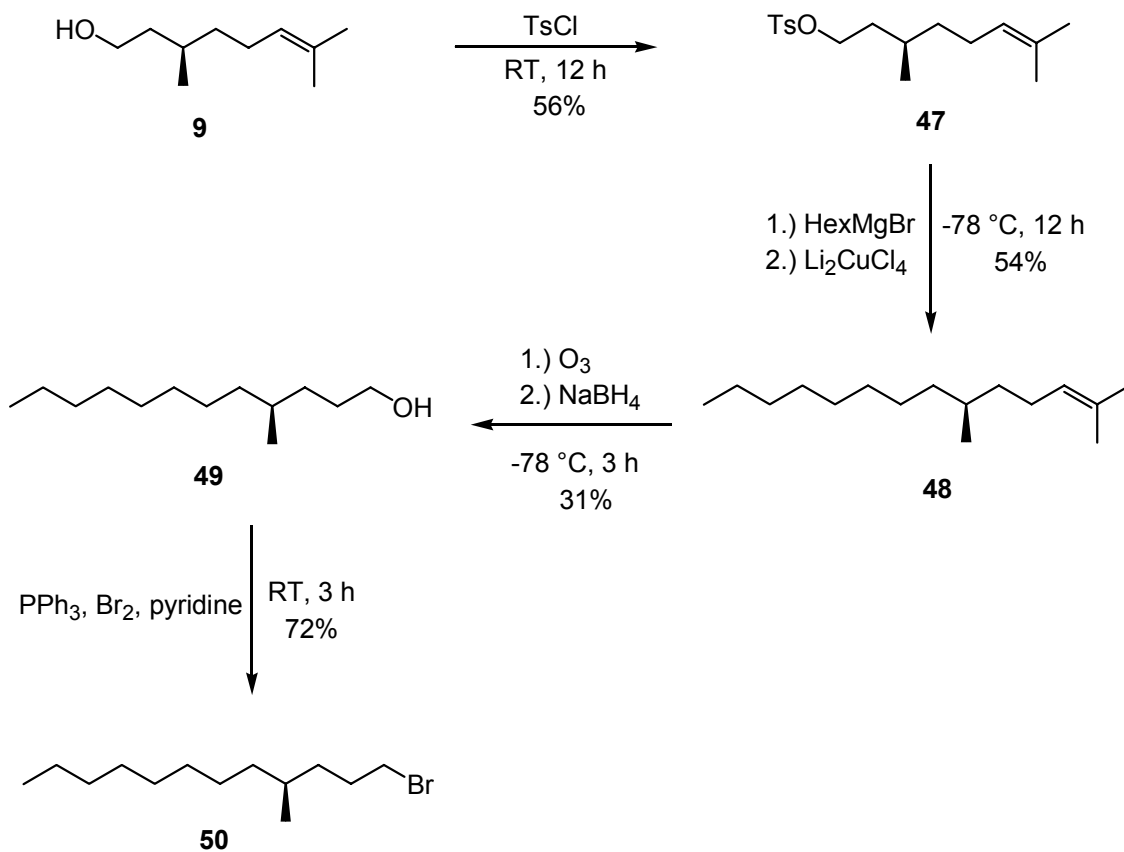
Scheme 6

Since compounds with citronellyl chains showed only mesophases at lower temperatures (max. – 13 °C), different possibilities for the chain extension were examined. The first variant used a functionalization by esterification (Scheme 7, Chapter 4.7). With compounds **44 – 46**, smectic mesophases were formed at increased temperatures (approx. 20 °C).



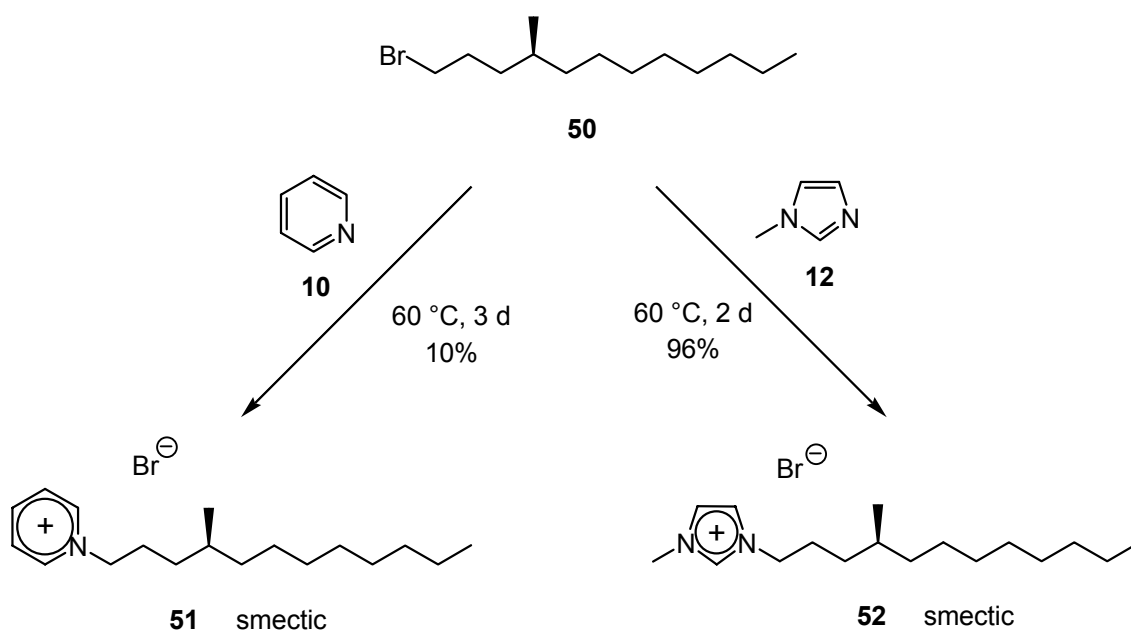
Scheme 7

The experiments in Chapter 4.8 dealt with a further variant for the synthesis of long-chain chiral derivatives. A coupling of two sp^3 -hybridized carbon atoms should yield the desired length of 12 C atoms. Therefore a copper-catalyzed alkylation with Grignard reagents yielded the bromide **50** (Scheme 8).



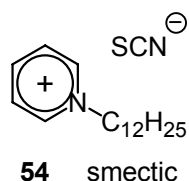
Scheme 8

Starting from component **50** the ionic mesogenic compounds **51** and **52** could be synthesized. A smectic phase could be identified by polarization microscopy and X-Ray diffraction (Scheme 9).



Scheme 9

An achiral pyridinium thiocyanate **54** was further investigated in Chapter 4.9 and a smectic mesophase between 47 and 81 °C was detected (Scheme 10).



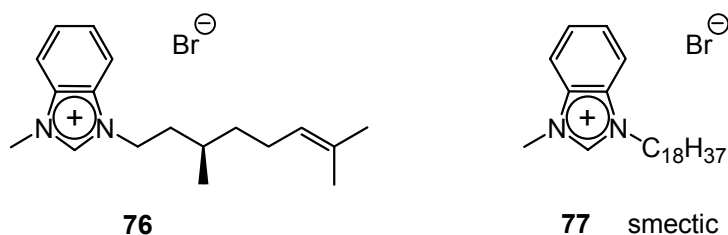
Scheme 10

In order to facilitate the crystallization of the ionic liquids, the anthracene derivatives **72** and **73** were prepared. However these compounds showed no mesomorphic properties (Scheme 11, Chapter 4.11). The products could be obtained by conversion of 9-bromomethyl anthracene **71** with pyridine **10** and 1-methylimidazole **12** respectively.



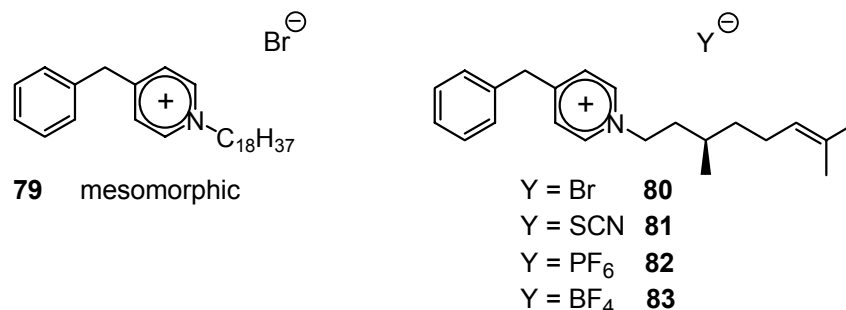
Scheme 11

Benzimidazoles **76**, **77** were also studied. A smectic mesophase could be observed for the C₁₈ derivative **77**, which was confirmed by optical polarizing microscopy and X-Ray diffraction experiments (Scheme 12, Chapter 4.12).



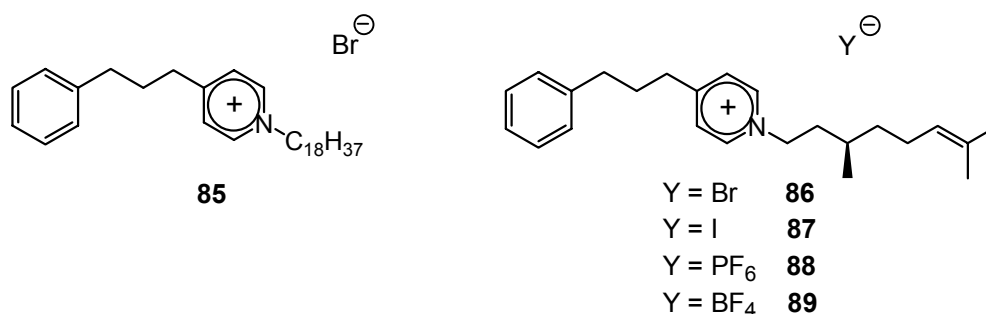
Scheme 12

From 4-benzylpyridine **78** 4-benzyl-pyridinium salts **79 – 83** were synthesized. Whereas citronellyl salts **80 – 83** did not show characteristic textures, the C₁₈ derivate **85** turned out to be mesogenic (Scheme 13, Figure 25, Chapter 4.13).



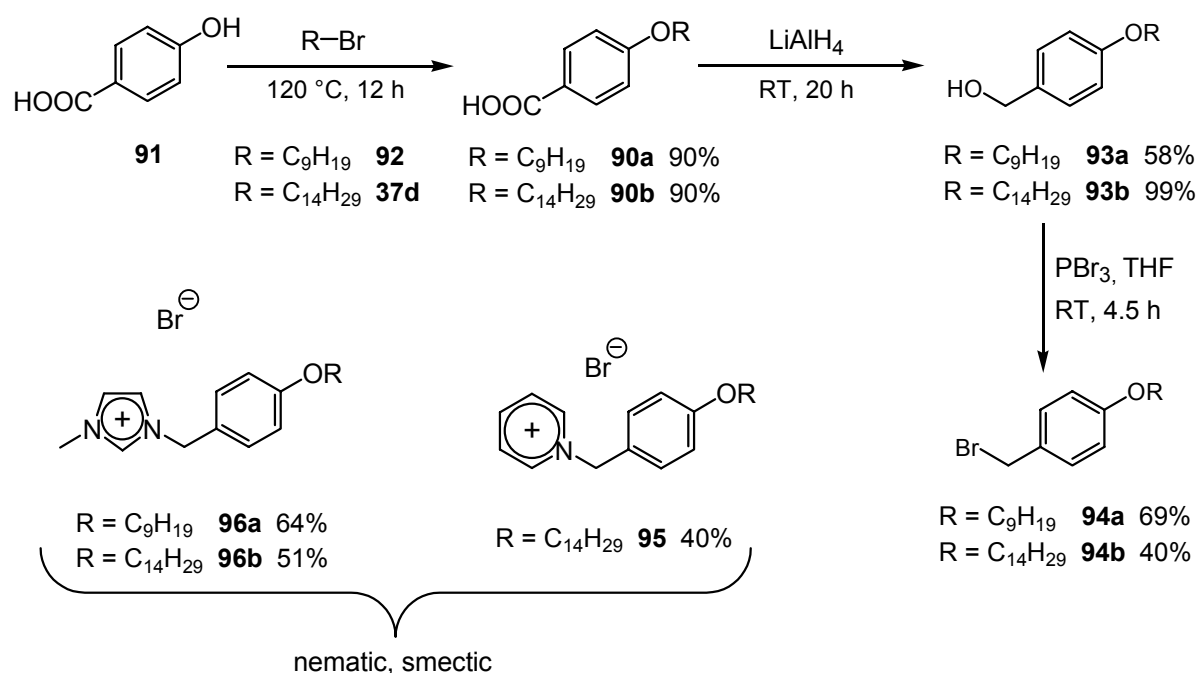
Scheme 13

In contrast 4-(3''-phenylpropyl)-pyridinium derivatives **85 – 89** showed no mesophases. Presumably the increased mobility of the propyl spacer disfavors the mesophase formation (Scheme 14, Chapter 4.14).



Scheme 14

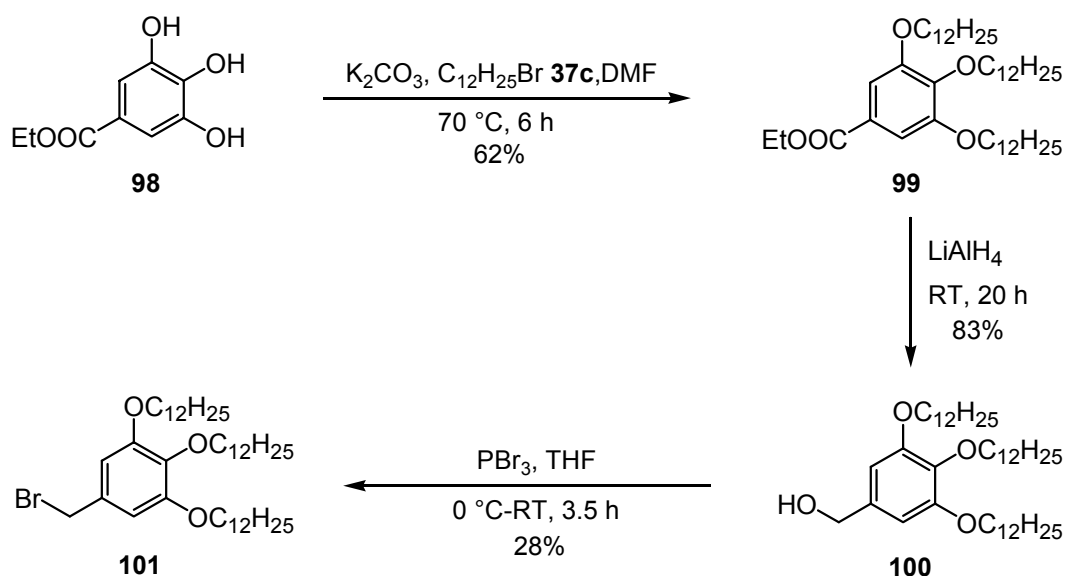
Additionally to the previously observed smectic mesophases it was also possible to obtain nematic phases from ionic liquids. Starting from acids **90a, b** which were reduced to the alcohols **93a, b** and converted into the bromides **94a, b** (Scheme 15, Chapter 4.15).



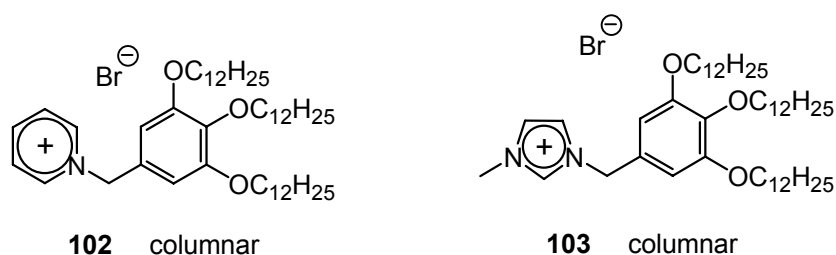
Scheme 15

By alkylation with the bromides **94a, b** the alkoxy-benzyl salts **95, 96a, b** were obtained, which formed a nematic mesophase and at higher temperatures a smectic phase (Chapter 4.15).

It was also possible to generate columnar liquid crystals based on a tris-dodecyloxyphenyl moiety. The synthesis started from the ester **98** and lead to the bromide **101** (Scheme 16, Chapter 4.16).



Scheme 16

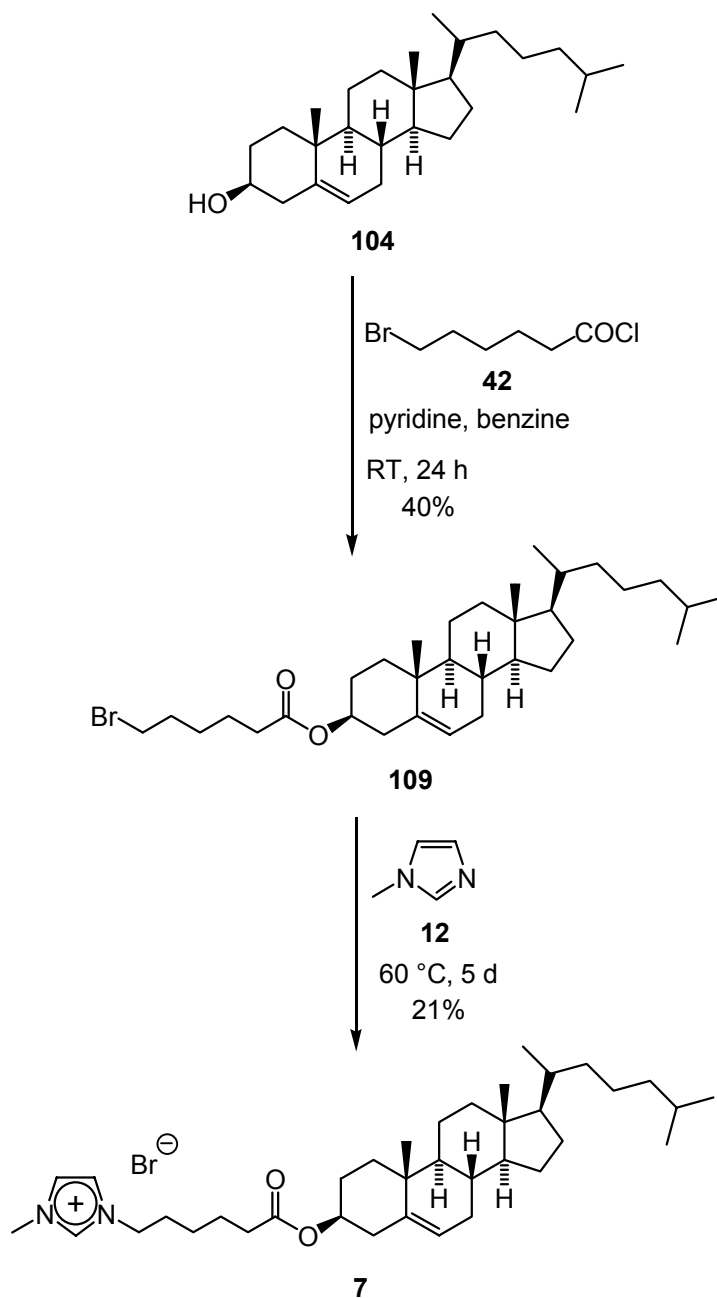


Scheme 17

Under the microscope sphaerulitic textures for the compounds **102** and **103** were observed, which were typical for columnar mesophases (Scheme 17).

A synthesis of different cholesteryl halides with 1-methylimidazole **12** failed due the steric effects and the inertness of the cholesterol. However the cholesterol could be linked via an ester spacer with the imidazolium moiety. Here the 6-bromohexanoic acid compound **42** from Chapter 4.7 was used again. E. g. ester **109** was synthesized, which finally could be converted with 21% yield to the desired bromide **7** (Scheme 18, Chapter 4.17).

DSC measurements indicated only glass transition points, 3 different textures could be observed under the polarizing microscope. However further investigations are necessary in order to clarify the mesophase type.



Scheme 18

In this dissertation some novel ionic compounds with liquid crystalline properties could be developed. Not all derivatives were mesogenic. Mostly compounds with polar aromatic head groups and alkyl side chains showed a tendency to form mesophases. It seems reasonable, that other liquid crystalline ground structures can be linked as well to imidazolium or pyridinium units. This could give access to a broad area of novel liquid crystalline materials.

9 Literaturverzeichnis

- [1] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- [2] F. H. Hurley, US 2446331, **1948**.
- [3] T. P. Wier Jr., F. H. Hurley, US 2446349, **1948**.
- [4] T. Welton, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2071-2083.
- [5] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. – Intern. Ed.* **2000**, 39, 3773-3789.
- [6] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263-1264.
- [7] J. A. Boon, J.A. Levisky, J. F. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480-483.
- [8] M. J. Zaworotko, J. S. Wilkes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 965-967.
- [9] P. Wasserscheid, M. Sessing, W. Korth, *Green Chemistry* **2002**, 4, 134-138.
- [10] P. Wasserscheid, B. Drießen-Hölscher, R. van Hal, H. C. Steffens, J. Zimmermann, *Chem. Comm.* **2003**, 16, 2038-2039.
- [11] A. Jess, P. Wasserscheid, J. Esser, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76, 1407-1408.
- [12] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, and Z.-B. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5058-5061.
- [13] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catalysis Letters*, **2003**, 90, 140-153.
- [14] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedragger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, *Green Chemistry* **2003**, 4, 147-151.
- [15] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanaundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178.
- [16] A. Stark, B. L. MacLean, R. D. Singer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 63-66.
- [17] H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 12, 1937-1945.
- [18] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 13, 2133-2139.
- [19] V. N. Emel'yanenko, S. P. Vererkin, A. Heinitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3930-3937.

- [20] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356.
- [21] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *23*, 3467-3472.
- [22] R. D. Rogers, K. R. Seddon, in *ACS Symposium Series, No. 818*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, **2002**.
- [23] A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614-2621.
- [24] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989** *111*, 525-530.
- [25] U. Domanska, E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, *Chem. Europ. J.* **2003**, *9*, 3033-3041.
- [26] L. C. Branco, A. Serbanovic, M. Nunes da Ponte, C. A. M. Afonso, *Chem. Comm.* **2005**, *1*, 107-109.
- [27] S. N. Shirazi, Forschungspraktikum, Universität Bremen, 2005.
- [28] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *23*, 3405.
- [29] C. A. Ohlin, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Commun.* **2004**, *9*, 1070-1071.
- [30] S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 740-741.
- [31] S. Kitaoka, K. Nobuoka, Y. Ishikawa, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7678-7685.
- [32] J. A. Whitehead, G. Lawrance, A. Geoffrey, A. McCluskey, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 151-156.
- [33] L. C. Branco, J. N. Rosa, R. Moura, J. Joaquim, C. A. M. Afonso, *Chem. Europ. J.*, **2002**, *8*, 3671-3677.
- [34] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 135-142.
- [35] P. Stepnowski, A. C. Skladanowski, A. Ludwigczak, E. Laczynska, *Human & Experimental Toxicology* **2004**, *23*, 513-517.
- [36] R. J. Bernot, M. A. Brueseke, M. A. Evans-White, G. A. Lamberti, *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*, 87-92.
- [37] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421-441.
- [38] R. Eidenschink, *Chem. Unserer Zeit* **1984**, *18*, 168-176.
- [39] R. Eidenschink, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1454-1458.
- [40] H. Kelker, *Z. Anal. Chem.* **1963**, *198*, 254-266.

- [41] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Materials* **1999**, *11*, 707-724.
- [42] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Paten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8119-8125.
- [43] G. Solladié, P. Hugelé, R. Bartsch, A. Skoulios, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1640-1642
- [44] V. Vill, A. Borwitzky und G. Gesekus, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3319*, 105-108.
- [45] S. Sankaranarayanan, S. Chattopadhyay, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2627-2634.
- [46] C. H. Hamann, W. Vielstich in *Elektrochemie, 3. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 22.
- [47] H. C. Brown, E. A. in Braude, F. C. Nachod, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, **1955**.
- [48] S. J. Angyal, C. L. Angyal, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1461.
- [49] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* **1958**, 674.
- [50] R. H. Linnell, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 290.
- [51] K. Clarke, K. Rothwell, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1885.
- [52] A. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4558, 4862, 4871.
- [53] F. Friedl, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 428-430.
- [54] A. R. Katritzky, E. F. V. Scriven, S. Majumder, R. G. Akhmedova, A. V. Vakulenko, N. G. Akhmedov, R. Murugan, K. A. Abboud, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 538-541.
- [55] R. L. Malan, P. M. Dean, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1797-1798.
- [56] H. Takikawa, Y. Shirai, M. Kobayashi, K. Mori, *Liebigs Ann.* **1996**, 1965-1970.
- [57] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2586-2597.
- [58] D. van der Stehen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 1015-1025.
- [59] E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 989-991.
- [60] W. Stoffel, G. Michaelis, *Hope-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1976**, *357*, 7-19.
- [61] W. C. Guida, D. J. Mathre, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3172-3176.
- [62] D. F. Aliev, A. H. Zeinally, A. N. A. Guseinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *64*, 325-330.
- [63] R. F. Bryan, P. Hartley, R. W. Miller, Ming-Shing Shen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *62*, 281-310.

- [64] A. Lesac, D. Moslavac-Forjan, D. W. Bruce, V. Sunjic, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *82*, 1707-1715.
- [65] P. G. Gassman, D. W. Macomber, S. M. Willging, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2380-2388.
- [66] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994-995.
- [67] H. J. Buchanan, P. J. Cox, S. M. S. V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, M. Jaspars, J. Wardell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 3657-3664.

Lebenslauf

Name: Martin Tosoni
Geburtsdatum: 09. November 1976
Geburtsort: Stuttgart

Schulbildung

1983 – 1987 Eichendorff-Grundschule, Stuttgart
1987 – 1996 Albertus-Magnus-Gymnasium, Stuttgart

Hochschulstudium

10/96 – 09/02 Studium der Chemie an der Universität Stuttgart
10/02 – 04/03 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Sabine Laschat,
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart:
„Chirale ionische Flüssigkeiten als neue Flüssigkristalle“
06/03 – 12/06 Promotion bei Prof. Dr. Sabine Laschat,
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart:
„Darstellung und Charakterisierung von chiralen ionischen
Flüssigkeiten mit mesogenen Eigenschaften“
08/99 – 02/02 Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer Institut für
Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, IGB:
Herstellung/Charakterisierung keramischer Hohlfasern