

Poly(urethan)chemie mit modifizierten Aminkatalysatoren
und Modifizierung durch Cycloadditionen von Nitronen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jens Bietz

aus Eilat

Dezember 2008

Aus dem Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für präparative Polymerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. H. Ritter

Koreferent: Prof. Dr. C. Staudt

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2008

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Wege untersucht die Synthese von Poly(urethanen) zu gestalten und ungesättigte Poly(urethane) zu modifizieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, Aminkatalysatoren, die insbesondere in der Weichschaumherstellung verwendet werden, zu inaktivieren und gezielt zu reaktivieren. Dazu wurden aus 1,4-Diazacyclo[2.2.2]octan (DABCO) verschiedene Salze durch Umsetzung mit Carbon- und Mineralsäuren, verschiedene quartäre DABCO-Alkyle sowie verschiedene Betaine und Komplexe hergestellt. Alle Verbindungen wurden durch Isocyanat-Titrations oder durch kinetische Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie anhand von Modellreaktionen auf ihre Katalysefähigkeit hin untersucht. Als katalytisch inaktiv erwiesen sich die DABCO-Mineralsäure-Salze und die hergestellten DABCO-Alkyle und ein DABCO-BF₃-Betain. Die notwendigen Temperaturen zur Reaktivierung der inaktiven Verbindungen wurden in Ölbadsynthesen und mikrowellenunterstützte Synthesen untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden neuartige Funktionsadditive mit Nitrongruppen synthetisiert und erstmals wurden Nitrone durch 1,3-dipolare Cycloaddition an ein ungesättigtes Oligo(urethan) angebunden. Dies ermöglicht die Verwendung von Zusatzstoffen ohne die Gefahr des „ausschwitzens“ bei thermischer oder mechanischer Belastung, wie es im Fall des physikalischen Beimischens von Additiven vorkommt.

Es wurden verschiedene ungesättigte Diol-Monomere synthetisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Nitronen untersucht. Am Reaktivsten erwiesen sich ungesättigte Esterverbindungen. Deshalb wurde ein Oligo(urethan) aus einem kurzkettigen, ungesättigten Oligo(ester) und Isophorondiisocyanat (IPDI) hergestellt.

Es wurden drei neue Farbstoff-Nitronen hergestellt. Ein gelbes Farbstoff-Nitron unter Verwendung von 4-Nitrobenzaldehyd, eine rotbraunes Azofarbstoff-Nitron und ein rotes Anthrachinon-Nitron. Zusätzlich wurden als UV-absorbierende Verbindungen ein neues Benzophenon-Nitron und erstmals ein Stilben-Nitron synthetisiert. Alle Nitrone konnten durch Cycloadditionsreaktionen an das ungesättigten Oligo(urethan) über die jeweiligen Isoxazolidinringe angebunden werden.

Zur genaueren Untersuchung der Stereoselektivität wurden zusätzlich neue Isoxazolidine mit Fumarsäurediethylester hergestellt. Bei allen Reaktionen wurde dabei bevorzugt das Stereoisomer mit der all-trans-Konfiguration gebildet. Lediglich aus dem Azofarbstoff-Nitron konnte kein Fumarsäurediethylester-Isoxazolidin erhalten werden. Die anderen Nitrone lieferten Isoxazolidine in guten Ausbeuten.

Abstract

In the course of the present thesis new ways of synthesizing poly(urethanes) and modifying unsaturated poly(urethanes) were developed.

In the first part several possibilities were studied to deactivate and selectively reactivate amine-catalysts, which were particularly used in soft-foambuilding processes.

Therefore, several derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) were synthesized. Salts were built by conversion of DABCO with different mineral acids and carbonic acids. Additionally, quarternary compounds could be formed by alkylation and several betaine structures and complexes were generated. The catalytic activities of all compounds were investigated in a model reaction by isocyanate-titration or by kinetic measurements with IR-spectroscopy. The salts of DABCO with mineral acids, the quarternary DABCO-alkyl compounds and a betaine-structure formed from DABCO and BF_3 turned out to be catalytically inactive. The required temperatures to reactivate the catalyst were investigated by oilbad synthesis and microwave accelerated synthesis.

In the second part synthesis of new functional additives containing nitron groups and their subsequent 1,3-dipolar cycloaddition on an unsaturated oligo(urethane) are described for the first time. The cycloaddition reaction allows the application of additives without the threat of fogging which is well known if substances were admixed during the production process of polymers.

Several unsaturated diols were prepared and their reactivity concerning to nitrones as reaction partner was studied. Unsaturated ester compounds turned out to be most reactive and therefore an oligo(urethane) was synthesized by conversion of an unsaturated, shortchain oligo(ester) with isophorone diisocyanate (IPDI).

Three new dyes with nitron groups were prepared. One yellow nitron based on 4-hydroxybenzaldehyde, one red-brown azodye nitron and a dark-red anthrachinone-type nitron. Furthermore two novel UV-absorbers with nitron groups were synthesized. One based on 4-hydroxybenzophenone and a styrene nitron.

All nitrones could be bound to the unsaturated oligo(urethane) by the corresponding isoxazolidines. For further investigations the reaction of the nitrones with fumaric acid diethylester was studied and especially the stereoselectivity was examined. In every case the all-trans-isomere was the favoured one. The azodye nitron could not be converted into the isoxazolidine, but the other nitrones formed the corresponding isoxazolidines in good yields.

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Ritter für die Unterstützung in vielerlei Hinsicht sehr herzlich bedanken. Angefangen bei der Bereitstellung des interessanten Themas, über stetes Interesse kombiniert mit seinem unermüdlichen Einsatz bis zur Schaffung des nötigen Freiraumes zur Gestaltung dieser Arbeit hat er zum Gelingen maßgeblich beigetragen.

Frau Prof. Dr. Staudt danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein weiterer Dank gilt Bayer Material Science für die Themenstellung und die finanzielle Unterstützung von Teilen dieser Arbeit. Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Friedrichs, Herrn Dr. Merkel, Herrn Dr. Hannig für viele gute Ideen und konstruktive Kritiken danken. Herrn Nordmann danke ich für die Einarbeitung in das Feld der Weichschaumsynthese.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Steffens für vieles, aber insbesondere für die Ruhe danken, die er mir beim Schreiben dieser Arbeit ermöglicht hat indem er die eine oder andere Strippe im Hintergrund zog.

Für stete Anregungen, Diskussionen und Hilfestellungen, sowie die familiäre Atmosphäre danke ich dem gesamten Arbeitskreis. Besonders aber all jenen, die innerhalb oder außerhalb des Arbeitskreises ihre Zeit opferten um Messungen und Analysen für diese Arbeit anzufertigen. Namentlich hervorzuheben sind insbesondere Herr Behm für zahlreiche NMR-Messungen und Herr Bürgel und Herr Dr. Tommes für jegliche Form von massenspektroskopischen Messungen.

Meinen zahlreichen Labor- und Bürokollegen danke ich für jegliche freundliche Hilfestellung und ausgezeichnete Zusammenarbeit, vom Einarbeiten über das Anfertigen von endlosen Kannen Kaffee bis zu allen Ideen und Anregungen die geäußert wurden.

Frau Kreth, Frau Bernert und Herrn Fiedel danke ich für die Korrektur dieser Arbeit.

Zu guter Letzt gilt mein Dank Hanna, Jürgen, Marion und meinen Eltern ohne deren Unterstützung und Vertrauen die Anfertigung dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Å	<i>Angström – 10^{-10} Meter</i>
Abb	<i>Abbildung</i>
AcN	<i>Acetonitril</i>
arom	<i>aromatisch</i>
ATR	<i>attenuated total reflection – abgeschwächte Totalreflexion</i>
BF ₃	<i>Bortrifluorid</i>
C	<i>Kohlenstoff</i>
CD	<i>Cyclodextrin</i>
CDCl ₃	<i>deuteriertes Chloroform</i>
CH ₂ Cl ₂	<i>Methylenchlorid</i>
CHCl ₃	<i>Chloroform</i>
cm ⁻¹	<i>1/cm</i>
CO ₂	<i>Kohlendioxid</i>
D	<i>Dalton - $1,660\,538\,782 \cdot 10^{-27}$ kg</i>
DABCO	<i>1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMF	<i>Dimethylformamid</i>
DMSO	<i>Dimethylsulfoxid</i>
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
E	<i>Eliminierung</i>
EI/MS	<i>Elektronenstoßionisation – Massenspektrometrie</i>
EtOAc	<i>Ethylacetat</i>
EtOH	<i>Ethanol</i>
FT	<i>Fourier-Transformation</i>
g	<i>Gramm</i>
GC/MS	<i>Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung</i>
GHz	<i>Gigahertz – 10^9 Hertz</i>
GPC	<i>Gel-Permeations-Chromatographie</i>
H	<i>atomarer Wasserstoff</i>
h	<i>Stunde</i>
H ₂ O	<i>Wasser</i>
H ₂ O ₂	<i>Wasserstoffperoxid</i>

HBr	<i>Bromwasserstoff</i>
HCl	<i>Chlorwasserstoff – Salzsäure</i>
HDI	<i>Hexamethylen-1,6-diisocyanat</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hz	<i>Hertz</i>
IPDI	<i>Isophorondiisocyanat</i>
IR	<i>Infrarot</i>
K	<i>Kelvin</i>
K ₂ CO ₃	<i>Kaliumcarbonat</i>
Kap	<i>Kapitel</i>
kcal	<i>Kilokalorie – 10³ Kalorie – 4.1858 · 10³ Joule</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	<i>Molar</i>
m/z	<i>Masse/Ladung</i>
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight</i>
MDI	<i>Diphenyl-methan-2,4'-diisocyanat</i>
Me	<i>Methyl</i>
Me-β-CD	<i>statistisch methyliertes β-Cyclodextrin</i>
MeOH	<i>Methanol</i>
MHz	<i>Megahertz – 10⁶ Hertz</i>
min	<i>Minute</i>
ml	<i>Milliliter – 10⁻³ Liter</i>
mmol	<i>Millimol – 10⁻³ Mol</i>
M _n	<i>Zahlenmittel des Molekulargewichts</i>
mp	<i>Schmelzpunkt</i>
M _w	<i>Massenmittel des Molekulargewichts</i>
MW	<i>Mikrowelle</i>
N	<i>atomarer Stickstoff</i>
N ₂	<i>Stickstoff</i>
Na ₂ SO ₄	<i>Natriumsulfat</i>
NaH	<i>Natriumhydrid</i>
NaOH	<i>Natriumhydroxid - Natronlauge</i>
NCO	<i>Isocyanat</i>
nm	<i>Nanometer – 10⁻⁹ Meter</i>
NMR	<i>Kernresonanz - nuclear magnetic resonance</i>

Nr	<i>Nummer</i>
O	<i>atomarer Sauerstoff</i>
°C	<i>Grad Celsius</i>
p.a.	<i>pro analysi – zur Analyse</i>
PD	<i>Polydispersität</i>
Pd(Ac) ₂	<i>Palladiumdiacetat</i>
ppm	<i>parts per million</i>
psi	<i>pound per square inch ≈ 69 mbar</i>
PU	<i>Poly(urethan)</i>
PUR	<i>Poly(urethan)</i>
RT	<i>Raumtemperatur</i>
Sdp	<i>Siedepunkt</i>
Smp	<i>Schmelzpunkt</i>
SN	<i>nucleophile Substitution</i>
t	<i>Tonne</i>
T	<i>Temperatur</i>
Tab	<i>Tabelle</i>
T _d	<i>Zersetzungstemperatur</i>
TDI	<i>Isomeregemische aus Toluol-2,4- und Toluol-2,6-diisocyanat</i>
tert	<i>Tertiär</i>
T _g	<i>Glasübergangstemperatur</i>
THF	<i>Tetrahydrofuran</i>
TMS	<i>Tetramethylsilan</i>
UV	<i>Ultraviolett</i>
W	<i>Watt</i>
λ	<i>Wellenlänge</i>
μl	<i>Mikroliter – 10⁻⁶ Liter</i>

Infrarotspektroskopie

br	<i>breit</i>
m	<i>mittelstark</i>
s	<i>stark</i>
v	<i>Valenzschwingung</i>
w	<i>schwach</i>
δ	<i>Deformationsschwingung</i>

NMR-Spektroskopie

s	<i>singulett</i>
m	<i>multiplett</i>
t	<i>triplett</i>
d	<i>dublett</i>
quint	<i>quintett</i>
sext	<i>sextett</i>
sept	<i>septett</i>
br	<i>breit</i>
δ	<i>chemische Verschiebung</i>
J	<i>Kopplungskonstante</i>

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Poly(urethane).....	1
1.1.1 Polyaddition.....	1
1.1.2 Grundlagen der Poly(urethan)-Herstellung.....	2
1.1.3 Katalyse in der Poly(urethan)chemie	4
1.1.4 Verwendung von Poly(urethanen).....	6
1.2 „Klickchemie“ – 1,3-dipolare Cycloadditionen in der organischen Chemie.....	7
1.2.1 Cycloadditionen.....	7
1.2.2 Nitrone.....	10
2 Aufgabenstellung.....	20
3 Allgemeiner Teil.....	22
3.1 Synthese und Untersuchung desaktivierter Aminkatalysatoren für die Poly(urethan)chemie.....	22
3.1.1 Synthese und Untersuchung von Carbonsäure-Ammoniumsalzen.....	23
3.1.2 Synthese und Untersuchung von Mineralsäure-Ammoniumsalzen.....	29
3.1.3 Synthese und Untersuchung von quartären DABCO-Dialkylen.....	33
3.1.4 Synthese und Untersuchung von Betainen und CD-Komplexen.....	38
3.2 Modifikation von Poly(urethanen) durch Cycloaddition von Nitronen	44
3.2.1 Synthese und Untersuchungen von ungesättigten Diolen.....	44
3.2.2 Synthese von ungesättigten Oligo(urethanen).....	49
3.2.3 Synthese von Aldehyden und Nitronen.....	51
3.2.4 Untersuchung der Cycloaddition von Nitronen an Alkene in der Mikrowelle.....	60
3.2.5 Untersuchungen zur 1,3-Cycloaddition von Nitronen an Fumarsäurediethylester	64
3.2.6 Untersuchungen zur 1,3-Cycloaddition von Nitronen an ungesättigte Oligo(urethane).....	68
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	71
5 Experimenteller Teil.....	77
5.1 Chemikalien.....	77
5.2 Arbeitsgeräte und Methoden.....	77
5.3 Untersuchungsmethoden.....	78
5.3.1 Durchführung von NCO-Titrationsen.....	78
5.3.2 Kinetiken mittels IR-Spektroskopie.....	79
5.3.3 Untersuchung von DABCO-Alkylen in siedenden Fettalkoholen.....	79

5.4 Synthesen.....	80
5.4.1 Synthese von DABCO-Dicarbonensäuresalzen.....	80
5.4.2 Synthese von DABCO-Monocarbonensäuresalzen.....	83
5.4.3 Synthese von DABCO-Mineralsäuresalzen.....	87
5.4.4 Synthese von DABCO-Alkylen.....	90
5.4.5 Synthese von DABCO-Betainen und DABCO-Komplexen.....	96
5.4.6 Synthese von ungesättigten Diolen.....	99
5.4.7 Synthese von Urethanen.....	103
5.4.8 Synthese von Aldehyden und Nitronen.....	105
5.4.9 Synthese von Isoxazolidinen.....	120
5.4.10 Synthese von PU-Isoxazolidinen.....	125

1 Einleitung

Funktionale Materialien haben in der Entwicklung der Menschheit eine zentrale Rolle gespielt und durch die Nutzbarmachung neuer Werkstoffe wurden ganze Epochen geprägt.

Seit der Arbeiten Justus von Liebig über Poly(formaldehyd) 1839¹ und der Entdeckung des Zelluloids 1856² hat die Herstellung und Verwendung von synthetischen, makromolekularen Stoffen zunehmend an Bedeutung gewonnen und bis heute stellen Polymere ein zukunfts-trächtiges Teilgebiet der Chemie dar. Grund dafür sind unter anderem die leichte Verarbeitbarkeit, die häufig niedrigen Produktionskosten und die vielfältigen möglichen Eigenschaften, die verschiedene Polymere oder unterschiedlich modifizierte Kunststoffe annehmen können. Moderne makromolekulare Stoffe übernehmen, durch maßgeschneiderte Synthese, immer komplexere Funktionen.

Eine wichtige Verbindungsklasse sind Poly(urethane), die 1937 von Otto Bayer und seiner Arbeitsgruppe erstmals hergestellt und systematisch untersucht wurden.

1.1 Poly(urethane)³

Poly(urethane) sind Makromoleküle, deren Grundbausteine durch Urethangruppen miteinander verknüpft sind. Sie werden, unter Wasserstoffverschiebung, durch Polyaddition von mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen mit mehrfunktionellen Isocyanaten synthetisiert. Besondere Bedeutung kommt bei der Synthese den verwendeten Katalysatoren und der Reaktivität der Isocyanate zu.

Es handelt sich um eine Polymerklasse mit sehr unterschiedlichem Erscheinungsbild, die die Herstellung von vielfältigen Werkstoffen zulassen.

1.1.1 Polyaddition

Polyadditionen sind additive Stufenreaktionen mindestens bifunktioneller Verbindungen bei

denen keine niedermolekularen Stoffe abgespalten werden. Entweder werden funktionelle Gruppen an Doppelbindungen addiert, oder Ringe werden geöffnet.⁴ Die gebildeten Oligomere und Polymere besitzen die gleichen Endgruppen und die gleiche Reaktivität wie die Monomere. Sie können isoliert und später weiter umgesetzt werden.

Die Polyaddition unterliegt den gleichen kinetischen Gesetzmäßigkeiten wie Polykondensationsreaktionen.

1.1.2 Grundlagen der Poly(urethan)-Herstellung⁵

Die Reaktion eines monofunktionellen Alkohols mit einem monofunktionellen Isocyanat wurde 1848 von Wurtz⁶ beschrieben und 1937 von Bayer auf die Polyadditionsreaktion erweitert.⁷

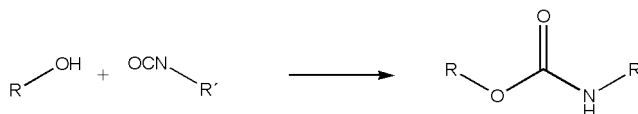


Abb.1: Schematische Darstellung der Urethansynthese

Es werden sowohl aromatische, als auch aliphatische Isocyanate verwendet, wobei aromatische Verbindungen eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen. Insbesondere verschiedene Isomerengemische von Toluol-2,4- und Toluol-2,6-diisocyanat (TDI) sowie Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI), als aromatische Verbindungen, und Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI), als aliphatische Isocyanate, finden Verwendung. Isocyanate werden großtechnisch durch Umsetzung der entsprechenden Diamine mit Phosgen erhalten.

Als Polyolkomponente werden hauptsächlich Polyetherpolyole und Polyesterpolyole eingesetzt. Aber auch andere Polymere, Oligomere und Monomere mit funktionellen Gruppen finden ihren Einsatz.

Polyetherpolyole werden meist durch katalytische Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid, oder durch Addition von Diepoxiden an Diole synthetisiert.

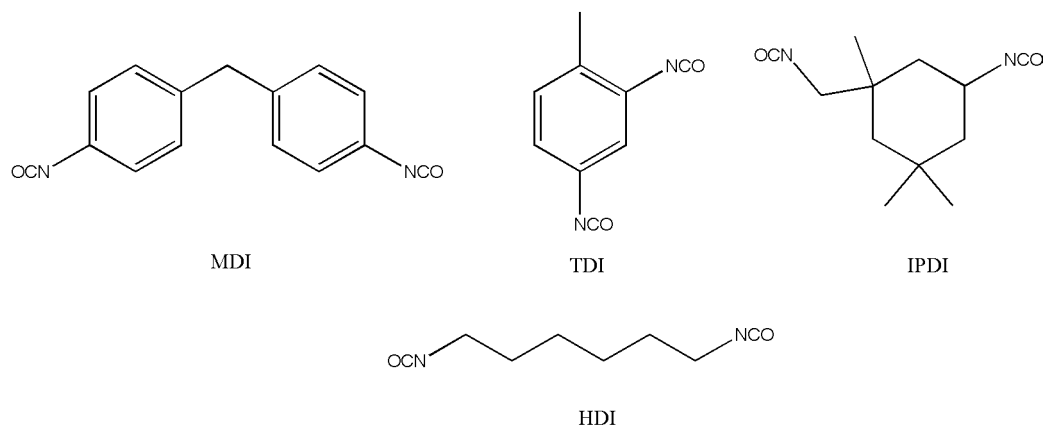


Abb.2: Gebräuchliche Diisocyanate

Die Polykondensation von Dicarbonsäuren, deren Säurechloriden oder deren Anhydriden mit Diolen, sowie die ringöffnende Polymerisation von Lactonen führen zu Polyesterpolyolen.

Die Ausgangsverbindungen werden entweder direkt gemischt („one-shot-process“) oder es werden zunächst Oligomere erzeugt, die je nach dem Einsatzverhältnis Isocyanat- oder Alkoholendgruppen besitzen und später zum Polymer umgesetzt werden können (Präpolymer-Verfahren).

Da bei der Poly(urethan)-Herstellung neben verschiedenen Diisocyanaten und Diolen, auch eine Vielzahl von möglichen anderen Monomeren zum Einsatz kommt ergeben sich vielfältige mögliche Produkteigenschaften.

Zum einen kann durch den Einsatz von höherfunktionellen Edukten eine Vernetzung erzeugt werden. Andererseits können Isocyanate mit allen nucleophilen Gruppen reagieren, die acide Protonen enthalten. Zum Beispiel führt die Reaktion von Aminen mit Isocyanaten zu Harnstoffen und mit Carbonsäuren, unter Kohlendioxidabspaltung, zu Amiden. Von besonderer Bedeutung ist die Reaktion mit Wasser, bei der die instabile Carbaminsäure gebildet wird, die sich unter Abspaltung von Kohlendioxid zum analogen Amin umsetzt.

Bei höheren Temperaturen oder entsprechender Katalyse, können sich Urethane, Harnstoffe und Amide weiter mit Isocyanat umsetzen, wenn noch acide Protonen vorhanden sind. Dabei entstehen aus Urethanen Allophanate, aus Harnstoffgruppen Biurete und aus Amiden Acylurethane.

Auch können Isocyanate Di-⁸ und Trimerisieren⁹. Die entstandenen Gruppen werden zum Beispiel zur Flammhemmung in Schaumstoffen eingesetzt. Außerdem wird die Bildung von Uretdionen und Isocyanuraten gezielt eingesetzt um die Stabilität und die Steifigkeit der entstehenden Materialien zu erhöhen.

Eine entscheidende Rolle für die Synthese von „maßgeschneiderten“ Polymeren kommt der Katalyse zu.

1.1.3 Katalyse in der Poly(urethan)chemie^{10 11}

Die Urethanbildung kann abhängig von der Reaktivität der Ausgangsstoffe prinzipiell ohne Katalysatoren in einem günstigen Temperatur- und Zeitrahmen durchgeführt werden. Die Verwendung von Katalysatoren ermöglicht jedoch die Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Steuerung der entstehenden Bindungen, da verschiedene Katalysatoren einzelne Isocyanatreaktionen unterschiedlich beschleunigen. Grundsätzlich sind dabei insbesondere die Reaktionen von Isocyanaten untereinander, Abbaureaktionen und die Reaktionen von Isocyanaten mit H-aciden Nucleophilen zu unterscheiden. Zusätzlich wird oftmals eine Erwärmung unnötig bzw. die Reaktion kann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

Die Katalysatoren wirken dabei durch Polarisierung der Reaktanten. Lewis-Säuren aktivieren die Carbonylverbindung, also das Isocyanat. Lewis-Basen aktivieren ebenfalls das Isocyanat (nucleophile Katalyse), erhöhen aber hauptsächlich die Nucleophilie der angreifenden Diolverbindung.¹²

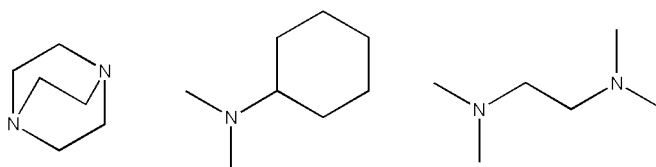


Abb.3: Beispiele gängiger Lewis-Basen-Katalysatoren

Als Lewis-Basen¹³ werden größtenteils tertiäre Amine, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

(DABCO) oder N,N-Dimethylcyclohexylamin, eingesetzt. Ihre katalytische Aktivität steigt im allgemeinen mit Zunahme der Basizität und mit Abnahme der sterischen Hinderung am Stickstoffatom.¹⁴ Tertiäre Amine katalysieren sowohl die Reaktion von Isocyanaten mit Hydroxylverbindungen, als auch mit Wasser.

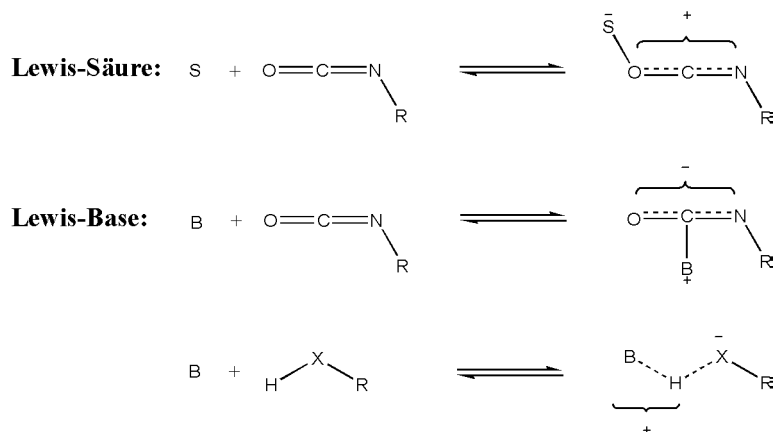


Abb.4: Katalyse der Urethanbildung durch Lewis-Säuren und Lewis-Basen

Als Lewis-Säure können Zinn-Komplexe, wie Bis(ethylhexanoyloxy)zinn (Zinn-octoat) oder Dichlorodimethylzinn verwendet werden.^{15,16,17} Die Zinn-Komplexe katalysieren hauptsächlich die Reaktion zwischen Isocyanaten und Hydroxylverbindungen.

Eine dritte Katalysatorklasse sind bestimmte Organometallverbindungen, wie zum Beispiel Bis(dodecylthio)dibutylzinn. Dabei aktiviert der Komplex das Isocyanat durch Einschub (Insertion). Die entstandene Zwischenstufe kann unter Rückbildung des Katalysators durch ein Nucleophil angegriffen werden.

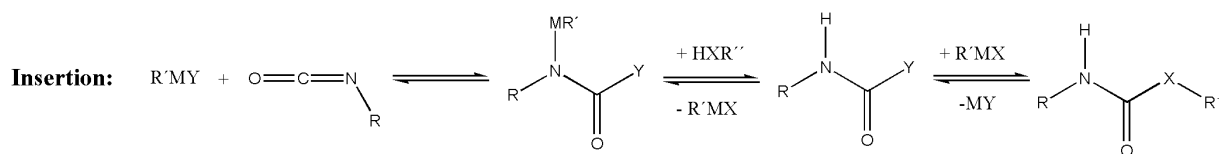


Abb.5: Katalyse der Urethanbildung durch Insertion

Erschwert wird die zielgerichtete Synthese von Poly(urethanen) in der Praxis durch den

gleichzeitigen Einsatz verschiedener Katalysatoren. Insbesondere bei der Herstellung von Schaumstoffen müssen Menge und Verhältnis der eingesetzten Katalysatoren genau aufeinander und auf die Reaktion abgestimmt sein. Der eingesetzte Aminkatalysator aktiviert neben der Reaktion von Hydroxylverbindungen mit Isocyanaten verstärkt auch die CO₂-Bildung durch Reaktion des Isocyanates mit Wasser. Er wird deshalb als Treibkatalysator bezeichnet. Zusätzlich wird eine Lewis-Säure als Vernetzungskatalysator verwendet. Nur bei genau abgestimmten Verhältnissen wird ein optimaler Schaumstoff gebildet, da zum einen die Gerüstbildungsgeschwindigkeit in einem geeigneten Verhältnis zur Treibgasbildungsgeschwindigkeit stehen muss und zum anderen beide Prozesse schneller ablaufen müssen als die Diffusion des Kohlendioxids aus dem Schaum heraus.



Abb.6: Beispiele für PUR-Weichschäume

(Links: optimales Katalysatorverhältnis, Mitte: Kollaps, Rechts: Schrumpfung)

1.1.4 Verwendung von Poly(urethanen)

Poly(urethane) gehören neben den Massenkunststoffen zu den wirtschaftlich wichtigsten Spezialkunststoffen. Im Jahr 2000 wurden $8,6 \cdot 10^6$ t Poly(urethane) verbraucht. Davon fielen 40 % auf Weichschaumstoffe, 30 % auf Hartschaumstoffe und der Rest auf sonstige Anwendungen (Elastomere, Lacke, Klebstoffe, thermoplastische PUR,...)¹⁸

Durch die Variation der Edukte, kann eine beachtliche Zahl an unterschiedlichen Werkstoffen erreicht werden. Durch die Veränderung der Kettenlänge der Polyole können zum Beispiel im Bereich der Schaumstoffe Weichschäume, Hartschäume und Integralschäume hergestellt wer-

den. Ebenso können Elastomere und thermoplastische Poly(urethane) synthetisiert werden. Dementsprechend finden sich Poly(urethane) in sehr unterschiedlichen Produkten wieder. Besondere Verbreitung finden sie in der Bau- (1/3 der Weltproduktion) und der Automobilindustrie (1/6 der Weltproduktion) als Dämm- und Polstermaterialien, sowie als Lacke und elastische Fasern.¹⁹

1.2 „Klickchemie“ – 1,3-dipolare Cycloadditionen in der organischen Chemie

In den letzten Jahren gewinnt die Klickchemie zunehmend an Bedeutung und die Zahl der Publikationen steigt. Hartmuth C. Kolb, M. G. Finn und K. Barry Sharpless definieren „Click-Chemie“²⁰ als eine Reaktion, die modular und breit anwendbar ist, zu hohen Ausbeuten führt und nur nicht störende Nebenprodukte liefert. Weiterhin soll die Reaktion stereospezifisch sein, unter einfachen Bedingungen ablaufen, leicht erhältliche Ausgangsverbindungen benötigen und die Produkte sollen nicht-chromatographisch isolierbar sein. Diese enge Definition ist dazu gedacht eine einfache kombinatorische Chemie zu schaffen, bei der, analog zur Natur, häufig C-Heteroatombindungen genutzt werden.

Als die nützlichsten Reaktionstypen, die diese Bedingungen erfüllen, werden die nucleophile Öffnung gespannter Ringe, Schutzgruppenreaktionen und Cycloadditionen, insbesondere die 1,3-Cycloaddition von organischen Aziden mit substituierten Alkinen zu Triazolen, genannt.

1.2.1 Cycloadditionen²¹

Cycloadditionen²² gehören zur Gruppe der pericyclischen Reaktionen.²³ Gemeinsam mit elektrocyclischen Reaktionen, cheletropen Reaktionen und sigmatropen Umlagerungen²⁴ können sie nach dem gleichen theoretischen Ansatz erklärt werden. Es handelt sich um konzertierte, einstufige Reaktionen mit cyclischem Übergangszustand bei denen Bindungsbildung und Bindungsbruch simultan, aber nicht synchron erfolgen. Die Annäherung der Reaktanten erfolgt in

zwei parallelen Ebenen.²⁵

Allgemein werden bei pericyclischen Reaktionen π -Bindungen in σ -Bindungen überführt, wobei die Elektronen intramolekular, oder intermolekular cyclisch verschoben werden.²⁶ Verschiedene Modelle zur Erklärung und Vorhersage von pericyclischen Reaktionen wurden entwickelt. Dazu gehören das Orbitalkorrelationsdiagramm, die Grenzorbitalmethode, das Konzept des aromatischen Übergangszustandes und die Methode des obersten besetzten Orbitales. Pericyclische Reaktionen sind an vielen Schlüsselschritten der Naturstoffsynthese vertreten um gezielt Stereozentren aufzubauen, bzw. zu erhalten.

Bei Cycloadditionen bilden zwei konjugierte π -Systeme mit m bzw. n π -Elektronen unter Bildung von zwei neuen σ -Bindungen und unter dem Verlust jeweils einer π -Bindung einen Ring. Eine solche Reaktion wird als $[m+n]$ -Cycloaddition bezeichnet. Der Angriff kann dabei suprafacial oder antarafacial erfolgen.

Die bekannteste Cycloaddition ist die Diels-Alder-Reaktion²⁷, also die $[4+2]$ -Cycloaddition.

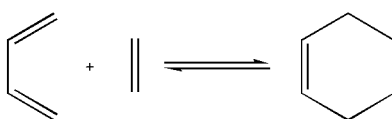


Abb. 7: Diels-Alder-Reaktion

Ein weiteres bekanntes Beispiel, in diesem Fall für die $[2+2]$ -Cycloaddition, stellt die Bildung der cyclischen Oxaphosphetanzwischenstufe der Wittig-Reaktion dar.

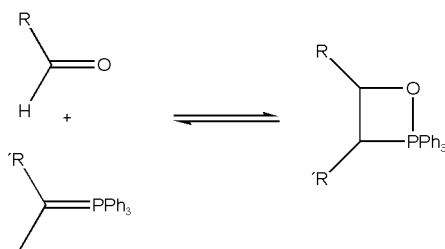


Abb. 8: Bildung eines Oxaphosphetans

Eine Sonderstellung unter den Cycloadditionen nehmen 1,3-dipolare Cycloadditionen ein.²⁸ Formal handelt es sich ebenfalls um $[4+2]$ -Cycloadditionen, bei denen ein dipolares Molekül vom Allyl-, oder vom Propargyl/ Allenyl-Typ an Alkene, Alkine oder an Doppel- und Drei-

fachbindungssystemen mit Heteroatomen addiert.²⁹ Mechanistisch handelt es sich ebenfalls um einen einstufigen Mehrzentrenprozess³⁰, der größtenteils unabhängig vom Lösungsmittel abläuft. Dies wurde durch Bestimmung der Dipolmomente und durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

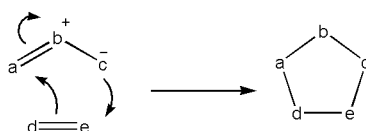
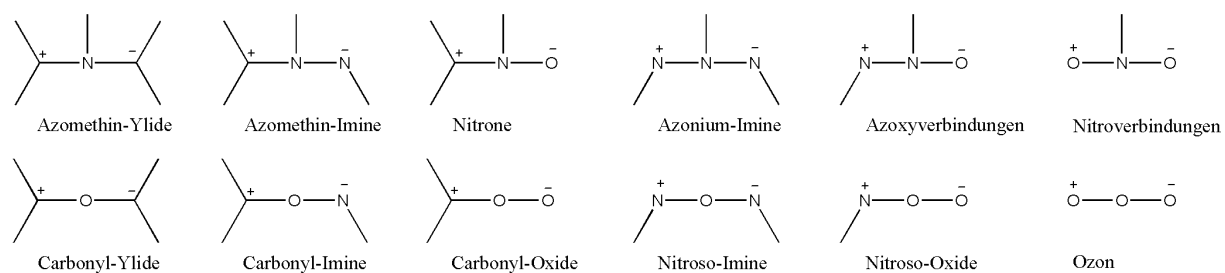


Abb.9: Schematische Darstellung der 1,3-dipolaren Cycloaddition

Die üblichen 1,3-Dipole bestehen aus Atomen der IV., V. und VI. Hauptgruppe der 2. Periode des Periodensystems. Das Zentralatom wird in allen Fällen von Sauerstoff, oder Stickstoff gebildet. Daraus ergeben sich 18 mögliche Dipole. Allen Verbindungen ist gemein, dass sie in einer mesomeren Grenzstruktur ein Elektronensextett am elektrophilen Ende besitzen. Allerdings hat die Mesomerie eine Ladungsvertauschung und -kompensation zur Folge.³¹

Sechs weitere Allyl-Dipole mit Kohlenstoff als mittelständigem Atom sind denkbar. Allerdings kann keine Grenzstruktur formuliert werden, bei der alle Atome über ein Elektronenoktett verfügen. Deshalb ist eine Bildung allenfalls in situ möglich.³²

Allyltyp



Propagyl/Allenyl-typ

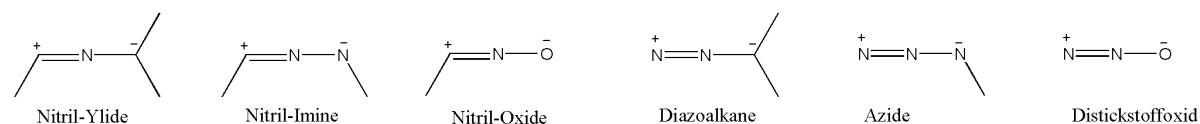


Abb.10: Beispiele für 1,3-Dipole

Durch 1,3-dipolare Cycloadditionen können eine Vielzahl verschiedener heterocyclischer Ringsysteme aufgebaut werden.^{33,34,35} Die Bildung von Triazolen durch Addition von Aziden

an Alkinen konnte in vielen Beispielen erfolgreich eingesetzt werden. Dabei macht man sich die leichte Bildung von organischen Aziden durch nucleophile Substitution zunutze.

Ein großes Interesse kommt auch Nitronen zu, die an Alkene zu Isoxazolidinen und an Alkine zu Isoxazolinen³⁶ addieren.

1.2.2 Nitrone

Die Synthese von Nitronen (Azomethinoxide) wurde Ende des 19. Jahrhunderts erstmals publiziert.³⁷ Der Name ist eine Verschmelzung von „nitrogen“ und „ketone“ und zeigt eine chemische Ähnlichkeit zu Carbonyl-Verbindungen.

Nitrone zeigen eine Isomerie, wenn sie sich von Ketonen ableiten, also zwei Reste am C-Atom vorhanden sind. Bei von Aldehyden abgeleiteten Verbindungen wurden nur ein paar wenige cis-Verbindungen gefunden, die aber bei Erhitzung ebenfalls in die trans-Form wechseln.

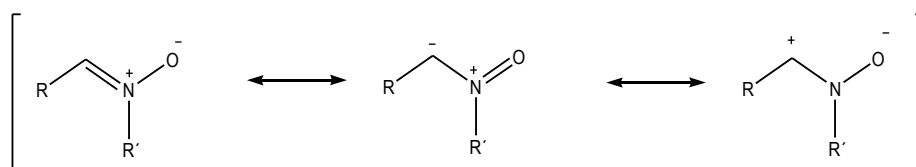


Abb.11: Struktur von Nitronen

Die quantenchemische Berechnung der Molekülorbitale ergab einen eindeutigen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung und einen partiellen Doppelbindungscharakter der N-O-Bindung.³⁸

Nitrone werden zur Bildung von Isoxazolinen und Isoxazolidinen verwendet. Isoxazolidine können durch reduktive Spaltung in γ -Aminoalkohole überführt werden, welche in der Naturstoffsynthese von großem Interesse sind.

Strukturell gehören Nitrone zum Allyl-Typ der 1,3-Dipole mit Stickstoff als mittelständigem Atom.

1.2.2.1 Synthese von Nitronen³⁹

Mehrere Synthesewege zur Herstellung von Nitronen sind literaturbekannt.

Die Alkylierung von deprotonierten Oximen⁴⁰ kann, je nach Reaktionsbedingungen, zu verschiedenen Produkten führen, die oft nur schwer getrennt werden können. Unter S_N1 -Bedingungen bildet sich bevorzugt das O-Alkyloxim und unter S_N2 -Bedingungen ist das bevorzugte Produkt das Nitron. Somit kommt dem Alkylierungsmittel, insbesondere der Abgangsgruppe, und dem Lösungsmittel eine hohe Bedeutung zu.

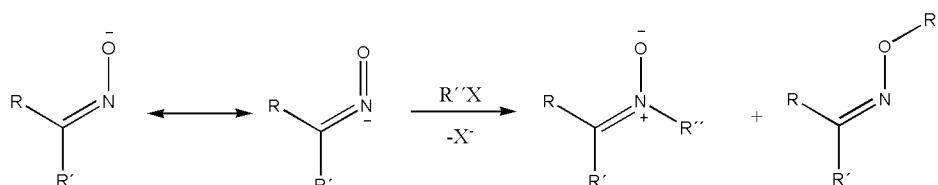


Abb.12: Schematische Darstellung der Alkylierung von Oximen

Eine weitere Möglichkeit stellt die Dehydrierung von N,N-disubstituierten Hydroxylaminen dar.⁴¹ Als Oxidationsmittel kommen, je nach Stabilität der Nitrone, H_2O_2 in Eisessig, Nitrosobenzol, HgO ⁴² oder Butylhydroperoxid in Frage. Dabei ergibt sich ein unerwünschtes Produktgemisch aufgrund der fehlenden Regioselektivität.

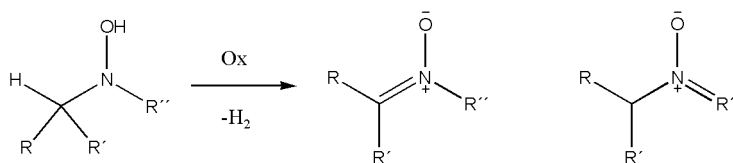


Abb.13: Schematische Darstellung der Dehydrierung von N,N-disubstituierten Hydroxylaminen

Eine besondere Bedeutung zur Herstellung von Nitronen kommt Kondensationsreaktionen zu. Zum einen können aromatische Nitrosoverbindungen mit C-H-aciden Verbindungen zu Nitronen reagieren.⁴³ Dabei wirkt die Nitrosoverbindung gleichzeitig als Dehydrierungsmittel. Als Nebenreaktion tritt Dehydratisierung auf, so dass sich unerwünschte Reaktionsgemische bil-

den. Zusätzlich kann es im basischen Medium, welches zur Aktivierung der C-H-aciden Verbindung benötigt wird, zur Umlagerung des Nitrons zum isomeren Säureamid kommen.

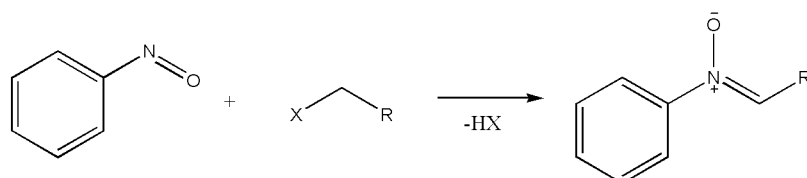


Abb.14: Schematische Darstellung der Nitronbildung aus arom. Nitrosoverbindungen

Nahezu quantitative Ausbeuten können durch die Kondensation von N-substituierten N-Hydroxylaminen mit Ketonen oder Aldehyden erreicht werden.⁴⁴

Aromatische Aldehyde reagieren dabei bereits bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit. Alkylaldehyde und Ketone müssen häufig lange erhitzt werden oder es muss mittels azeotroper Destillation das entstehende Wasser permanent aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

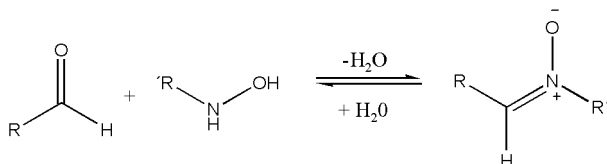


Abb.15: Schematische Darstellung der Kondensationsreaktion eines Aldehyds mit Hydroxylaminderivaten

Die benötigten Hydroxylamine können vielfach als Hydrochlorid bezogen und mittels Basen freigesetzt werden.⁴⁵

In dieser Arbeit werden aufgrund der einfachen und schnellen Reaktionsweise fast ausschließlich Benzaldehydderivate mit N-Methylhydroxylamin hydrochlorid umgesetzt.

1.2.2.2 Reaktionen von Nitronen

Nitronen besitzen eine geringe Stabilität Säuren und Basen gegenüber. Bereits schwach saure oder basische pH-Werte können zur Umkehrung der Kondensationsreaktion, zur Hydrolyse zum Aldehyd und zum Hydroxylamin führen.

Durch Umsetzung mit starken Basen kann eine Umlagerung zum isomeren Säureamid (Beckman-Umlagerung) erreicht werden. Starke Säuren können zur Umsetzung zum Oxime-O-Ether führen.

Des Weiteren können sich elektrophile Reagenzien nucleophil an den Nitron-Sauerstoff addieren, wobei Salze der Nitronen entstehen können.

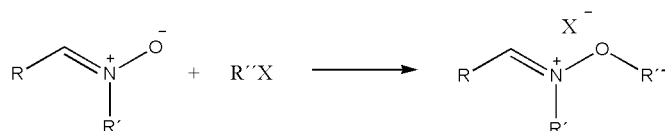


Abb.16: Schematische Darstellung der Alkylierung von Nitronen

Reduktionsmittel führen zu den korrespondierenden Hydroxylaminen und Iminen.³⁶

Durch Bestrahlung können Nitronen zu Oxaziridinen isomerisieren.⁴⁶ Diese Eigenschaft wurde in unserer Arbeitsgruppe in der Vergangenheit bereits zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen durch gezielten Veränderung des Brechungsindex untersucht.

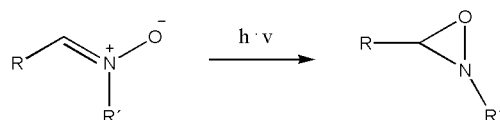


Abb.17: Schematische Darstellung der photochemischen Isomerisierung von Nitronen

Problematisch ist die Stabilität des Oxaziridinrings, der durch längere Bestrahlung und in Abhängigkeit der Reste zum Säureamid isomerisieren kann.⁴⁷

Wie bereits erwähnt setzen sich Nitronen mit Alkenen und Alkinen unter 1,3-dipolarer Cycloaddition konzertiert⁴⁸ zu Isoxazolidinen und Isoxazolinen um.

In den letzten Jahren gewinnt auch die katalysierte, enantioselektive Reaktionsführung an Bedeutung.^{49,50,51}

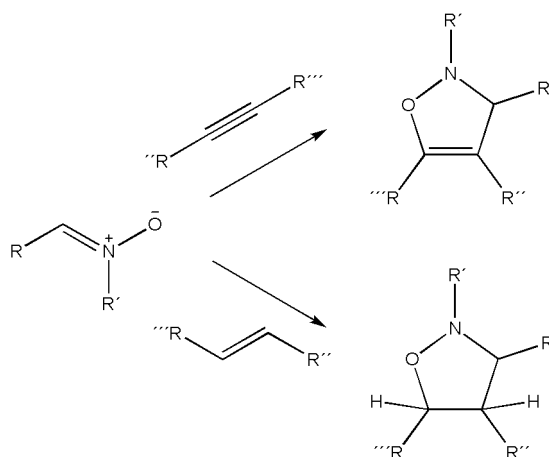


Abb.18: Umsetzung von Nitronen mit ungesättigten Verbindungen

Eine umfassende Beschreibung der Synthese- und Reaktionsmöglichkeiten von Nitronen wurde von Feuer 2008 angefertigt.⁵²

1.2.2.3 Verwendung von Nitronen in der Chemie

Während Nitronen in der organischen Chemie ein breites Anwendungsfeld finden^{53,54} und schon viele Untersuchungen zur 1,3-dipolaren Cycloaddition gemacht wurden^{55,56} ist über die Anwendung in der Polymerchemie wenig veröffentlicht worden.⁵⁷ Auch in biologischen Untersuchungen werden Nitronen auf Grund der antibakteriellen Wirkung von Isoxazolidinen eingesetzt.^{58,59}

In unserer Arbeitsgruppe wurden Polymere aus Dinitronen und Dimaleinsäureimiden hergestellt.⁶⁰ Außerdem wurden durch die Herstellung von polymerisierbaren Aldehyden polymere Nitronen zugänglich gemacht⁶¹ und anschließend zu Oxaziridinen umgesetzt.⁶² Schlussendlich

wurde die Vernetzung von Polymeren mit Esterendgruppen mittels Dinitronen untersucht.⁶³

1.2.2.4 Reaktivität, Stereo- und Regioselektivität von Cycloadditionen

Neben sterischen Faktoren haben stereoelektronische Effekte einen dominierenden Einfluss auf die Reaktivität, sowie die Stereo- und Regioselektivität von Cycloadditionen.

1.2.2.4.1 Reaktivität

Empirische Untersuchungen zeigen für die Addition von Nitronen an Alkene, im Einklang mit Untersuchungen zur Reaktivität von Diels-Alder-Reaktionen, dass die Reaktivität der Reaktion, bei vorgebenem Dien, in diesem Fall dem Nitron, maßgeblich von der elektronischen Umgebung des Dienophils, also des Alkens, abhängt. Sowohl elektronenziehende Substituenten, als auch elektronenliefernde Substituenten führen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten kann mit der Grenzorbitaltheorie von Fukui^{64,65,66} erklärt werden.

Eine Cycloaddition ist nach der Grenzorbitaltheorie erlaubt, wenn es zwischen dem HOMO des einen Moleküls und dem LUMO des Reaktionspartners an beiden Enden zu einer bindenden Wechselwirkung kommt. Thermisch ist demnach die [4+2]-Cycloaddition suprafacial-suprafacial erlaubt.

Da die Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO der Reaktionspartner entscheidend sind kann die Reaktivität der Reaktion durch die Lage der Molekülorbitale beeinflusst werden. Je kleiner die Energiedifferenz ist, desto niedriger ist die benötigte Aktivierungsenergie der Reaktion. Elektronenziehende Reste bewirken eine Absenkung aller Orbitalenergien. Elektronenliefernde Substituenten bewirken entgegengesetzt eine Erhöhung aller Orbitaleenergien.

Sustmann leitete daraus drei Typen von Cycloadditionen ab.⁶⁷ Sustmann-Typ1 Reaktionen sind gekennzeichnet durch ein elektronenreiches Dien und ein elektronenarmes Dienophil. Dadurch ergibt sich eine bevorzugte $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung. Sustmann-

Typ3 Reaktionen stellen den entgegengesetzten Fall dar. Die bevorzugte Wechselwirkung ist die des $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$. Dies wird hervorgerufen durch ein elektronenarmes Dien und ein elektronenreiches Dienophil.

Die Sustmann-Typ2 Reaktion stellt den Mittelweg dar.⁶⁸ Keine der beiden möglichen HOMO-LUMO-Wechselwirkungen ist dominant, da die Energiedifferenz in beiden Fällen ähnlich hoch ist.

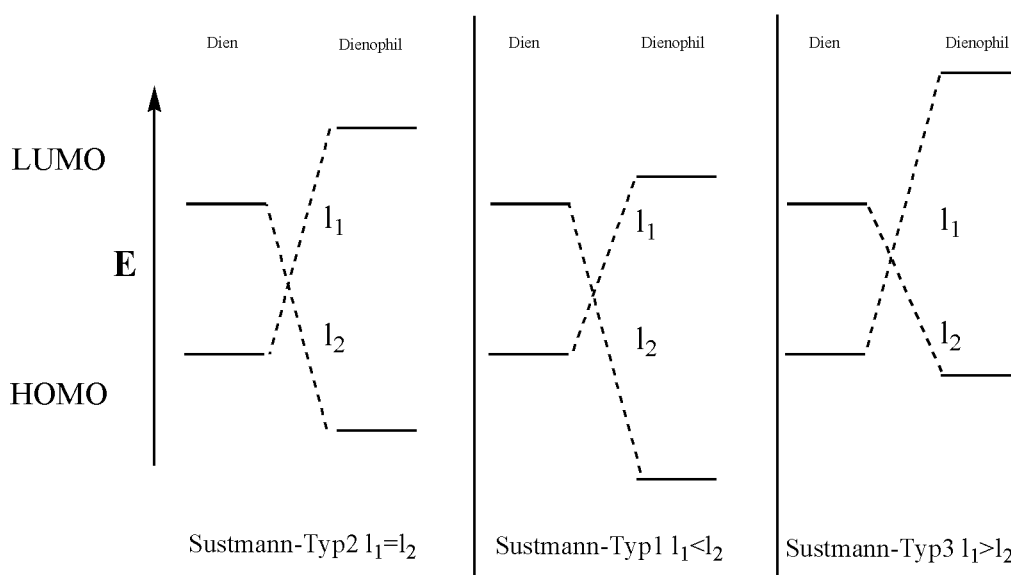


Abb.19: Sustmann-Typen

Die 1,3-dipolare Cycloaddition an unsubstituierte Verbindungen wird dem Typ2 zugeordnet.⁶⁹ Daraus ergibt sich, dass ein elektronenziehender Substituent am Dienophil zu einer Bevorzugung der $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung führt. Ein elektronenliefernder Substituent führt zu einer Bevorzugung der $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung. In beiden Fällen nimmt die Energiedifferenz und damit die Aktivierungsenergie ab.

1.2.2.4.2 Regioselektivität⁷⁰

Die Regioselektivität von 1,3-dipolaren Cycloadditionen kann ebenfalls mittels der Grenzor-

bitalmethode erklärt werden. Sterische Effekte spielen nur eine untergeordnete Rolle.⁷¹

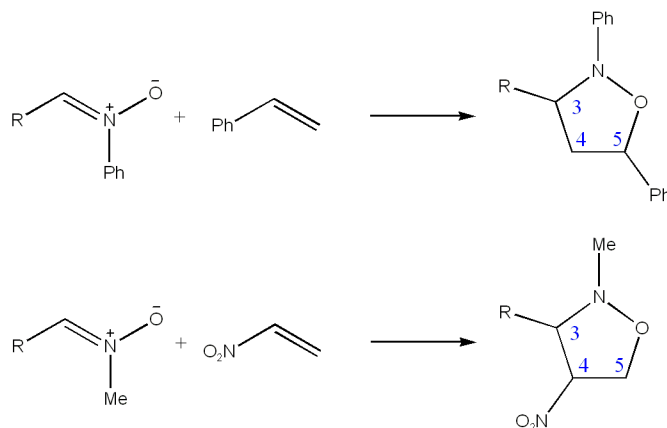


Abb.20: Regioselektivität von 1,3-dipolaren Cycloadditionen

Bei der Reaktion eines monosubstituierten Alkens mit einem Nitron entsteht in den meisten Fällen bevorzugt, oder ausschließlich das 5-substituierte Isoxazolidin. Eine bekannte Ausnahme stellt die Reaktion von Nitroethen dar.

Entscheidend für die Erklärung und Vorhersage der Regioselektivität sind die Größen der Atomkoeffizienten der Grenzorbitale.⁷² Nach dem Grenzorbitalmodell ist der Übergangszustand am energieärmsten, bei dem jeweils die Atome mit den größeren Atomkoeffizienten einerseits und die Atome mit den kleineren Atomkoeffizienten andererseits überlappen.⁷³

Im Fall der Reaktion von Styrol mit einem Nitron ist die $HOMO_{Dienophil}-LUMO_{Dien}$ bevorzugt. Der HOMO-Atomorbitalkoeffizient des terminalen Styrol-C-Atoms und des Nitron-C-Atoms sind beide groß, so dass das 5-substituierte Isoxazolidin entsteht.

Dagegen ist der Fall beim Nitroethen umgekehrt, so dass das 4-substituierte Produkt entsteht.⁷⁴

1.2.2.4.3 Stereoselektivität

Da sich bis zu 3 Stereozentren bilden sind im Fall eines unsymmetrisch substituierten Alkens

und eines achiralen Nitrons 16 Übergangszustände möglich, die zu 8 verschiedenen Produkten führen können. Ist das Alken symmetrisch disubstituiert halbiert sich die Anzahl der möglichen Produkte.

Die Stereoselektivität der Addition wird maßgeblich durch die endo-Regel erklärt. Zum Beispiel bildet sich bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid das endo-Produkt, obwohl das exo-Produkt thermodynamisch stabiler ist. Bei höheren Temperaturen erfolgt auch eine Umlagerung zum exo-Produkt. Zwar sind die Faktoren, die zu diesem Sachverhalt führen bis heute nicht genau geklärt, aber der Stand der Diskussion legt zur Erklärung stereoelektronische Wechselwirkungen im Übergangszustand nahe. Den endo-Übergangszustand stabilisieren demnach sekundäre bindende Wechselwirkungen zwischen den Carbonyldoppelbindungen und der Doppelbindung des Cyclopentadiens. Dies führt zur kinetischen Bevorzugung des endo-Produktes.^{75,76}

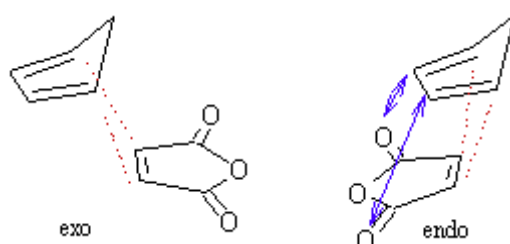


Abb.21: sekundäre Orbitalwechselwirkungen : Diels-Alder-Reaktion

Analog zur Diels-Alder-Reaktion verläuft meist auch die Addition eines Nitrons aus der Z-Form an einen Fumar- oder Maleinsäureester über den endo-Übergangszustand. Die sekundären Orbitalwechselwirkungen bilden sich zwischen dem p-Orbital des Nitron-Stickstoffs und den Carbonyldoppelbindungen des Esters. Daraus resultiert eine trans-Beziehung zwischen den Positionen 3 und 4. Allerdings konnte durch Versuche mit cyclischen Nitronen, die in der Z- bzw. E-Form fixiert wurden, auch die Reaktion über den exo-Übergangszustand nachgewiesen werden.^{77,78}

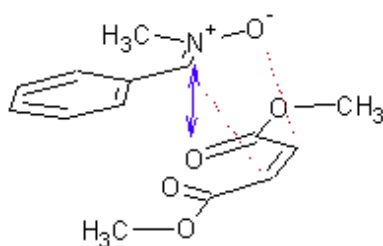


Abb.22: sekundäre Orbitalwechselwirkungen: 1,3-dipolare Cycloaddition

Reaktionen, bei denen das Dipolarophil keine konjugierten Doppelbindungen besitzt führen zum *exo*-Produkt, da keine sekundären Orbitalwechselwirkungen ausgebildet werden können.⁷⁹

Da es sich bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition um einen konzertierten Prozess handelt und sich die Reaktanten in zwei parallelen Ebenen annähern, bleibt die Ausgangskonfiguration zwischen den Positionen 4 und 5 erhalten.^{80,81}

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Möglichkeiten zur modifizierten Synthese und zur polymeranalogen, chemischen Modifizierung von Poly(urethanen) untersucht werden.

Im ersten Teil soll die Desaktivierung und gezielten Wiederfreisetzung von Aminkatalysatoren für die Poly(urethan)chemie betrachtet werden.

Es sollen die Möglichkeiten zur Inaktivierung der katalytischen Funktion von tertiären Aminen untersucht werden. Dazu wird 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, **1**) auf verschiedenen Wegen chemisch desaktiviert und die Produkte hinsichtlich ihrer Katalyseaktivität untersucht.

Die Desaktivierung soll durch Salzbildung mit verschiedenen Carbonsäuren und anderen Säuren, durch Alkylierung mit verschiedenen Alkylhalogeniden und durch Bildung von Betainen und Komplexen mit Lewis-Säuren und Cyclodextrinen herbeigeführt werden.

Anschließend sollen die Möglichkeiten untersucht werden, die inaktivierten Katalysatoren durch mikrowellenunterstützte Synthese oder durch thermische Effekte wieder zu aktivieren.

Im zweiten Teil der Arbeit soll die Möglichkeit untersucht werden, Poly(urethane) durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen polymeranalog zu modifizieren.

Dazu sollen zunächst verschiedene ungesättigte Diole hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Nitronen untersucht werden. Aus dem reaktivsten Diol sollen Oligo(urethane) mit ungesättigten Gruppen hergestellt werden.

Es sollen verschiedene neue Nitronen durch Kondensation von Benzaldehyd-Verbindungen mit N-Methylhydroxylamin synthetisiert werden, die Funktionsgruppen tragen. Speziell werden auf diese Weise Farbstoffe und UV-Absorber der polymeranalogen Umsetzung durch Cycloaddition zugänglich gemacht.

Der Einfluss von Mikrowellen auf die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen an Alkene soll untersucht werden.

Aufgabenstellung

Anhand der Modellreaktion der neuen Nitronen mit Fumarsäurediethylester soll die Reaktivität und die Stereoselektivität der Reaktion untersucht werden.

Anschließend soll durch Anbindung der neuen Nitronen an das ungesättigte Oligo(urethan) die Funktionsfähigkeit dieses Ansatzes für die Poly(urethan)chemie überprüft werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Synthese und Untersuchung desaktivierter Aminkatalysatoren für die Poly(urethan)chemie

Ein in der Poly(urethan)chemie häufig genutzter Lewis-Basen-Katalysator ist 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) **1**. Wie alle tertiären Amine reagiert DABCO nicht mit Isocyanaten, beeinflusst aber, wie in der Einleitung beschrieben, die Polarität der Reaktanten, insbesondere des Diol-Sauerstoffatoms welches negativ polarisiert wird. Die Aktivierungsenergie der Reaktion wird dadurch herabgesetzt, dass der Angriff an das Isocyanat-Kohlenstoffatom, welches eine positive Partiaalladung trägt, erleichtert wird. Anschließend lagert sich das Proton der Hydroxygruppe um und der Katalysator wird unter Bildung des Urethans wieder freigesetzt (s. Abb.23).

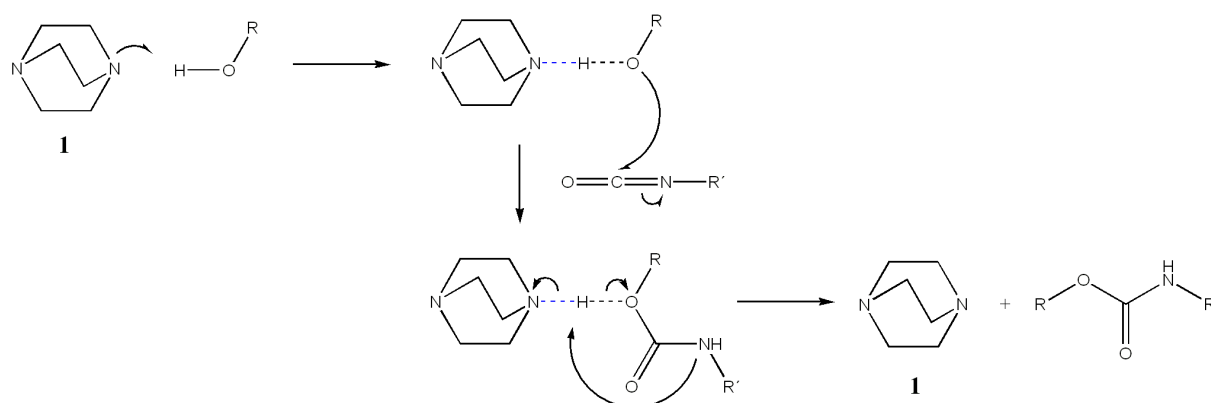


Abb.23: Mechanismus der Lewis-Basen-Katalyse bei der Urethan-Herstellung

Im ersten Teil dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Desaktivierung und gezielten Wiederfreisetzung von Aminkatalysatoren für die PUR-Chemie, die insbesondere in der Weichschaumbildung industriell Anwendung finden.

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, muss die Katalysatorenzusammensetzung bei der

Schaumbildung exakt auf die Reaktion abgestimmt sein. Bei Mischung aller Reaktanten kommt es so spontan zur Reaktion. Eine kurze Topfzeit, also eine kurze Zeit zwischen dem Mischen der Edukte und dem Ende der Verarbeitungszeit des Produktes, ist vielfach erwünscht. Soll der Schaum jedoch eine komplexere Form ausfüllen, so kann es von Vorteil sein, die Topfzeit zu verlängern indem die Reaktion erst in der vollständig ausgefüllten Form gezielt gestartet wird. Dazu muss die Urethanbildungsgeschwindigkeit so weit wie möglich herabgesetzt werden und eine Möglichkeit zur Reaktivierung des Katalysators vorhanden sein.

Zur Deaktivierung von Treibkatalysatoren wurden verschiedene Möglichkeiten zur chemischen Verkappung von tertiären Aminen, insbesondere DABCO **1**, untersucht. In Frage kommen dafür die Salzbildung, die Alkylierung von DABCO und die Bildung von CD-Komplexen. Die erhaltenen Substanzen wurden hinsichtlich ihre Fähigkeit untersucht die Urethanbildung zu katalysieren.

Des weiteren wurden die Möglichkeiten der Freisetzung der erfolgversprechenden, inaktivierten Amine durch mikrowellengestützte Umsetzung und durch klassische, thermische Umsetzung untersucht.

3.1.1 Synthese und Untersuchung von Carbonsäure-Ammoniumsalzen

Zunächst wurden die Möglichkeiten untersucht, DABCO durch Salzbildung zu inaktivieren.

Tertiäre Amine reagieren mit Carbonsäuren zu Carbonsäure-Ammonium-Salzen. In diesen Salzen ist die basische Aminofunktion protoniert und die katalytische Aktivität wird abgeschwächt, da kein freies Elektronenpaar mehr zur Verfügung steht. Bedingung ist die Bildung von ausreichend stabilen Salzen.

Es wurden verschiedene Salze hergestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Isocyanaten und ihrer Fähigkeit die Urethanbildung zu katalysieren untersucht.

3.1.1.1 Dicarbonsäuresalze

Verschiedene Dicarbonsäuren wurden mit DABCO **1** zu den entsprechenden Salzen **2-5** umgesetzt (s. Abb.24). Dazu wurden jeweils 2.5 mmol Dicarbonsäure mit 2.5 mmol DABCO in Diethylether oder 1,4-Dioxan eingesetzt.

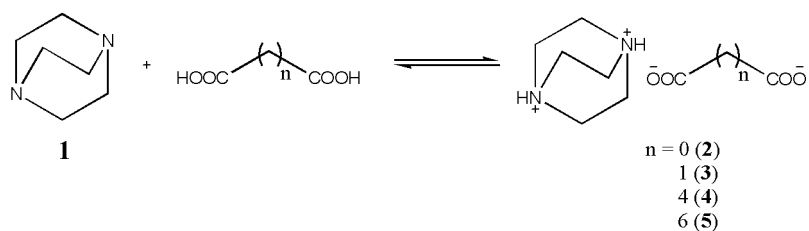


Abb.24: Bildung von DABCO-Dicarbonsäure-Salzen (**2-5**)

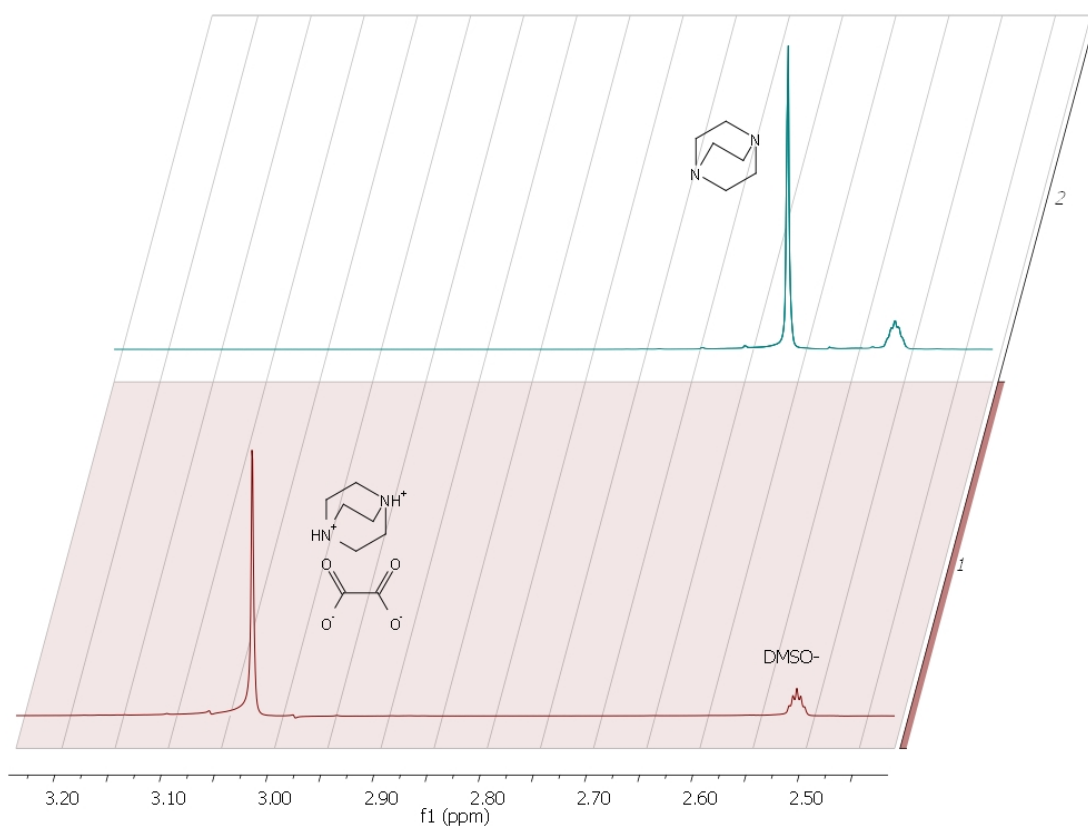


Abb.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMSO-d_6). Vergleich zwischen DABCO und **2**

Um eine Desaktivierung zu erreichen ist die vollständige Protonierung aller vorhandenen Aminogruppen notwendig. Dies konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen (s. Abb.25) gezeigt und durch Elementaranalysen bestätigt werden.

Die Protonierung führt zu einer Tieffeldverschiebung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals der DABCO- CH_2 -Protonen. Alle Spektren zeigen nur ein Singulett-Signal für die entsprechende Gruppe. Im Fall eines asymmetrisch protoniertenamins wären zwei Triplett-Signale zu erwarten gewesen, da die chemische Umgebung der CH_2 -Gruppen unterschiedlich ist. Bei den Verbindungen **4** und **5** ist zwar die Verschiebung nur sehr gering, die Salzbildung konnte aber anhand der Schmelzpunkte gezeigt werden (s. Tab.1). Auch die Elementaranalysen zeigen die Bildung von 1:1-Salzen an. Zur weiteren Charakterisierung wurden IR- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren gemessen.

Tab.1: chemische Verschiebung der N- CH_2 -Protonen (DMSO- d_6) und Schmelzpunkte von 1-5

	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) (N- CH_2)	Smp ($^\circ\text{C}$) (Zersetzung)
DABCO (1)	2.60	62
2	3.02	285
3	3.04	142
4	2.66	190
5	2.64	190

Um die katalytische Aktivität der Salze **2-5** zu untersuchen wurden kinetische Untersuchungen mittels Isocyanat-Titrationen durchgeführt.

NCO-Titrationen⁸² werden benutzt, um den Gehalt an Isocyanat in einer Probe zu bestimmen. Dabei wurde die isocyanathaltige Probe mit einer 1 M Dibutylamin-Lösung in Xylol umgesetzt und gegen 1 M Salzsäure-Lösung titriert. Durch Vergleich der nötigen HCl-Menge mit einem Blindwert, also der verbrauchten HCl-Menge einer Titration der Dibutylamin-Lösung mit HCl-Lösung, ohne isocyanathaltige Substanz und unter Berücksichtigung des Molgewichts und der Probeneinwaage, kann so der prozentuale Gehalt an Isocyanat in der Probe berechnet werden. Als Indikator wurde Bromphenolblau verwendet.

In dieser Arbeit wurde auf die Berechnung des prozentualen Isocyanat-Gehalts verzichtet und

direkt der, durch den Blindwert korrigierte, Verbrauch an HCl zur Umsatzbestimmung benutzt. Es wurden 51 mmol Hexamethyldiisocyanat (HDI) und 103 mmol Ethanol mit 0.9 mmol Katalysator **1**, mit jeweils 0.9 mmol Salz **2-5** und ohne Katalysator vermessen und die verbrauchte HCl-Menge gegen die Reaktionszeit aufgetragen (s. Abb.26).

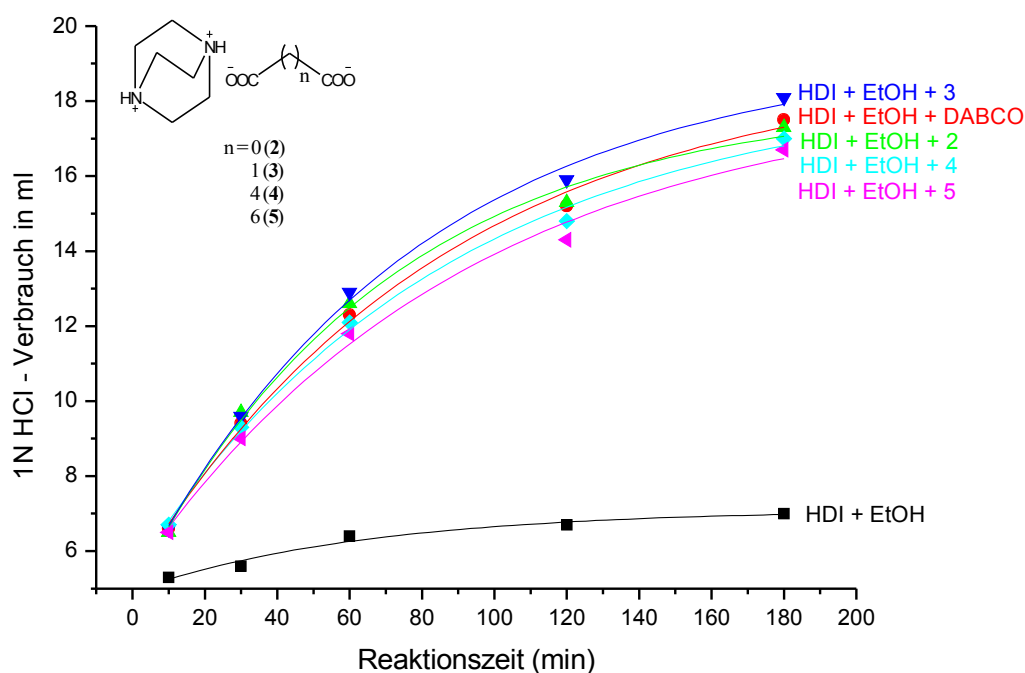


Abb.26: Vergleich der Reaktionskinetiken - Dicarbonsäuresalze

Die Untersuchungen zeigen, dass eine Protonierung von DABCO durch Salzbildung mit Dicarbonsäuren nicht zu einer Verminderung der katalytischen Aktivität führt. Dieses Ergebnis konnte zusätzlich mit bloßem Auge durch die einsetzende Gasentwicklung beim Mischen der extra getrockneten Salze unter Argon mit HDI und TDI in einer Argon-Atmosphäre bestätigt werden. Die Gasentwicklung ist durch das Abreagieren der Carboxylate mit Isocyanaten unter Decarboxylierung und unter Rückbildung des freien Katalysators, zu erklären.

3.1.1.2 Monocarbonsäuresalze

Bei gegebener Base hängt die Stabilität eines entstehenden Salzes maßgeblich von der Säurestärke der Säure ab. Eine starke Säure im Brönstedtschen Sinne ist ein starker Protonendonator. Die Säurekonstante ist größer als 1, so dass der pKs-Wert negativ wird. Bei der Salzbildung von starken Säuren mit starken Basen liegt das Minimum der freien Enthalpie in der Nähe der Produkte.⁸³ Das chemische Gleichgewicht verschiebt sich bei gegebener Konzentration und Temperatur demnach bei steigender Säurestärke weiter auf die Seite des protoniertenamins. Da Dicarbonsäuren unterschiedliche pKs-Werte für beide Säuregruppen haben wurden verschiedene DABCO-Salze mit Monocarbonsäuren hergestellt. Die Säurestärke wurde dabei variiert (s. Abb.27).

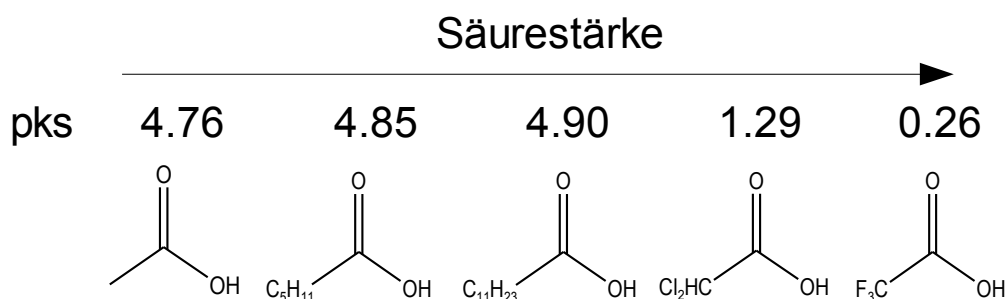


Abb.27: Säurestärke der verwendeten Monocarbonsäuren

Es wurden jeweils 5 mmol Carbonsäure mit 2.5 mmol DABCO in Diethylether neutralisiert (s. Abb.28).

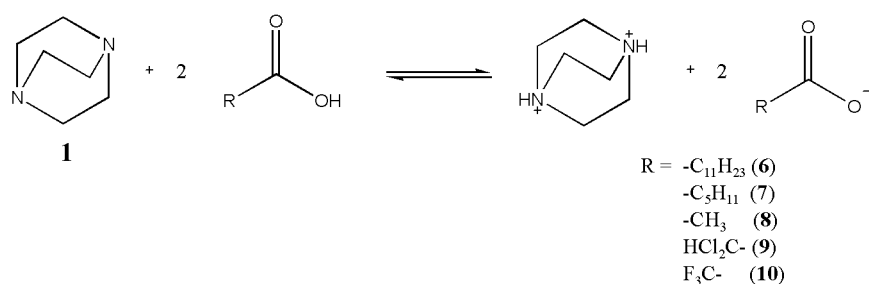


Abb.28: Herstellung von DABCO-Monocarbonsäure-Salzen (6-10)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Salze **6-10** zeigen alle das erwartete tieffeldverschobene Singulett-Signal für die DABCO- CH_2 -Protonen und die Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten für 1:2-Salze in allen Fällen überein (s. Abb.29).

C, H, N	ber. (%):	C: 51.71	H: 8.68	N: 12.06	(O: 27.55)
	gef. (%)	C: 51.62	H: 8.65	N: 12.05	

Abb.29: Beispiel eines Elementaranalysenergebnisses für Salz **8**

Anschließend wurden die Stabilitäten der Salze gegenüber Isocyanaten untersucht. Beim Mischen mit HDI und TDI zeigten die Salze **6, 7, und 8** spontane Gasbildung, während bei den unlöslichen Salzen der Halogenessigsäuren **9 und 10** auch nach Stunden keine Gasentwicklung zu erkennen war. Die Dissoziation der Ionen und damit die Reaktion der Säure mit den Isocyanaten wurde verhindert, da die Salze unlöslich waren.

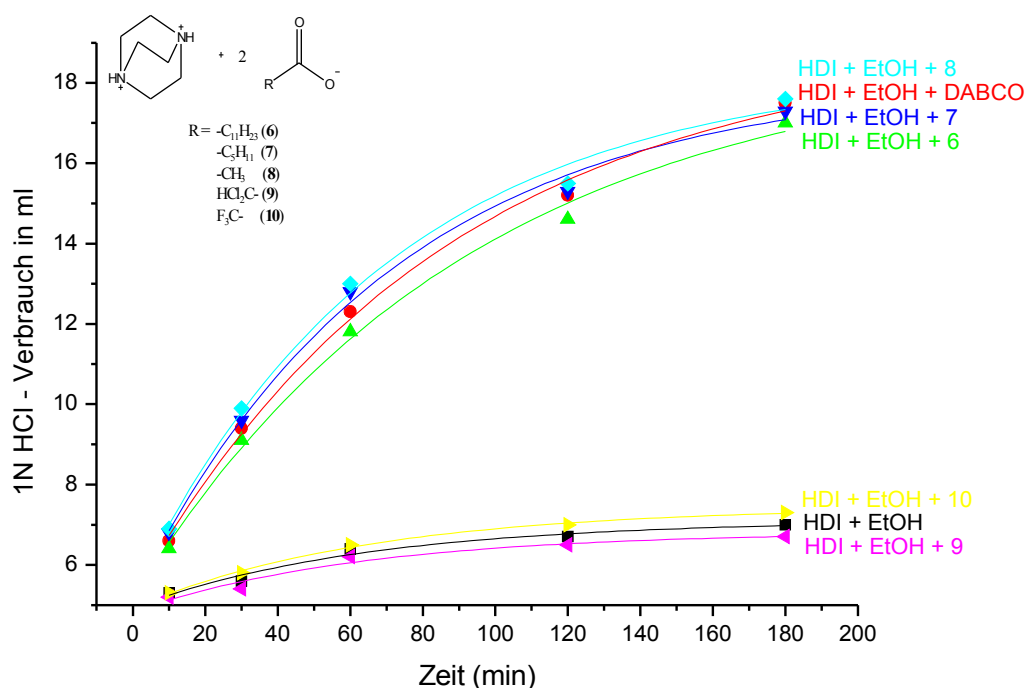


Abb.30: Vergleich der Reaktionskinetiken – Monocarbonsäuresalze

Die NCO-Titrationen führten zum gleichen Ergebnis (s. Abb.30). Die Salze **9 und 10** zeigten

bei Raumtemperatur keine katalytische Aktivität und keine Löslichkeit in einem HDI/EtOH-Ansatz.

Zur Reaktivierung des Katalysators wurden die Salze **9** und **10** in EtOH, (bei höheren Temperaturen in 1-Hexanol), sowohl im Ölbad als auch mit der Mikrowelle bei verschiedenen Temperaturen 10 min erhitzt und anschließend mit HDI versetzt. Mittels NCO-Titrationen wurde anschließend die katalytische Aktivität überprüft.

Während das Salz der Trifluoressigsäure **10** auch bei 150 °C weder in der Mikrowelle noch im Ölbad in Lösung ging und auch keine katalytische Aktivität zeigte, konnte das Salz der Dichloressigsäure **9** bei 150 °C in beiden Fällen reaktiviert werden.

Das gleiche Ergebnis konnte auch durch Lösen des Salzes im Ultraschallbad erreicht werden was auf einen Löslichkeitseffekt schließen lässt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass keins der hergestellten DABCO-Carbonsäuresalze im gelösten Zustand zu einer Verminderung der katalytischen Aktivität führte. Im Falle der Halogenessigsäuresalze **9** und **10** konnte zwar eine verminderte Reaktivität erreicht werden, diese wurde aber durch die Unlöslichkeit der Salze hervorgerufen. Nachdem Salz **9** in Lösung gebracht werden konnte dissoziierten die Ionen, die Säure reagierte mit dem Isocyanat ab und der Katalysator wurde freigesetzt.

Zwar wurde der Katalysator protoniert und reaktiviert, aber sowohl die hohe Temperatur von 150 °C zur Reaktivierung, als auch die inhomogene Verteilung, des nicht gelösten, geschützten Katalysators, im Reaktionsmedium stellen ein Hindernis in der Anwendung dar.

3.1.2 Synthese und Untersuchung von Mineralsäure-Ammoniumsalzen

Die Versuche mit Carbonsäure-DABCO-Salzen haben gezeigt, dass die Ionen in Lösung dissoziieren und das Carboxylat-Anion mit Isocyanaten unter Decarboxylierung reagiert. Dabei wird das Gleichgewicht der Salzbildung hin zum freien Aminkatalysator verschoben. (s. Kap.3.1.1.1)

Salze aus DABCO und anderen Säuren, deren konjugierte Base nicht mit Isocyanaten reagie-

ren sollten demnach eine stabilere Protonierung ermöglichen. Deshalb wurden verschiedene Salze mit Mineralsäuren und mit p-Toluolsulfonsäure hergestellt (s. Abb.31).

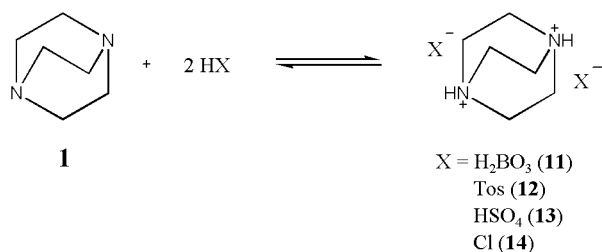


Abb.31: Bildung von DABCO-Mineralsäure-Salzen

Die Salze **11-14** zeigen alle eine Tieffeldverschiebung des Singulett-Signals der DABCO-CH₂-Protonen, deutlich erhöhte Schmelzpunkte und starke Ammonium-Salz-Signale in den IR-Spektren bei 2100-2600 cm⁻¹.

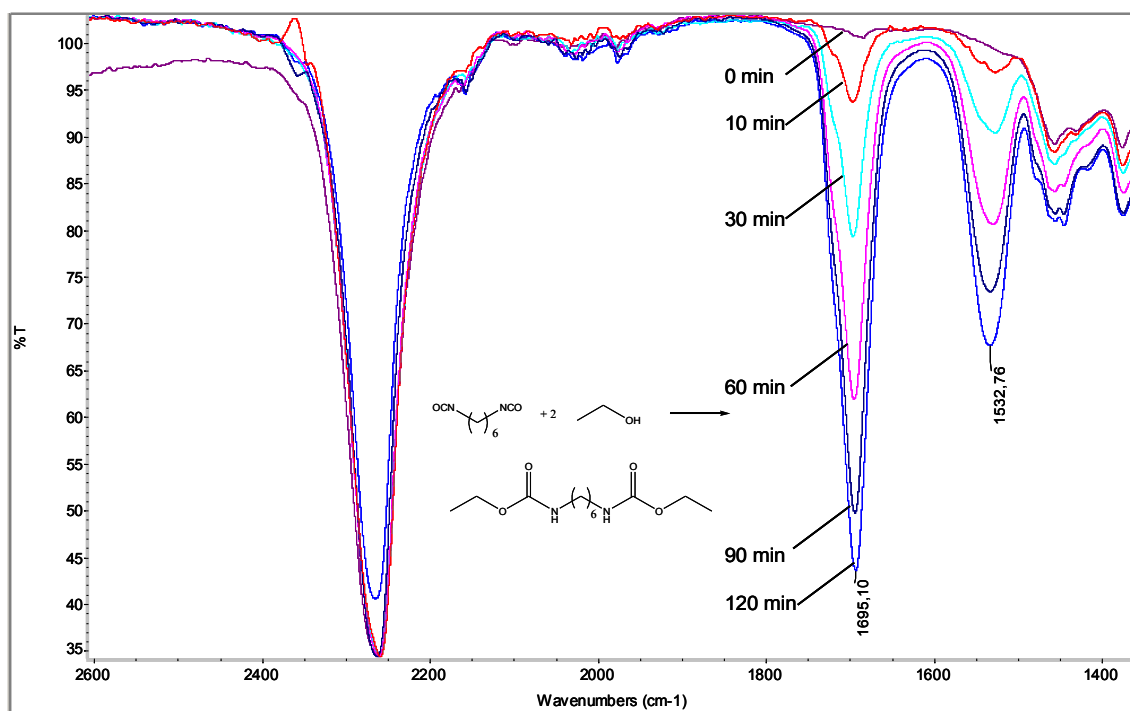


Abb.32: Reaktionskinetiken der Urethanbildung mittels IR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Aktivität der protonierten Katalysatoren wurden Kinetiken mittels IR-

Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden 9 mmol HDI, 36 mmol EtOH und 0.1 mmol Salz gemischt, nach verschiedenen Zeiten Proben entnommen und IR-Spektren aufgenommen (s. Abb.32).

Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Spektren sicherzustellen, wurden alle Peaks auf das Signal der CH₂-Deformationschwingung bei 1457 cm⁻¹ normiert, und die Höhen der Urethan-Carbonylbanden bei 1695 cm⁻¹ gegen die Zeit aufgetragen (s. Abb.33). Ein Vergleich mit ebenfalls durchgeführten NCO-Titrations zeigt die Äquivalenz der Ergebnisse.

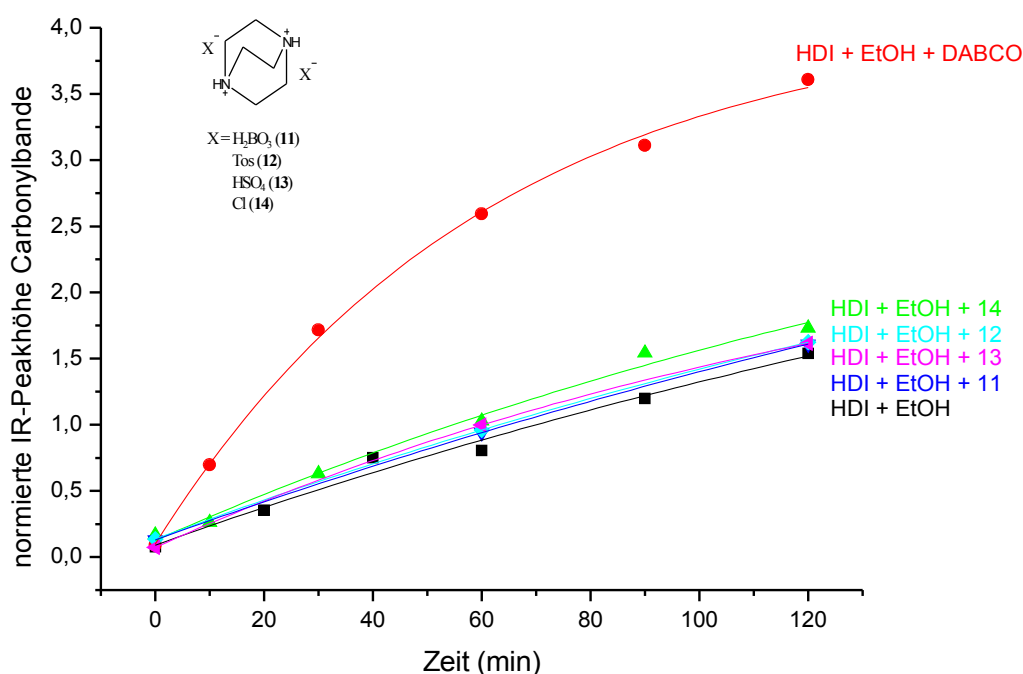


Abb.33: Vergleich der Reaktionskinetiken – Mineralsäuresalze

Die untersuchten Salze **11-14** zeigten keine katalytische Aktivität. Während **14** vollständig gelöst war, waren die Salze **11-13** nur teilweise gelöst. Da die Salze nicht mit Isocyanaten reagieren wird die Menge an freiem Amin durch das Dissoziationsgleichgewicht bestimmt und der Grad der Dissoziation wird unter Anderem durch die Temperatur beeinflusst. Um die Möglichkeit zu untersuchen, die Salze zu reaktivieren wurde Salz **12** in HDI mittels eines beheizbaren IR-Gerätes untersucht (s. Abb.34).

Mit zunehmender Temperatur nahm dabei die Intensität der Ammonium-NH⁺-Streckschwingung ab. Dies zeigt die prinzipielle Möglichkeit, den Amin-Katalysator durch Temperaturerhöhung wieder frei zusetzen. Allerdings muss dazu die Urethanreaktion selbst bei höherer Temperatur durchgeführt werden, da ein Absenken der Temperatur das Gleichgewicht der Reaktion wieder zum Salz hin verschiebt. Weitere Untersuchungen von Systemen bei höheren Temperaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt.

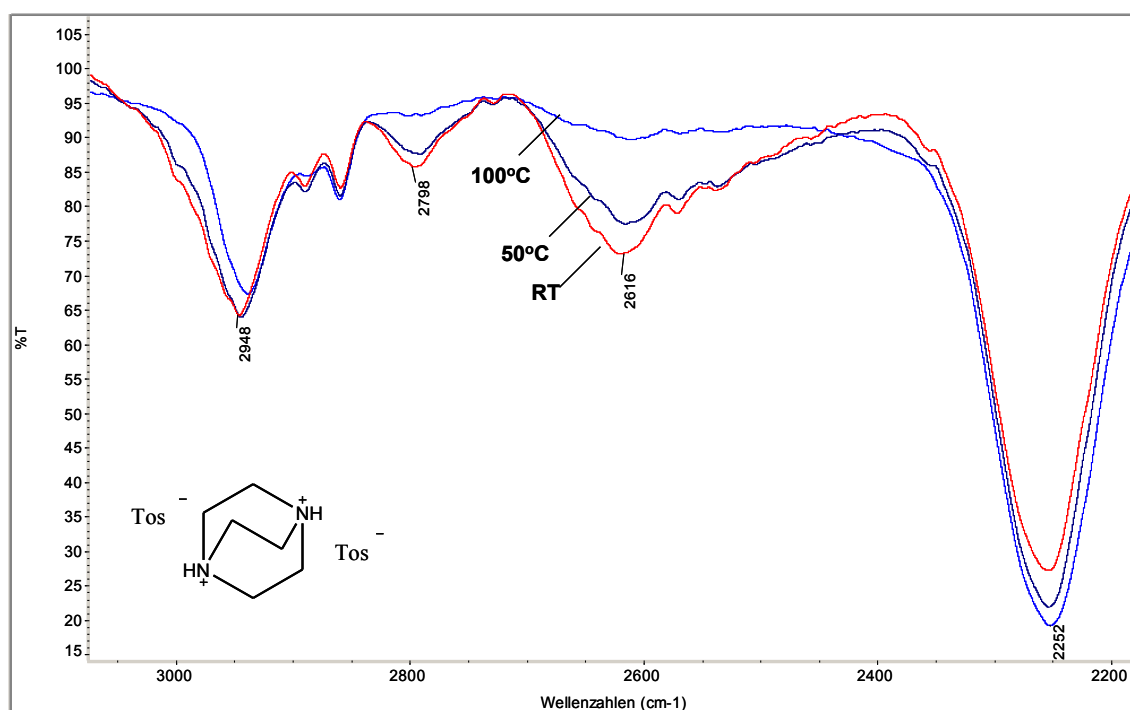


Abb.34: Abnahme der NH⁺-Streckschwingung bei Temperaturerhöhung

In Anlehnung an das als Backtriebmittel verwendete Natriumhydrogencarbonat wurde DABCO-Dihydrogencarbonat durch Zugabe von Trockeneis zu, in Diethylether gelöstem, DABCO hergestellt. Leider trat die bei etwas höheren Temperaturen erwartete Zersetzung, unter Abspaltung von CO₂ und Wasser schon unter Raumtemperatur ein, so dass sowohl eine Analyse als auch ein Einsatz als desaktivierter Katalysator nicht möglich war.

3.1.3 Synthese und Untersuchung von quartären DABCO-Dialkylen

Eine weitere Möglichkeit zur Desaktivierung von tertiären Aminen stellt die erschöpfende Hofmann-Alkylierung dar. Dazu wird eine organische Halogenverbindung mit einem Amin zum quartären Ammoniumsalz umgesetzt (s. Abb.35). Es handelt sich dabei um eine klassische, nucleophile Substitution, wobei der genaue Charakter (S_N1 oder S_N2) maßgeblich vom Lösungsmittel und von der Struktur der Reaktanten abhängt.

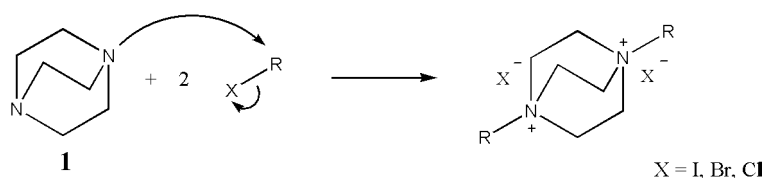


Abb.35: Hofmann-Alkylierung von DABCO **1**

Um das tertiäre Amin wieder frei zusetzen, wird der Rest mittels einer Hofmann-Eliminierung wieder entfernt. Dabei deprotoniert das Anion den Rest in β -Stellung und das Amin wird unter Entstehung eines Olefins zurück gebildet.

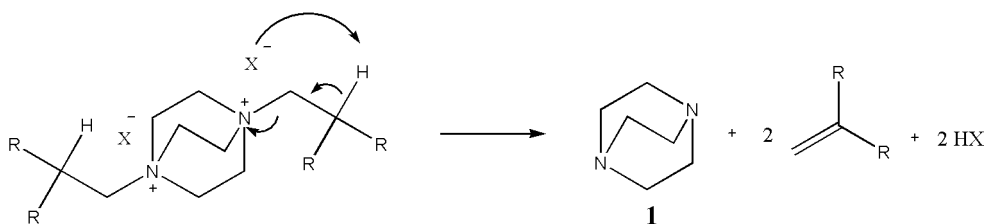


Abb.36: Hofmann-Eliminierung von DABCO-Alkylen

Meist wird bei der Hofmann-Eliminierung ein $E2$ -Mechanismus durchlaufen. In einigen Fällen, abhängig von Reaktionsbedingungen und Substratstruktur, gibt es auch Hinweise auf einen $E1cB$ -Mechanismus, was durch Untersuchung der Stereochemie gezeigt werden kann⁸⁴.

Da die Reaktion von der Basizität des Anions mitbestimmt wird werden oft Tetraalkylammoniumhydroxide verwendet. Dazu wird das quartäre Halogenid-Ammonium-Salz mittels Sil-

beroxid in das entsprechende Hydroxid überführt.

In dieser Arbeit wurden keine Hydroxide verwendet, da sie auf Grund ihrer Basizität ebenfalls die Urethanbildung katalysieren könnten. Als Kompromiss wurden daher die Halogenide untersucht.

Eine Schwierigkeit bei diesem Vorgehen liegt darin, dass, im Gegensatz zu den oft verwendeten Alkyltrimethylammoniumhydroxiden, im Falle von DABCO zwei unterschiedliche Eliminierungen möglich sind.

Klassische Hofmann-Eliminierungen werden im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C ausgeführt. Um die Verwendung in PUR-Systemen zu gewährleisten muss die Eliminierungstemperatur am unteren Rand liegen, wobei jedoch die Entstehung von Halogenwasserstoffen zu einer erneuten Verkappung führen könnte.

In dieser Arbeit wurden verschiedene quartäre DABCO-Di-Alkyle hergestellt und deren Hofmann-Eliminierung untersucht. Dazu wurden zum einen DSC-Spektren ausgewertet und zum anderen Umsetzungen im Ölbad und in der Mikrowelle durchgeführt.

Um den Einfluss des Anions auf die Hofmann-Eliminierung zu untersuchen, wurden drei DABCO-Butylhalogenide unter Variation der Anionen hergestellt (s. Abb.37).

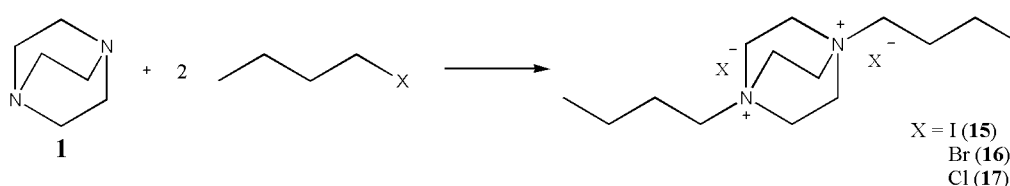


Abb.37: Herstellung von verschiedenen DABCO-Dibutyl-Halogeniden

Die Salze konnten durch einfache Umkristallisation gereinigt werden und zeigen die erwartete Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals der DABCO-CH₂-Protonen. Die Singulett-Signale liegen bei 3.9-4.0 ppm. Wie schon bei den DABCO-Carbonsäuresalzen beschrieben wären auch hier zwei Triplett-Signale für asymmetrisch substituierte Verbindungen zu erwarten gewesen. Sowohl die NMR-Spektren als auch die IR-Spektren zeigen die erwarteten Peaks für

die Butyl-CH₂ und -CH₃-Gruppen.

Zur ersten Einschätzung der Eliminierungstemperaturen wurden DSC-Spektren aufgenommen und die Temperaturen bei denen die Zersetzung einsetzt verglichen.

Bei allen drei Verbindungen fand eine Eliminierung erst bei über 200 °C statt (s. Tab.2). Da die Eliminierungstemperatur von Chlorid über Bromid zu Iodid ansteigt ist jedoch eine leichte Tendenz zu erkennen.

Tab.2: Zersetzungstemperaturen von DABCO-DiButyl-Halogeniden 15-17 (DSC)

<i>Nr</i>	<i>Anion</i>	<i>T_d(Beginn, DSC) (°C)</i>
15	I ⁻	225
16	Br ⁻	220
17	Cl ⁻	210

Um diese Ergebnisse zu überprüfen wurden Versuche in siedenden Fettalkoholen (s. Tab.3) im Ölbad und in der Mikrowelle durchgeführt. Dazu wurde jeweils 1g der Verbindungen **15-17** in 2 g Alkohol 30 min unter Rückfluss erhitzt.

Tab.3: Siedepunkte von Fettalkoholen

<i>Alkohol</i>	<i>Sdp. (°C)</i>
1-Hexanol	157
1-Heptanol	175
1-Octanol	195
1-Nonanol	214
1-Decanol	230

Die Proben wurden ohne weitere Aufarbeitung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht und die Integrale der DABCO-CH₂-Protonen des freien DABCO (ca. 2.6ppm) und der quartären Ammoniumsalze (ca. 3.9-4.0ppm) verglichen. In keinem Fall konnten in den Spektren olefinische Protonen nachgewiesen werden, so dass eine Eliminierung an den DABCO-CH₂-Brücken ausgeschlossen werden kann.

Ausreichende Umsätze wurden sowohl im Ölbad-, als auch im Mikrowellenversuch erst oberhalb von 200 °C erreicht und erst in siedendem 1-Decanol konnte eine deutliche Umsetzung nachgewiesen werden. Die Umsätze zeigten bei der Reaktion im Ölbad keine großen Unterschiede im Vergleich zur Reaktion in der Mikrowelle (s. Tab.4).

Diese Ergebnisse stimmen genau mit denen aus den DSC-Auswertungen überein.

Tab.4: Umsatz der Verbindungen 15-17 in siedenden Fettalkoholen nach 30min

Nr	Umsatz (%)			
	1-Nonanol		1-Decanol	
	Ölbad	MW	Ölbad	MW
15	0	4,3	65,3	68,5
16	5,5	5,4	65,8	67,2
17	6,7	7,1	67,4	70,3

Für den Einsatz in PUR-Systemen müssen die Eliminierungstemperaturen drastisch gesenkt werden. Dazu wurden verschiedene weitere DABCO-Dialkylammoniumsalze hergestellt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen, wurden meist Bromide verwendet.

Zunächst wurden größere Substituenten eingeführt, da die Eliminierungsreaktion an voluminöseren Gruppen leichter abläuft. Dazu wurden DABCO-Dialkyle aus DABCO **1**, Isopropyljodid und Isopropylbromid hergestellt (s. Abb.38).

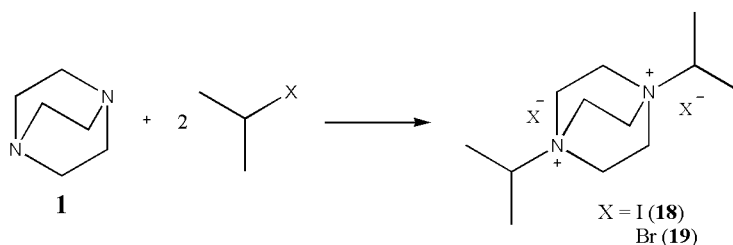


Abb.38: Herstellung von DABCO-Diisopropylammoniumsalzen

Produkte aus der Umsetzung von DABCO mit *tert*-Butylhalogeniden konnten nicht erhalten werden, da die Eliminierung von Isobuten spontan ablief. Anhand der IR-Spektren und

¹H-NMR-Spektren wurden nur die korrespondierenden DABCO-Hydrohalogenide, als Abbauprodukte nachgewiesen.

Weiterhin wurden Verbindungen hergestellt, die bei der Eliminierung konjugierte Doppelbindungen erzeugen können. Dazu wurde DABCO mit 2-Phenylethylbromid zu **20**, mit 1-Phenylethylbromid zu **21**, mit 4-Brombut-1-en zu **22** und mit Diphenylmethylbromid zu **23** umgesetzt (s. Abb.39).

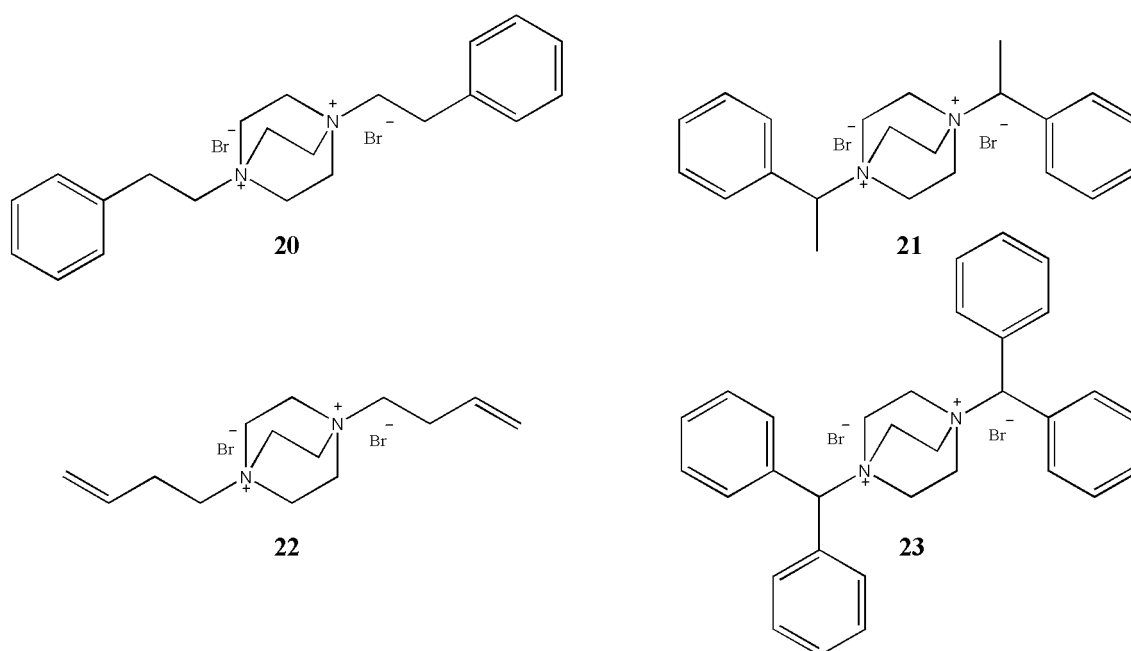


Abb.39: verschiedene DABCO-Dialkyle

Um ein weiteres Salz zu erhalten, wurde versucht das Produkt aus der Alkylierung von DABCO mit Triphenylmethylbromid herzustellen. Analog zur Umsetzung mit *tert*-Butylbromid fand spontane Eliminierung statt und das Produkt konnte nicht erhalten werden.

Die Eliminierungsreaktion aller hergestellter Salze wurden ebenfalls mittels DSC (s. Tab.5) und in siedenden Fettalkoholen im Ölbad und in der Mikrowellenreaktion untersucht (s. Tab.6).

Nur bei Verbindung **19** zeigte die Reaktion Umsatz in siedendem 1-Octanol. Verbindung **22**

zeigte im Temperaturbereich bis 230 °C keinen Umsatz und die Verbindungen **18**, **20**, **21** und **23** zeigten nur in siedendem 1-Decanol nenneswerte Umsätze.

Tab.5: Zersetzungstemperaturen der Verbindungen 18-23 (DSC)

<i>Nr</i>	<i>T_d (Beginn, DSC) (°C)</i>
18	210
19	180
20	210
21	200
22	270
23	210

Tab.6: Umsatz der Verbindungen 18-23 in siedenden Fettalkoholen

<i>Nr</i>	<i>Umsatz (%)</i>					
	<i>1-Octanol</i>		<i>1-Nonanol</i>		<i>1-Decanol</i>	
	<i>Ölbad</i>	<i>MW</i>	<i>Ölbad</i>	<i>MW</i>	<i>Ölbad</i>	<i>MW</i>
18	0	0	5,3	6,4	58,4	55,7
19	20,5	17,3	78,6	80,3	84,9	85,2
20	0	0	7,8	6,8	61,4	59,7
21	0	0	25,3	22,7	74,5	76,1
22	0	0	0	0	0	0
23	0	0	4,5	4,4	51,8	50,9

Da eine Verminderung der Eliminierungstemperatur nicht im erforderlichen Ausmaß erreicht werden konnte, wurden keine weiteren Untersuchungen mit DABCO-Dialkylammoniumsalzen durchgeführt.

3.1.4 Synthese und Untersuchung von Betainen und CD-Komplexen

Neben der Verkappung durch Salzbildung und durch Alkylierung kommt die Inaktivierung der

katalytischen Aminfunktion durch Bildung von Betainen und Komplexen in Frage. Zum einen wurden verschiedene Lewis-Säuren mit DABCO umgesetzt und zum anderen wurden Cyclodextrin-Komplexe untersucht.

3.1.4.1 DABCO-Betainderivate⁸⁵

Zur Herstellung von Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexen wurde zunächst ein Betain **24** aus Ninhydrin und DABCO hergestellt (s. Abb.40). Unmittelbar nach Mischung der farblosen Aceton-Lösungen bildete sich ein tief orangefarbener Niederschlag.

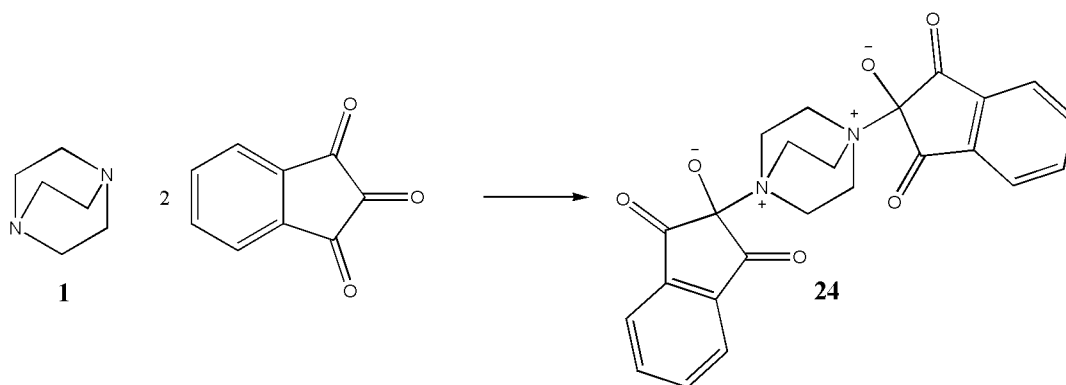


Abb.40: Herstellung des DABCO-Ninhydrin-Betains

Mittels IR-spekroskopischen Untersuchungen wurden die zu erwartenden Gruppen identifiziert.

Wurde die Probe gelöst, so verschwand die Färbung, was auf eine Rückbildung der farblosen Edukte schließen ließ. Dies beweist das ¹H-NMR-Spektrum durch einen von freiem DABCO verursachten Peak bei 2.70 ppm. Außerdem kann durch den Vergleich der Integrale der aromatischen Protonen und der DABCO-Protonen gezeigt werden, dass es sich um einen 1:1-Betain handelt.

Auf Grund der Instabilität des 1:1-Betains wurden keine weiteren Versuche zur Bildung des 2:1-Betains durchgeführt.

Es wurden zwei weitere DABCO-Betaine mit Hexafluoroaceton und Bortrifluorid hergestellt

(s. Abb.41). Beide fielen als farbloser Niederschlag aus. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass Verbindung **25** in Lösung wieder in die Edukte zerfällt, während das Spektrum von Verbindung **26** die gewünschte Tieffeldverschiebung der DABCO- CH_2 -Protonen aufweist.

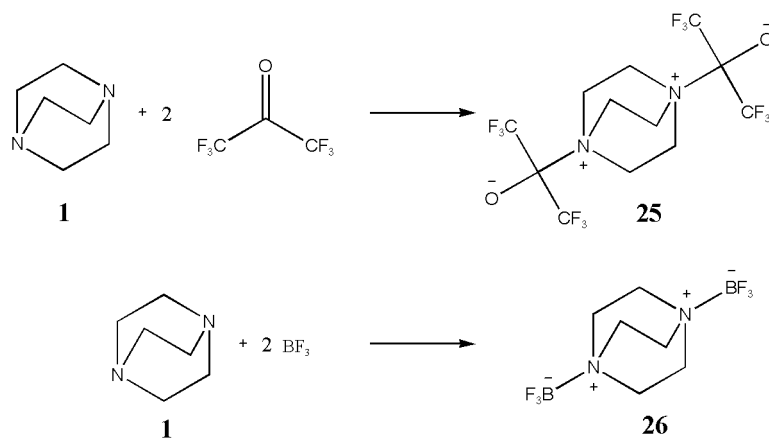


Abb.41: Herstellung der DABCO-Betaine **25** + **26**

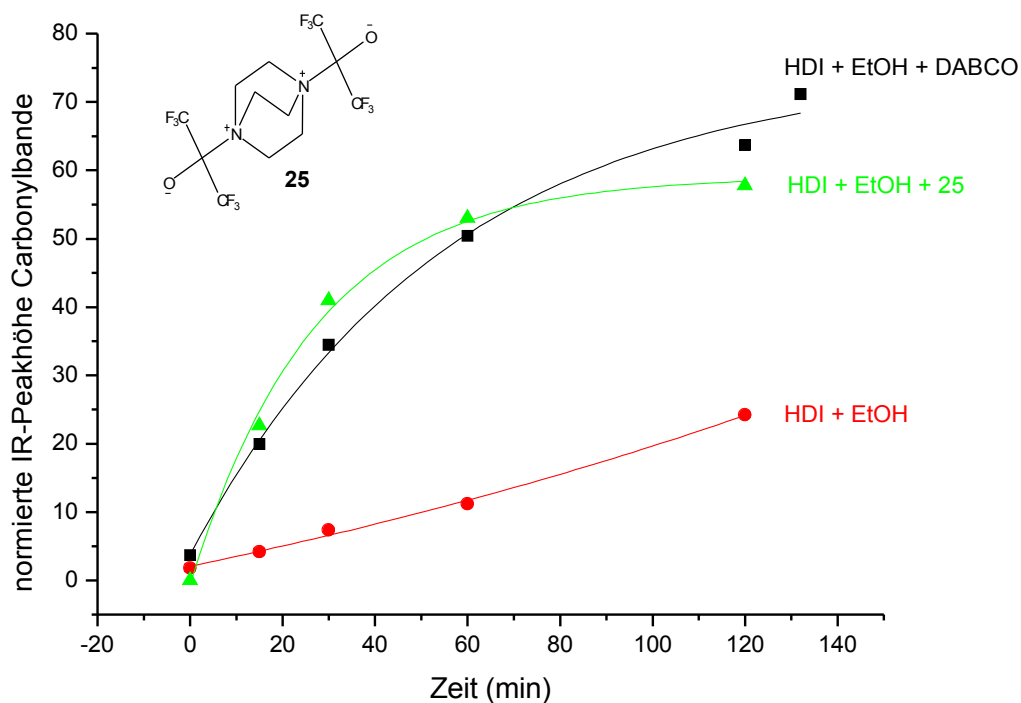


Abb.42: Reaktionskinetik -Verbindung **25**

Beide Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Katalyseaktivität untersucht indem HDI/EtOH-Kinetiken mittels IR-Spektroskopie gemessen wurden.

Während bei Verbindung **25** keine Verminderung der katalytischen Aktivität festgestellt werden kann (s. Abb.42) zeigt Verbindung **26** die gewünschte Desaktivierung (s. Abb.43). **26** war jedoch im Reaktionsgemisch nur wenig gelöst und konnte durch Temperaturerhöhung im Ölbad und Umsetzung in der Mikrowelle nicht nachweislich reaktiviert werden.

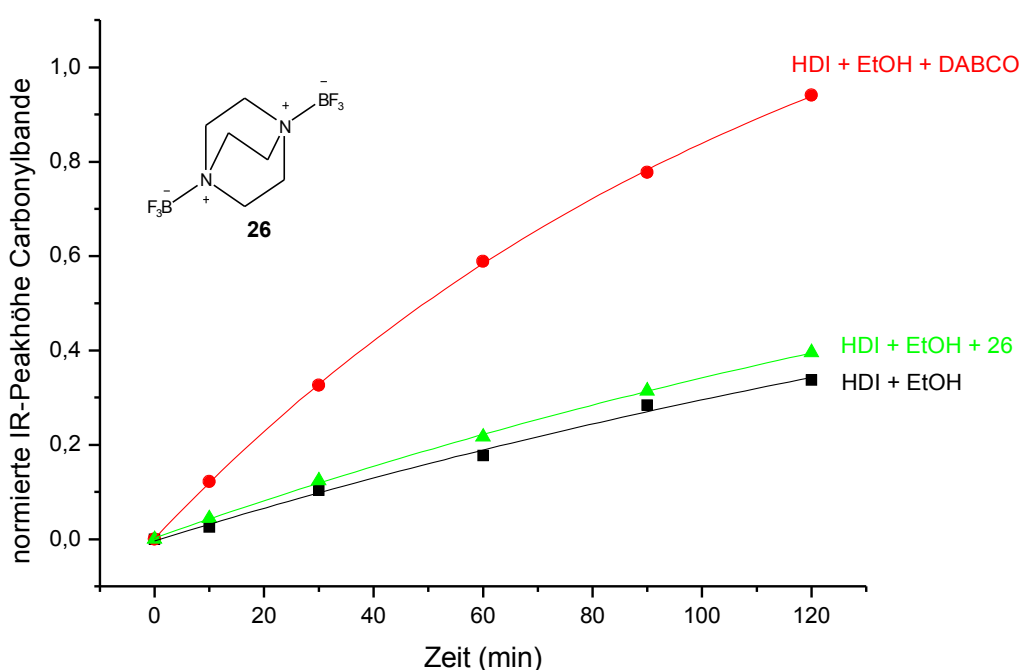


Abb.43: Reaktionskinetik – Verbindung 26

3.1.4.2 Cyclodextrin-Komplexe

Cyclodextrine sind cyclische Oligomere bestehend aus 6 (α -CD), 7 (β -CD), oder 8 (γ -CD)⁸⁶ α -1 \rightarrow 4-glykosidisch verknüpften D-Anhydroglucopyranoseeinheiten.^{87,88} Durch die sterische Anordnung der Glucoseeinheiten entsteht sich eine konusförmige Gesamtstruktur des Cyclodextrin-Moleküls. Durch die Stellung der Hydroxygruppen an den Rändern besteht im Inneren

ein hydrophober Hohlraum wobei das Molekül nach außen hin hydrophile Eigenschaften aufweist (exohydrophilie). Hierdurch ist Cyclodextrin wasserlöslich, kann aber in seinen Innenraum hydrophobe „Gastmoleküle“ aufnehmen, deren Durchmesser unterhalb der Größe der jeweiligen Kavität liegen (s. Abb.44).

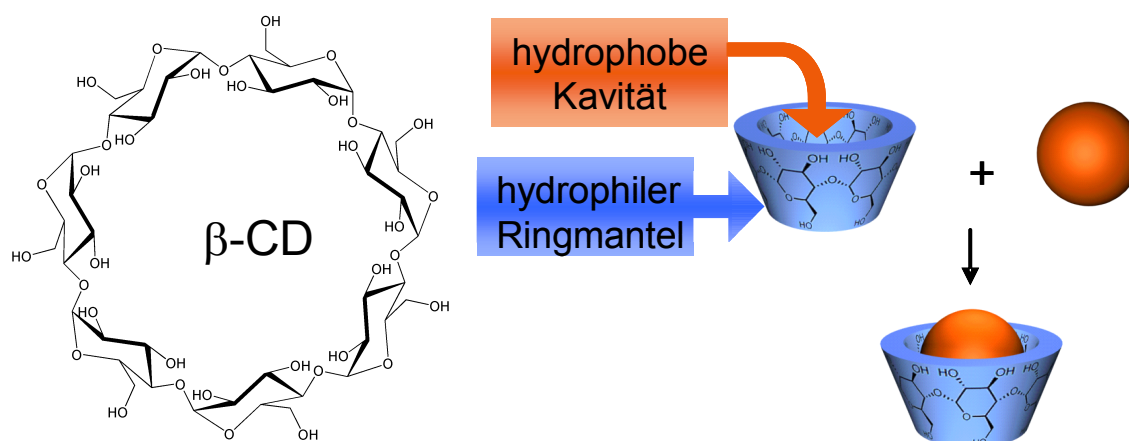


Abb.44: Struktur von β -CD und schematische Darstellung der Komplexbildung eines Gastes⁸⁹

Die Triebkraft für die Komplexbildung beruht auf van-der-Waals-⁹⁰ und hydrophoben Wechselwirkungen. Diese werden in enthalpische (Gewinn an Kohäsionsenergie) und entropische (Gewinn durch Verdrängung von Wassermolekülen aus der Kavität) unterteilt.⁹¹ Bei Einschluss von Gästen mit hohen Dipolmomenten spielen zusätzlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle.⁹²

Durch Derivatisierung können die Eigenschaften von nativem CD verändert werden. So führt der Umsatz der Hydroxygruppen zu Methoxygruppen zu einer verbesserten Wasserlöslichkeit.

Um die Möglichkeit einer Desaktivierung durch Einschluss in Cyclodextrine zu prüfen wurden Versuche unternommen DABCO in β -CD zu **27** und in Me- β -CD zu **28** zu komplexieren (s. Abb.45).

Dazu wurde DABCO in gesättigte CD-Lösungen gegeben und nach 20 h das Lösungsmittel entfernt.

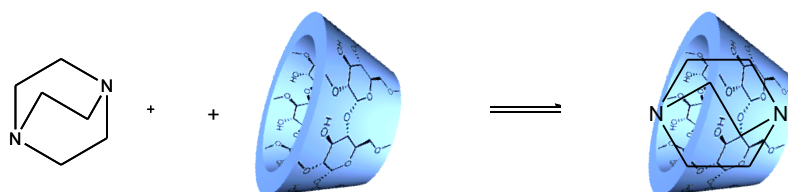


Abb.45: Komplexbildung aus DABCO und Me- β -CD

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigten keine Verschiebungen der CD-Peaks, aber einen zusätzlichen Signal bei ca. 2.6 ppm.

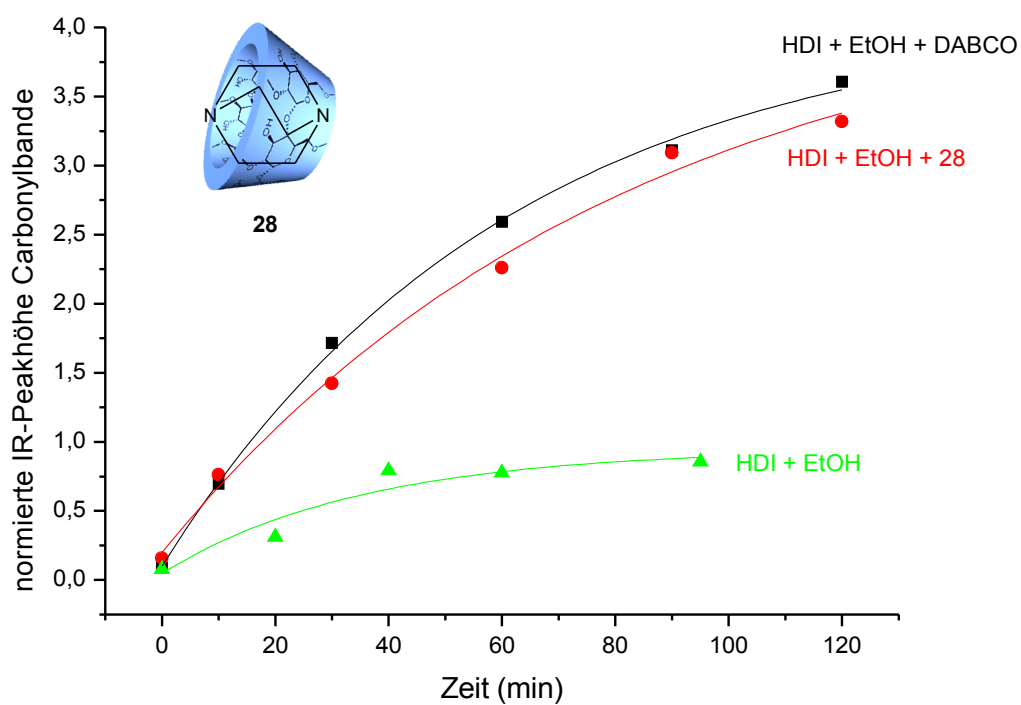


Abb.46: Reaktionskinetik – Me- β -CD-Komplex

Untersuchungen zur Katalyseaktivität wurden nur mit **28** durchgeführt, da **27** sich als im Re-

aktionsgemisch unlöslich erwies. Eine Verminderung der katalytischen Aktivität konnte nicht nachgewiesen werden. (s. Abb.46)

3.2 Modifikation von Poly(urethanen) durch Cycloaddition von Nitronen

Im zweiten Teil der Arbeit wurden verschiedene Verbindungen synthetisiert und untersucht, die zum einen als Monomere in der PUR-Chemie eingesetzt werden können und zum anderen eine polymeranaloge, chemische Modifikation durch 1,3-dipolare Cycloaddition zulassen.

Es wurden verschiedene Polymerhilfsstoffe modifiziert und durch Anbinden einer Nitrongruppe der Klickchemie zugänglich gemacht. Anschließend wurde dies durch Addition der Nitrone an Fumarsäurediethylester und ein lineares, ungesättigtes Oligo(urethan) gezeigt.

3.2.1 Synthese und Untersuchungen von ungesättigten Diolen

Um Klickchemie an Poly(urethanen) zu ermöglichen, müssen ungesättigte Gruppen im Polymer vorhanden sein. Diese können dadurch eingeführt werden, dass bei der PUR-Bildung ungesättigte Monomere verwendet werden.

Prinzipiell können die ungesättigten Gruppen in den Isocyanaten oder in der Diolverbindung vorhanden sein. Da die Synthese von ungesättigten Isocyanaten auf Grund der hohen Reaktivität der Isocyanatgruppe große Probleme mit sich bringt, aber eine Vielzahl von leicht zu erhaltenden ungesättigten Diolen denkbar ist wurden in dieser Arbeit verschiedene ungesättigte Diole hergestellt und hinsichtlich ihrer Fähigkeiten zur Cycloaddition von Nitronen untersucht.

Als einfachstes Diol wurde 2-Buten-1,4-diol **29** verwendet. Es ist kommerziell erhältlich und die olefinische Gruppe kann direkt, durch Poly(addition), in die Urethankette eingebaut werden.

3.2.1.1 Synthese von 2-[Allyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol

Um den Einfluss einer Doppelbindung in der Seitenkette zu untersuchen, wurde durch Alkylierung von Diethanolamin mit Allylbromid 2-[Allyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol **30** hergestellt (s. Abb.47).⁹³ Die Reaktion wurde klassisch mit Na_2CO_3 als Base in Acetonitril durchgeführt. Nach fraktionierter Vakuumdestillation wurde ein gelbliches Öl erhalten.

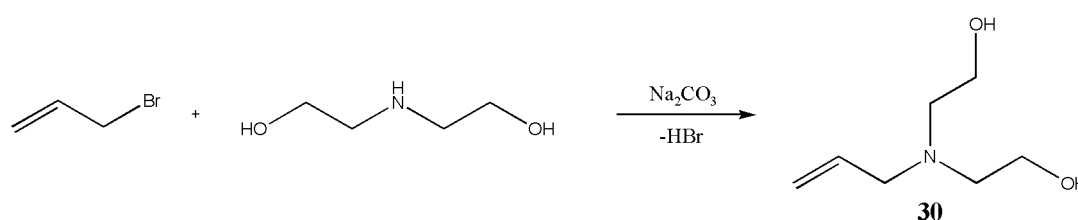


Abb.47: Herstellung von 2-[Allyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol **30**

Die Struktur von **30** wurde mit Hilfe von IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, EI/MS-Spektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

3.2.1.2 Synthese von Fumarsäure-di-[(2-hydroxy-ethyl)-amid]

Als weiteres ungesättigtes Diol wurde Fumarsäure-di-[(2-hydroxy-ethyl)-amid] **31** durch Umsetzung von Fumarsäuredichlorid mit Ethanolamin in Dichlormethan hergestellt (s. Abb.48). Als Base wurde Triethylamin verwendet.

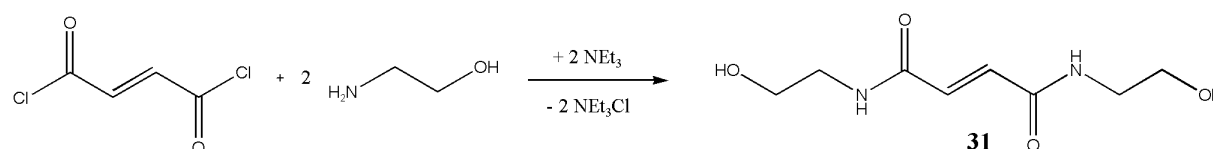


Abb.48: Herstellung von Fumarsäure-di-[(2-hydroxy-ethyl)-amid] **31**

Bei niedrigen Temperaturen und langsamer Zugabe des Säurechlorids zu einem Überschuss Ethanolamin bildet sich selektiv das Amid und die konkurrierende Esterbildung findet nicht statt.

Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt werden und wurde durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, EI/MS-Spektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

3.2.1.3 Untersuchung der Reaktivitäten bei 1,3-dipolarer Cycloaddition

Um die Reaktivität der Diole **29-31** gegenüber Nitronen zu untersuchen, wurde die Cycloaddition mit einem Nitron UV-spektroskopisch untersucht (s. Abb.49). Dazu wurden jeweils 0.74 mmol Dipolarophil mit 0.74 mmol Nitron in Acetonitril 24 h bei 70 °C umgesetzt und anschließend UV-Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden 1,4-Butindiol **32**, zur Untersuchung der Reaktivität der Dreifachbindung, und Fumarsäurediethylester **33**, zur Untersuchung der Reaktivität eines ungesättigten Diesters, untersucht.

Als Nitron wurde N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid **38** eingesetzt, dessen Herstellung im weiteren Verlauf (s. Kap.1.2.3.1) beschrieben wird. Die Nitronbande liegt im UV bei 352 nm und damit in einem ansonsten vollständig freien Abschnitts des Spektrums (s. Abb.50).

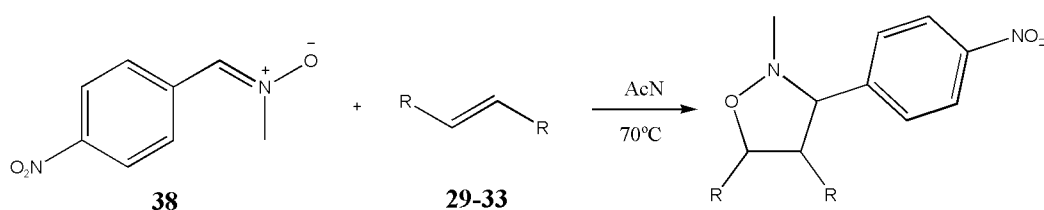


Abb.49: Umsetzung eines Nitrons **38** mit verschiedenen Diolen **29-33**

Der Vergleich der UV-Spektren zeigt (s. Abb.50, s. Tab.7), dass im Fall der drei alkylichen Mehrfachbindungen, der Verbindungen **29**, **30** und **32**, kein Umsatz erfolgte. Die Nitronbande ist fast vollständig vorhanden und entspricht der des freien Nitrons **38** vor der Umsetzung.

Ebenso kann in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kein Produkt nachgewiesen werden.

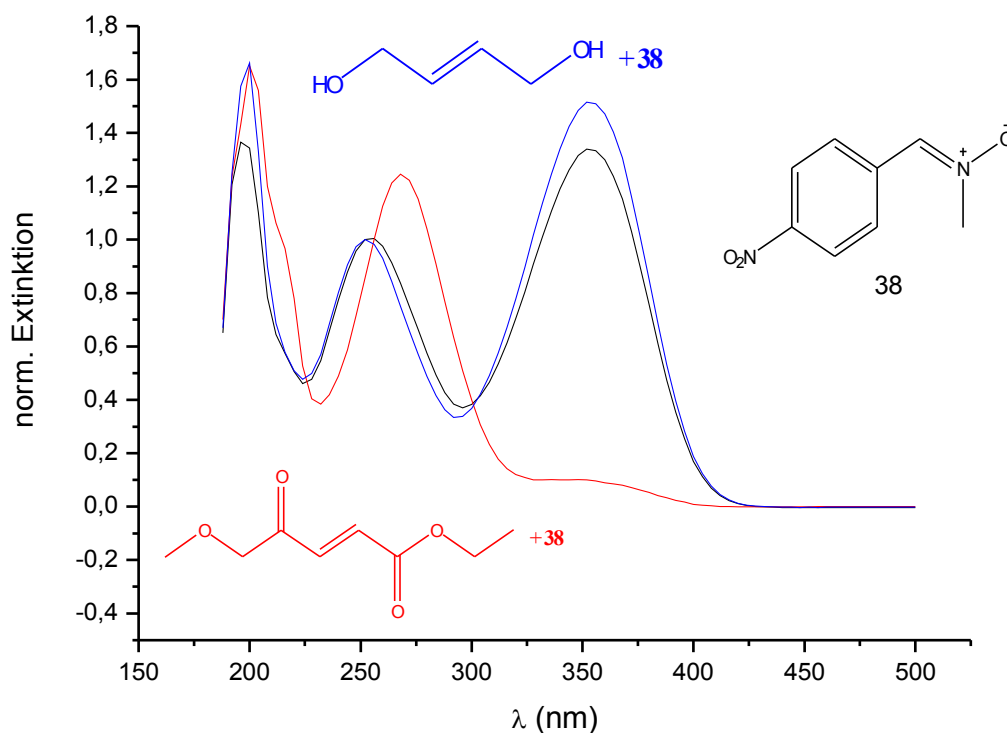


Abb.50: UV-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung eines Nitrons 38 mit den ungesättigten Diolen 29+33

Die Reaktion von **29** mit **38** wurde beispielhaft bei 100 °C, 120 °C und 150 °C in DMF durchgeführt. GC/MS-Analysen zeigten, dass nennenswerte Umsätze erst bei 150 °C und nach 48 h erfolgen.

Das ungesättigte Diamid **31** zeigt eine Abnahme der Nitronbande. Theoretisch sollte auf Grund der Elektronenarmut die Reaktion deutlich schneller ablaufen. Problematisch erweist sich aber das schlechte Löslichkeitsverhalten in Acetonitril. Dadurch steht immer nur ein Teil des Monomers zur Reaktion zur Verfügung.

Einen vollständigen Umsatz zeigte der ungesättigte Diester **33**, was auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Fumarsäurediethylester zeigt die erwünschte

Löslichkeit in diversen organischen Lösungsmitteln und die benötigte Elektronenarmut an der Doppelbindung. Ein ungesättigtes Diester-Diol stellt demnach das aussichtsreichste Monomer für die 1,3-dipolare Cycloaddition an Poly(urethanen) dar.

Tab.7: Vergleich der UV/Vis-Spektren der Reaktionslösungen der Reaktion von 29-33 mit 38

	<i>normierte Peakhöhe bei $\lambda = 352 \text{ nm}$</i>
38	1.34
29	1.51
30	1.38
31	0.81
32	1.41
33	0.10

3.2.1.4 Synthese eines ungesättigten Oligoesters

Die Herstellung eines ungesättigten Esters mit Hydroxyendgruppen kann nur unter erhöhtem Aufwand zu einer definierten Verbindung führen, da die Bildung von Oligoestern und Polyesterern dabei zwangsläufig mitabläuft. Dies trifft sowohl auf die klassische Veresterung einer Dicarbonsäure mit einem Diol als auch auf Umesterungen und Veresterungen von Carbonsäurederivaten mit Diolen zu. Obwohl die Bildung von Malein- und Fumarsäure-di-(2-hydroxyalkyl)estern literaturbekannt⁹⁴ ist führt die Reaktion auf Grund der gleichen Reaktivität der Endgruppen der Oligomere auch zu höheren Estern, die bei der Aufreinigung zu unnötigen Ausbeuteverlusten führen. Deshalb wurde durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Überschuss von 10 mol% 1,2-Ethandiol am Wasserabscheider ein kurzkettiger, ungesättigter Oligoester **34** hergestellt.

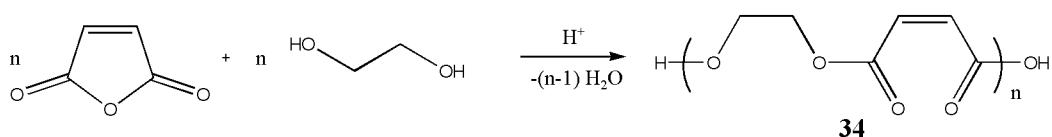


Abb.51: Herstellung eines ungesättigten Oligoesters 34

Mittels IR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die Anhydridbanden vollständig zugunsten von Esterbanden verschwunden sind. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann das Produkt charakterisiert werden und das MALDI-TOF-Spektrum zeigt die erwartete Verteilung mit einem maximalen Molekulargewicht von 2072 g/mol, was 14 Wiederholungseinheiten entspricht.

3.2.2 Synthese von ungesättigten Oligo(urethanen)

Zunächst wurde aus dem Oligoester **34** ein Oligo(urethan) durch Umsetzung mit TDI hergestellt **35** (s. Abb.52).

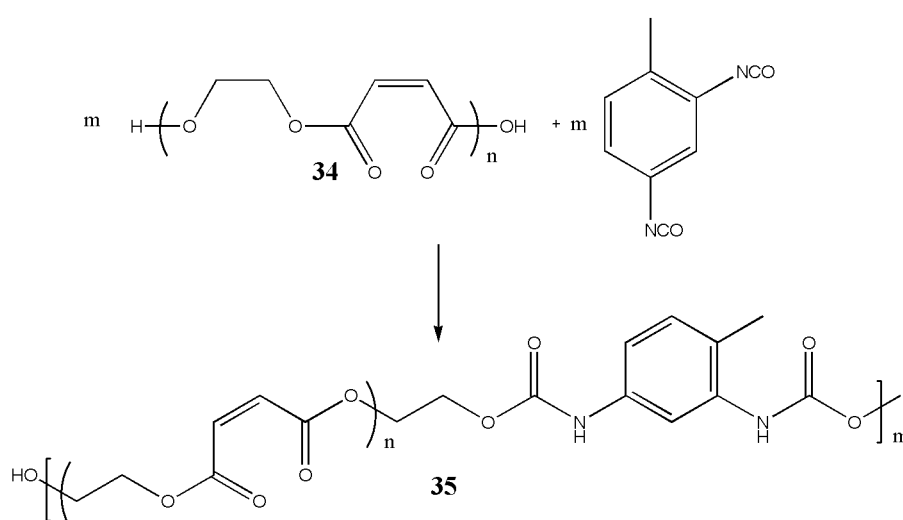


Abb.52: Herstellung eines Urethans **35** aus TDI und **34**

Das entstandene Produkt fiel während der Reaktion bereits aus und konnte nicht mehr gelöst werden. Auch in DMSO unter Zugabe von Lithiumchlorid als Wasserstoffbrückenhemmer konnte die Verbindung nicht in Lösung gebracht werden.

Anhand der Banden der Urethangruppen im IR-Spektrum konnte die Umsetzung gezeigt werden.

Um ein lösliches Oligo(urethan) herzustellen wurde der Oligo(ester) **34** mit IPDI zu **36** umge-

setzt (s. Abb.53).

Das entstandene kurzkettinge Poly(urethan) zeigte gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Es wurde mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. DSC-Untersuchungen ergaben eine Glasstemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ die Auswertung von GPC-Messungen in THF ergaben ein Oligomer mit einem Zahlenmittel M_n von etwa 2500 g/mol bei einer Polydispersität von 1.5 unter Verwendung einer Poly(styrol)-Kalibrierung.

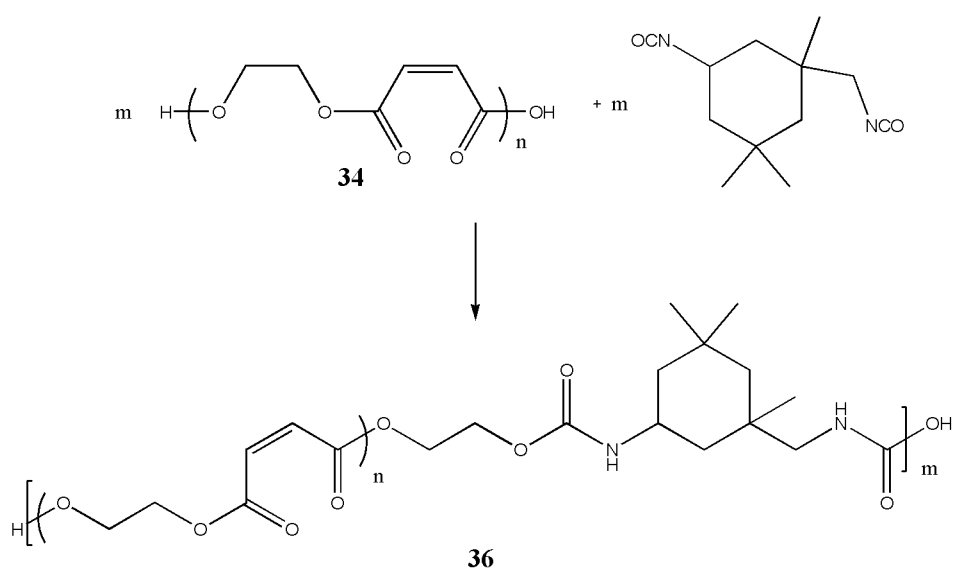


Abb.53: Herstellung eines Urethans 36 aus IPDI und 34

3.2.3 Synthese von Aldehyden und Nitronen

Die Möglichkeiten zur Herstellung von Nitronen wurde in der Einleitung ausführlich beschrieben. In dieser Arbeit wurden alle Nitrone durch Kondensation von Benzaldehydderivaten mit N-Methylhydroxylamin hydrochlorid hergestellt.

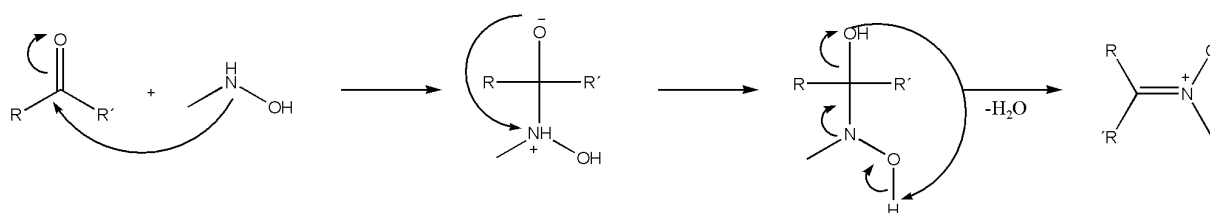


Abb.54: Mechanismus der Nitronbildung

An Carbonylverbindungen addieren zahlreiche Nucleophile unter Wasserabspaltung. Dabei wird das positiviertete Carbonyl-Kohlenstoffatom meist schnell nucleophil angegriffen. Die Wasserabspaltung erfolgt im zweiten Schritt meist langsam und ist somit geschwindigkeitsbestimmend.⁹⁵

Die Kondensation von Benzaldehyd zu N-methyl-benzyl-iminoxid **37** ist literaturbekannt und wurde unverändert als Modelnitron übernommen (s. Abb.55).

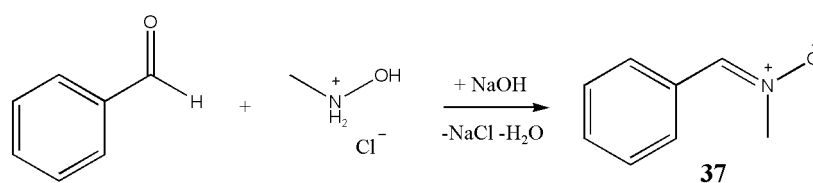


Abb.55: Herstellung von N-methyl-benzyl-iminoxid **37**

3.2.3.1 Synthese von Farbstoff- und Pigment-Nitronen

Ein Ziel der Arbeit war es Modellverbindungen herzustellen, die eine polymeranalogue, chemische Anbindung von Farbstoffen und Pigmenten an Poly(urethane) zulassen.

Farbstoffe sind nach DIN 55934 chemische Stoffe, die löslich sind und die Eigenschaft haben andere Materialien zu färben. Unlösliche Farbstoffe nennt man Pigmente.

Farbstoffe werden bestimmt durch eine Grundstruktur, das Chromophor, die in der Lage ist einen bestimmten Bereich des sichtbaren Farbspektrums (380-790 nm) zu absorbieren. Die nicht absorbierten Anteile werden remittiert und der Farbstoff erscheint in der zugehörigen Komplementärfarbe (Subtraktivfarbstoff). Die Eigenschaften des Chromophoren werden durch Auxochrome (Elektronendonatoren) und Antiauxochrome (Elektronenakzeptoren) verändert. Auxochrome sind Substituenten, die einen +M-Effekt aufweisen, also zum Beispiel Hydroxy- und Aminogruppen. Sie verschieben die Absorption in Richtung größerer Wellenlängen und erzeugen damit eine Farbvertiefung (Bathchromie). Antiauxochrome weisen einen -M-Effekt auf und verschieben die Absorptionsbanden zu kleineren Wellenlängen (Hypsochromie). Es werden zum Beispiel Nitro- oder Carbonylgruppen als Substituent eingesetzt.⁹⁶

Als einfachster Farbstoff wurde ein Nitron aus 4-Nitrobenzaldehyd hergestellt (s. Abb.56). Das Edukt, wie auch das Produkt, N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid **38** zeigten die typische gelbe Färbung.

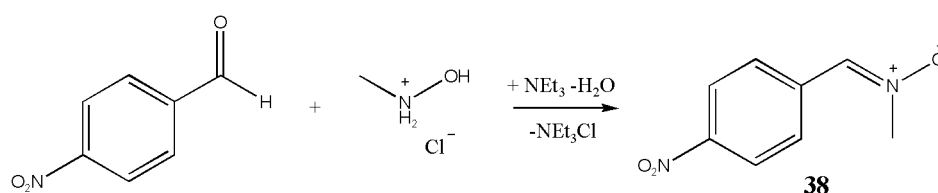


Abb.56: Herstellung von N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid **38**

Da 4-Nitrobenzaldehyd nicht wasserlöslich ist, wurde die Reaktion in Ethanol mit Triethylamin als Base durchgeführt. Das Produkt fiel als gelbe Nadeln aus und wurde durch Umkristallisation gereinigt. IR-Spektren zeigen keine Aldehyd-Carbonyl-Schwingung jedoch die

charakteristischen Nitronbanden bei 1597 cm^{-1} für die C=N-Valenzschwingung und bei 1163 cm^{-1} für die N⁺-O⁻-Valenzschwingung. Weitere Charakterisierungen wurden mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und UV-Spektroskopie, sowie EI/MS-Massenspektrometrie und Elementaranalyse durchgeführt. Die Nitronbande im UV-Spektrum liegt bei 352 nm.

Desweiteren wurde ein Nitron-Pigment auf Basis eines Azofarbstoffes hergestellt.

Azofarbstoffe sind Farbstoffe, die als chromophore Gruppe eine Azogruppe (R₁-N=N-R₂) beinhalten. Ist mehr als eine Azogruppe vorhanden, so spricht man von Di-, Tri-, Tetra- oder Polyazoverbindungen. Die Azogruppe wird durch Diazotierung meist aromatischer Amine und anschließende elektrophiler aromatischer Substitution (Azokupplung) erzeugt. Dabei macht man sich die elektrophilen Eigenschaften des endständigen Stickstoffatoms des Diazoniumsalzes zu nutze.⁹⁷

Azofarbstoffe haben eine enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt, da durch die Variation von Ausgangsstoffen und Substituenten eine große Zahl an verschiedenen Farbstoffen zugänglich ist.

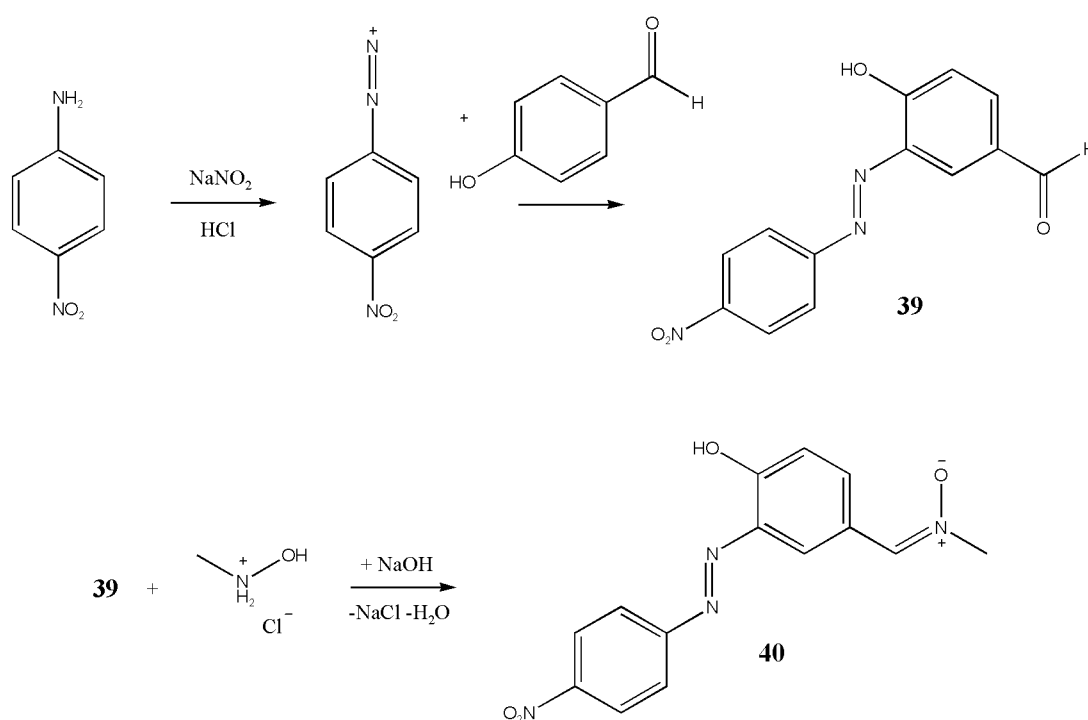


Abb.57: Herstellung von N-methyl-[4-Hydroxy-3-(4-nitro-phenylazo)-benzyl]iminoxid 40

Zur Herstellung eines neuen Azofarbstoff-Nitrons wurde zunächst durch Umsetzung von 4-Nitroanilin mit salpetriger Säure ein Diazonium-Salz hergestellt und durch Zugabe von 4-Hydroxybenzaldehyd zu einem braunen Azofarbstoff-Aldehyd, 4-Hydroxy-3-(4-nitrophenylazo)-benzaldehyd **39** umgesetzt. Dieses Aldehyd wurde durch IR-, ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektroskopie und EI/MS untersucht. Anschließend wurde **39** zum Nitron, N-methyl-[4-Hydroxy-3-(4-nitrophenylazo)-benzyl]iminoxid **40** umgesetzt (s. Abb.57).

Die erhaltene rot-braune Verbindung **40** zeigte nur noch geringe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln.

Sie konnte durch IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie, sowie durch EI/MS-Spektrometrie und Elementaranalyse untersucht werden. Im UV-Spektrum zeigten sich zwei schwache, breite Banden bei 324 nm und bei 480 nm.

Als dritte Verbindung wurde ein Anthrachinon-Farbstoff hergestellt. Diese Farbstoffklasse zeichnet sich durch weniger brillante Farben aus. Die Verbindungen sind vergleichsweise preiswert herzustellen und stellen so eine Konkurrenz zu Azofarbstoffen dar. Das Grundgerüst wird meist durch Friedel-Crafts-Acylierung mit anschließender Ringschlussreaktion synthetisiert.⁹⁸

Durch Umsetzung von 1-Chloranthrachinon mit 4-Hydroxybenzaldehyd wurde 4-(9,10-Di-oxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-benzaldehyd **41** hergestellt.

Es mussten auf Grund der inaktiven Phenylchloridgruppe sehr drastische Bedingungen gewählt werden. Deshalb wurde Natriumhydrid als Base verwendet. Veretherungen an 1-Chloranthrachinon, insbesondere mit Phenol und 4-Hydroxytoluol, wurden bereits untersucht und veröffentlicht. Die Umsetzung mit 4-Hydroxybenzaldehyd wurde jedoch erstmals durchgeführt.

Das tiefrote Produkt wurde durch Flash-Säulenchromatographie in CH₂Cl₂ gereinigt und mittels IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, und UV-Spektroskopie, sowie EI/MS-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

Das Aldehyd **41** wurde mit N-Methylhydroxylamin in das Nitron **42** überführt (s. Abb.58).

Die ebenfalls rote Verbindung wurde durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, und UV-Spektrosko-

pie, sowie EI/MS-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

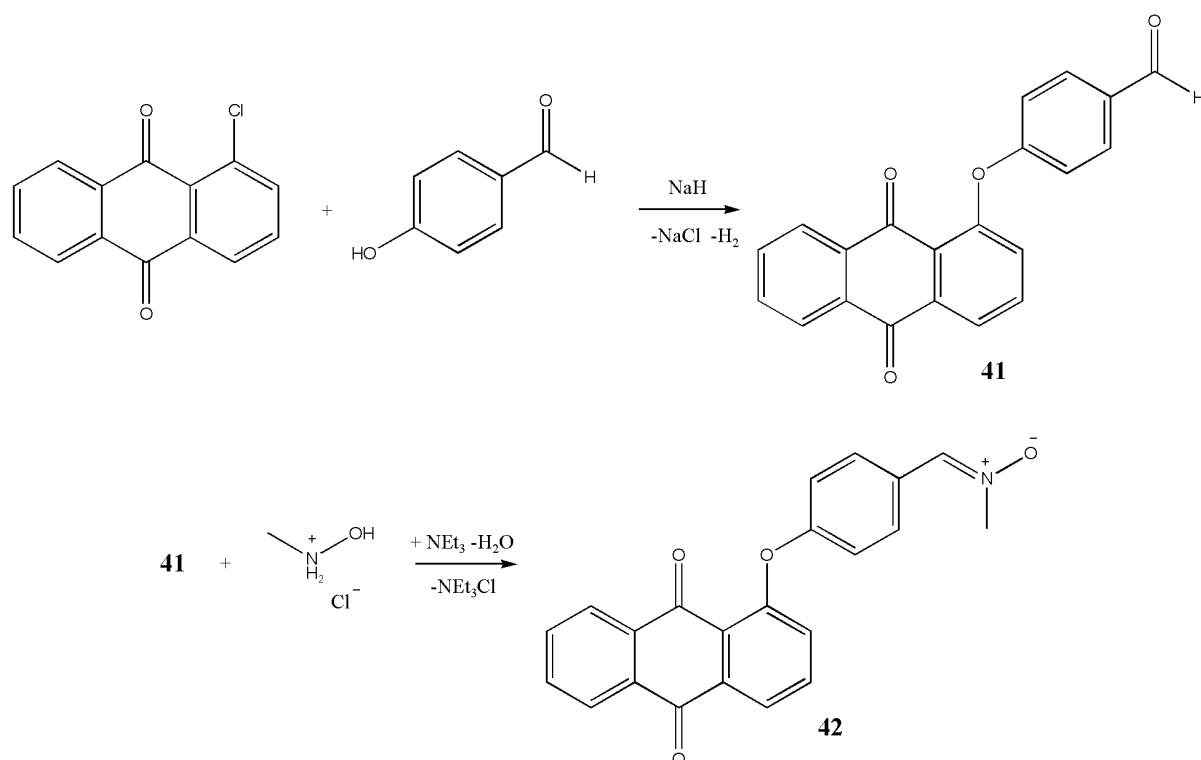


Abb.58: Herstellung des roten Aldehydes 41 und der roten Nitronverbindung 42

3.2.3.2 Synthese von UV-Absorbern und optischen Aufhellern

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von nitronhaltigen UV-Absorbern zur Anbindung an ungesättigte Poly(urethane).

UV-Absorber spielen eine wichtige Rolle in der Polymerherstellung, da viele Polymere UV-Strahlung, welche insbesondere aus der Sonnenemission kommt, ausgesetzt sind. UV-Strahlung liegt im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem sichtbaren Licht und der Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 1 nm und 380 nm. Sie ist dazu geeignet chemische Bindungen zu spalten und zu schaffen. Somit dienen UV-absorbierende Stoffe zum Schutz vor Ab- und Umbauprozessen im Material selbst und zum Schutz darunter liegender Stoffe.⁹⁹

UV-Strahlung kann in polymeren Materialien zur Bildung von Radikalen führen, welche durch Reaktion mit Luftsauerstoff und unter Bildung von Oxy- und Peroxyradikalen Ketten-

spaltung verursachen.

Organische UV-Absorber absorbieren Teile des Wellenlängenbereichs der UV-Strahlung und geben die Energie in Form von Wärme, Fluoreszenz oder Phosphoreszenz ab. Die Effektivität von UV-Absorbern hängt maßgeblich vom Wellenlängenbereich der Absorption, der Stärke der Absorptionsfähigkeit und von der Konzentration ab. Die Funktionsweise von UV-absorbierenden Molekülen entspricht dabei der Funktionsweise von Farbstoffen, da die Natur der UV-Strahlung der von sichtbarem Licht gleicht.

Oft werden Hydroxybenzophenone und Hydroxyphenylbenzotriazole als UV-absorbierende organische Stoffe eingesetzt, aber auch Salicylsäureester, Zimtsäureesterderivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide und p-Hydroxybenzoesäureester finden Verwendung. Der Wellenlängenbereich in dem die einzelnen Stoffe absorbieren kann durch geeignete Substituenten gezielt angepasst werden. Benzophenon-Derivate dienen zusätzlich als Photoinitiatoren¹⁰⁰ und wurden in der Vergangenheit auch direkt mit Isocyanaten umgesetzt.¹⁰¹

Zusätzlich können anorganische Absorber eingesetzt werden. Meist werden Oxide, wie TiO₂, CeO₂ oder ZnO verwendet, welche neben der Absorption durch Streuung der Strahlung wirken.

Zunächst wurde, im Rahmen dieser Arbeit, ein neuer Absorber auf Basis von 4-Hydroxybenzophenon hergestellt. Dazu wurde die Hydroxyfunktion mit 1,6-Dibromhexan und K₂CO₃ als Base zu [4-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-phenyl-methanon **43** verethert.

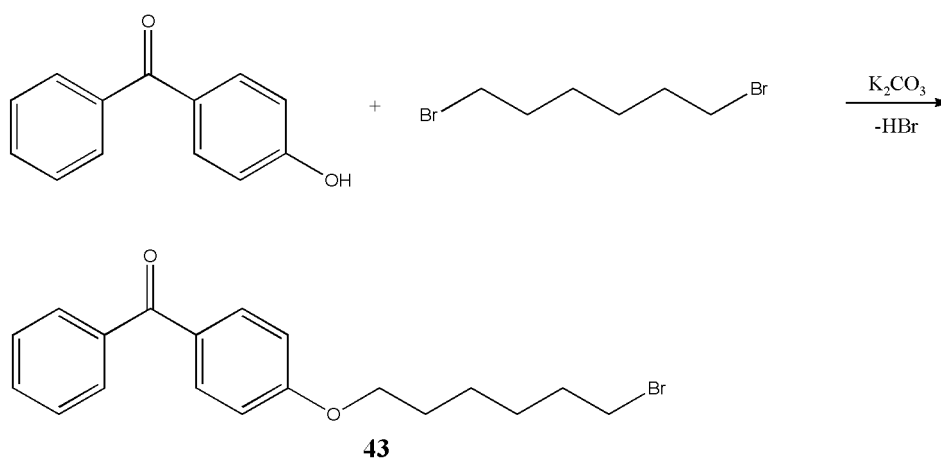


Abb.59: Herstellung von [4-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-phenyl-methanon **43**

Um den monoveretherten Spacer zu erzeugen wurde ein großer Überschuss der Dibromverbindung eingesetzt (s. Abb.59).

Die Verbindung wurde aus Ethylacetat/n-Hexan umkristallisiert, mittels IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, EI/MS-Spektrometrie und Elementaranalyse untersucht und anschließend, ebenfalls mit K_2CO_3 als Base, mit 4-Hydroxybenzaldehyd zu Herstellung von

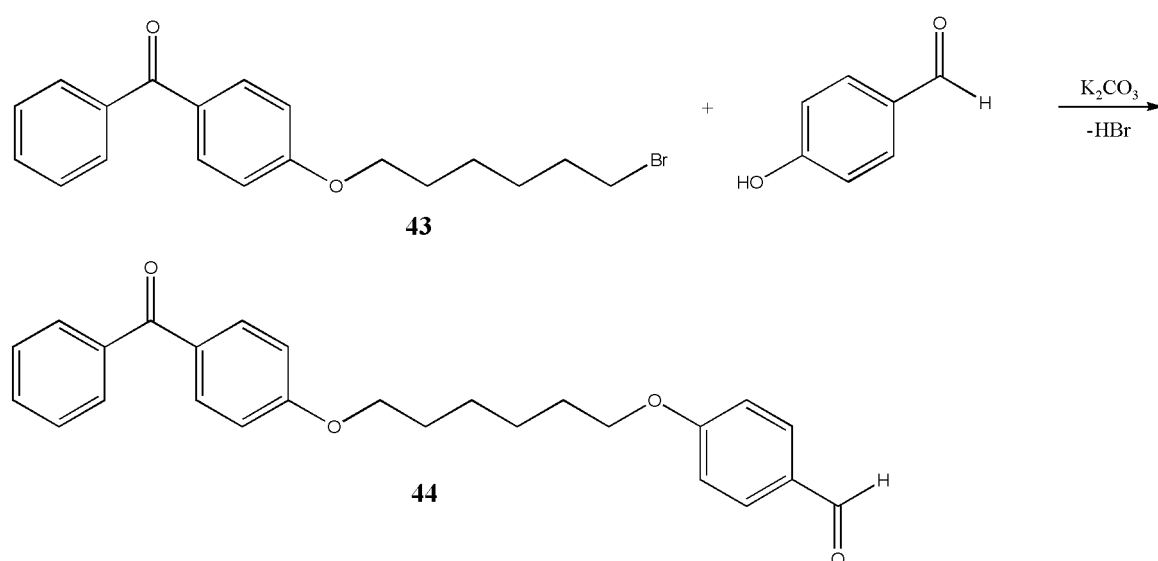


Abb.60: Herstellung von 4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy]-benzaldehyd 44

4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy]-benzaldehyd 44 umgesetzt (s. Abb.60). 44 konnte durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt werden und wurde wie 43 charakterisiert.

Das erhaltene Aldehyd 44 wurde mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid in Ethanol, unter Verwendung von Triethylamin als Base, zum Nitron N-Methyl-4-[6-(4-benzoyl-phenoxy)-hexyloxy-benzyl]-iminoxid 45 umgesetzt (s. Abb.61). Auch diese Verbindung wurde mittels IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, EI/MS-Spektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

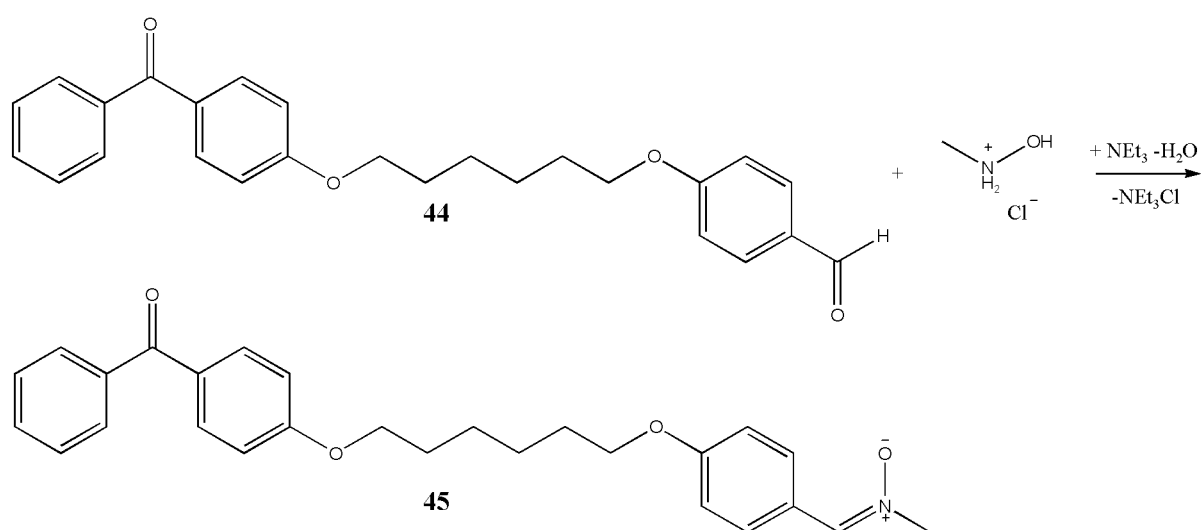


Abb.61: Herstellung von N-methyl-4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy-benzyl]-iminoxid 45

Als weitere UV-absorbierende Verbindung wurde ein neuartiges Nitron auf Basis eines Stilbens hergestellt.

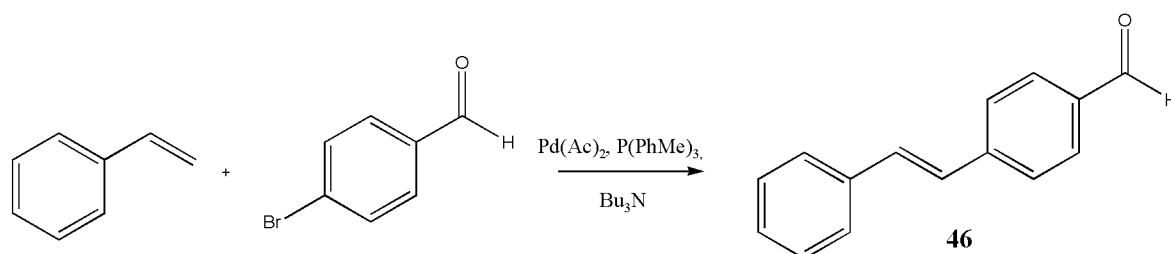


Abb.62: Herstellung von 4-Styryl-benzaldehyd 46 durch Heck-Reaktion

Stilbene werden industriell als optische Aufheller verwendet, da sie durch Fluoreszenz UV-Licht in sichtbares Licht umwandeln. Dies kommt durch eine starke Veränderung der Bindungsverhältnisse im angeregten Zustand zustande. Dabei erhält die Doppelbindung starken Einfachbindungscharakter und die Einfachbindungen zu den Phenylringen erhalten Doppelbindungscharakter. Dadurch wird die Torsionsschwingung der Ringe stark abgeschwächt.

Durch Heck-Reaktion wurde ein Aldehyd, 4-Styryl-benzaldehyd 46, aus Styrol und 4-Brombenzaldehyd hergestellt (s. Abb.62). Dabei wurde zur Katalyse eine Mischung aus Tri-p-tosylphosphin, Tributylamin und Pd(Ac)₂ eingesetzt.

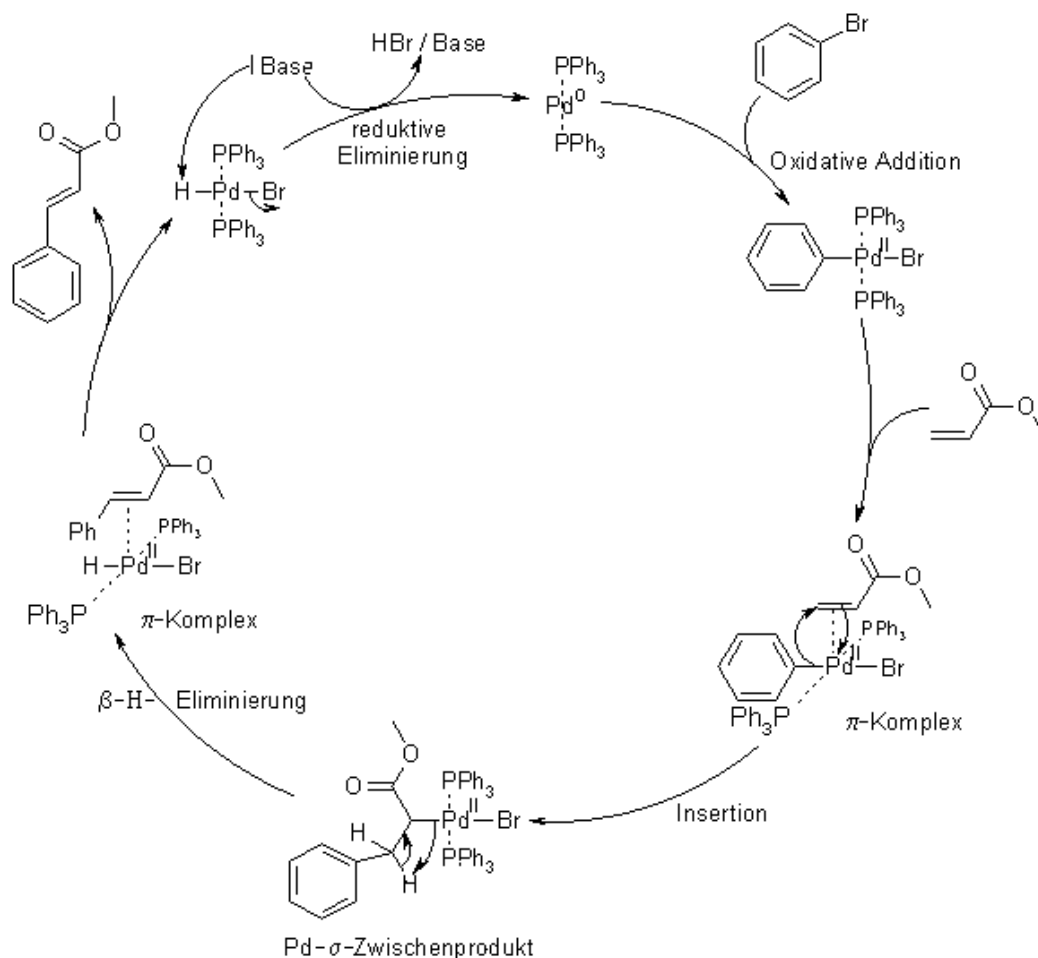


Abb.63: Beispielhafter Katalysezyklus der Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion ist eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung. Sie ermöglicht die direkte Olefinierung von Arylhalogeniden. Dabei wird ein gut untersuchter Katalysezyklus durchlaufen, in dem der Palladiumkatalysator zunächst von $\text{Pd}(0)$ zu $\text{Pd}(\text{II})$ oxidiert und unter reduktiver Eliminierung zurückgebildet wird (s. Abb.63).

Im Allgemeinen ist aus mechanistischer Sicht die selektive Bildung des trans-Produktes zu erwarten, da zunächst eine syn-Addition abläuft und die folgende β -Hydrid-Eliminierung wiederum syn verläuft. Daraus folgt die Notwendigkeit der zwischenzeitlichen Drehung um die Einfachbindung, was letztendlich zum trans-Produkt führt.¹⁰²

Nach der Umkristallisation aus Ethanol entstand ein gelbliches Produktgemisch, nach $^1\text{H-NMR}$ -Analytik, aus 94% trans-Stilben und 6% cis-Stilben. Das E-Isomer zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Dublett-Signale bei 7.07 ppm und 7.20 ppm mit einer Kopplungs-

konstanten von $J = 16.4$ Hz. Das *Z*-Isomer zeigte zwei Dublett-Signale bei 6.55 ppm und 6.89 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 12.3$ Hz.

Weitere Untersuchungen wurden mittels Elementaranalyse, EI/MS-Spektrometrie, IR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie durchgeführt.

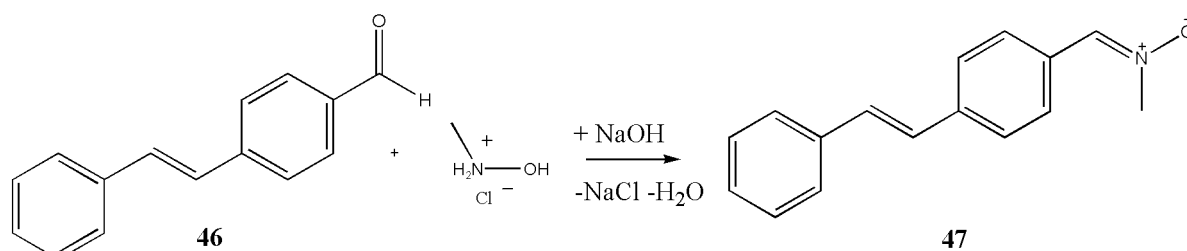


Abb.64: Herstellung von N-methyl-(4-Styryl-benzyl)-iminoxid 47

Das Aldehyd **46** wurde anschließend in EtOH zu N-Methyl-(4-styryl-benzyl)-iminoxid **47** umgesetzt (s. Abb.64).

Dazu wurde NaOH in Ethanol gelöst, mit N-Methyl-hydroxylamin hydrochlorid umgesetzt und zu einer Lösung von **46** in Ethanol zufiltrierte, um das entstandene Natriumchlorid zu entfernen.

Die Charakterisierung wurde mittels IR, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und EI/MS-Spektrometrie durchgeführt. Der Schmelzpunkt des gelben Pulvers lag bei 200 °C.

3.2.4 Untersuchung der Cycloaddition von Nitronen an Alkene in der Mikrowelle

Mikrowellen haben einen festen Platz in Laboratorien¹⁰³ und in der Industrie^{104,105} gefunden. In vielen Fällen konnte gezeigt werden, dass unter Mikrowellenbestrahlung Reaktionen unter größeren Ausbeuten und niedrigeren Reaktionszeiten durchgeführt werden können als bei klassischen Ölbad-synthesen.¹⁰⁶

Das Mikrowellenspektrum liegt im elektromagnetischen Spektrum mit Wellenlängen von 1mm bis 1m zwischen der Infrarotstrahlung und ultrakurzen Radiowellen.¹⁰⁷

Labormikrowellen werden mit einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben, was eine Anregung der Rotation von Molekülen bewirkt, aber mit einer Energie von 0.037 kcal/mol den Bruch von Bindungen nicht zulässt. Das elektrische Feld ist in der Lage Polarisierungen in den Molekülen hervorzurufen. In flüssiger Phase, oder Lösung können die Moleküle der Umpolung des elektrischen Feldes, auf Grund der Behinderung durch andere Moleküle, nicht vollständig folgen und es tritt eine Erwärmung durch Reibung auf.^{108,109}

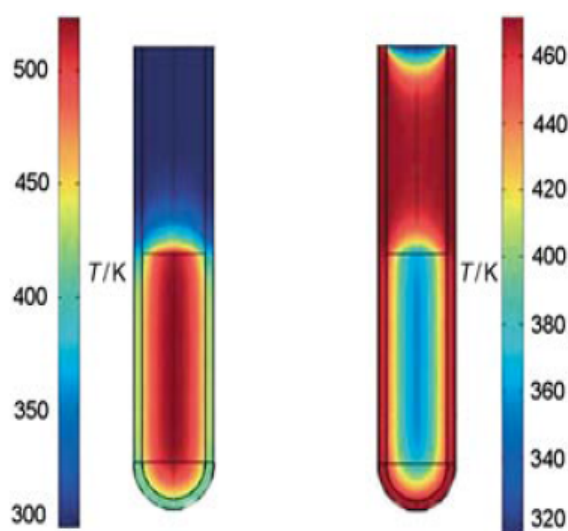


Abb.65: Temperaturprofile: links Heizen durch Mikrowellenstrahlung; rechts Ölbadheizung

Da Materialien wie Glas oder Teflon für Mikrowellenstrahlung transparent sind wird die Strahlung durch die polaren Moleküle in der Lösung absorbiert. Es erfolgt eine Erwärmung im inneren des Reaktionsgefäßes. Im Gegensatz dazu steht die klassische Erhitzung mittels eines Ölbad, bei dem die Lösung von außen erhitzt wird und sich ein Temperaturgradient von außen nach innen ausbildet (s. Abb.65).

Um einen möglichen Mikrowelleneffekt auf die Cycloaddition von N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid **38** mit Fumarsäurediethylester **33** zu untersuchen wurden die Reaktionen im Ölbad und in der Mikrowelle unter identischen Bedingungen durchgeführt und mittels UV- und ¹H-

NMR-Spektroskopie ausgewertet (s. Abb.66).

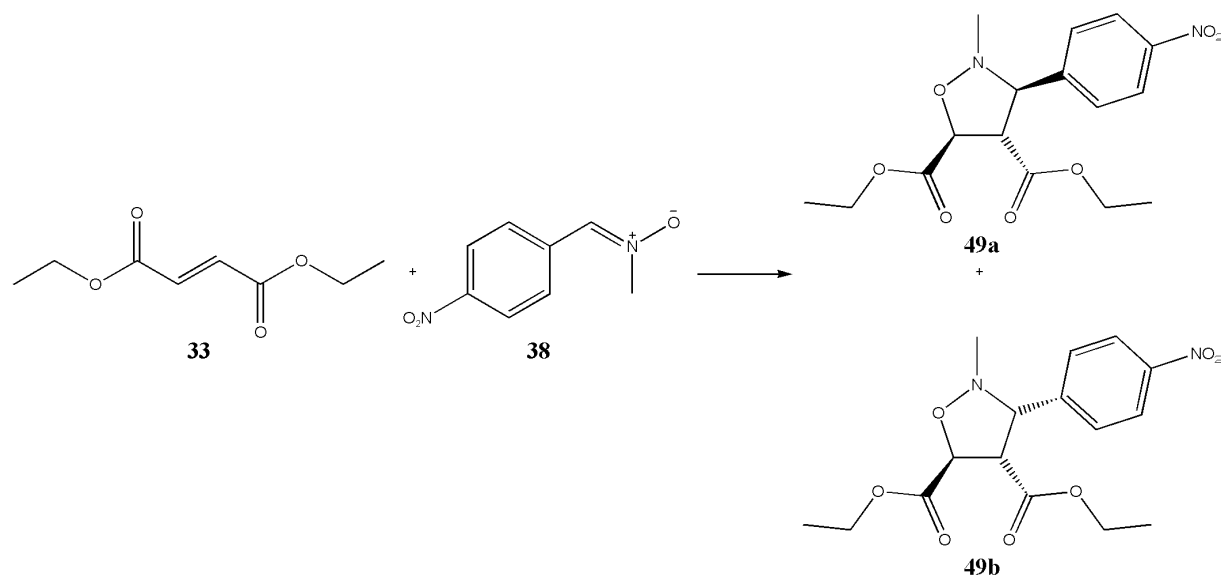


Abb.66: Umsetzung von Fumarsäurediethylester 33 mit Nitron 38

Es wurden jeweils 0.25 g Nitron und 0.25 g Fumarsäurediethylester in 5 ml Acetonitril im Mikrowellenröhrchen gelöst und unter Rückfluss gekocht. Dazu wurde das Ölbad auf 100 °C erhitzt und die Mikrowelle bei 200 W auf 100 °C eingestellt. Mittels IR-Sensor wurde eine maximale Temperatur von 95 °C gemessen. Die Luftkühlung war bei 20 psi eingeschaltet.

Für die UV-Untersuchungen wurden jeweils 100 µl Lösung entnommen und in 3 ml Acetonitril gegeben. Von dieser Lösung wurden 30 µl wiederum in 3 ml Acetonitril verdünnt und vermessen. Die normierte Extinktion bei 352 nm wurde gegen die Zeit aufgetragen (s. Abb.67).

Für die ¹H-NMR-Untersuchungen wurde die Reaktionslösung unaufgearbeitet vermessen. Verglichen wurden dabei die Veränderungen der Integrale der CH₃-Gruppen des Fumarsäurediethylesters und die Signale der aromatischen Protonen des Nitrons (s. Abb.68). Die Methylgruppe von 33 zeigte ein Triplettsignal bei 1.26 ppm. Die Produkte zeigten jeweils zwei Triplettsignale bei 1.25 ppm und 1.17 ppm für das all-trans-Produkt 49a und bei 1.23 ppm und 0.78 ppm für das H3/H4-cis-Produkt 49b. Aus dem Verhältnis der freien Signale bei 1.17 ppm und bei 0.78 ppm konnte das Verhältnis der entstehenden Isomere bestimmt werden.

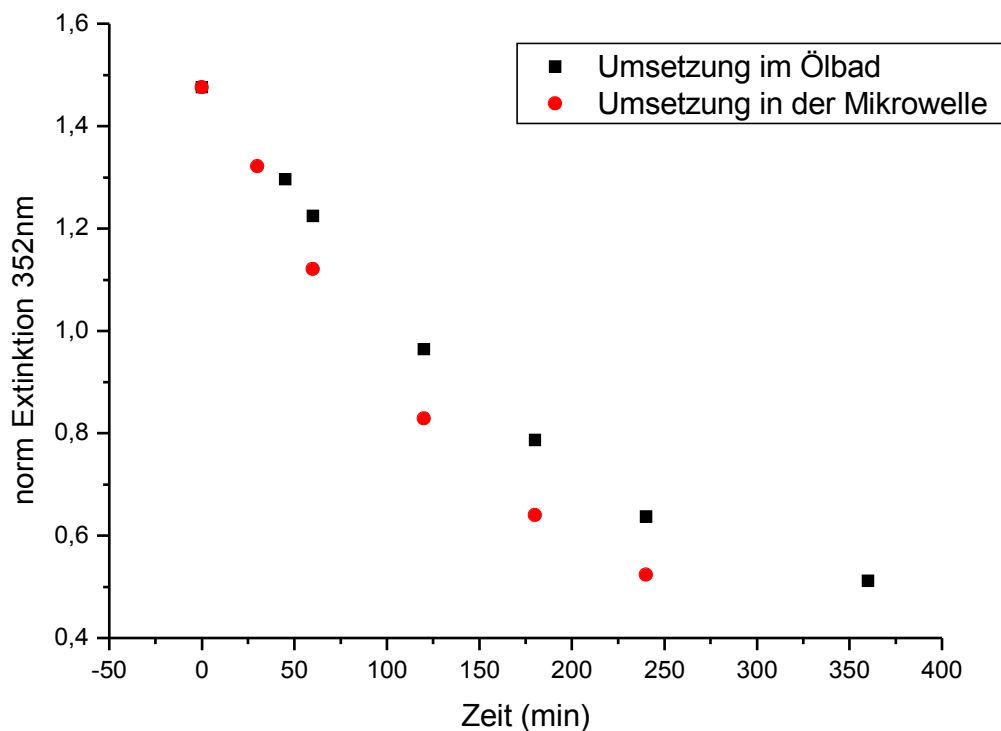


Abb.67: UV-Spektroskopische Untersuchung der Kinetik der Reaktion von 33 mit 38

Die aromatischen Protonen des Nitrons **38** lagen bei 8.53 ppm und bei 8.38 ppm. Die Reaktionsprodukte zeigten jeweils zwei Dublett-Signale bei 8.26 ppm und 7.65 ppm für **49a** und bei 8.23 ppm und 7.58 ppm für **49b**. Aus dem Verhältnis der aromatischen Signale konnte sowohl das Verhältnis der entstehenden Produkte, als auch der Umsatz bestimmt werden.

In beiden Reaktionen entstand ein Gemisch aus 70-75 % **49a** und 25-30 % **49b**.

Eine Beschleunigung der Reaktion durch mikrowellenunterstützte Synthese konnte nicht nachgewiesen werden. Deshalb werden die weiteren Reaktionen in dieser Arbeit im Ölbad durchgeführt.

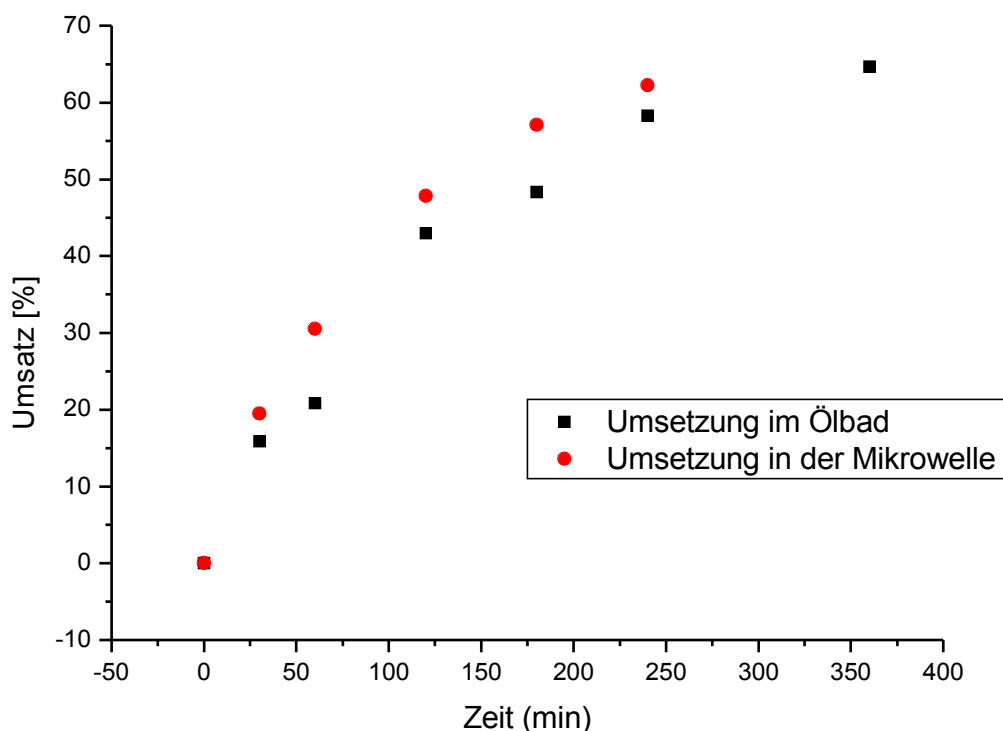


Abb.68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Untersuchung der Kinetik der Reaktion von 33 mit 38

3.2.5 Untersuchungen zur 1,3-Cycloaddition von Nitronen an Fumarsäurediethylester

Um die Bildung von Isoxazolidinen zu untersuchen wurden in Modellreaktionen die Nitrone **37**, **38**, **40**, **42**, **45** und **47** mit Fumarsäurediethylester **33** in Acetonitril oder Chloroform 24 h bei 70 °C Badtemperatur umgesetzt (s. Abb.69). Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die Produkte mittels Flash-Chromatographie in CH_2Cl_2 gereinigt.

Aus dem Nitron des Azofarbstoffes **40** konnte trotz Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln kein Isoxazolidin erhalten werden. Dies kann auf die geringe Löslichkeit der Verbindung zurückgeführt werden.

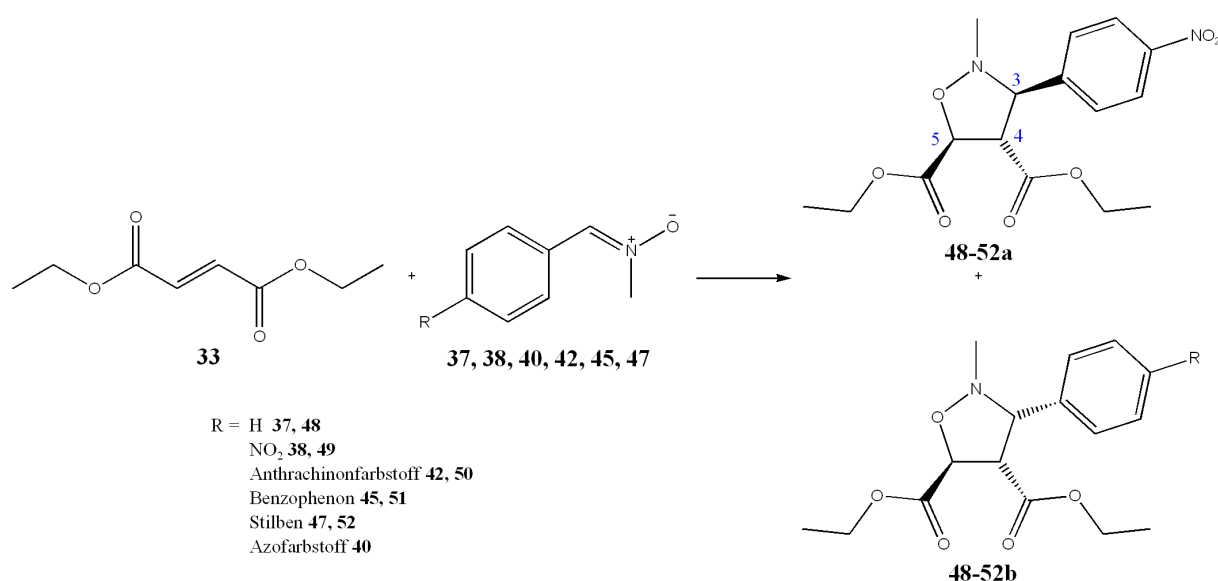


Abb.69: Umsetzung von Fumarsäurediethylester 33 mit verschiedenen Nitronen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben sind bei der Umsetzung eines Nitrons mit einem Alken prinzipiell acht verschiedene Produkte möglich. Bei Fumarsäurediethylester, als symmetrisch substituiertem Alken halbiert sich die Anzahl der möglichen Produkte auf vier und da die E-Konfiguration des Fumarsäureesters im Isoxazolidin erhalten bleibt sind zwei Stereoisomere zu erwarten, die sich in der 3-Position unterscheiden.

Als Hauptprodukt ist die all-trans-Konfiguration zu erwarten, da die Reaktion auf Grund der sekundären Orbitalwechselwirkungen zwischen dem p-Orbital des Stickstoffatoms im Nitron und der Carbonylgruppen des Esters der endo-Regel folgt.

Durch Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte der Ablauf der Reaktion beobachtet werden, da alle Nitrone ein freies UV-Signal bei 300-350 nm zeigen, welches sowohl den Aldehyden, als auch den Isoxazolidinen fehlte (s. Abb.70).

Mittels ¹H-NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, in welchem Verhältnis die Stereoisomere entstanden sind. Dazu wurden die Integrale der Protonen des Isoxazolidinringes und die CH₃-Gruppen der Ethylesterfunktionen betrachtet.

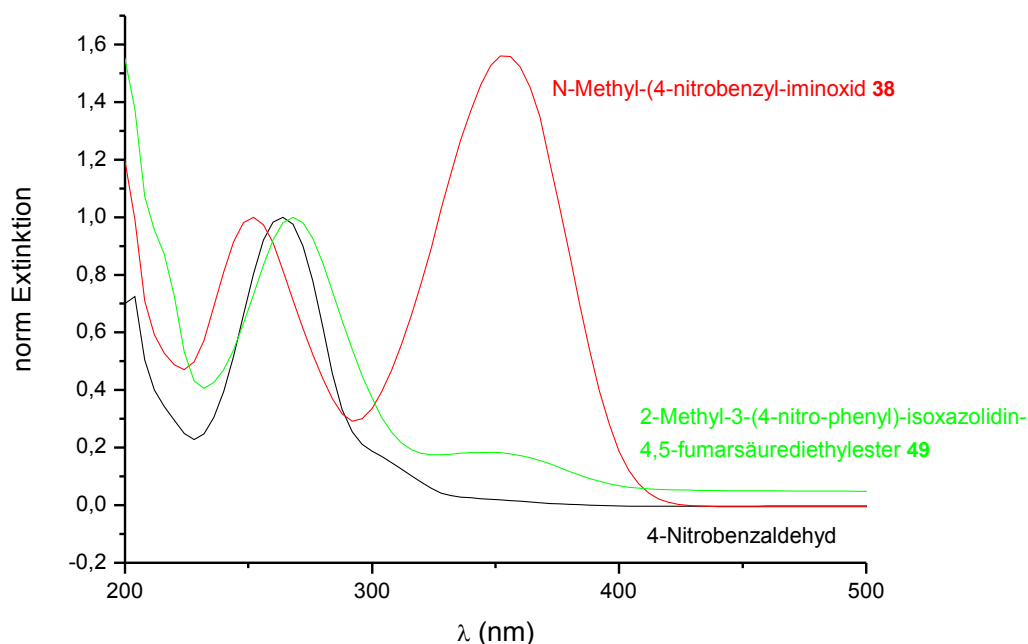


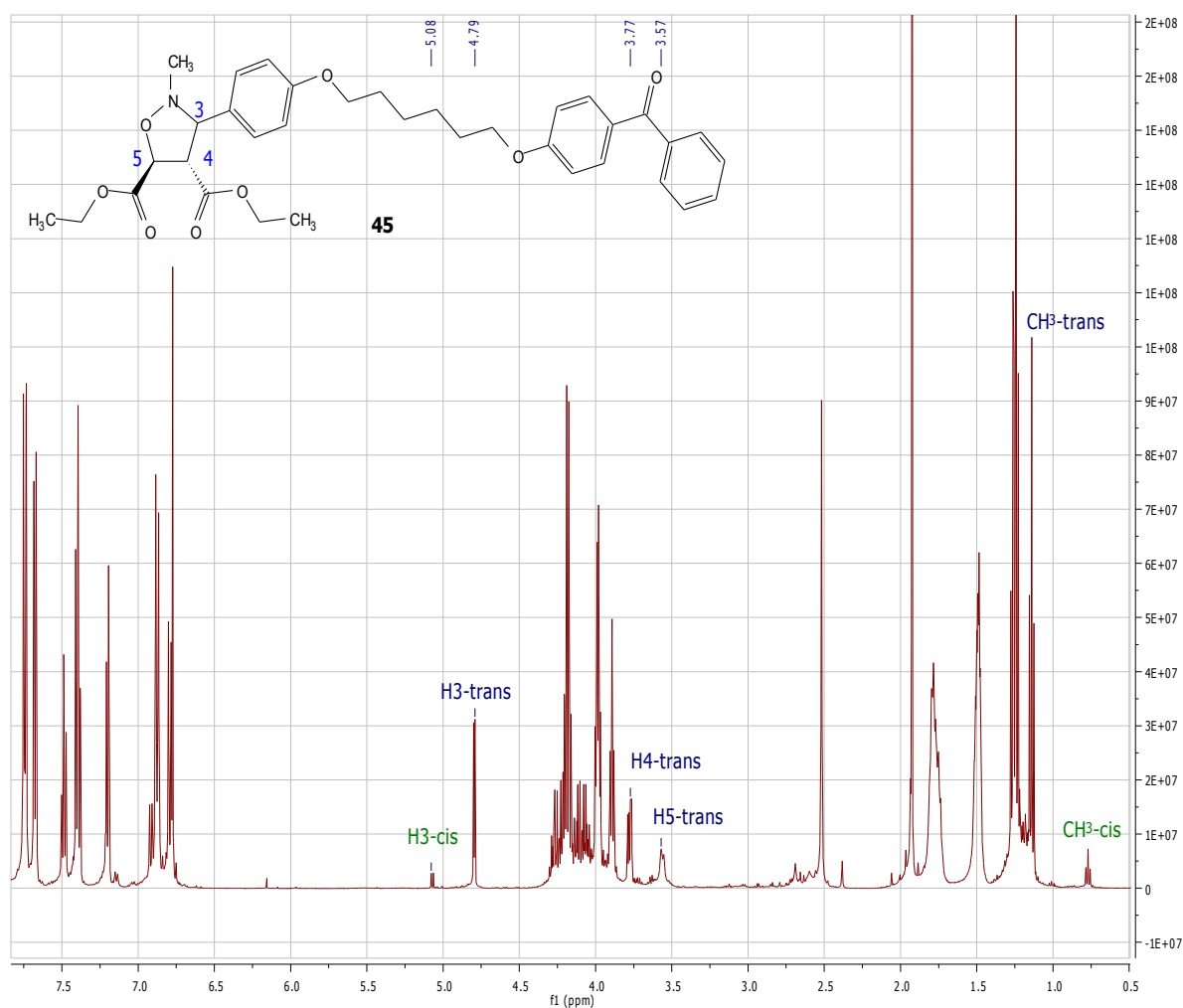
Abb.70: Vergleich der UV/Vis-Spektren von Aldehyd, Nitron 38 und Isoxazolidin 49

Das Proton in der 3-Position (H3) des Ringes bildete zwei Dublett-Signale. Im Fall der H3/H4-trans-Konfiguration im Bereich von 4.80 ppm bis 4.97 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 4.1$ Hz bis $J = 4.4$ Hz und im Fall der H3/H4-cis-Konfiguration im Bereich von 4.94 ppm bis 5.07 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 6.1$ Hz bis $J = 7.25$ Hz.

Das H5-Proton bildete ebenfalls zwei Dublett-Signale, für die zwei verschiedenen Stereoisomere. Das Signal der cis-Isomere konnte aber nur für **48b** und **49b** eindeutig ausgewertet werden. Die Peaks lagen zwischen 3.56 ppm und 3.97 ppm und spalteten mit Kopplungskonstanten von $J = 7.25$ Hz bis $J = 7.6$ Hz auf.

Das H4-Proton führte zu zwei dd-Signalen im Bereich von 3.74 ppm und 3.83 ppm für **48-52a** und bei 3.57 ppm für **48b**.

Genauer betrachtet wurden auch die Signale der CH₃-Gruppen des Ethylesters. Dabei zeigten die Verbindungen **48-52a** zwei Triplet-Signale bei 1.14 ppm bis 1.17 ppm und bei 1.22 ppm bis 1.28 ppm. Die Verbindungen **48-52b** zeigten zwei Triplets bei 0.70 ppm bis 0.78 ppm und bei 1.22 ppm bis 1.23 ppm.

Abb.71: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 51

Aus dem Vergleich der Integrale der H3-Signale und aus den Integralen der freistehenden CH_3 -Signalen konnten die Verhältnisse der entstandenen Stereoisomere bestimmt werden (s. Tab.8).

Tab.8: Anteile der entstandenen Stereoisomere 48-52

	Anteil H3/H4-trans (a) (%)	Anteil H3/H4-cis (b) (%)
48	70	30
49	72	28
50	100	0
51	91	9
52	100	0

Wie theoretisch vorhergesagt überwog der Anteil des trans-Isomers in allen Fällen. Je größer und steifer der Rest ist, desto weniger cis-Isomer wurde gebildet. In den Verbindungen **50** und **52** konnte nur noch das trans-Produkt nachgewiesen werden. Beide Reste sind voluminös und planar. Die Reste von **48** und **49** sind wesentlich kleiner und der Rest von **51** ist durch den langen Alkyl-Spacer beweglicher.

3.2.6 Untersuchungen zur 1,3-Cycloaddition von Nitronen an ungesättigte Oligo(urethane)

Die Nitrone **37**, **38**, **40**, **42**, **45** und **47** wurden mit Oligo(urethan) **36** 24 h bei 60 °C in CHCl₃ umgesetzt (s. Abb.72).

Die Oligomere wurden aus Diethylether gefällt und zur Reinigung mehrfach in Aceton gelöst und wieder aus Diethylether umgefällt. Dabei ergaben sich farblose Substanzen für **53**, **57** und **58** und gefärbte Feststoffe für **54** (gelb), **55** (braun) und **56** (rot).

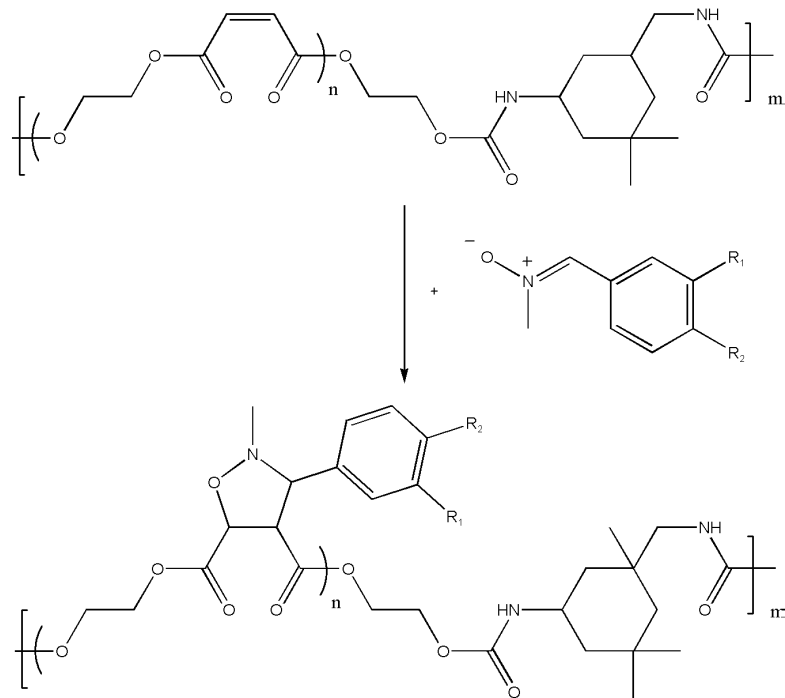
Die erhaltenen modifizierten PUR-Oligomere **53-58** wurden mittels IR-, ¹H-NMR-, UV-Spektroskopie, sowie GPC und DSC untersucht.

Den UV-Spektren aller Substanzen fehlten die Nitron-Signale bei 300-350 nm und GPC-Untersuchungen in THF wiesen auf einen Anstieg der Molekulargewichte hin (s. Tab.9). Es wurde eine Kalibrierung durch Poly(styrol)-Standards verwendet.

Tab.9: Verteilungsmittelwerte der Verbindungen 36 + 53-58

	<i>Mn</i> (g/mol)	<i>Mw</i> (g/mol)	<i>PD</i>	<i>T_g</i> (°C)
36	2400	3600	1.5	39
53	3100	4800	1.5	52
54	2900	4500	1.5	52
55	2700	4000	1.5	58
56	3200	5000	1.5	65
57	3700	5500	1.5	50
58	3400	5300	1.5	60

Allgemeiner Teil



Nitron	Produkt	R ₁ =	R ₂ =
37	53	-H	-H
38	54	-H	-NO ₂
40	55	-OH	
42	56	-H	
45	57	-H	
47	58	-H	

Abb.72: Modifizierung von 36 durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen

Die Glastemperaturen der modifizierten Verbindungen stiegen in allen Fällen von ca. 40° C auf 50-65 °C.

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen breite Signale für die Isoxazolidin-Ringprotonen bei 4.9-5.0 ppm für H3, bei 3.7-3.9 ppm für H4 und bei 3.6-3.7 ppm für H5.

Aufgrund der kurzen PUR-Ketten konnten von **53-58** und **36** nur brüchige Filme erhalten werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Möglichkeiten zur Inaktivierung und gezielten Wiederaktivierung von Aminkatalysatoren für die Poly(urethan)chemie am Beispiel von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, **1**) untersucht.

Dazu wurden verschiedene Dicarbonsäuren mit DABCO zu den korrespondierenden Ammoniumsalzen **2-5** umgesetzt. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalysen konnte gezeigt werden, dass alle Aminofunktionen vollständig protoniert sind.

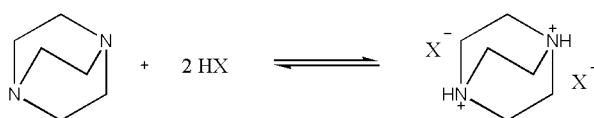


Abb.73: Bildung von DABCO-Salzen **2-14**

Die Salze **2-5** wurden in einem Modellsystem aus Ethanol und 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) hinsichtlich ihrer Katalyseaktivität auf die Urethanbildung untersucht. Dazu wurden Isocyanat-Titrationsen durchgeführt.

Da **2-5** die Urethanbildung katalysierten wurden die Monocarbonsäuresalze **6-10** unter Variation der Säurestärke hergestellt und auf ihre Katalysefähigkeit untersucht. Während **6-8** die Urethanbildung katalysierten konnte mittels Isocyanat-Titrationsen gezeigt werden, dass die Halogen-Essigsäure-Salze **9** und **10** keine katalytische Aktivität und keine Löslichkeit im EtOH/HDI-Modellsystem zeigten. **9** konnte durch Erwärmung auf 150 °C und im Ultraschallbad gelöst und aktiviert werden, während **10** keine Löslichkeit und keine Katalyseaktivität zeigte.

Die Desaktivierung von **9** und **10** konnte nur erreicht werden, da die Salze unlöslich waren. Es konnte gezeigt werden, dass alle Carbonsäuresalze mit Isocyanaten im gelösten Zustand unter Decarboxylierung den Aminkatalysator freisetzen.

Um die Reaktion des Säurerestes mit Isocyanaten zu verhindern wurden Mineralsäuresalze **11-14** hergestellt. Die Salze wurden mittels IR-spektroskopischen Messungen der Modellreak-

tion auf ihre Katalysefähigkeit untersucht. **11-13** zeigten zum Teil sehr geringe Löslichkeit. Verbindung **14** war vollständig gelöst und es konnte keine Katalyse nachgewiesen werden. Die Möglichkeit der Reaktivierung durch Erhitzung wurde mittels eines beheizbaren IR-Gerätes nachgewiesen.

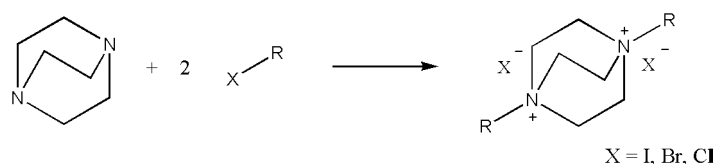


Abb.74: Bildung von DABCO-Alkylen **15-23**

Es wurden verschiedene DABCO-Dialkyle **15-23** durch Hofmann-Alkylierung aus den Halogenalkylen hergestellt. Dabei wurden zunächst Dibutylverbindungen unter Variation der Halogenanionen **15-17** hergestellt. Dann wurden sterisch anspruchsvollere Alkylreste **18-19** und Reste die bei Eliminierung konjugierte Doppelbindungen erzeugen können **20-23** synthetisiert. Alle Verbindungen zeigten keine Katalyse der Urethanbildung und die Hofmann-Eliminierung, zur Wiederfreisetzung, lag in allen Fällen oberhalb von 180 °C. Dies konnte durch DSC-Messungen und durch Umsetzungen im Ölbad und in der Mikrowelle gezeigt werden. Auf Grund der hohen Eliminierungstemperaturen konnte die Verkappung von Aminkatalysatoren durch Alkylierung nicht in PUR-Systemen eingesetzt werden.

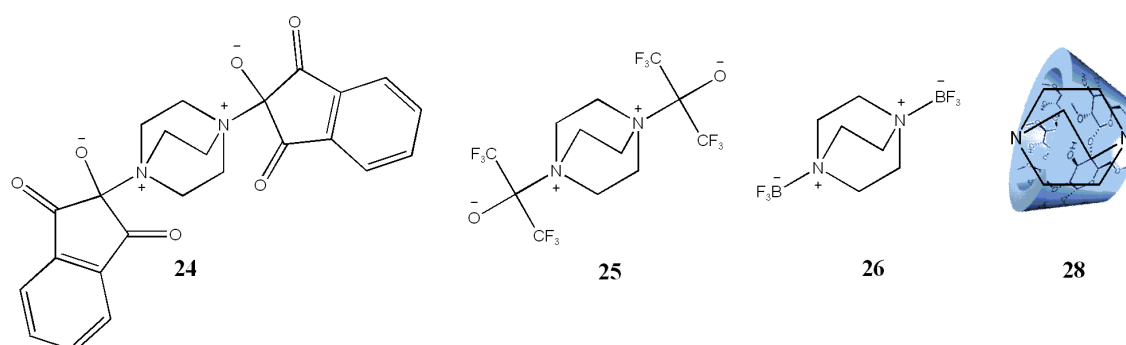


Abb.75: Hergestellte DABCO-Betaine und Komplexe **24-28**

Es wurden DABCO-Betaine und -Komplexe durch Umsetzung mit Lewis-Säuren **24-26** und Cyclodextrinen **27-28** hergestellt. Einzig der Komplex mit Bortrifluorid **26** zeigte keine Löslichkeit im Modellsystem und keine Katalyse. Er konnte durch klassische und mikrowellengestützte Erhitzung nicht reaktiviert werden.

Somit konnte die Desaktivierung der katalytischen Aktivität von Aminkatalysatoren durch Salzbildung mit Mineralsäuresalzen, durch Alkylierung und durch Bildung eines Betains mit Bortrifluorid gezeigt werden. Zur Reaktivierung des Katalysators waren in allen Fällen hohe Temperaturen nötig.

Zukünftige Untersuchungen könnten sich mit der Optimierung von Urethansystemen beschäftigen, die bei höheren Temperaturen ablaufen und somit die Reaktivierung und Verwendung der hergestellten inaktiven Verbindungen ermöglichen.

Der zweite Teil der Arbeit demonstriert die Modifikation von Poly(urethanen) durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen.

Dazu wurden verschiedene ungesättigte Diole **30-31**, als Monomere, hergestellt und im Vergleich zu zusätzlichen kommerziell erhältlichen Substanzen **29**, **32** und **33** auf die Cycloadditionsreaktivität untersucht.

Da die Reaktion mit Fumarsäurediethylester am besten ablief, wurde ein ungesättigter Oligo(ester) **34** aus Maleinsäureanhydrid und 1,2-Ethandiol hergestellt und mit Isophorondiisocyanat (IPDI) zum ungesättigten Oligo(urethan) **35** umgesetzt.

Es wurden erstmalig drei Farbstoff-Nitrone **38**, **40** und **42** und zwei Nitrone mit UV-absorbierenden Gruppen **45** und **47** durch Umsetzung von Benzaldehyd-Verbindungen mit N-Methylhydroxylamin hydrochlorid synthetisiert.

Als einfachstes Farbstoff-Nitron wurde 4-Nitrobenzaldehyd zum gelben N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid **38** umgesetzt. Zur Herstellung eines Azofarbstoff-Nitrons wurde durch Umsetzung von 4-Nitroanilin mit salpetriger Säure und durch Zugabe von 4-Hydroxybenzaldehyd ein braunes Azofarbstoff-Aldehyd, 4-Hydroxy-3-(4-nitrophenylazo)-benzaldehyd **39** hergestellt. Dieses Aldehyd wurde zum rotbraunen Nitron, N-Methyl-[4-hydroxy-3-(4-nitro-phe-

nylazo)-benzyl]- iminoxid **40** umgesetzt. Als dritte Verbindung wurde ein Anthrachinon-Farbstoff hergestellt. Durch Umsetzung von 1-Chloranthrachinon mit 4-Hydroxybenzaldehyd wurde 4-(9,10-Dioxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-benzaldehyd **41** hergestellt und in das rote Nitron 4-(9,10-Dioxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-benzyliminoxid **42** überführt.

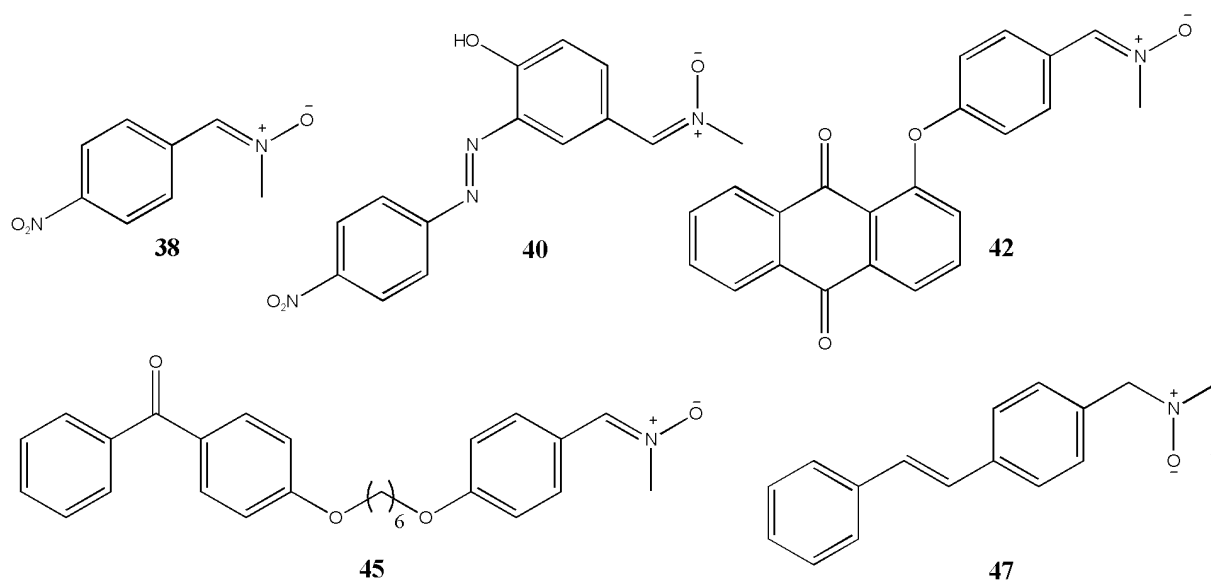


Abb.76: Synthetisierte neue Funktionsadditive mit Nitrongruppen

Ein UV-Absorber auf Basis von 4-Hydroxybenzophenon wurde hergestellt. Dazu wurde die Hydroxyfunktion mit 1,6-Dibromhexan zu [4-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-phenyl-methanon **43** verethert und mit 4-Hydroxybenzaldehyd zu 4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy]-benzaldehyd **44** umgesetzt. Anschließend wurde das Nitron N-Methyl-4-[6-(4-benzoyl-phenoxy)-hexyloxy-benzyl]-iminoxid **45** durch Kondensation mit N-Methylhydroxylamin hydrochlorid hergestellt.

Ein Stilbennitron N-Methyl-(4-styryl-benzyl)-iminoxid **47** wurde durch Heckreaktion von Styrol und 4-Brombenzaldehyd und anschließender Kondensation mit N-Methylhydroxylamin hydrochlorid hergestellt.

Die Nitrone wurden mit Fumarsäurediethylester **33** und mit dem Oligo(urethan) **35** zu den Isoxazolidinen umgesetzt. Die Fumarsäurediethylester-Isoxazolidine der **48-52** wurden durch UV-spektroskopische Untersuchungen auf ihren Umsatz und durch ¹H-NMR-Untersuchungen

auf ihre Stereoselektivität untersucht. Verbindung **40** konnte nicht zum Isoxazolidin umgesetzt werden. Die anderen Nitronen bildeten in hohen Ausbeuten die erwarteten Produkte der Klickreaktion. Als bevorzugtes Stereoisomer wurde in allen Fällen die all-trans-Konfiguration gebildet.

Es wurde die Reaktion von **38** mit Fumarsäurediethylester **33** in der Mikrowelle untersucht. Eine Beschleunigung der Klickreaktion durch mikrowellenunterstützte Synthese konnte nicht nachgewiesen werden.

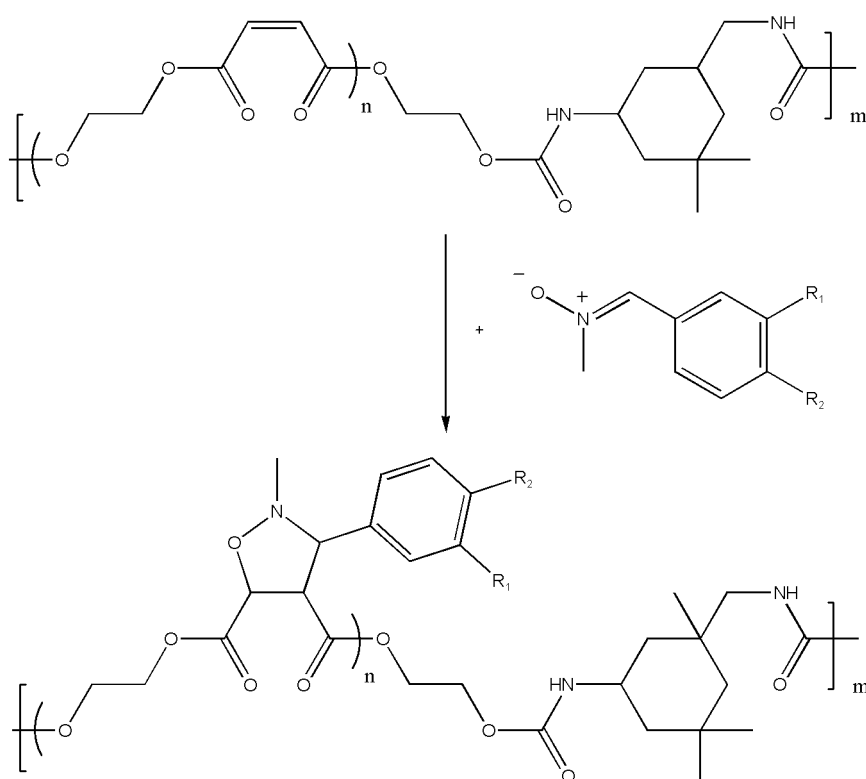


Abb.77: Bildung von Poly(urethan)-Isoxazolidinen

Alle Nitronen konnten mit dem ungesättigten Oligo(urethan) **35** umgesetzt zu Oligomer-Isoxazolidinen **53-58** werden (s. Abb.77). Die aus GPC-Messungen erhaltenen Gewichts- und Massenmittelwerte waren nach der Umsetzung höher und die Glastemperaturen aller Oligomere stiegen an. In den ¹H-NMR-Spektren konnten die Signale für die Isoxazolidin-Ringprotonen gefunden werden.

Weiterführende zukünftige Untersuchungen könnten sich mit der Synthese von anderen Funktionsadditiven mit Nitrongruppen, zum Beispiel Flammenschutzmitteln, befassen. Auch könnte das Konzept der polymeranalogen 1,3-dipolaren Cycloaddition auf andere ungesättigte Polymerklassen erweitert, bzw. näher untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben wurden alle verwendeten Chemikalien von einschlägigen Herstellern bezogen und direkt eingesetzt. DABCO wurde aus n-Hexan umkristallisiert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in p.a.-Qualität direkt verwendet oder in technischer Qualität von einschlägigen Herstellern erworben, vorab destillativ aufgereinigt und über Molsieb gelagert. Bei der Verwendung absoluter Lösungsmittel wurden Standardverfahren zur Trocknung angewendet und die Lösungsmittel über Molekularsieb aufbewahrt.

5.2 Arbeitsgeräte und Methoden

500 MHz ^1H -NMR-Spektren und **125 MHz ^{13}C -NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 aufgenommen. Die ermittelten chemischen Verschiebungen wurden bei Verwendung von CDCl_3 auf TMS und bei Verwendung von DMSO-d_6 auf das Lösungsmittelsignal als internen Standard bezogen.

Die **ATR-FT-IR-Spektroskopie** wurde mit einem Nicolet FT-IR-5SXB und einem Nicolet FT-IR-6700 mit ATR-Diamanteinheit durchgeführt.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer aufgenommen. **GC/MS-Analysen** wurden an einem Thermo Finnigan Trace DCQ durchgeführt. Dabei erfolgte die Ionisierung mittels EI. Die Aufnahme von **EI-Massenspektren** und **FAB-Spektren** erfolgte mit einem Varian MAT 311A Massenspektrometer und einem Finnigan MAT 8200 mit inverser Nier-Johnson-Geometrie.

Die **C,H,N-Elementaranalysen** wurden an einem Perkin Elmer Series II CHN-Analyser 2400 am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an-

gefertigt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-545 bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Zinn-, Indium und Zinkstandards.

Für die **Mikrowellen-Synthesen** wurde eine Discover-Monomode-Labormikrowelle der Firma CEM verwendet.

DSC-Messungen wurden an einem Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 K/min und 5 K/min. Die Einwaagen variierten zwischen 5 mg und 15 mg.

Die **GPC-Messungen** wurden mit THF als Laufmittel bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1ml/min an einem System bestehend aus einer Pumpe der Firma Flow, Modell Intelligent Pump 301, und einem Probensammler der Firma SFD, Modell S5200, durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule der Porösität 100Å sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 10000 Å, 1000 Å und 100 Å, bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, verwendet. Als Detektoren diente ein Water 486 Turnable Absorbance Detector und ein Water 410 Differential Refraktometer. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 1186000 D. Als interner Standard wurde Toluol zugesetzt.

5.3 Untersuchungsmethoden

5.3.1 Durchführung von NCO-Titrationsen

Ansatz:

6 g HDI (51 mmol) und 6 ml (103 mmol) Ethanol werden gemischt und mit 0.9 mmol (verkapptem) Katalysator versetzt. Nach verschiedenen Zeiten werden 1.6 ml zur Untersuchung abgenommen. Zusätzlich wird jeweils eine Untersuchung ohne Katalysator durchgeführt.

Titratonslösungen:

1 M HCl-Lösung wurde als Maßlösung erworben und unverändert eingesetzt.

Für die Dibutylamin-Lösung wurden 51.70 g Dibutylamin p.a. in 400 ml Xylol gelöst.

Durchführung der Titration:

Die abgenommenen Proben (1.6 ml) werden in 20 ml der 1 M Dibutylamin-Lösung gegeben und bis auf 100 ml mit kaltem Aceton aufgefüllt. Nach 10 min wird mit HCl gegen Bromphenolblau titriert und der Verbrauch an HCl gegen die Zeit aufgetragen.

5.3.2 Kinetiken mittels IR-Spektroskopie

1 g HDI (9 mmol) und 1.4 ml Ethanol (36 mmol) werden gemischt und mit 0.1 mmol (verkapptem) Katalysator versetzt. Nach verschiedenen Zeiten wird ein wenig Lösung zur Untersuchung abgenommen und ein IR-Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wird jeweils eine Untersuchung ohne Katalysator durchgeführt.

Zur Auswertung werden die IR-Spektren auf die CH₂-Deformationsschwingung bei 1457 cm⁻¹ normiert und die Höhe der Urethan-Carbonylschwingung bei 1695 cm⁻¹ gegen die Zeit aufgetragen.

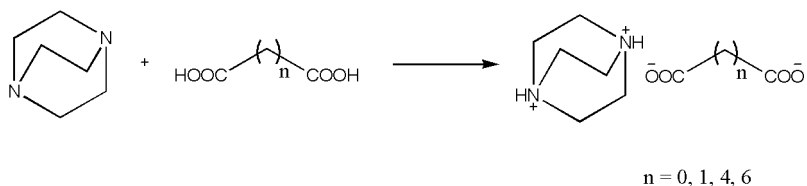
5.3.3 Untersuchung von DABCO-Alkylen in siedenden Fettalkoholen

Es werden 1 g DABCO-Verbindung mit 2 g Alkohol 30 min unter Rückfluss umgesetzt. Dazu wird jeweils zum einen klassisch im Ölbad erhitzt und zum anderen unter Mikrowellenbestrahlung. Im Mikrowellenversuch wurden die Temperatureinstellungen und die Leistung dem entsprechenden Alkohol angepasst. Es wurde mit 20 psi gekühlt.

Nach dem Abkühlen wurden ¹H-NMR-Spektren der unaufgearbeiteten Lösungen aufgenommen.

5.4 Synthesen

5.4.1 Synthese von DABCO-Dicarbonsäuresalzen



Die Dicarbonsäure wird in 20 ml Lösungsmittel vorgelegt und DABCO **1** in 10 ml Lösungsmittel zugegeben. Nach 30 min wird der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und getrocknet.

5.4.1.1 Salzbildung aus Oxalsäure und DABCO (**2**)

Ansatz: 0.31 g Oxalsäure (2.5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

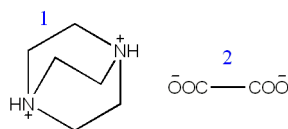
Ausbeute: 0.46 g (78.0 %)

FT-IR (ATR): [cm^{-1}]

3031 (w) (v, N^+H); 2967 (w) (v, CH_2); 2636 (w) (v, br, N^+H); 1739 (m) (v, $\text{C}=\text{O}$); 1600 (s), 1391 (m) (v, COO^-); 1457 (m) (δ , CH_2); weitere Banden: 1505 (w), 1423 (w), 1061 (w)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6): δ [ppm]

3.02 (s, 12H, **1**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, DMSO-d_6): δ [ppm]

164.91 (**2**); 44.43 (**1**)

Schmelzpunkt: 285 °C (Zersetzung)

C, H, N	ber. (%):	C: 47.52	H: 6.98	N: 13.85	(O: 31.65)
	gef. (%)	C: 47.72	H: 6.73	N: 13.84	

5.4.1.2 Salzbildung aus Malonsäure und DABCO (3)

Ansatz: 0.26 g Malonsäure (2.5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

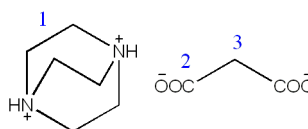
Ausbeute: 0.43 g (78.7 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3007 (w) (v, N⁺H); 2962 (m), 2941 (m), 2873 (m) (v, CH₂); 2291 (m) (v, br, N⁺H); 1692 (m) (v, C=O); 1603 (s), 1349 (m) (v, COO⁻); 1468 (m), 1458 (m) (δ, CH₂); weitere Banden: 1419 (s), 1317 (s), 1273 (s), 1054 (w)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.04 (s, 12H, 1); 2.86 (s, 2H, 3)



¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

171.23 (2); 44.41 (1); 42.84 (3)

Schmelzpunkt: 142 °C (Zersetzung)

C, H, N	ber. (%):	C: 49.99	H: 7.46	N: 12.96	(O: 29.60)
	gef. (%)	C: 50.03	H: 7.48	N: 12.93	

5.4.1.3 Salzbildung aus Adipinsäure und DABCO (4)

Ansatz: 0.36 g Adipinsäure (2.5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: 1,4-Dioxan

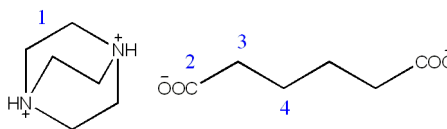
Ausbeute: 0.46 g (71.2 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2951 (m), 2902 (m), 2878 (m) (v, CH₂); 2160 (m) (v, br, N⁺H); 1663 (s), 1376 (m) (v, COO⁻); 1468 (m), 1463 (m) (δ, CH₂); weitere Banden: 1421 (m), 1324 (m), 1056 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

2.66 (s, 12H, 1); 2.19 (t, 4H, 3); 1.50 (quint, 4H, 4)



¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

174.93 (2); 46.84 (1); 34.05 (3); 24.54 (4)

Schmelzpunkt: 190 °C (Zersetzung)

C, H, N	ber. (%):	C: 55.80	H: 8.58	N: 10.84	(O: 24.78)
	gef. (%)	C: 55.76	H: 8.52	N: 10.87	

5.4.1.4 Salzbildung aus Korksäure und DABCO (5)

Ansatz: 0.43 g Korksäure (2.5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: 1,4-Dioxan

Ausbeute: 0.51 g (71.2 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

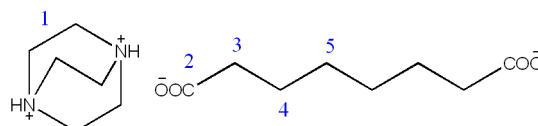
2935 (s), 2887 (m), 2862 (m) (v, CH₂); 2158 (m) (v, br, N⁺H); 1690 (s), 1372 (m) (v, COO⁻); 1458 (m), (δ, CH₂); weitere Banden: 1417 (m), 1322 (m), 1058 (s), 1019 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

2.64 (s, 12H, 1); 2.18 (t, 4H, 3); 1.48 (quint, 4H, 4); 1.26 (quint, 4H, 5)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

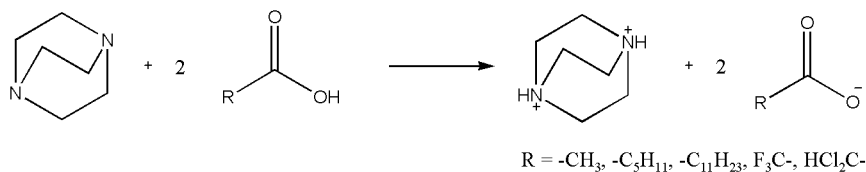
174.99 (2); 47.01 (1); 39.39 (3); 28.64 (4); 24.79 (5)



Schmelzpunkt: 190 °C

C, H, N	ber. (%):	C: 58.72	H: 9.15	N: 9.78	(O: 22.35)
	gef. (%)	C: 58.67	H: 9.19	N: 9.77	

5.4.2 Synthese von DABCO-Monocarbonsäuresalzen



Die Carbonsäure wird in 20 ml Lösungsmittel vorgelegt und DABCO 1 in 10 ml Lösungsmittel zugegeben. Nach 30 min wird der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und getrocknet.

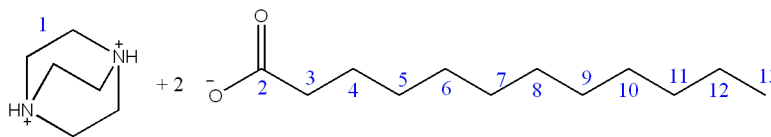
5.4.2.1 Salzbildung aus Dodecylsäure und DABCO (6)

Ansatz: 1.00 g Dodecylsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

Experimenteller Teil

Ausbeute: 0.42 g (32.8 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2953 (s), 2928 (s), 2850 (s) (v, CH₂, CH₃); 2500 (m) (v, br, N⁺H); 1697 (m) (v, COO⁻); 1467 (m) (δ, CH₂); 1375 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 1187 (m), 1084 (m), 1058 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.88 (s, 12H, 1); 2.21 (t, 4H, 3); 1.54 (quint, 4H, 4); 1.18 (m, 16H, 5-12); 0.80 (t, 6H, 13)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

177.27 (2); 44.25 (1); 33.67 (3); 30.89 (11); 28.61-28.28 (5-10); 24.20 (4); 21.67 (12); 13.10 (13)

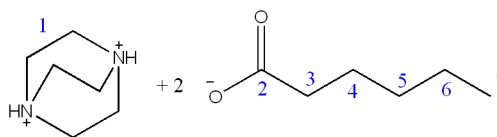
C, H, N	ber. (%):	C: 70.27	H: 11.79	N: 5.46	(O: 12.48)
	gef. (%)	C: 70.35	H: 11.82	N: 5.49	

5.4.2.2 Salzbildung aus Hexansäure und DABCO (7)

Ansatz: 0.58 g Hexansäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

Ausbeute: 0.65 g (75.5 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2955 (s), 2930 (s), 2872 (m), 2861 (m) (v, CH₂, CH₃); 2507 (m) (v, br, N⁺H); 1576 (m), 1320 (m) (v, COO⁻); 1462 (m) (δ, CH₂); 1378 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 1245 (m), 1181 (m), 1055 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.94 (s, 12H, 1); 2.18 (t, 4H, 3); 1.53 (quint, 4H, 4); 1.24 (m, 8H, 5+6); 0.82 (t, 6H, 7)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

177.49 (2); 44.82 (1); 34.19 (3); 30.50 (5); 24.02 (4); 21.41 (6); 12.95 (7)

C, H, N	ber. (%):	C: 62.76	H: 10.53	N: 8.13	(O: 18.58)
	gef. (%)	C: 62.54	H: 10.45	N: 8.08	

5.4.2.3 Salzbildung aus Essigsäure und DABCO (8)

Ansatz: 0.3 g Essigsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

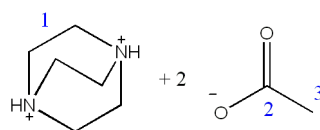
Ausbeute: 0.23 g (39.6 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2994 (m), 2975 (m), 2893 (m) (v, CH₂, CH₃); 2483 (m) (v, br, N⁺H); 1672 (s), 1319 (s) (v, COO⁻); 1457 (m) (δ, CH₂); 1374 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 1054 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.94 (s, 12H, 1); 1.95 (s, 6H, 2)



¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

174.92 (2); 43.92 (1); 20.83 (3)

C, H, N	ber. (%):	C: 51.71	H: 8.68	N: 12.06	(O: 27.55)
	gef. (%)	C: 51.62	H: 8.65	N: 12.05	

5.4.2.4 Salzbildung aus Dichloressigsäure und DABCO (9)

Ansatz: 0.64 g Dichloressigsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

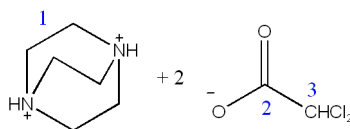
Ausbeute: 0.82 g (89.1 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3009 (m) (v, CH₂, CH); 2170 (m) (v, br, N⁺H); 1639 (s), 1333 (s) (v, COO⁻); 1462 (m) (δ, CH₂); 1170 (s), 1120 (s) (v, C-F); weitere Banden: 1212 (m), 1190 (m), 1057 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

6.30 (s, 2H, 3); 3.03 (s, 12H, 1)



¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

165.40 (2); 84.88 (3) 43.88 (1)

C, H, N	ber. (%)	C: 32.46	H: 4.36	N: 7.57	(O: 17.29)
	gef. (%)	C: 32.33	H: 4.32	N: 7.54	

5.4.2.5 Salzbildung aus Trifluoressigsäure und DABCO (10)

Ansatz: 0.57 g Trifluoressigsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Lösungsmittel: Diethylether

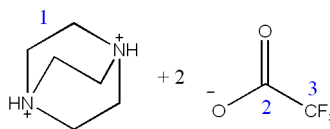
Ausbeute: 0.64 g (75.3 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3031 (m) (v, CH₂); 2460 (m) (v, br, N⁺H); 1663 (s), 1418 (s) (v, COO⁻); 1473 (m) (δ, CH₂); 1170 (s), 1120 (s) (v, C-F); weitere Banden: 1059 (m), 962 (m), 833 (m), 794 (m), 719 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.32 (s, 12H, 1)

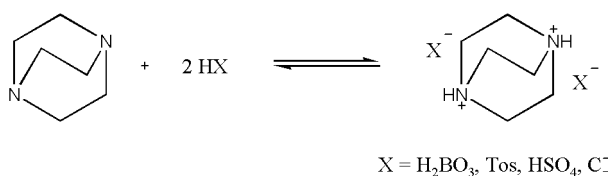


¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

159.01 (q, J=33 Hz, 2); 116.95 (q, J=296 Hz, 3) 43.98 (1)

C, H, N	ber. (%):	C: 35.30	H: 4.15	N: 8.23	(O: 18.81)
	gef. (%)	C: 35.22	H: 4.11	N: 8.19	

5.4.3 Synthese von DABCO-Mineralsäuresalzen



Säure und DABCO werden in je 10 ml Ethanol gelöst und 30 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Salz **14** wurde aus Aceton gefällt.

5.4.3.1 Salzbildung aus Borsäure und DABCO (11)

Ansatz: 0.31 g Borsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

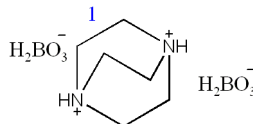
Ausbeute: 0.50 g (85.4 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3230 (m); 1402 (s); 1380 (s); 1293 (s); 1142 (m); 1089 (m); 1054 (m); 1006 (m); 908 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.02 (s, 12H, 1)



Schmelzpunkt: 192 °C

5.4.3.2 Salzbildung aus p-Toluolsulfonsäure und DABCO (12)

Ansatz: 0.86 g p-Toluolsulfonsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

Ausbeute: 1.0 g (89.6 %)

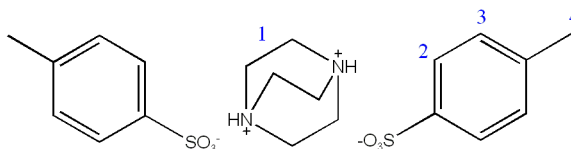
FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2971 (m), 2792 (m) (v, CH₂, CH₃); 2614 (m) (v, br, N⁺H); 1598 (w) (v, C=C_{arom}); 1492 (m), 1465 (m) (δ, CH₂); 1380 (w) (δ, CH₃); 1226 (s), 1149 (s), 1115 (s) (v, -SO₃⁻); 842 (m), 821 (m) (δ, C-H_{arom})

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

7.48 (d, 4H, 2); 7.13 (d, 4H, 3); 3.07 (s, 12H, 1); 2.30 (s, 6H, 4)

Schmelzpunkt: 223 °C



5.4.3.3 Salzbildung aus Schwefelsäure und DABCO (13)

Ansatz: 0.5 g konz. Schwefelsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

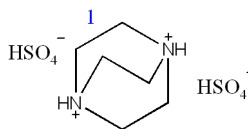
Ausbeute: 0.64 g (82.6 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2160 (m) (v, br, N⁺H); 1467 (m) (δ, CH₂); 1146 (s), 1041 (s) (v, -HSO₄⁻); weitere Banden: 3014 (m), 934 (s), 856 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.05 (s, 12H, 1)



Schmelzpunkt: 113 °C

5.4.3.4 Salzbildung aus Salzsäure und DABCO (14)

Ansatz: 0.3 g 37 %ige Salzsäure (5 mmol); 0.28 g DABCO (2.5 mmol)

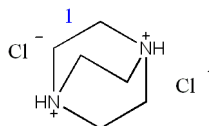
Ausbeute: 0.40 g (87.4 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2945 (m), 2910 (m), 2753 (m) (v, CH₂); 2518 (s) (v, br, N⁺H); 1469 (m), 1456 (m) (δ, CH₂); weitere Banden: 1324 (m), 1051 (m), 835 (m)

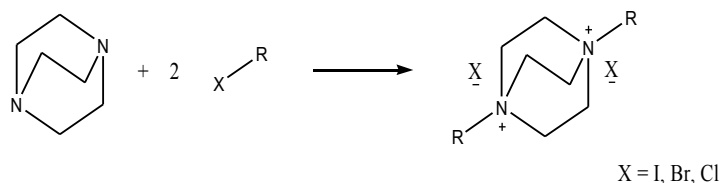
¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.01 (s, 12H, 1)



Schmelzpunkt: 200 °C

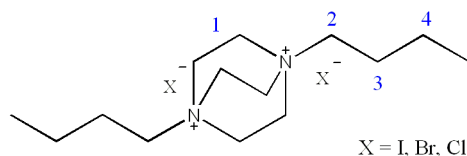
5.4.4 Synthese von DABCO-Alkylen



0.5 g DABCO (4.45 mmol) und das Alkylhalogenid werden in 5 ml Methanol gelöst und 6 h unter Rückfluss umgesetzt. Anschließend wird aus Diethylether gefällt, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert.

5.4.4.1 N,N-Dibutyl-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan dihalogenide

Diiodid (15)



Ansatz: 3 g Butyliodid (16.3 mmol)

Ausbeute: 1.34 g (62.5 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2954 (s), 2924 (s), 2854 (s) (ν, CH₂, CH₃); 1465 (m) (δ, CH₂); 1377 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 3009 (w), 1055 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.89 (s, 12H, **1**); 3.53 (quint, 4H, **2**); 1.69 (sept, 4H, **4**); 1.33 (quint, 4H, **3**); 0.95 (t, 6H, **5**)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

57.81 (**2**); 52.84 (**1**); 22.47 (**3**); 19.82 (**4**); 13.52 (**5**)

DSC endo 225 °C (Zersetzung)

Dibromid (16)

Ansatz: 2 g Butylbromid (14.7 mmol)

Ausbeute: 1.20 g (70.2 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2953 (s), 2924 (s), 2855 (s) (v, CH₂, CH₃); 1466 (m) (δ, CH₂); 1379 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 3008 (w), 1055 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.92 (s, 12H, 1); 3.45 (quint, 4H, 2); 1.68 (sept, 4H, 4); 1.32 (quint, 4H, 3); 0.95 (t, 6H, 5)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

57.85 (2); 52.77 (1); 22.22 (3); 19.99 (4); 13.43 (5)

DSC endo 218 °C (Zersetzung)

Dichlorid (17)

Ansatz: 1.5 g Butylchlorid (16.3 mmol)

Ausbeute: 0.98 g (74.4 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2959 (s), 2922 (s), 2854 (s) (v, CH₂, CH₃); 1462 (m) (δ, CH₂); 1373 (m) (δ, CH₃); weitere Banden: 3009 (w), 1054 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.98 (s, 12H, 1); 3.23 (quint, 4H, 2); 1.64 (sept, 4H, 4); 1.30 (quint, 4H, 3); 0.94 (t, 6H, 5)

^{13}C -NMR (125MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

57.61 (2); 52.44 (1); 22.45 (3); 19.73 (4); 13.77 (5)

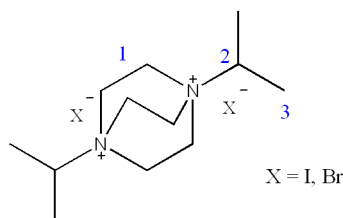
DSC endo 210 °C (Zersetzung)

5.4.4.2 N,N-Diisopropyl-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan dihalogenide

Diiodid (18)

Ansatz: 2 g Isopropyljodid (11.7 mmol)

Ausbeute: 1.26 g (57.6 %)



FT-IR (ATR): [cm $^{-1}$]

2988 (s), 2952 (s), 2883 (s) (v, CH $_2$, CH $_3$); 1462 (s) (δ , CH $_2$); 1392 (s) (δ , CH $_3$); weitere Banden: 1408 (m), 1316 (m), 1123 (m), 1055 (m), 985 (m), 844 (m)

^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

3.83 (s, 12H, 1); 3.50 (sept, 2H, 2); 1.37 (d, 12H, 3)

^{13}C -NMR (125MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

63.53 (2); 51.12 (1); 16.24 (3)

DSC endo 97.3 °C (mp); endo 210 °C (Zersetzung)

Dibromid (19)

Ansatz: 1.5 g Isopropylbromid (12.3 mmol)

Ausbeute: 1.22 g (77.0 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2991 (s), 2955 (s), 2884 (s) (v, CH₂, CH₃); 1462 (s) (δ, CH₂); 1394 (s) (δ, CH₃); weitere Banden: 1409 (m), 1317 (m), 1125 (m), 1057 (m), 986 (m), 843 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.84 (s, 12H, 1); 3.49 (sept, 2H, 2); 1.37 (d, 12H, 3)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

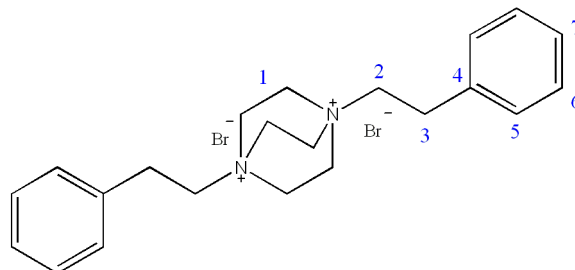
63.43 (2); 50.98 (1); 16.45 (3)

DSC endo 180 °C (Zersetzung)

**5.4.4.3 N,N-Di(2-phenyl-ethyl)-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan
dibromid (20)**

Ansatz: 2.5 g 2-Phenylethylbromid (13.6 mmol)

Ausbeute: 1.46 g (68.4 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3034 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2982 (m), 2955 (s), 2883 (s) (v, CH₂, CH₃); 1602 (w), 1576 (m), 1495 (s) (v, C=C_{arom}) 1495 (s) (δ, CH₂); weitere Banden: 1423 (m), 1344 (m), 1125 (m), 1095 (m) 1057 (s), 990 (m), 845 (m), 767 (m), 710 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

7.27-7.39 (m, 10H, 5-7); 3.88 (s, 12H, 1); 3.46 (t, 4H, 2); 3.05 (t, 4H, 3)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

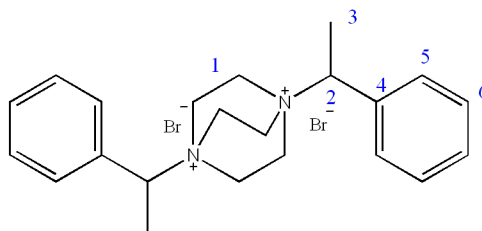
138.13 (4); 129.65 (6); 128.33 (7); 127.86 (5); 58.99 (2); 52.54 (1); 26.95 (3)

DSC endo 210 °C (Zersetzung)

5.4.4.4 N,N-Di(1-phenyl-ethyl)-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan dibromid (21)

Ansatz: 2 g 1-Phenylethylbromid (10.9 mmol)

Ausbeute: 1.40 g (65.7 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3028 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2990 (s), 2900 (m), 2775 (m), 2718 (m) (v, CH₂, CH₃); 1600 (br, w) 1496 (m) (v, C=C_{arom}) 1469 (s), 1456 (s) (δ, CH₂); 1397 (m) (δ, CH₃); 845 (s) (δ, C-H_{arom})
weitere Banden: 1056 (s), 773 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

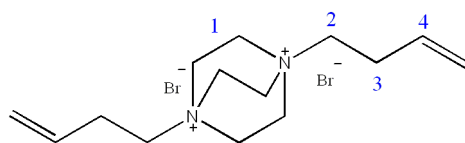
7.62-7.55 (m, 10H, 5-7); 5.04 (dq, 2H, 2); 3.48 (s, 12H, 1); 1.75 (dd, 6H, 3)

DSC endo 200 °C (Zersetzung)

5.4.4.5 N,N-Dibut-3-en-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan dibromid (22)

Ansatz: 1.5 g (11.2 mmol) 4-Brombut-1-en

Ausbeute: 1.23 g (72.3 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3063 (w) (v, C=C-H); 2969 (m), 2888 (m) (v, CH, CH₃); 1643 (m) (v, C=C) 1489 (m), 1466 (m) (δ, CH₂); 988 (m), 937 (s) (δ, C=C-H) weitere Banden: 1097 (s), 1054 (s), 838 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

5.76 (m, 2H, 4); 5.19 (dd, 4H, 5); 3.94 (s, 12H, 1); 3.28 (t, 4H, 2); 2.48 (q, 4H, 3)

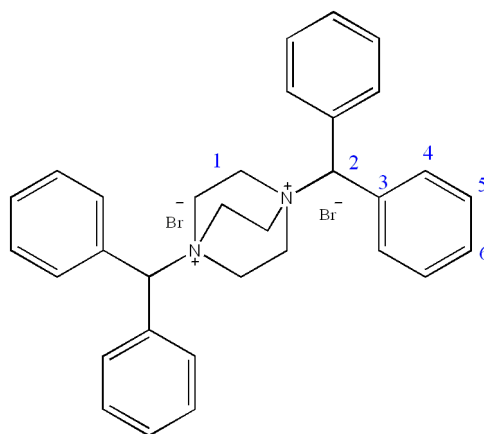
DSC endo 270 °C (Zersetzung)

5.4.4.6 N,N-Di(Diphenyl-methyl)-1,4-diammoniumbicyclo[2.2.2]octan di bromid (23)

Ansatz: 2.5 g Diphenylmethylbromid (10.2 mmol)

Ausbeute: 1.83 g (68.2 %)

DSC endo 210 °C (Zersetzung)



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

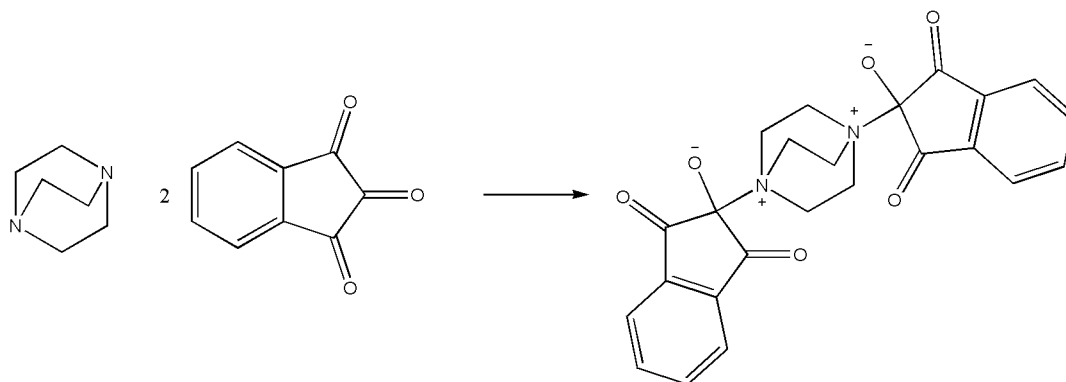
7.94 (d, 8H, 4); 7.40 (m, 12H, 5+6); 3.95 (s, 12H, 1); 7.10 (s, 2H, 2)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3055 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2995 (m), 2944 (m), 2881 (m) (v, CH₂, CH₃); 1584 (m), 1497 (s) (v, C=C_{arom}) 1455 (s), 1437 (m) (δ, CH₂); 709 (s), 697 (s) (δ, C=C-H); weitere Banden: 1178 (m), 1061 (s), 990 (m), 877 (m), 847 (m)

5.4.5 Synthese von DABCO-Betainen und DABCO-Komplexen

5.4.5.1 Ninhydrin-DABCO-Betain (24)



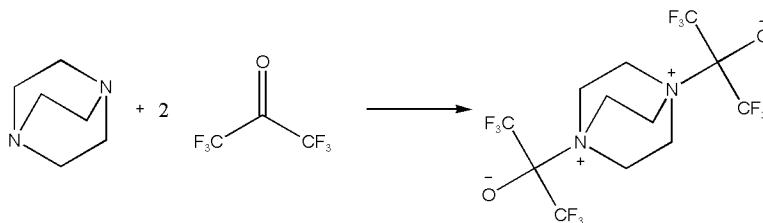
1.7 g (9.5 mmol) Ninhydrin und 0.5 g (4.45 mmol) DABCO werden in 60 ml Aceton gelöst und 30 min gerührt. Der entstandene orangefarbene Feststoff wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.95 g (45.5 %) (monokomplexiertes Produkt)

FT-IR (ATR): [cm^{-1}]

3060 (w) (v, C=C- H_{arom}); 2972 (m), 2957 (m), 2935 (m), 2872 (m) (v, CH_2 , CH_3); 1737 (s), 1711 (s) (v, C=O); 1601 (δ , C=C $_{\text{arom}}$); 1463 (m) (δ , CH_2); 1394 (s) (δ , CH_3); weitere Banden: 1319 (m), 1225 (m), 1056 (m), 990 (m)

5.4.5.2 Hexafluoraceton-DABCO-Betain (25)



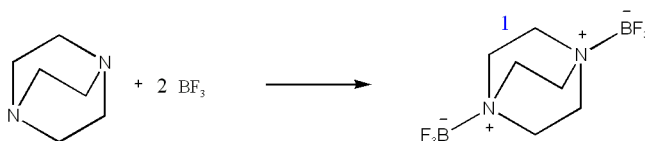
0.5 g (4.45 mmol) DABCO und 1.7 g (10.2 mmol) Hexafluoraceton werden in jeweils 10 ml Aceton gelöst, vermischt und 30 min gerührt. Der gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.65 g (45.5 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2972 (m), 2958 (m), 2935 (m), 2889 (m) (v, CH₂); 1461 (m) (δ, CH₂); 1188 (s), 1101 (s) (v, C-F); weitere Banden: 1057 (s), 953 (m)

5.4.5.3 Bortrifluorid-DABCO-Betain (26)



0.5 g (4.45 mmol) DABCO werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit 3 g einer 48 %igen BF₃-Etherat-Lösung versetzt und 30 min gerührt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.82 g (74.3 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

1473 (m) (δ , CH₂); weitere Banden: 1144 (s), 1076 (s), 896 (s), 828 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

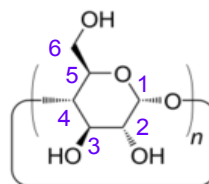
3.20 (s, 12H, 1)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

43.98 (1)

5.4.5.4 β -CD-DABCO-Komplex (27)

Zu einer gesättigten β -Cyclodextrin-Lösung (1.85 g CD in 100 ml H₂O) werden 0.18 g DABCO zugegeben und 20 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

5.75 (m, 14H, OH-2,3); 4.84 (m, br, 7H, H-1); 4.47 (m, br, 7H, OH-6); 3.64, 3.57 (m, br, 28H, H-3,5,6); 3.31 (m, br, 14H, H-2,4) 2.61 (s, DABCO-CH₂)

5.4.5.5 Me- β -CD-DABCO-Komplex (28)

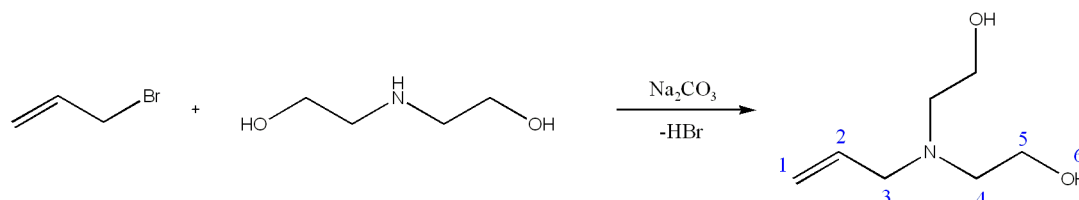
Zu einer gesättigten Me- β -Cyclodextrin-Lösung (1.3 g CD in 10 ml H₂O) werden 0.10 g DABCO zugegeben und 20 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

5.09 (m, 10H, OH-2,3); 4.80 (m, br, 7H, H-1); 4.47 (m, br, 4H, OH-6); 3.57, 3.51 (m, br, 28H, H-3,5,6); 3.36 (m, br, 14H, H-2,4) 2.62 (s, DABCO-CH₂)

5.4.6 Synthese von ungesättigten Diolen

5.4.6.1 2-[Allyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol (30)



5 g Allylbromid (47.5 mmol) und 5 g Diethanolamin (41.5 mmol) werden in 10 ml AcN gelöst, mit 4.4 g Na₂CO₃ (41.5 mmol) versetzt, 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und über Nacht bei RT weitergerührt. Gelöste Feststoffe werden mit CH₂Cl₂ gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 3 g (49.8 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3341 (s, br) (v, -OH); 3076 (m) (v, C=C-H); 2944 (s), 2876 (s), 2819 (s) (v, CH₂); 1614 (w) (v, C=C); 1430 (m) (δ, CH₂); 1034 (s) (v, C-O), 996 (m), 918 (m) (δ, R-CH=CH₂)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

5.82 (m, 1H, 2); 5.12 (dd, 2H, 1); 4.34 (t, br, 2H, 6); 3.43 (t, 4H, 5); 3.11 (d, 2H, 3); 2.50 (t, 4H, 4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

134.96 (2); 115.81 (1); 57.86 (5); 56.49 (3); 54.87 (4)

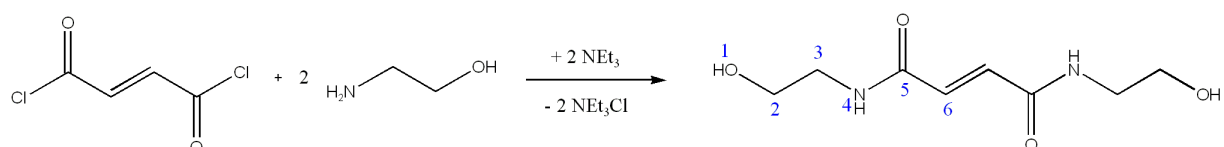
MS EI m/z_{ber} 145.1 $[\text{M}]^{+\bullet}$ berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$

m/z_{gef} 145.3 $[\text{M}]^{+\bullet}$

C, H, N ber. (%): C: 57.90 H: 10.41 N: 9.65 (O: 22.04)

gef. (%) C: 57.85 H: 10.24 N: 9.74

5.4.6.2 Fumarsäure-bis-[(2-hydroxy-ethyl)-amid] (31)



20 g Ethanolamin (327.5 mmol) und 5 g Triethylamin (49.4 mmol) werden in einem sekurierten Kolben unter N_2 -Atmosphäre in 200 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und über 5 h 3 g Fumarsäuredichlorid (19.6 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Es wird 12 h bei RT gerührt, weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in EtOH aufgeschlämmt und erneut filtriert. Der farblose Feststoff wird aus MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 3.15 g (73.0 %)

FT-IR (ATR): $[\text{cm}^{-1}]$

3366 (m) (v, OH); 3277 (m) (v, N-H); 3086 (w) (v, C=C-H); 2944 (w), 2871 (w) (v, CH_2); 1623 (s) (v, $\text{C}=\text{O}_{\text{AmidI}}$); 1551 (s) (δ , $\text{N-H}_{\text{AmidII}}$), 1480 (m) (δ , CH_2); 1051 (m) (v, C-O); 979 (m), 966 (m) (δ , $>\text{C}=\text{C}_{\text{trans}}$); weitere Banden: 1380 (m), 1355 (m), 1296 (m), 1196 (m), 665 (s), 578 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

8.51 (t, 2H, 4); 6.92 (s, 2H, 6); 4.80 (t, 2H, 1); 3.52 (q, 4H, 3); 3.30 (q, 4H, 2)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

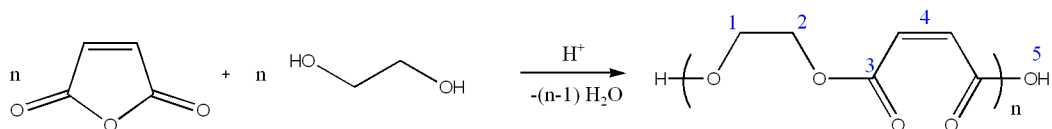
164.24 (5); 133.00 (6); 60.03 (2); 42.11 (3)

Schmelzpunkt: 240 °C (Zersetzung)

MS EI m/z_{ber} 202.1 [M]⁺ berechnet für C₈H₁₄N₂O₄
 m/z_{gef} 202.3 [M]⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 47.52	H: 6.98	N: 13.85	(O: 31.65)
	gef. (%)	C: 47.38	H: 7.01	N: 13.83	

5.4.6.3 Synthese eines ungesättigten Oligoesterdiols (34)



13.92 g (224.5 mmol) 1,2-Ethandiol, 20 g (204.08 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 100 ml Toluol gegeben und mit 0.1 g p-Toluolsulfonsäure versetzt. Es wird 4 h am Wasserabscheider unter N₂-Atmosphäre gekocht und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingengt.

Das Produkt wird im Eisfach aus 300 ml Methanol gefällt, das Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 25 g (86.3 %)

Experimenteller Teil

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3513 (w) (v, OH); 3060 (w) (v, C=C-H); 2959 (w) (v, CH₂); 1719 (s) (v, C=O_{Ester}); 1639 (m) (v, C=C); 1446 (w) (δ, CH₂); 1258 (m), 1202 (s), 1153 (s) (δ, C-O); weitere Banden: 1397 (m), 1022 (m), 981 (m), 810 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

6.24 (s, 2H, 4); 4.35 (d, 3.3H, 2); 4.28 (t, 0.9H, 5); 3.78 (m, 1H, 1)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

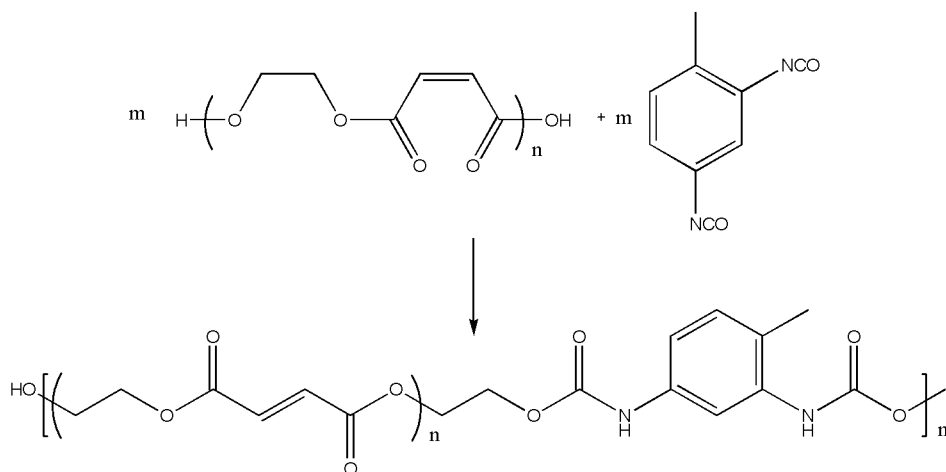
165.26 (3); 130.31 (4); 63.05 (2); 61.08 (1)

MALDI-TOF m/z 653.2; 751.1; 795.1; 893.1; 937.1; 1035.1; 1079.2; 1177.2;
1221.2; 2072.2 [M+Na]_{n=14}⁺

5.4.7 Synthese von Urethanen

5.4.7.1 Synthese eines Oligo(urethans) aus 34 und TDI (35)

5 g ungesättigter Oligo(ester) **34** und 0.1 g DABCO (0.85 mmol) werden im sekurierten Kolben unter N₂-Atmosphäre in 50 ml trockenem Dioxan gelöst und unter Siedehitze schrittweise 3.8 g TDI zugegeben. Nach 2 Tagen bildet sich ein festes Gel, dass in Methanol gerührt wird. Der farblose Feststoff wird filtriert und getrocknet.



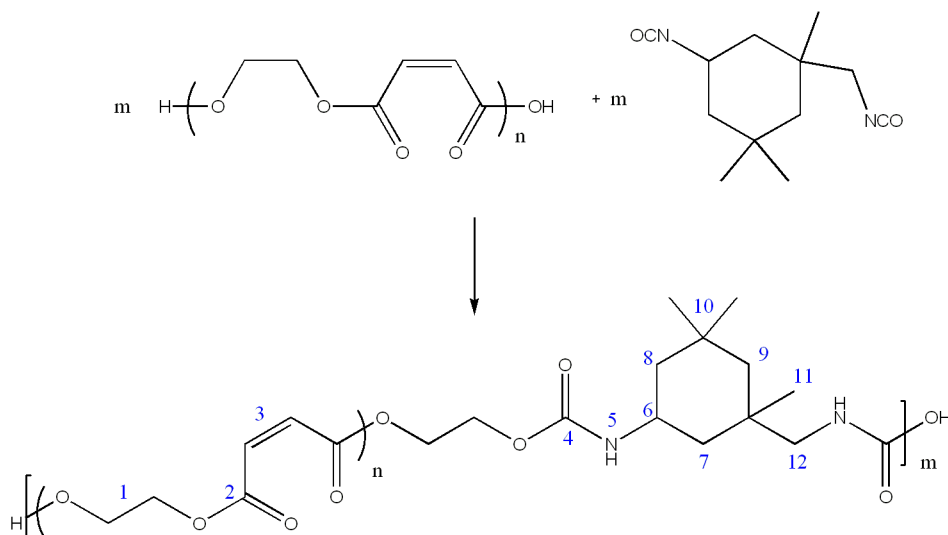
Ausbeute: 6.4 g (72.7 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3357 (w) (v, N-H); 2961 (w) (v, CH₂,CH₃); 1716 (s) (v, C=O); 1644 (w) (v, C=C); 1595 (m), 1508 (m) (v, C=C_{arom}); 1531 (m) (δ, N-H); 1438 (m), 1406 (m) (δ, CH₂); 1238 (m), 1205 (s), (δ, O-H); 1158 (s) (v, C-O)

Schmelzpunkt: > 200 °C

5.4.7.2 Synthese eines Oligo(urethans) aus **34** und IPDI (**36**)



5 g ungesättigter Oligo(ester) **34** und 0.1 g DABCO (0.85 mmol) werden im sekurierten Kolben unter N₂-Atmosphäre in 50 ml trockenem Dioxan gelöst und unter Siedehitze schrittweise 4.2 g IPDI zugegeben. Nach 7 d werden 50 ml MeOH zugegeben und einen weiteren Tag gerührt. Aus Diethylether wird ein farbloser Feststoff gefällt, der filtriert und getrocknet wird.

Ausbeute: 5.3 g (57.6 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3357 (w) (v, N-H); 2952 (w) (v, CH₂,CH₃); 1724 (s) (v, C=O); 1641 (w) (v, C=C); 1534 (m) (δ, N-H); 1446 (m) (δ, CH₂); 1388 (m) (δ, CH₃); 1301 (m), 1241 (m) (δ, O-H); 1155 (s) (v, C-O)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

6.83 (s, br, 1.1H, **3_{trans}**); 6.24 (s, 1.7H, **3_{cis}**); 4.32-4.40 (m, 8H, **1**); 3.59 (d, br, 1.1H, **6**); 2.85 (s, br, 1.2H, **12**); 1.61 (s, br, 4H, **7+8**); 0.99 (m, br, 7H, **9+11**); 0.86 (m, br, 5H, **10**)

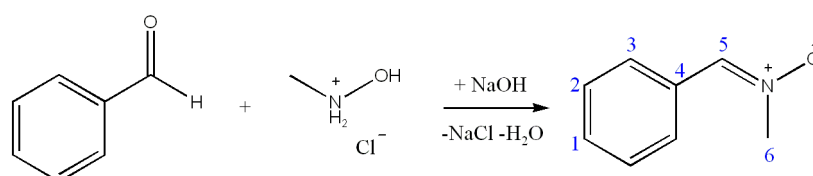
GPC (THF)

M_w: 3600 g/mol; M_n: 2400 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 40 °C

5.4.8 Synthese von Aldehyden und Nitronen

5.4.8.1 N-Methyl-benzyl-iminoxid (37)



2 g NaOH (50 mmol) und 4 g N-Methylhydroxylaminhydrochlorid (48 mmol) werden in 50 ml H₂O gelöst und langsam 3.6 g Benzaldehyd (34mmol) zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt und anschließend 3x mit je 15 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Der entstandene farblose Feststoff wird aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.34 g (72.7 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3056 (m), 3014 (m) (v, C-H_{arom}); 2931 (m) (v, CH₃); 1594 (m), 1490 (m) (v, C=C_{arom}) 1566 (m) (v, C=N); 1165 (s) (v, N⁺-O⁻); 754 (m), 693 (m) (δ, C-H_{arom}); weiter Banden: 2774 (w), 1470 (m), 1444 (m), 1420 (m), 1403 (s), 1325 (m), 1301 (m), 943 (m), 845 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

8.14 (q, 2H, 3); 7.35 (s, 1H, 5); 7.34 (d, 2H, 2); 7.30 (d, 1H, 1); 3.81 (s, 3H, 6)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

135.68 (5); 127-130 (1-4); 54.83 (6)

Schmelzpunkt (DSC): 86.5 °C

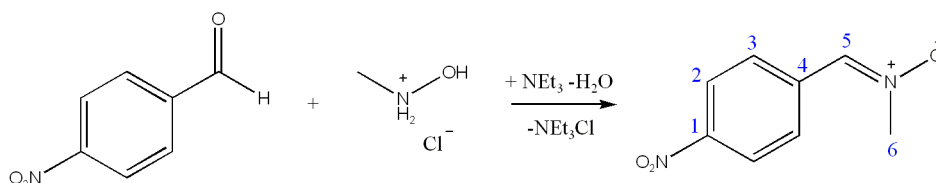
MS EI m/z_{ber} 135.1 $[M]^{+\bullet}$ berechnet für C_8H_9NO
 m/z_{gef} 135 $[M]^{+\bullet}$

C, H, N	ber. (%):	C: 71.09	H: 6.71	N: 10.36	(O: 11.84)
	gef. (%)	C: 71.15	H: 6.63	N: 10.36	

UV/Vis (Acetonitril, Banden [nm])

$\lambda = 227$ (Aromat); 296 (Nitron)

5.4.8.2 N-Methyl-(4-nitrobenzyl)-iminoxid (38)



2 g NEt_3 (19.8 mmol) und 1.5 g N-Methylhydroxylaminhydrochlorid (18 mmol) werden in 50 ml EtOH gelöst. Unter Eisbadkühlung werden 2 g 4-Nitrobenzaldehyd (13.2 mmol) zugegeben und es wird 3 h bei RT gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und aus Ethylacetat/n-Hexan umkristallisiert

Ausbeute: 1.8 g (75.7 %)

FT-IR (ATR): $[cm^{-1}]$

3113 (w), 3081 (w) (v, $C-H_{\text{arom}}$); 1597 (m) (v, $C=N$); 1576 (m), 1508 (m) (v, $C=C_{\text{arom}}$); 1333 (s) (v, $N=O$); 1163 (s) (v, N^+-O^-); 864 (s), 837 (m) (δ , $C-H_{\text{arom}}$); weitere Banden: 1489 (s), 1467 (s), 1428 (m), 1388 (w), 1184 (m), 1164 (m), 1109 (m), 946 (m), 686 (s), 587 (m), 563 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

8.53 (d, 2H, 2); 8.38 (d, 2H, 3) 8.20 (s, 1H, 5); 3.95 (s, 3H, 6)

¹³C-NMR (125MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

147.30 (1); 137.19 (5); 133.14 (4); 128.76 (3); 124.15 (2); 55.15 (6)

Schmelzpunkt: 214 °C

MS EI m/z_{ber} 180.2 [M]⁺ berechnet für C₈H₈N₂O₃

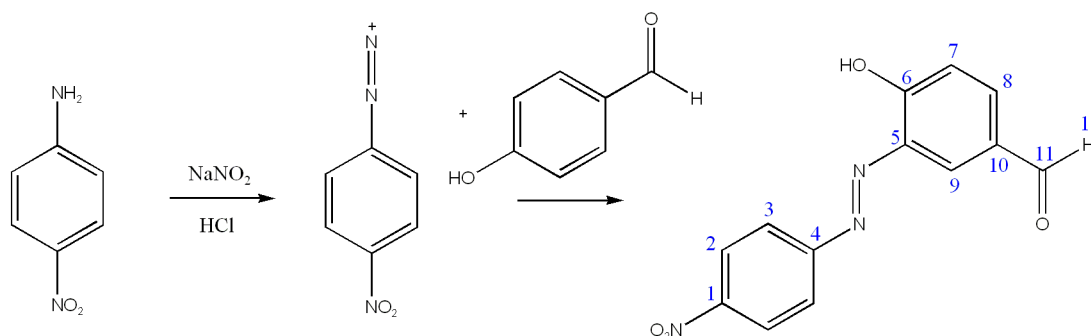
m/z_{gef} 180.2 [M]⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 53.33	H: 4.48	N: 15.55	(O: 26.64)
	gef. (%)	C: 53.44	H: 4.46	N: 15.54	

UV/Vis (Acetonitril, Banden [nm])

λ = 252 (Aromat); 352 (Nitron)

5.4.8.3 4-Hydroxy-3-(4-nitro-phenylazo)-benzaldehyd (39)



4.14 g 4-Nitroanilin (30 mmol) werden unter heftigem Rühren in 18 ml eiskalter, halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und eine Lösung von 3.64 g Natriumnitrit (30 mmol) in 11 ml Wasser langsam zugegeben. Dabei wird die Temperatur der Lösung unter 5 °C gehalten.

Experimenteller Teil

Die entstandene grünlich-braune Suspension wird langsam zu einer gekühlten Lösung von 3.66 g 4-Hydroxybenzaldehyd (30 mmol) in 40 ml 2 N NaOH-Lösung gegeben. Dabei wird die Temperatur unter 10 °C gehalten.

Der entstandene rotbraune Feststoff wird abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.7 g (33.3 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3098 (w) (v, C-H_{arom}); 1690 (s) (v, C=O_{Aldehyd}); 1604 (m), 1587 (m), 1494 (m) (v, C=C_{arom}); 1524 (s), 1341 (s) (v, NO₂); 864 (m), 851 (m) (δ, C-H_{arom}); weiter Banden: 1277 (m), 1190 (m), 1143 (m), 1115 (m), 792 (m), 732 (m), 684 (m), 516 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

9.96 (s, 1H, 12); 8.48 (d, 1H, 9); 8.37 (d, 2H, 2); 8.01 (d, 2H, 3); 7.94 (d, 1H, 8); 7.15 (d, 1H, 7);

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

190.06 (11); 158.49 (6); 153.84 (4); 149.59 (1); 137.67 (5); 137.31 (8); 130.34 (9+10); 125.56 (2); 123.57 (3); 120.22 (7);

Schmelzpunkt: 190 °C (Zersetzung)

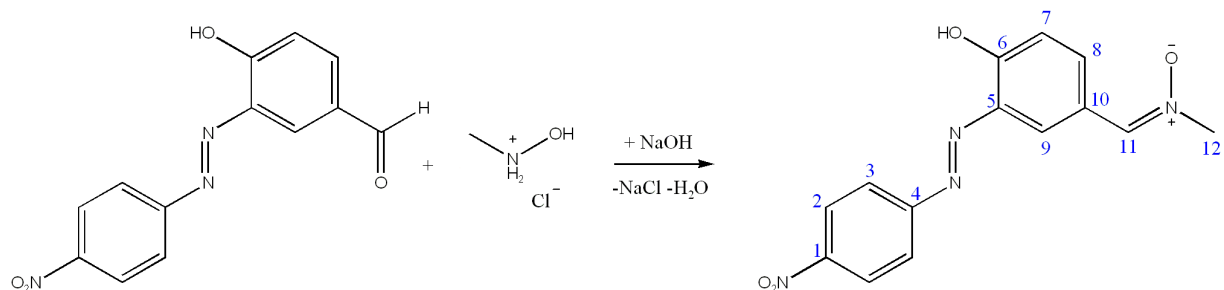
MS EI m/z_{ber} 271.2 [M]⁺⁺ berechnet für C₁₃H₉N₃O₄

 m/z_{gef} 271.2 [M]⁺⁺

UV/Vis (Acetonitril, Banden [nm])

λ = 195, 277, 325, 383

5.4.8.4 N-Methyl-[4-hydroxy-3-(4-nitro-phenylazo)-benzyl]-iminoxid (40)



2.5 g 4-Hydroxy-3-(4-nitro-phenylazo)-benzaldehyd (9.2 mmol) werden in 50 ml EtOH gegeben und eine Lösung von 0.4 g NaOH (10mmol) und 0.84 g N-Methylhydroxylamin hydrochlorid (10 mmol) in 20 ml EtOH zugefügt. Es wird 3 h gerührt und anschließend das Produkt abfiltriert.

Ausbeute: 1.5 g (54.3 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3099 (w) (v, C-H_{arom}); 2996 (w) (v, CH₃); 1586 (m) (v, C=N); 1605 (m) 1519 (m), 1491 (m) (v, C=C_{arom}); 1171 (s) (v, N⁺-O⁻); weiter Banden: 1491 (m), 1421 (m), 1401 (m), 1343 (s), 1282 (m), 1185 (m), 1142 (m), 1104 (m)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

11.30 (s, 1H, 13); 8.89 (s, 1H, 9); 8.44 (d, 2H, 2); 8.23 (d, 2H, 3); 8.17 (d, 1H, 8); 7.87 (s, 1H, 11) 7.19 (d, 1H, 7); 3.76 (s, 3H, 12)

Schmelzpunkt: 230 °C (Zersetzung)

MS EI m/z_{ber} 300.3 [M]⁺⁺ berechnet für C₁₃H₉N₃O₄
 m/z_{gef} 300.3 [M]⁺⁺

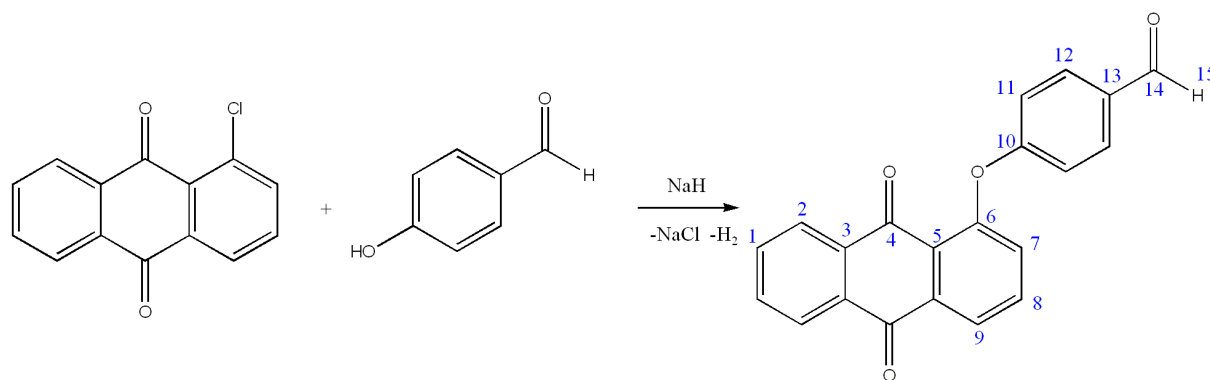
Experimenteller Teil

C, H, N	ber. (%):	C: 57.57	H: 3.34	N: 15.49	(O: 23.60)
	gef. (%)	C: 55.44	H: 3.79	N: 18.62	

UV/Vis (Acetonitril, Banden [nm])

$\lambda = 324, 480$

5.4.8.5 4-(9,10-Dioxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-benzaldehyd (41)



1 g 60 %ige Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl wird in 50 ml trockenem THF vorgelegt und langsam 3 g 4-Hydroxybenzaldehyd (24.57 mmol) in 50 ml THF zugetropft. Nach 1 h wird 30 min unter Rückfluss gekocht und portionsweise 5g 1-Chloranthrachinon (20.6 mmol) zugegeben. Es wird 48 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

Ausbeute: 5 g (74 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3048 (w) (v, C=C-H_{arom}); 1678 (s) (v, C=O_{Aldehyd}); 1645 (s) (v, C=O_{Keton}); 1605 (s), 1579 (m), 1501 (m) (v, C=C_{arom})

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

9.91 (s, 1H, 15); 8.25 (d, 2H, 2); 7.83 (d, 2H, 12); 7.78 (t, 1H, 8); 7.70 (d, 2H, 1); 7.59 (d, 1H, 9); 7.38 (d, 1H, 7); 6.95 (d, 2H, 11)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

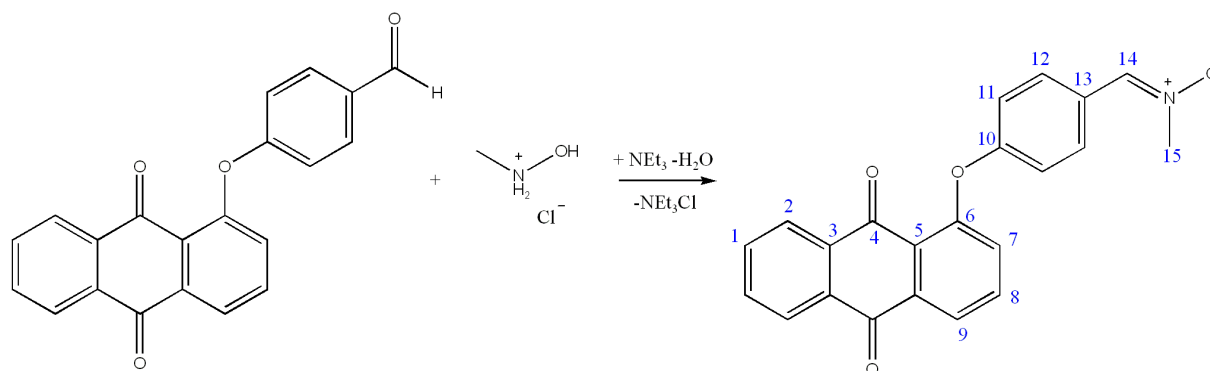
190.76 (14); 185.33, 183.65 (4); 163.12 (10); 149.32 (6); 134.12 (8); 132.66 (12); 132.31, 129.87 (3); 130.18 (1) 130.99 (13); 125.78, 131.54 (5); 122.55 (2); 120.29 (7); 114.88 (11); 113.11 (9)

MS EI m/z_{ber} 328.3 [M]⁺ berechnet für C₂₁H₁₂O₄

m/z_{gef} 328.1 [M]⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 76.82	H: 3.68	N: 0.00	(O: 19.49)
	gef. (%)	C: 76.73	H: 3.48	N: 0.00	

**5.4.8.6 N-Methyl-4-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-benzyl-
iminoxid (42)**



0.5 g Aldehyd (1.52 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und eine Lösung aus 0.15 g N-Methylhydroxylamin hydrochlorid (1.81 mmol) und 0.18 g NEt₃ (1.78 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ zuzufiltriert. Nach 30 min wird das rote Produkt abfiltriert und aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 5 g (74 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3054 (w) (v, C=C-H_{arom}); 1639 (s) (v, C=O_{Keton}); 1601 (s), 1584 (m), 1504 (m) (v, C=C_{arom}); 1580 (m) (v, C=N⁺); 1172 (s) (v, N⁺-O⁻)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

8.25 (d, 2H, **2**); 8.08 (d, 2H, **12**); 7.77 (t, 1H, **8**); 7.72 (d, 2H, **1**); 7.57 (d, 1H, **9**); 7.43 (d, 1H, **7**); 7.16 (s, 1H, **14**); 6.83 (d, 2H, **11**) 3.81 (s, 3H, **15**)

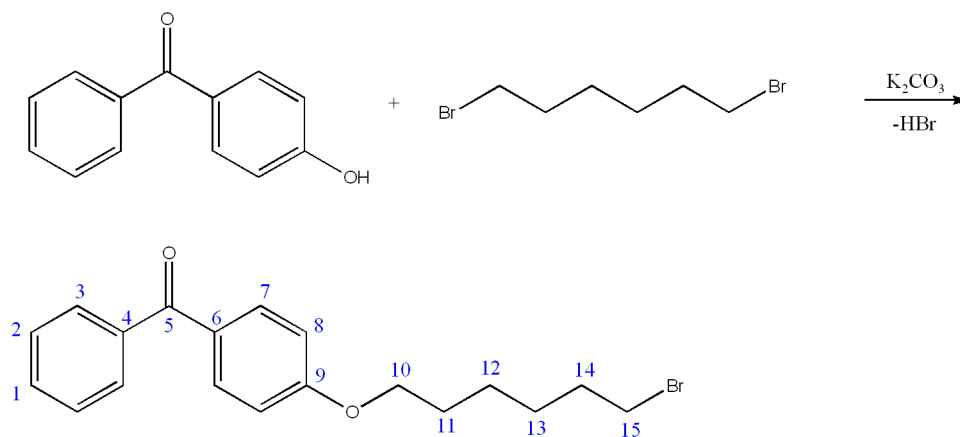
¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

185.53, 183.62 (**4**); 160.04 (**10**) 149.31 (**6**); 137.44 (**14**); 134.33 (**8**); 133.05 (**12**); 132.28, 130.12 (**3**); 130.18 (**1**); 125.67, 131.55 (**5**); 123.67 (**13**); 122.56 (**2**); 120.33 (**7**); 115.12 (**11**) 113.08 (**9**); 53.21 (**15**)

MS EI m/z_{ber} 357.3 [M]⁺⁺ berechnet für C₂₂H₁₅NO₄
 m/z_{gef} 357.4 [M]⁺⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 73.94	H: 4.23	N: 3.92	(O: 17.91)
	gef. (%)	C: 74.11	H: 4.32	N: 3.90	

5.4.8.7 [4-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-phenyl-methanon (**43**)



Experimenteller Teil

3 g 4-Hydroxybenzophenon (15.1 mmol), 14.8 g 1,6-Dibromhexan (60.5 mmol) und 2.2 g K_2CO_3 (15.9 mmol) werden in 50 ml Acetonitril gemischt und 22 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Ethylacetat versetzt und der zurückbleibende Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird mit n-Hexan versetzt. Im Kühlschrank fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und aus Ethylacetat/n-Hexan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.2 g (40.2 %)

FT-IR (ATR): $[cm^{-1}]$

3049 (w) (v, C=C- H_{arom}); 2941 (m), 2864 (v, CH_2); 1637 (s) (v, C=O $_{Keton}$); 1596 (s), 1575 (m), 1502 (m) (v, C=C $_{arom}$); 1473 (m), 1443 (m) (δ , CH_2); 1282 (m), 1171 (m), 1148 (m), 1114 (m) (v, C-O); weitere Banden: 1305 (m), 1016 (m), 936 (m), 919 (m), 846 (s), 794 (m), 690 (m), 622 (m)

1H -NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]

7.75 (d, 2H, **3**); 7.68 (d, 2H, **7**); 7.49 (t, 1H, **1**); 7.40 (t, 2H, **2**); 6.87 (dd, 2H, **8**); 3.98 (t, 2H, **10**); 3.36 (t, 2H, **15**); 1.74-1.87 (m, 4H, **11+14**); 1.45-1.49 (m, 4H, **12+13**)

^{13}C -NMR (125MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]

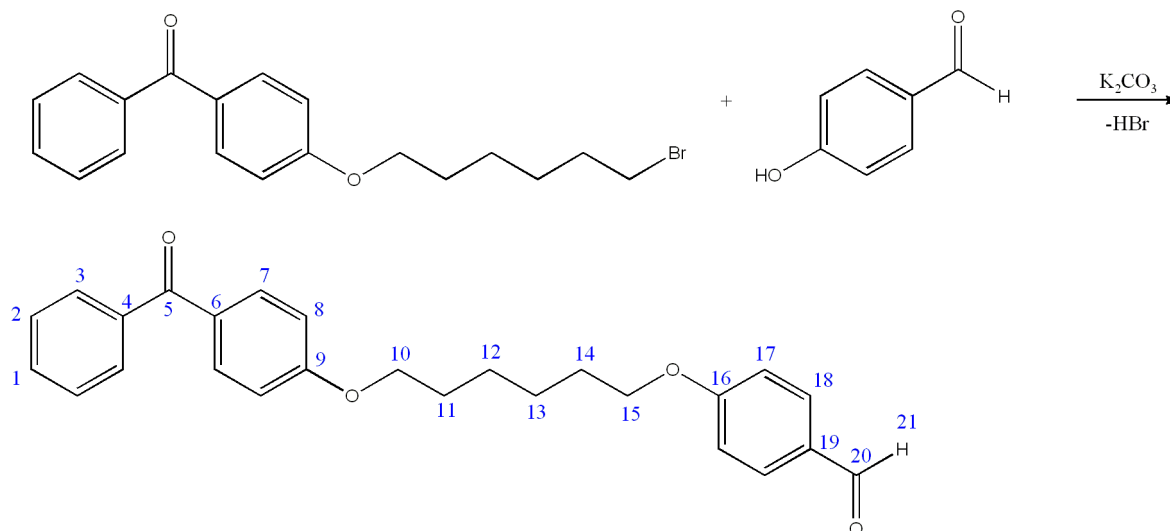
196.00 (**5**); 163.16 (**9**); 138.74 (**4**); 133.00 (**3**); 132.28 (**1**); 130.41 (**6**); 130.14 (**2**); 128.59 (**7**); 114.41 (**8**); 68.40 (**10**); 34.17 (**15**); 33.04 (**14**); 29.36 (**11**); 28.29 (**12**); 25.66 (**13**)

Schmelzpunkt: 55 °C

MS EI m/z_{ber} 360.1 $[M]^{++}$ berechnet für $C_{19}H_{21}BrO_2$
 m/z_{gef} 360.3 $[M]^{++}$

C, H, N	ber. (%):	C: 63.17	H: 5.86	N: 0.00	(O: 30.97)
	gef. (%)	C: 62.94	H: 5.73	N: 0.00	

5.4.8.8 4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy]-benzaldehyd (44)



2 g [3-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-phenyl-methanon (5.5 mmol), 0.68 g 4-Hydroxybenzaldehyd (5.5 mmol) und 0.8 g K_2CO_3 (5.8 mmol) werden in 100 ml Acetonitril gemischt und 22 h unter Rückfluss gekocht. Es wird heiß filtriert. Im Filtrat bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1.7 g (79.8 %)

FT-IR (ATR): $[cm^{-1}]$

3053 (w) (v, $C=C-H_{arom}$); 2940 (m), 2861 (v, CH_2); 1682 (s) (v, $C=O_{Aldehyd}$); 1640 (s) (v, $C=O_{Keton}$); 1601 (s), 1575 (m), 1509 (m) (v, $C=C_{arom}$); 1473 (m), 1443 (m) (δ , CH_2); 1251 (s), 1172 (m), 1147 (m), 1112 (m) (v, $C-O$); weitere Banden: 1305 (m), 1016 (m), 942 (m), 923 (m), 842 (m), 797 (m), 738 (m), 701 (s), 651 (m), 619 (m)

1H -NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]

9.81 (s, 1H, 21); 7.77 (d, 2H, 18); 7.75 (d, 2H, 3); 7.68 (d, 2H, 7); 7.50 (t, 1H, 1); 7.40 (t, 2H, 2); 6.92 (d, 2H, 17); 6.87 (d, 2H, 8); 4.00 (t, 4H, 10+15); 1.80 (m, 4H, 11+14); 1.48-1.55 (m, 4H, 12+13)

^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3): δ [ppm]

195.99 (5); 191.24 (20); 164.57 (16); 163.17 (9); 138.72 (4); 132.99 (3); 132.42 (18); 132.29 (1); 130.42 (6); 130.23 (19); 130.13 (2); 128.59 (7); 115.14 (17); 114.40 (8); 68.61, 68.45 (10+15); 29.46, 29.42 (11+14); 26.22, 26.21 (12+13)

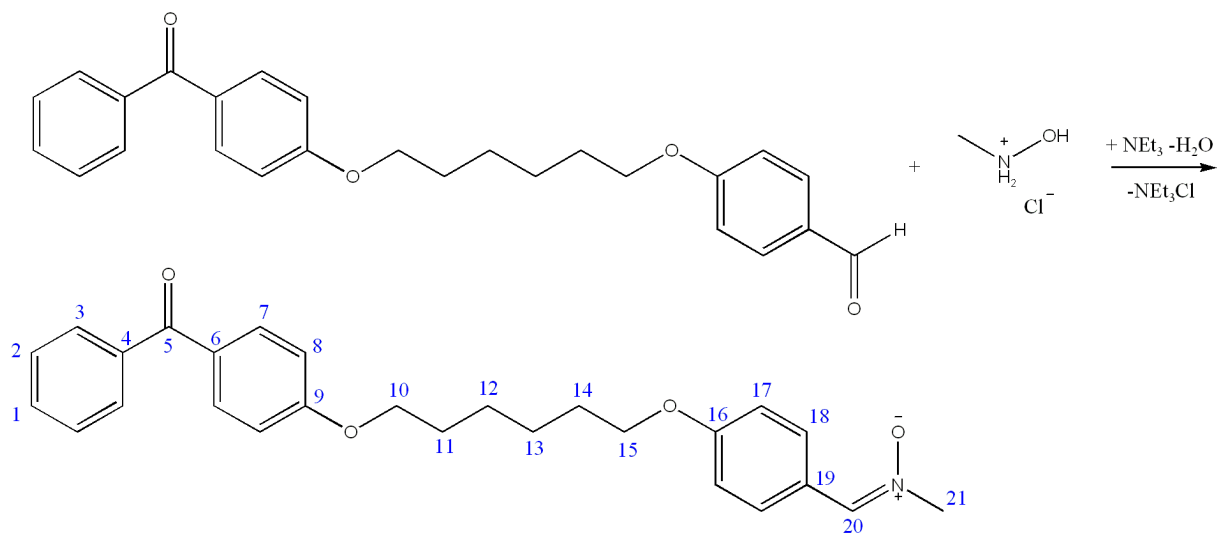
Schmelzpunkt: 108 °C

MS EI m/z_{ber} 402.4 $[\text{M}]^{++}$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$

m/z_{gef} 402.4 $[\text{M}]^{++}$

C, H, N	ber. (%):	C: 77.59	H: 6.51	N: 0.00	(O: 15.90)
	gef. (%):	C: 77.61	H: 6.47	N: 0.00	

5.4.8.9 N-Methyl-4-[6-(4-benzoylphenoxy)-hexyloxy-benzyl]-iminoxid (45)



1.2 g Aldehyd (3 mmol), 0.3 g N-Methylhydroxylaminhydrochlorid (3.6 mmol) und 0.35 g Triethylamin (3.5 mmol) werden in 50 ml EtOH gelöst. Nach 2 h wird der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 0.7 g (54.2 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3049 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2939 (m), 2864 (v, CH₂); 1637 (s) (v, C=O_{Keton}); 1596 (s), 1567 (m), 1502 (m) (v, C=C_{arom}); 1465 (m), 1442 (m) (δ, CH₂); 1394 (m) (δ, CH₃); 1246 (m), 1163 (m), 1148 (m), 1114 (m) (v, C-O); weitere Banden: 1305 (m), 1016 (m), 937 (m), 921 (m), 846 (s), 795 (m), 738 (m), 690 (s), 622 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

8.12 (d, 2H, 18); 7.75 (d, 2H, 3); 7.68 (d, 2H, 7); 7.50 (t, 1H, 1); 7.40 (t, 2H, 2); 7.22 (s, 1H, 20); 6.85-6.90 (2d, 4H, 8+17); 3.95-4.00 (2t, 4H, 10+15); 3.77 (s, 3H, 21); 1.76-1.80 (m, 4H, 11+14); 1.48-1.55 (m, 4H, 12+13)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

196.00 (5); 163.20 (9); 161.05 (16); 138.74 (4); 135.39 (20); 132.99 (18); 132.26 (1); 130.85 (3); 130.38 (6); 130.13 (2); 128.59 (7); 123.72 (19); 114.74 (17); 114.41 (8); 68.47, 68.27 (10+15); 54.33 (21); 31.35 (11+14); 26.22 (12+13)

Schmelzpunkt: 112 °C

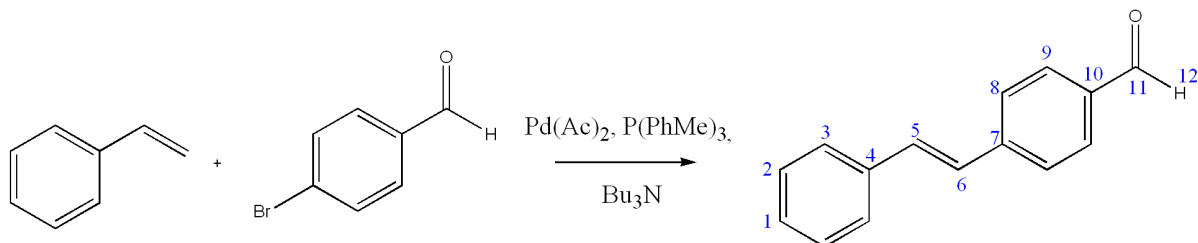
MS EI m/z_{ber} 431.2 [M]⁺⁺ berechnet für C₂₇H₂₉NO₄
 m/z_{gef} 431.3 [M]⁺⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 75.15	H: 6.77	N: 3.25	(O: 14.83)
	gef. (%)	C: 75.28	H: 6.66	N: 3.13	

UV/Vis (Acetonitril, Banden [nm])

λ = 196, 224 (Aromat); 294 (Nitron)

5.4.8.10 4-Styryl-benzaldehyd (46)



3 g Styrol (28.8 mmol), 5.33 g 4-Brombenzaldehyd (28.8 mmol), 27 mg Pd(Ac)₂ (0.12 mmol), 183 mg Tri-p-tosylphosphin (0.6 mmol) und 5.56 g Tributylamin (30 mmol) werden im sekurierten Kolben in 60 ml trockenem Dioxan gemischt und 4 h unter Rückfluss gekocht. Der Palladium-Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird mit H₂O versetzt und 3x mit EtOAc ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das gelbliche Pulver wird 2x aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 3.3 g (55.0 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3081 (w), 3027 (w) (v, C=C-H); 2819 (w), 2728 (w) (v, C-H_{Aldehyd}); 1692 (m) (v, C=O_{Aldehyd}); 1589 (m) 1562 (m) (v, C=C_{arom}); 817 (s), 759 (s), 687 (s) (δ, C-H_{arom}); weitere Banden: 968 (s), 791 (m), 712 (m), 531 (s)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

trans-Stilben (94 %)

9.93 (s, 1H, 12); 7.80 (d, 2H, 9); 7.59 (d, 2H, 8); 7.48 (d, 2H, 3); 7.32 (t, 2H, 2); 7.24 (t, 1H, 1); 7.20 (d, 1H, J=16.4, 6); 7.07 (d, 1H, J=16.4, 5)

zus. Peaks des cis-Stilben (6 %)

9.88(s, 1H); 7.66 (d, 2H); 6.89 (d, 1H, J=12.3 Hz); 6.55 (d, 1H, J=12.3 Hz)

^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3): δ [ppm]

192.05 (11); 143.84 (7); 136.95 (4); 135.74 (10); 132.62 (9); 130.66 (8); 129.26 (2); 128.92 (1); 127.74 (3); 127.32 (5+6)

Schmelzpunkt: 113 °C

MS EI m/z_{ber} 208 $[\text{M}]^{+}$ berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$

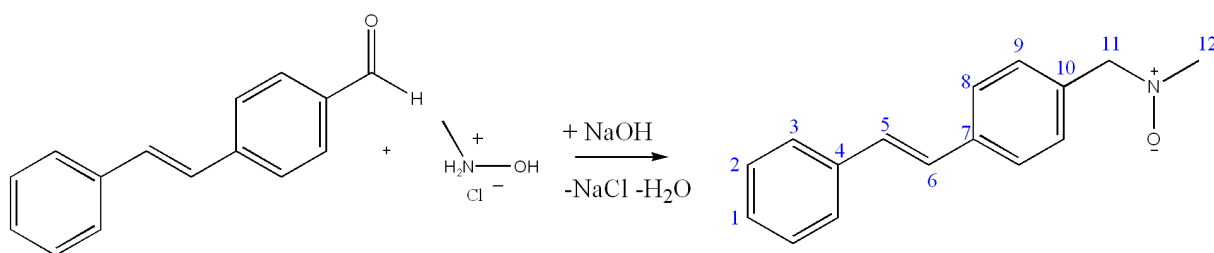
m/z_{gef} 208 $[\text{M}]^{+}$

C, H, N	ber. (%):	C: 86.51	H: 5.81	N: 0.00	(O: 7.68)
	gef. (%)	C: 86.31	H: 5.81	N: 0.00	

UV/Vis (Ethanol, Banden [nm])

$\lambda = 200, 234, 330$ (Aromat)

5.4.8.11 N-Methyl-(4-styryl-benzyl)-iminoxid (47)



1 g 4-Styrylbenzaldehyd (4.8 mmol) wird in 30 ml EtOH gegeben und eine Lösung von 0.5 g N-Methylhydroxylamin hydrochlorid (6 mmol) und 0.2 g NaOH (5 mmol) in 20 ml EtOH zugefügt. Es wird 30 min unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert ein gelber Feststoff aus, der filtriert und aus EtOH umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.6 g (52.7 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3081 (w), 3023 (w) (v, C=C-H); 2942 (w) (v, CH₃); 1600 (m), 1547 (m), 1506 (m) (v, C=C_{arom}) 1582 (m) (v, C=N); 1165 (s) (v, N⁺-O⁻); weitere Banden: 1412 (m), 962 (m), 945 (m), 837 (m), 758 (s), 692 (s), 588 (s), 543 (s)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

8.14 (d, 2H, J=8.3Hz, 9); 7.49 (d, 2H, J=8.4Hz, 8); 7.46 (d, 2H, J=7.88, 3); 7.30 (t, 2H, J=7.88/7.25, 2); 7.29 (s, 1H, 11); 7.21 (t, 1H, J=7.25/7.25, 1); 7.12 (d, 1H, J=16.39, 6); 7.03 (d, 1H, J=16.39, 5); 3.82 (s, 3H, 12)

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

139.74 (7); 137.40 (4); 135.40 (11); 130.58 (8); 129.99 (10); 129.19 (9); 128.43 (2); 128.29 (1); 127.10 (3); 126.95 (5+6); 54.78 (12)

Schmelzpunkt: 200 °C

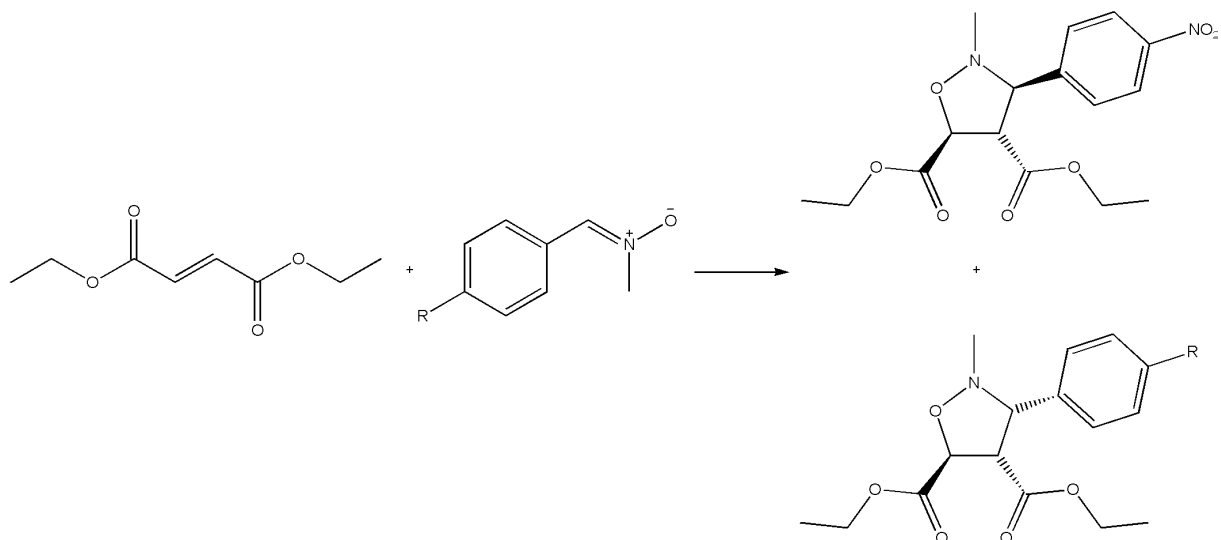
MS EI m/z_{ber} 237.1 [M]⁺⁺ berechnet für C₁₆H₁₅NO
 m/z_{gef} 237.1 [M]⁺⁺

C, H, N	ber. (%):	C: 80.98	H: 6.37	N: 5.90	(O: 6.74)
	gef. (%)	C: 80.85	H: 6.37	N: 5.90	

UV/Vis (Ethanol, Banden [nm])

λ = 200, 234, 330 (Aromat); 350 (Nitron)

5.4.9 Synthese von Isoxazolidinen



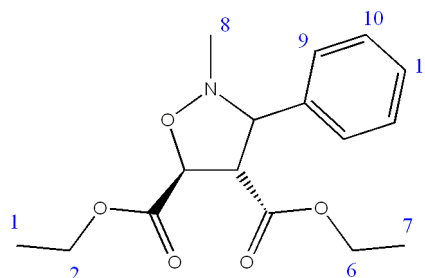
0.127 g Fumarsäurediethylester (0.74 mmol) und 0.74 mmol Nitron (x g) werden in y ml Lösungsmittel gelöst und 24 h bei 70 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mittels Flash-Chromatographie in CH₂Cl₂ gereinigt.

5.4.9.1 2-Methyl-3-phenyl-isoxazolidin-4,5-difumarsäurediethylester (48)

x = 0.1 g

y = 0.3 ml Acetonitril

Ausbeute: 0.2 g (88.0 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3062 (w), 3024 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2982 (m), 2936 (w), 2904 (w), 2872 (w) (v, CH₂, CH₃); 1729 (s) (v, C=O_{Ester}); 1603 (w), 1587 (w), 1494 (w) (v, C=C_{arom}); 1455 (m) (δ, -CH₂); 1370 (m) (δ, -CH₃); 724 (m), 699 (m) (v, C=C_{arom}); weitere Banden: 1265 (m), 1180 (s); 1026 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

all-trans-Verbindung

7.28-7.43 (m, 5H, 9+10+11); 4.90 (d, 1H, J=4.1Hz, 3); 4.13-4.26 (m, 4H, 2+6); 3.74 (dd, 1H, J=4.1/7.25 Hz, 4); 3.69 (d, 1H, J=7.25 Hz, 5); 2.47 (s, 3H, 8); 1.25 (t, 3H, 1); 1.14 (t, 3H, 7)

H3/H4-cis-Verbindung (30%)

4.94 (d, 1H, J=7.25Hz, 3); 4.06-4.12 (m, 4H, 2+6); 3.97 (d, 1H, J=7.6Hz, 5); 3.57 (dd, 1H, J=7.25/7.6Hz, 4); 2.56 (s, 3H, 8); 1.22 (t, 3H, 1); 0.70 (t, 3H, 7); weitere Peaks konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

C, H, N	ber. (%):	C: 62.53	H: 6.89	N: 4.56	(O: 26.03)
	gef. (%)	C: 62.43	H: 6.88	N: 4.58	

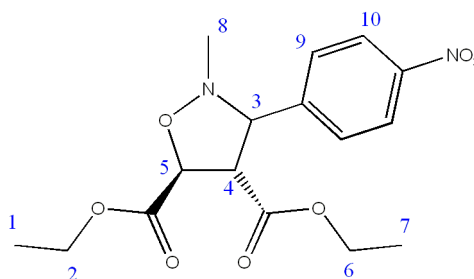
MALDI-TOF m/z_{ber} 307.3 berechnet für C₁₆H₂₁NO₅
 m/z_{gef} 308.1 [M+H]⁺

5.4.9.2 2-Methyl-3-(4-nitro-phenyl)-isoxazolidin-4,5-fumarsäurediethylester (49)

x = 0.13 g

y = 0.3 ml Acetonitril

Ausbeute: 0.22 g (84.4 %)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3116 (w), 3078 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2982 (m), 2942 (w), 2904 (w), 2872 (w) (v, CH₂, CH₃); 1729 (s) (v, C=O_{Ester}); 1600 (m) (v, C=C_{arom}); 1522 (s), 1346 (s) (v, -NO₂); 1464 (m) (δ, -CH₂); 1370 (m) (δ, -CH₃); 855 (m) (v, C=C_{arom}); weitere Banden: 1264 (m), 1183 (s); 1024 (s)

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

all-trans-Verbindung

8.27 (d, 2H, 10); 7.65 (d, 2H, 9); 4.97 (d, 1H, J=4.1Hz, 3); 4.16-4.26 (m, 4H, 2+6); 3.96 (d, 1H, J=7.8 Hz, 5); 3.77 (dd, 1H, J=4.1/7.8Hz, 4); 2.52 (s, 3H, 8); 1.25 (t, 3H, 1); 1.17 (t, 3H, 7)

H3/H4-cis-Verbindung (28%)

8.23 (d, 2H, 10); 7.59 (d, 2H, 9); 4.95 (d, 1H, J=7.2Hz, 3); 4.51 (d, 1H, J=8.2, 5); 4.08-4.14 (m, 4H, 2+6); 2.62 (s, 3H, 8); 1.23 (t, 3H, 1); 0.77 (t, 3H, 7); weitere Peaks konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

C, H, N	ber. (%):	C: 54.54	H: 5.72	N: 7.95	(O: 31.79)
	gef. (%)	C: 54.51	H: 5.70	N: 7.98	

MALDI-TOF	m/z _{ber}	352.3 berechnet für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₇
	m/z _{gef}	353.3 [M+H] ⁺

5.4.9.3 2-Methyl-3-[4-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-1-yloxy)-phenyl]-isoxazolidin-4,5-fumarsäurediethylester (50)

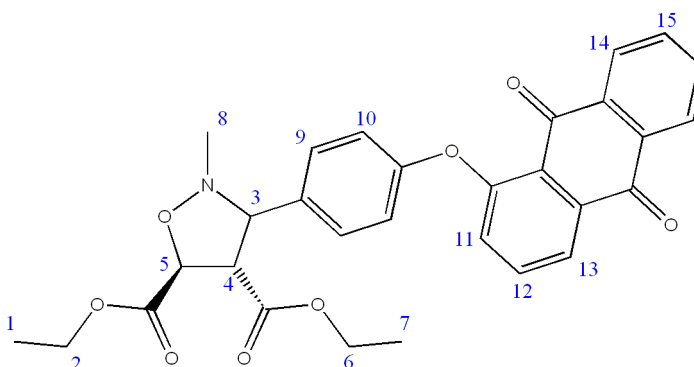
x = 0.28 g

y = 1 ml Acetonitril

Ausbeute: 0.37 g (94.4 %)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3061 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2986 (w), 2935 (m), 2871 (w) (v, CH₂, CH₃); 1730 (s) (v, C=O_{Ester}); 1644 (m) (v, C=O_{Keton}); 1598 (s), 1579 (m), 1499 (m) (v, C=C_{arom}); 1474 (m) (δ, CH₂); 1380 (m) (δ, CH₃); 1271 (s), 1142 (s) (v, C-O)



¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

8.24 (d, 2H, 14) 7.74 (t, 1H, 12); 7.65 (d, 2H, 15); 7.55 (d, 1H, 13); 7.45 (d, 1H, 11); 7.18 (d,

2H, 10); 6.86 (d, 2H, 9); 4.99 (d, 1H, J=4.2Hz, 3); 4.15-4.25 (m, 4H, 2+6); 3.85 (d, 1H, J=7.9 Hz, 5); 3.78 (dd, 1H, J=4.2/7.9Hz, 4); 2.45 (s, 3H, 8); 1.23 (t, 3H, 1); 1.16 (t, 3H, 7)

C, H, N	ber. (%):	C: 68.04	H: 5.14	N: 2.65	(O: 24.17)
	gef. (%)	C: 67.86	H: 5.10	N: 2.66	

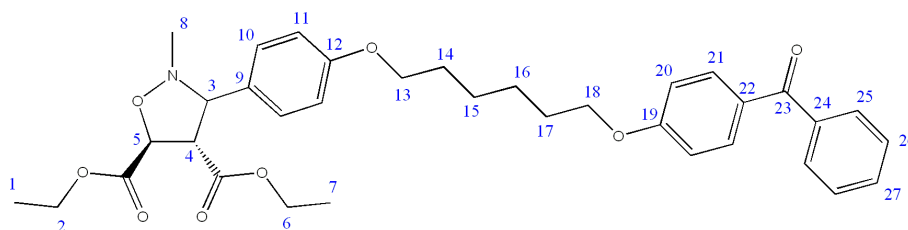
MALDI-TOF m/z_{ber} 529.5 berechnet für C₃₀H₂₇NO₈
 m/z_{gef} 530.6 [M+H]⁺

5.4.9.4 3-{4-[6-(4-Benzoyl-phenoxy)-hexyloxy]-phenyl}-2-methyl-isoxazolidin-4,5-fumarsäurediethylester (51)

x = 0.32 g

y = 0.7 ml Acetonitril

Ausbeute: 0.41 g (91.9)



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3062 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2986 (w), 2938 (m), 2869 (w) (v, CH₂, CH₃); 1731 (s) (v, C=O_{Ester}); 1651 (m) (v, C=O_{Keton}); 1599 (s), 1577 (m), 1510 (m) (v, C=C_{arom}); 1470 (m), 1446 (m) (δ, CH₂); 1370 (m) (δ, CH₃); 1251 (s), 1172 (s), 1022 (s) (v, C-O); 843 (m), 794 (s), 740 (m), 702 (m) (δ, C=C-H_{arom}); weitere Banden: 624 (m)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

all-trans-Verbindung

7.75 (d, 2H, 21); 7.68 (d, 2H, 25); 7.49 (t, 1H, 27); 7.40 (t, 2H, 26); 7.21 (d, 2H, 10); 6.87 (d, 2H, 20); 6.79 (d, 2H, 11); 4.80 (d, 1H, J=4.4 Hz, 3); 4.20-4.30 (m, 2H, 6); 4.05-4.15 (m, 2H, 2); 3.90-3.99 (2t, 4H, 13+18); 3.78 (dd, 1H, J=4.4Hz/8.0 Hz, 4); 3.56 (d, 1H, J=8.0 Hz, 5); 2.52 (s, 3H, 8); 1.74-1.80 (m, 4H, 14+17); 1.49 (m, 4H, 15+16); 1.27 (t, 3H, 1); 1.14 (t, 3H, 7)

H3/H4-cis-Verbindung (9%)

5.07 (d, 1H, J= 6.1Hz 3); 2.71 (s, 3H, 8); 0.78 (t, 3H, 7); weitere Peaks konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ [ppm]

195.98 (23); 171.69, 171.55 (28+29) 163.20 (12); 159.65 (19); 138.73 (24); 132.99 (25); 132.27 (27); 130.36 (22); 130.13 (26); 129.69, 129.67 (9+10); 128.59 (21); 115.05 (11); 114.40 (20); 87.85 (5); 74.18 (3); 68.50, 68.19 (13+18); 62.21, 61.86 (2+6); 47.88 (4); 40.98 (8) 29.60, 29.47 (14+17); 26.25 (15+16); 14.54 (1+7)

C, H, N	ber. (%):	C: 69.63	H: 6.85	N: 2.32	(O: 21.20)
	gef. (%)	C: 69.54	H: 6.93	N: 2.33	

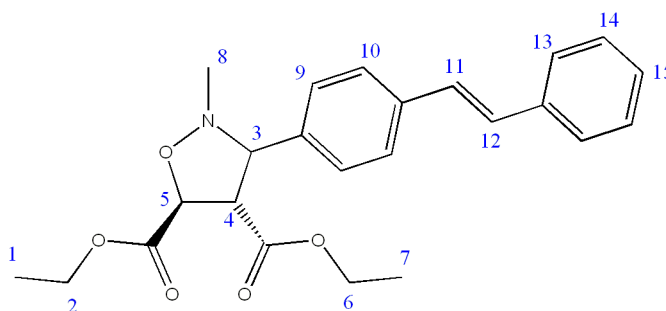
MALDI-TOF	m/z _{ber}	603.7 berechnet für C ₃₅ H ₄₁ NO ₈
	m/z _{gef}	604.8 [M+H] ⁺

5.4.9.5 2-Methyl-3-(4-styryl-phenyl)-isoxazolidin-4,5-fumarsäurediethylester (52)

x = 0.18 g

y = 1 ml CHCl₃

Ausbeute:



FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3062 (w) (v, C=C-H_{arom}); 2986 (w), 2938 (m), 2869 (w) (v, CH₂, CH₃); 1731 (s) (v, C=O_{Ester}); 1651 (m) (v, C=O_{Keton}); 1599 (s), 1577 (m), 1510 (m) (v, C=C_{arom}); 1470 (m), 1446 (m) (δ, CH₂); 1370 (m) (δ, CH₃); 1251 (s), 1172 (s), 1022 (s) (v, C-O); 843 (m), 794 (s), 740 (m), 702 (m) (δ, C=C-H_{arom}); weitere Banden: 624 (m)

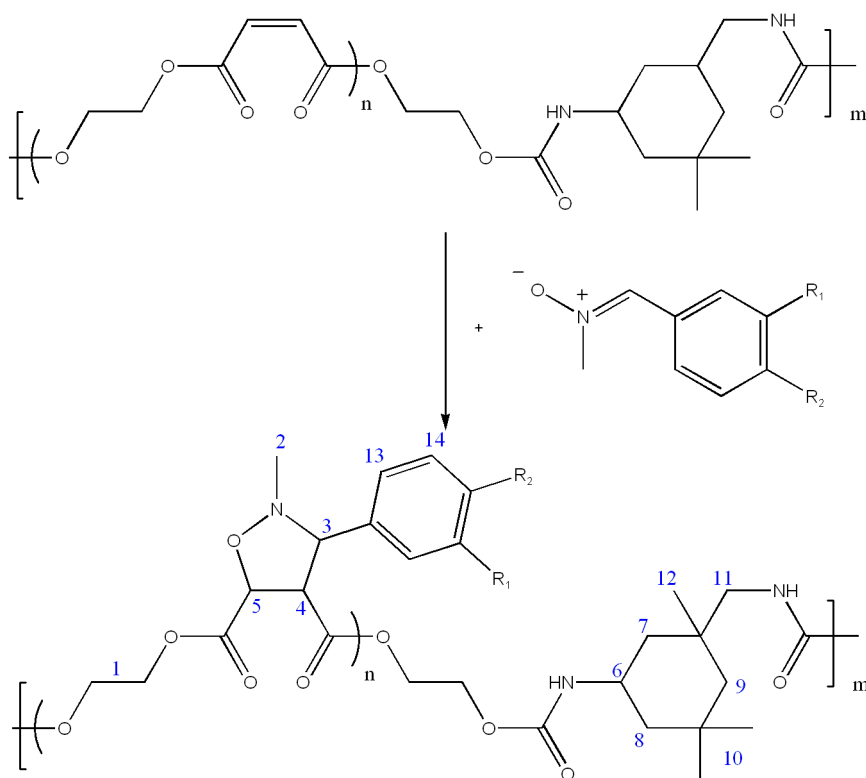
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7.43 (2xd, 4H, 10+13); 7.30 (m, 4H, 9+14); 7.21 (t, 1H, 15); 7.03 (d, 2H, J=2.52 Hz, 11+12); 4.83 (d, 1H, J=4.41 Hz, 3); 4.21-4.31 (m, 2H, 6); 4.04-4.16 (m, 2H, 2); 3.83 (dd, 1H, J=4.41/8.64 Hz, 4); 3.85 (d, 1H, J=8.64 Hz, 5); 2.56 (s, 3H, 8); 1.28 (t, 3H, 1); 1.16 (t, 3H, 7)

C, H, N	ber. (%):	C: 70.40	H: 6.65	N: 3.42	(O: 19.54)
	gef. (%)	C: 70.32	H: 6.64	N: 3.48	

MALDI-TOF m/z_{ber} 409.4 berechnet für C₂₄H₂₇NO₅
 m/z_{gef} 410.2 [M+H]⁺

5.4.10 Synthese von PU-Isoxazolidinen



150 mg Oligo(urethan) **35** und 100 mg Nitron werden in 1ml CHCl₃ gelöst und 24 h bei 60°C

erhitzt. Das Produkt wird aus Diethylether gefällt, mehrfach aus Aceton/Diethylether umgefällt und getrocknet.

5.4.10.1 37@PU (53)

$R_1 = H$; $R_2 = H$ ¹⁵

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7.25-7.50 (m, br, 13-15); 4.91 (m, br, 3); 4.30-4.45 (m, br, 1); 3.73 (m, br, 4); 3.65 (m, br, 5); 3.59 (m, br, 6); 2.85 (m, br, 11); 2.50 (m, br, 2) 1.61 (m, br, 7+8); 0.99 (m, br, 9+12); 0.86 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 4800 g/mol; M_n : 3100 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 52 °C

5.4.10.2 38@PU (54)

$R_1 = H$; $R_2 = -NO_2$

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

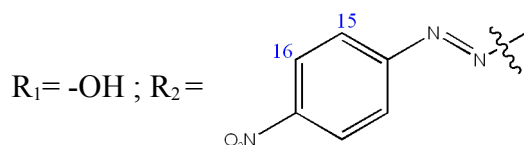
8.25 (m, br, 14); 7.65 (m, br, 13); 4.99 (m, br, 3); 4.30-4.45 (m, br, 1); 3.81 (m, br, 4); 3.62 (m, br, 5); 3.60 (m, br, 6); 2.85 (m, br, 11); 2.46 (m, br, 2) 1.60 (m, br, 7+8); 1.00 (m, br, 9+12); 0.87 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 4500 g/mol; M_n : 2900 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 52 °C

5.4.10.3 40@PU (55)



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

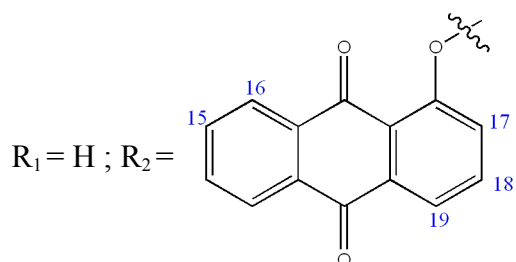
8.37 (m, br, 16); 8.01 (m, br, 15); 7.94 (m, br, 13); 7.15 (m, br, 14); 4.88 (m, br, 3); 4.30-4.45 (m, br, 1); 3.73 (m, br, 4); 3.63 (m, br, 5); 3.55 (m, br, 6); 2.88 (m, br, 11); 2.40 (m, br, 2) 1.59 (m, br, 7+8); 0.98 (m, br, 9+12); 0.86 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 4000 g/mol; M_n : 2700 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 58 °C

5.4.10.4 42@PU (56)



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

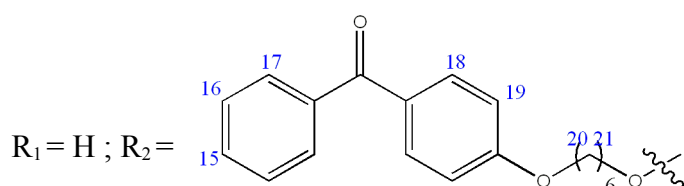
8.23 (m, br, 16); 7.78 (m, br, 14); 7.74 (m, br, 18); 7.65 (m, br, 15); 7.59 (m, br, 19); 7.44 (m, br, 17); 7.20 (m, br, 13); 4.90 (m, br, 3); 4.30-4.45 (m, br, 1); 3.76 (m, br, 4); 3.70 (m, br, 5); 3.54 (m, br, 6); 2.83 (m, br, 11); 2.44 (m, br, 2) 1.55 (m, br, 7+8); 1.05 (m, br, 9+12); 0.93 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 5000 g/mol; M_n : 3200 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 65 °C

5.4.10.5 45@PU (57)



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

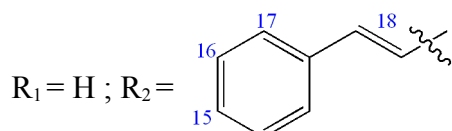
7.73 (m, br, 18); 7.68 (m, br, 17); 7.23 (m, br, 15); 7.17 (m, br, 13); 7.07 (m, br, 16); 6.89 (m, br, 19); 6.78 (m, br, 14); 4.91 (m, br, 3); 4.30-4.45 (m, br, 1); 3.90-4.30 (m, br, 20); 3.75 (m, br, 4); 3.66 (m, br, 5); 3.59 (m, br, 6); 2.85 (m, br, 11); 2.72 (m, br, 2); 1.48-1.77 (m, br, 7+8+21); 0.99 (m, br, 9+12); 0.87 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 5500 g/mol; M_n : 3700 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 50 °C

5.4.10.6 47@PU (58)



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

7.59 (m, br, 14+17), 7.36 (m, br, 13+16); 7.26 (m, br, 15); 7.08 (m, br, 18); 6.50 (m, br, 18) 4.96 (m, br, 3); 4.16-4.40 (m, br, 1); 3.83 (m, br, 4); 3.68 (m, br, 5); 3.59 (m, br, 6); 2.85 (m, br, 11); 2.72 (m, br, 2) 1.46-1.53 (m, br, 7+8); 0.99 (m, br, 9+12); 0.87 (m, br, 10)

GPC (THF)

M_w : 5300 g/mol; M_n : 3400 g/mol; D: 1.5

DSC T_g : 60 °C

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 17.11.2008

- [1] F. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elektronische Ressource, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**
- [2] R. Friedel, *Pioneer Plastic. The making and selling of Celluloid*, University of Wisconsin Press, Madison, **1983**
- [3] D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [4] H.G. Elias, *Makromoleküle. Chemische Struktur und Synthesen (Band1)*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 6. Auflage, 419-422
- [5] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257-272
- [6] A. Wurtz, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, *27*, 241-249
- [7] H. Bergs, Patent *DE 728981*, **1937**
- [8] H. Ulrich, *Macromol. Rev.* **1967**, *11*, 93-133
- [9] H. Ulrich, R. Richter, *Neue Methoden der präparativen organischen Chemie. Bd.6*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**
- [10] L. Thiele, *Acta Polymerica* **1979**, *30*, 323-342
- [11] K.C.Frisch, L.P. Rumaó *Pol. Rev.* **1970**, *5*, 103-149
- [12] A. Farkas, P.F. Strohm, *Ind. Engng. Chem. Fund.* **1965**, *4*, 32-38
- [13] A.E. Oberth, R.S. Brünner, *J. Physical. Chem.* **1968**, *72*, 845-855
- [14] B.G. Alzner, K.C. Frisch, *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 715
- [15] W.F. Abbate, H. Ulrich, *J. appl. Polymer Sci.* **1969**, *13*, 1929-1936
- [16] L. Thiele, R. Becker, H. Frommelt, *Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch.* **1977**, *28*, 343-348
- [17] A.J. Bloodworth, A.G. Davies, *J. chem. Soc.* **1965**, 5238-5244, 6245-6249, 6858-6863
- [18] H.G. Elias, *Makromoleküle. Industrielle Polymere und Synthesen (Band3)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 6.Auflage, 422-426
- [19] K. Uhlig, *Polyurethantaschenbuch*, Hanser Verlag, München/Wien, **1998**
- [20] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075
- [21] K. V. Gothelf, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis* (Eds.: S. Kobayashi, K. A. Jorgensen), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [22] K.A. Jørgensen, K.V. Gothelf, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863-909
- [23] R.S. Atkinson, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **1985**, *82*, 37 - 57
- [24] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *The conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, **1970**, 114
- [25] G. Leroy, M.T. Nguyen, M. Sana, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2459-2468
- [26] J.B. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 71-100

- [27] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98-122
- [28] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley Interscience, New York, **1984**
- [29] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 13, 604-637
- [30] R. Huisgen, H. Seidel, I. Bruning, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1102
- [31] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 16, 742-754
- [32] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357-369
- [33] A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriveren (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1996**
- [34] R. Huisgen, R. Grashey, E. Steingruber, *Tetrahedron Letters* **1963**, 4, 1441-1445
- [35] D.S.C. Black, R.F. Crozier, V.C. Davis, *Synthesis* **1975**, 205-221
- [36] R. Huisgen, H. Seidl, *Tetrahedron Letters* **1963**, 4, 2019-2022
- [37] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3331-3341
- [38] I. Komaromi, J.M.J. Tronchet, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, 366, 147-160
- [39] J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 473-495
- [40] N. Kornblum, R.A. Smiley, R.K. Blackwood, D.C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6269-6280
- [41] H. E. De La Mare, G. M. Coppinger, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1068-1070
- [42] J. Thesing, H. Mayer, *Ann. Chem.* **1957**, 609, 46-57
- [43] F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 2583
- [44] W. Rundel, in Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Stickstoffverbindungen I, 10/4*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1974**, 314
- [45] C. Schenk, T.J. de Boer, *Tetrahedron* **1979**, 35, 147-153
- [46] A. Albin, M. Alpegiani, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 43-71
- [47] J. S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3427-3436
- [48] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 403-419
- [49] K.V. Gothelf, K.A. Jørgensen, *Chem. Comm.* **2000**, 1449-1458
- [50] S. Kanemasa, *Synlett.* **2002**, 9, 1371-1387
- [51] S. Bräse, F. Lauterbach, R.E. Ziegert, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 869-929.
- [52] H. Feuer, *Nitrile oxides, nitrones, and nitronates in organic synthesis; 2.Edition*, John Wiley & Sons, **2008**
- [53] A. Mobinikhaledi, N. Foroughifar, Z. Kalate, *Turk. J. Chem* **2005**, 29, 147-152
- [54] M. Frederickson, *Tetrahedron* **1997**, 53, 403-425
- [55] H.G. Aurich, G. Frenzen, M.G. Rohr, *Tetrahedron* **1994**, 50, 7417-7434
- [56] F. Casuscelli, U. Chiaccio, A. Rescifina, R. Romeo, G. Romeo, S. Tommasini, N. Uccella, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2979-2990

- [57] G. Manecke, J. Klawitter, *Makromolekulare Chemie* **1971**, *142*, 253-257
- [58] H. Agirbas, S. Guner, F. Budak, S. Keceli, F. Kandemirli, N. Shvets, V. Kovalishyn, A. Dimoglo, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 2322-2333
- [59] C.A. Stewart, K. Hyam, G. Wallis, H. Sang, K.A. Robinson, R.A. Floyd, Y. Kotake, K. Hensley, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1999**, *365*, 71-74
- [60] L. Vretik, H. Ritter, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6340-6345
- [61] M. Heinenberg, H. Ritter, *Macromol. Chem Phys.* **1999**, *200*, 1792-1805
- [62] M. Heinenberg, B. Menges, S. Mittler, H. Ritter, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3448-3455
- [63] H. Cinar, *Dissertation* **2008**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [64] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1433-1442
- [65] K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 1-85
- [66] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64
- [67] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569-593
- [68] R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 887-888
- [69] K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts, L.J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301-7315
- [70] S.A. Ali, M.I.M. Wazeer, *JCS Perkin I* **1988**, 597-605
- [71] J. Sims, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5798-5800
- [72] A.Z. Bimanand, K.N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 435-438
- [73] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**
- [74] R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey, H. Seidl, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2568-2584
- [75] A. Liguori, R. Ottana, G. Romeo, G. Sindona, N. Uccella, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1247-1253
- [76] M.D. Gordon, P.V. Alston, A.R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5701-5705
- [77] M. Burdisso, R. Gandolfi, P. Grunanger, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3427-3429
- [78] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863-909
- [79] S.A. Ali, J.H. Khan, M.I.M. Wazeer, H.P. Perzanowski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5979-5986
- [80] R. Huisgen, *10 Jahre Fonds der chemischen Industrie*, Festschrift, Düsseldorf, **1960**, 73-102
- [81] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2291-2297
- [82] D. J. David, H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethanes*, Wiley-Interscience, New York **1969**, 85 – 112
- [83] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2.Auflage, **1996**, 278-279
- [84] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der organischen Chemie*, Teubner, 3. Auflage, Stuttgart, **1998**

- [85] M.L.M. Schilling, H.D. Roth, W.C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4271-4272
- [86] G. Schmid in “*Comprehensive Supramolecular Chemistry*”, J. Szejtli, T. Osa (Hrsgg.), Band 3, Pergamon Press, 1.Aufl, **1996**
- [87] W. Saenger, *Angew Chem.* **1980**, *92*, 343
- [88] G. Wenz, *Angew Chem.* **1994**, *106*, 851
- [89] O. Kretschmann, *Dissertation* **2006**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [90] L. Liu, Q.-X. Guo, *J. Incl. Phen. Macro.* **2002**, *42*, 1
- [91] M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2085
- [92] S. Yasuda, K. Miyake, J. Sumaoka, M. Komiyama, H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3888
- [93] R. Suzuki, T. Matsumoto, K. Tanaka, Y. Takeuchi, T. Taketomi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 108-123
- [94] *Patent* PCT/US87/01126
- [95] H.R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung, Band 1*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1992**, 653-654
- [96] G. Hildenbrand, *Chemie der Kunst- und Farbstoffe*, 1. Auflage, Herder, **1976**, 91
- [97] *Organikum*, 20.Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [98] W. Kratzert, R. Peichert, *Farbstoffe*, 1. Auflage, Quelle & Meyer, **1981**, 10-15
- [99] M. Zayat, P. Garcia-Parejo, D. Levy, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1270–1281
- [100] K. Horie, H. Ando, I. Mita, *Macromolecules* **1987**, *20*, 54-58
- [101] P. Xiao, M. Dai, J. Nie, *J. Appl. Polymer Sci.* **2008**, *108*, 665-670
- [102] R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org Chem* **1972**, *37*, 2320–2322
- [103] M. Iannelli, C. Koopmans, P. Kerep, M. Klink, S. Schmitz, S. Sinnwell, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4709
- [104] H. J. Martin, *Elektrotechnik* **1950**, *9*, 314
- [105] J. Pound, *Elektrowärme* **1959**, *5/6*, 189
- [106] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408
- [107] P. A. Tipler, „Physik“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, korrigierter Nachdruck der 1. Aufl., **1995**
- [108] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1
- [109] C. Gabriek, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213