

**Anwendung der Mikrowelle in der
Polymerchemie:
Synthese von Monomeren und Additiven**

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Sarah Schmitz

aus Duisburg

Mai 2007

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
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: 09.07.2007

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Ritter für die sehr interessante und innovative Themenstellung und seine Betreuung dieser Arbeit. Mit immer neuen Ideen aber auch großem Vertrauen in mein Handeln unterstützte er mich und gab mir neue Antriebskraft wenn Hürden zu nehmen waren. Stets empfing er mich herzlich und schreckte auch vor kleinen Wetten nicht zurück.

Frau Professor Dr. C. Staudt möchte ich sehr für die freundliche Übernahme des Koreferats danken.

Äußerst effektiv und aufbauend, immer aber auch sehr unterhaltsam, waren die zahlreichen Gespräche mit Herrn Kayser, Herrn Morschhäuser und Frau Boberski. Durch ihre Begeisterung und Kreativität verhalfen sie meiner Arbeit zu spannendem Facettenreichtum. Bessere Kooperationspartner kann man sich nicht vorstellen.

Danken möchte ich ganz herzlich meinen netten Arbeitskollegen, die für fachliche und auch sonstige Diskussionen immer ein offenes Ohr hatten.

Insbesondere Daniel Schmitz hatte es als mein Laborkollege nicht immer ganz leicht. Er legte dennoch eine eiserne Geduld an den Tag, sodass unsere Zusammenarbeit sehr harmonisch und äußerst amüsan verlief.

Mina nahm sich Zeit für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und ich danke ihr für die ehrlichen Bemerkungen und Anregungen, die die Arbeit abrundeten.

Dr. Stefan Beutner ist eine große Bereicherung für alle Studenten. Mit viel Witz und Charme hilft er bei diversen Problemen und verzeiht verwirrten Assistenten das Versäumen so manchen Seminars.

Frau Kretschmann durchforstete meine Arbeit mit enormer Schnelligkeit auf diverse Fehler, wofür ich mich bei ihr bedanken möchte.

Melanie möchte ich dafür danken, dass sie immer für mich da ist, mich unterstützt, mir aber auch offen ihre Meinung sagt, was sie daher zu einer wahren Freundin macht.

Ein besonderer Dank richtet sich an dich, Oliver. Mit wochenendlichem Klettern sorgtest du für meine geistige Entspannung und hast mir trotz eigener Arbeit immer gerne mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Meine Familie unterstützte mich in allen Lebenslagen und brachte mir unendliches Vertrauen entgegen. Herzlichst möchte ich mich bei euch für eure Liebe und Geduld bedanken und für eure stete Bereitschaft alles zu tun, um mir das Leben in anstrengenden Zeiten zu erleichtern. Mein Bruder ist zudem immer für einen Schabernack bereit oder aber für eine kleine entspannende Joggingrunde. Ich bin sehr froh, dass es euch gibt und dass ihr immer für mich da seid.

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 04.05.2007

(Sarah Schmitz)

Abstract

The focus of this dissertation was the microwave accelerated synthesis of economically and scientifically interesting monomers, optical brighteners and active pharmaceutical ingredients. The reaction of the amino end group of „jeffamines“ (amino terminated polyethylenoxide/polypropyleneoxide-blockcopolymers) with (meth)acrylic acid using microwave irradiation led to excellent up to quantitative conversion without addition of solvents or catalysts in very short reaction times. The resulting macromonomers should find application in the field of tertiary oil production.

The microwave assisted reaction of aminophenol with the diacids fumaric acid and naphthalic acid to the corresponding benzoxazole derivatives took place in a short reaction time. The obtained heterocycles find practical application as optical brighteners and are difficult to synthesize in a wet-chemical method. The reaction was optimised by variation of the reaction parameters and the application of special catalyst systems. Kinetic studies using HPLC showed that the conversion of o-aminophenol with 1,4-naphthalene carbonic acid proceeded quantitative after 120 min. Further investigation showed that the quality of the obtained brighteners accorded with the quality of wet-chemically synthesised ones. Reaction time could be shortened drastically using microwave irradiation.

For the first time the synthesis of alkaline (meth)acrylamides and the conversion of aminophenol derivatives and diamines with vinylic acids to benzoxazole/-imidazole derivatives was investigated under microwave irradiation. Except in case of benzoxazoles and -imidazoles the synthesis could be realised without addition of solvents and catalysts just by mixing and irradiation of the educts in the microwave during short reaction times of 1 min up to 10 min with excellent conversion.

Microwave assisted syntheses of pharmaceutical ingredients such as *N,N*-diethyl-3-methylbenzamide or *N,N*-diethylnicotinamide also proceeded successful although the formation of the undesired side product, the monoethylamide, could not be avoided. The reaction time could be considerably shortened compared to the common mode of preparation.

In the last part of the work some general investigations concerning reaction pathway and reactivity in the microwave were made. Therefore kinetic studies of the reversible Michael addition were performed, the influence of water in the reaction mixture and of the chain length of the educts on the conversion was investigated and the reactivity of alcohol and amine in the microwave was compared.

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Doktorarbeit lag in der mikrowellenunterstützten Synthese wirtschaftlich und wissenschaftlich interessanter Monomere, sowie optischer Aufheller und Wirkstoffe.

Die Umsetzung der Aminoendgruppe von „Jeffaminen“ (aminoterminierte Polyethylenoxid-/Polypropylenoxid-Blockpolymere) mit (Meth)acrylsäure in der Mikrowelle, führte innerhalb kürzester Reaktionszeiten ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder Katalysatoren zu sehr guten bis quantitativen Umsätzen. Die so entstandenen Makromonomere sollen Anwendung in der tertiären Erdölförderung finden.

Durch eine mikrowellenunterstützte Reaktionsführung bei der Umsetzung von Aminophenolen mit den konjugierten Disäuren Fumarsäure und Naphthalindicarbonsäure zu Benzoxazolderivaten wurden innerhalb kurzer Reaktionszeiten ansonsten nur schwer zugängliche Heterocyclen synthetisiert, die als optische Aufheller praktische Anwendung finden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Einsatz bestimmter Katalysatorsysteme wurden die Reaktionen optimiert. Kinetische Studien mittels HPLC-Messungen ergaben, dass die Umsetzung von *o*-Aminophenol mit 1,4-Naphthalindicarbonsäure nach 120 min quantitativ erfolgte. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Qualität der erhaltenen optischen Aufheller der Qualität der mittels nasschemischem Verfahren hergestellten Aufheller entsprach. Die Reaktionszeit konnte jedoch durch Einsatz von Mikrowellen drastisch verringert werden.

Erstmals wurde die Synthese basischer (Meth)acrylamide und die Umsetzung von Aminophenolderivaten bzw. Diaminen mit vinylichen Säuren zu Benzoxazol/-imidazolderivaten in der Mikrowelle untersucht. Die Synthese der Monomere konnte, abgesehen von Benzoxazolen und -imidazolen, ohne Zusatz von Lösungsmittel und Katalysatoren, d. h. allein durch Mischung und anschließende Bestrahlung der Edukte in der Mikrowelle innerhalb kürzester Reaktionszeiten von 1 bis maximal 10 min mit sehr guten Umsätzen ausgeführt werden.

Ebenfalls erfolgreich verlief die mikrowellenunterstützte Synthese von Wirkstoffen wie *N,N*-Diethyl-3-methyl-benzamid oder *N,N*-Diethylnicotinsäureamid. Die Entstehung des unerwünschten Monoethylamids konnte nicht vermieden werden, jedoch wurde die Reaktionszeit im Vergleich zur herkömmlichen Darstellungsweise durch den Einsatz von Mikrowellen erheblich verkürzt.

Im letzten Teil der Arbeit erfolgten einige generelle Untersuchungen zu Reaktionsverlauf und Reaktivität in der Mikrowelle. Dazu wurde die reversible Michaeladdition kinetisch verfolgt, der Einfluss von Wasser im Reaktionsgemisch sowie der Kettenlänge der Edukte auf den Umsatz untersucht und die Reaktivität von Alkohol und Amin in der Mikrowelle verglichen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Mikrowellen in der heutigen Zeit | 1 |
| 1.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Materie | 2 |
| 1.3 Mikrowellengeräte und deren Wirkungsweise | 6 |
| 1.3.1 Das Magnetron..... | 6 |
| 1.3.2 Temperaturmessung und Materialwechselwirkungen in der Mikrowelle..... | 12 |
| 1.4 Mikrowelleneffekte | 15 |
| 1.5 Mikrowellen in chemischen Reaktionen | 17 |
| 1.6 Amide | 22 |
| 1.7 Polyamide | 24 |
| | |
| 2 Zielsetzung | 26 |
| | |
| 3 Allgemeiner Teil | 27 |
| 3.1 Umsetzung von Jeffaminen in der Mikrowelle | 28 |
| 3.1.1 Struktur von Jeffaminen und deren Verwendung | 28 |
| 3.1.2 Umsetzung von primären Jeffaminen mit Methacrylsäure unter Mikrowellenbestrahlung | 30 |
| 3.1.2.1 Umsetzung von M-PAG Amin 750 (1) mit Methacrylsäure (5) | 31 |
| 3.1.2.2 Vergleich der Umsätze verschiedener Jeffamine bei gleichen Reaktionsbedingungen | 47 |
| 3.1.2.3 Umsetzung in der Multimode Mikrowelle MARS® | 48 |
| 3.1.3 Umsetzung von sekundären Jeffaminen mit Methacrylsäure (5) | 49 |
| 3.1.4 Umsetzung von primären Jeffaminen mit Acrylsäure (9)..... | 50 |
| 3.1.4.1 Umsetzung von M-PAG Amin 750 (1) mit Acrylsäure (9) | 51 |
| 3.2 Herstellung von Benzoxazol-Derivaten durch Mikrowellen-Aktivierung | 57 |
| 3.2.1 Verwendung und Herstellung optischer Aufheller | 57 |
| 3.2.2 Herstellung von 5-Methyl-2-undecylbenzoxazol als Modellverbindung | 60 |
| 3.2.3 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol..... | 61 |
| 3.2.4 UV- und Fluoreszenz-Spektrum von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (17) | 67 |
| 3.2.5 Herstellung polymerisierbarer optischer Aufheller | 67 |
| 3.2.5.1 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol]..... | 68 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.5.2 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-vinylbenzoxazol] und 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-hydroxymethylbenzoxazol] | 69 |
| 3.2.5.2.1 Einpolymerisation optischer Aufheller | 70 |
| 3.2.5.3 Herstellung von 5-Methyl-2-(4-vinylphenyl)benzoxazol (27)..... | 71 |
| 3.2.6 Herstellung von 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] | 71 |
| 3.2.7 Herstellung polymerisierbarer Benzoxazole und Benzimidazole..... | 75 |
| 3.2.7.1 Herstellung von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol)..... | 76 |
| 3.2.8 UV-Spektrum und polarisationsmikroskopische Aufnahmen von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) | 78 |
| 3.2.9 Polymerisation von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) (34)..... | 79 |
| 3.3 Herstellung von basischen (Meth)acrylamiden..... | 81 |
| 3.3.1 Herstellung von <i>N</i> -[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid | 81 |
| 3.3.1.1 Polymerisation von <i>N</i> -[3-(Dimethylamino)propyl](meth)acrylamid | 82 |
| 3.3.1.2 Trübungsphotometermessungen der Polymere 47 und 48 | 82 |
| 3.3.1.3 Einflussnahme auf das LCST-Verhalten | 85 |
| 3.3.1.3.1 <i>N</i> -Oxidation von Polymer 47 | 85 |
| 3.3.1.3.2 Komplexierung des Polymers 47 mittels Me- β -CD (42) | 86 |
| 3.3.1.3.4 2D-ROESY-NMR Spektroskopie des Polymer- β -CD-Komplexes 47a | 87 |
| 3.3.2 Herstellung von <i>N</i> -[4-(Dimethylamino)phenylen]methacrylamid | 88 |
| 3.3.3 Herstellung von <i>N</i> -Methacryloyl-4-aminomethylpyridin (54) | 91 |
| 3.3.4 Herstellung von <i>N</i> -(1H-1,2,4-triazol-3-yl)methacrylamid (56)..... | 92 |
| 3.4 Wirkstoffe mit Amidfunktion..... | 93 |
| 3.4.1 Herstellung von <i>N,N</i> -Diethyl-3-methylbenzamid (61) | 94 |
| 3.4.2 Herstellung von <i>N,N</i> -Diethylnicotinsäureamid (64) | 99 |
| 3.5 Allgemeine Untersuchungen zu Reaktivität und Selektivität..... | 102 |
| 3.5.1 Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Bildung von <i>N</i> -Octylmethacrylamid und des entsprechenden Michael-Produktes | 102 |
| 3.5.2 Umsetzung von <i>N,N</i> -Dimethylamino-1-propylamin (44) mit Capronsäure (69) und Einfluss des Wassergehalts des Reaktionsgemisches | 103 |
| 3.5.3 Vergleich der Reaktivität von <i>N,N</i> -Dimethylamino-1-propylamin (44) mit Capron- (69), Capryl- (71) und Laurinsäure (73) | 105 |
| 3.5.4 Reaktion von Tallölfettsäure (75) mit Ethanolamin (74) – Amid- und Ester- bildung als Konkurrenzreaktion | 106 |
| 3.5.5 Umamidierung durch Reaktion von Trioctanoin (78) mit <i>N,N</i> -Dimethyl- amino-1-propylamin (44)..... | 111 |
| 4 Zusammenfassung | 113 |

| | |
|---|------------|
| 5 Experimenteller Teil..... | 120 |
| 5.1 Materialien | 120 |
| 5.2 Arbeitsgeräte und Methoden..... | 120 |
| 5.3 Synthesen..... | 122 |
| 5.3.1 Synthese der Jeffamide..... | 122 |
| 5.3.2 Synthese von Benzoxazolderivaten | 124 |
| 5.3.3 Synthese basischer Methacrylamide | 138 |
| 5.3.4 Synthese von Wirkstoffen | 145 |
| 5.3.5 Synthese von Modellverbindungen zwecks mechanistischer Untersuchungen | 147 |
| | |
| 6 Literaturverzeichnis..... | 152 |
| | |
| Anhang..... | 166 |

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

| | |
|-------------------|--|
| AIBN | 2,2'-Azobis(isobutyronitril) |
| Me- β -CD | statistisch methyliertes β -Cyclodextrin |
| CD(s) | Cyclodextrin(e) |
| CDCl ₃ | Chloroform |
| cm | Zentimeter |
| d. Th. | der Theorie |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCC | <i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid |
| dest. | destilliert |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| EO | Ethylenoxid |
| et al. | et alii |
| err. | erreicht |
| f | Frequenz |
| Fo | Fiber Optik |
| FT-IR | Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie |
| g | Gramm |
| GC | Gaschromatographie |
| gew-% | Gewichtsprozent |
| GHz | Gigahertz |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| GS | Ground State |
| HCl | Salzsäure |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography |
| I | Intensität |
| I | Strom |
| kcal | Kilokalorien |
| konz. | konzentriert |
| l | Liter |

| | |
|-----------------|---|
| LCST | Lower Critical Solution Temperature |
| LöMi | Lösungsmittel |
| m | Meter |
| M | Mol |
| MALDI | Matrix Assisted Laser Desorption Ionization |
| max. | maximal |
| Me- β -CD | methyliertes β -Cyclodextrin |
| min | Minuten |
| ml | Milliliter |
| M_n | Zahlenmittel des Molekulargewichts |
| mol-% | Molprozent |
| MS | Massenspektrometrie |
| M_w | Gewichtsmittel des Molekulargewichts |
| MW | Mikrowelle |
| NiPAAm | <i>N</i> -Isopropylacrylamid |
| NMP | <i>N</i> -Methylpyrrolidon |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| P | Leistung |
| p.a. | pro analysi (analysenrein) |
| PA | Polyamid |
| PAG | Polyalkylglykol |
| PD | Polydispersität |
| PO | Propylenoxid |
| PEG | Polyethylenglykol |
| PEO | Poly(ethylenoxid) |
| PPO | Poly(propylenoxid) |
| Ramp | Aufheizzeit (Ramptime) |
| R_f | Retentionsfaktor |
| s | Sekunde |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| t | Zeit |
| T | Temperatur |
| T_g | Glastemperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |

| | |
|-----------|------------------|
| TMS | Tetramethylsilan |
| TOF | Time of Flight |
| TS | Transition State |
| U | Umsatz |
| vol-% | Volumenprozent |
| W | Watt |
| Δ | Wärme (Ölbad) |
| λ | Wellenlänge |
| τ | Transparenz |

NMR-Spektroskopie

| | |
|----------|------------------------|
| b | breit |
| D | deutert |
| d | Dublett |
| Hz | Hertz |
| J | Kopplungskonstante |
| m | Multiplett |
| MHz | Megahertz |
| ppm | parts per million |
| q | Quartett |
| s | Singulett |
| t | Triplett |
| überl. | überlappend |
| δ | chemische Verschiebung |

1 Einleitung

Das 21. Jahrhundert ist gekennzeichnet durch zunehmende Globalisierung, Wachstum und technischen Fortschritt in jeglichem Lebensbereich. Ein steigender Lebensstandard der Bevölkerung erfordert in zunehmendem Maße die Erforschung neuer medizinischer Wirkstoffe, die Erschließung alternativer, umweltfreundlicher Energiequellen, sowie die Entwicklung neuer Materialien. In diesem Zusammenhang spielt die Optimierung von Produktionsprozessen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Gesichtspunkte eine erhebliche Rolle. Der Faktor „Zeit“ ist möglichst gering zu halten, um ein ausgewogenes Kosten-/Nutzen-Verhältnis zu erzielen. Während die Automatisierung in der (chemischen) Industrie bereits Einzug gehalten hat, zeichnet sich dieser Trend ebenso in anderen Bereichen ab. Auch im Bereich der chemischen Forschung an Instituten und Universitäten erlauben technische Weiterentwicklungen der Arbeitsgeräte im Labor ein sichereres und schnelleres Arbeiten. Zudem werden Synthesemethoden und -ergebnisse durch genauere Mess- und Analysemethoden besser reproduzier- und optimierbar. Eine wichtige technische Entwicklung stellt der Einsatz von Mikrowellen zur Synthese dar.

1.1 Mikrowellen in der heutigen Zeit

Ursprünglich als Radaranlage zur Ortung von Flugzeugen entwickelt,^{1,2} fand die Mikrowelle schnell große Verbreitung im Haushalt, da sie sich hervorragend für das schnelle Aufwärmen wasserhaltiger Speisen eignete.^{3,4} So wurde der erste Mikrowellenofen von P. Spencer im Jahre 1952 hergestellt,⁵ während die erste Mikrowellenquelle, das Magnetron, bereits in den 40er Jahren von Randall und Booth an der Universität von Birmingham entwickelt wurde.⁶ Mittlerweile hat die Mikrowelle ihren festen Platz in verschiedenen Bereichen der Industrie⁷⁻¹³ und in Laboratorien^{14,15} gefunden. Eine Vielzahl chemischer Reaktionen kann unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung mit höheren Ausbeuten in wesentlich kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt werden als dies unter traditioneller nasschemischer Reaktionsführung möglich wäre.¹⁴ Dank der Weiterentwicklung innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde die Mikrowelle zu einer alternativen effektiven Synthesevorrichtung.¹⁴⁻¹⁸

1.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Materie

Die Mikrowellenstrahlung tritt im elektromagnetischen Spektrum zwischen der Infrarotstrahlung und ultrakurzen Radiowellen auf. Mikrowellen erstrecken sich innerhalb eines Wellenlängenbereichs von 1 mm bis zu 1 m. Ihre Frequenzen liegen in einem Bereich zwischen 300 GHz und 300 MHz.¹⁹

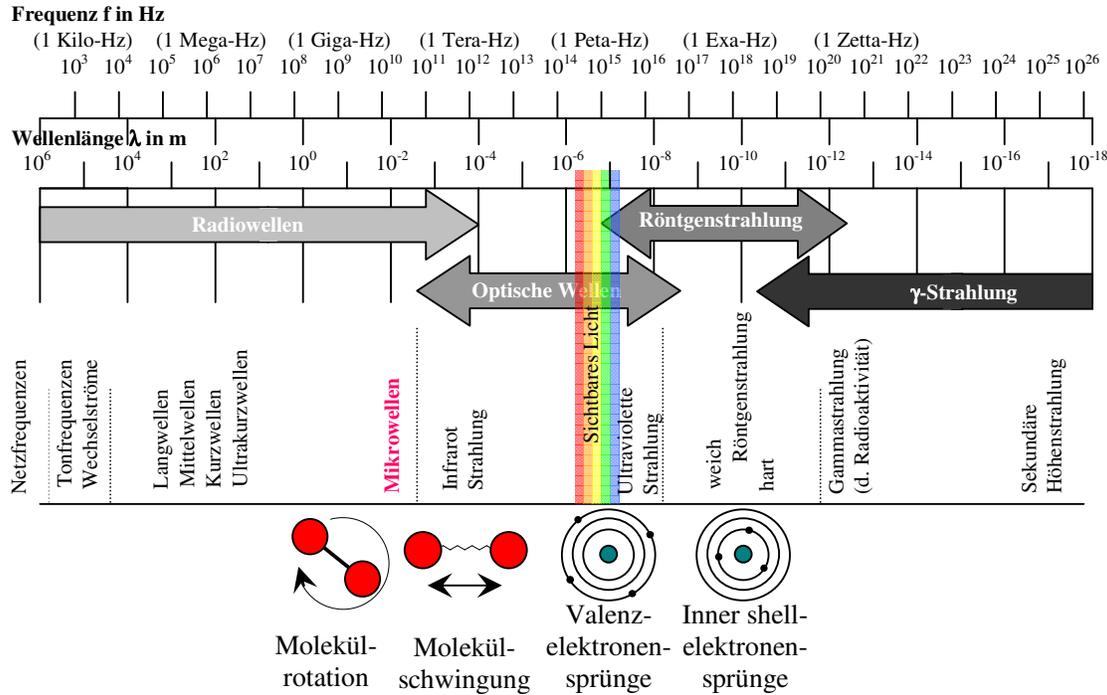


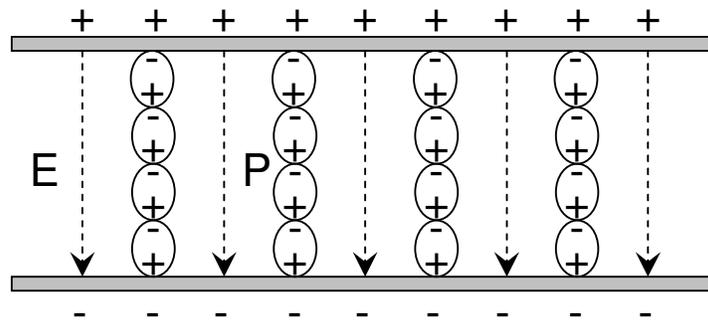
Abb. 1: Das elektromagnetische Spektrum^{20,33} und die verschiedenen Anregungen in Molekülen bei unterschiedlichen Wellenlängen.¹⁶

Innerhalb dieses Bereichs kann die Mikrowellenstrahlung zusätzlich in Dezi-, Zenti- und Millimeterwellen unterteilt werden. Die dazugehörigen Frequenzen und Wellenlängen werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Unterteilung der Mikrowellenstrahlung.²¹

| Wellenart | λ / cm | f / GHz |
|------------------|----------------|----------|
| Dezimeterwellen | 100 - 10 | 0,3 - 3 |
| Zentimeterwellen | 10 - 1 | 3 - 30 |
| Millimeterwellen | 1 - 0,1 | 30 - 300 |

Bei der Anwendung von Mikrowellen ist darauf zu achten, dass Interferenzen mit anderweitig genutzten Frequenzen, z.B. im Bereich der Telekommunikation, vermieden werden. Generell werden Mikrowellengeräte daher bei einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben. In diesem Frequenzbereich wird die Rotation der Moleküle angeregt. Die Energie der Mikrowellen-Photonen ist mit 0,037 kcal/mol zu gering, um Bindungen im Molekül zu brechen. Das elektrische Feld ist jedoch in der Lage, eine Polarisation innerhalb des Materials hervorzurufen. In einem Plattenkondensator, an dem eine Spannung U anliegt, werden die positiven Ladungen eines Dielektrikums vom negativen Potential, und die negativen vom positiven Potential angezogen.²²



P : dielektrische Polarisation

E : elektrisches Feld

 : Dipol

Abb. 2: Mit Dielektrikum gefüllter Plattenkondensator, zwischen dessen Platten sich "Dipolketten" ausrichten.

In dieser Weise bilden sich positive, bzw. negative Oberflächenladungen an den Flächen des Dielektrikums aus. Dieser Vorgang wird als dielektrische Polarisation bezeichnet, wobei die Flächendichte der Ladungen die Polarisation des Dielektrikums darstellt.

In der Gasphase kann sich die Orientierung der Moleküle der permanenten Umpolung des angelegten Feldes ungehindert anpassen. In flüssiger oder gar in fester Phase hingegen kommt es zu Behinderungen durch andere Moleküle, sodass die Polarisation der Moleküle der Umpolung des Feldes nicht mehr folgen kann und demgemäß eine Erhitzung des Mediums durch Reibung verursacht wird.^{23,24} In fester Phase, beispielsweise in Eis, ist die Hinderung durch das vorhandene Kristallgitter hingegen so stark, dass bei einer Frequenz von 2,45 GHz keine bzw. nur minimale Dipolausrichtung stattfinden kann. Der Eiswürfel schmilzt unter Einstrahlung eben genannter Frequenz nicht. Sowohl freie Ionen, als auch Dipolmomente inner-

halb von Molekülen werden durch die elektrische Komponente²⁵ des elektromagnetischen Feldes beeinflusst. Magnetische Momente hingegen ordnen sich durch den Einfluss der magnetischen Komponente.

Die beiden wichtigsten Aspekte, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Feld und dem polarisierbaren Medium auftreten, sind einerseits die Speicherung elektromagnetischer Energie innerhalb des bestrahlten Mediums, andererseits die Umwandlung dieser in thermische Energie. Dies kann durch folgende Formel für die Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}$ ausgedrückt werden:²⁶

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0 \epsilon'_r - j\epsilon_0 \epsilon''_r \quad (1)$$

- $\tilde{\epsilon}$: Dielektrizitätskonstante
- ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($0,8854 \cdot 10^{-13} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- ϵ' : Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante
- ϵ'' : Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante
- ϵ'_r : Realteil der relativen komplexen Dielektrizitätskonstante
- ϵ''_r : Imaginärteil der relativen komplexen Dielektrizitätskonstante

Die gespeicherte elektromagnetische Energie wird durch den so genannten reellen Teil der Gleichung ausgedrückt. Dieser besteht aus ϵ' und ϵ'_r . Die zweigestrichenen Größen, der so genannte dielektrische Verlust, stehen für den imaginären Teil und beschreiben die Umwandlung der elektromagnetischen Energie in Wärme. Über die Maxwell Gleichung

$$\vec{D} = \epsilon' \vec{E} \quad [\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (2)$$

- \vec{D} : dielektrische Verschiebung
- \vec{E} : elektrisches Feld

können die Polarisation \vec{P} und das elektrische Feld wie folgt miteinander verknüpft werden:

$$\vec{D} = \epsilon' \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad [\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3)$$

Demzufolge steigt die Polarisierung des Materials mit steigender Dielektrizitätskonstante. Zwar werden die polaren Moleküle im elektromagnetischen Feld zur Rotation angeregt, jedoch haben sie in kondensierter Phase nicht ausreichend Zeit, die vom angelegten Feld vorgegebene Orientierung anzunehmen, da der elektrische Feldvektor diese ca. alle 10^{-12} s ändert. Dieser Verlustfaktor, hervorgerufen durch die unzureichende Ausrichtung, wird als physikalische Ursache für den dielektrischen Verlust ϵ'' angegeben. Gleichung 3 kann daher nur als Näherung betrachtet werden. Der reelle Teil der Dielektrizitätskonstanten steht folglich für den Anteil der polarisierten Moleküle, der dem elektrischen Feld folgt, während der imaginäre Teil die ungeordneten Zustände beschreibt, die zu thermischem Verlust der elektromagnetischen Energie führen. Der Quotient aus Imaginär- und Realteil ergibt den Verlustfaktor $\tan \delta$ (Gleichung 4).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

Zur Einschätzung der Fähigkeit eines Lösungsmittels, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren, wird meist der dielektrische Verlust ϵ'' als Größe angegeben. Einige Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Dielektrizitätskonstanten (ϵ'), Dielektrischer Verlust (ϵ'')^{16,27} und Dipolmomente (μ)²⁷ für einige Lösungsmittel, gemessen bei Raumtemperatur und 2,45 GHz.

| MW-Absorption | Lösungsmittel | ϵ' | ϵ'' | μ / D |
|---------------|---------------|-------------|--------------|------------------|
| stark | DMSO | 45,0 | 37,125 | |
| | Ethanol | 24,3 | 22,866 | 1,70 |
| | Methanol | 32,6 | 21,483 | 1,68 |
| mittel | Wasser | 80,4 | 9,889 | 1,94 |
| | NMP | 32,2 | 8,855 | |
| | Aceton | 20,7 | 1,118 | 2,95 |
| schwach | Dichlormethan | 9,1 | 0,382 | 1,14 |
| | THF | 7,4 | 0,348 | |
| | Toluol | 2,4 | 0,096 | |

Die Lösungsmittel können grob in starke, mittelstarke und schwache Mikrowellenabsorber unterteilt werden. Wie man in Tabelle 2 erkennen kann, erfolgt beim Übergang von einer Kategorie in die nächste ein auffälliger Wandel der Werte des jeweils zugehörigen Dielektri-

schen Verlustes ϵ'' . Dabei ergeben sich für starke Mikrowellenabsorber große Werte für ϵ'' , während schwache Mikrowellenabsorber Werte für ϵ'' kleiner 1 aufweisen.

1.3 Mikrowellengeräte und deren Wirkungsweise

Mittlerweile wurde eine Vielzahl an Mikrowellengeräten entwickelt, die sich für die unterschiedlichsten Anwendungen eignen. So werden Mikrowellengeräte z. B. zur Trocknung, zur Extraktion oder zur Durchführung chemischer Reaktionen eingesetzt. Insbesondere in der Synthesechemie ist darauf zu achten, dass die gewählten Bedingungen während einer Synthese definiert sind, so dass durchgeführte Reaktionen reproduzierbar werden. Da hierzu ein kontinuierliches elektromagnetisches Feld von Vorteil ist, wählt man Geräte mit einer monomodalen stehenden Welle im Reaktorraum (Resonator). Dies wird dadurch gewährleistet, dass die Kammerdimension einer Wellenlänge von 12,2 cm entspricht.²⁷ Interferenzen, d. h. Wellenüberlagerungen sind ausgeschlossen, da die Knotenpunkte an der Wand des Resonators liegen. Es wird in der Weise kontinuierliche, ungepulste Mikrowellenstrahlung auf das Reaktionsgefäß fokussiert, dass es gleichmäßig der, nach Berechnungen, höchsten Dichte an elektromagnetischer Strahlung innerhalb des Reaktorraums ausgesetzt ist. In dieser Weise soll ein schnelles, homogenes Aufheizen der Reaktionslösung gewährleistet und die Entstehung lokaler Überhitzungen vermieden werden. Die Funktionsweise des zur Erzeugung der elektromagnetischen Strahlung erforderlichen Magnetrons soll in den nächsten Abschnitten näher erläutert werden.

1.3.1 Das Magnetron

Das Magnetron wurde bereits im Jahre 1921 von Albert Wallace Hull entwickelt.²⁸⁻³⁰ Bei diesem Hochfrequenz-Generator handelt es sich um eine Vakuum-Laufzeitröhre. Neben dichtesteuerten Röhren gehören eben genannte zu den Mikrowellenröhren und lassen sich abermals in Linearstrahl- und Kreuzfeldröhren, zu denen das Magnetron zählt, unterteilen. Bei Laufzeitröhren wird die Laufzeit der Elektronen dazu genutzt, Schwingung zu verstärken bzw. zu erzeugen. Bei Linearstrahlröhren verläuft die Richtung des Elektronenstrahls parallel zur Richtung des statischen elektrischen Feldes, während die auf den Elektronenstrahl Einfluss nehmenden Felder bei Kreuzfeldröhren senkrecht zum Elektronenstrahl gerichtet sind.³¹ Die zwei wesentlichen Bestandteile eines Magnetrons sind eine zylindrische Hochvakuumdiode und ein Permanent- oder Elektromagnet. Im Inneren der Diode befindet sich ein massiver

Kupferblock, welcher als Anode geschaltet ist. Dieser umschließt die Glühkathode, die im Zentrum der Anode durch Heizzuleitungen gehalten wird.³²

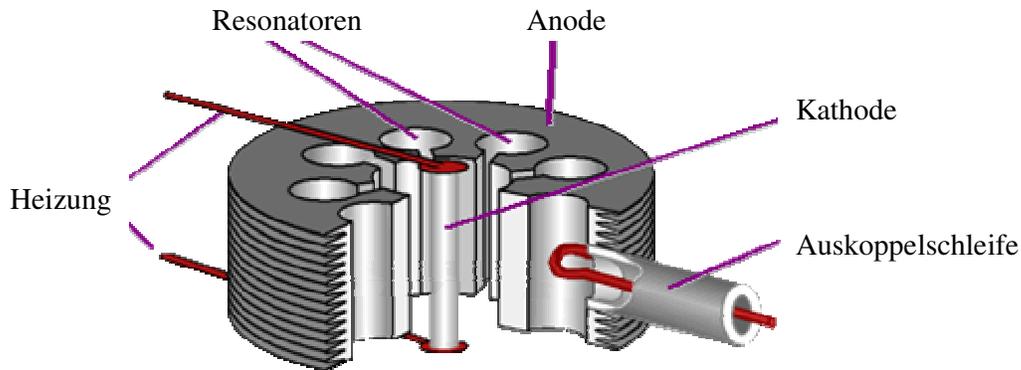


Abb. 3: Aufbau eines Magnetrons.³²

An den Anoden ist die Spannung U_a angelegt, die ein elektrisches Feld E_r im ringförmigen Zwischenraum hervorruft (siehe Formel 5).²²

$$E_r = \frac{U_a}{r \ln \frac{D}{d}} \quad [\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (5)$$

R : Radius [cm]

d, D : Durchmesser [cm]

Parallel zur Kathode wirkt das magnetische Feld mit der Induktion B , welches durch den Permanentmagneten hervorgerufen wird, der sich ober- und unterhalb der Anode befindet. Dieses magnetische Feld ist im zylindrischen Zwischenraum annähernd homogen. In den Innenraum des Anodenblocks sind 8 - 20 Hohlräume eingearbeitet. Diese werden als Hohlraumresonatoren bezeichnet und bestimmen die Frequenz der Mikrowellenstrahlung. Durch einen schmalen Schlitz sind diese Hohlräume mit dem Raum zwischen Kathode und Anode, dem so genannten Laufraum, verbunden. Hier können elektrostatisches und magnetisches Feld auf den Elektronenstrom einwirken.

Die Grundlage einer jeden Mikrowellenröhre ist die Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen. Dazu wird eine Spannung an die Anode angelegt. Elektronen werden aus der ge-

heizten Kathode emittiert. Betrachtet man ein emittiertes Elektron im gekreuzten magnetischen und elektrischen Gleichfeld (mit rechtwinkligen (kartesischen) Koordinaten),²² so fliegt es in Richtung der elektrischen Feldlinien. Dabei wirkt eine Kraft k auf dieses Elektron.

$$k = e \cdot E \quad [\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (6)$$

e : elektrische Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C

E : elektrisches Feld [$\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$]

Es bewegt sich direkt auf die Anode zu, sofern es nicht durch ein angelegtes magnetisches Feld abgelenkt wird. Ein Elektron, das sich durch den Raum bewegt, baut ein eigenes, es umgebendes Magnetfeld auf. Wird ein senkrecht zum elektrischen Feld stehendes permanentes magnetisches Feld B angelegt, so stellt sich am Elektron die Lorentzkraft ein. Hierdurch wird das Elektron rechtwinklig zur Bewegungs- und Magnetfeldrichtung auf so genannte Epizykloidbahnen ausgelenkt.

Eine Änderung der Induktion B , d. h. des magnetischen Feldes, hat gewisse Auswirkungen auf die Bewegung der Elektronen. Erhöht man die Induktion von 0 ausgehend, so bewegen sich die Elektronen auf gekrümmter Bahn zur Anode, wodurch ein Strom fließt. Dies gilt nur, solange B einen gewissen Wert nicht überschreitet.

$$B < \sqrt{\frac{2m\sqrt{U_a}}{e \cdot d}} \quad [\text{G}] \quad (7)$$

m : Masse der elektrischen Elementarladung = $9,11 \cdot 10^{-33}$ [$\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$]

U : Spannung [V]

d : Durchmesser [cm]

Wird die Induktion jedoch über diesen Wert erhöht, d. h. wird

$$\frac{E \cdot 2m}{B^2 \cdot e} < d, \quad (8)$$

so geht der Anodenstrom sprunghaft zurück. In diesem Moment herrscht die so genannte kritische Induktion B_{kr} .

$$B_{kr} = \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot \frac{\sqrt{U_a}}{d} \quad [\text{G}] \quad (9)$$

Diese kritische Induktion wird in folgender Abbildung in Form einer Parabel wiedergegeben. Bei geringfügigen Änderungen des Feldes erreichen die Elektronen entweder die Anode oder fliegen an ihr vorbei. Wird die Anode erreicht, so entstehen keine Schwingungen. Bewegungsenergie kann folglich nicht in Mikrowellenenergie umgewandelt werden.

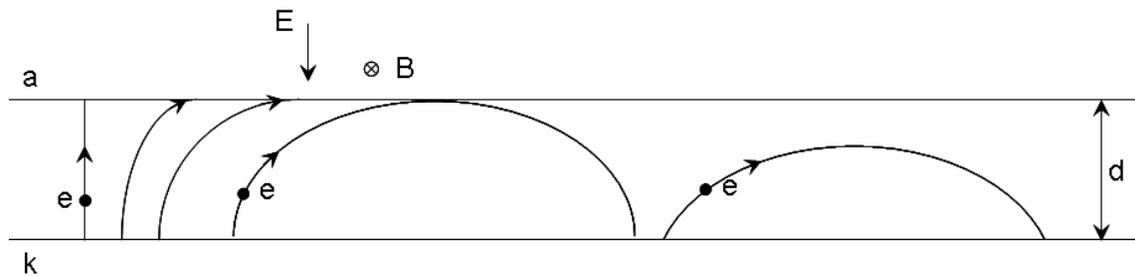


Abb. 4: Bewegung des Elektrons e zwischen zwei plattenförmigen Elektroden (a : Anode, k : Kathode) bei unterschiedlicher Induktion B .

Die Induktion B muss über der kritischen Induktion liegen, damit Mikrowellen generiert werden können.

Zum besseren Verständnis muss die Bewegung der Elektronen in einem gekreuzten magnetischen Gleichfeld und hochfrequenten elektrischen Wechselfeld, welchem ein statisches elektrisches Gleichfeld E_r überlagert ist,²² betrachtet werden.

Die Elektronen, die an den Hohlraumresonatoren vorbei fliegen, regen diese zu Schwingungen an. Diese elektromagnetischen Schwingungen breiten sich im Wechselwirkungsraum und über die Schlitze in andere Hohlraumresonatoren aus, wodurch ein ringförmig geschlossener mehrpolig elektromagnetischer Schwingkreis entsteht. Das so entstehende Hochfrequenzfeld beeinflusst Geschwindigkeit und Bahnverlauf der austretenden Elektronen.³³

Betrachtet man einen definierten Zeitpunkt x , so muss sich zu diesem Zeitpunkt ein bestimmtes Feld aufbauen. Ein solcher Feldaufbau am Schlitz des Hohlraumresonators ist in Abbildung 5 a) dargestellt. Dieses austretende Feld des Wechselfeldes E_w überlagert sich dem statischen elektrischen Feld E_r .²²

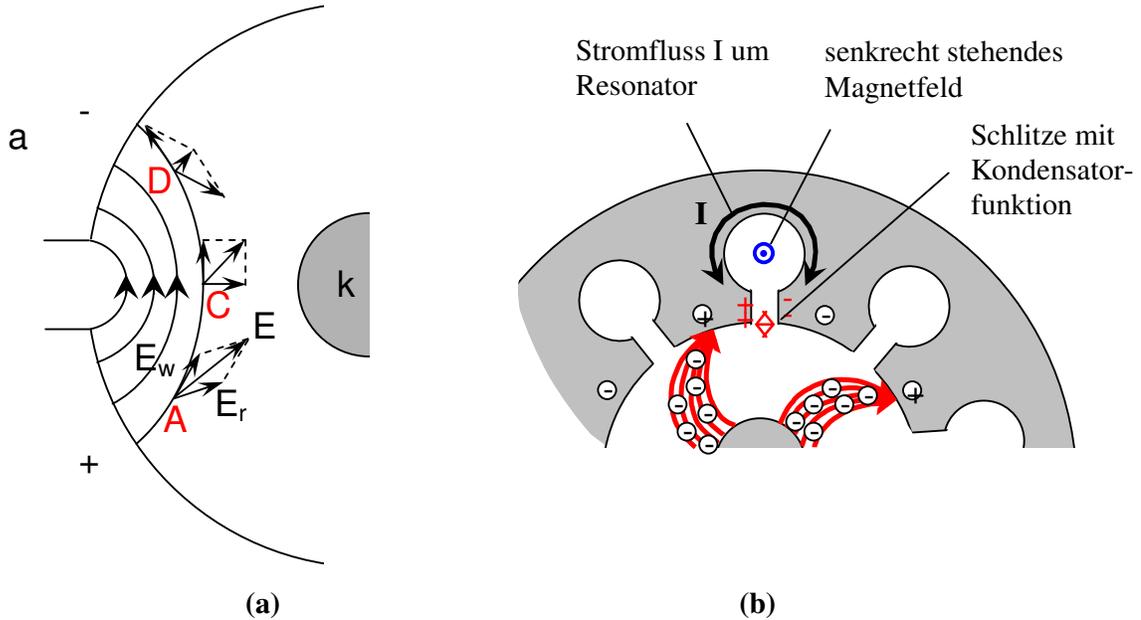


Abb. 5: (a) Beschleunigung der Elektronen in den Punkten A, B und C.

(b) Speichenförmige Bündelung der Elektronen durch Abbremsen und Beschleunigen im elektromagnetischen Feld.

Der in einem beliebigen Punkt, z. B. A, resultierende Feldstärkevektor E ergibt sich aus der Komponente E_r des Gleichfeldes und der Komponente E_w , welche in Richtung des hochfrequenten Wechselfeldes weist. Wie in Abbildung 5 a) wiedergegeben ist, ist der Feldstärkevektor in Punkt A größer als in den Punkten C und D. Dementsprechend wird das Elektron in diesem Punkt A stärker beschleunigt. Je mehr sich ein Elektron dem negativen Anodensegment nähert, desto stärker wird dieses durch die Ausrichtung des elektrischen Feldes abgebremst. Im Gegensatz dazu werden Elektronen, die sich vor dem positiven Anodensegment befinden, stark beschleunigt. Folglich wird ein beschleunigtes Elektron ein abgebremstes Elektron, welches sich bereits in der Umgebung von Punkt C befindet, einholen. Es ergibt sich eine Bündelung der Elektronen, die auch als speichenförmige Elektronenwolke bezeichnet wird (Abb. 5 b)).^{5,22,34}

Die Elektronen, die sich an einem Hohlraumresonator vorbei bewegen und abgebremst werden, geben ihre kinetische Energie an das Hochfrequenzfeld ab. Dies kann man am Besten anhand eines Plattenkondensators mit einem Loch innerhalb einer Platte erklären (Abb. 6).

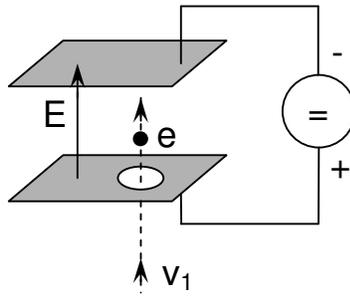


Abb. 6: Durch ein Elektron e , das zwischen die Platten eines Kondensators fliegt, wird eine Spannung U erzeugt.

Fliegt ein Elektron mit einer kinetischen Energie von $m \cdot v_1^2 / 2$ in die Öffnung der unteren Kondensatorplatte (+-Pol), so läuft es gegen das bestehende elektrische Feld E im Kondensator an. Dadurch wird es durch die Kraft k auf die Geschwindigkeit v_2 abgebremst. Durch die Spannungsquelle des Kondensators fließt in entgegengesetzter Richtung ein Strom I ^{22,35} und vergrößert die Energie der Quelle um

$$W_{el} = eU = \frac{m}{2}(v_1^2 - v_2^2) \quad [\text{Ws}]. \quad (10)$$

W : Energie [Ws]

m : Masse der elektrischen Elementarladung = $9,11 \cdot 10^{-33}$ [V·A·s³·cm⁻²]

Die übrige kinetische Energie des Elektrons

$$W_v = m \frac{v_2^2}{2} \quad (11)$$

wird auf der Kondensatorplatte in Wärme umgewandelt. Insgesamt ergibt sich im Magnetron durch den Verlust an kinetischer Energie ein Zuwachs an elektrischer Feldenergie. Als elektronischer Wirkungsgrad η_{el} wird das Verhältnis von elektrischer Feldenergie zur gesamten zugeführten Energie bezeichnet.

$$\eta_{el} = \frac{W_{el}}{W_{ges}} = \frac{W_{el}}{W_{el} + W_v} = 1 - \frac{v_2^2}{v_1^2} \quad (12)$$

1.3.2 Temperaturmessung und Materialwechselwirkungen in der Mikrowelle

Chemische Synthesen können sowohl im offenen als auch im geschlossenen System durchgeführt werden. Dabei können die Parameter Temperatur und eingestrahlte Leistung variiert werden. Zur Temperaturmessung wird ein Infrarot-Sensor (externe Temperaturmessung, siehe Abbildung 7a)) oder eine genauer arbeitende Faser Glas Optik (Messung innerhalb der Reaktionslösung, siehe Abbildung 7b)) verwendet.²⁷

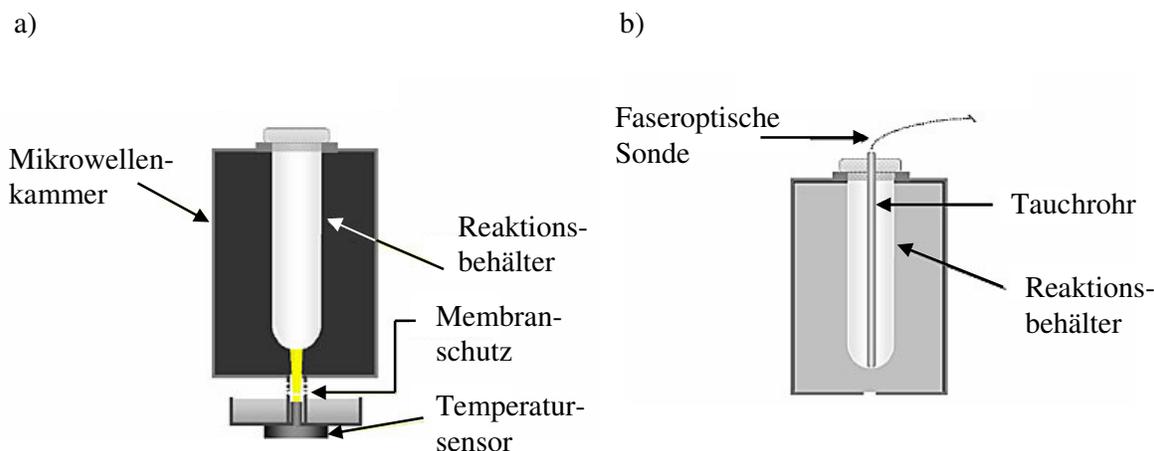


Abb. 7: Temperaturmessung mittels a) berührungsloser Infrarot-Sensor-Messung und b) mittels faseroptischer Temperatursonde.²⁷

Im geschlossenen System kann ein Druck von bis zu 20 bar detektiert werden. Zur manuellen Temperaturkontrolle ist eine Regulierung mittels externer Luftkühlung möglich. Das Maß der Kühlung kann mit Hilfe eines Manometers, das den Luftdruck in PSI wiedergibt, bestimmt werden. Der Luftdruck ist je nach Stärke der Kühlung von 0 bis 32 PSI regulierbar.

Aufgrund der Geometrie der Mikrowellenkammer kann der Energieeintrag in Abhängigkeit des Probenvolumens reguliert werden. Dies geschieht dadurch, dass die Mikrowellenstrahlung kreisförmig um die Kammer wandert und durch Spalten in diese eindringen kann. Es kann jedes beliebige Volumen von 1 bis 100 ml eingesetzt und elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt werden. Zum Arbeiten in größerem Maßstab können zudem Aufsätze verwendet werden, die die gewünschte Synthese automatisieren.

Neben einer sauberen und sicheren Handhabung, z. B. beim Arbeiten unter hohem Druck, hat die Mikrowelle weitere Vorteile gegenüber herkömmlichen Heizmethoden. Im Gegensatz zu allgemein verwendeten Ölbadern oder Heizpilzen können mit Mikrowellen in wesentlich kür-

zieren Zeiten höhere Temperaturen im Reaktionsmedium erreicht werden. Dabei ist die Erhitzung von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen spielen physikalische Eigenschaften der Lösung wie Viskosität, Polarität oder Dielektrizitätskonstante eine wichtige Rolle, zum anderen hängt der Grad der Erwärmung von der Wellenlänge der eingesetzten MW-Strahlung ab. Bei ionischen Flüssigkeiten ist die Wärmeentwicklung zusätzlich von den Eigenschaften der Ionen wie Größe, Mobilität oder Konzentration abhängig.²⁷

Es wurde bereits eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht, in denen unter Anwendung einer mikrowellenunterstützten Reaktionsführung wesentlich höhere Ausbeuten und/oder kürzere Reaktionszeiten im Vergleich zur Reaktionsführung im Ölbad erzielt wurden¹⁴ oder der Zusatz eines Katalysators überflüssig wurde. Zudem konnte in vielen Fällen auf die Verwendung von Lösungsmitteln verzichtet werden. Diese Effekte werden meist durch das unterschiedliche Aufheizverhalten der Reaktionsgefäße in Ölbad und Mikrowelle erklärt.³⁶

Im Ölbad kann das Aufheizen der Reaktionslösung in erster Linie auf thermische Konvektion zurückgeführt werden. Die Wärmeübertragung erfolgt durch den Transport von Teilchen, die ihre kinetische Energie mitführen, und wird durch Dichte-, Temperatur- oder Konzentrationsgradienten hervorgerufen. Nimmt man an, dass die Strömungsgeschwindigkeit eines Fluids an einer Kolbenwand gleich 0 ist, so wird die Wärme in unmittelbarer Nähe zur festen Phase durch Wärmeleitung, d.h. durch Kollision von Atomen oder Molekülen, übertragen. Die Konvektion innerhalb des Fluids ist in den meisten Fällen durch Einsatz von Rührvorrichtungen erzwungen. In Abbildung 8a) ist das Prinzip der Konvektion schematisch dargestellt. Es ergibt sich der gezeigte Temperaturverlauf (T), wobei die Temperatur im Öl (III) am höchsten ist und in Richtung der Reaktionslösung (I) zunehmend abnimmt.

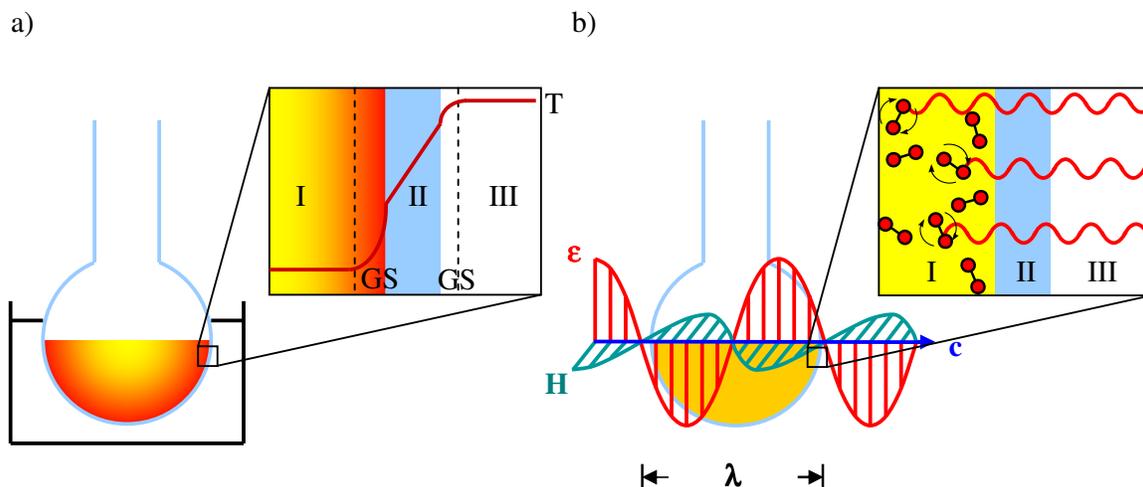


Abb. 8: a) Prinzip der Konvektion. Temperaturverlauf (T) von Ölbad (III) durch das Glasgefäß (II) in die Reaktionslösung (I). Am Glas (II) bilden sich thermische Grenzschichten (GS) aus.
 b) Prinzip der Mikrowelle. Anregung der Moleküle durch ein elektromagnetisches Feld. Die Reaktionslösung (I) wird homogen aufgeheizt, die Strahlung wird nicht vom Glasgefäß (II) absorbiert.

Wie oben erwähnt, wird in der Mikrowelle durch das elektromagnetische Feld innerhalb der Reaktionslösung aufgrund des dielektrischen Verlustes und der damit verbundenen molekularen Reibung Wärme erzeugt. Da Materialien wie Glas oder Teflon (Abb. 9 b) für elektromagnetische Strahlung transparent sind, heizt die Reaktionslösung (I) durch die Absorption der Strahlung durch polare Moleküle direkt auf.³⁶ Eine Übertragung der Wärme an Kontaktoberflächen ist nicht möglich, sodass eingesetztes Lösungsmittel in kürzester Zeit bis zu 100 °C über den Siedepunkt erhitzt werden kann.³⁴ Durch die gezielte Anregung der Moleküle sind diese in der Lage, sofort miteinander zu reagieren.

Bei der Durchführung von Reaktionen in der Mikrowelle ist es wichtig, einschätzen zu können, wie sich gewisse Materialien oder Substanzen in der Mikrowelle verhalten. Lösemittel mit geringem dielektrischen Verlust, wie Glas oder Teflon, sind nahezu transparent gegenüber Mikrowellenstrahlung. Sie heizen nicht oder nur minimal auf. Solche Materialien werden als Isolatoren bezeichnet (Abb. 9b)). Sollen Substanzen miteinander reagieren, ist es jedoch von Vorteil, dass sie die eingestrahlte Energie absorbieren. Da dies ein gewisses Dipolmoment erfordert, spricht man bei diesen Edukten von Dielektrika (Abb. 9a)). Leitermaterialien wie

Metalle oder Graphit (Abb. 9c)) reflektieren die elektromagnetische Strahlung bei ausreichender Größe und heizen daher nicht bzw. nur geringfügig auf.²⁷

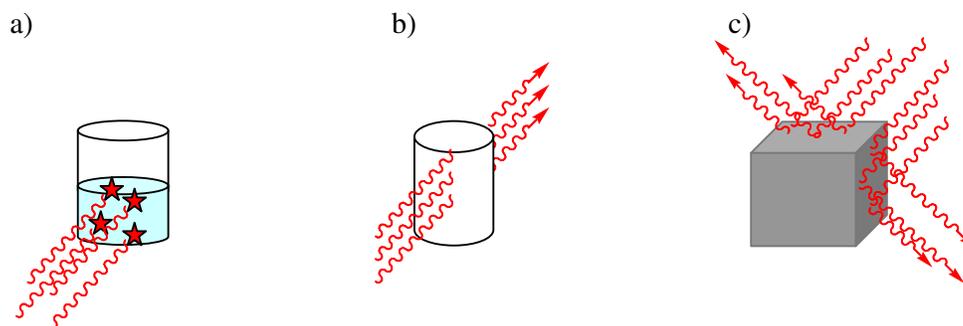


Abb. 9: Materialwechselwirkungen mit Mikrowellen: a) Dielektrika absorbieren Mikrowellenstrahlung und werden angeregt. b) Isolatoren verhalten sich gegenüber Mikrowellen transparent. c) Die Strahlung wird durch Leiter reflektiert.

1.4 Mikrowelleneffekte

Da die Synthese in der Mikrowelle häufig mit wesentlich geringeren Reaktionszeiten und anderen Produktverteilungen im Vergleich zur Synthese unter konventionellen Bedingungen mit Heizbad oder Heizpilz verbunden ist, stellte sich die Frage nach sogenannten „speziellen“ oder „nichtthermischen“ Mikrowelleneffekten.³⁷⁻³⁹ Mittlerweile können die meisten Synthesergebnisse als Folge thermischer oder kinetischer Effekte erklärt werden. Dabei spielen die meist sehr hohen Temperaturen bei der schnellen Aufheizung polarer Medien in der Mikrowelle die wesentliche Rolle. Die extreme Reaktionsbeschleunigung kann mit Hilfe des Arrhenius-Gesetzes belegt werden.

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (13)$$

k : Reaktionsgeschwindigkeit [s^{-1}]

A : präexponentieller Faktor [$mol^{-1} \cdot s^{-1}$]

ΔG^\ddagger : Aktivierungsenergie [$kJ \cdot mol^{-1}$]

R : Gaskonstante = 8,314 [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

T : Temperatur [$^{\circ}C$]

Rein rechnerisch ergibt sich bei einer Reaktion erster Ordnung eine Beschleunigung der Reaktionszeit von mehreren Tagen auf wenige Sekunden durch Erhöhung der Temperatur um etwa 200 °C.²³

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Mikrowelleneffekte ist zwar auch thermischer bzw. kinetischer Natur, erklärt sich jedoch über das spezielle dielektrische Heizen in der Mikrowelle, welches durch konventionelle Methoden nicht nachvollzogen werden kann. Die daraus resultierenden Effekte werden folglich als spezielle Mikrowelleneffekte bezeichnet. Im Wesentlichen können dabei vier Argumentationpunkte diskutiert werden.

- I) Unter normalen Bedingungen ist es im Gegensatz zu Mikrowellenerhitzung nicht möglich, Lösungsmittel bei Atmosphärendruck zu überhitzen.^{34,40}
- II) Durch Bestrahlung mit Mikrowellen können polare Substanzen, wie z. B. Katalysatoren, in einem transparenten Lösungsmittel selektiv erhitzt werden.⁴¹⁻⁴³
- III) Durch direktes Eindringen der Mikrowellenstrahlung in das Reaktionsgemisch heizt dieses homogen auf, während im Ölbad ein Temperaturgradient vom Gefäß in die Lösung beobachtet wird (s. Abbildung 8).⁴⁴
- IV) Durch Mikrowellenstrahlung sollen „Strahlungsquellen“ auf molekularer Ebene entstehen, d. h. es resultieren mikroskopische Überhitzungsstellen.⁴²

Ein weiterer wichtiger Effekt ist der sogenannte „athermische Mikrowelleneffekt“, welcher nicht auf die beiden oben aufgeführten thermischen Effekte zurückgeführt werden kann. Erklärt wird dieser Effekt durch die Annahme, dass polare Moleküle direkt mit dem elektrischen Feld wechselwirken und eine Ausrichtung bzw. Orientierung der Dipole hervorgerufen wird, die die anschließende Reaktion erleichtert. Dies würde eine Änderung des präexponentiellen Faktors A der Arrhenius-Gleichung oder der Aktivierungsenergie ΔG ,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (14)$$

als Folge der Verminderung der Entropie durch zunehmende Orientierung der Moleküle, bewirken.^{37,38}

Bei Reaktionen, in denen die Polarität vom Grundzustand zum Übergangszustand zunimmt, wird angenommen, dass der Übergangszustand im Mikrowellenfeld stärker stabilisiert wird, als der Grundzustand verglichen mit thermischem Heizen.³⁸ Dies sollte der Fall sein, wenn es

sich bei dem Übergangszustand um eine stärker polare Spezies handelt, beispielsweise um ein Ionenpaar.

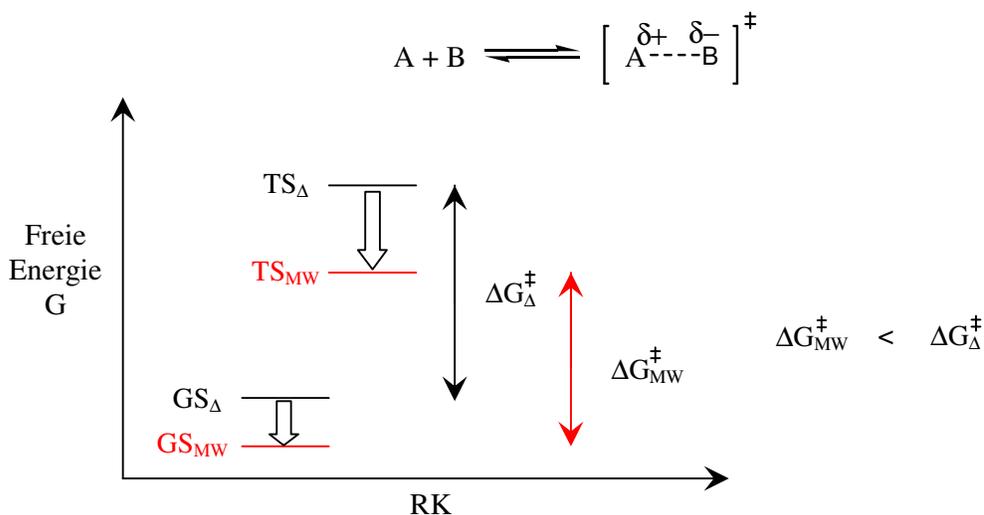


Abb. 10: Relative Stabilisierung des angeregten Zustandes (TS: transition state) und des Grundzustandes (GS: ground state) im elektrischen Feld und die Auswirkung auf ΔG^{\ddagger} .

Anhand von Abbildung 10 kann man erkennen, dass durch die Stabilisierung des angeregten Zustandes im Mikrowellenfeld eine Verringerung der Aktivierungsenergie hervorgerufen wird. Die Reaktion kann folglich schneller ablaufen.

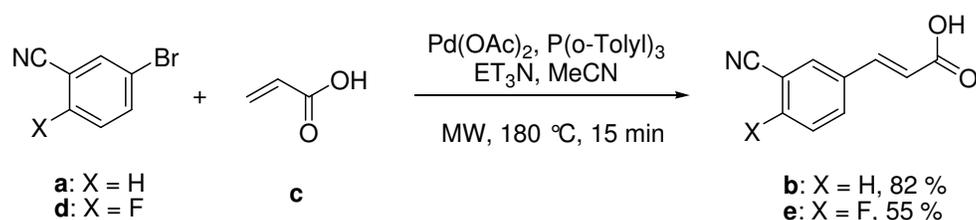
Eine weitere Annahme, die diskutiert wird, ist die Verschiebung des Gleichgewichts der Salz- bildung. Vermutet wird, dass das Gleichgewicht, welches unter normalen Bedingungen bei beispielsweise einer Reaktion zwischen Amin und Säure auf Seiten des Salzes liegt, durch den Einfluss der Mikrowellen und die damit verbundene Erhitzung auf die Eduktseite ver- schoben wird. Die Reaktion findet dann zwischen freier Säure und Amin statt.

1.5 Mikrowellen in chemischen Reaktionen

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an chemischen Synthesen, die unter Mikrowellenbestrah- lung erfolgreich durchgeführt wurden. In diesem Abschnitt soll ein Auszug aus neueren Ar- beiten gegeben werden, um das Einsatzgebiet der Mikrowelle in der Chemie zu verdeutli- chen.^{14,45} Dabei sind hier insbesondere die übergangsmetallkatalysierten Reaktionen,⁴⁶

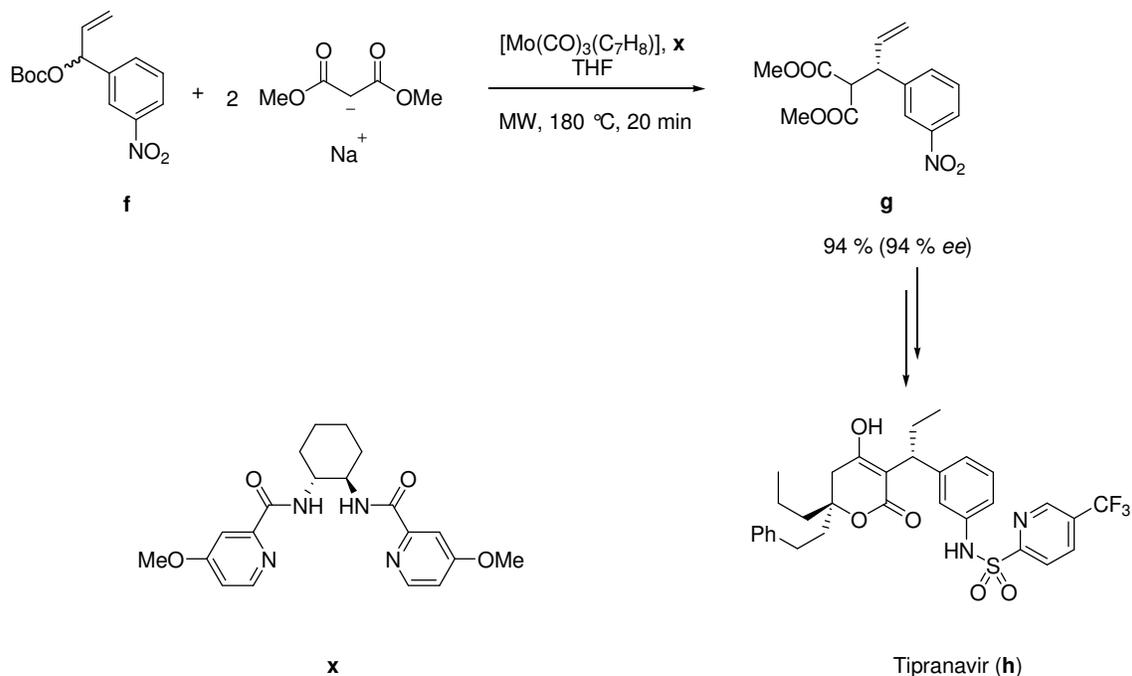
Heterocyclensynthese,⁴⁷⁻⁵⁷ und organische Umsetzungen in Lösungen, wie beispielsweise Umlagerungen,⁵⁸⁻⁶¹ Cycloadditionen⁶²⁻⁶⁶ oder Radikalreaktionen^{67,68} zu erwähnen. Hinzu kommen organische Festphasensynthesen⁶⁹⁻⁷³ oder Flüssigphasensynthesen an löslichen Polymerträgern.⁷⁴⁻⁷⁶ In den letzten Jahren wurden zudem zahlreiche Arbeiten bezüglich der Monomerherstellung, sowie Polymerisationen^{15,45} unter Mikrowellenbestrahlung veröffentlicht. Übergangsmetallkatalysierte C-C Verknüpfungen in der Mikrowelle wurden intensiv untersucht. Beobachtete Reaktionsbeschleunigungen werden auf die Tatsache zurückgeführt, dass die Lebensdauer der eingesetzten Katalysatoren durch das Fehlen des Wandeffektes, d. h. das starke Aufheizen des Reaktionsgefäßes in Ölbädern, in Mikrowellen⁷⁷ wesentlich verlängert wird. Beispiele für diese Reaktionen sind Heck-,⁷⁸⁻⁸² Suzuki-,⁸³⁻⁸⁵ Sonogashira-⁸⁶⁻⁸⁸ oder Stille-Kupplung⁴⁶.

Bei der in Schema 1 vorgestellten Reaktion handelt es sich um eine Heck-Reaktion von Arylbromiden (**a**, **b**) mit Acrylsäure zu den entsprechenden Zimtsäurederivaten.⁷⁸ In MeCN als Lösungsmittel konnte die Reaktion unter Verwendung eines geeigneten Katalysatorsystems bei 180 °C innerhalb von 15 min ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden (Schema 1). Die Reaktion konnte vom kleinen auf den großen Maßstab ohne große Umsatzverluste übertragen werden.



Schema 1: Heck-Reaktion von Arylbromid (**a**, **b**) mit Acrylsäure (**c**) in der Mikrowelle bei 180 °C innerhalb von 5 min.⁷⁸

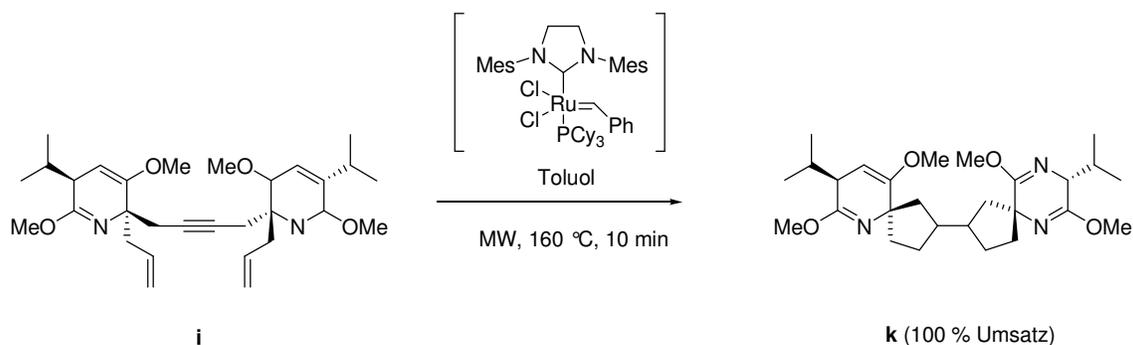
Die in der Mikrowelle erreichten Temperaturen können je nach Reaktion sehr hoch werden. Für Reaktionen, die möglichst selektiv ablaufen sollen, ist diese Tatsache eher von Nachteil. Dennoch gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, in denen eine erfolgreiche enantioselective Synthese beschrieben ist.^{89,90} Ein Beispiel für enantioselective allylische Alkylierung in der Mikrowelle ist die von Trost und Andersen durchgeführte Synthese des HIV Protease-Inhibitors Tipranavir (**h**) (Schema 2).⁹¹



Schema 2: Mikrowellenunterstützter enantioselektiver Teilschritt der Synthese von Tipranavir (h).

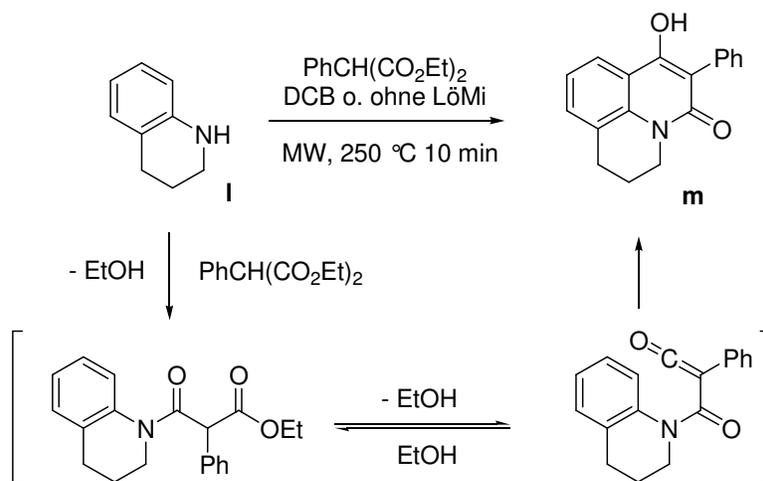
Die 24stündige Synthese im Ölbad bei 67 °C lieferte die gleiche Ausbeute, es konnte jedoch eine etwas höhere Enantioselektivität von 96 ee anstelle von 94 ee unter Mikrowellenbestrahlung erhalten werden.

Zur Herstellung von Makrocyclen wird oftmals die Ringschlussmetathese (RCM) durchgeführt.⁹² Neueste Arbeiten zeigen, dass diese Reaktion sehr gut mikrowellenunterstützt innerhalb kürzester Reaktionszeiten durchgeführt werden kann.⁹³⁻⁹⁹ Eine ebenfalls bemerkenswerte Reaktion stellt die Domino-RCM des Dienins **i** mit einem Grubbs-II-Katalysator dar, die nach lediglich 10 min einen quantitativen Umsatz liefert (Schema 3), während die konventionelle Methode erst nach 9 Stunden 92 % Ausbeute ergibt.⁹⁸



Schema 3: Ringschlussmetathese in der Mikrowelle bei 160 °C in 10 min mit quantitativem Umsatz.

Wie bereits erwähnt, sind nicht nur metallkatalysierte Reaktionen in der Mikrowelle durchführbar. Der Heterocyclus 4-Hydroxy-1*H*-chinolin-2-on (**m**) beispielsweise wird durch eine Cyclocondensation hergestellt. Solche Reaktionen erfordern meist hohe Temperaturen und sind daher ideal zur Umsetzung in der Mikrowelle geeignet. Die Synthese in der Mikrowelle findet bei einer Temperatur von 250 °C innerhalb von 10 min statt, wie es in Schema 4 wiedergegeben ist.¹⁰⁰



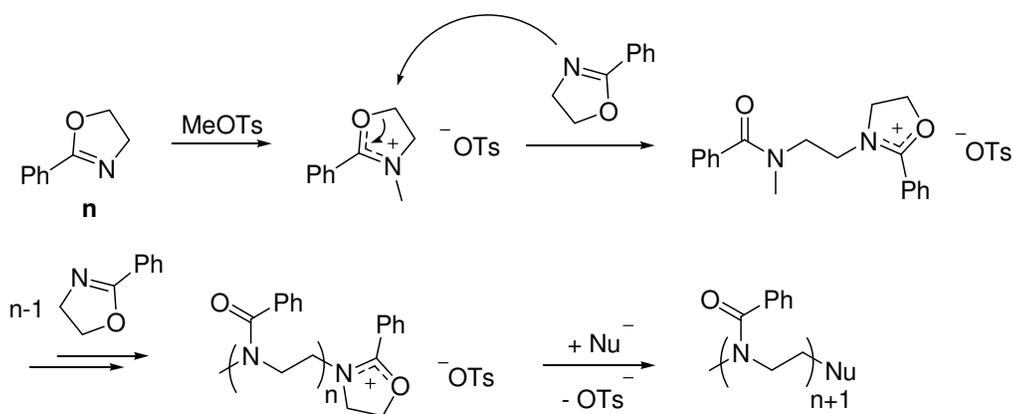
Schema 4: Synthese von 4-Hydroxy-1*H*-chinolin-2-on (**m**) in der Mikrowelle.

Im Gegensatz zu dieser ausgesprochen kurzen Reaktionszeit gelingt die konventionelle Synthese erst nach mehrstündigem Erhitzen im Ölbad bei 220 – 300 °C mit ähnlichen Ausbeuten.¹⁰¹

Einige bekannte organische Synthesen, die äußerst erfolgreich in der Mikrowelle durchgeführt werden können sind u. a. die Mitsunobu-Reaktion,¹⁰²⁻¹⁰⁴ die Mannich-Reaktion,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Oxidationen,¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Glycosylierungen,¹¹¹⁻¹¹³ oder nucleophile aromatische Substitutionen.¹¹⁴⁻¹¹⁸ Im Rahmen dieser Arbeit soll das Ziel in der Anwendung der Mikrowellentechnik zur Monomerherstellung liegen. Interessant ist insbesondere für den Polymerchemiker die schnelle und effektive Herstellung interessanter Monomere in der Mikrowelle, sowie die Polymerisation an sich. Erfolgreich durchgeführte Polymerisationen in der Mikrowelle sind beispielsweise die Polykondensation, die ringöffnende Polymerisation und ebenfalls die radikalische Polymerisation.

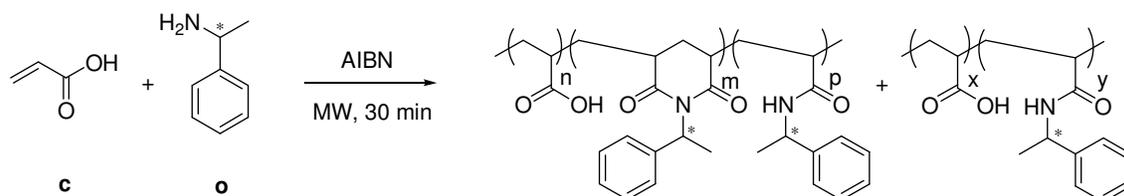
Beispiele für durchgeführte Polykondensationen in der Mikrowelle sind Synthesen zur Herstellung von Polyamiden,¹¹⁹⁻¹²² -imiden¹²³ und Poly(amid-imid)en.¹²⁴⁻¹²⁷ Einige dieser Arbeiten wurden jedoch in normalen Haushaltsmikrowellen durchgeführt, wodurch die Reproduzierbarkeit nicht gewährleistet werden kann.

Ringöffnende Polymerisationen wurden beispielsweise anhand der Polymerisation von Oxazolinen¹²⁸⁻¹³⁴ oder Caprolactonen¹³⁵⁻¹⁴² untersucht. In den von Ritter et al. veröffentlichten Arbeiten wurde großer Wert darauf gelegt, vergleichende Kinetiken in Ölbad und Mikrowelle unter genauer Temperaturkontrolle und möglichst gleichen Bedingungen zu untersuchen. Es wurde gefunden, dass die Polymerisationen von 2-Phenyl-2-oxazolin (**n**) (Schema 5)¹²⁸ und 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin¹²⁹ in der Mikrowelle schneller abliefen. Dabei wurde angenommen, dass das ionisch vorliegende aktive Oxazolinpolymer durch seine hoch polare Endgruppe die Mikrowellenstrahlung bevorzugt absorbiert und die Reaktion in dieser Weise beschleunigt wird.



Schema 5: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin (**n**) unter Verwendung von Methyltosylat als Initiator.

Neben der kationischen ringöffnenden Polymerisation wurden sowohl freie radikalische¹⁴³⁻¹⁴⁸ als auch lebende radikalische Polymerisationen¹⁴⁹⁻¹⁵² mikrowellenunterstützt durchgeführt. Die Umsetzung von Acrylsäure (**c**) mit (R)-1-Phenylethylamin (**o**) zum chiralen Acrylamid und die anschließende radikalische Polymerisation wurden in einer One-pot Reaktion in der Mikrowelle innerhalb von 30 min verwirklicht.¹⁴³



Schema 6: Synthese und direkte Polymerisation chiraler Acrylamide in der Mikrowelle.

1.6 Amide

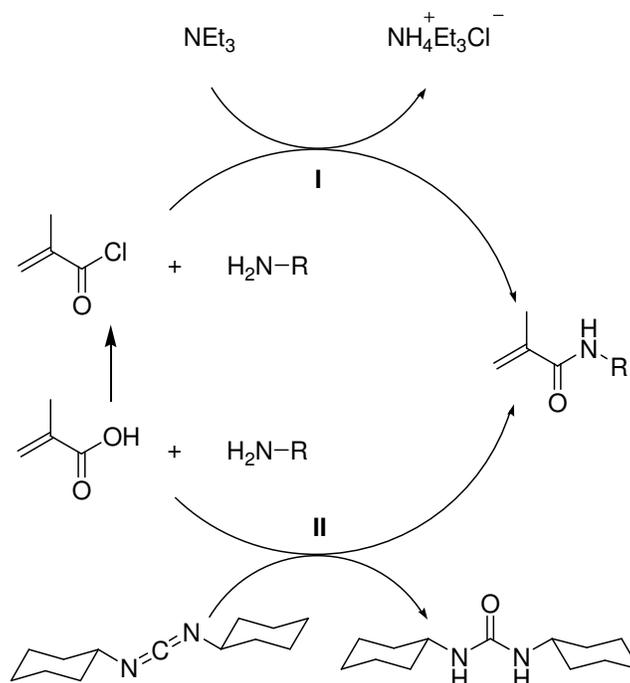
Eine wichtige chemische Verbindungsklasse stellen die Amide dar, die sich formal von Ammoniak NH_3 oder anderen organischen Aminen und (an)organischen Säuren ableiten. Beispiele für wichtige Vertreter dieser Stoffklasse sind Peptide, d. h. über Amidbindungen verknüpfte Aminosäuren, oder Polyamide, wie z. B. Nylon bzw. Perlon, die eine große wirtschaftliche Bedeutung besitzen. Die allgemeine Strukturformel der Amide lautet $\text{R-X(O)}_n\text{-NR}'_2$, wobei R' Wasserstoff oder ein beliebiger Rest und X ein beliebiges Nichtmetall sein kann.¹⁵³

Man unterscheidet Derivate der Carbon-, Phosphon- und Sulfonsäure und bezeichnet diese dementsprechend als Carbon-, Phosphon- und Sulfonsäureamide. Je nachdem, wie viele Reste R' der Stickstoff trägt, spricht man von primären, sekundären oder tertiären Amiden.

Einige wichtige Vertreter dieser Stoffklasse findet man auch in der pharmazeutischen Industrie. Bekannt sind amidhaltige Pharmaka wie Penicillin, Immodium Akut oder Paracetamol, die in ihrer Wirkungsweise ein breites Spektrum an verschiedenen Krankheitssymptomen abdecken.¹⁵⁴ Auf amidhaltige Wirkstoffe und deren Synthese in der Mikrowelle wird in Abschnitt 3.4 näher eingegangen.

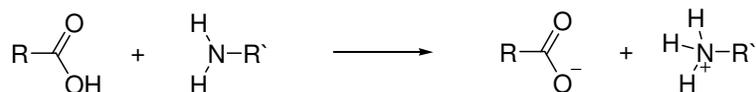
Die Herstellung von Amidinen erfolgt in der Regel über Säurechloride (Schema 7, I), die mit den entsprechenden Aminen unter Freisetzung von HCl , bzw. Triethylammoniumchlorid unter Einsatz einer Hilfsbase umgesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Kupplungsreagenzien wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (Schema 7, II). In letzterem Fall

kann direkt die Säure eingesetzt werden, die Reaktionszeiten betragen jedoch zum Teil bis zu mehreren Tagen.



Schema 7: Konventionelle Herstellung von Amiden über Säurechloride (I) oder durch Einsatz von Kupplungsreagenzien (II).

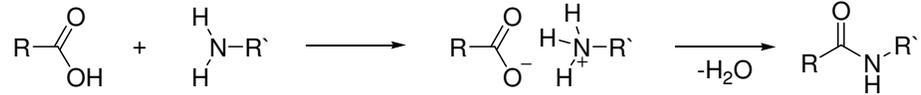
Die oben genannten Verfahren haben den Nachteil, dass unerwünschte, giftige Edukte, wie z.B. Säurechloride eingesetzt oder lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen. Die direkte Umsetzung der Amine mit Carbonsäuren ohne Zusatz von Katalysator oder Kupplungsreagenz führte bis dato zu keiner bzw. sehr geringer Ausbeute, da die Bildung von Salzen die Reaktion unterbindet.



Schema 8: Bildung des Ammoniumsalzes zwischen Amin und Säure.

Die Herstellung vieler Amide erfolgt in der Mikrowelle jedoch bereits nach sehr kurzen Reaktionszeiten in meist sehr guten Ausbeuten sogar ohne Zusatz von Lösungsmittel. Dabei muss nicht mit Säurechloriden gearbeitet werden, da die Umsetzung direkt über Amin und

Säure erfolgen kann. Man nimmt dabei an, dass die ionische Struktur des temporär gebildeten Ammoniumions als „Antenne“ für die eingestrahlten Mikrowellen fungiert und die Reaktanden in dem Maße angeregt werden, dass die Reaktion erfolgreich ablaufen kann.



Schema 9: Reaktion von Amin und Säure zum entsprechenden Amid über das intermediäre Ammoniumsalz.

1.7 Polyamide

Bei Polyamiden handelt es sich um Polymere, bei denen die Monomereinheiten, die Carboxyl- und Aminogruppen beinhalten, durch Kondensation miteinander verknüpft werden. Diese thermoplastischen Kunststoffe wurden erstmals im Jahre 1937 synthetisiert. Lineare Polyamide können in drei Gruppen unterteilt werden. Zum einen existieren solche Polyamide, die durch Polykondensation von Aminosäuren oder durch ringöffnende Polymerisation derer Lactame hergestellt werden. Ein wirtschaftlich bedeutendes Polyamid, welches mittels dieser Synthesemethode hergestellt wird, ist das Polyamid 6 (PA 6). Die Synthese erfolgt durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam. Generell besitzen Polyamide die Formel

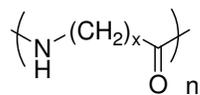


Abb. 11: Formel linearer Polyamide des Typs PA I mit $I = x + 1$.

und werden mit PA I mit $I = x + 1$ bezeichnet. Werden unverzweigte Diamine mit Dicarbonsäuren durch Kondensation verknüpft, so erhält man Polyamide der Zusammensetzung

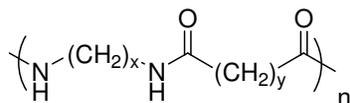


Abb. 12: Formel linearer Polyamide des Typs PA I, II mit $I = x + 1$ und $II = y + 1$

Die Benennung erfolgt entsprechend, sodass die Polyamide mit PA I, II mit $I = x + 1$ und $II = y + 1$ bezeichnet werden. Bei dem dritten Vertreter dieser Klasse handelt es sich um aromatische Amide, auch als Polyarylamide oder Aramide bezeichnet. Wichtige Vertreter dieser Polyamide sind das meta-Aramid Nomex[®] und das in Abbildung 13 dargestellte para-Aramid Kevlar[®].

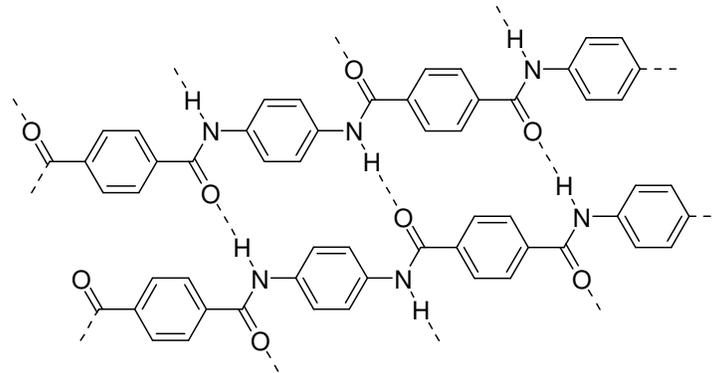


Abb. 13: Aufbau des para-Aramids Kevlar[®] mit schematisch angedeuteten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymersträngen.

Polyamide weisen u. a. durch ihre zusätzlichen, zwischen den Polymersträngen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen, Eigenschaften, wie beispielsweise besonders hohe Festigkeit, Bruchdehnung und Beständigkeit gegenüber Laugen und Basen auf. Zudem schmelzen die Fasern bei hohen Temperaturen nicht, sondern verkohlen erst bei ca. 400 °C.

Zusätzlich zu Polyamiden, deren Hauptkette durch Amidbindungen aufgebaut wird, können Polyamide z.B. durch freie radikalische Polymerisation Amidbindungen enthaltender Monomere hergestellt werden. Typische Vertreter solcher Polymere stellt das Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (NiPAAm) dar. Dieses ist bekannt für seine thermosensitiven Lösungseigenschaften und findet insbesondere auf dem Gebiet der Hydrogele Anwendung.

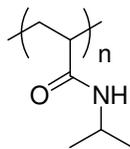


Abb. 14: Strukturformel von Poly(NiPAAm).

2 Zielsetzung

Die Intention dieser Arbeit war die Herstellung wissenschaftlich und wirtschaftlich interessanter Monomere, der daraus entstehenden (Co)Polymere und weiterer Substanzen, bzw. Wirkstoffe, die in erster Linie Amidbindungen beinhalten. Dabei stand die Synthese in der Mikrowelle im Vordergrund. In diesem Zusammenhang sollte insbesondere die Umsetzung verschiedener sogenannter Jeffamine mit Acryl- bzw. Methacrylsäure untersucht werden. Parameter wie Temperatur, Druck, eingestrahlte Leistung sowie Katalysatorzusätze, Lösungsmittel und molare Verhältnisse der Reaktanden sollten variiert und somit die jeweiligen Reaktionen optimiert werden. Des Weiteren sollte die Eignung der Mikrowellenbestrahlung zur Synthese verschiedener optischer Aufheller, Wirkstoffe, sowie zahlreicher Monomere untersucht werden. Zudem stellte sich die Frage nach der möglichen Durchführung verschiedener Reaktionen in größerem Maßstab und den eventuellen Einfluss der Variation der Ansatzgröße auf den Umsatz. Die Entwicklung dazu geeigneter Glasapparaturen war Teil dieser Arbeit. Damit verbunden wurden die erhaltenen Umsätze in offenem und geschlossenem System miteinander verglichen.

Um das Ziel der Arbeit zu erreichen wurde die Mikrowelle als eigenständiges, modernes Synthesegerät in der Chemie genutzt und deren Eignung zur Behandlung bestimmter Themenstellungen untersucht. Vergleichende Messungen mit konventionellen Heizmethoden standen dabei nur teilweise im Vordergrund.

3 Allgemeiner Teil

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Verbindungen, insbesondere Monomere, Additive und Wirkstoffe synthetisiert. Dabei wurde das Augenmerk auf mikrowellenunterstützte Herstellung von Verbindungen gelegt, die mittels Knüpfung von Amidbindungen synthetisiert werden können. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionen in einer „Monomode“-Synthesemikrowelle durchgeführt. Diese hat den Vorteil, dass eine homogene, fokussierte Mikrowellenverteilung gewährleistet wird. Der Eintrag der Mikrowellen erfolgt kontinuierlich über Schlitze innerhalb eines zirkulären Wellenleiters, wie es schematisch in Abbildung 15 dargestellt ist.²⁷ Mit über $700 \text{ W}\cdot\text{L}^{-1}$ besitzen sie im Vergleich zu haushaltsüblichen Mikrowellen eine ca. 23mal höhere Mikrowellendichte.

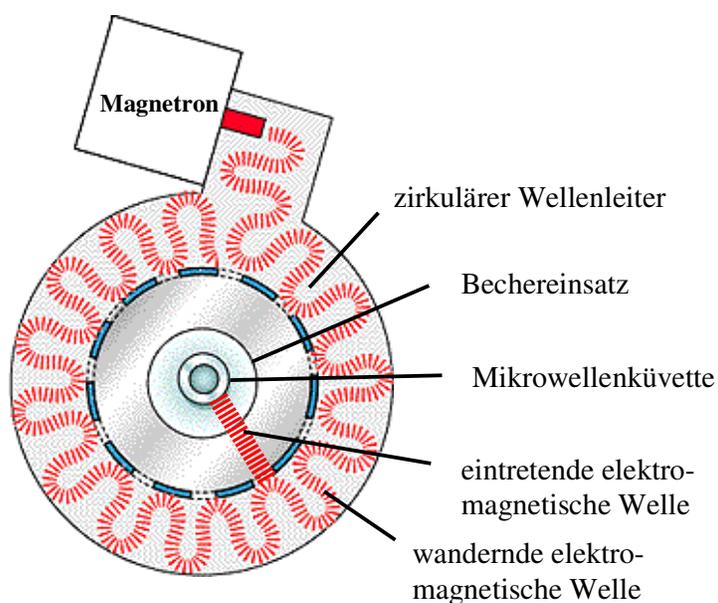


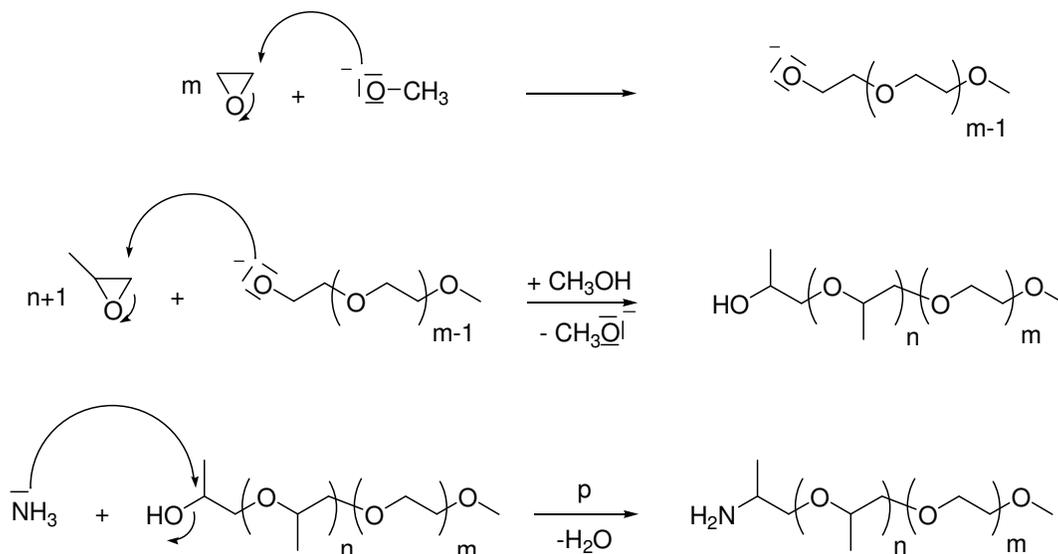
Abb. 15: Schematische Darstellung eines zirkulären Wellenleiters einer „Monomode Mikrowelle“.²⁷

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden größtenteils mit Hilfe der Monomode Mikrowelle durchgeführt.

3.1 Umsetzung von Jeffaminen in der Mikrowelle

3.1.1 Struktur von Jeffaminen und deren Verwendung

Jeffamine beinhalten primäre oder sekundäre Aminogruppen, die an ein Polyetherrückgrat gebunden sind. Dieses Rückgrat basiert meist auf Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO) oder beiden Komponenten im Block. Die Synthese von Jeffaminen erfolgt mit Hilfe eines Alkoholats, beispielsweise Methanolat, welches als Starter für die ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) verwendet wird. Zur Herstellung primärer Jeffamine wird die freie, endständige Hydroxygruppe im Anschluss mit Ammoniak zum entsprechenden Amin umgesetzt. Auf diese Weise werden aminhaltige Polymere mit Molekulargewichten von bis zu $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufgebaut.



Schema 10: Herstellung von Jeffaminen durch ringöffnende Polymerisation von EO und PO und anschließender Umsetzung mit Ammoniak.

Es ist bekannt, dass PEO und PPO Pseudo-Polyrotaxane mit Cyclodextrinen in Wasser bilden können.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ Außerdem weisen diese Polyether bei ausreichendem Anteil an Polypropylenoxid-Einheiten sogenanntes LCST (lower critical solution temperature)-Verhalten auf.^{158,159} Wässrige Lösungen dieser Polyether unterliegen demnach oberhalb einer bestimmten Temperatur einer Phasenseparation, d. h. das Polymer fällt beim Erhitzen durch Bildung überwiegend intramolekularer Wechselwirkungen aus. Die Endfunktionalisierung von PEO bzw. PPO mit NH_3 führt zur Bildung der in Schema 10 aufgeführten Jeffamine. Eine Umsetzung der

Aminogruppe mit (Meth)acrylsäure sollte die LCST-Eigenschaften auf die entstehenden Makromonomere übertragen. Nach Copolymerisation dieser Makromonomere mit wasserlöslichen Comonomeren werden daraus Kammpolymere synthetisiert, die eine höhere Hydrolysestabilität aufweisen und gleichzeitig Gelbildungseigenschaften besitzen. Die Anwendung solcher Copolymere liegt im Bereich der tertiären Erdölförderung.¹⁶⁰ Bei der Erdölförderung werden drei Methoden zur effektiven Ölgewinnung herangezogen. In der Primärförderung wird der natürliche Lagerstättendruck, der das Öl aus einem Bohrloch heraus drückt, genutzt. Dieser Druck lässt durch jahrelange Förderung nach. Um die Ölquelle jedoch optimal ausnutzen zu können, wird im sekundären Verfahren Wasser in die Lagerstätte gepresst, so dass sich der erforderliche Druck wieder aufbaut. Durch Lösen eines thermostabilen Gelbildners in Wasser verdickt dieses bei hoher Temperatur, sodass das noch vorhandene Öl aus dem Bohrloch "herausgeschoben" wird. Dieser Vorgang ist in Abbildung 16 graphisch dargestellt.

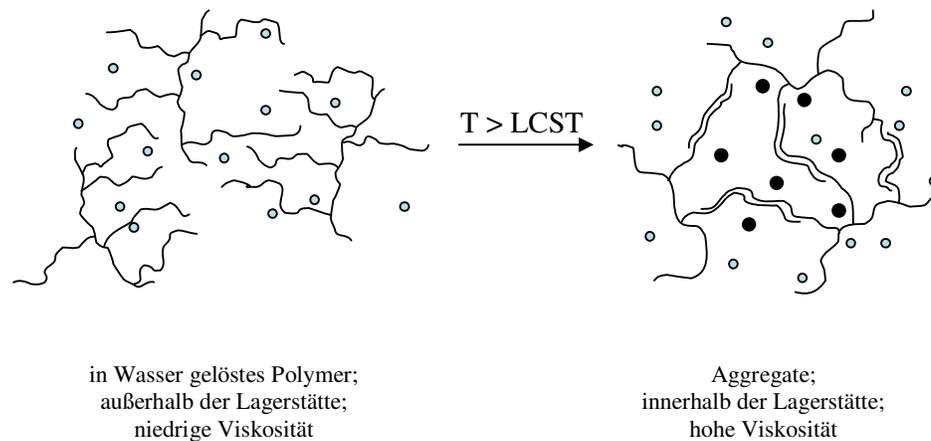


Abb. 16: Graphische Darstellung der Quellung des in der tertiären Erdölförderung eingesetzten Polymers (○ Wasser; ● Öl).

Die Effektivität der Erdölförderung kann durch dieses tertiäre Verfahren von ca. 30 auf 70 % gesteigert werden.¹⁶¹

In der vorliegenden Arbeit wurden meist primäre Jeffamine mit PEO / PPO-Blöcke zur Synthese eingesetzt. Dabei enthielt das Rückgrat ca. 70 % PEO und 30 % PPO. Das Molekulargewicht variierte von ca. 700 bis 2300 g·mol⁻¹. Die Bezeichnung der Jeffamine wird wie folgt gewählt:

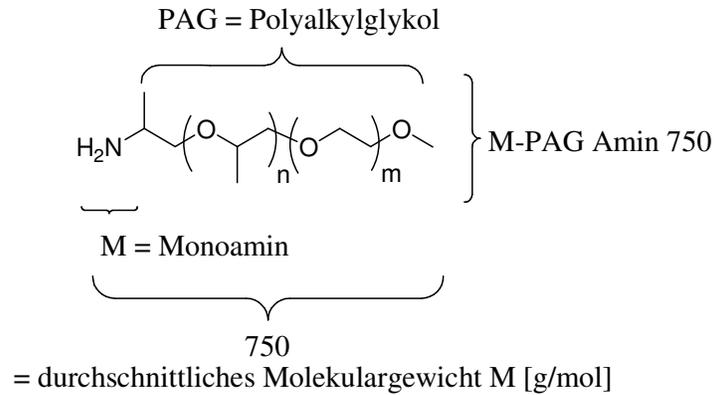
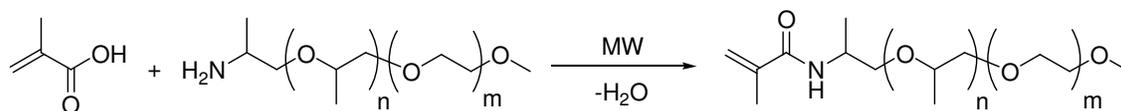


Abb. 17: Allgemeine Namensgebung von Jeffaminen.

Jeffamine werden zudem vielseitig in unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. So finden sie beispielsweise in Schäumen und Isoliermitteln, in der Bauindustrie, in Farben und Beschichtungen, als Schmiermittel oder aber als Benzinzusatz Anwendung. Jeffamine können erwartungsgemäß die für Amine typischen Reaktionen eingehen. Oftmals zeigen die erhaltenen Produkte eine erhöhte Flexibilität und Belastbarkeit im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen, sowie eine niedrige Viskosität und Farbzahl. Die Reaktion mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Säuren wie Acryl- oder Methacrylsäure soll zu Amiden führen, die die Eigenschaften der Amine beinhalten und durch die vorhandene Doppelbindung zur (Co)Polymerisation geeignet sind. Auf diese Weise eröffnet sich ein neues Feld an Polymeren, die potentiell interessante, industriell relevante Eigenschaften beinhalten.

3.1.2 Umsetzung von primären Jeffaminen mit Methacrylsäure unter Mikrowellenbestrahlung

Bereits durchgeführte mikrowellenunterstützte Synthesen von (Meth)acrylamiden und kinetische Untersuchungen im Vergleich zur Synthese im Ölbad unter identischen Reaktionsbedingungen zeigten teils drastische Verkürzungen der Reaktionszeiten sowie spezielle Selektivitäten. Die schnelle Formation des Amids aus Säure und Amin in der Mikrowelle sollte sich ebenfalls bei der Umsetzung von Jeffaminen mit (Meth)acrylsäure zunutze gemacht werden.



Schema 11: Generelles Schema einer mikrowellenunterstützte Umsetzung von Methacrylsäure mit Jeffaminen.

Um polymerisierbare Makromonomere auf Basis von Jeffaminen zu erhalten, wurden dementsprechend verschiedene Jeffamine mit (Meth)acrylsäure in der Mikrowelle umgesetzt. Dazu standen die Amine M-PAG 750 (**1**), M-PAG 1250 (**2**), M-PAG 2000 (**3**) und M-PAG 2300 (**4**) zur Verfügung.

Tabelle 3: Molekulargewicht und Benennung der eingesetzten primären Jeffamine.

| M-PAG Amin | 750 | 1250 | 2000 | 2300 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^{a)} | 752 | 1389 | 2041 | 2315 |
| $M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^{b)} | 711 | 1560 | 2656 | 2613 |
| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 |

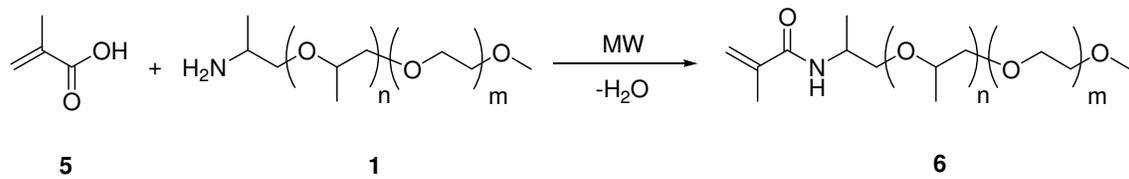
^{a)} bestimmt mit Hilfe der Aminzahlmethode. Diese Werte wurden in allen weiteren Berechnungen verwendet.

^{b)} bestimmt mittels GPC-Messungen.

Die Umsetzung der Amine **1**, **2**, **3** und **4** erfolgte in der Mikrowelle ohne Zusatz von Lösungsmittel, Katalysator oder Kupplungsreagenz. Die eingestrahelte Leistung bzw. Temperatur wurden in der Weise reguliert, dass ein optimaler Umsatz erzielt wurde. Zudem wurden unterschiedliche molare Verhältnisse von Amin zu Säure eingesetzt. Der Umsatz wurde ¹H NMR-spektroskopisch unter Einsatz von deuteriertem Pyridin oder Chloroform bestimmt.

3.1.2.1 Umsetzung von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**)

Das M-PAG Amin 750 (**1**) ist das kurzkettigste der in dieser Arbeit untersuchten Jeffamine. Es handelt sich um eine farblose, transparente, leicht viskose Flüssigkeit. Zur Untersuchung des Reaktionsablaufs wurde dieses Amin gewählt, da die reaktive Aminogruppe durch die relativ kurze Polyalkylkette am wenigsten von der Umgebung abgeschirmt wird. Die Zugabe von Methacrylsäure (**5**) bewirkte aufgrund von Salzbildung bei gleichzeitiger Erwärmung eine umgehende Verdickung der Reaktionsmischung. Offensichtlich wird die Beweglichkeit der Moleküle durch elektrostatische Kräfte herabgesetzt. Die anschließende Umsetzung des Salzes in der Mikrowelle sollte zum gewünschten Amid führen.



Schema 12: Reaktion von Methacrylsäure (5) mit M-PAG Amin 750 (1) zu Amid 6.

Abbildung 18 zeigt die MALDI-TOF Spektren des M-PAG 750 Amins (1) vor der Reaktion und des entsprechenden Methacrylamids (6).

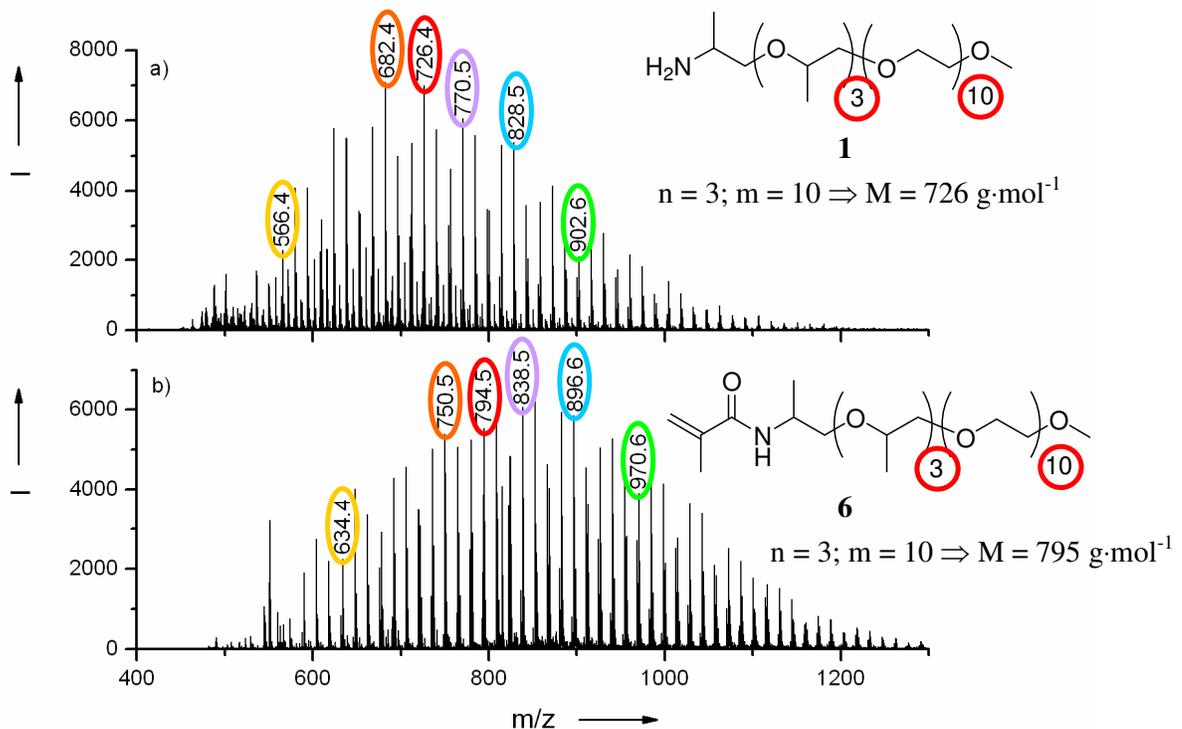


Abb. 18: MALDI-TOF Spektren des reinen M-PAG 750 Amins (1) und des entsprechenden Methacrylamids (6).

Die farbliche Markierung ordnet die Molekulargewichte des Amins denen des resultierenden Methacrylamids (6) zu. Dabei entspricht die Differenz der markierten Signale einem Molekulargewicht von $68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, analog zu einer ankondensierten Methacrylfunktion.

Anhand der MALDI-TOF Spektren vor und nach der Reaktion kann demnach die erfolgreiche Umsetzung zu 6 nachgewiesen werden, wobei jedoch anhand der Spektren keine quantitative

Aussage über das Maß der Umsetzung gemacht werden kann. Es wurden daher ^1H NMR-Spektren aufgenommen, um die prozentuale Umsetzung mittels Integration zu bestimmen. Die Integrationsmethode variiert je nach verwendetem deuteriertem Lösungsmittel. Neben deuteriertem Chloroform wurde überwiegend deuteriertes Pyridin- d_5 als Lösungsmittel verwendet und das Signal der Methoxygruppe bei 3,28 ppm in Bezug zum Signal der vinylischen Protonen der Methacrylgruppe bei 5,34 bzw. 5,94 ppm zur Integration herangezogen.

Da sich das Signal der Protonen der endständigen Methoxygruppe bei der Umwandlung des Amins zum Amid nicht verändert, kann dem dazugehörigen Signal bei 3,28 ppm ein Integralwert von 3 zugeordnet werden. Die Integration eines der vinylischen Protonen des Methacrylamids bei 5,34 oder 5,94 ppm liefert demnach den prozentualen Anteil des Amids im Rohprodukt. In Abbildung 19 ist das ^1H NMR-Spektrum des M-PAG 750 Methacrylamids (**6**) mit entsprechender Protonenzuordnung aufgeführt.

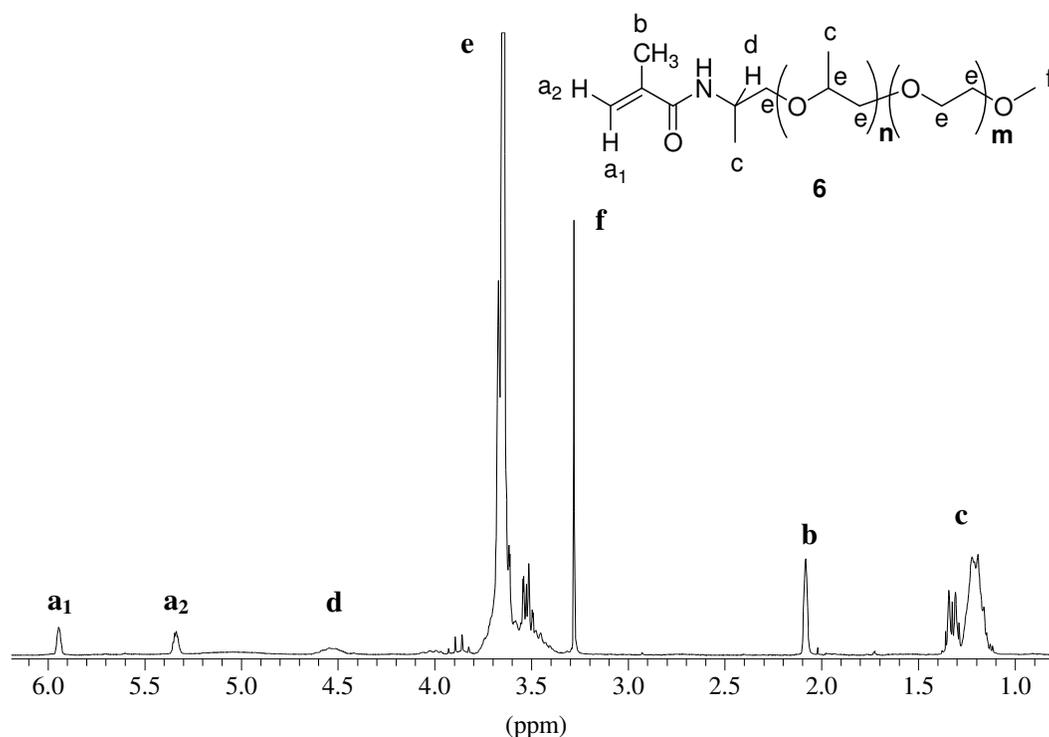


Abb. 19: ^1H NMR-Spektrum des M-PAG 750 Methacrylamids (**6**) (Pyridin- d_5 , 500 MHz).

Die in Abbildung 18 und 19 aufgeführten Spektren resultieren aus Umsetzungen von Methacrylsäure (**5**) mit M-PAG Amin 750 (**1**). Die dazu durchgeführten Versuchsreihen sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Reaktionsreihen von Amin **1** und Säure **5** bei unterschiedlich eingestrahelter Mikrowellenleistung zeigten, dass die Umsätze mit zunehmender Leistung und folglich steigender Temperatur bereits nach geringer Reaktionszeit bis zu nahezu quantitativem Umsatz stiegen. Die Umsetzung führte nach 10 min Reaktionszeit bei einer Leistung von 250 W gemäß NMR-Analyse zu einem ca. 90 %igen Umsatz, wie in Abbildung 20 zu erkennen ist. Die aufgeführten Ergebnisse stammen aus einer Versuchsreihe, bei welcher 1 g des Jeffamins **1** mit einem zweifachen molaren Überschuss an **5** versetzt wurde und die Reaktion im geschlossenen System stattfand.

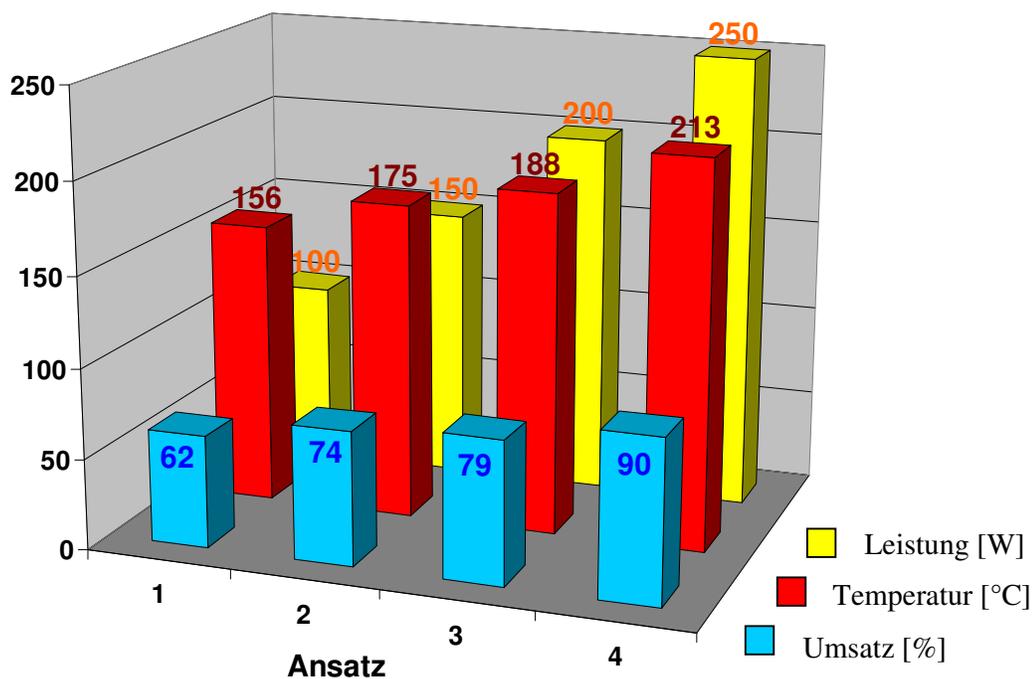


Abb. 20: Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**) im geschlossenen System ($t = 10 \text{ min}$; Leistung = 100-250 W; $n(\mathbf{5}):n(\mathbf{1}) = 2:1$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 12).

Wie Abbildung 20 zu entnehmen ist, stieg die mittels IR-Sensor bestimmte Temperatur bei einer Steigerung der eingestrahelten Leistung in 50 W-Schritten, um durchschnittlich 20 °C pro Schritt an. Der Umsatz konnte zudem bei gleicher Reaktionszeit im Durchschnitt um 7 % gesteigert werden.

Um zu untersuchen, ob eine Gleichgewichtsverschiebung auf die Produktseite der in Schema 5 angeführten Reaktion durch Variation des Stoffmengenverhältnisses der Edukte möglich ist, wurde der Umsatz des Jeffamins **1** in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Meth-

acrylsäure (**5**) untersucht. Dabei wurden u. a. Stoffmengenverhältnisse von äquimolar bis zu einem dreifachen molaren Überschuss an Methacrylsäure (**5**) untersucht.

Tabelle 4: Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**) im geschlossenen System ($t = 10-12$ min; Leistung = 290 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 11).

| n (1):n (5) | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
|----------------------------|-----|-----|-----|
| U / % ^{a)} | 45 | 85 | 100 |

^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, kann der Umsatz bei gleicher Reaktionszeit und Leistung durch Zugabe eines 2- bis 3-fachen molaren Überschusses an Methacrylsäure (**5**) verdoppelt bzw. bis auf 100 %, bezogen auf eingesetztes Jeffamin **1**, gesteigert werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Reaktionsmischung durch überschüssige Methacrylsäure (**5**) insgesamt verdünnt wird und eine größere Anzahl an Säuregruppen pro freier Aminogruppe während der Reaktion zur Verfügung steht. Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte das Gleichgewicht der Reaktion daher auf die Produktseite verschoben werden. Dies wird durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Zudem sollten die Alkylketten bei einem Überschuss an **5** aufweiten und die reaktive Aminogruppe besser zur Salzbildung freigeben.

Bereits bei einem geringen Überschuss an **5** kann der Umsatz durch die Variation der Reaktionszeit gesteigert werden. Im folgenden Beispiel wurde lediglich ein 1,1-facher molarer Überschuss an **5** eingesetzt. Die Reaktion fand im geschlossenen System statt, es wurde 1 g des Amins **1** eingesetzt. In Tabelle 5 sind die NMR-spektroskopisch ermittelten Umsätze nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgeführt.

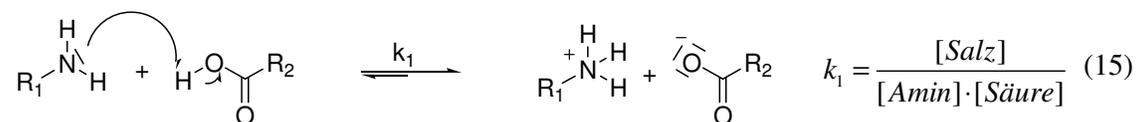
Tabelle 5: Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**) im geschlossenen System im Verhältnis von 1 : 1,1 (Leistung = 290 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 13).

| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
|----------------------------|----|----|----|----|----|
| U / % ^{a)} | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 |

^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

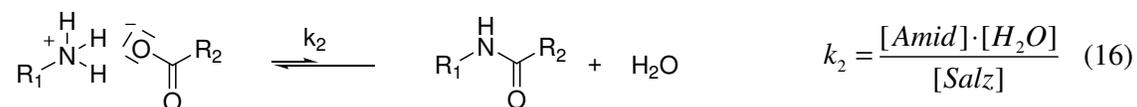
Bei der Betrachtung der vorliegenden Kondensationsreaktion stellt sich die Frage nach dem vorliegenden Gleichgewicht zwischen Edukten, gebildetem Salz und Produkt sowie dem Einfluss der Mikrowelle auf dieses Gleichgewicht. Die Mischung von Amin und Säure führt un-

ter Erwärmung zu Salzbildung. k_1 ist demgemäß > 1 , das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Salzes (Schema 13).



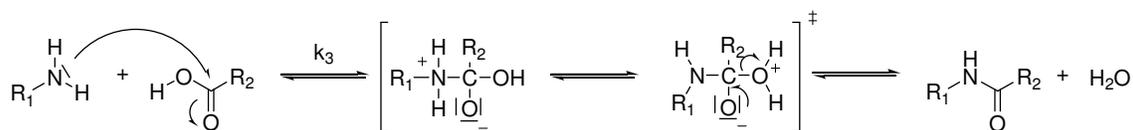
Schema 13: Gleichgewichtsreaktion von Amin und Säure zum entsprechenden Salz.

Das Gleichgewicht der Reaktion des Salzes zum gewünschten Amid liegt unter normalen Bedingungen auf der Seite des Eduktes, k_2 ist daher $\ll 1$ (Schema 14). Aus diesem Grund werden normalerweise nicht Amin und Säure zur Reaktion zu Amid eingesetzt, sondern aktivierte Reagenzien wie Säurechloride oder zusätzliche Kupplungsreagenzien oder Katalysatoren.



Schema 14: Gleichgewichtsreaktion zwischen Salz und Amid.

Unter Mikrowelleneinstrahlung erhält man innerhalb kurzer Zeit die gewünschte Umsetzung zu Amid. Wie bereits beschrieben, wird angenommen, dass das gebildete Salz als ‘‘Antenne‘‘ für das elektromagnetische Feld fungiert und dieses absorbiert. Durch die gezielte Aufnahme der Energie durch das Salzmolekül könnte das vorherrschende Gleichgewicht verschoben werden. k_1 würde dann Werte > 1 annehmen und zu freiem Amin und Säure zurückreagieren. Damit würde sich ein direkter Reaktionsweg, nämlich die Reaktion von Amin mit Säure zu Amid nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Schema 15) ergeben.



$$k_3 = \frac{[Amid] \cdot [H_2O]}{[Amin] \cdot [Säure]} \quad (17)$$

Schema 15: Mikrowellenunterstützte Umsetzung von Amin und Säure zu Amid.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei genügend langer Reaktionszeit bei hoher eingestrahelter Mikrowellenleistung und einem größeren molaren Überschuss an Methacrylsäure (**5**) quantitative Umsätze bei der Umsetzung von M-PAG 750 (**1**) zum Amid **6** erreicht werden können. Überschüssige Methacrylsäure (**5**) kann durch basisches Ausschütteln aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernt werden. Bei der angestrebten industriellen Weiterverarbeitung ist das Verbleiben von **5** im Reaktionsgemisch jedoch auch nicht störend.

Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz dieser Reaktionstechnik im industriellen bzw. großtechnischen Maßstab ist ein Vergleich der Ergebnisse bei der Reaktionsführung im geschlossenen bzw. im offenen System unter Rückfluss interessant, da eine Reaktionsführung ohne Druckaufbau im Allgemeinen einfacher zu realisieren ist. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden vorerst Ansätze im 1 g-Maßstab durchgeführt. Die dafür verwendeten Reaktionsgefäße sind in Abbildung 21 gezeigt.

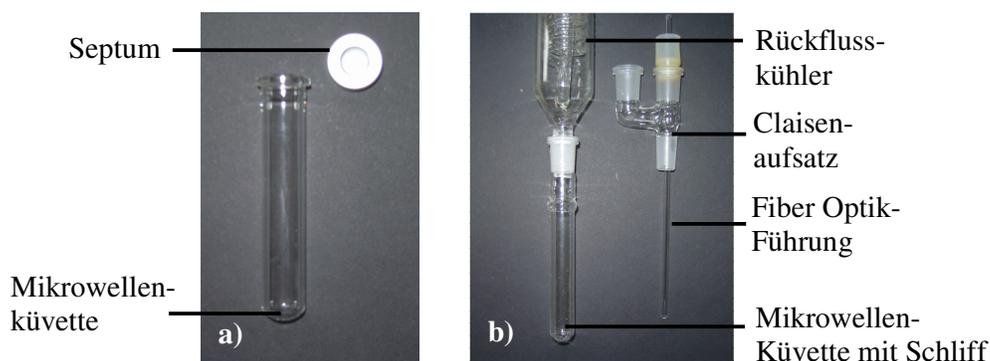


Abb. 21: Mikrowellengefäße zur Reaktionsführung im a) geschlossenen System und b) offenen System.

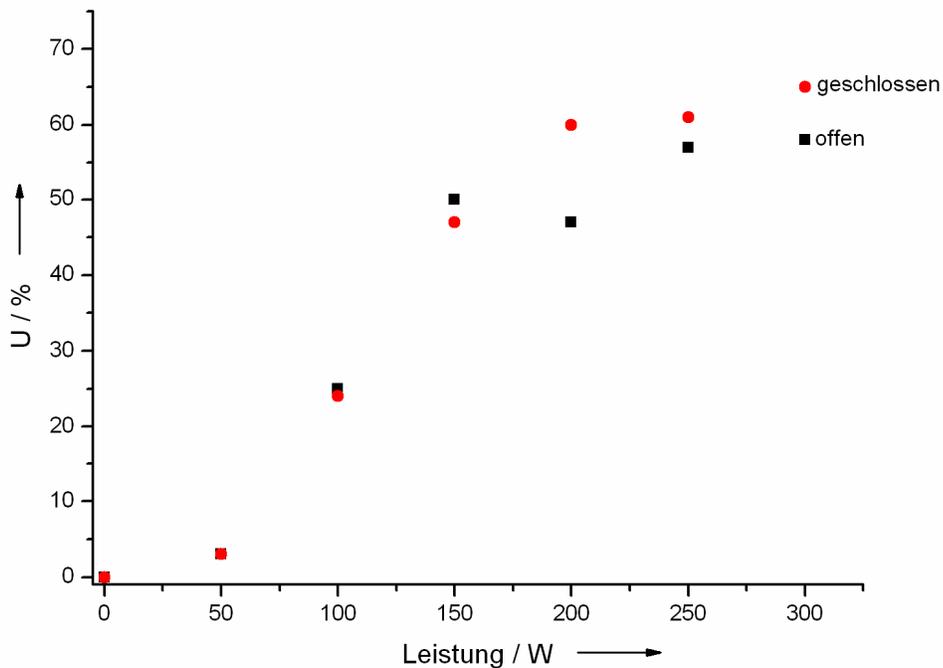


Abb. 22: Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**) im geschlossenen und offenen System unter Variation der eingestrahnten Leistung ($t = 5 \text{ min}$; $n(\mathbf{5}):n(\mathbf{1}) = 2:1$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 1 und 3).

Die Reaktionen wurden bei jeweils konstanter Temperatur unter Variation der eingestrahnten Leistungen durchgeführt. Wie Abbildung 22 zu entnehmen ist, führte die Reaktion von **5** mit Amin **1** sowohl im geschlossenen (ca. 65 %) als auch im offenen System (ca. 60 %) zu annähernd gleichen, hohen Umsätzen.

Generell muss bei der Reaktionsführung in einem geschlossenen System beachtet werden, dass durch das Ansteigen des Drucks im Gefäß aufgrund des Verdampfens einer flüssigen Komponente deren Siedepunkt steigt. Dabei geht man von reinen Substanzen bzw. Lösungsmitteln aus. Eine Siedepunkterhöhung erfolgt außerdem, sobald ein Stoff im Lösungsmittel gelöst wird. Der Siedepunkt einer Lösung liegt höher als der des reinen Lösungsmittels. Diese Siedepunkterhöhung ΔT_{Sdp} wird durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben:

$$\Delta T_{sdp} = K_e \cdot b = K \cdot n \quad (18)$$

K_e : ebullioskopische Konstante [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

b : Molalität des gelösten Stoffes [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]

K : molare Siedepunktserhöhung [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$]

n : Stoffmenge [mol]

Dieses Gesetz gilt jedoch lediglich für “ideale“ Lösungen, d. h. für Lösungen, während deren Mischens keinerlei energetische Phänomene, wie beispielsweise Erwärmung, auftreten.

Da bei den bisher beschriebenen Synthesen kein Lösungsmittel verwendet wurde und die Reaktanden entweder äquimolar oder mit geringem Überschuss einer der beiden Komponenten eingesetzt wurden, findet das Raoult'sche Gesetz hier keine Gültigkeit.

Der Siedepunkt von Methacrylsäure beträgt bei Atmosphärendruck $161\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im geschlossenen System, d. h. unter Druck, sollte der Siedepunkt folglich erhöht werden. Über den Grad der Erhöhung können jedoch keine genauen Angaben gemacht werden, da 1. ein Gemisch an Substanzen vorliegt und 2. eine Salzbildung zwischen Amin und Säure erfolgt. Letztere sollte eine drastische Erhöhung der Siedetemperatur hervorrufen. Dieser Sachverhalt erklärt auch die im folgenden Abschnitt (Tabelle 6) aufgeführten, selbst im offenen System gemessenen hohen Temperaturen während der Reaktion.

Die Temperaturmessung ist eine technisch relevante Fragestellung bei der Arbeit mit Mikrowellen. Wie bereits in Absatz 1.3.2 erwähnt, kann die Temperatur mittels Infrarot (IR)- oder Fiberoptik (Fo)-Sensor bestimmt werden. Da der Infrarot Sensor lediglich die externe Temperatur am Küvettenboden misst, können die erhaltenen Temperaturwerte gravierend von den wahren Temperaturen des Reaktionsgemisches abweichen. Dennoch sind die mit IR-Sensor bestimmten Temperaturen für das jeweilige System reproduzierbar und daher als Temperaturangabe akzeptabel, sofern das System und die Messmethode bekannt sind.

Im Zusammenhang mit der Temperaturmessung ist die Betrachtung des Temperaturanstiegs im Dielektrikum pro Zeiteinheit von Interesse. Dieser Temperaturanstieg wird durch folgenden mathematischen Zusammenhang beschrieben:

$$\frac{dO}{dt} = 8 \cdot 10^{-12} \cdot E^2 \cdot f \cdot \frac{\epsilon_r''}{\gamma \cdot c_w} \quad [^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (19)$$

dO : Temperaturanstieg

γ : spezifisches Gewicht [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

c_w : spezifische Wärme [$\text{cal} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]

Zum Aufwärmen eines Dielektrikums des Gewichtes G [kp] um eine gewisse Temperatur ΔO [$^{\circ}\text{C}$] wird eine bestimmte Leistung P benötigt:

$$P = 4,186 \cdot G \cdot c \cdot \Delta O \quad [\text{kW}]. \quad (20)$$

ΔO : Temperaturdifferenz [$^{\circ}\text{C}$]

G : Gewicht [kp]

P : Leistung [kW]

Diese Gleichung kann lediglich als Näherung betrachtet werden, da ein gleichmäßiges elektrisches Feld im gesamten Dielektrikum vorausgesetzt wird. Tatsächlich kommt es jedoch zu Absorption, Wärmeleitung oder -strahlung, so dass nur der praktische Versuch zeigen kann, wieviel Leistung zum Erreichen einer bestimmten Temperatur tatsächlich erforderlich ist.

Vergleichsweise wurden bei einer konstanten Kühlung bei einem Luftdruck von 15 PSI Reaktionen sowohl im offenen als auch im geschlossenen System mittels IR- bzw. Faseroptik-Temperaturmessung durchgeführt. Dabei betrug die Reaktionszeit jeweils 5 min bei unterschiedlicher eingestrahelter Energie und einem zweifachen molaren Überschuss an **5**.

Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Ausbeuten nur geringfügig. Die mit Fiberglas Sensor gemessene Temperatur liegt im offenen System jedoch um bis zu 20°C über der mit IR-Sensor gemessenen. Im geschlossenen System beträgt die gemessene Temperaturdifferenz sogar bis zu 60°C .

Tabelle 6: Vergleich der Umsätze der Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) und Methacrylsäure (**5**) und der dazugehörigen mittels IR- bzw. Fo-Sensor gemessenen Temperaturen ($t = 5 \text{ min}$) (Daten s. Anhang: Tabelle 5 - 8).

| geschlossenes System | | | | offenes System | | | |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| T / °C | | U / % | | T / °C | | U / % | |
| IR | Fo | IR | Fo | IR | Fo | IR | Fo |
| 113 | 175 | 3 | 7 | 130 | 157 | 8 | 7 |
| 188 | 208 | 25 | 28 | 160 | 140 | 21 | 16 |
| 204 | 240 | 40 | 46 | 199 | 208 | 27 | 28 |
| 180 | 230 | 47 | 48 | 204 | 231 | 39 | 36 |
| 190 | 249 | 56 | 57 | 220 | 244 | 51 | 50 |
| 225 | 250 | 54 | 56 | 215 | 239 | 52 | 41 |

Es ist wünschenswert, die exakte Temperatur des Reaktionsgemisches zu kennen. Allerdings erreicht man bei Temperaturen von 250 °C die Grenzen der mit Hilfe von Fiberglas-Sensoren messbaren Temperaturen. Ab dieser Temperatur beginnt die automatische Temperaturregelung der Mikrowelle durch Verringerung der eingestrahnten Leistung. Dies hat zur Folge, dass kein konstanter Wert der eingestrahnten Leistung mehr angegeben werden kann und die Ergebnisse folglich weniger gut reproduzierbar sind. Bei entsprechenden Systemen mit sehr hohen Reaktionstemperaturen empfiehlt sich daher die Temperaturmessung mittels IR-Sensor.

Um den Reaktionsverlauf ebenfalls beim Einsatz größerer Eduktmengen (ca. 60 g) verfolgen zu können, wurden spezielle Glasgefäße (Abb. 23) angefertigt, die eine Durchmischung mittels KPG-Rührung ermöglichten.

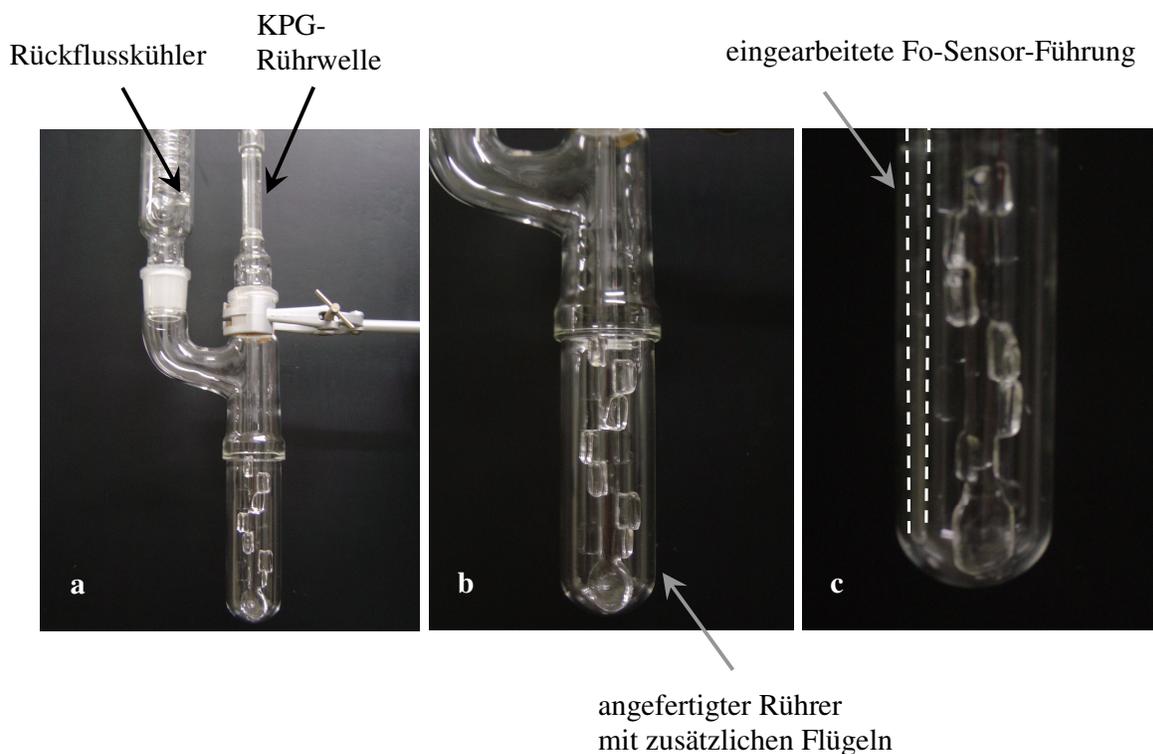


Abb. 23: 50 ml-Reaktionsgefäß mit Rückflusskühlung, KPG-Rührung (a und b) und eingearbeiteter Fo-Sensor Führung (c).

Zur Messung von Kinetiken unter Einsatz von größeren Eduktmengen wurde die in Abbildung 23 a) gezeigte Apparatur mit zusätzlichem seitlich angebrachten Hahn zur Probenentnahme verwendet. In Tabelle 7 ist der Umsatz der Reaktion von 40 g desamins **1** mit einem fünffachen molaren Überschuss an Methacrylsäure (**5**) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgeführt.

Tabelle 7: Reaktion von Amin **1** (40 g) mit Methacrylsäure (**5**) im offenen System (Leistung = 300 W; $n(5):n(1) = 5:1$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 19).

| | | | | | |
|---------------------------|----|----|----|----|----|
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| U / %^{a)} | 30 | 60 | 75 | 85 | 90 |

^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Wie anhand der Daten aus Tabelle 7 zu erkennen ist, wird erst nach 60 min Reaktionszeit bei 300 W eingestrahelter Leistung ein Umsatz von ca. 90 % erreicht. Im Gegensatz dazu wurde bereits nach 10 min im geschlossenen System unter Einsatz von lediglich 1 g Amin (Abb. 20)

ein ähnlicher Umsatz erreicht. Die Verlängerung der Reaktionszeit bei größeren Ansätzen hängt zum großen Teil von der Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in das Dielektrikum ab. Die spezifischen Verluste pro Zeiteinheit, die auf Grund der Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Wechselfeld E und dem Dielektrikum in Form von Wärme auftreten, werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$P_{\text{verl}} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' \cdot |E|^2 = 2\pi f \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r' \cdot \tan \delta = 0,556 \cdot 10^{-12} \cdot \epsilon_r'' \cdot E^2 \cdot f \quad [\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (21)$$

P_{verl} : spezifischer Verlust

ω : Kreisfrequenz [s^{-1}] $\equiv 2\pi f$

ϵ_0 : relative Dielektrizitätskonstante ($\omega = 0$)

Wie aus Gleichung 21 zu erkennen ist, wächst die vom elektrischen Wechselfeld in Wärme umgesetzte Energie proportional mit der Frequenz und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke.

Beim Eintritt der elektromagnetischen Welle in das Dielektrikum wird diese gedämpft. Die Energie der Welle sinkt dabei nach einer Strecke x um den Betrag

$$\Delta P = P(1 - e^{-2\alpha x}), \quad (22)$$

P : Leistung [W]

α : Dämpfungskonstante

x : Strecke [cm]

wobei die Dämpfungskonstante α folgendermaßen definiert ist:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu_r' \epsilon_r'}{2}} \sqrt{\left(1 + \frac{\chi^2}{\omega^2 \epsilon_r'^2}\right) - 1} \quad \text{mit} \quad \mu_r' = \frac{\mu'}{\mu_0}, \quad (23)$$

μ_r' : relative Permeabilität

μ' : Realteil der komplexen Permeabilität

μ_0 : Permeabilität des freien Raums = $1,25664 \cdot 10^{-8}$ [$\text{H} \cdot \text{cm}^{-1}$]

mit $\chi = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r''$ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]. Geht man von einem Dielektrikum mit einem Verlustfaktor $\tan \delta \ll 1$ aus, so vereinfacht sich die Formel zu

$$\alpha \approx \frac{\pi \cdot \epsilon_r''}{\lambda \cdot \epsilon_r'} = \frac{\pi \cdot \epsilon_r''}{\lambda_0 \cdot \sqrt{\epsilon_r'}} \quad (24)$$

λ_0 : Wellenlänge im freien Raum

λ : Wellenlänge

Die Eindringtiefe ϑ bezeichnet die Tiefe, bei welcher die Energie P auf $1/e$ ($= 0,36788 \equiv 36,788\%$ wurden absorbiert) abgesunken ist.

$$\vartheta \approx \frac{1}{2\alpha} = \frac{\lambda \cdot \epsilon_r'}{2\pi \cdot \epsilon_r''} = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon_r'}}{2\pi \cdot \epsilon_r''} = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{\epsilon_r''} \tan \delta} \quad [\text{cm}] \quad (25)$$

Die Eindringtiefe ϑ nimmt folglich mit wachsender Frequenz ab. Dies spielt jedoch im Rahmen der durchgeführten Arbeiten keine Rolle, da die verwendete Mikrowelle bei einer festgelegten Frequenz arbeitet. Als interessanter erweist sich der Zusammenhang zwischen Temperatur und der Eindringtiefe ϑ . Eine Erhöhung der Temperatur hat zur Folge, dass die Bindungsstärke innerhalb der Moleküle abnimmt. Des Weiteren wird bei hoher Temperatur die Bewegung der Dipolmomente erleichtert. Dies erlaubt den Molekülen mit erhöhter Frequenz zu oszillieren. Da die Moleküle der Orientierung des elektrischen Feldes besser folgen können, wird der Rotationswiderstand reduziert, was entsprechend in einer Verminderung der Reibung resultiert. Der Zusammenhang zwischen erhöhter Temperatur, Dielektrizitätskonstante und dielektrischem Verlust kann mit Hilfe eines Cole-Cole-Diagramms¹⁶² dargestellt werden.

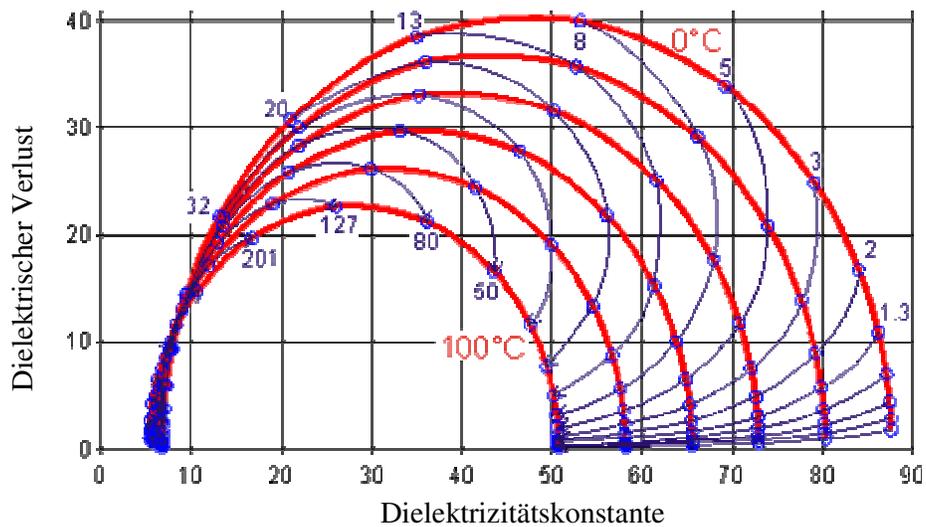


Abb. 24: Cole-Cole-Diagramm¹⁶²: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von dem dielektrischen Verlust.

Das abgebildete Cole-Cole Diagramm zeigt den Einfluss der Temperatur, von 0-100°C in 20 °C-Schritten, auf den dielektrischen Verlust und die Dielektrizitätskonstante (rote Bögen). Hier ist zu erkennen, dass beispielsweise bei einer Frequenz von 2-3 GHz der dielektrische Verlust mit zunehmender Temperatur sinkt und folglich die Eindringtiefe zunimmt. Die blauen Bögen zeigen die Abhängigkeit von dielektrischem Verlust und Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bei konstanter Frequenz (1,3-201 GHz). Dies gilt für Dielektrika wie zum Beispiel Wasser.

Bei Salzlösungen nimmt der dielektrische Verlust bei Frequenzen um 2,45 GHz mit steigender Temperatur stark zu, d. h. die Eindringtiefe nimmt ab. Dies liegt daran, dass das Salz die natürliche Struktur des Wassers beeinflusst, ebenso wie erhöhte Temperaturen.¹⁶²

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch substanzabhängige Eindringtiefen ein Vordringen der elektromagnetischen Welle zum Kern großvolumiger Dielektrika nicht unbedingt gewährleistet werden kann. Dieser Sachverhalt ist graphisch in Abbildung 25 dargestellt. Die Einstrahlung des elektrischen Feldes ist hier lediglich von einer Seite dargestellt. Da die elektromagnetische Strahlung in beiden Ansätzen in gleichem Maße absorbiert wird, ergibt sich für den größeren Ansatz ein geringerer Anteil an angeregten Molekülen.

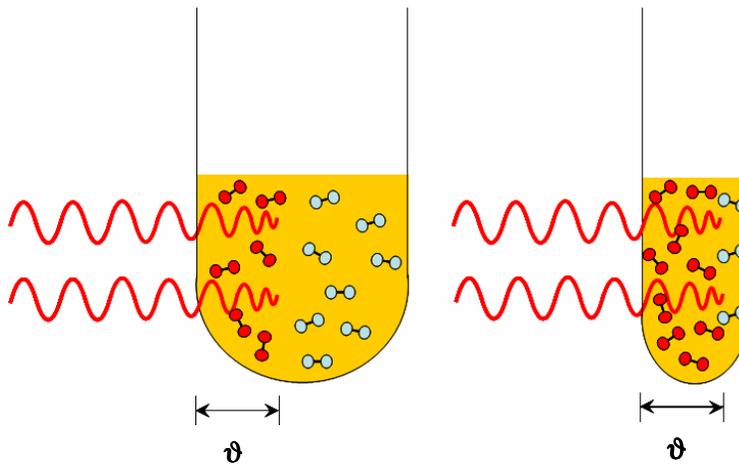


Abb. 25: Eindringtiefe ϑ bei großem und kleinem Volumen des gleichen Dielektrikums.

Tabelle 8 gibt die Eindringtiefen einiger Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen wieder.

Tabelle 8: Eindringtiefen verschiedener Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen bei 2,45 GHz.¹⁶³

| Material | T / °C | ϑ / cm |
|--------------------------------|--------|------------------|
| Al ₂ O ₃ | 25 | 1461 |
| Al ₂ O ₃ | 296 | 599 |
| Al ₂ O ₃ | 1221 | 27 |
| Quarzglas | 25 | 18937 |
| PA | 25 | 100 |
| PE | 25 | 1136 |
| PVC | 25 | 107 |
| PTFE | 25 | 4700 |
| H ₂ O | 20 | 1,4 |
| H ₂ O | 100 | 6,8 |
| H ₂ O + 0,15 M NaCl | 0 | 0,52 |
| H ₂ O + 0,15 M NaCl | 20 | 0,46 |
| H ₂ O + 0,15 M NaCl | 100 | 0,2 |
| Ethanol | 25 | 0,8 |
| Methanol | 25 | 0,7 |

Es ist zu erkennen, dass die Eindringtiefe von Mikrowellen in ionische Materialien, beispielsweise Salzlösungen, vergleichsweise klein ist und bei konstanter Frequenz mit steigender Temperatur weiter abnimmt. Bei der Bildung von Ammonium- und Carboxylat-Ionen durch Mischung von Amin und Säure ist die Eindringtiefe entsprechend niedrig. Insbesondere bei Ansätzen in größerem Maßstab darf daher auf die intensive Rührung der Reaktionsmischung nicht verzichtet werden, da eine möglichst homogene Anregung der Moleküle durch das elektromagnetische Feld ansonsten nicht zu gewährleisten ist.

Entsprechende Reaktionsreihen wurden mit allen weiteren zur Verfügung stehenden Jeffaminen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten und im Anhang präsentiert.

3.1.2.2 Vergleich der Umsätze verschiedener Jeffamine bei gleichen Reaktionsbedingungen

Zum Vergleich der Reaktivität aller in der Arbeit verwendeten Jeffamine wurden diese einheitlich mit dem jeweils dreifachen molaren Überschuss an Methacrylsäure (**5**) versetzt und im geschlossenen System bei einer konstanten Temperatur von 158 °C für 10 min mit einer Leistung von 300 W bestrahlt. Die Temperatur wurde durch entsprechende Kühlung konstant gehalten. Die Umsätze der Reaktionen der verschiedenen Jeffamine M-PAG 750 (**1**), M-PAG 1250 (**2**), M-PAG 2000 (**3**) und M-PAG 2300 (**4**) mit Methacrylsäure (**5**) sind vergleichend in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze der Reaktion aller M-PAG Amine (**1**, **2**, **3**, **4**) jeweils mit Methacrylsäure (**5**) im Vergleich (Leistung = 300 W; $t = 10$ min; $n(5):n(\text{Amin}) = 3:1$) (Daten s. Anhang: Tabelle 45).

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| M (Amin) / g·mol⁻¹ ^{a)} | 752 | 1389 | 2041 | 2315 |
| U / % ^{b)} | 85 | 70 | 65 | 55 |

^{a)} bestimmt mit Hilfe der Aminzahlmethode. Diese Werte wurden in allen weiteren Berechnungen verwendet.

^{b)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Wie bereits vermutet, nimmt der Umsatz mit steigender Kettenlänge ab. Mit längerer Polyetherkette erfolgt demnach eine zunehmende Abschirmung der endständigen Aminogruppe. Dementsprechend wird die Kettenaufweitung erst ab einer bestimmten Menge an zugesetzter Methacrylsäure (**5**) ausreichen, um die Aminogruppe zur Salzbildung bzw. zur Reaktion frei

zu geben. Spektroskopische Untersuchungen zu Wechselwirkungen der Aminogruppe mit der Etherbrücke sind bislang nicht durchgeführt worden.

3.1.2.3 Umsetzung in der Multimode Mikrowelle MARS®

Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben wurde, gibt es unterschiedliche Gerätetypen von Mikrowellen. Äußerst interessant im Hinblick auf eine Umsetzung von Jeffaminen im großtechnischen Maßstab erschien es, eine Versuchsreihe in einer „Multimode“ Mikrowelle durchzuführen. Durch den größeren Reaktionsraum ist es hier möglich, Reaktionen im 1 bis 2 Liter-Maßstab zu untersuchen. Aufgrund des unterschiedlichen apparativen Aufbaus, der erhöhten Substanzmengen und der andersartigen Leistungseinstrahlung können die aus der folgenden Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse nicht direkt mit den bisherigen (Kapitel 3.1.2.1 + 3.1.2.2) verglichen werden.

Unter Verwendung des zur Verfügung stehenden Aufbaus ergaben sich technische Probleme durch zu starkes Sieden der eingesetzten Methacrylsäure (**5**). Daher mussten die durchgeführten Reaktionsreihen teilweise vorzeitig abgebrochen werden. Insbesondere bei einer eingestrahelten Leistung von 1600 W konnte die Reaktion lediglich 6 min durchgeführt werden, da bereits eine Temperatur von 220 °C gemessen wurde und die Reaktionsmischung zu stark siedete.

*Tabelle 10: Reaktion von M-PAG Amin 2000 (**3**) (600 g) mit Methacrylsäure (**5**), unter Verwendung einer Multimode Mikrowelle (Leistung = 400 / 800 / 1600 W; n(**3**):n(**5**) = 1:5) (Daten s. Anhang: Tabelle 43 und 44).*

| t / min | 6 | 10 | 16 | 20 | 29 | 39 |
|-------------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| U (400 W) / % ^{a)} | / | 0 | / | 5 | 15 | 40 |
| U (800 W) / % ^{a)} | / | 10 | 25 | / | / | / |
| U (1600 W) / % ^{a)} | 15 | / | / | / | / | / |

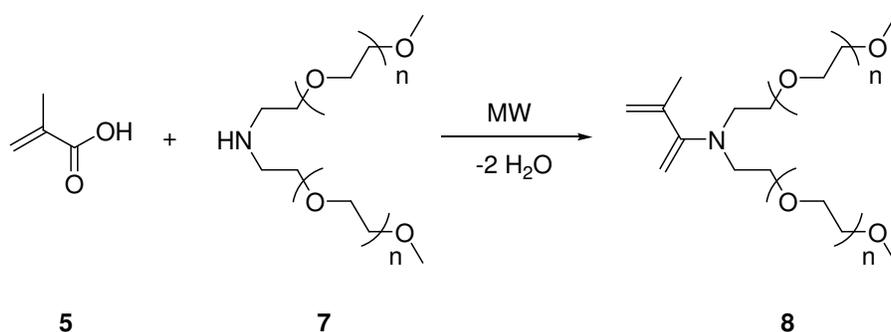
^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Die vorläufigen Ergebnisse (Tabelle 10) zeigen eindeutig, dass die Reaktion auch unter den gegebenen Bedingungen der Multimode Mikrowelle grundsätzlich erfolgreich durchgeführt werden kann. Nach 40 min ergibt sich beispielsweise ein Umsatz von ca. 40 %. Jedoch müsste dieses System für weitere Versuche hinsichtlich des Aufbaus auch gerätetechnisch noch optimiert werden. Rückflusskühlung sowie KPG-Rührung sollten bei solch großen An-

sätzen nicht fehlen. Aufgrund der unzureichenden Ausstattung wurden keine fortführenden Versuchsreihen durchgeführt.

3.1.3 Umsetzung von sekundären Jeffaminen mit Methacrylsäure (5)

Bekanntermaßen sind sekundäre Amine aus sterischen Gründen in der Regel weniger reaktiv als primäre Amine. Auch bei der Reaktion von sekundären Jeffaminen mit Methacrylsäure (5) stellt sich die Frage, ob ein genügender Umsatz erreicht werden kann. Dazu wurde die mikrowellenunterstützte Umsetzung von Di M-PEG Amin 500 (7) mit Methacrylsäure (5) untersucht (Schema 16).



Schema 16: Umsetzung des Jeffamins Di M-PEG 500 (7) mit Methacrylsäure (5).

Das gewählte Jeffamin trägt zwei Polyethylenoxidketten, die eine ungefähre molare Masse von je $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen. Die Umsetzung des Amins 7 mit einem zwei- bis vierfachen molaren Überschuss an Methacrylsäure (5) erfolgte wiederum in der Mikrowelle ohne Zusatz von Lösungsmittel, Katalysator oder Kupplungsreagenz im geschlossenen System unter maximaler Kühlung. Dabei wurden Temperaturen von 150 bis 180 °C erreicht (IR-Sensor). Der Umsatz wurde ^1H NMR-spektroskopisch unter Verwendung von deuteriertem Chloroform bestimmt.

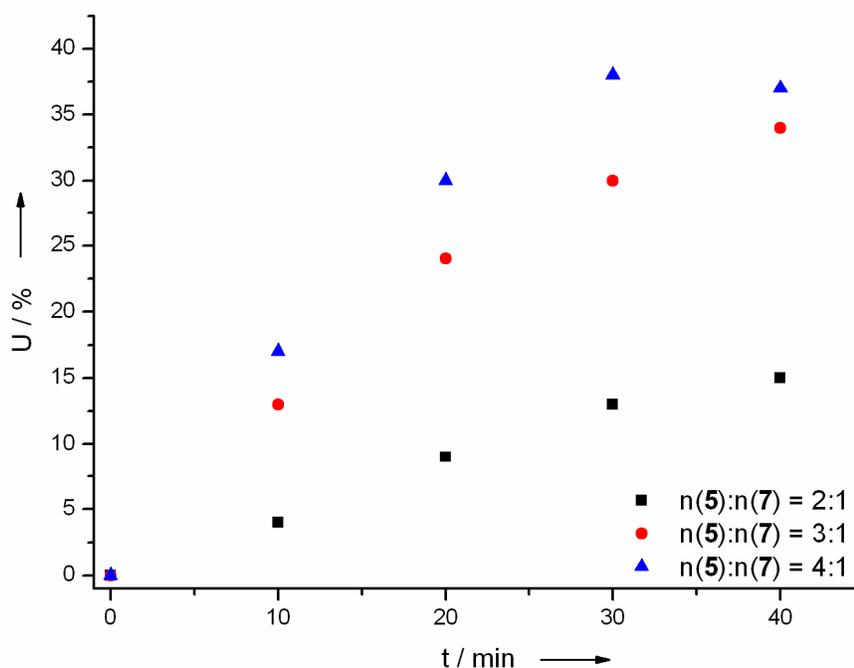


Abb. 26: Reaktion von Di M-PEG Amin 500 (7) mit Methacrylsäure (5) im Überschuss (Leistung = 280-290 W) (Daten s. Anhang: Tabelle 46, 47 und 48).

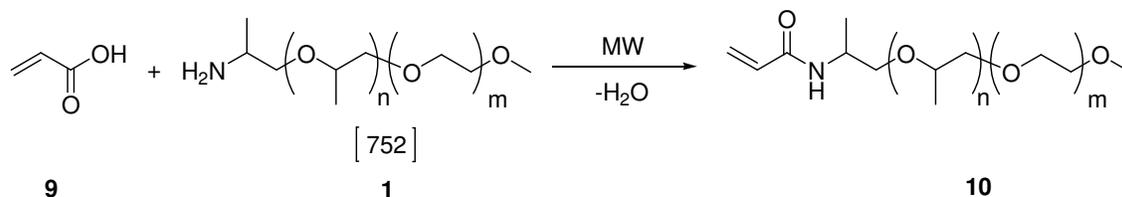
In Abbildung 26 ist zu erkennen, dass der Umsatz mit zunehmender Reaktionszeit und zunehmendem Überschuss an Methacrylsäure (5) wie erwartet zunimmt. Allerdings wurde bislang nur ein Umsatz von maximal 40 % erreicht. Dies ist ebenfalls auf die bereits genannten sterischen Effekte bei sekundären Aminen zurückzuführen. Weitere Versuche zur Verbesserung der Ausbeute sind bislang nicht durchgeführt worden.

3.1.4 Umsetzung von primären Jeffaminen mit Acrylsäure (9)

Analog zu bisherigen Versuchen mit Methacrylsäure (Kapitel 3.1.2) wurden die Jeffaminen M-PAG 750 (1) und 2300 (4) erstmals mit Acrylsäure (9) umgesetzt und ^1H NMR-spektroskopisch unter Verwendung von deuteriertem Chloroform oder Pyridin analysiert. Während Methacrylsäure relativ thermostabil ist, neigt Acrylsäure stärker zur spontanen Polymerisation und ist viel reaktiver gegenüber einem nucleophilen Angriff an die Doppelbindung (Michael-Addition).

3.1.4.1 Umsetzung von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**)

In Schema 17 ist die Reaktion des Jeffamins M-PAG 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**) dargestellt.



Schema 17: Umsetzung des Jeffamins M-PAG 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**).

Der Umsetzung konnte auch in diesem Fall NMR-spektroskopisch bestimmt werden, indem das Signal **f** der endständigen Methoxy-Gruppe bei 3,31 ppm zu einem der Signale der vinyli-schen Protonen, vorzugsweise a_2 (5,54 ppm), ins Verhältnis gesetzt wurde. In Abbildung 27 ist das Spektrum des Acrylamids **10** aufgeführt.

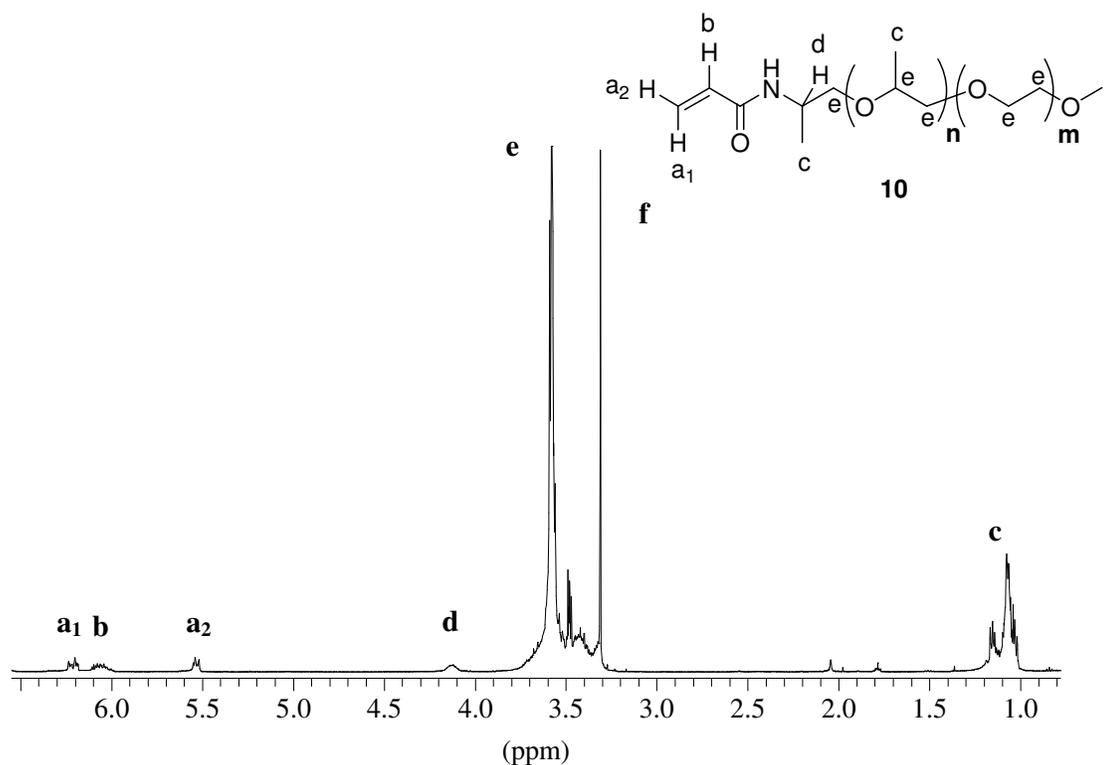


Abb. 27: 1H NMR-Spektrum des M-PAG 750 Acrylamids (**10**) (CDCl₃, 500 MHz).

Die Umsätze der Reaktion des M-PAG Amin 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**), die bei unterschiedlichen eingestrahnten Leistungen und einer Reaktionszeit von 5 min im offenen und im ge-

geschlossenen System erhalten wurden, wurden miteinander verglichen. Die Kühlung wurde dabei konstant auf 15 PSI reguliert.

Diese Versuchsreihe ist vergleichbar mit der entsprechenden Versuchsreihe der Umsetzung von **1** unter Verwendung von Methacrylsäure (**5**) (siehe Abb. 22).

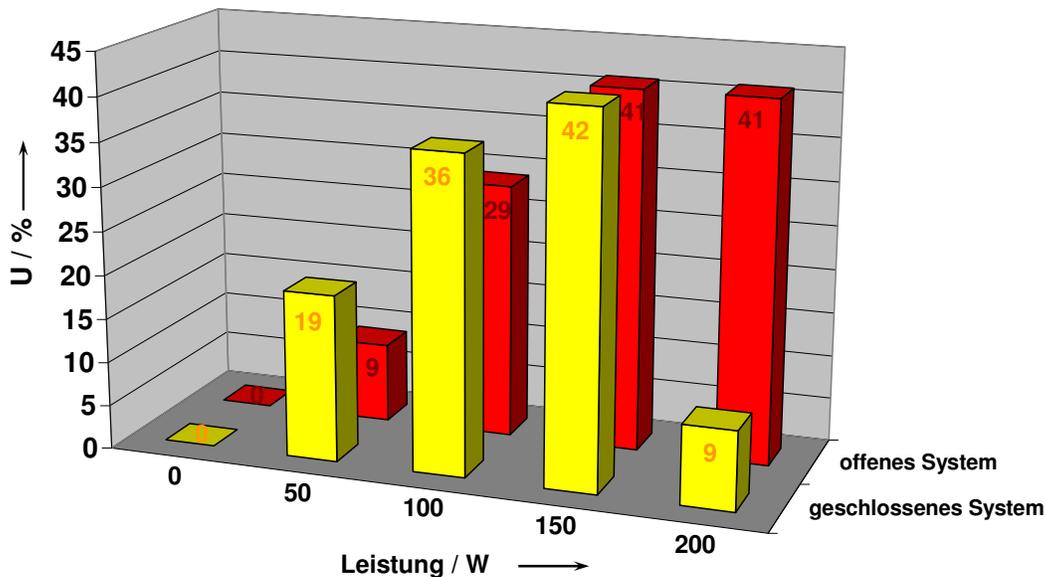
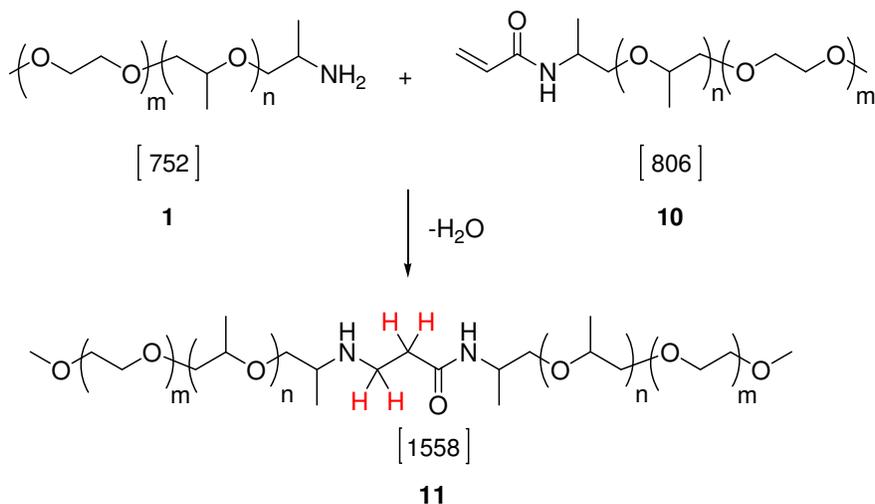


Abb. 28: Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**) im geschlossenen System (gelb) und im offenen System (rot) bei konstanter Luftkühlung von 15 PSI ($t = 5 \text{ min}$; $n(\mathbf{1}):n(\mathbf{9})=1:2$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 51 und 53).

Abbildung 28 zeigt deutlich, dass der Umsatz ab einer bestimmten eingestrahlt Leistung und damit zusammenhängend bei einer bestimmten Temperatur im geschlossenen System stark abnimmt. Bei eingestrahlt 200 W wurde durchschnittlich eine Temperatur von 170 °C erreicht (IR-Sensor). Die im offenen System bestimmte Temperatur lag mit ca. 150 °C wesentlich niedriger. Der Umsatz lag jedoch im offenen System um ca. 30 % höher. Der starke Abfall des Umsatzes im geschlossenen System von 40 % auf 10 % ist demnach auf zu hohe Temperaturen zurückzuführen, die bei der Reaktion von Acrylsäure (**9**) mit Jeffaminen offensichtlich nicht von Vorteil sind und vermieden werden sollten.

Ein Vergleich der mittels IR- und Fo-Sensor bestimmten Temperaturen (siehe Anhang: Tabelle 53 und 55), zeigte gravierende Differenzen. Die tatsächliche Temperatur erreichte bei lediglich 150 W eingestrahlt Leistung Werte von bis zu 230 °C. Demnach lag die tatsächliche Temperatur bis zu 70 °C über der mit IR-Sensor gemessenen.

Im Vergleich zur entsprechenden Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Methacrylsäure (**5**) fällt der um bis zu 25 % niedrigere Umsatz auf (Vergleich s. Abb. 22). Dieser Umstand könnte an der wahrscheinlich größeren Affinität des bereits gebildeten Acrylamids (**10**) liegen, eine Michael-Addition mit weiterem Amin einzugehen (s. Schema 18).



Schema 18: Mögliche Nebenreaktion: Addition des Jeffamins M-PAG Amin 750 (**1**) an das bereits gebildete Produkt **10** zum entsprechenden Michael-Produkt (**11**).

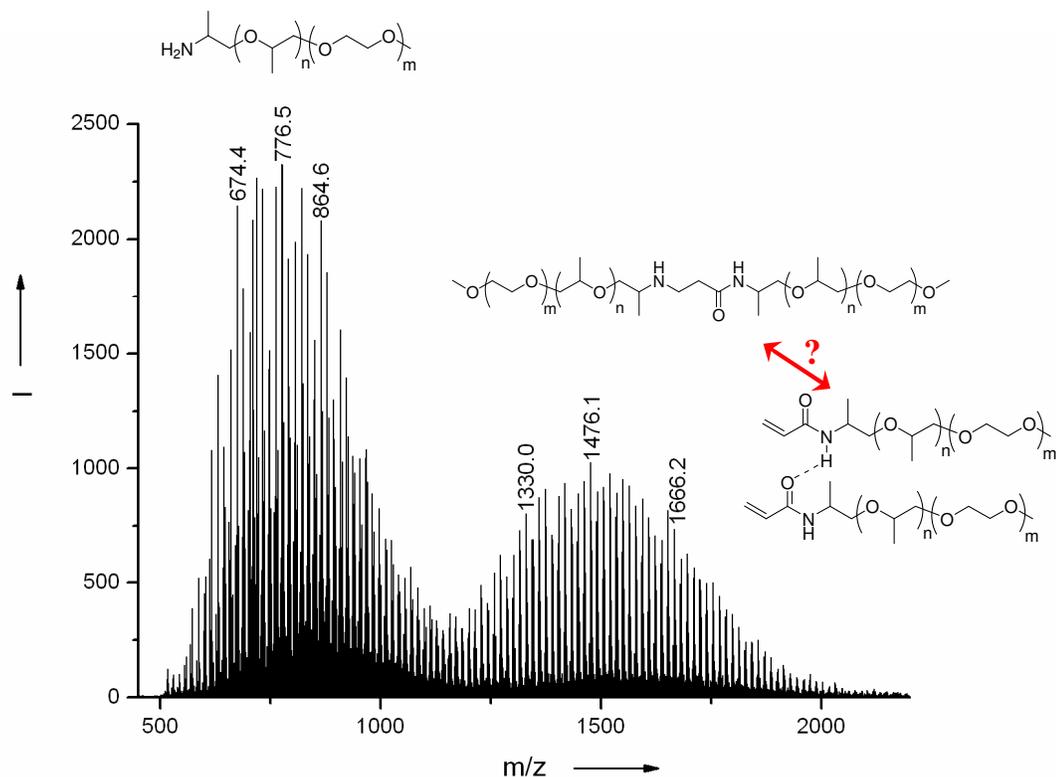


Abb. 29: MALDI-TOF-Spektrum des Rohproduktes nach Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**).

Das MALDI-TOF-Spektrum des Acrylamid-Rohproduktes zeigt in einigen Fällen eine bimodale Verteilung, wobei die höheren Molekulargewichte eventuell auf die Bildung von Michaelprodukten zurückgeführt werden könnten. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Verteilung eine Folge von möglicher Dimerenbildung in der Gasphase während des Messprozesses bei hohen Temperaturen ist. Für letztere Möglichkeit spricht die Tatsache, dass die im Michael-Produkt **11** enthaltenen Protonen (in Schema 18 rot gekennzeichnet), die sich von Edukt- und Produktprotonen in ihrer chemischen Verschiebung stark unterscheiden sollten, nicht im ^1H NMR-Spektrum zu identifizieren sind. GPC-Messungen ergaben ebenfalls keinen Hinweis auf die Bildung von Michael-Produkt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die höheren Molekulargewichte im Spektrum (Abbildung 29) nicht auf eine erfolgte Michael-Addition, sondern auf Dimerenbildung zurückgeführt werden können.

Zusammenfassend gibt Tabelle 11 einige wichtige Ergebnisse der Reaktion von M-PAG Amin 750 (**1**) mit Acrylsäure (**9**) wieder. Dabei wurde die Reaktion bei unterschiedlichen

Stoffmengenverhältnissen in Abhängigkeit der Reaktionszeit, der eingestrahnten Leistung und der Temperatur untersucht.

Tabelle 11: Vergleich der Reaktion von M-PAG Amin 750 (1) mit Acrylsäure (9) bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen, Reaktionszeiten, eingestrahelter Leistung und Temperatur (Daten siehe Anhang: Tabelle 56-61).

| System ^{a)} | g | o | g | o | g | o | g | o | g | o |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| n (1):n (9) | 1:2 | 1:2 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 |
| T / °C | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 150 | 150 |
| Leistung / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| U / % ^{b)} | 5 | 35 | 15 | 50 | 5 | 50 | 45 | 50 | 50 | 45 |

^{a)} g: geschlossenes System; o: offenes System

^{b)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Es ist zu erkennen, dass eine Temperatur von 180 °C (IR-Sensor) im geschlossenen System unter Verwendung eines zwei- bzw. dreifachen molaren Überschusses an Acrylsäure (9) bereits nach kurzer Reaktionszeit zu einer Verminderung des Umsatzes führt (blau und orange markierte Werte). Im offenen System wird hingegen bei einem dreifachen molaren Überschuss an Acrylsäure (9) und ansonsten identischen Reaktionsbedingungen ein Umsatz von ca. 50 % erreicht. Eine Verringerung der Temperatur sowie der eingestrahnten Leistung führt dagegen ebenfalls im geschlossenen System bei einem 3-fachen molaren Überschuss an Säure 9 zu ähnlich guten Umsätzen wie im offenen System. Auch hier zeigt sich abermals die deutliche Temperaturempfindlichkeit des Systems. Ein interessantes Ergebnis wurde bei einem Vergleich im geschlossenen System bei gleicher erreichter Temperatur, jedoch unterschiedlich eingestrahelter Leistung (rot markierte Werte) erhalten. Bei einer Differenz von nur 50 W unterschied sich der Umsatz um 30 % bei gleicher Temperatur. Daraus kann man schließen, dass nicht nur das schnelle Erreichen von hohen Temperaturen in der Mikrowelle eine Rolle spielt, sondern auch die Stärke des elektromagnetischen Feldes möglicherweise einen Einfluss auf die Umsetzung hat.

Die mikrowellenunterstützte Umsetzung von Jeffaminen mit (Meth)acrylsäure erfolgt mit guten bis sehr guten Umsätzen innerhalb einer kurzen Reaktionszeit ohne Zusatz von Katalysatoren oder Lösungsmittel. Eine Polymerisation der Säure ist auch ohne Zugabe eines Inhibitors nicht zu beobachten. Dieser Sachverhalt ist von besonderem Vorteil im Vergleich zur Synthese unter konventionellen Bedingungen. Eine schnelle und quantitative Umsetzung der Edukte ist Voraussetzung für die industrielle Anwendung. Die relative Unempfindlichkeit der

Reaktion gegenüber der Variation verschiedener Versuchsparameter in der Mikrowelle ohne Umsatzminderung bietet zudem gewisse Flexibilität, sodass eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf industrielle Maßstäbe realistisch ist.

3.2 Herstellung von Benzoxazol-Derivaten durch Mikrowellen-Aktivierung

Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt werden konnte, ist die Synthese von langkettigen (Meth)acrylamiden durch Mikrowelleneinstrahlung sehr Erfolg versprechend. Hier spielt die Bildung von Salzen, die Mikrowellen stark absorbieren, sicherlich eine entscheidende Rolle. Im folgenden Kapitel wird dieses Prinzip auf die Synthese von Benzoxazolen und -imidazolen angewendet. Solche Strukturen sind Bestandteil bestimmter optischer Aufheller und daher von großem industriellem Interesse.

3.2.1 Verwendung und Herstellung optischer Aufheller

Bei einer Vielzahl von Materialien wie Textilien, Kunststoffen oder Papier kommt es durch bestimmte Inhaltsstoffe, die Absorptionsbanden bei einer Wellenzahl von 400 bis 500 nm aufweisen, zur unerwünschten Gelb- bis Brauntönung der eigentlich farblosen Materialien. Diese Inhaltsstoffe können natürlicher Herkunft, z.B. Flavone in Baumwolle oder Lignin in Papier, oder aber künstlicher Herkunft sein, falls Kunststoffe beispielsweise Neben- oder Zerfallsprodukte enthalten. Um dieser unerwünschten Verfärbung entgegen zu wirken, gibt es zum einen die Möglichkeit des Einsatzes von Oxidantien, die die Farbgebung der Inhaltsstoffe abbauen sollen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass ebenfalls das gewünschte Hauptprodukt, d. h. der Kunststoff oder die Baumwollfaser, angegriffen werden kann. Zum anderen wurde zeitweise der Prozess des so genannten Bläuens¹⁶⁴ angewendet. Hierzu wurden die Textilien mit sehr feinen Aufschlämmungen oder Lösungen von blauen Pigmenten wie Indigocarmin oder Ultramarin behandelt. Diese komplementärfarbgebenden Stoffe sollten gelbliche Farbtöne überdecken, führten jedoch häufig zu grauen Verfärbungen. Beide Methoden wurden durch den Einsatz von sogenannten optischen Aufhellern verdrängt. Hierbei handelt es sich um Substanzen, die im UV-Bereich absorbieren und zwischen 400 und 500 nm fluoreszieren. Diese Fluoreszenzemission überdeckt die Absorbanz von Verunreinigungen, sodass das eigentliche Produkt rein weiß erscheint. Ein großes Anwendungsgebiet von optischen Aufhellern liegt heutzutage in der Waschmittelindustrie.^{165,166} Der Effekt wurde 1929 zum ersten Mal von P. Kraus entdeckt und angewendet, als dieser den natürlich vorkommenden Fluoreszenzfarbstoff der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum*), ein 6,7-Dihydroxycumarinderivat (Aesculin),¹⁶⁷ Wolle oder Flachs beimischte.¹⁶⁸ Das von diesem Naturstoff abgeleitete Methylumbelliferon wurde der erste industriell hergestellte optische Aufheller (Abb. 30).

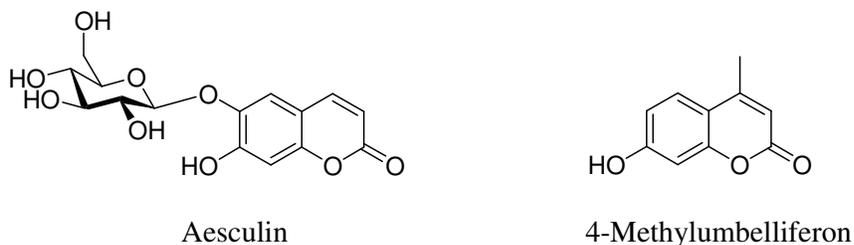


Abb. 30: Das natürlich vorkommende Aesculin und der davon abgeleitete erste industriell hergestellte optische Aufheller 4-Methylumbelliferon.

Optische Aufheller, die derzeit hergestellt werden, können in sechs Gruppen unterteilt werden (Tabelle 12).¹⁶⁹

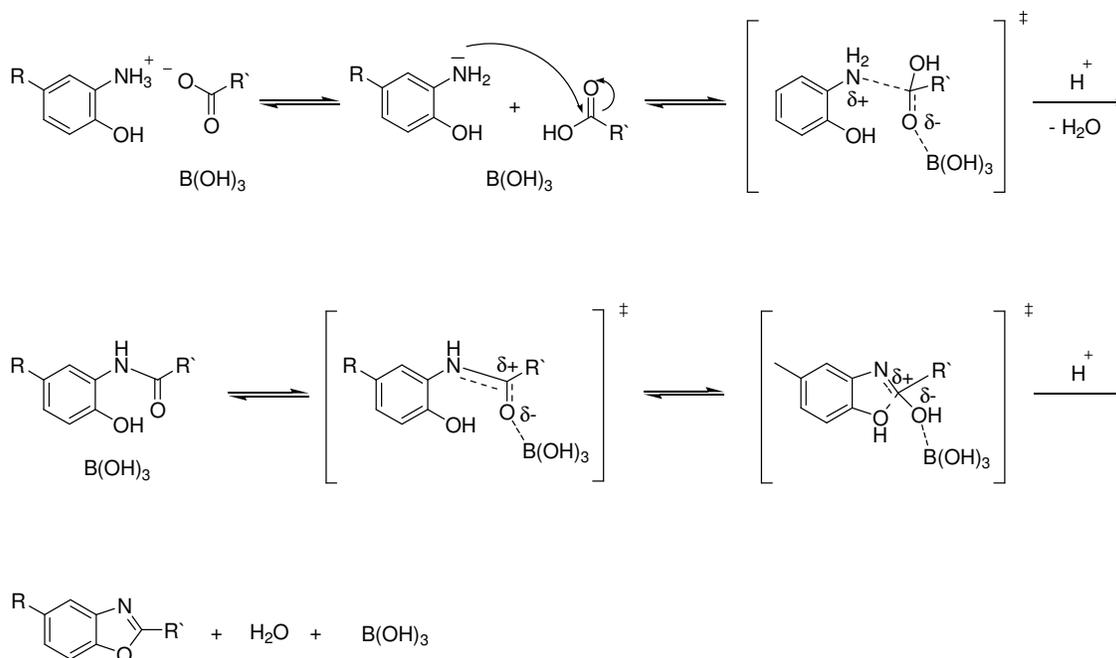
Tabelle 12: Einteilung und Verwendung optischer Aufheller.¹⁶⁹

| Gruppe | I | II | III |
|---------------------|---|---|---|
| Substanz- klasse | Stilbenderivate | Ethylenderivate mit heteroaromatischen Resten | Cumarinderivate |
| Vertreter | Alkylierungsprodukte der 4,4'-Diamino- stilben-2,2'-disulfonsäure | 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5- methyl-benzoxazol] | |
| Struktur | | | |
| Gruppe | IV | V | VI |
| Substanz- klasse | 1,3-Diphenyl- 2-pyrazoline | Naphthalimide | mit einem Heteroaromaten verbundener kondensierter Aromat |
| Vertreter | | N-Methyl-4-methoxy- naphthalimid | 2,4-Dimethoxy-6- (1'-pyrenyl)-1,3,5-triazin |
| Struktur | | | |

Die Synthese solcher Verbindungen ist oftmals mit sehr hohen Temperaturen verbunden. Außerdem werden lange Reaktionszeiten benötigt, da meist erst mehrere Reaktionsschritte zum Erhalt des gewünschten Produktes führen.

Wichtige Vertreter dieser Stoffklasse sind das 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol und das 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol]. Die Synthese von Benzoxazolen kann unter Verwendung einer Lewis-Säure als Katalysator ausgehend von den jeweiligen Säuren und o-Aminophenolderivaten erfolgen (Schema 19). Hierbei wird zunächst das Amid gebildet, welches in einer weiteren Kondensationsreaktion in einem Folgeschritt zum entsprechenden Benzoxazolderivat zyklisiert. Der zugesetzte Lewis-Säure-Katalysator stabilisiert die Carbonylgruppe während des Durchlaufens der Übergangszustände, so dass nucleophile Angriffe erleichtert werden

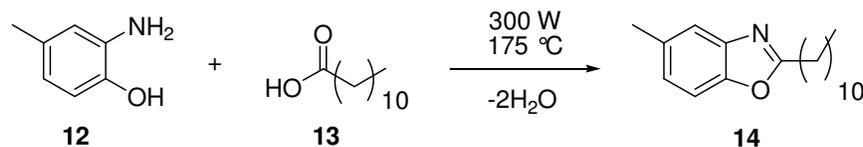
Um die Synthese solcher konjugierter Strukturen zu optimieren, wurde die Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung angewendet.



Schema 19: Mechanismus der Lewis-Säure katalysierten Herstellung von Benzoxazolen.

3.2.2 Herstellung von 5-Methyl-2-undecylbenzoxazol als Modellverbindung

Um die Eignung der Mikrowelle zur Synthese von Benzoxazolen zu untersuchen, wurde zunächst Laurinsäure (**13**) mit o-Amino-p-kresol (**12**) umgesetzt.



Schema 20: Reaktion von o-Amino-p-kresol (**12**) und Laurinsäure (**13**) zum Benzoxazol **14**.

Die Reaktion erfolgte ohne Zusätze von Katalysator oder Lösungsmittel im geschlossenen System bei einer eingestrahelten Leistung von 300 W und einer Temperatur von 175 °C (IR-Sensor) innerhalb von 30 min. Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurde über einen Zeitraum von 30 min in 5 min-Intervallen Proben entnommen und mittels GC/MS analysiert. Dabei ergab sich die in Abbildung 31 aufgezeigte Zeit-Umsatz-Kurve.

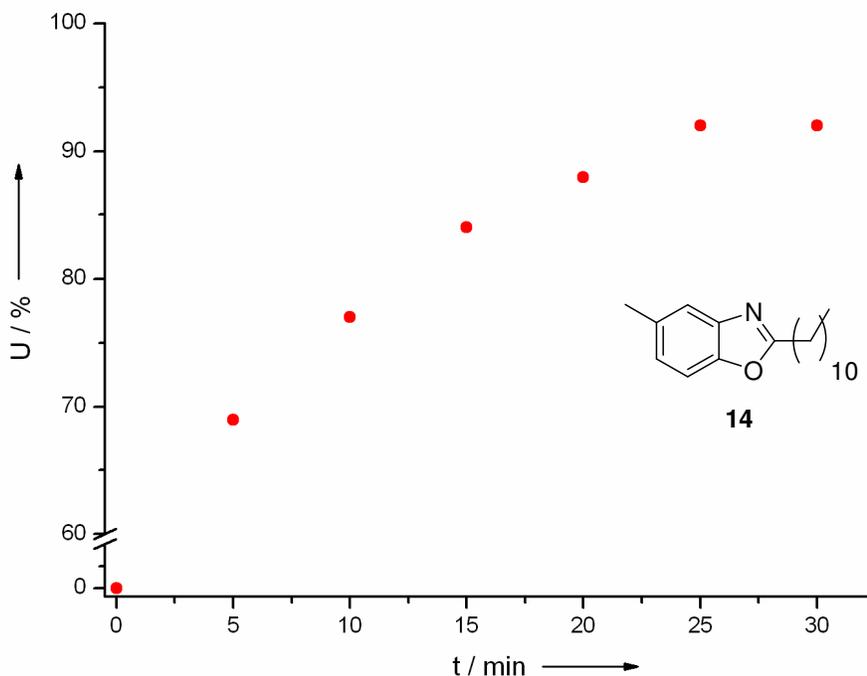
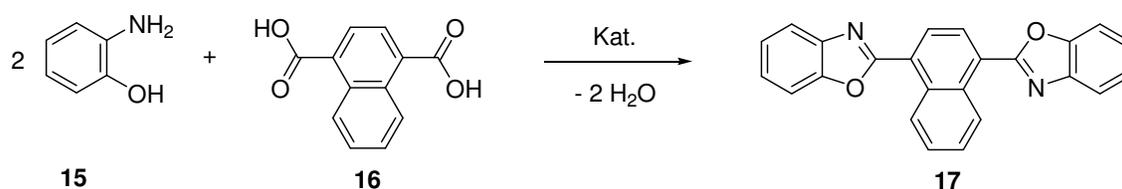


Abb. 31: Reaktion von o-Amino-p-kresol (**12**) mit Laurinsäure (**13**) zum Benzoxazol **14** (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 67).

Man erkennt, dass bereits nach 25 min ein Umsatz von ca. 92 % erzielt wurde. Die Umsetzung zum Benzoxazol **14** konnte gemäß Schema 20 somit erfolgreich realisiert werden.

3.2.3 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol

Der industriell hergestellte optische Aufheller 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) sollte im Labormaßstab durch Kondensation von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**26**) und *o*-Aminophenol (**15**) erstmals unter Mikrowellenbestrahlung synthetisiert werden (Schema 21).



Schema 21: Synthese von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) aus *o*-Aminophenol (**15**) und Naphthalindicarbonsäure (**16**) unter Verwendung eines Katalysators.

Eine mit Hilfe des Programms PC Spartan Pro durchgeführte Kraftfeldkalkulation soll die Gestalt des zu synthetisierenden Moleküls veranschaulichen.

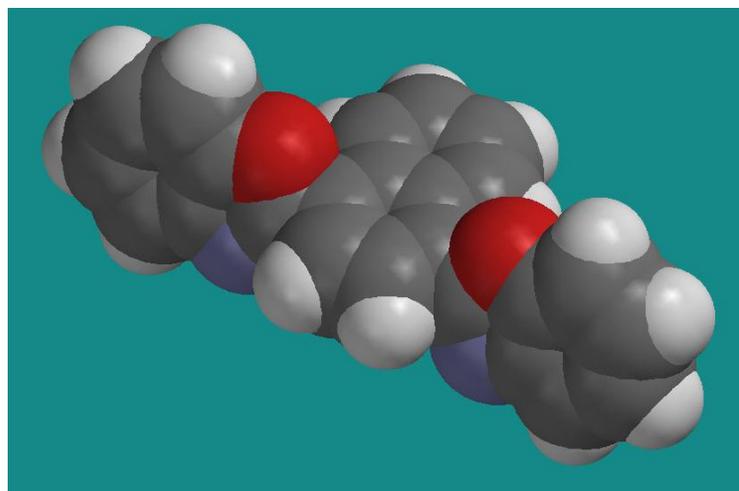


Abb. 32: Mittels PC Spartan Pro kalkulierte Molekülstruktur von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) (PM3-Kalkulation).

Wie in Abbildung 32 zu erkennen ist, stehen die Benzoxazolreste senkrecht zur Ebene, die das Naphthalingerüst bildet.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden mehrere Ansätze unter Variation der Reaktionszeiten durchgeführt. Hierbei wurde die Eignung unterschiedlicher Lösungsmittel sowie Katalysatorsysteme überprüft. Die Ausbeuten wurden mittels HPLC-Messungen bestimmt.

Zu Beginn wurden Versuchsreihen mit kleinen Ansätzen durchgeführt und in 8 ml-Küvetten im geschlossenen Gefäß gearbeitet. Als Lösungsmittel wurden unpolare Lösungsmittel wie Toluol (Sdp. 180 °C) und Tetrahydronaphthalin (Tetralin, Sdp. 207 °C), sowie das polare *N*-Methylpyrrolidon (NMP, Sdp. 206 °C) verwendet. Die Reaktionskinetiken bei Verwendung von Titan-*tert*-butylat bzw. Borsäure/*p*-Toluolsulfonsäure als Katalysatoren sind in Abbildung 32 wiedergegeben. Unter Verwendung des Borsäure-Katalysators wurde jeweils der Umsatz nach 20 min ermittelt. Die übrigen Reaktionen wurden zu mehreren Zeitpunkten analysiert.

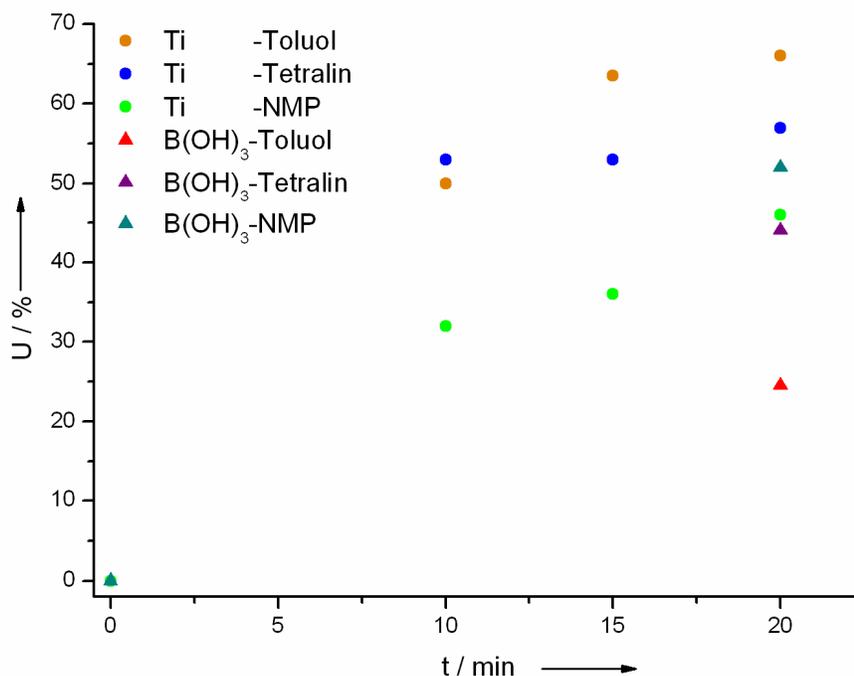


Abb. 33: Umsetzung von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**16**) mit *o*-Aminophenol (**15**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln unter Verwendung verschiedener Katalysatoren (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 68-73).

Bereits nach 10 min Reaktionszeit können unter Verwendung von Titan-*tert*-butylat als Katalysator Umsätze von 30 bis 55 % je nach Lösungsmittel erzielt werden. Innerhalb der nächsten 10 min ließ sich der Umsatz nur noch um ca. 10 % steigern. In Tetralin als Lösungsmittel ist die Stagnation des Umsatzes am besten zu erkennen. Die relativ geringe Umsatzsteigerung ist eventuell darauf zurückzuführen, dass innerhalb der kleinen Gefäße keine ausreichende Durchmischung erreicht wurde, da die Reaktionsmischung auch bei hohen Temperaturen in den unpolaren Lösungsmitteln nicht homogen vorlag. Diese Inhomogenität war somit auch nach beendeter Reaktion durch die Bildung mehrerer Schichten noch deutlich sichtbar. Zudem baute sich während der Reaktion ein Druck von bis zu 20 bar innerhalb des Reaktionsgefäßes auf, sodass der Druck über eine zeitweilige Verminderung der Leistungseinstrahlung der Mikrowelle geregelt wurde. Aus diesem Grund konnte insbesondere bei der Verwendung von *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel keine konstante Leistungseinstrahlung gewährleistet werden. Die Folge könnte der verminderte Umsatz im Vergleich zu Toluol und Tetralin als Lösungsmittel sein. Allgemein besteht das Problem, dass bei der Reaktion entstehendes Wasser nicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann, sodass sich ein Gleichgewicht einstellen sollte. Die aufgetretenen Probleme sollten umgangen werden, indem einerseits im geschlossenen System mit zusätzlicher manueller Durchmischung, andererseits im offenen System mit KPG-Rührung gearbeitet wurde. Versuche unter Wasserabscheidung konnten bisher aus apparativen Gründen nicht durchgeführt werden.

Zur Verbesserung der Homogenität des Reaktionsgemisches im geschlossenen Gefäß wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der die Mikrowellenküvette nach jeweils 5 min nach kurzer Abkühlphase aus der Mikrowelle genommen und kräftig geschüttelt wurde. Anschließend wurde die Reaktion für weitere 5 min fortgeführt.

Abbildung 33 zeigt die Umsätze der Reaktionen von *o*-Aminophenol (**15**) mit Naphthalindicarbonsäure (**16**) im geschlossenen System, bei denen nach jeweils 5 min eine bessere Homogenität durch manuelles Durchmischen erreicht werden sollte. Auch in dieser Versuchsreihe wurde die Eignung verschiedener Lösungsmittel und Katalysatorsysteme untersucht.

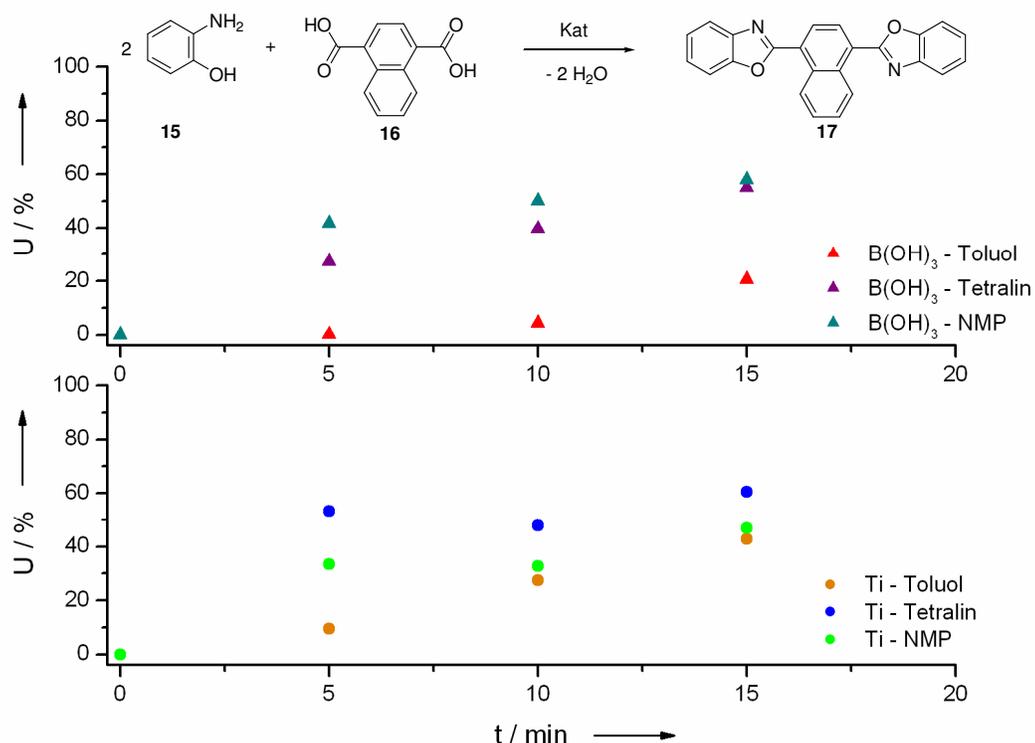


Abb. 34: Umsetzung von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**16**) mit *o*-Aminophenol (**15**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren bei zusätzlicher manueller Durchmischung nach jeweils 5 min (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 74-82).

Trotz zusätzlicher Durchmischung konnte keine Verbesserung des Umsatzes im Vergleich zu entsprechenden Versuchsreihen ohne Durchmischung (s. Abb. 33) erzielt werden. Zudem stellte sich heraus, dass Toluol als Lösungsmittel sowohl bei Verwendung von Titan-*tert*-butylat als auch Borsäure als Katalysator in dieser Reaktionsreihe zu den geringsten Umsätzen führte. Mit einer vergleichsweise niedrigen Siedetemperatur ist es daher nicht das bevorzugte Lösungsmittel. Die Verwendung von Tetralin oder *N*-Methylpyrrolidon hingegen führte zu guten Umsätzen von 55 – 60 % nach bereits 10minütiger Reaktion. Die in Abbildung 33 und 34 aufgeführten Werte sind Mittelwerte der aus mehreren, unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführten Reaktionsreihen erhaltenen Daten.

Um eine bessere Durchmischung mittels KPG-Rührung zu gewährleisten und der starken Druckentwicklung entgegen zu wirken wurde die Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) im offenen System unter Verwendung der in Abbildung 23 gezeigten

Reaktionsapparatur durchgeführt. Da sich Toluol nach Versuchen im geschlossenen System als eher ungeeignetes Lösungsmittel erwies, wurde mit Tetralin und *N*-Methylpyrrolidon gearbeitet. Die Umsätze nach unterschiedlichen Reaktionszeiten sind in Abbildung 35 dargestellt.

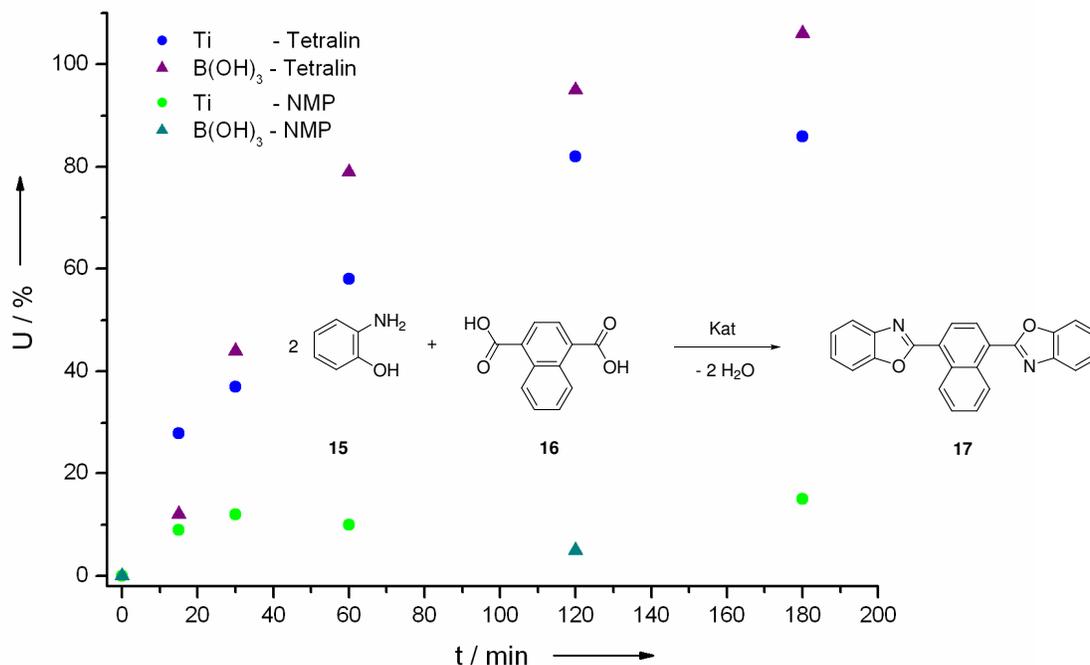
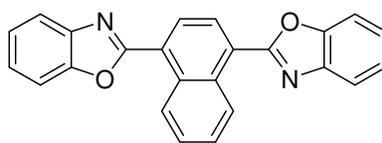


Abb. 35: Umsetzung von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**16**) mit *o*-Aminophenol (**15**) in Tetralin bzw. NMP unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren im offenen System unter KPG-Rührung (Leistung: 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 83-86).

Erstaunlicherweise zeigte sich bei dieser Versuchsreihe, dass *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel für Reaktionen im offenen System im Gegensatz zur Reaktionsführung im geschlossenen System nicht geeignet zu sein scheint, da auch bei Reaktionszeiten von bis zu 3 Stunden lediglich Umsätze von maximal 15 bis 20 % erhalten wurden. In Tetralin hingegen konnte mit Borsäure/*p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ein quantitativer Umsatz nach 2-3 Stunden erzielt werden. Das Produkt **17** kristallisierte in Form feiner gelber Nadeln und konnte nach mehrmaligem Waschen mit Methanol in hoher Reinheit isoliert werden.

Eine 1 mM Lösung des aufgereinigten Produktes **17** zeigt eine schwache Blaufärbung. Unter Einfluss von UV-Licht kommt es zu einer deutlich sichtbaren Fluoreszenz (Abb. 36 b).



17

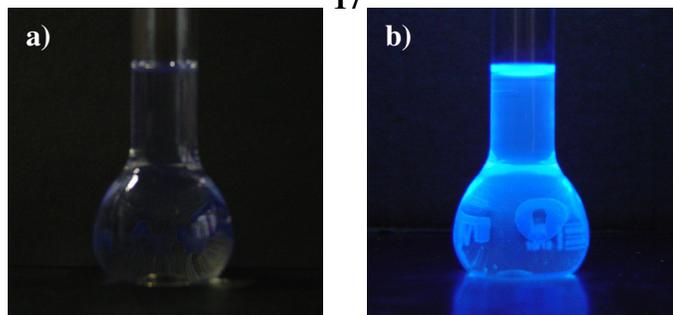


Abb. 36: Fluoreszenz einer 1 mM Lösung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (17) in CHCl_3 a) bei Tageslicht und b) bei Licht der Wellenlänge 366 nm.

Aufgrund der wesentlich unkomplizierteren Reaktionsführung im offenen System und der dabei erhaltenen hohen Umsätze ist das offene dem geschlossenen System vorzuziehen. Jedoch müssen dann Reaktionszeiten von ca. 2 Stunden in Kauf genommen werden, um einen quantitativen Umsatz erzielen zu können. Dies bedeutet dennoch eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion im Vergleich zur nasschemischen Reaktionsführung.

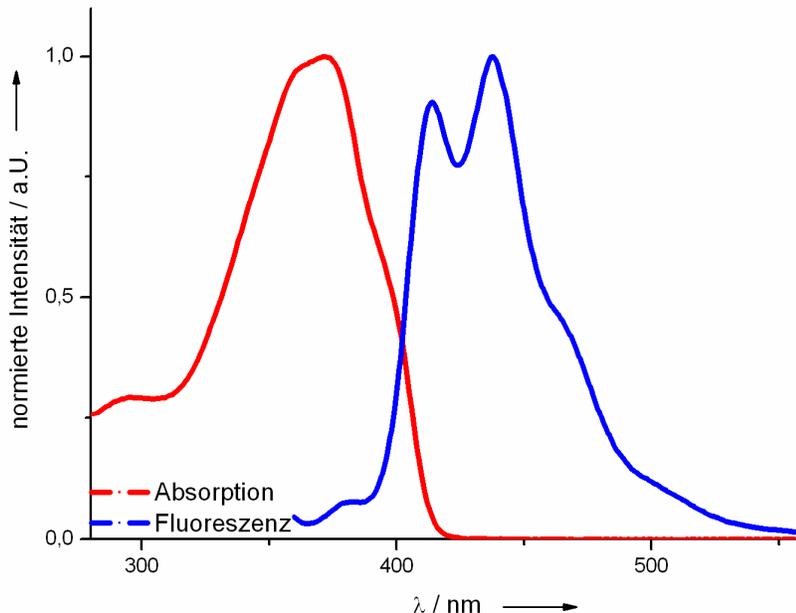
3.2.4 UV- und Fluoreszenz-Spektrum von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**)

Abb. 37: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) gemessen in CHCl_3 (Anregung bei 340 nm).

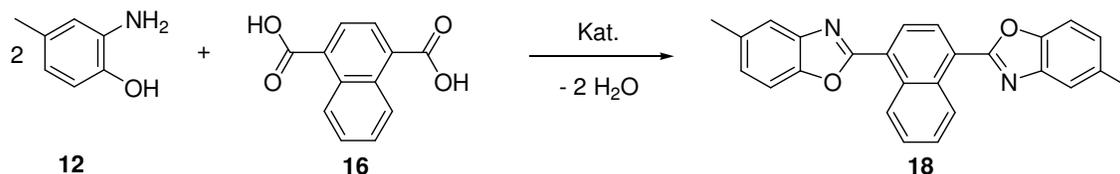
Aus dem Absorptionsspektrum von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (**17**) ist zu erkennen, dass sich unter der Hauptabsorptionsbande mehrere Schwingungsbanden verbergen. Die dadurch bedingte Schwingungsfeinstruktur ist im Fluoreszenzspektrum deutlich stärker ausgeprägt.

3.2.5 Herstellung polymerisierbarer optischer Aufheller

Optische Aufheller werden Polymeren meist ohne jegliche kovalente Anbindung beigemischt. Dies kann dazu führen, dass diese Zusätze bei Textilien durch beispielsweise mehrmaliges Waschen herausgelöst werden. Abhilfe kann durch funktionelle oder vinyliche Gruppen tragende optische Aufheller geschaffen werden. Durch Einpolymerisation geringer Mengen der Substanzen in synthetische Materialien werden die optischen Aufheller dauerhaft mit der Faser verbunden und können mechanisch nicht entfernt werden. Zudem beeinflussen sie die Eigenschaften des eigentlichen Polymers nur unwesentlich, da nur geringe Anteile des Aufhellers eingebaut werden müssen, um die gewünschten optischen Effekte zu erzielen.

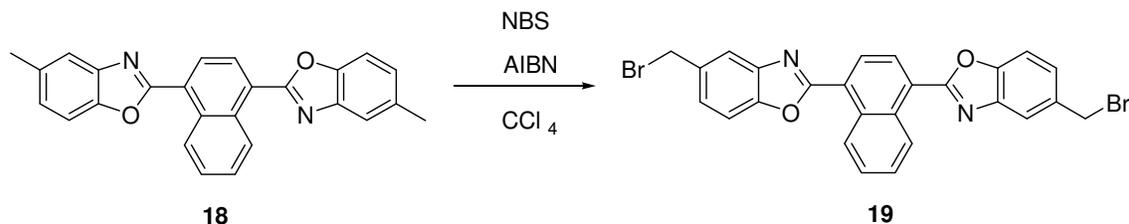
3.2.5.1 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol]

Um einen polymerisierbaren optischen Aufheller herzustellen, wurde zunächst *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) mit Naphthalindicarbonsäure (**16**) unter Mikrowellenbestrahlung umgesetzt (Schema 22).



Schema 22: Mikrowellenunterstützte Synthese von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**18**) aus *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Naphthalindicarbonsäure (**16**) unter Zusatz eines Katalysators (Leistung = 300 W).

Die hierdurch in das Zielmolekül **18** eingebauten Methylgruppen können selektiv modifiziert werden. Im Anschluss wurde mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Allylstellung bromiert, um zu einem späteren Zeitpunkt weitere funktionelle Gruppen einbringen zu können (Schema 23).



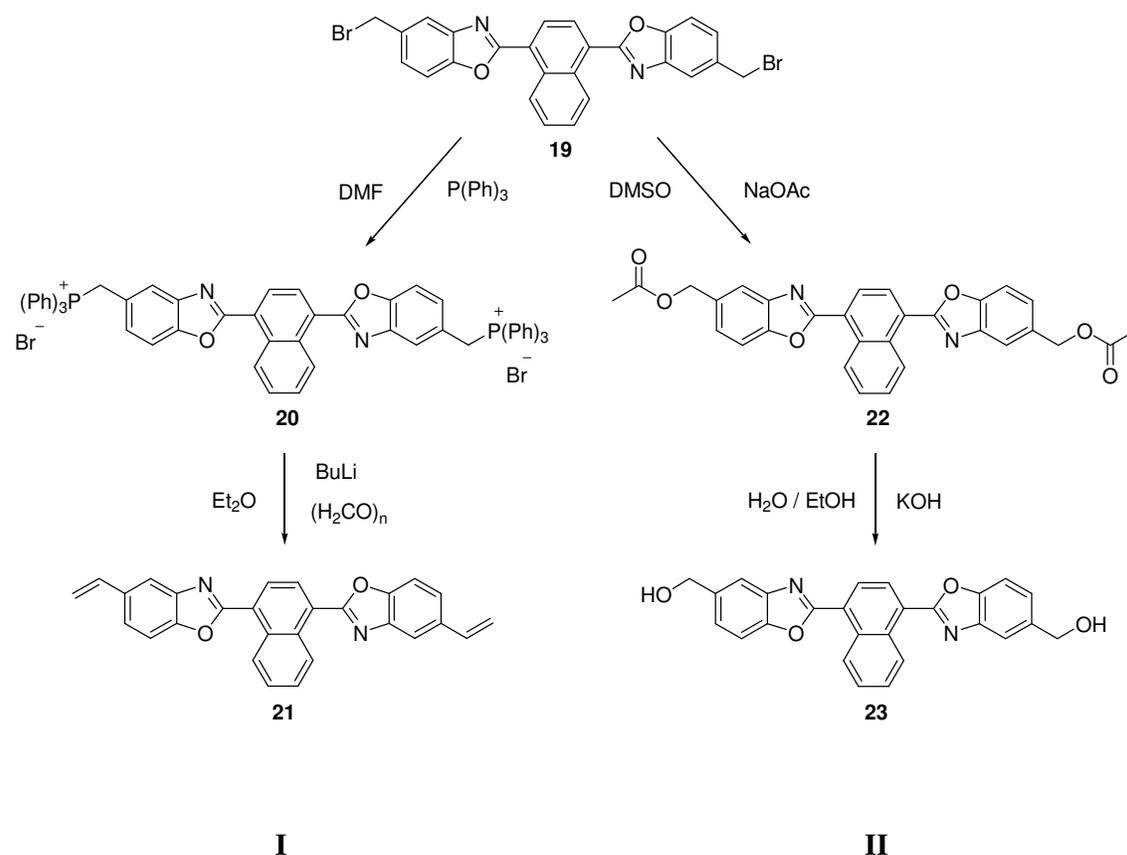
Schema 23: Bromierung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**18**) in Benzylstellung mittels NBS.

Je nach Art der Polymerisation können unterschiedliche Wege zur Funktionalisierung eingeschlagen werden. Soll radikalisch polymerisiert werden, so sind polymerisierbare Doppelbindungen notwendig. Zur Synthese von Polyestern hingegen benötigt man Monomerbausteine mit Hydroxy- bzw. Säureendgruppen. In den folgenden Experimenten wurden beide Synthesewege untersucht.

3.2.5.2 Herstellung von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-vinylbenzoxazol] und 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-hydroxymethylbenzoxazol]

Nach erfolgter Bromierung wurde 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-bromomethylbenzoxazol] (**19**) nach Weg I mit Hilfe von Triphenylphosphin zum entsprechenden Phosphoniumsalz **20** umgesetzt (Schema 24). Das erhaltene Produkt **20** wiederum reagierte unter Zugabe von Butyllithium und Paraformaldehyd unter Argonatmosphäre zum gewünschten vinylischen Produkt (**21**).

Die Synthese nach Weg II erfolgte durch Reaktion von **19** mit Natriumacetat. Anschließend wurde das Acetat **22** in ethanolischer Kalilauge hydrolysiert, wodurch das entsprechende Hydroxid **23** erhalten werden konnte.



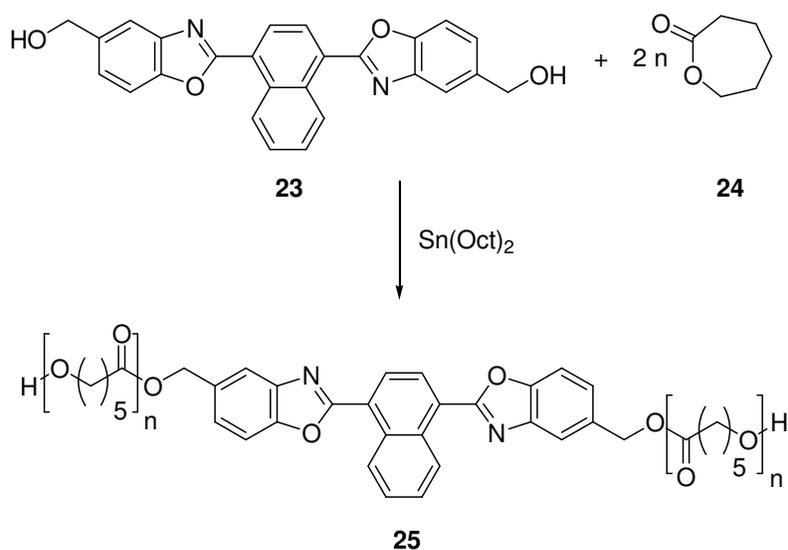
Schema 24: Synthese von **21** und **23**.

Der hergestellte polymerisierbare optische Aufheller **21** kann mittels Heck-Reaktion zu größeren konjugierten Verbindungen bzw. durch Heck-Reaktion mit geeigneten funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen zu größeren einpolymerisierbaren konjugierten Systemen umgesetzt werden.

Im Fall des Aufhellers **23** können Polyester oder Polyurethane hergestellt werden, in die zu geringem Anteil Aufheller ebenfalls kovalent eingebaut ist.

3.2.5.2.1 Einpolymerisation optischer Aufheller

Zum Einpolymerisieren des funktionalisierten optischen Aufhellers **23** wurde dieser als Starter zur Polymerisation von ϵ -Caprolacton verwendet.



Schema 25: Mittels **23** gestartete Polymerisation von ϵ -Caprolacton (**24**) unter Verwendung von Zinnoctoat.

Nach 6stündiger Polymerisation wurde ein Polymer erhalten, das nach Aufreinigung sowohl als Feststoff als auch in Lösung starke Fluoreszenz aufwies. Dabei wurde lediglich ein Verhältnis von **23** zu **24** von 1 : 100 eingesetzt. GPC-Messungen bei einer Detektion bei 370 nm zeigten, dass der optische Aufheller **23** kovalent im Polymer eingebunden ist.

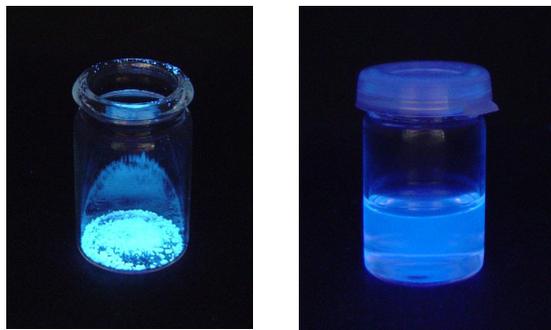
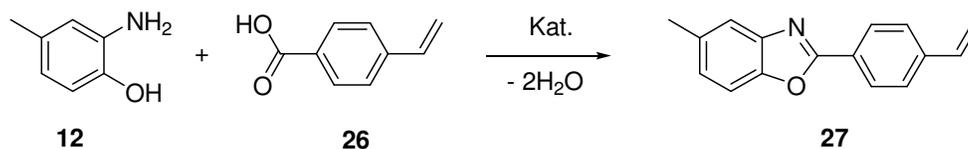


Abb. 38: a) getrocknetes Polymer **25** und b) eine Lösung dessen in THF ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$).

3.2.5.3 Herstellung von 5-Methyl-2-(4-vinylphenyl)benzoxazol (**27**)

Eine weitere effiziente Synthesemethode eines polymerisierbaren optischen Aufhellers ist die mikrowellenunterstützte Umsetzung von Styrolcarbonsäure (**26**) mit o-Aminophenol-Derivaten.

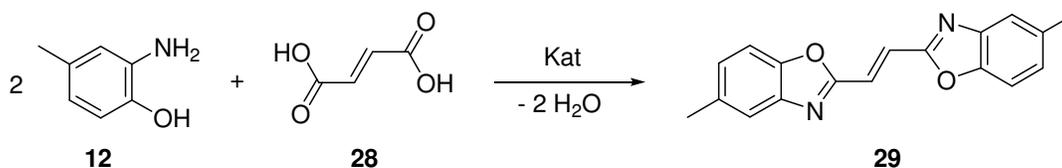


Schema 26: Umsetzung von Styrolcarbonsäure (**26**) mit o-Amino-p-kresol (**12**).

Bei Reaktionen mit Styrolcarbonsäure (**26**) ergeben sich oftmals Probleme durch Decarboxylierung oder Polymerisation. Die Umsetzung in der Mikrowelle erfolgte innerhalb einer kurzen Reaktionszeit von 15 min quantitativ, ohne dass die genannten Nebenreaktionen zu beobachten waren.

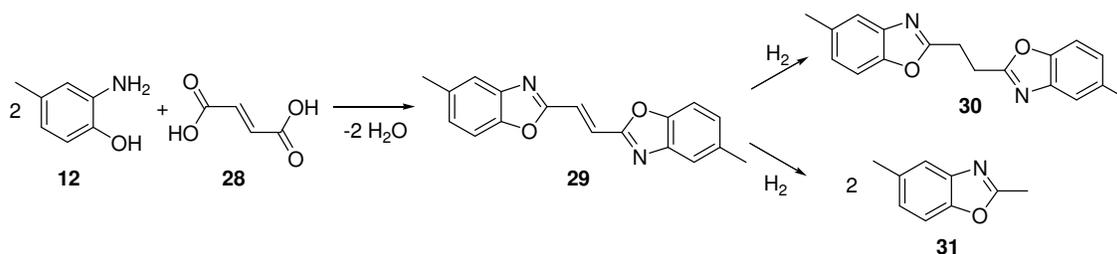
3.2.6 Herstellung von 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol]

Ein weiterer interessanter optischer Aufheller stellt das 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**29**) dar. Ebenso wie die Verbindungen **17** und **18** wurde auch diese Verbindung durch Kondensation unter Mikrowellenbestrahlung hergestellt. Als Reaktanden dienen in diesem Fall Fumarsäure (**28**) und o-Amino-p-kresol (**12**).



Schema 27: Synthese von 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**29**) aus *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Fumarsäure (**28**) unter Verwendung eines Katalysators.

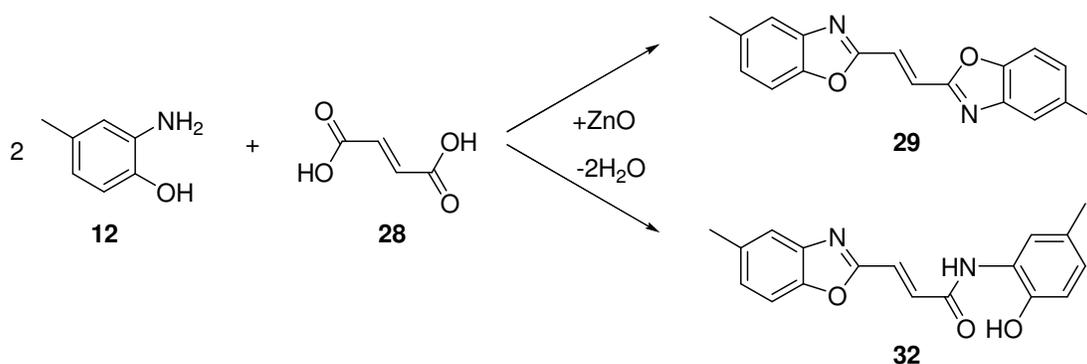
Auch bei der mikrowellenunterstützten Synthese des optischen Aufhellers 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**29**) wurden die ersten Syntheseversuche mit geringen Mengen Substanz im geschlossenen System durchgeführt. Dabei wurde zunächst auf die Verwendung von Katalysatoren oder Lösungsmitteln verzichtet. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurde ein braun-schwarzes Rohprodukt erhalten, welches in Lösung eine deutlich sichtbare Fluoreszenz aufwies. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes zeigte in Übereinstimmung den massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass mehrere Zersetzungsprodukte bei der Reaktion entstehen. Es konnte gezeigt werden, dass das gewünschte Produkt **29** durch Hydrierung der Doppelbindung abgebaut und das konjugierte System demzufolge zerstört wird (Schema 28). Da Aminophenole reduzierend wirken, kann davon ausgegangen werden, dass der durch Oxidation des *o*-Amino-*p*-kresols (**12**) zur chinoiden Struktur entstehende Wasserstoff für die unerwünschte Hydrierung der Doppelbindung von 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**29**) verantwortlich ist.



Schema 28: Produkte (**29**, **30**, **31**) der Reaktion von *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) mit Fumarsäure (**28**) im geschlossenen System ohne Zusatz von Lösungsmittel.

Auch der Einsatz des reaktiveren Maleinsäureanhydrids anstelle von Fumarsäure (**28**) führte zu den angesprochenen Hydrierungsprodukten **30** und **31**. Eine Optimierung der Reaktion konnte nicht erreicht werden.

Um die Reaktion zu verbessern, wurden *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Fumarsäure (**28**) in Toluol suspendiert und in ersten Versuchen mit Zinkoxid als Katalysator versetzt (siehe Schema 29). Die Reaktion wurde im offenen System unter Rückfluss durchgeführt.



Schema 29: Produkte (**29** und **32**) der Reaktion von *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) mit Fumarsäure (**28**) unter Zusatz von Lösungsmittel und ZnO im offenen System (Leistung = 300 W).

Das erhaltene orange-gelbe Reaktionsgemisch wurde mittels GC/MS analysiert. Neben unreaktiertem *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) wurde sowohl das gewünschte Produkt, als auch die einfach zyklisierte Vorstufe **32** gefunden. Durch Katalysatorzugabe konnte der Ringschluss unter mildereren Bedingungen und kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt werden. Dies führte zu höheren Umsätzen, da das Produkt in diesem Fall nicht hydriert wurde.

Da sich die gewählte Synthesemethode des optischen Aufhellers **29** durch Zugabe von Katalysator in einem geeigneten Lösungsmittel in Vorversuchen als vorteilhaft erwies, wurde in weiteren Experimenten die Eignung unterschiedlicher hochsiedender Lösungsmittel und Katalysatorsysteme im offenen System untersucht. Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die Reaktionsansätze in *N*-Methylpyrrolidon gelöst und anhand von HPLC-Messungen analysiert. Da sich, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, die Umsetzung von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**16**) mit *o*-Aminophenol (**15**) in Tetralin im offenen System unter Verwendung eines Borsäure-/*p*-Toluolsulfonsäure-Katalysators als geeignetes System herausstellte, sollte diese Reaktionsführung ebenfalls auf die Umsetzung von Fumarsäure (**28**) mit *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) angewendet werden. Vergleichsweise wurde zudem eine Reaktion in *N*-Methylpyrrolidon durchgeführt.

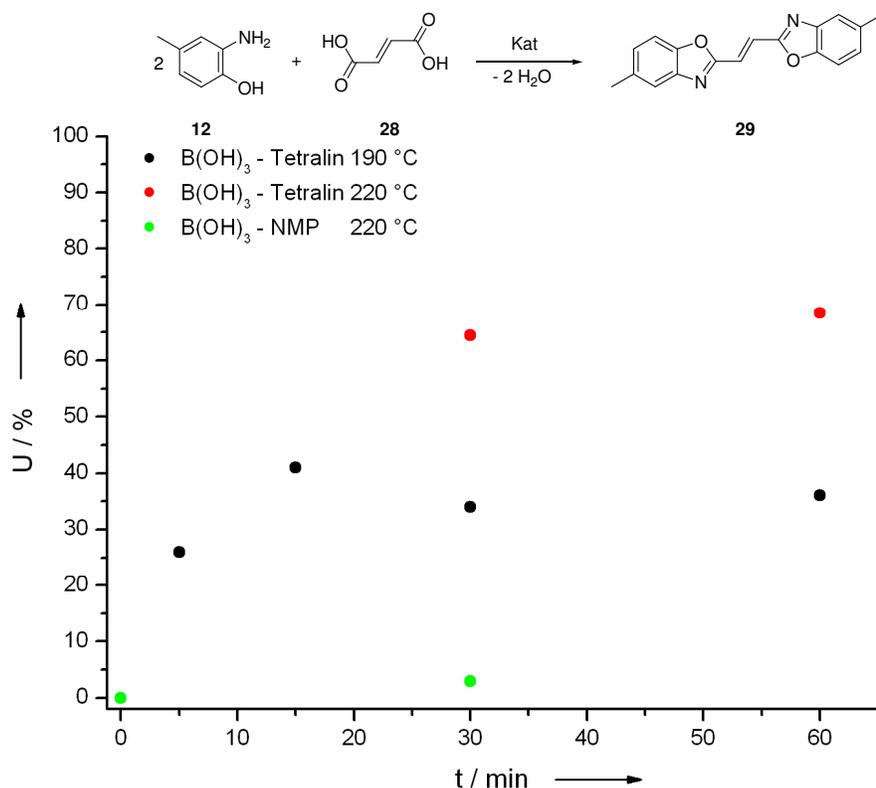


Abb. 39: Umsetzung von Fumarsäure (28) mit *o*-Amino-*p*-kresol (12) in Tetralin bzw. NMP unter Verwendung von Borsäure/*p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator im offenen System unter KPG-Rührung (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 87 und 88).

Um den Einfluss der Temperatur auf den Umsatz zu untersuchen, wurden die Temperaturen durch Regulierung der Kühlung konstant auf 190 bzw. 220 °C gehalten. In Abbildung 39 ist zu erkennen, dass ein Temperaturanstieg von 30 °C in Tetralin einen bis zu 30 % höheren Umsatz zur Folge hat. Der Einsatz von *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel führte auch hier zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da in diesem Fall nach 30 min selbst bei 220 °C lediglich ein Umsatz von ca. 5 % erlangt wurde. Obwohl der Umsatz mit steigender Temperatur in Tetralin zunimmt, scheint das Produkt **29** bzw. die eingesetzte Fumarsäure (**28**) durch die vorhandene Doppelbindung bei hohen Temperaturen oxidationsempfindlicher zu sein als das entsprechend hergestellte 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methyl-benzoxazol] (**17**). Dafür spricht die Tatsache, dass der Umsatz sowohl bei 190 °C als auch bei 220 °C nach 15 - 30 min Reaktionszeit zu stagnieren scheint. Diese Reaktion sollte dementsprechend bei möglichst hohen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten durchgeführt werden, da längere Reaktionszeiten nicht zur Erhöhung des Umsatzes führten.

Das reine Produkt **17** zeigte eine starke Fluoreszenz in Lösung (Abbildung 40).

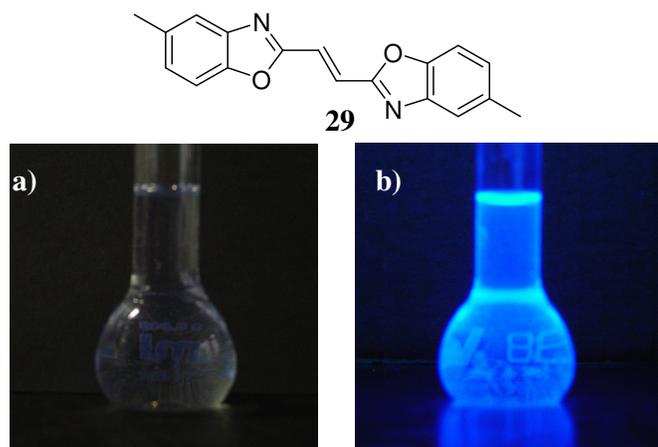
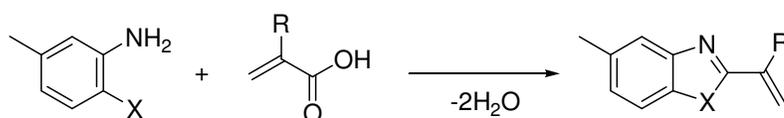


Abb. 40: Fluoreszenz einer 1 mM Lösung von 2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**29**) in CHCl₃ a) bei Tageslicht und b) bei Licht der Wellenlänge 366 nm.

3.2.7 Herstellung polymerisierbarer Benzoxazole und Benzimidazole

Da die Synthese konjugierter Benzoxazolsysteme mit quantitativen Umsätzen durchführbar war, sollte die Möglichkeit zur Synthese weiterer Monomerstrukturen auf der Basis von Benzoxazolen untersucht werden. Es bot sich daher die direkte Umsetzung von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einem o-Aminophenol-Derivat an. Zudem sollte die Cyclisierung unter Einsatz von Diaminen untersucht werden, um polymerisierbare Benzimidazole zu erhalten.



| Substanz | -R | -X | Substanz | -R | -X |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|----|
| 12 | | OH | 34 | CH ₃ | O |
| 33 | | NH ₂ | 35 | H | O |
| 5 | CH ₃ | | 36 | CH ₃ | N |
| 9 | H | | | | |

Schema 30: Reaktion von o-Amino-p-kresol (**12**) bzw. 4-Methyl-1,2-phenylendiamin (**33**) mit Acryl- (**9**) bzw. Methacrylsäure (**5**).

3.2.7.1 Herstellung von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol)

Zur Herstellung des gewünschten Produktes wurden *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Methacrylsäure (**5**) in einem geeigneten Lösungsmittel wie Toluol, Tetralin oder *N*-Methylpyrrolidon suspendiert und mit einem Katalysator bestehend aus Borsäure und *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Die ersten Versuche fanden im geschlossenen System im 1 g-Maßstab statt. Die mittels HPLC-Messungen bestimmten Umsätze sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

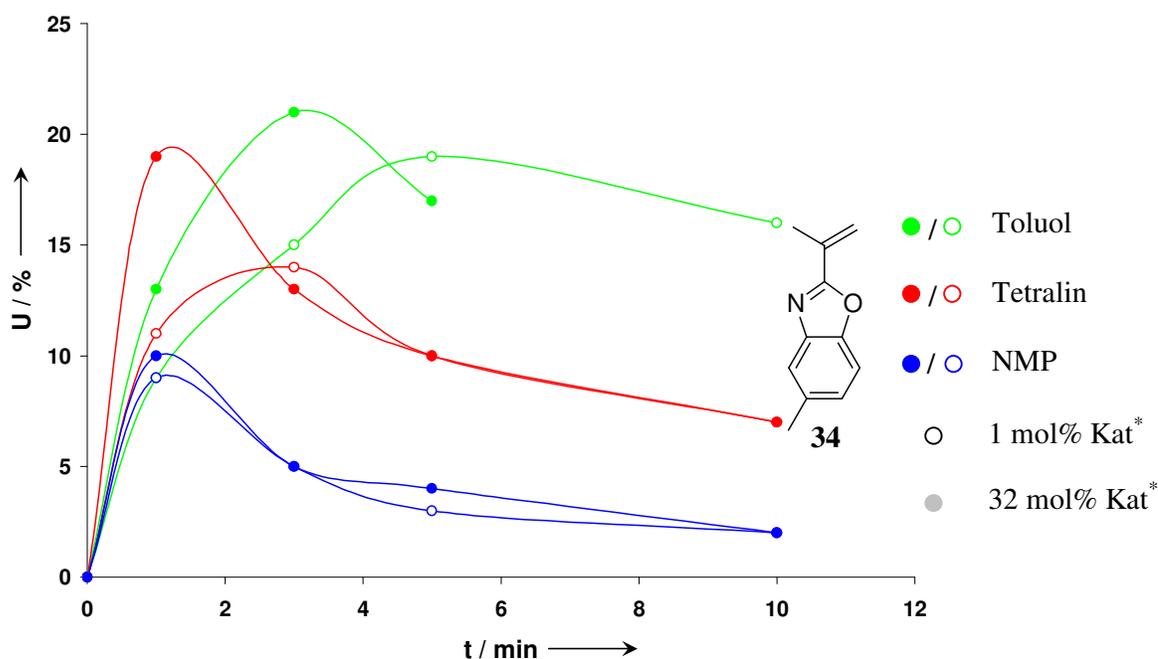
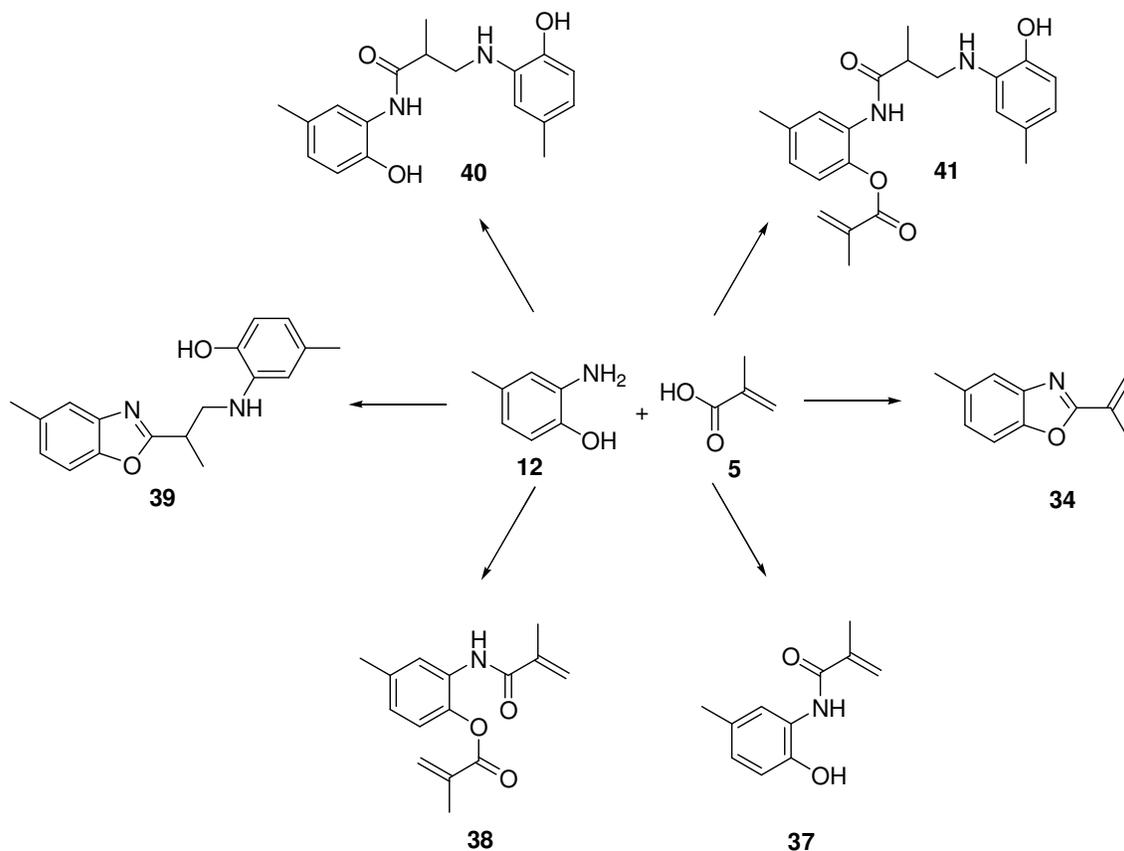


Abb. 41: Zeit/Umsatz-Kurve der Reaktion von *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Methacrylsäure (**5**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei unterschiedlicher Katalysatormenge (Leistung = 300 W) (*bezogen auf $n(5)$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 89-94).

Wie man erkennen kann, konnten nur geringe Umsätze von **34** erzielt werden. Wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, so lag der maximale Umsatz bei 21 %. Mit zunehmender Reaktionszeit nahm der Umsatz drastisch ab. Im Fall von *N*-Methylpyrrolidon wurden maximal lediglich 10 % Umsatz erzielt. Auch eine Steigerung der Katalysatormenge konnte nur eine geringfügige Steigerung des Umsatzes im Fall von Toluol und Tetralin als Lösungsmittel bewirken.

Als problematisch erwies sich in dieser Reaktion die große Anzahl an theoretisch möglichen Nebenprodukten, die während der Reaktion durch teilweise Zyklisierung und zusätzliche Michael-Addition entstehen können. Einige mögliche Produkte sind in Schema 31 aufgeführt.



Schema 31: Mögliche Produkte der Reaktion von *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Methacrylsäure (**5**).

NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch konnten zum einen das Produkt **34**, sowie in geringen Mengen die Nebenprodukte **37**, **38**, **39** und **40** nachgewiesen werden.

Aufgrund des schlechten Umsatzes und der nicht hinreichenden Durchmischung des inhomogenen Reaktionsgemisches wurden Versuche im offenen System unter Verwendung eines KPG-Rührers durchgeführt.

Tabelle 13: Umsätze der Reaktion von *o*-Amino-*p*-kresol (**12**) und Methacrylsäure (**5**) im offenen System mit KPG-Rührung (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 95-97).

| Lösungsmittel | Tetralin | | | | | | Methylnaphthalin |
|---------------|----------|----|-----|----|----|----|------------------|
| | 30 | 60 | 120 | 15 | 30 | 60 | |
| t / min | 30 | 60 | 120 | 15 | 30 | 60 | 30 |
| U / % | 22 | 14 | 15 | 19 | 32 | 33 | 41 |
| Kat. / mol-%* | | 1 | | | 32 | | 32 |

* bezogen auf n(**5**)

Mittels intensiver Rührung im offenen System unter Verwendung von Methylnaphthalin konnten die Umsätze auf 41 % gesteigert werden. Dabei wurde eine Reaktionszeit von 30 min benötigt. In Anbetracht der zahlreichen möglichen Nebenprodukte ist eine Umsatzsteigerung von ca. 20 % im Vergleich zum geschlossenen System (s. Abb. 41) durchaus zufrieden stellend.

3.2.8 UV-Spektrum und polarisationsmikroskopische Aufnahmen von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol)

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) (**34**) wurden UV-spektroskopische Untersuchungen bezüglich des neu gewonnenen Monomers **34** durchgeführt. In Abbildung 42 ist das UV-Spektrum einer 0,15 mM Lösung von **34** in THF abgebildet. Die Absorptionsmaxima liegen bei 261 und bei 296 nm.

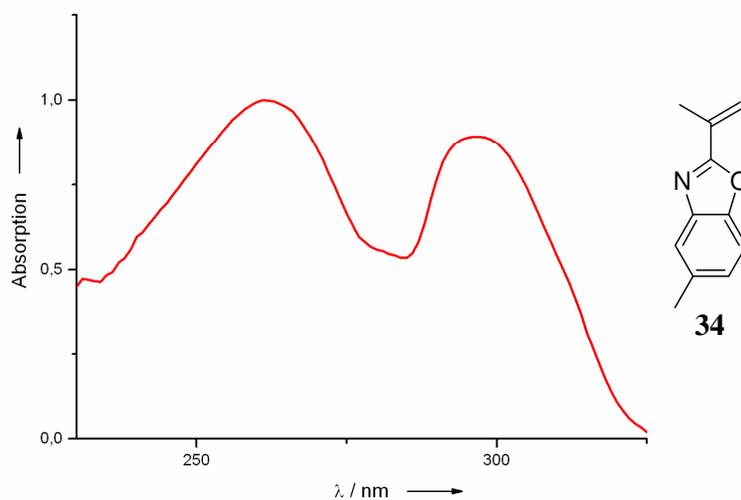


Abb. 42: UV-VIS Spektrum einer 0,15 mM Lösung von **34** in THF.

Da das Produkt **34** in Form bräunlicher Rhomben auskristallisierte, wurden die Kristalle mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht.

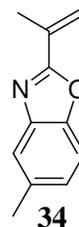
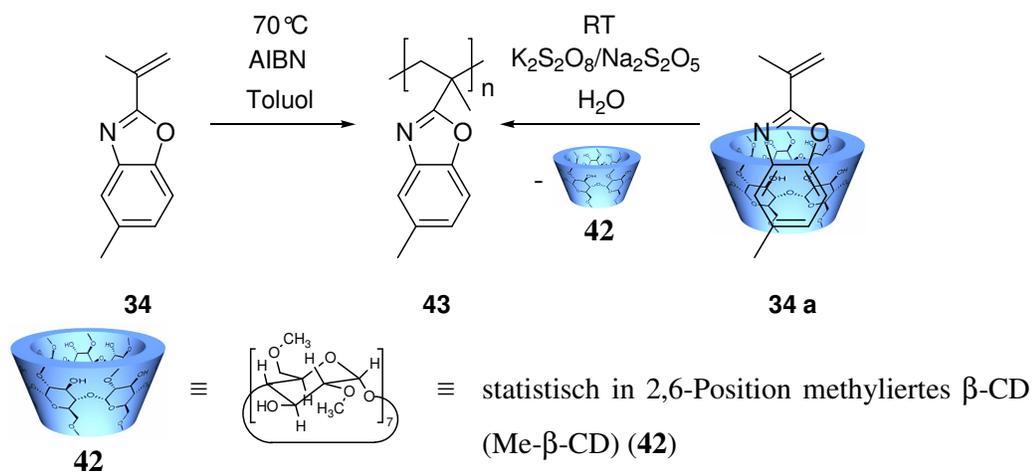


Abb. 43: Kristalline Struktur von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) (**34**).

Der Schmelzpunkt der Kristalle wurde zu 33 °C bestimmt.

3.2.9 Polymerisation von 2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) (**34**)

Die Polymerisation des Monomers **34** konnte sowohl in organischem Lösungsmittel als auch in Wasser nach Komplexierung mit Me- β -Cyclodextrin **42** durchgeführt werden. Cyclodextrine (CDs)¹⁷⁰⁻¹⁷² sind dafür bekannt, durch ihre konusförmige Struktur und ihre hydrophobe Kavität in der Lage zu sein, hydrophobe Monomere oder Polymere einzuschließen und deren Löslichkeit in Wasser z. T. deutlich zu erhöhen.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Da CDs selbst ein hydrophiles Äußeres besitzen, sind sie je nach Modifizierung hervorragend wasserlöslich. In den folgenden Arbeiten wurde ausschließlich methyliertes β -CD (Me- β -CD) (**42**) zur Komplexierung verwendet, da es sich hierbei um ein CD-Derivat mit einer außerordentlich hohen Wasserlöslichkeit handelt.



Schema 32: Radikalische Polymerisation von **34** in Toluol bei 70 °C bzw. in Wasser bei RT nach Komplexierung mit Me- β -CD (**42**).

Das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht des Polymer **43**, sowie die Glasstemperatur, sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Experimentelle Daten von Polymer **43**.

| Polymer | M_n (GPC) / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | M_w (GPC) / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | M_w / M_n | $T_g / ^{\circ}\text{C}$ |
|-------------------------|---|---|-------------|--------------------------|
| 43 ^{a)} | 15900 | 29100 | 1,88 | 155 |
| 43 ^{b)} | 67000 | 148500 | 2,22 | |

^{a)} Polymerisation in Toluol

^{b)} Polymerisation in Wasser nach Komplexierung mittels Me- β -CD

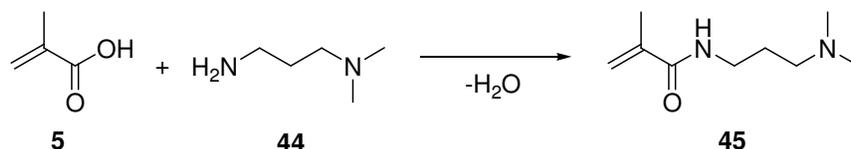
3.3 Herstellung von basischen (Meth)acrylamiden

Tertiäre Amine stellen eine interessante Substanzklasse dar, da das Stickstoffatom bereits drei Substituenten trägt. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom kann dieses basisch reagieren oder durch Umsatz mit geeigneten Reagenzien durch Reste R quartärnisiert werden, wodurch das Stickstoffatom folglich eine positive Ladung erhält.

Zur Herstellung von polymerisierbaren (Meth)acrylamiden, die eine tertiäre Aminogruppe tragende Alkylkette enthalten, wurde *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) mikrowellenunterstützt mit Acryl- (**9**) und Methacrylsäure (**5**) umgesetzt.

3.3.1 Herstellung von *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid

Die direkte Umsetzung von *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) mit Methacrylsäure (**1**) unter Mikrowellenstrahlung führte innerhalb einer Reaktionszeit von 1-2 min zu nahezu quantitativem Umsatz.

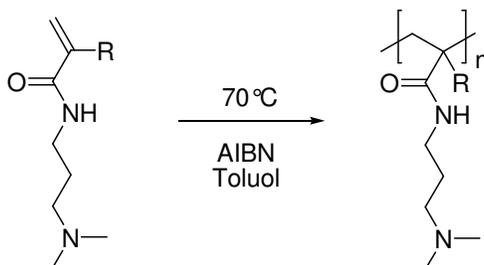


Schema 33: Synthese von *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid (**45**) durch Umsetzung von Methacrylsäure (**5**) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**).

Durch Umsetzung von **44** mit Acrylsäure (**9**) wurde entsprechend *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid (**46**) synthetisiert.

3.3.1.1 Polymerisation von *N*-[3-(Dimethylamino)propyl](meth)acrylamid

Die Monomere **45** und **46** wurden in Toluol durch Zugabe des Initiators AIBN radikalisch polymerisiert.



| R | Monomer | Polymer |
|-----------------|-----------|-----------|
| CH ₃ | 45 | 47 |
| H | 46 | 48 |

Schema 34: Radikalische Polymerisation von **45** bzw. **46** in Toluol.

Einige Charakteristika der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Experimentelle Daten von Polymer **47** und **48**.

| Polymer | M _n (GPC) / g·mol ⁻¹ | M _w (GPC) / g·mol ⁻¹ | M _w / M _n | T _g / °C | Trübungstemperatur / °C |
|-----------|---|---|---------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 47 | 8800 | 14300 | 1,63 | 101 | 34,9 |
| 48 | 9100 | 22600 | 2,47 | 43 | 34,8 |

3.3.1.2 Trübungsphotometermessungen der Polymere **47** und **48**

Von einer Vielzahl von hydrophilen Polymeren wie, z. B. Poly(*N*-isopropylacrylamid), ist bekannt, dass sie ein so genanntes „lower critical solution temperature“ (LCST)-Verhalten aufweisen. Solche Polymere fallen oberhalb einer bestimmten Temperatur aus einer wässrigen Lösung aus, sind jedoch unterhalb dieser Temperatur löslich. Dieses Phänomen wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophile Wechselwirkungen zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen, die oberhalb einer bestimmten Temperatur zusammenbrechen. Das Dominieren intramolekularer Wechselwirkungen führt anschließend zum Ausfallen des Polymers.

Die synthetisierten Polymere **47** und **48** wurden auf ihre thermosensitiven Eigenschaften in wässriger Phase untersucht. Beide Polymere waren bei jedem pH-Wert in Wasser bei Raumtemperatur löslich. Lediglich in einer stark alkalischen wässrigen Lösung bei pH 14 konnte das eben beschriebene Trübungsverhalten der Polymerlösung beobachtet werden. Dies ist auf die bei niedrigeren pH-Werten vorhandene Protonierung der tertiären Aminogruppe und der damit erhöhten Hydrophilie des Polymers zurückzuführen.

Abbildung 44 zeigt das Trübungsverhalten von Polymer **47**. Als Trübungstemperatur wurde die Temperatur bei einer Trübung der Lösung von 50 % angegeben. So ergab sich für Polymer **47** eine Trübungstemperatur von 35 °C während der Aufheizphase, wohingegen ein Klarpunkt bei 34 °C während des Abkühlens beobachtet wurde. Die Durchlässigkeit der Lösung änderte sich innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 3 °C von 100 % auf 0 %.

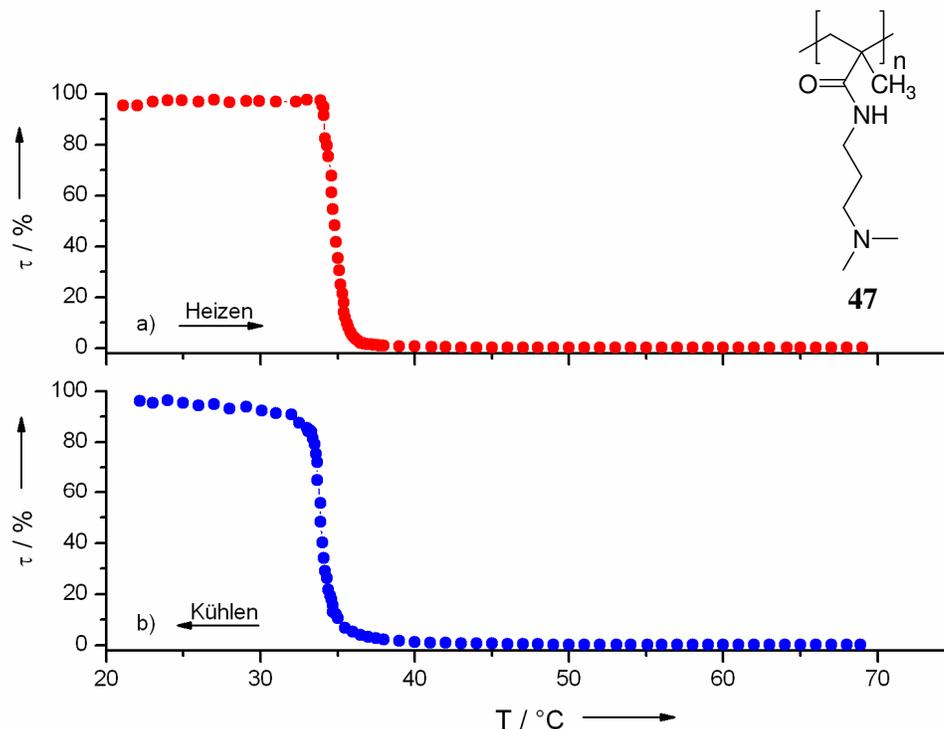


Abb. 44: Transparenz einer wässrigen Lösung von **47** (0,5 gew-%) in Abhängigkeit der Temperatur während a) des Heizens und b) des Kühlens.

Obwohl Polymer **48** aufgrund der im Vergleich zu **47** nicht vorhandenen CH_3 -Gruppe eine erhöhte Hydrophilie aufweisen sollte, zeigt auch dieses ein ähnliches LCST-Verhalten wie Polymer **47**. Die Trübungstemperatur von **48** liegt ebenfalls bei ca. 35 °C, wie Abbildung 45 a) zu entnehmen ist. Demzufolge scheint das Löslichkeitsverhalten der Polymere in erster

Linie von der tertiären Aminogruppe sowie der jeweils vorhandenen Amidfunktion abhängig zu sein.

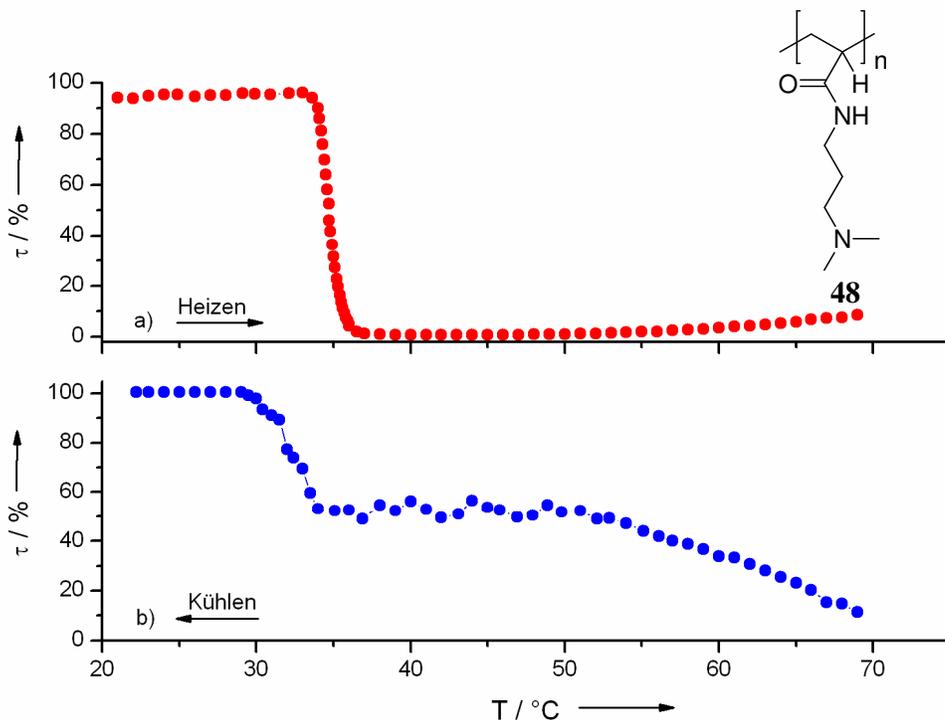


Abb. 45: Transparenz einer wässrigen Lösung von **48** (0,5 gew-%) in Abhängigkeit der Temperatur während a) des Heizens und b) des Kühlens.

Die sichtbare Trübung der wässrigen Lösungen der Polymere **47** und **48** ist in Abbildung 46 verdeutlicht.

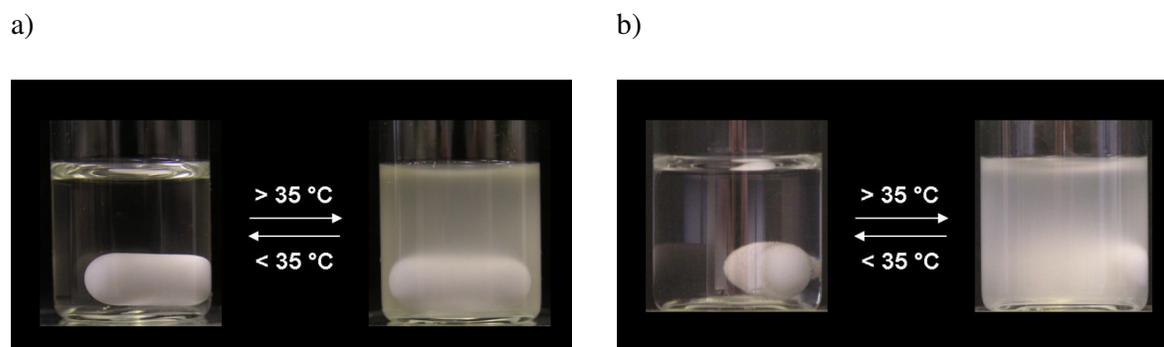


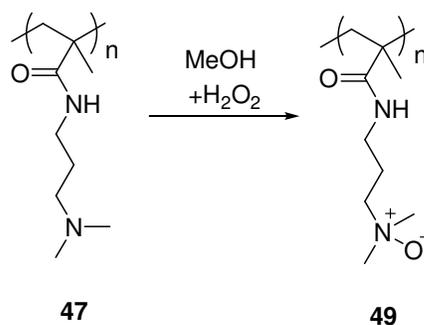
Abb. 46: Trübung 0,5 gew-%iger wässriger Lösungen von a) Poly{N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid} (**47**) und b) Poly{N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid} (**48**) bei 35 °C.

3.3.1.3 Einflussnahme auf das LCST-Verhalten

3.3.1.3.1 N-Oxidation von Polymer **47**

Das LCST-Verhalten der Polymere sollte durch eine N-Oxidation des tertiärenamins und die damit verbundene drastische Erhöhung der Hydrophilie der Polymere merklich beeinflusst werden.

Zur Synthese des polymeren N-Oxids wurde eine methanolische Lösung des Polymers **47** mit Wasserstoffperoxid versetzt.



Schema 35: N-Oxidation von **47** zum Erhalt des entsprechenden Aminoxids **49**.

Nach erfolgter Reaktion und Isolierung des Polymers konnte bei einer wässrigen Lösung von **49** kein LCST-Verhalten mehr innerhalb eines Temperaturintervalls von 0 – 80 °C beobachtet werden.

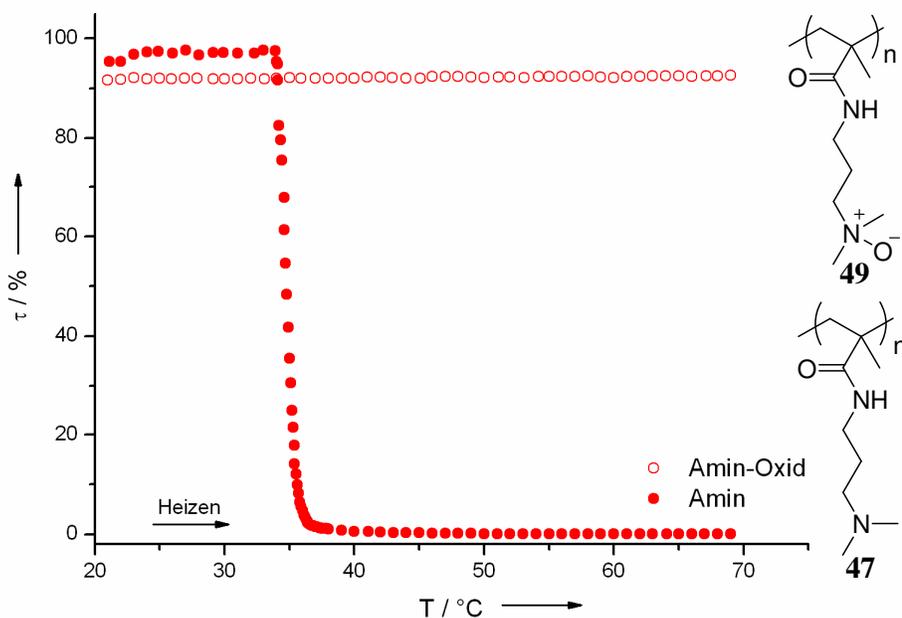


Abb. 47: Transparenz einer wässrigen Lösung von **47** und **49** (0,5 gew-%) in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens.

3.3.1.3.2 Komplexierung des Polymers **47** mittels Me- β -CD (**42**)

Die Zugabe von Me- β -CD (**42**) zu einer wässrigen Lösung des Polymers **47** bei pH 14 hatte einen signifikanten Einfluss auf die Trübungstemperatur. Dieser Effekt wurde bereits bei adamantylhaltigen Copolymeren^{176,177} und bei Polymeren mit „Pseudo“-LCST Verhalten¹⁷⁸ gefunden. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration an zugefügtem Me- β -CD (**42**) und der Trübungstemperatur der Polymerlösung. Dieser ist in Abbildung 48 verdeutlicht.

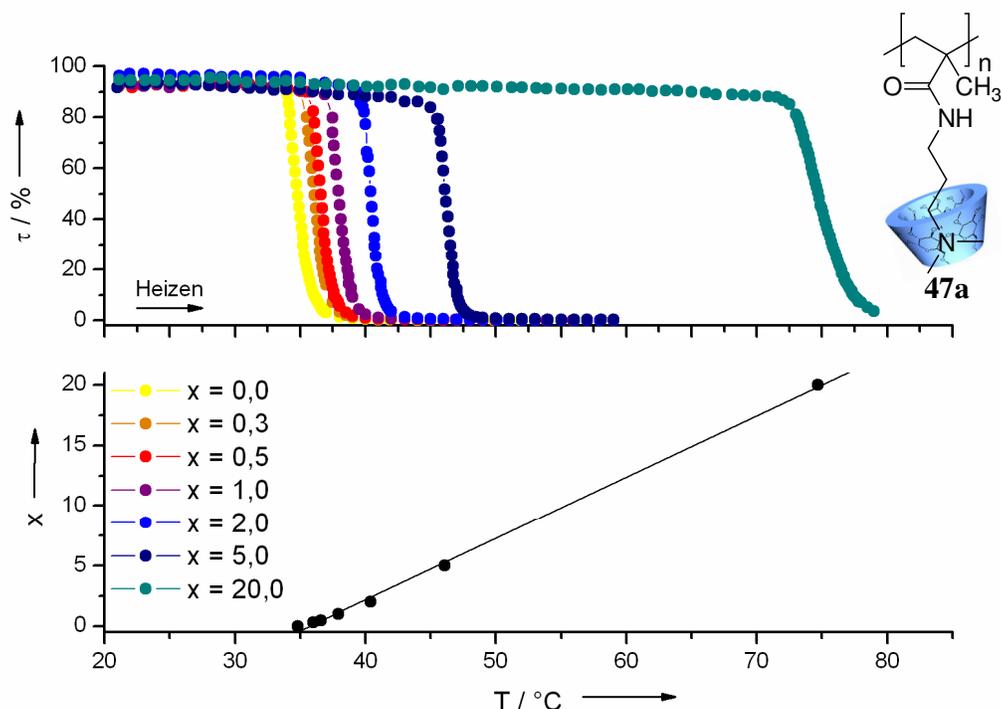


Abb. 48: Transparenz einer wässrigen Lösung von **47/47a** in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens. Me- β -CD (**42**) wurde der Polymerlösung in einem molaren Vielfachen x bezüglich einer Monomereinheit **45** zugefügt ($x = n(\mathbf{42}) / n(\mathbf{45})$).

In einem Kontrollexperiment wurde Me- β -CD (**42**) einer wässrigen Lösung von Poly(NiPAAm) zugefügt. Es konnte keine Einflussnahme auf die LCST des Polymers **47** beobachtet werden.

Die erhöhte Wasserlöslichkeit des Polymers **47** ist demzufolge auf eine Komplexierung der tertiären Aminogruppe durch Me- β -CD (**42**) zurückzuführen. Durch Erhöhung der Konzentration an **42** wird eine zunehmende Anzahl an Seitengruppen von **47** komplexiert. Die daraus resultierende Zunahme der Hydrophilie des Polymer-CD-Komplexes **47a** führt dazu, dass mehr Energie, d. h. eine höhere Temperatur, erforderlich ist, um die intermolekularen

Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel zu stören und folglich das Ausfallen des Polymers hervorzurufen.

3.3.1.4 2D-ROESY-NMR Spektroskopie des Polymer- β -CD-Komplexes **47a**

Mittels 2D-ROESY-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Protonen der tertiären Aminogruppe des Polymers **47** mit den inneren Protonen des Me- β -CD-Torus wechselwirken. Die entsprechenden Kreuzsignale sind in Abbildung 49 rot gekennzeichnet.

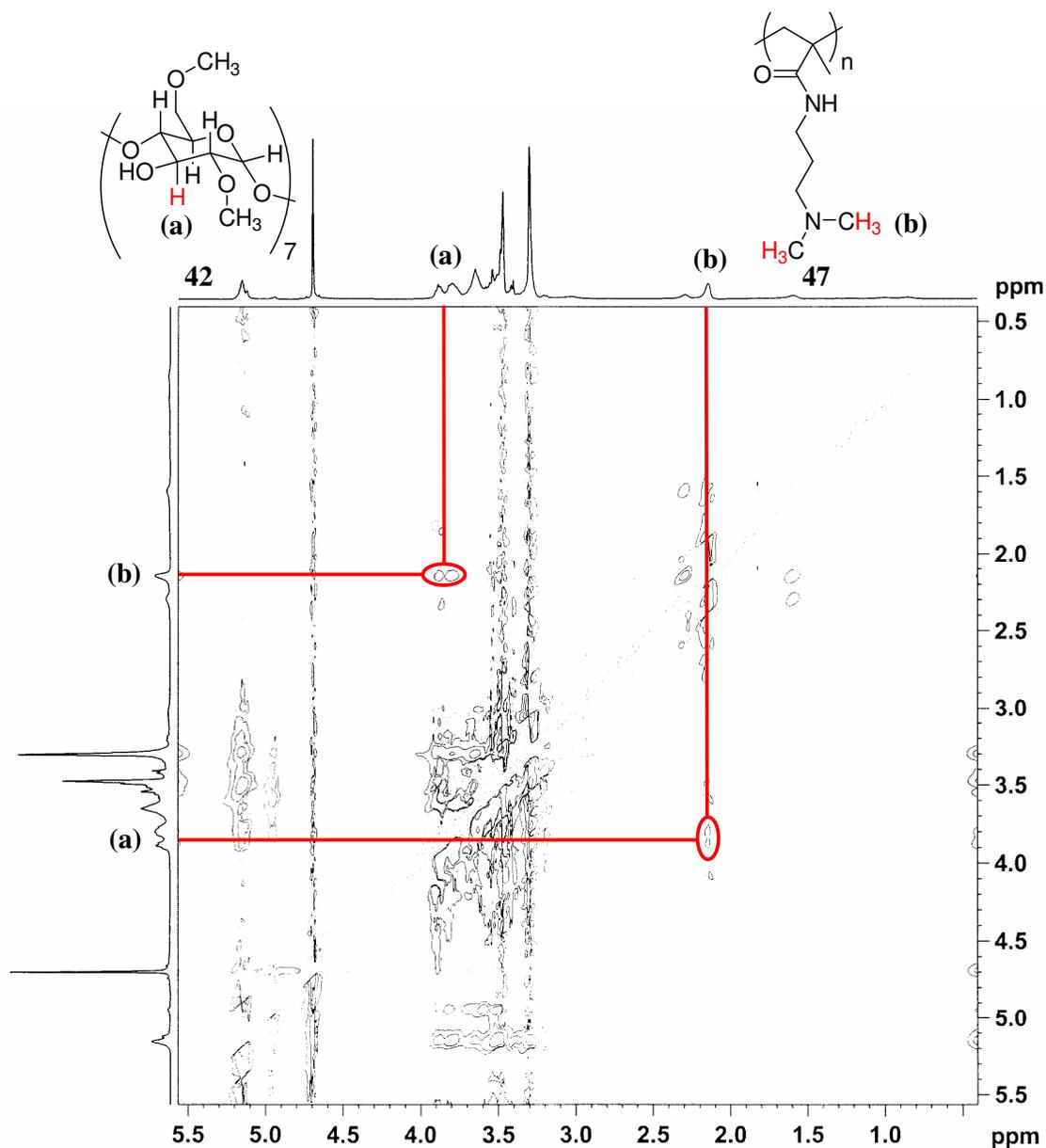
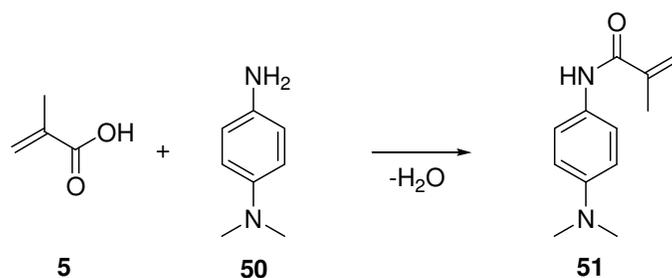


Abb. 49: 2D-ROESY Spektrum des Komplexes **47a**.

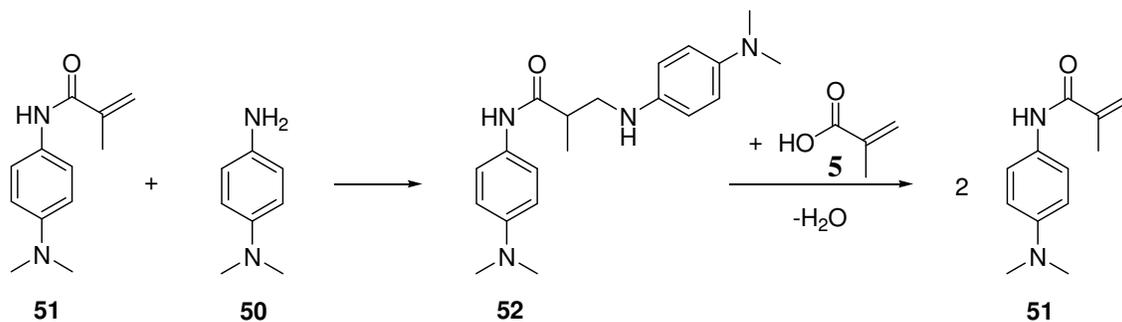
Zur Herstellung aromatischer Methacrylamide, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, wurde u. a. Methacrylsäure (**5**) mit *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (**49**) in der Mikrowelle im geschlossenen System umgesetzt.

3.3.2 Herstellung von *N*-[4-(Dimethylamino)phenylen]methacrylamid



Schema 36: Reaktion von Methacrylsäure (**5**) und *N,N*-Dimethylaminophenylen-1,4-diamin (**50**).

Bei dieser Reaktion kam es neben der Bildung des gewünschten Amids **51** zur Michael-Addition des Amins **50** an die Doppelbindung des bereits gebildeten Produktes **51**, wie mittels GC/MS und ^1H NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 37: Bildung des unerwünschten Michaelproduktes (**52**) und dessen Weiterreaktion zum Endprodukt **51**.

Mit zunehmender Reaktionszeit und eingestrahelter Leistung nimmt der Anteil an Michael-Produkt **52** im Reaktionsgemisch ab. Abbildung 50 zeigt die Entstehung des gewünschten Produktes **51** und des entsprechenden Michael-Produktes **52** bei Einsatz von *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (**50**) und Methacrylsäure (**5**) im molaren Verhältnis von 1 : 1 in Abhängigkeit von eingestrahelter Leistung und Reaktionszeit.

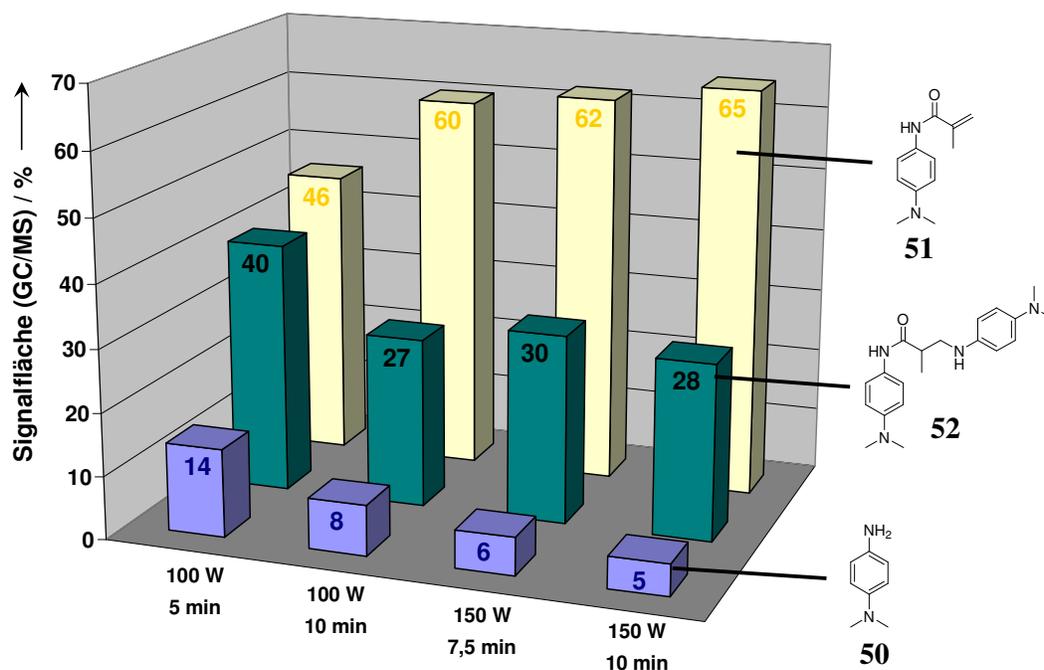


Abb. 50: Umsatz von *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (**50**) und Methacrylsäure (**5**) im Verhältnis 1 : 1 bei unterschiedlicher eingestrahelter Leistung und Reaktionszeit im geschlossenen System (Daten siehe Anhang: Tabelle 101).

Bei Ermittlung der Umsätze mittels GC/MS ist zu berücksichtigen, dass durch hohe Temperaturen Fragmentierungen erfolgen können. Die dargestellten Versuchsergebnisse können daher nur unter Einschränkung betrachtet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe bezüglich der Reaktion von *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (**50**) mit Methacrylsäure (**5**) wurde ein zweifacher molarer Überschuss an **5** eingesetzt und der Umsatz unter Variation der eingestrahelten Leistung und der Reaktionszeit im geschlossenen System ^1H NMR-spektroskopisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 graphisch dargestellt.

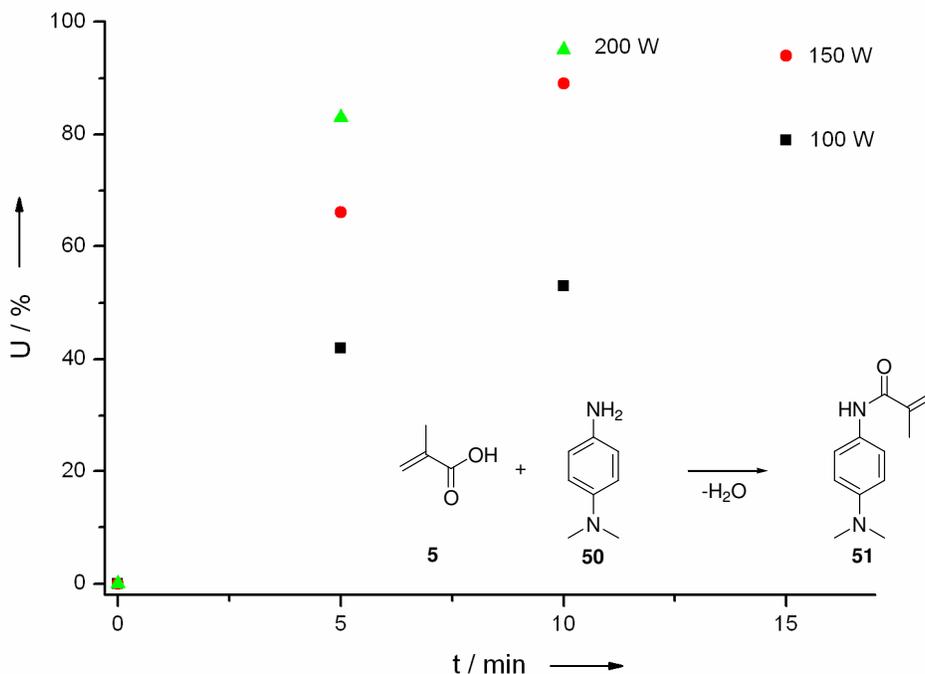


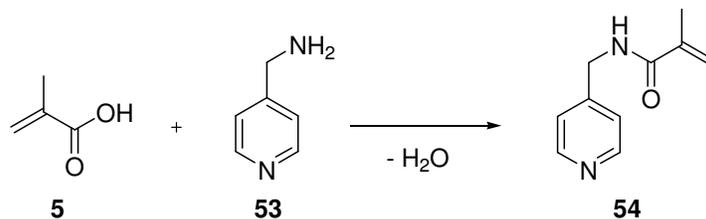
Abb. 51: Umsatz von *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (**50**) und Methacrylsäure (**5**) bei unterschiedlicher eingestrahelter Leistung und Reaktionszeit im geschlossenen System ($n(\mathbf{5}):n(\mathbf{50}) = 2:1$) (Daten siehe Anhang: Tabelle 102 und 103).

Bei 150 W eingestrahelter Leistung war es möglich, eine Steigerung des Umsatzes von ca. 30 % durch Verlängerung der Reaktionszeit um 10 min zu erreichen. Mit ca. 95 % war der Umsatz nach insgesamt 15 min ausreichend hoch. Der annähernd gleiche Umsatz von ca. 95 % konnte bei einer Leistung von 200 W bereits nach einer Reaktionszeit von 10 min erreicht werden. Da die Druckentwicklung bei dieser Leistung jedoch sehr stark war, wurde auf die Reaktionszeit nicht gesteigert.

Um basische Methacrylamide zu synthetisieren, müssen nicht zwangsläufig tertiäre Aminogruppen im Molekül enthalten sein. So wurden in den folgenden Beispielen N-Heterocyclen zur Synthese der entsprechenden Amide eingesetzt.

3.3.3 Herstellung von *N*-Methacryloyl-4-aminomethylpyridin (**54**)

In der im Folgenden beschriebenen Synthese von *N*-Methacryloyl-4-aminomethylpyridin (**54**) wurde Methacrylsäure (**5**) mit 4-Aminomethylpyridin (**53**), umgesetzt.



Schema 38: Synthese von *N*-Methacryloyl-4-aminomethylpyridin **54**.

Die Versuche zur MW-unterstützten Herstellung von **54** wurden im geschlossenen und im offenen System unter Verwendung eines IR-Sensors zur Temperatur-Messung durchgeführt. Die Temperatur konnte nicht mittels Fo-Sensor gemessen werden, da die Druckentwicklung im geschlossenen System sehr stark war, und der zugehörige Aufbau bei Messung mit Fo-Sensor nicht für entsprechend hohe Drücke ausgelegt ist. Zudem kam es zu Unregelmäßigkeiten der eingestrahltten Leistung bei Erreichen des maximal zulässigen Drucks von 20 bar, sodass die Reaktionszeit gering gehalten werden musste. Aufgrund dieser apparativen Schwierigkeiten wurden weitere Versuche im offenen System durchgeführt.

Tabelle 16: Reaktion von Picolylamin (**53**) mit Methacrylsäure (**5**) im geschlossenen System bei einer eingestrahltten Leistung von 50 bzw. 100 W (Daten siehe Anhang: Tabelle 104 und 105).

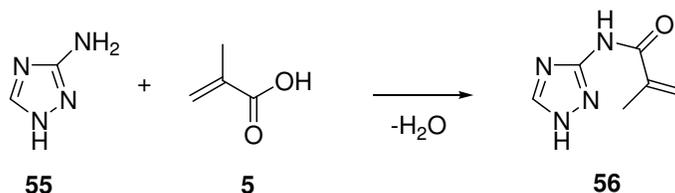
| n (5):n (53) | 1:1 | 1:1 | 2:1 | 2:1 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| t / min | 1 | 3 | 2,5 | 5 |
| Leistung / W | 50 | 50 | 100 | 100 |
| U / %^{a)} | 30 | 50 | 80 | 75 |

^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Bereits nach 2 ½ min Reaktionszeit im geschlossenen System bei einer eingestrahltten Leistung von 100 W und einem zweifachen molaren Überschuss an Methacrylsäure (**5**) konnte kein Picolylamin (**53**) mehr im ¹H NMR-Spektrum des Rohproduktes nachgewiesen werden. Der Umsatz zum gewünschten Produkt **54** betrug 80 %. Bei äquimolarem Verhältnis von Amin **53** und Säure **5** lag der Umsatz nach 3 min lediglich bei ca. 50 %.

3.3.4 Herstellung von *N*-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)methacrylamid (**56**)

Ein weiteres interessantes Amin ist das 3-Amino-1*H*-1,2,4-triazol (**55**). Dieser Heterocyclus besitzt drei Stickstoffatome im Ring.

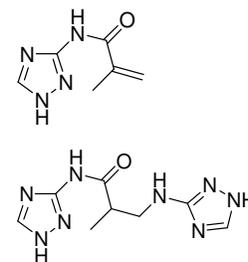


Schema 39: Umsetzung von 3-Amino-1*H*-1,2,4-triazol (**55**) mit Methacrylsäure (**5**).

Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden konnte die nahezu quantitative Umsetzung zu gewünschtem Produkt nach nur 2 min Reaktionszeit bei einer eingestrahnten Leistung von 200 W nachgewiesen werden. Michaelprodukt verschwand mit Zunahme der Leistung (Tabelle 17).

Tabelle 17: Umsetzung von Methacrylsäure (**5**) mit 3-Amino-1*H*-1,2,4-triazol (**55**) bei unterschiedlicher eingestrahelter Leistung im geschlossenen System bei einer Reaktionszeit von jeweils 2 min. (Daten siehe Anhang: Tabelle 106).

| Leistung / W | 100 | 150 | 200 |
|---------------------|-----|-----|-----|
| U (56) / % | 75 | 94 | 97 |
| U (57) / % | 23 | 2 | 0 |

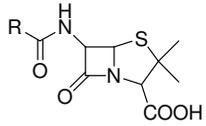
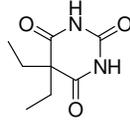
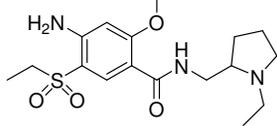


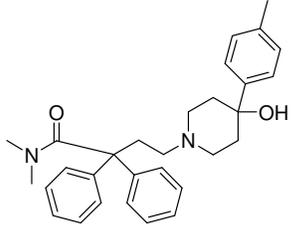
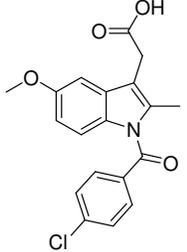
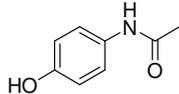
Erwartungsgemäß führte eine höhere Mikrowellenleistung (300 W) und die damit verbundenen höheren Temperaturen auch zu Zersetzung des Produktes. Das Produkt **56**, das nach 2 min Reaktionszeit bei 300 W erhalten wurde, war im Gegensatz zu den restlichen Produkten, die bei niedrigerer Wattzahl erhalten wurden, schwarz gefärbt, und wies im Massenspektrum eine hohe Anzahl von Signalen auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Das ¹H NMR-Spektrum zeigte ebenfalls Zersetzungsprodukte.

3.4 Wirkstoffe mit Amidfunktion

Auf dem Gebiet der Wirkstoffe gibt es eine Vielzahl an Amiden oder Harnstoff-Derivaten, die in der Medizin zur Behandlung diverser Krankheitsbilder Anwendung finden. Einige Beispiele sind in Tabelle 18 aufgeführt.

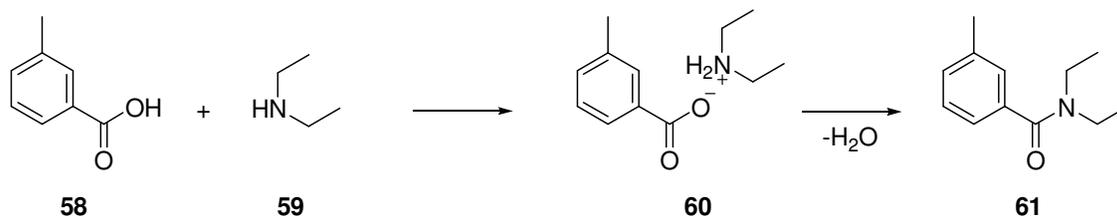
Tabelle 18: Beispiele für amidhaltige Wirkstoffe und deren Wirkungsweise im Organismus.

| Wirkstoff | Penicillin | Barbital | Amisulprid |
|--------------------|---|---|---|
| genaue Bezeichnung | | 5,5-Diethylbarbitursäure | 4-Amino-N-[1-ethylpyrrolidin-2-yl)methyl]-5-(ethylsulfonyl)-2-methoxybenzamid |
| Bestandteil von | Antibiotika | Veronal (Sedativa) | Neuroleptikum |
| Struktur |  |  |  |
| Behandlung von | bakterielle Infektionen | | akute und chronische Schizophrenie |
| Wirkungsweise | bindet an bakterielle Transpeptidase | Schlaf- und Beruhigungsmittel | |

| Wirkstoff | Loperamid | Indometacin | Paracetamol |
|--------------------|---|---|---|
| genaue Bezeichnung | 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-N,N-dimethyl-2,2-diphenylbutyramid | [1-(p-Chlorbenzoyl)-5-methoxyindol-3-yl]-essigsäure | N-Acetyl-4-Aminophenol |
| Bestandteil von | Imodium akut | Antirheumatika | Paracetamol |
| Struktur |  |  |  |
| Behandlung von | Diarrhoe, Durchfall | Schmerzen, Entzündungen, Fieber | Schmerzen, Fieber |
| Wirkungsweise | wirkt direkt im Darm | Hemmung der Prostaglandinsynthese | Hemmung der Cyclooxygenase-2 im Rückenmark |

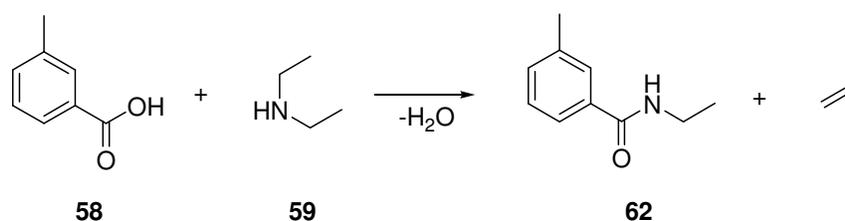
3.4.1 Herstellung von *N,N*-Diethyl-3-methylbenzamid (**61**)

Die mikrowellenunterstützte Synthese eines bekannten und äußerst wirksamen Insekten-Repellents, des *N,N*-Diethyl-3-methylbenzamid, sollte im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht werden. Da die Ausbeuten bei der herkömmlichen nasschemischen Synthese relativ gering sind und die Entstehung von Nebenprodukten nicht unterbunden werden kann, bestand die Motivation darin, durch kurze Reaktionszeiten in der Mikrowelle eine Optimierung der gewünschten Reaktion zu erzielen. Die Reaktion wurde vorerst in Substanz im kleinen Maßstab im geschlossenen System durchgeführt. Dazu wurden 1 g *m*-Tolylsäure **58** und 1 Äquivalent Diethylamin **59** in eine 8-ml Küvette mit Rührer gegeben und durchmischt. Die Bildung des entsprechenden Salzes (**60**) war sofort zu beobachten, da die Viskosität des Gemisches deutlich zunahm (Schema 40).



Schema 40: Reaktion von *m*-Tolylsäure (**58**) mit Diethylamin (**59**) zu dem gewünschten Produkt *N,N*-Diethyl-3-methylbenzamid (**61**).

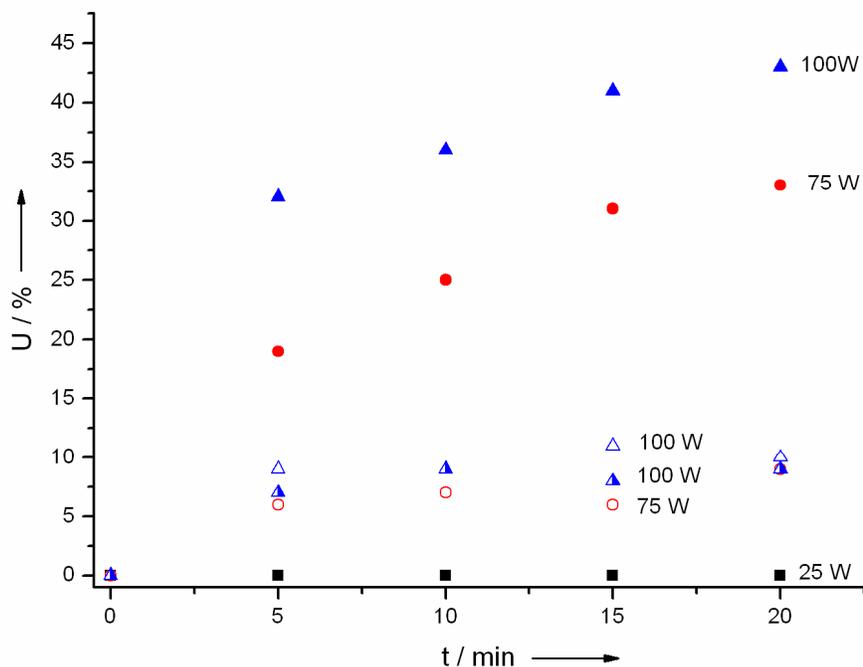
Anstelle des gewünschten tertiären Amids entstand zu geringen Anteilen das sekundäre Amid (**62**) durch Abspaltung eines Ethylrestes in Form von Ethen.



Schema 41: Reaktion von *m*-Tolylsäure (**58**) mit Diethylamin (**59**) zu unerwünschtem Nebenprodukt *N*-Ethyl-3-methylbenzamid (**62**).

Die folgenden Untersuchungen wurden mittels ¹H NMR-Analyse in deuteriertem Pyridin-d₅ durchgeführt. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchsreihen wurde mit unterschiedli-

chen Stoffmengenverhältnissen der Edukte **58** und **59**, Zugabe von Katalysatoren oder Lösungsmittel gearbeitet und die Eignung von offenen und geschlossenen Systemen untersucht.



- ▲ / ● / ■ Produkt **61** (geschlossenes System)
- △ / ○ Nebenprodukt **62** (geschlossenes System)
- ▲ Produkt **61** (offenes System)

Abb. 52: Umsetzung von *m*-Tolylsäure (**58**) mit 1,5-fachem Überschuss an Diethylamin (**59**) im geschlossenen und im offenen System bei unterschiedlicher eingestrahelter Leistung (Daten siehe Anhang: Tabelle 107-110).

In Abbildung 52 ist zu erkennen, dass die Umsätze bei Reaktionszeiten von bis zu 20 min und einer eingestrahelten Leistung von bis zu 100 W nicht über 50 % liegen. Dennoch kann der Umsatz durch Erhöhung der Leistung von 75 W auf 100 W um ca. 10 % gesteigert werden. Die Bildung von etwa 10 % Nebenprodukt (**62**) ist zwar in beiden Fällen zu erkennen, scheint sich jedoch unabhängig von eingestrahelter Leistung und Reaktionszeit bei besagten 10 % einzupendeln. Eine Leistung von lediglich 25 W und die somit erreichte Temperatur von ca. 100 °C (IR-Sensor) scheinen nicht auszureichen, um die erforderliche Aktivierungsenergie der Reaktion zu überwinden. In diesem Fall ist keine Produktbildung zu beobachten. Mit zunehmender eingestrahelter Leistung steigt sowohl die Temperatur des Reaktionsgemisches als auch der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes. Dies stellt insofern ein Problem dar, als dass

bei Erreichen der begrenzenden 20 bar die eingestrahelte Leistung automatisch minimiert, bzw. die Reaktion abgebrochen wird. Dabei kann die enorme Druckentwicklung entweder auf die Entstehung von Wasser oder das Abspaltungsprodukt Ethen zurückgeführt werden (siehe Schema 41). Ein Vergleichsversuch im offenen System führte nicht zu einer Verbesserung des Umsatzes. Die Umsätze lagen selbst nach 20 min Reaktionszeit bei maximal 10 %. Es fiel auf, dass das Volumen des Reaktionsgemisches nach erfolgter Reaktion abgenommen zu haben schien. Da Diethylamin (**59**) eine äußerst flüchtige Substanz ist, ist das Entweichen des Diethylamins trotz Rückflusskühlung nicht auszuschließen.

Um das System zu optimieren, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der zum Einen die Stoffmenge variiert wurde, andererseits die Reaktion unter Zugabe des Borsäure / p-Toluolsulfonsäure-Katalysatorsystems bzw. des Produktes **58** als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Die Reaktionszeiten der jeweiligen Reaktionen betragen 5 min bei einer Leistung von 200 W. Die jeweiligen Umsätze sind Abbildung 53 zu entnehmen.

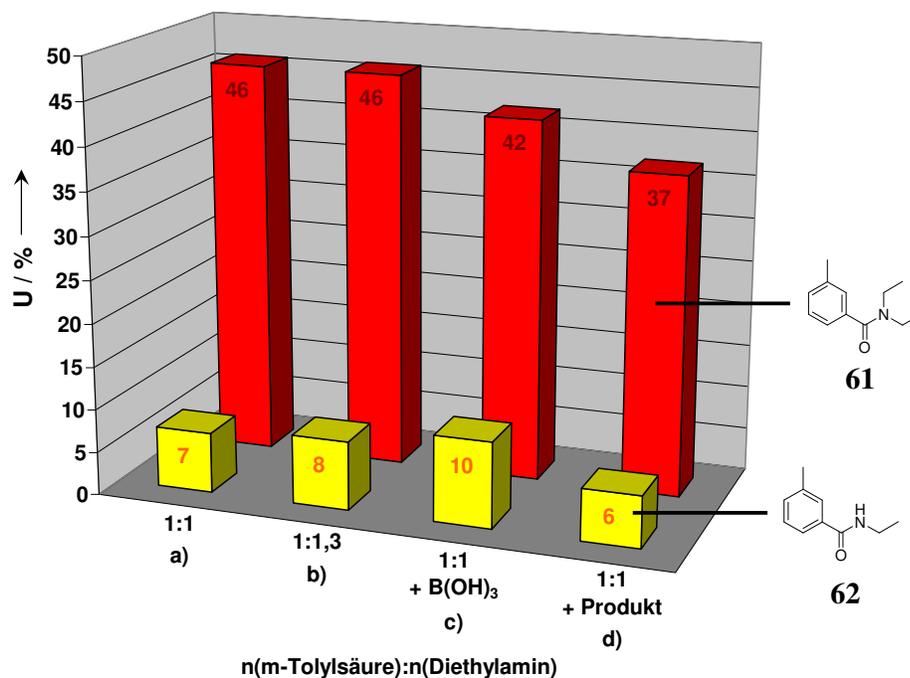


Abb. 53: Umsetzung von *m*-Tolylsäure (**58**) mit Diethylamin (**59**) (Daten siehe Anhang: Tabelle 111).

Wie zu erkennen ist, ändert sich der Umsatz durch einen vorhandenen Überschuss an **59** nicht, sondern liegt konstant bei 46 % (a) und b)). Auch der Anteil an Nebenprodukt (**62**) wird kaum beeinflusst. Durch Zugabe eines Katalysatorsystems (c) konnte ebenfalls keine Um-

satzsteigerung erzielt werden. Durch sehr starken Druckanstieg konnte in diesem Fall keine konstante Leistungseinstrahlung gewährleistet werden. Dies kann eventuell für den minimal geringeren Umsatz von 42 % verantwortlich gemacht werden. Auch der Zusatz des Produktes **61** (d), das die Aufgabe des Lösungsmittels übernehmen sollte, führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Zwar konnte der Anteil an Nebenprodukt **62** hier relativ gering gehalten werden, jedoch lag der prozentuale Umsatz ca. 5 – 9 % unter dem der restlichen Reaktionen. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass durch die Zugabe an **61** das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Edukte **58** und **59** verschoben wird. Dennoch besitzt diese Methode der Reaktionsführung den Vorteil, dass das Reaktionsgemisch durch die Zugabe an Produkt flüssig bleibt. Selbst bei Zugabe eines Überschusses an Diethylamin **59** wird das Gemisch durch Salzbildung fest und muss vor der Durchführung der Reaktion aufgeschmolzen werden. Die Schmelztemperatur des Salzes **60** von 242 °C wurde mittels DSC bestimmt.

Von Vorteil wäre es für die Reaktionsführung, die zum Aufschmelzen erforderliche Energie direkt der Reaktion zur Verfügung zu stellen. Durch die Verflüssigung der Mischung würde es zudem möglich sein, die Reaktion kontinuierlich durchzuführen. Durch Rückführung der Edukte könnte der minimal geringere Umsatz vernachlässigt werden. Daher wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, um die Umsetzung bei Anwesenheit des Produktes **61** bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und variierter eingestrahelter Leistung genauer zu untersuchen (Abbildung 54) und mit den Ergebnissen ohne Zusatz von Produkt zu vergleichen (Abbildung 55).

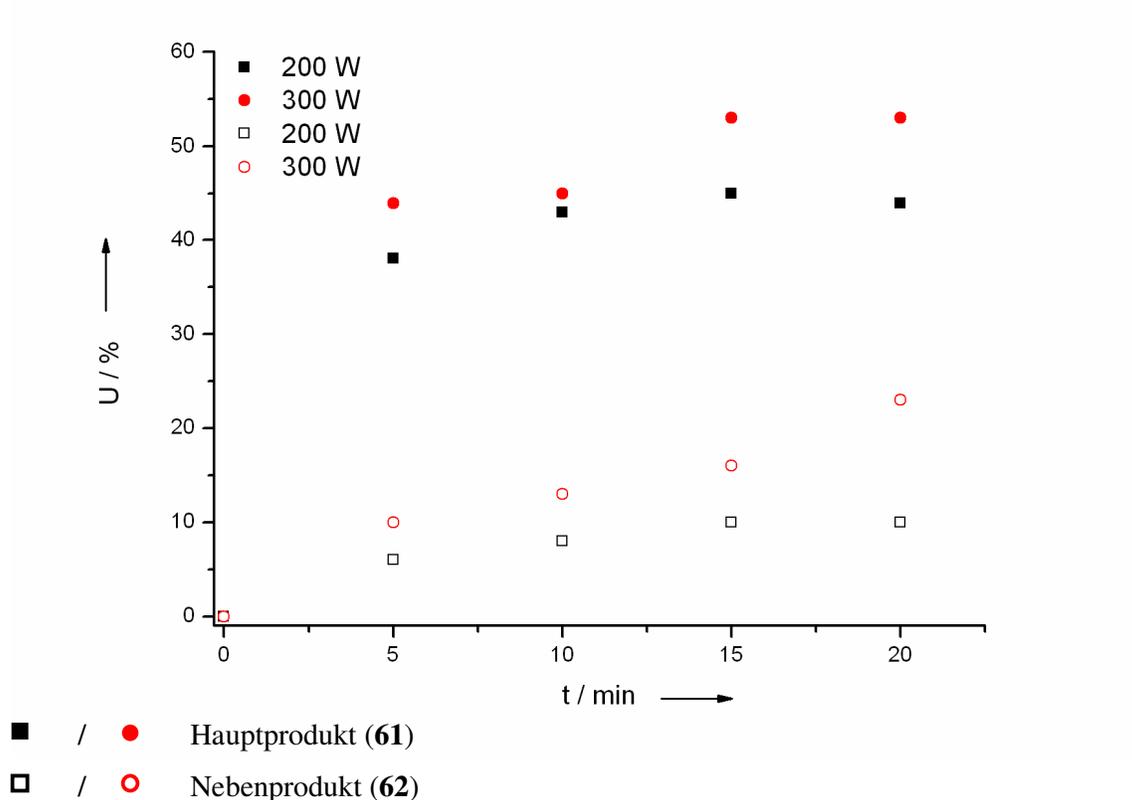


Abb. 54: Umsetzung von *m*-Tolylsäure (58) und Diethylamin (59) bei 200 W bzw. 300 W nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei Zusatz von Produkt 61 als Lösungsmittel (Daten siehe Anhang: Tabelle 112 und 113).

Es wird ersichtlich, dass mit zunehmender Reaktionszeit der Anteil an Nebenprodukt 62 steigt. Da sich jedoch ein Gleichgewicht einzustellen scheint, denn der Umsatz überschreitet einen Wert von 53 % nicht, kann mit kürzeren Reaktionszeiten von ca. 15 min gearbeitet werden. Vergleichsweise sind die Ergebnisse ohne Zusatz von Produkt (61) in Abbildung 55 aufgeführt.

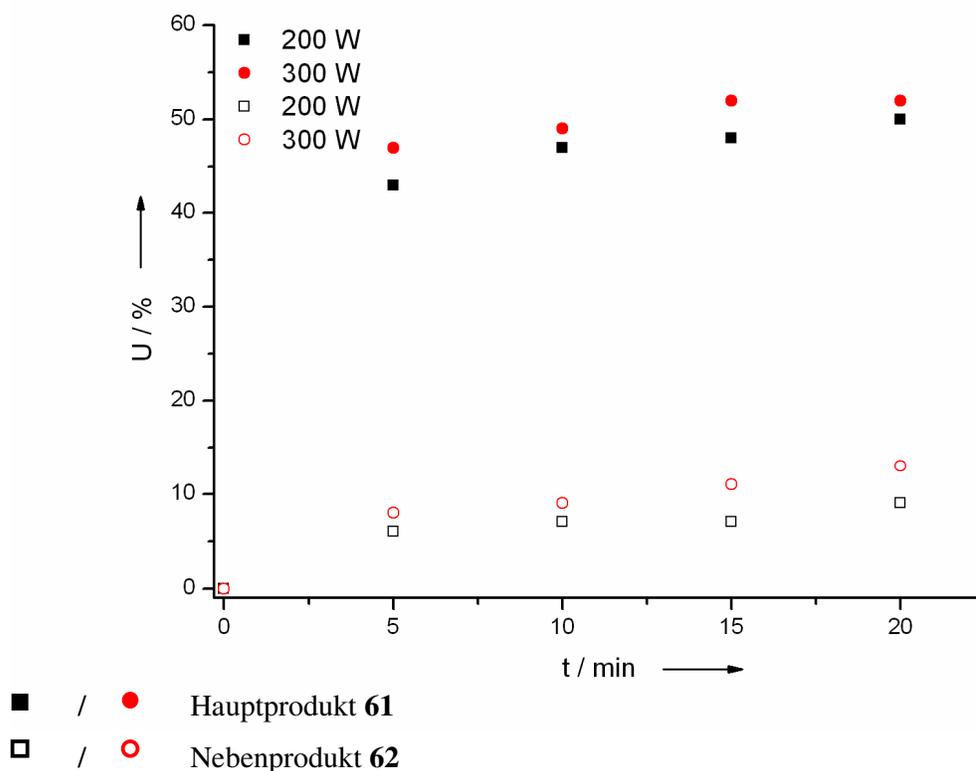


Abb. 55: Umsetzung von *m*-Tolylsäure (**58**) und Diethylamin (**59**) bei 200 W bzw. 300 W nach unterschiedlichen Reaktionszeiten ohne Zusatz von Produkt **61** (Daten siehe Anhang: Tabelle 114 und 115).

Auch in diesem Fall betrug der maximale Umsatz 52 %. Der Anteil an Nebenprodukt unterschied sich ebenfalls nur geringfügig. Der Zusatz an Produkt ist daher durchaus von Vorteil, da die Reaktionsmischung flüssig bleibt und die Handhabung daher wesentlich vereinfacht wird.

3.4.2 Herstellung von *N,N*-Diethylnicotinsäureamid (**64**)

Ein weiterer Wirkstoff wurde durch die Umsetzung von Nicotinsäure (**63**) mit Diethylamin (**59**) synthetisiert. Dabei kann *N,N*-Diethylnicotinsäureamid (**64**), auch Nikethamid oder Coramin genannt, gewonnen werden. Bei diesem Wirkstoff handelt es sich um ein Psychostimulans, durch welches in erster Linie Atmung und Kreislauf stimuliert werden sollen. Da es ebenfalls zu den Dopingmitteln gezählt wird, ist die Einnahme im sportlichen Wettkampf

verboten. Chemisch gesehen ist es dem Halluzinogen Lysergsäurediethylamid, besser bekannt als LSD, ähnlich.

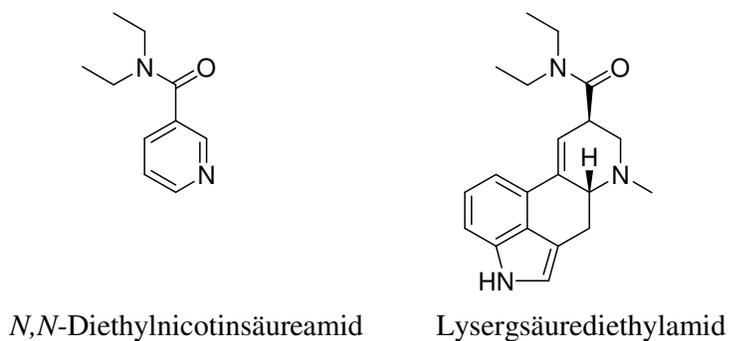
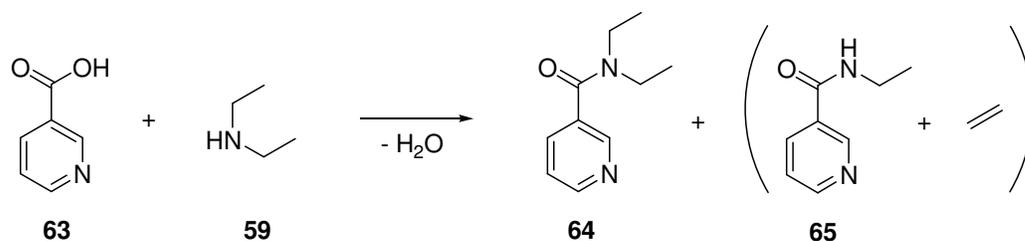


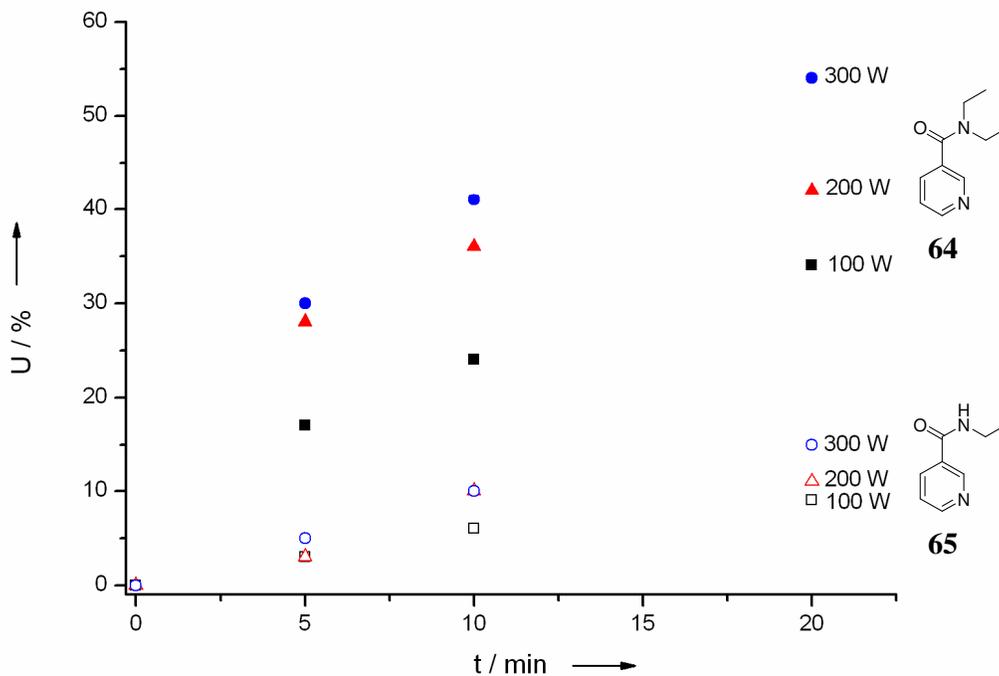
Abb. 56: Strukturformeln der Wirkstoffe Nicotin- und Lysergsäurediethylamid.

Die Synthese erfolgte entsprechend der Herstellung von *N,N*-Diethyl-3-methylbenzamid (**61**) durch Mischung von Nicotinsäure (**63**) mit Diethylamin (**59**) und anschließender Reaktion in der Mikrowelle im offenen System.



Schema 42: Reaktion von Nicotinsäure (**63**) mit Diethylamin (**59**).

Die Synthese konnte lediglich im offenen System durchgeführt werden, da der zu hohe Druckaufbau das Arbeiten in geschlossenen Gefäßen nicht erlaubte.



- / ● / ▲ Hauptprodukt **64**
 □ / ○ / △ Nebenprodukt **65**

Abb. 57: Umsetzung von Nicotinsäure (**63**) mit Diethylamin (**59**) im offenen System bei unterschiedlicher eingestrahelter Leistung (Daten siehe Anhang: Tabelle 116 und 117)

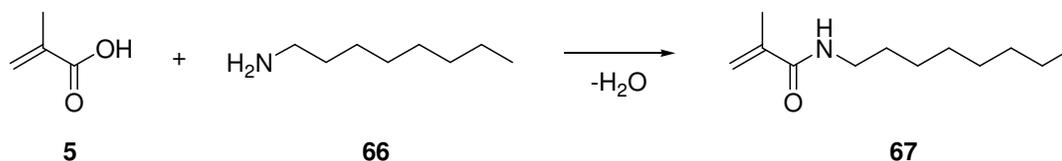
Die in Abbildung 57 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in Analogie zur Umsetzung von **58** mit **59** auch bei dieser Synthese die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes nicht ausbleibt. Mit max. 15 % ist der Gehalt an Monoethylamid relativ hoch, so dass der Einsatz der Mikrowelle zur Synthese hier keine quantitativen Umsätze liefern kann. Dennoch kann bei 300 W ein Umsatz zu **64** von ca. 55 % erhalten werden.

3.5 Allgemeine Untersuchungen zu Reaktivität und Selektivität

Von besonderem Interesse beim Arbeiten mit der Mikrowelle ist der Verlauf der betrachteten Reaktionen, der sich vom Verlauf bei nasschemischer Durchführung häufig unterscheidet. In den folgenden Abschnitten soll die Bildung von Nebenprodukten bei der Durchführung einer mikrowellenunterstützten Reaktion, sowie der Einfluss von der Kettenlänge der Edukte oder des Wassergehalts im Reaktionsgemisch untersucht werden. Zudem ist die Untersuchung der Esterbildung als Konkurrenzreaktion zur Amidbildung von Interesse, sofern im Reaktionsgemisch neben einer Säure zugleich Alkohol und Amin vorliegen.

3.5.1 Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Bildung von *N*-Octylmethacrylamid und des entsprechenden Michael-Produktes

Zur Herstellung einfacher polymerisierbarer Amide wurde Methacrylsäure (**5**) mit 1-Octylamin (**66**) in der Mikrowelle umgesetzt. Es wurde ein äquimolares Verhältnis von Amin **66** zu Säure **5** eingesetzt. Die Reaktion fand im offenen System unter Rückfluss statt.



Schema 43: Reaktion von Methacrylsäure (**5**) und Octylamin (**66**).

Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC/MS und ^1H NMR-Spektroskopie verfolgt. Es fiel auf, dass die Menge des als Nebenprodukt anfallenden Michael-Produktes (**68**) bei der Reaktion von *N*-Octylmethacrylamid (**67**) mit *N*-Octylamin (**66**) mit zunehmender Reaktionszeit abnahm (Abbildung 58).

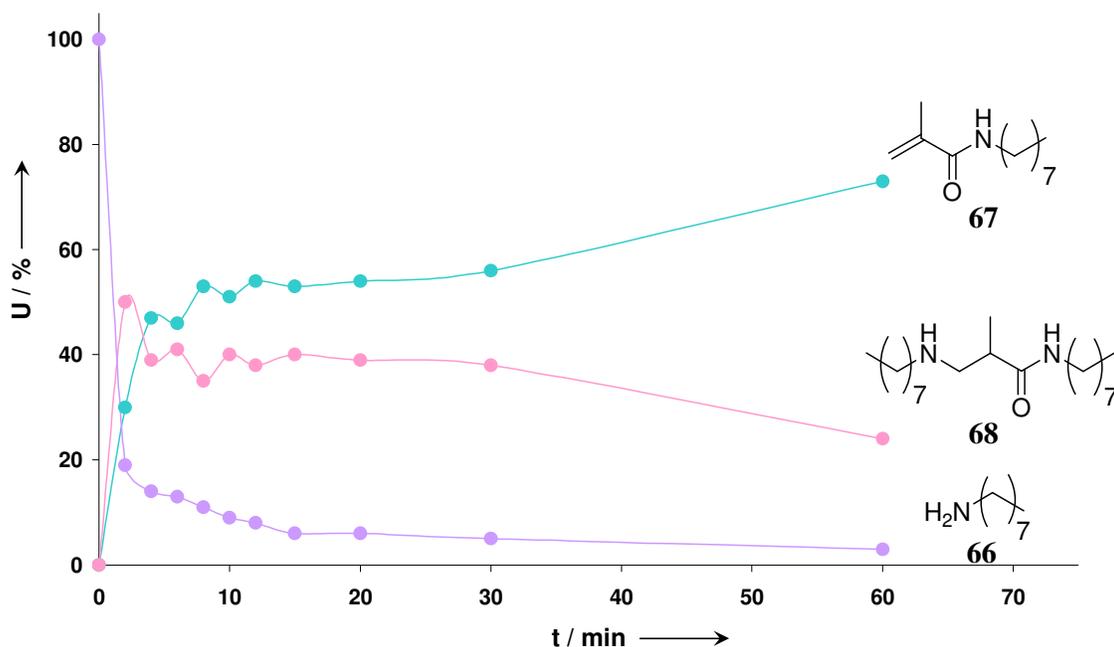
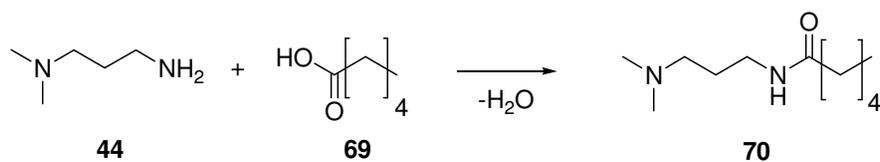


Abb. 58: Zeit-Umsatz-Kurve der Reaktion von Methacrylsäure (5) mit N-Octylamin (66) (Daten siehe Anhang: Tabelle 118 und 119).

Dies bestätigt die bereits in anderen Systemen beobachtete Annahme, dass die Bildung des Michael-Produktes reversibel ist und frei gewordenes Amin mit Säure zu Produkt abreagiert. Dennoch kann dieser Sachverhalt nicht auf alle Systeme übertragen werden.

3.5.2 Umsetzung von *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44) mit Capronsäure (69) und Einfluss des Wassergehalts des Reaktionsgemisches

Da bei allen bisher durchgeführten Reaktionen eine nicht unwesentliche Menge an Reaktionswasser entsteht, die während der Reaktion nicht abgeführt werden kann, wurden einige Untersuchungen unter Zusatz von Wasser, welches dem Reaktionsgemisch bereits vor der Reaktion zugesetzt wurde, durchgeführt. Dadurch sollte festgestellt werden, inwieweit die Menge des zugesetzten Wassers das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschiebt. Für diese Reaktionsreihe wurde ein einfaches System gewählt, in welchem *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44) und Capronsäure (69) zu dem entsprechenden Amid (70) reagieren sollten.



Schema 44: Reaktion von *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) und Capronsäure (**69**).

In Tabelle 19 sind die Umsätze in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Reaktionsmischung hergestellt. Für die jeweiligen Ansätze wurden a) die destillierten und über Molekularsieb getrockneten Edukte **44** und **69**, b) die Edukte ohne weitere Aufarbeitung, c) die Edukte unter Zugabe von 1 mol-% Wasser und d) die Edukte unter Zugabe von 1 vol-% Wasser im geschlossenen System bei 100 W eingestrahelter Leistung umgesetzt.

Tabelle 19: Umsatz der Reaktion von *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) mit Capronsäure (**69**) im geschlossenen System bei unterschiedlichem Gehalt an Wasser (Leistung = 100 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 120).

| Reaktionsmischung | a) | b) | c) | d) |
|-------------------------|-------------|-------------|---------|---------|
| H ₂ O-Gehalt | < 0,1 vol-% | < 0,1 vol-% | 1 mol-% | 1 vol-% |
| U / % ^{a)} | 79 | 79 | 77 | 75 |

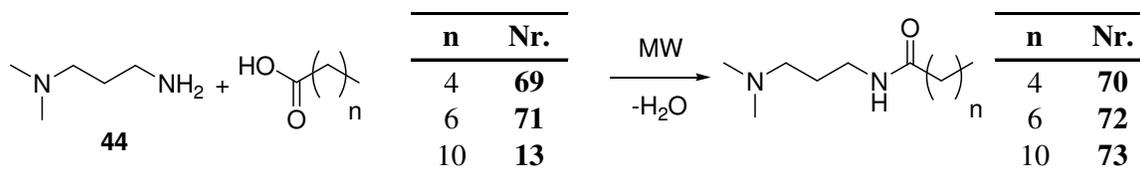
^{a)} NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Umsatz mit zunehmendem Gehalt an Wasser wie erwartet sinkt. Ein Unterschied zwischen den kommerziell erworbenen, nicht weiter aufgearbeiteten und den destillierten und getrockneten Edukten ist nicht zu erkennen. Der Umsatz liegt in diesen Fällen bei 79 %. Auch bei Zusatz an Wasser vor der Reaktion ist der Umsatz mit 77 % nur geringfügig niedriger. Dennoch muss beachtet werden, dass diese Reaktion lediglich in 1 min Reaktionszeit erfolgte. Bei Reaktionen mit längeren Reaktionszeiten wird durch steigenden Umsatz ebenfalls der Wassergehalt der Reaktionsmischung steigen. Je mehr Wasser also bereits vor der Reaktion vorhanden ist, desto stärker wird das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben werden. Auch bei längeren Reaktionszeiten wird der Umsatz folglich nicht wesentlich steigen. Darauf kann auch der bei vielen Reaktionen beobachtete stagnierende Umsatz zurückgeführt werden. Zur Verschiebung des Gleichgewichts wäre dementsprechend eine Reaktionsführung von Vorteil, bei der das Reaktionswasser sofort abgeschieden wird. Da in den meisten Reaktionen jedoch ohne Lösungsmittel gearbeitet wird und die

Abscheidung von Wasser mit Hilfe eines konventionellen Wasserabscheiders daher nicht möglich ist, konnte diese Problematik bisher nicht befriedigend gelöst werden.

3.5.3 Vergleich der Reaktivität von *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) mit Capron- (**69**), Capryl- (**71**) und Laurinsäure (**73**)

Um den Einfluss der Kettenlänge auf die Reaktivität näher zu untersuchen, wurden einfachere Systeme als bei der Reaktion mit Jeffaminen gewählt. Dazu wurden verschiedene Alkylcarbonsäuren mit Alkylresten von C₆ bis C₁₂ mit Amin umgesetzt.



Schema 45: Umsetzung von **44** mit Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlängen.

Die Reaktionen von Capron- (**69**), Capryl- (**71**) und Laurinsäure (**13**) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) erfolgten im geschlossenen System bei einer eingestrahelten Leistung von 100 W und einer Reaktionszeit von 1 min. Die ¹H NMR-spektroskopisch ermittelten Umsätze in Abhängigkeit der Kettenlänge der Carbonsäuren sind in Abbildung 59 dargestellt.

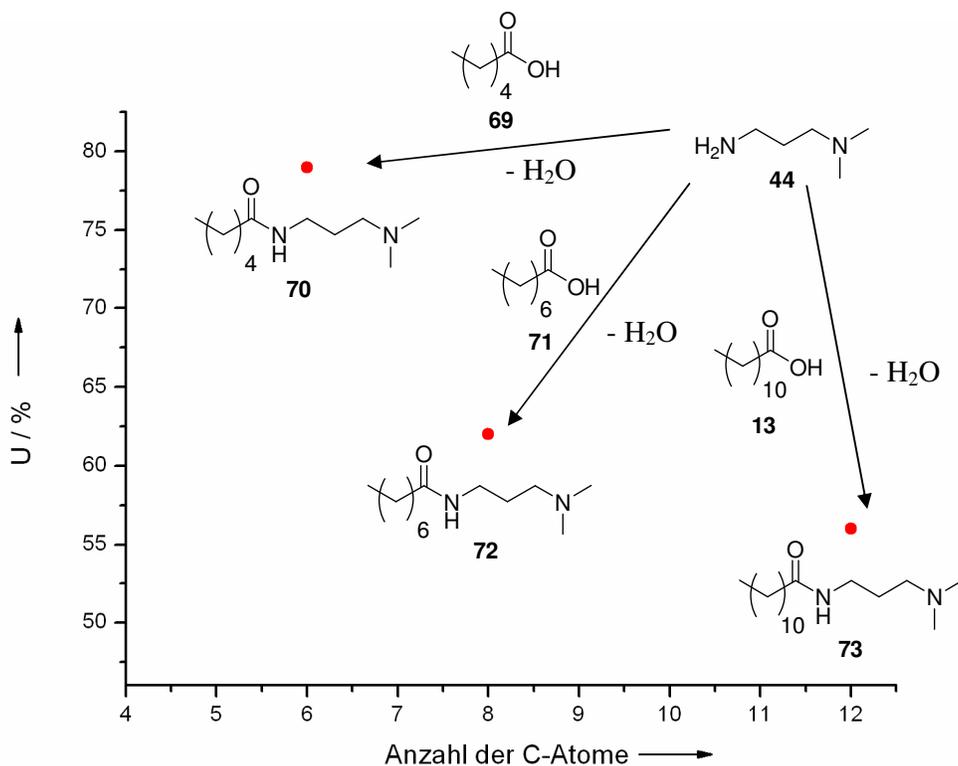


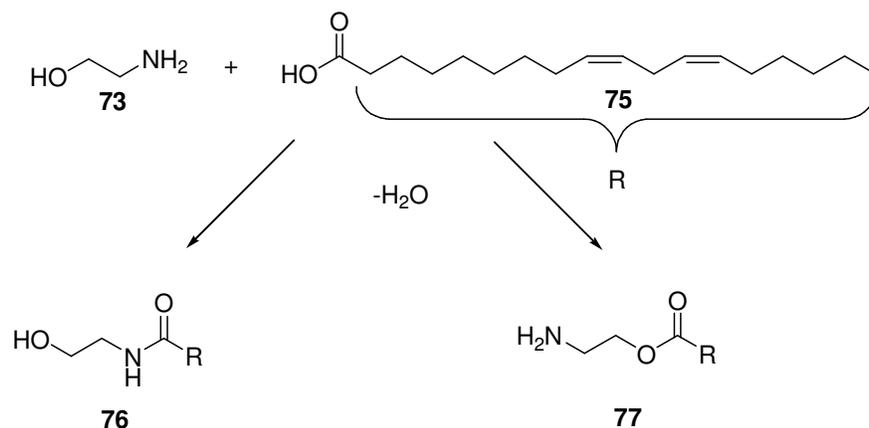
Abb. 59: Reaktion von Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) (Daten siehe Anhang: Tabelle 120 und 121).

Bei Einsatz äquimolarer Mengen an Amin (**44**) und Säure (**69**, **71**, **13**) wurde gefunden, dass der Umsatz zu Amid mit Zunahme der Kettenlänge der Carbonsäure bei gleicher Reaktionszeit abnimmt. Eine Verdoppelung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette der Carbonsäure resultiert in einer Verminderung des Umsatzes zu Amid von 79 % (C₆-Kette) auf 56 % (C₁₂-Kette). Dieses Resultat ist ebenfalls mit den erhaltenen Ergebnissen bei Umsetzung von Jeffaminen mit (Meth)acrylsäure in Einklang zu bringen. Die Reaktivität der Aminogruppe nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

3.5.4 Reaktion von Tallölfettsäure (**75**) mit Ethanolamin (**74**) – Amid- und Esterbildung als Konkurrenzreaktion

Veresterungen, die in der Mikrowelle durchgeführt wurden, sind bereits literaturbekannt. Eine interessante Fragestellung ergibt sich, wenn sowohl Alkohol als auch Amin im Reaktionsgemisch mit einer Säure nebeneinander vorliegen. Aufgrund der höheren Reaktivität des Stickstoffatoms ist anzunehmen, dass eine Amidierung einer Veresterung in diesem Fall bevorzugt

wird. Dennoch wird die Esterbildung ebenfalls zu einem gewissen Maß erfolgen. Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen eine Veresterung in der Mikrowelle ausbleibt, bzw. die Esterbildung minimiert werden kann. Für diese Untersuchungen wurde Tallölfettsäure (**75**), ein Gemisch aus unterschiedlichen gesättigten und ungesättigten C₁₈-Säuren, und Ethanolamin (**74**) in der Mikrowelle bei unterschiedlichen Leistungen und Reaktionszeiten umgesetzt. Als Vertreter für die in der Tallölfettsäure (**75**) enthaltenen Säuren wurde Linolsäure (\equiv **75**) gewählt, die meist zu 45-65 % im Gemisch enthalten ist.



Schema 46: Reaktion von Linolsäure (Tallölfettsäure) (**75**) mit Ethanolamin (**74**) zu Amid (**76**), bzw. Ester (**77**).

Für erste Versuche wurden Tallölfettsäure (**75**) und Ethanolamin (**74**) im äquimolaren Verhältnis gemischt und im geschlossenen System bei unterschiedlicher Leistung und variierender Reaktionszeit bestrahlt. Hierzu wurden Ansätze im 1-2 g Maßstab vorbereitet.

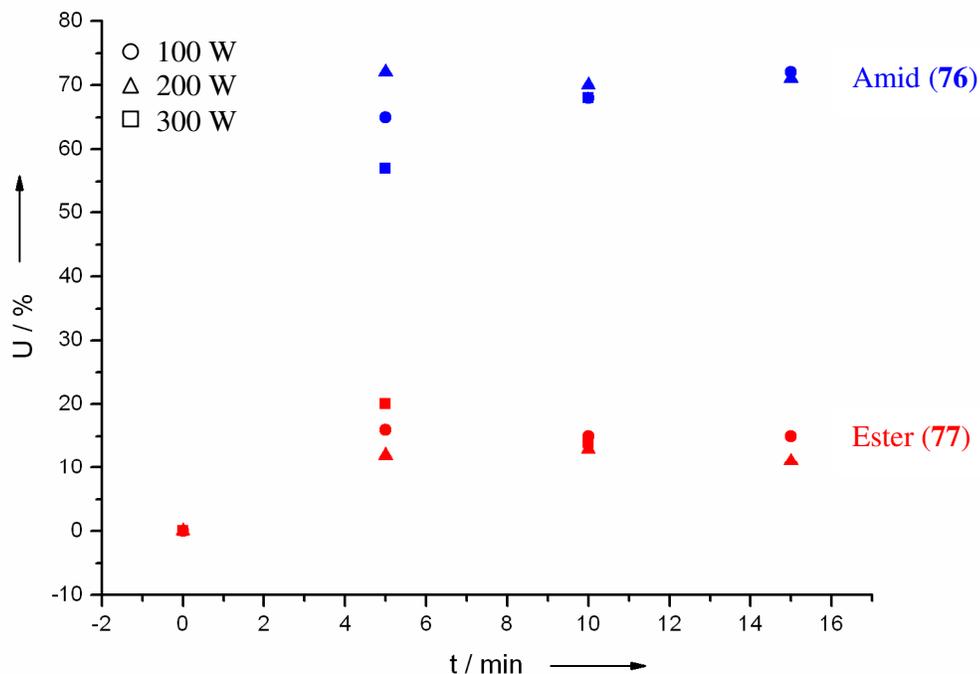


Abb. 60: Reaktion von Tallölfettsäure (75) mit Ethanolamin (74) im äquimolaren Verhältnis bei eingestrahltener Leistung von 100, 200 und 300 W (Daten siehe Anhang: Tabelle 122 und 123).

Wie in Abbildung 60 zu erkennen ist, liegt der Umsatz von Tallölfettsäure (75) mit Ethanolamin (74) zum entsprechenden Amid (76) bereits nach 5 min bei ca. 60 – 70 %. Gleichzeitig ist jedoch zu beobachten, dass auch der Umsatz zu unerwünschtem Ester (77) mit 10 – 20 % relativ hoch liegt. In diesem Versuch wurde mit maximaler Kühlleistung gearbeitet. Die Temperaturen erreichten dennoch Werte um 200 °C (IR-Sensor).

Tabelle 20: Erreichte Temperaturen und Umsätze zu Amid 76 und Ester 77 bei unterschiedlich eingestrahelter Leistung nach 5 min Reaktionszeit (Daten siehe Anhang: Tabelle 122 und 123).

| Leistung / W | 100 | 200 | 300 |
|---------------------------|-----|-----|-----|
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| T / °C | 183 | 205 | 208 |
| U zu 77 / % ^{a)} | 16 | 12 | 20 |
| U zu 76 / % ^{a)} | 65 | 72 | 57 |

^{a)} gerundete, NMR-spektroskopisch ermittelte Umsätze.

In den darauf folgenden Versuchen sollten hohe Temperaturen von mehr als 180 °C vermieden und der Einfluss der Temperatur auf die Esterbildung untersucht werden.

Zunächst wurde eine Reaktion im offenen System mit 40 g Tallölfettsäure (**75**) und der äquimolaren Menge an Ethanolamin (**74**) durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen von 150 bis maximal 175 °C ohne Kühlung erreicht (IR-Sensor).

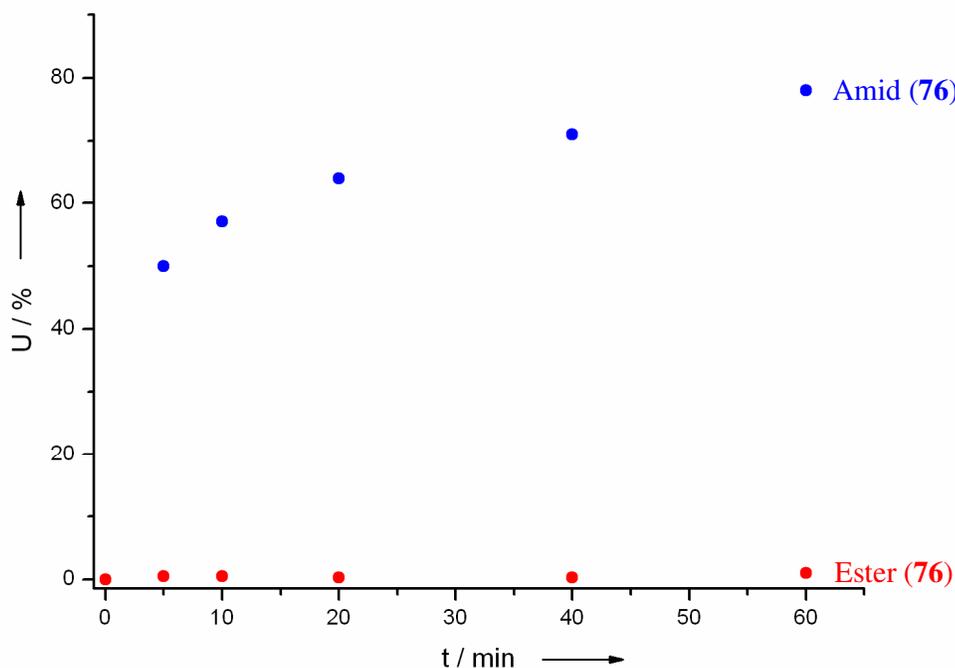


Abb. 61: Reaktion von 40 g Tallölfettsäure (**75**) mit Ethanolamin (**74**) im offenen System bei 100 W eingestrahelter Leistung und maximaler externer Luftkühlung (Daten siehe Anhang: Tabelle 124).

Abbildung 61 zeigt den Umsatz zu Amid **76** bzw. Ester **77** nach verschiedenen Reaktionszeiten im offenen System. Mittels $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischer Untersuchungen konnte in dieser Versuchsreihe kein nennenswerter Umsatz zu Ester **77** beobachtet werden. Ein 80 %iger Umsatz zu Amid **76** wurde nach 1 Stunde Reaktionszeit erreicht. In einem analogen Versuch, bei dem die maximale Temperatur auf 150 °C eingestellt und mittels fiberoptischer Temperaturmessung verfolgt wurde, konnte nach einer Stunde ein Umsatz zu **76** von lediglich 55 % erreicht werden. Die Bildung von **77** konnte nicht beobachtet werden. Da die Reaktionsmischung während der gesamten Reaktionszeit trotz KPG-Rührung sehr inhomogen war, konnten keine Zwischenproben entnommen werden, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Zudem wurde die maximale Temperatur von 150 °C erreicht, wodurch die eingestrahelte Leistung automatisch auf ca. 10 W herunterreguliert wurde.

Ein weiterer Versuchsansatz wurde mit einem geringfügigen molaren Überschuss an Ethanolamin (**74**) durchgeführt. Es wurde abermals im kleinen Maßstab im geschlossenen System bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W gearbeitet. Bei starker Kühlung von 20 - 30 PSI wurde eine mittels IR-Sensor gemessene Temperatur von maximal 175 °C erreicht.

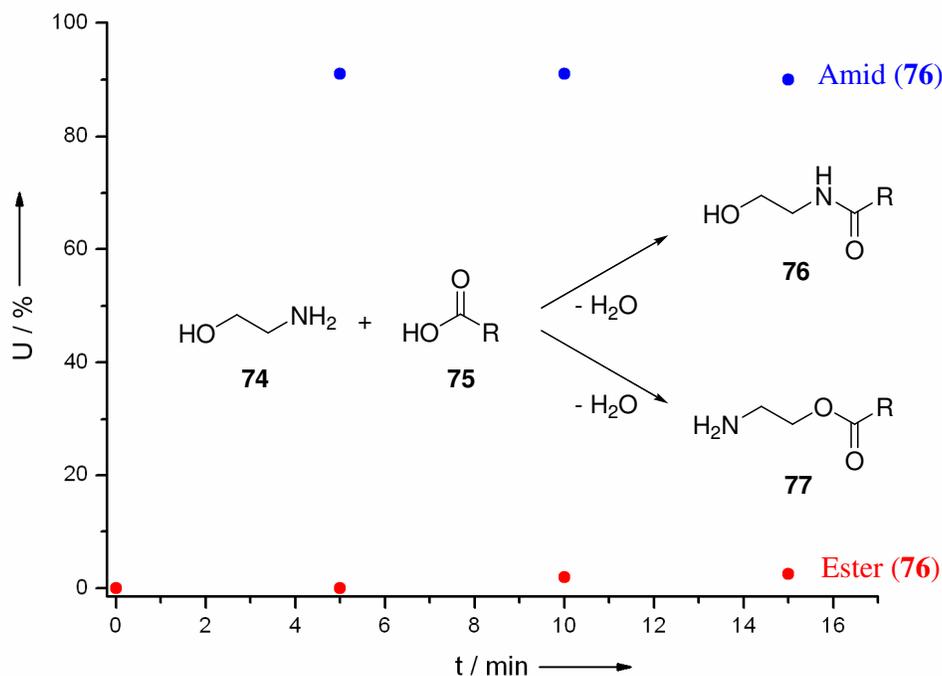


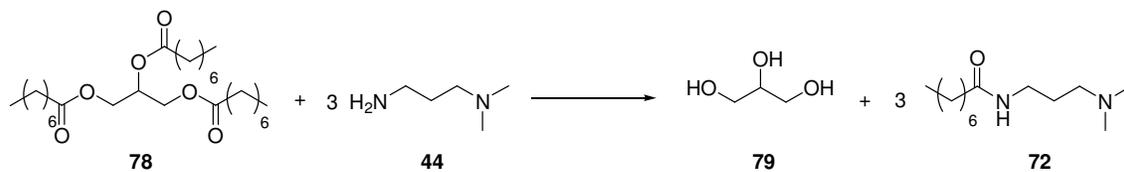
Abb. 62: Reaktion von Tallölfettsäure (**75**) und Ethanolamin (**74**) im molaren Verhältnis von 1 zu 1,5 bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W (Daten siehe Anhang: Tabelle 125).

Bereits nach 5 min wurde ein Umsatz zu Amid **76** von 91 % beobachtet (Abbildung 62). Dieser konnte mit zunehmender Reaktionszeit nicht weiter gesteigert werden. Die Esterbildung ist auch hier vernachlässigbar gering und liegt bei maximal 2,5 %.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei der Konkurrenzreaktion zwischen Ester **77** und Amid **76** die vorherrschende Temperatur eine entscheidende Rolle spielt. In den durchgeführten Versuchen wurde gezeigt, dass die Esterbildung bei Temperaturen um 200 °C nicht vermieden werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen um 175 °C konnten sowohl im offenen als auch im geschlossenen System gute Umsätze zum gewünschten Amid **76** erzielt werden, wobei der Esteranteil sehr gering blieb. Durch Einsatz eines geringfügigen Überschusses an Ethanolamin (**74**) konnte der Umsatz sogar auf bis zu 90 % nach sehr kurzen Reaktionszeiten von ca. 5 min gesteigert werden.

3.5.5 Umamidierung durch Reaktion von Trioctanoin (**78**) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**)

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der Ablauf der Amidierung dem der Esterbildung in der Mikrowelle bevorzugt wird, wurden Versuche zu einer möglichen Umamidierung von Estern durchgeführt. Dazu wurde das Triglycerid Trioctanoin (**78**) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) umgesetzt (Schema 47).



Schema 47: Umamidierung von Trioctanoin (**78**) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) zu *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]octanamid (**72**) und Glycerin (**79**).

Die erwartete Bildung von *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]octanamid (**72**) konnte mittels GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 63 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit (blau) und von der Temperatur (violett) graphisch dargestellt.

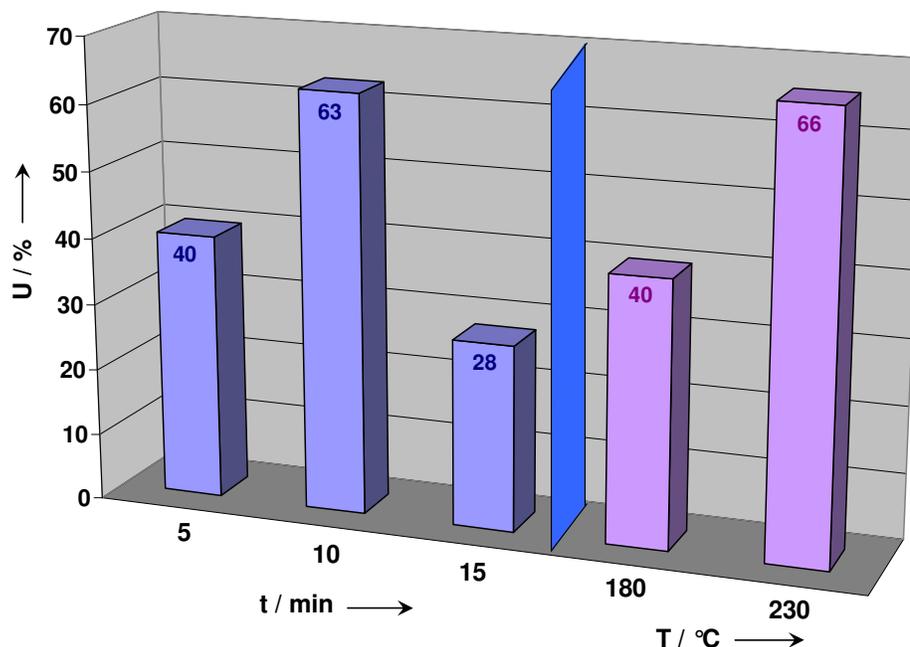
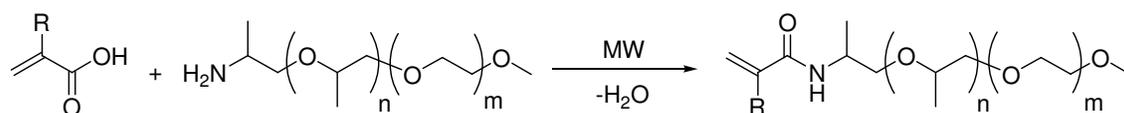


Abb. 63: Umsätze der Reaktion von Trioctanoin (78) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44) im geschlossenen System in Abhängigkeit von a) der Reaktionszeit (blau) und b) der erreichten Temperatur (violett) nach 5 min. (Leistung = 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 126).

Es wird ersichtlich, dass der Umsatz durch Verlängerung der Reaktionszeit in gewissem Maße gesteigert werden kann. Mit zunehmender Reaktionszeit wird die Farbe des Rohproduktes wesentlich dunkler. Der Umsatz fällt nach ca. 15 min von 63 % auf 28 %. Zudem steigt der Druck im Reaktionsgefäß von ca. 6 auf 14 PSI an. Beide Beobachtungen sprechen für die Tatsache, dass ab einer bestimmten Zeit bei hohen Temperaturen (siehe Anhang: Tabelle 126) die Zersetzung des Produktes 72 stattfindet. Betrachtet man hingegen die Reaktion jeweils nach 5 min bei unterschiedlichen Temperaturen, so erkennt man, dass der Umsatz mit der Temperatur zunimmt. So konnte durch Steigerung der Temperatur von 180 auf 230 °C eine Umsatzsteigerung von 26 % erreicht werden.

4 Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt die Synthese von neuartigen Makromonomeren auf der Basis von sogenannten Jeffaminen. Bei diesen handelt es sich bereits um Polyethylen/Polypropylen-Blockcopolymerer mit Aminoendgruppe, die ein bestimmtes mittleres Molekulargewicht aufweisen. Die Synthese der Makromonomere erfolgte durch Umsetzung von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit verschiedenen Jeffaminen unter Mikrowellenbestrahlung.

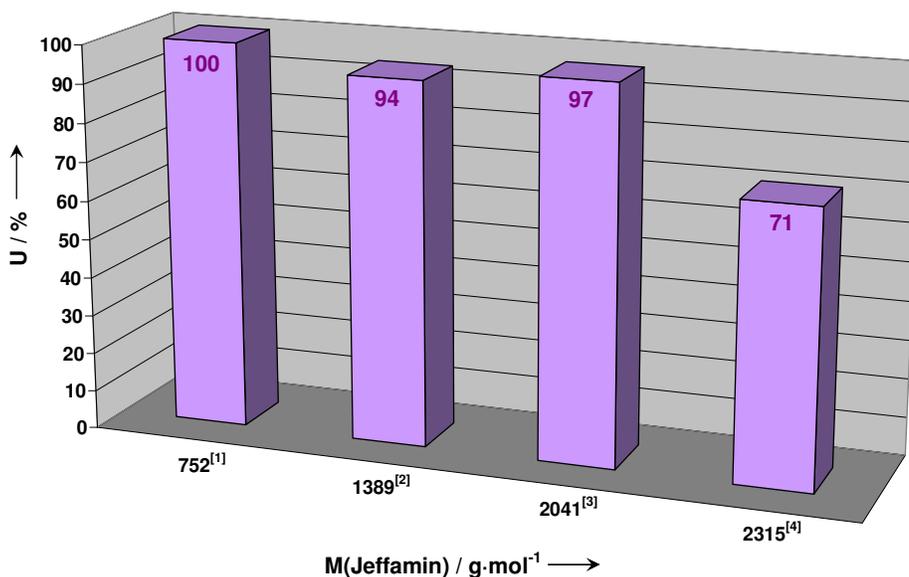


R = -H / -CH₃

Schema Z-1: Umsetzung eines Jeffamin mit Acryl- bzw. Methacrylsäure zum entsprechenden Amid.

Hierbei wurde auf die Verwendung von Lösungsmitteln, Katalysatoren oder sonstigen aktivierenden Reagenzien verzichtet. Durch Variation unterschiedlicher Parameter wie z. B. Temperatur, eingestrahelte Leistung, Reaktionszeit und molares Verhältnis der Edukte wurde jede Reaktion hinsichtlich des Umsatzes optimiert.

In Abbildung Z-1 sind die optimierten Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Jeffamine mit Methacrylsäure graphisch dargestellt. Man kann erkennen, dass durch direkte mikrowellenunterstützte Reaktion von Amin und Säure gute bis sehr gute Umsätze in meist geringen Reaktionszeiten erzielt werden können.



[1]: Leistung = 290 W; T = 224 °C; t = 10 min; n(1):n(5) = 1:3 (Tabelle 1)

[2]: Leistung = 290 W; T = 169 °C; t = 10 min; n(2):n(5) = 1:6 (Tabelle 23)

[3]: Leistung = 290 W; T = 167 °C; t = 20 min; n(3):n(5) = 1:5 (Tabelle 30)

[4]: Leistung = 215 W; T = 170 °C; t = 80 min; n(4):n(5) = 1:6 (Tabelle 39)

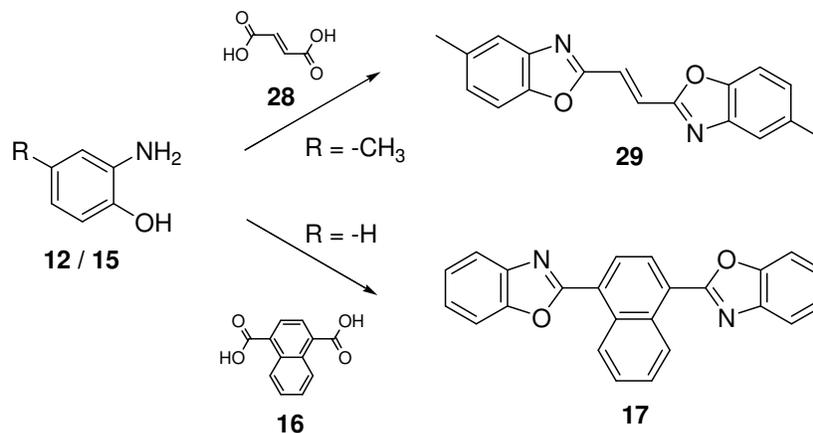
Abb. Z-1: Ergebnisse optimierter Reaktionen von Jeffamine mit Methacrylsäure (5).

Zudem wurden Reaktionen vergleichend sowohl im offenen als auch im geschlossenen System durchgeführt, um die Eignung der verfahrenstechnisch einfacheren Synthesemethode des offenen Systems für die mögliche großtechnische, industrielle Anwendung zu untersuchen. Es zeigte sich, dass bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen lediglich geringe Unterschiede im Umsatz der Reaktionen im offenen System im Vergleich zum geschlossenen System zu beobachten sind, und die Reaktion daher auch industriell anwendbar sein könnte.

Ebenfalls wurde die Ansatzgröße vom 1 g-Maßstab über 50 g eingesetzter Edukte bis hin zu wesentlich größeren Maßstäben von bis zu 600 g variiert. Zu diesem Zwecke wurden entsprechende Glasgefäße entworfen, bei welchen eine ausreichende Durchmischung durch eine KPG-Rührung gewährleistet und eine mögliche Temperaturmessung mittels Fiberglas Optik ermöglicht wurde. Zudem wurde neben der Durchführung der Reaktionen mit Hilfe einer Monomode Mikrowelle die Eignung einer Multimode Mikrowelle überprüft.

In den darauf folgenden Kapiteln wurde die Synthese weiterer wirtschaftlich interessanter Verbindungen, wie z. B. optische Aufheller in der Mikrowelle beschrieben. Durch eine

mikrowellenunterstützte Reaktionsführung bei der Umsetzung von Aminophenolen mit den konjugierten Disäuren Fumarsäure und Naphthalindicarbonsäure wurden verschiedene, ansonsten nur schwer zugängliche optische Aufheller innerhalb kurzer Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten synthetisiert. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Einsatz bestimmter Katalysatorsysteme wurden die Reaktionen optimiert, sodass Umsätze von bis zu 100 % erzielt werden konnten.



Schema Z-2: Synthese optischer Aufheller durch Umsetzung von Aminophenolen mit konjugierten Disäuren.

In Abbildung Z-2 sind die Umsätze der Synthese von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (17) in *N*-Methylpyrrolidon bzw. Tetralin unter Zusatz unterschiedlicher Katalysatoren nach variierten Reaktionszeiten aufgeführt.

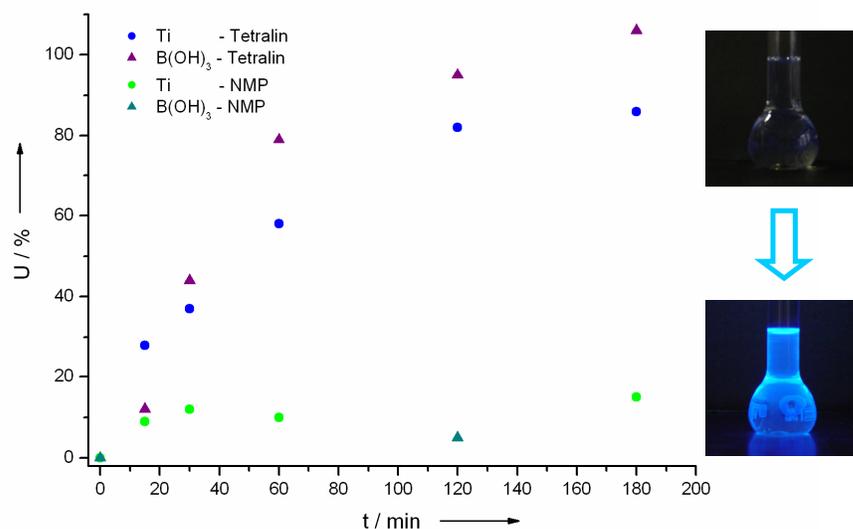


Abb. Z-2: Umsetzung von 1,4-Naphthalindicarbonsäure (**16**) mit *o*-Aminophenol (**15**) in Tetralin bzw. NMP unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren im offenen System unter KPG-Rührung (Leistung: 300 W) (Daten siehe Anhang: Tabelle 83-86) und Fluoreszenz einer 1 mM Lösung des Produktes in CHCl_3 .

Dabei konnte im geeigneten Lösungsmittel Tetralin unter Verwendung eines Borsäure/*p*-Toluolsulfonsäure-Katalysators ein quantitativer Umsatz nach lediglich 2 Stunden erzielt werden.

Die Synthese der Wirkstoffe Tolylsäure- (**61**) und Nicotinsäurediethylamid (**64**) führte bereits innerhalb von 20 min zu einem Umsatz von 50 %, wie in Abbildung Z-3 am Beispiel der Synthese von Tolylsäurediethylamid (**61**) zu erkennen ist. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte der Umsatz allerdings aufgrund der Temperaturempfindlichkeit dieser Reaktion nicht weiter gesteigert werden, da es durch Abspaltung von Ethen zur Bildung des Monoethylamids (**62**) kommt. Aufgrund des während der Reaktion entstehenden hohen Drucks ist diese auf die Durchführung im offenen System beschränkt. Da diese Probleme jedoch in der konventionellen Synthese ebenfalls auftreten und die dabei erforderlichen Reaktionszeiten wesentlich länger sind, stellt die mikrowellenunterstützte Synthese eine nennenswerte Alternative dar. In dieser Weise kann zudem auf Katalysator und Lösungsmittel verzichtet werden.

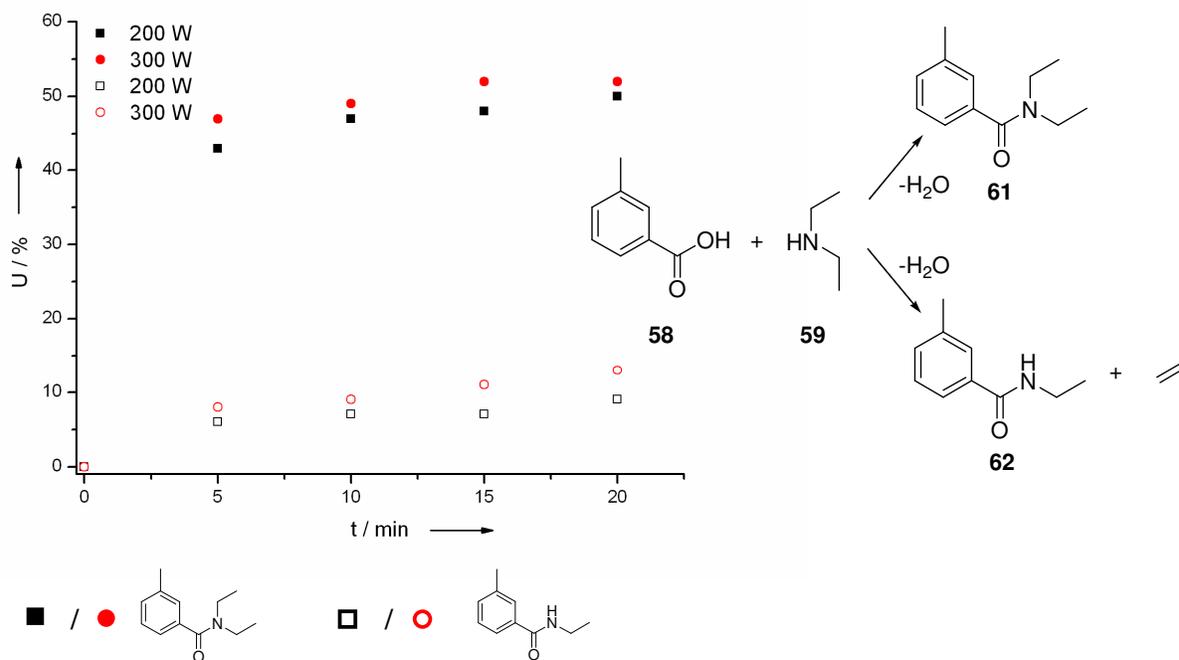
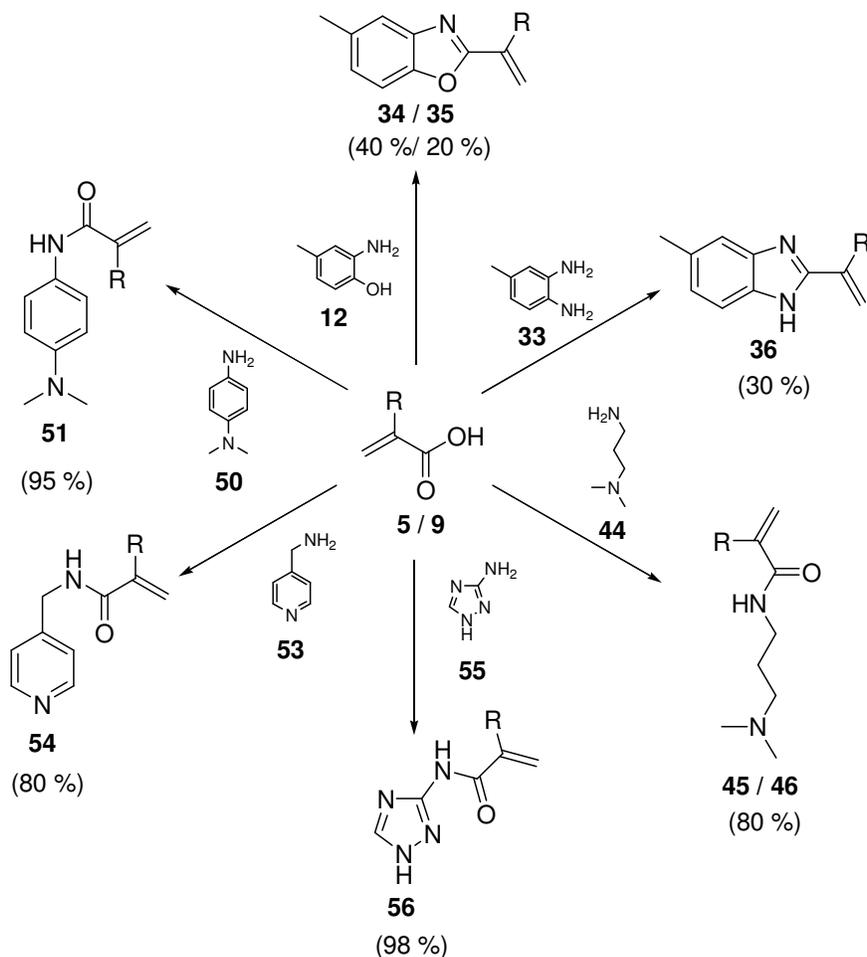


Abb Z-3: Synthese von Wirkstoffen durch Reaktion von Diethylamin (59) mit Tolylsäure (58).

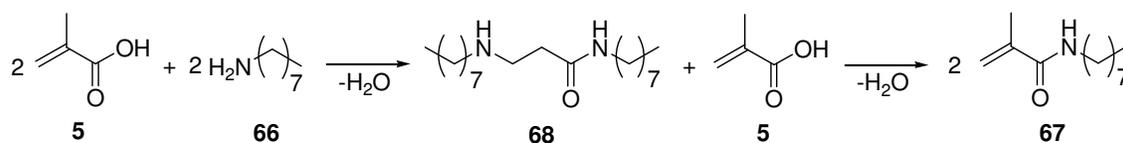
Zusätzlich zu der bereits beschriebenen Synthese von Makromonomeren durch die Umsetzung von Jeffaminen wurde die Reaktion von (Meth)acrylsäure mit diversen Aminen in der Mikrowelle zur Herstellung einiger weiterer Monomere untersucht. Eine Übersicht über die erhaltenen Monomere wird in Schema Z-3 gegeben.



Schema Z-3: Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit diversen Aminen zu Monomeren.

Die Synthese der Monomere konnte, abgesehen von Benzoxazolen und -imidazolen, ohne Zusatz von Lösungsmittel und Katalysatoren allein durch Mischung und anschließende Bestrahlung der Edukte in der Mikrowelle innerhalb kürzester Reaktionszeiten von 1 bis maximal 10 min mit sehr guten Umsätzen von bis zu 98 % ausgeführt werden.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit werden einige generelle Untersuchungen von Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung beschrieben. Dazu wurde zum einen das Maß der Bildung an Michael-Produkt untersucht, welches entsteht, wenn Amin an die Doppelbindung des bereits gebildeten (Meth)acrylamids addiert. Die Kinetik der Bildung des Produktes bzw. der reversiblen Bildung des Michael-Produktes wurde anhand der Beispielreaktion von *N*-Octylamin (**66**) mit Methacrylsäure (**5**) untersucht. Kinetische Messungen zeigten die Abnahme des zu Anfang bevorzugt gebildeten Michael-Produktes (**68**) durch Reaktion mit unumgesetzter Säure zu Produkt.

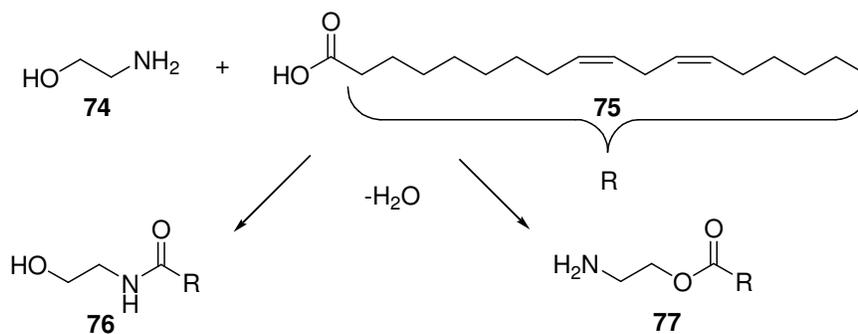


Schema Z-4: Reaktion von *N*-Octylamin (**66**) mit Methacrylsäure (**5**) zu *N*-Octylmethacrylamid (**67**) über die Zwischenstufe des Michaelproduktes (**68**).

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf den Umsatz wurden Alkylcarbonsäuren mit C₈- bis C₁₂-Alkylketten mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass der Umsatz mit zunehmender Kettenlänge der Carbonsäuren stark abnimmt. Dieser Sachverhalt bestätigt die Ergebnisse der Reaktion der Jeffamine mit (Meth)acrylsäure. Auch in dieser Reaktion zeigte sich, dass der Umsatz stark von der Kettenlänge des eingesetzten Amins abhängig ist.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Wassergehalts in der Reaktionsmischung von Capronsäure (**69**) und *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (**44**) untersucht. Es ergab sich, dass sowohl mit Zunahme der Kettenlänge, als auch des im Reaktionsgemisch vorhandenen Wassers der Umsatz bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wie vermutet abnahm.

Durch Einsatz des Eduktes Ethanolamin (**74**) konnte ermittelt werden, ob und in welchem Ausmaß die zur Amidbildung konkurrierende Esterbildung in der Reaktion mit Carbonsäuren eine Rolle spielt. Ohne Zusatz von Katalysator zeigte sich, dass der Ester zu einem gewissen Anteil gebildet wird, dieser jedoch durch einen molaren Überschuss von Ethanolamin (**74**) zurückgedrängt wird. Demgemäß wird die Amidbildung durch die wesentlich größere Reaktivität des Stickstoffs bevorzugt (Schema Z-5).



Schema Z-5: Umsetzung von Ethanolamin (**74**) mit Linolsäure (**75**) zu Amid (**76**) bzw. Ester (**77**).

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Die Jeffamine M-PAG Amin 750, 1250, 2000 und 2300, sowie das Di M-PEG Amin 500 wurden von der Firma Clariant zur Verfügung gestellt. Dies gilt ebenso für die zur Synthese der optischen Aufheller erforderlichen Chemikalien wie o-Amino-p-Kresol und o-Aminophenol, sowie des Katalysatorsystems aus Borsäure und p-Toluolsulfonsäure. Statistisch methyliertes β -CD (Me- β -CD) wurde in pharmazeutischer Qualität von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt. Alle weiteren Chemikalien wurden von einschlägigen Herstellern bezogen (z.B. Aldrich, Fluka oder Merck) und direkt eingesetzt.

Lösungsmittel wurden in p.a. Qualität erworben und direkt eingesetzt oder in technischer Reinheit bezogen und vor der Verwendung destillativ gereinigt. HPLC-Lösungsmittel wurden von einschlägigen Herstellern bezogen.

5.2 Arbeitsgeräte und Methoden

500 MHz ^1H NMR-Spektren sowie **125 MHz ^{13}C NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 aufgenommen. Die Aufnahme der **200 MHz ^1H NMR-Spektren** erfolgte mit einem Bruker Avance DRX 200. Bei Verwendung von Pyridin- d_5 , Methanol- d_4 , DMSO- d_6 und D_2O wurden die chemischen Verschiebungen auf die Lösungsmittelsignale referenziert. Bei der Aufnahme von Spektren in CDCl_3 wurde TMS als interner Standard zugesetzt.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer aufgenommen.

Die Aufnahme der **EI-Massenspektren** erfolgte mit Hilfe eines Varian MAT 311A Massenspektrometers.

DSC-Messungen wurden mit einem Mettler DSC-30 Instrument in einem Temperaturbereich von -20 bis 300 °C bei einer Heizrate von 10 °C \cdot min $^{-1}$ durchgeführt. Die Glastemperaturen bzw. Schmelzpunkte wurden als Durchschnittswert aus drei Durchgängen unter Anwendung der Mittelpunktsmessmethode ermittelt. Zur Kalibrierung wurden Zinn-, Indium- und Zink-Standards verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet aufgezeichnet.

GPC-Messungen in DMF wurden mit einem GPC MAX VE2001 der Firma Viscotek mit einem Säulenset aus einer H_{HR}-H Vorsäule (6 mm x 4 cm) sowie zwei Viscotek TSK GMH_{HR}-M Trennsäulen (7,8 mm x 30 cm) durchgeführt. Bei den verwendeten Detektoren handelte es sich um einen Viscotek VE 3500 RI Detektor und ein Viscotek Viscometer Model 250. Eluiert wurde bei 60 °C und einem Fluss von 1 ml·min⁻¹. Zur universellen Kalibrierung wurden Polystyrolstandards verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software OmniSEC 4.0.

Die **HPLC-Messungen** wurden an einer Anlage vom Typ System 525 der Firma Biotek Kontron Instruments unter Verwendung eines Dioden Array Detektors vom Typ 540 durchgeführt. Als Säule wurde eine Nucleodur-Säule C18 ec der Firma Machery-Nagel mit einer Länge von 250 mm und einem Durchmesser von 4 mm sowie einer Partikelgröße von 5 µm verwendet. Die Elution erfolgte mit Mischungen aus Acetonitril, Isopropanol und Wasser bei einem Fluss von 1 ml·min⁻¹ unter isokratischen Bedingungen.

Die **Flashchromatographie** wurde mit Hilfe einer Combi Flash Companion Anlage unter Verwendung der dazugehörigen RediSep normal phase Säulen der Firma Teledye Isco durchgeführt.

Fluoreszenzspektren konnten mit einem Spektrometer des Typs Perkin Elmer LS-55 aufgenommen.

C,H,N-Elementaranalysen wurden im Pharmazeutischen Institut der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die **Trübungsmessungen** wurden mit einem TP1 Trübungsphotometer in einem Temperaturbereich von 10 bis 80 °C durchgeführt. Die Durchlässigkeit der Proben wurde mit einem spannungsregulierten Halbleiterlaser und einer Silicium-Photodiode bestimmt. Die Transparenz der Polymerlösungen wurde unter ständigem Rühren der Lösungen bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 1 °C·min⁻¹ bei einer Wellenlänge von 500 nm gemessen. Alle Trübungspunkte

wurden durch Ermittlung der Temperatur bestimmt, bei der die Transparenz der Lösung noch 50 % ihres Ausgangswertes betrug.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Folien der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie).

Die Synthesen wurden in einer Monomode **Mikrowelle** des Typs Discover, bzw. in einer Multimode Mikrowelle des Typs MARS der Firma CEM durchgeführt. Dabei wurde die „Chemdriver“-Software verwendet.

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthese der Jeffamide

Die Synthesen in der Discover Monomode Mikrowelle erfolgten im geschlossenen oder im offenen System. Beim Arbeiten im geschlossenen System wurde eine für kleine Ansätze geeignete 8 ml-Druckküvette mit Rührfisch versehen und mittels druckbeständigem Septum fest verschlossen in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Entstehender Druck wurde mit Hilfe eines geeigneten Drucksensors detektiert. Für Arbeiten im offenen System wurden entsprechende Küvetten mit Schliff verwendet, auf welche bei Bedarf ein Claisen-Aufsatz mit Rückflusskühler aufgesetzt werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte durch externe Infrarot (IR)-Messung am Gefäßboden oder mittels Faseroptik-Sensor innerhalb der Reaktionslösung. Hierzu wurde der Faseroptik-Sensor mit Hilfe einer Glasführung in der Weise durch das Septum geführt, dass die Rührung nicht behindert wurde.

Größere Ansätze wurden im geschlossenen System in einer druckfesten, 80 ml fassenden Küvette durchgeführt. Für Versuche im offenen System wurde ein eigens für diese Zwecke hergestelltes Glasgefäß mit integrierter Glasführung verwendet, wie es in Abbildung 22 dargestellt ist.

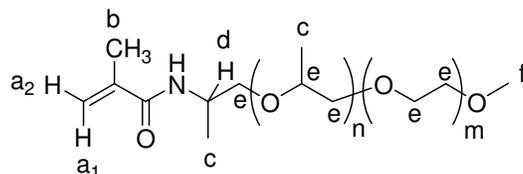
Neben Rückflusskühlung konnte hier durch KPG-Rührung eine homogene Durchmischung der Reaktionslösung gewährleistet werden. Die Kühlung der Reaktion erfolgte bei Bedarf durch regulierbare Druckluft. Parameter wie eingestrahlte Leistung, Temperatur und Reaktionszeit wurden variiert. Zur Kontrolle der Reaktionstemperatur mittels Faseroptik wurden zudem Glasvorrichtungen mit integrierter Sensorführung konstruiert.

Beispielreaktionen für die Synthese von Jeffamiden

Umsetzung von M-PAG Amin 750 (1) mit Methacrylsäure (5) im 1 g-Maßstab in der Monomode Mikrowelle

1 g M-PAG Amin 750 (1,3 mmol) wurde in einer 8 ml-Druckküvette mit 338 µl Methacrylsäure (4,0 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Küvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Temperatur wurde mittels IR-Sensor gemessen. Bei einer eingestrahnten Leistung von 290 W und einer Kühlung von 32 PSI betrug die Reaktionszeit 10 min. (Daten siehe Anhang: Tabelle 11)

¹H-NMR (200 MHz, Pyridin-d₅, 25 °C): δ [ppm] = 1,22 (m; c-H); 2,08 (m, 3H; b-H); 3,28 (s, 3H; f-H); 3,64 (m; e-H); 4,53 (bm, 1H; d-H); 5,34 (bs, 1H; a₂-H); 5,94 (bs, 1H; a₁-H)



Umsetzung von M-PAG Amin 2000 (3) mit Methacrylsäure (5) im 40 g-Maßstab in der Monomode Mikrowelle

40 g M-PAG Amin 2000 (19,6 mmol) wurden in einem Mikrowellen-Glasgefäß mit 8,3 ml Methacrylsäure (98 mmol) versetzt. Nach Aufsatz eines Rückflusskühlers wurde die Küvette in die Mikrowellenkavität eingesetzt und ein KPG-Rührer mit Rührwelle angebracht. Die Temperatur wurde mittels IR-Sensor gemessen. Bei einer eingestrahnten Leistung von 300 W und einer Kühlung von 22 PSI betrug die Reaktionszeit 60 min (Daten siehe Anhang: Tabelle 33)

Umsetzung von M-PAG Amin 2000 mit Methacrylsäure im 600 g-Maßstab in der Multimode Mikrowelle (MARS)

600 g M-PAG Amin 2000 (294 mmol) wurden in einem 1 l-Zweihalskolben mit 122 ml Methacrylsäure (1,5 mol) versetzt und ein ultramagnetischer Rührfisch hinzugegeben. Die Temperatur wurde mittels Fiberglas Sensor bestimmt. Da das verwendete Modell des MARS keine ausreichend große Öffnung zum Arbeiten unter Rückfluss bietet, wurde die siedende Methacrylsäure mit Hilfe eines Schlauches zurückgeleitet. Bei einer eingestrahnten Leistung von 400 W betrug die Reaktionszeit 40 min (Daten siehe Anhang: Tabelle 43).

5.3.2 *Synthese von Benzoxazolderivaten*

5-Methyl-2-undecanbenzoxazol (14)

1 g 2-Amino-4-methylphenol (8,1 mmol) wurde in einer 8 ml-Druckküvette mit 1,63 g Laurinsäure (8,1 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Küvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 175 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 300 W statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch. Als Laufmittel wurde a) Chloroform : Methanol 95 : 5 mit 1 gew-% Ammoniumhydroxidlösung und anschließend b) Dichlormethan verwendet.

Ausbeute 0,67 g

DC $R_f = 0,5$ (Hexan : Ethylacetat = 9 : 1)

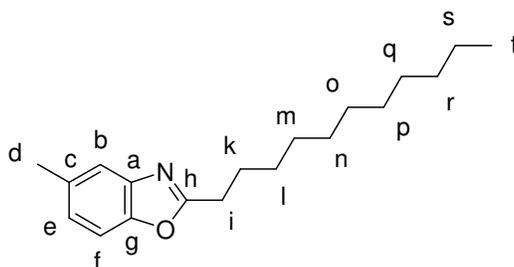
MS EI $m/z_{gef.} = 287 [M^+]$
 $m/z_{ber.} = 287,4 [M^+]$ für $C_{19}H_{29}NO$

| | | | | |
|----------------|--------------------|----------|---------|-----------|
| C, H, N | ber. (%): C: 79,39 | H: 10,17 | N: 4,87 | (O: 5,57) |
| | gef. (%): C: 79,32 | H: 10,18 | N: 4,86 | |

Smp. 26 °C

¹H-NMR (500 MHz, Methanol-d₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,88 (t, 3H; t-H; ³J_H = 7,09 Hz); 1,31 (m, 16H; l-H – s-H); 1,85 (quint, 2H; k-H; ³J_H = 7,49 Hz); 2,44 (s, 3H; d-H); 2,91 (t, 2H; i-H; ³J_H = 7,57 Hz); 7,16 (d, 1H; e-H; ³J_H = 8,2 Hz); 7,41 (d, 1H; f-H; ³J_H = 7,88 Hz); 7,40 (s, 1H; b-H)

¹³C-NMR (500 MHz, Methanol-d₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,85 (1C; t-C); 21,83 (1C; d-C); 24,15 (2C, k-C + s-C); 28,17 (1C; i-C); 29,67 (1C; l-C); 30,54 (1C; m-C); 30,66 (1C; q-C); 30,87 (1C; p-C); 30,95 (1C; o-C); 31,09 (1C; n-C); 33,47 (1C; r-C); 111,30 (1C; f-C); 120,23 (1C; b-C); 127,45 (1C; e-C); 136,06 (1C; c-C); 142,45 (1C; a-C); 150,71 (1C; g-C); 169,84 (1C; h-C)



2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bisbenzoxazol (17)

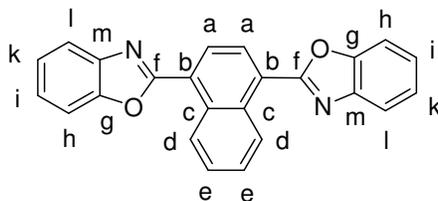
3,55 g (16,4 mmol) 1,4-Naphthalindicarbonsäure und 4,05 g (37,1 mmol) o-Aminophenol wurden in 12,1 g Tetralin / *N*-Methylpyrrolidon suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 0,35 g (5,7 mmol) Borsäure und 0,1 g (0,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure bzw. 845 µl Titantetrabutylat als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei den in den Tabellen 83-86 (siehe Anhang) aufgeführten mit IR-Sensor gemessenen Temperaturen bei einer eingestrahelten Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 180 min unter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Während des Abkühlens kristallisierte das Produkt in Tetralin in Form gelber Nadeln aus. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol konnte das reine Produkt gewonnen werden.

Ausbeute 5,2 g

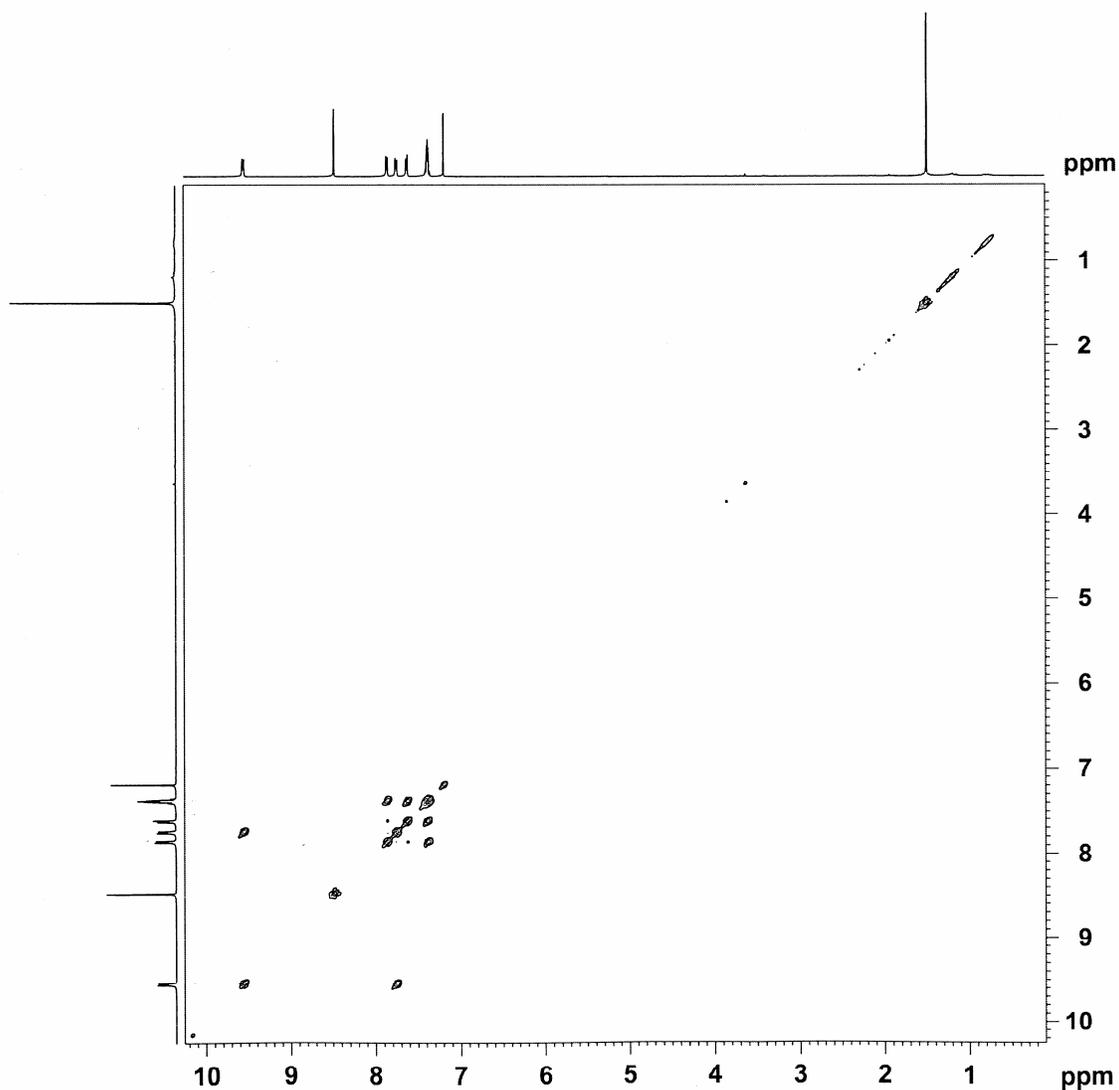
DC R_f = 0,43 (Chloroform)

MALDI-TOF m/z_{gef.} = 362,9 [M⁺]
m/z_{ber.} = 362,4 [M⁺] für C₂₄H₁₄N₂O₂

| | |
|---------------------------|--|
| C, H, N | ber. (%): C: 79,55 H: 3,89 N: 7,73 (O: 8,83) |
| | gef. (%): C: 78,26 H: 4,03 N: 7,42 |
| Smp. | 212 °C |
| ¹H-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 7,38 (m, 4H; i-H + k-H); 7,62 (m, 2H; l-H); 7,75 (m, 2H; e-H); 7,85 (m, 2H; h-H); 8,48 (s, 2H; a-H); 9,55 (m, 2H; d-H) |
| ¹³C-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 110,80 (2C; h-C); 120,69 (2C; l-C); 124,89 (2C; a-C); 125,93 (2C; i-C); 126,93 (2C; k-C); 126,94 (2C; c-C); 128,24 (2C; e-C); 128,38 (2C; d-C); 131,36 (2C; b-C); 142,39 (2C; m-C); 150,39 (2C; g-C); 162,15 (2C; f-C) |

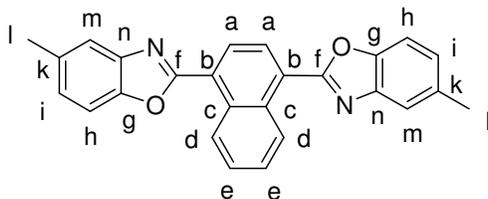


2D-ROESY

**2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (18)**

3,55 g (16,4 mmol) 1,4-Naphthalindicarbonsäure und 4,57 g (37,1 mmol) o-Aminophenol wurden in 12,1 g Tetralin suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 0,35 g (5,7 mmol) Borsäure und 0,1 g (0,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperaturen von ca. 250 °C bei einer eingestrahelten Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 180 min unter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Während des Abkühlens kristallisierte das Produkt in Tetralin in Form gelber Nadeln aus. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol konnte das reine Produkt gewonnen werden.

| | | | | |
|---------------------------------------|--|---------|---------|-----------|
| Ausbeute | 5,34 g | | | |
| DC | $R_f = 0,41$ (Chloroform) | | | |
| MALDI-TOF | $m/z_{\text{gef.}} = 390,4 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 391 [M^+]$ für $C_{26}H_{18}N_2O_2$ | | | |
| C, H, N | ber. (%): C: 79,98 | H: 4,65 | N: 7,17 | (O: 8,20) |
| | gef. (%): C: 79,93 | H: 4,61 | N: 7,17 | |
| Smp. | 243 °C | | | |
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 2,46 (s, 6H; l-H); 7,16 (d, 2H; h-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz); 7,46 (d, 2H; i-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz); 7,61 (s, 2H; m-H); 7,71 (m, 2H; e-H); 8,41 (s, 2H; a-H); 9,51 (m, 2H; d-H) | | | |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 21,71 (2C; l-C); 110,14 (2C; h-C); 120,52 (2C; m-C); 126,95 (2C; a-C); 127,06 (2C; i-C); 127,00 (2C; c-C); 128,14 (2C; e-C); 128,27 (2C; d-C); 131,35 (2C; b-C); 134,73 (2C; k-C); 142,61 (2C; n-C); 148,66 (2C; g-C); 162,28 (2C; f-C) | | | |



2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-bromomethylbenzoxazol] (**19**)

2 g (5,1 mmol) 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (**18**) wurden in 60 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Es wurden 1,95 g (11 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 22 mg (0,13 mmol) AIBN hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden refluxiert. Nach erfolgter Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet.

DC $R_f = 0,62$ (Chloroform)

MALDI-TOF $m/z_{\text{gef.}} = 549$ [M^+]
 $m/z_{\text{ber.}} = 548,2$ [M^+] für $C_{26}H_{16}Br_2N_2O_2$

Das erhaltene Rohprodukt wurde direkt ohne Aufarbeitung zur weiteren Reaktion eingesetzt.

2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)-bis[(benzoxazol-5-ylmethyl)triphenylphosphonium]dibromid (20)

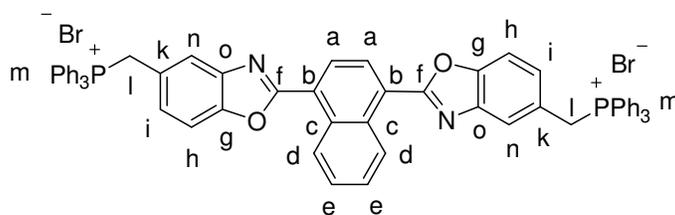
3 g (5,5 mmol) 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-bromomethyl-benzoxazol] (**19**) wurden in 100 ml Dimethylformamid suspendiert. Nach Zugabe von 2,96 g (11 mmol) Triphenylphosphin wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung klar wurde. Nach erfolgter Reaktion wurde das Produkt **20** in 1 l Diethylether ausgefällt und das abfiltrierte Produkt im Vakuum getrocknet.

DC $R_f = 0,13$ (Dichlormethan : Aceton = 1 : 1)

MALDI-TOF $m/z_{\text{gef.}} = 912$ [M^+]
 $m/z_{\text{ber.}} = 913,0$ [M^+] für $C_{62}H_{46}N_2O_2P_2$

Smp. 95 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 5,05 (m, 4H; l-H); 7,01 (d, 2H; h-H; $^3J_H = 8,20$ Hz); 7,49 (d, 2H; i-H; $^3J_H = 8,51$ Hz); 7,64 (bm, 34H; m-H + n-H + e-H); 8,35 (s, 2H; a-H); 9,34 (m, 2H; d-H)



Das erhaltene Rohprodukt wurde direkt ohne Aufarbeitung zur weiteren Reaktion eingesetzt.

2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-vinylbenzoxazol] (21)

1 g 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)-bis[(benzoxazol-5-ylmethyl)triphenylphosphonium]dibromid (**20**) wurden in 11 ml trockenem Diethylether suspendiert. Es wurden 0,9 ml einer 14,9 %igen Lösung von Butyllithium in Hexan unter Argonatmosphäre hinzuge tropft. Anschließend wurden 66,5 mg trockenes Paraformaldehyd, gelöst in 1,1 ml trockenem Diethylether, der dunkelbraunen Lösung zugefügt. Innerhalb einiger Stunden änderte sich die Farbe der Lösung von dunkel- zu hellbraun. Nach 18 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 6 ml Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurden diese über Magnesiumsulfat getrocknet, und nach Filtration das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Chloroform als Laufmittel.

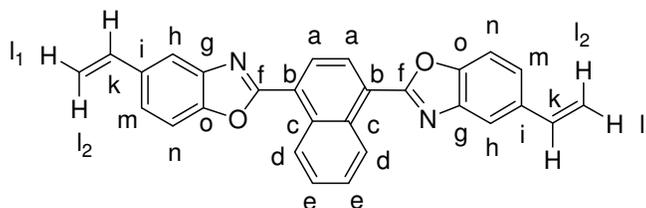
Ausbeute 0,2 g

DC $R_f = 0,6$ (Chloroform)

MALDI-TOF $m/z_{\text{gef.}} = 415 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 414,5 [M^+]$ für $C_{28}H_{18}N_2O_2$

Smp. 197 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 5,25 (d, 2H; l_1 -H; $^3J_{\text{cis}} = 10,72$ Hz); 5,76 (d, 2H; l_2 -H; $^3J_{\text{trans}} = 17,65$ Hz); 6,81 (q, 2H; k-H; $^3J_{\text{cis}} = 10,72$ Hz + $^3J_{\text{trans}} = 17,65$); 7,44 (d, 2H; n-H; $^3J_{\text{H}} = 8,51$ Hz); 7,54 (d, 2H; m-H; $^3J_{\text{H}} = 8,51$ Hz); 7,73 (m, 2H; e-H); 7,86 (s, 2H; h-H); 8,44 (s, 2H; a-H); 9,53 (m, 2H; d-H)

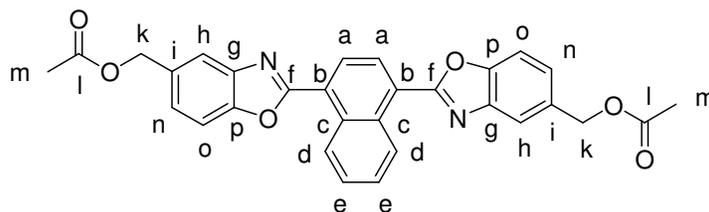


2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-acetoxymethylbenzoxazol] (22)

0,3 g 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-bromomethylbenzoxazol] (**19**) (0,55 mmol) wurden in 10 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Nach Zugabe von 270 mg Natriumacetat (3,3 mmol) wurde 4 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung in 100 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

MALDI-TOF $m/z_{\text{gef.}} = 507 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 506,5 [M^+]$ für $C_{30}H_{22}N_2O_6$

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 2,06 (s, 6H; m-H); 5,17 (s, 4H; k-H); 7,33 (d, 2H; o-H; $^3J_H = 8,20$ Hz); 7,52 (d, 2H; n-H; $^3J_H = 8,51$ Hz); 7,69 (m, 2H; e-H); 7,79 (s, 2H; h-H); 8,36 (s, 2H; a-H); 9,49 (m, 2H; d-H)



Das erhaltene Rohprodukt wurde direkt ohne Aufarbeitung zur weiteren Reaktion eingesetzt.

2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-hydroxymethyl-benzoxazol] (23)

0,15 g (0,3 mmol) 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-acetoxymethyl-benzoxazol] (**22**) wurden in einer Lösung aus 1 ml Wasser und 2 ml Ethanol suspendiert. Es wurden 133 mg (2,4 mmol) KOH hinzugefügt und bei Raumtemperatur ca. 24 Stunden gerührt.

MALDI-TOF $m/z_{\text{gef.}} = 423 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 422,4 [M^+]$ für $C_{26}H_{18}N_2O_4$

Smp. 121 °C

Polymerisation von 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-hydroxymethylbenzoxazol] (23) mit ϵ -Caprolacton (24)

40 mg 2,2'-(1,4-Naphthalindiyl)bis[5-hydroxymethylbenzoxazol] (**23**) (0,095 mmol) wurden mit 1,1 g getrocknetem ϵ -Caprolacton (9,5 mmol) unter Argonatmosphäre gemischt. Nach Zugabe von 20 mg Zinnoctoat (0,047 mmol) wurde bei 130 °C im Ölbad ca. 6 Stunden polymerisiert. Das resultierende Polymer wurde in wenig THF gelöst und in Methanol ausgefällt. GPC-Messungen bei einer Detektion bei 370 nm zeigten den erfolgreichen Einbau des optischen Aufhellers.

5-Methyl-2-(4-vinylphenyl)benzoxazol (27)

250 mg Styrolcarbonsäure (1,7 mmol) und 235 mg o-Amino-p-kresol (1,9 mmol) wurden in 850 mg Tetralin suspendiert. Nach Zugabe von 36 mg Borsäure (0,58 mmol) und 11 mg p-Toluolsulfonsäure (0,055 mmol) wurde die Reaktionsmischung mit Argon gespült und anschließend bei 300 W in der Mikrowelle 15 min unter Rückfluss bestrahlt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mittels Flashchromatographie mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute 0,32 g

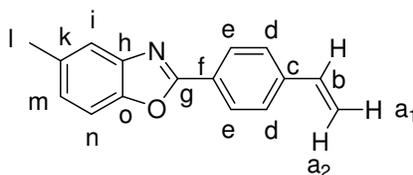
DC $R_f = 0,54$ (Chloroform)

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 235 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 235,3 [M^+]$ für $C_{16}H_{13}NO$

Smp. 91 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 2,37 (s, 3H; l-H), 5,26 (d, 1H; a_1 -H; $^3J_{\text{cis}} = 11,03$ Hz); 5,76 (d, 1H; a_2 -H; $^3J_{\text{trans}} = 17,65$ Hz); 6,65 (q, 1H; b-H; $^3J_{\text{cis}} = 10,72$ Hz + $^3J_{\text{trans}} = 17,65$ Hz); 7,04 (d, 1H; n-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz); 7,32 (d, 1H; m-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz); 7,42 (d, 2H; e-H; $^3J_{\text{H}} = 8,51$ Hz); 7,46 (s, 1H; i-H); 8,09 (d, 2H; d-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 21,64 (1C; l-C); 110,01 (1C; n-C); 116,0 (1C; a-C); 119,97 (1C; i-C); 126,35 (1C; m-C); 126,53 (1C; k-C); 126,77 (2C; d-C); 127,89 (2C; e-C); 134,53 (1C; f-C); 136,17 (1C; b-C); 140,59 (1C; h-C); 142,40 (1C; c-C); 149,08 (1C; o-C); 163,06 (1C; g-C)



2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[5-methylbenzoxazol] (29)

2,3 g (19,8 mmol) Fumarsäure und 5,52 g (44,8 mmol) o-Amino-p-kresol wurden in 12,5 g Tetralin suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 0,42 g (6,8 mmol) Bor-säure und 0,12 g (0,6 mmol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei den in der Tabelle 87 (siehe Anhang) aufgeführten mit IR-Sensor gemessenen Temperatu-ren bei einer eingestrahlenen Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 30 min un-ter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol konnte das reine Produkt gewonnen werden.

Ausbeute 3,4 g

DC R_f = 0,2 (Chloroform)

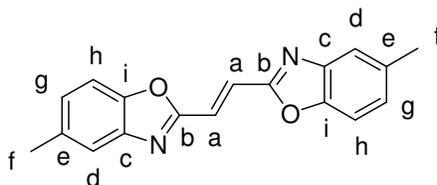
MALDI-TOF m/z_{gef.} = 292 [M⁺]
m/z_{ber.} = 290 [M⁺] für C₁₈H₁₄N₂O₂

C, H, N ber. (%): C: 74,47 H: 4,86 N: 9,65 (O: 11,02)
gef. (%): C: 74,51 H: 4,89 N: 9,49

Smp. 189 °C

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 2,42 (s, 6H; f-H); 7,15 (d, 2H; g-H; ³J_H = 8,20 Hz); 7,38 (d, 2H; h-H; ³J_H = 8,20 Hz); 7,49 (s, 2H; d-H); 7,56(s, 2H; a-H)

¹³C-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 21,92 (2C; f-C); 110,52 (2C; h-C); 120,80 (2C, a-C); 123,87 (2C; g-C); 128,05 (2C; d-C); 135,32 (2C; e-C); 142,78 (2C; c-C); 149,31 (2C; i-C); 161,35 (2C; b-C)



2-Isopropenyl(5-methylbenzoxazol) (34)

5 g (41 mmol) o-Amino-p-kresol und 3,89 ml (46 mmol) Methacrylsäure wurden in 10 g Tetralin suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 978 mg (16 mmol) Bor-säure und 279 mg (1,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei den in der Tabelle aufgeführten mit IR-Sensor gemessenen Temperaturen bei einer eingestrahnten Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 30 min unter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung 1. eines Laufmittelgradienten von Dichlormethan : Aceton = 95 : 5 bis 0 : 100 und 2. reinem Dichlor-methan.

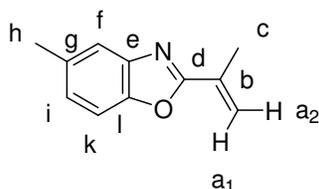
Ausbeute 2,2 g

DC R_f = 0,57 (Chloroform)

MS EI m/z_{gef.} = 173 [M⁺]
m/z_{ber.} = 173,2 [M⁺] für C₁₁H₁₁NO

| | | | | |
|----------------|--------------------|---------|---------|-----------|
| C, H, N | ber. (%): C: 76,28 | H: 6,40 | N: 8,09 | (O: 9,24) |
| | gef. (%): C: 76,34 | H: 6,55 | N: 8,24 | |

| | |
|---------------------------|---|
| Smp. | 33 °C |
| ¹H-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 2,20 (s, 3H; c-H); 2,39 (s, 3H; h-H); 5,51 (m, 1H; a ₁ -H); 6,14 (s, 1H; a ₂ -H); 7,06 (dd, 1H; i-H; ³ J _H = 8,35 Hz, ⁴ J _H = 1,10 Hz); 7,30 (d, 1H; k-H; ³ J _H = 8,51 Hz); 7,44 (s, 1H; f-H) |
| ¹³C-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 19,54 (1C; c-C); 21,90 (1C; h-C); 110,18 (1C, k-C); 120,46 (1C; a-C); 121,48 (1C; f-C); 126,85 (1C; i-C); 132,48 (1C; g-C); 134,53 (1C; b-C); 142,52 (1C; e-C); 149,18 (1C; l-C); 164,30 (1C; d-C) |



Polymerisation von 2-Isopropenyl(5-methyl-benzoxazol) (34)

a) in Toluol mit AIBN

0,5 g 2-Isopropenyl(5-methyl-benzoxazol) wurden in 2,5 ml Toluol gelöst. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 1,2 mg AIBN (0,25 mol-%) hinzugefügt. Es wurde 24 Stunden bei 70 °C im Ölbad polymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das Lösungsmittel teilweise im Vakuum entfernt und das Polymer anschließend in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

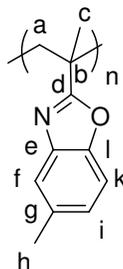
Ausbeute 0,1 g

GPC $M_n = 15500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 29000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,9

MALDI-TOF 2500 – 10000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

T_g 155 °C

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 0,30-0,78 (bm, 3H; c-H); 2,20 (bs, 5H; a-H + h-H); 6,57-7,07 (bm, 3H; f-H + i-H + k-H)



b) in Wasser mit Me-β-CD

0,5 g 2-Isopropenyl(5-methyl-benzoxazol) (**34**) wurden in einer 40 gew-%igen wässrigen Me-β-CD -Lösung gelöst. Dazu wurden 5,77 g Me-β-CD in 8,65 ml destilliertem Wasser gelöst. Als Initiator wurde ein Redoxsystem aus 1,95 mg K₂S₂O₈ (0,25 mol-%) und 1,37 mg Na₂S₂O₅ (0,25 mol-%) gewählt. Dieses wurde der Lösung nach 20minütigem Spülen mit Argon hinzu gegeben. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur polymerisiert. Das Polymer wurde in Wasser ausgefällt, mehrfach mit heißem Wasser gespült und anschließend abfiltriert.

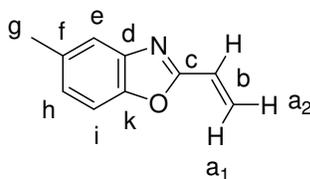
Ausbeute 0,34 g

GPC M_n = 67000 g·mol⁻¹; M_w = 149000 g·mol⁻¹; PD = 2,2

2-Vinyl(5-methyl-benzoxazol) (**35**)

5 g (41 mmol) o-Amino-p-kresol und 3,15 ml (46 mmol) Acrylsäure wurden in 10 g Tetralin suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 978 mg (16 mmol) Borsäure und 279 mg (1,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei den in der Tabelle 100 (siehe Anhang) aufgeführten mit IR-Sensor gemessenen Temperaturen bei einer eingestrahlenen Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 5 min unter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Flashchromatographie unter Verwendung von Dichlormethan als Laufmittel.

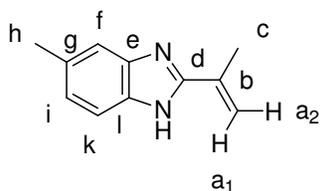
| | |
|---------------------------------------|--|
| Umsatz | 18 % |
| DC | $R_f = 0,52$ (Chloroform) |
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 159 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 159,2 [M^+]$ für $C_{10}H_9NO$ |
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 2,39 (s, 3H; g-H); 5,76 (dd, 1H; a ₂ -H; $^3J_{\text{cis}} = 11,19$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 0,79$ Hz); 6,37 (dd, 1H; a ₁ -H; $^3J_{\text{trans}} = 17,65$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 0,95$ Hz); 6,66 (dd, 1H; b-H; $^3J_{\text{cis}} = 11,35$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17,65$ Hz); 7,07 (dd, 1H; h-H; $^3J_{\text{H}} = 8,20$ Hz, $^4J_{\text{H}} = 1,26$ Hz); 7,30 (d, 1H; i-H; $^3J_{\text{H}} = 8,51$ Hz); 7,42 (s, 1H; e-H) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 20,44 (1C; g-C); 108,82 (1C; i-C); 119,0 (1C, e-C); 122,94 (1C; h-C); 124,0 (1C; a-C); 125,6 (1C; b-C); 133,34 (1C; f-C); 140,90 (1C; d-C); 147,52 (1C; k-C); 161,16 (1C; c-C) |



2-Isopropenyl(5-methylbenzimidazol) (36)

1 g (8,2 mmol) 4-Methyl-1,2-phenyldiamin und 785 μl (9,2 mmol) Methacrylsäure wurden in 2,42 g Tetralin suspendiert. Nach 20minütigem Spülen mit Argon wurden 197 mg (3,2 mmol) Borsäure und 56 mg (0,3 mmol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugefügt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von ca. 210 °C bei einer eingestrahelten Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 3 min unter Rückfluss statt. Die Reaktionsmischung wurde permanent unter Argonstrom mittels KPG-Rührer durchmischt. Es wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Dazu wurde ein Laufmittelgemisch von Dichlormethan : Aceton von 9 : 1 verwendet.

| | |
|------------------------------------|---|
| Ausbeute | 0,14 g |
| DC | $R_f = 0,37$ (CHCl_3 : Aceton = 9 : 1) |
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 172$ [M^+] $m/z_{\text{ber.}} = 172,2$ [M^+] für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ |
| Smp. | 191 °C |
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 2,24 (s, 1H; h-H); 2,39 (s, 1H; c-H); 5,34 (s, 1H; a_2 -H); 5,73 (s, 1H; a_1 -H); 6,99 (d, 1H; f-H); 7,27 (bs, 1H; i-H); 7,42 (bs, 1-H; k-H) |

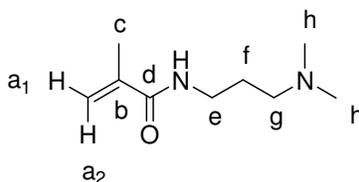


5.3.3 Synthese basischer Methacrylamide

***N*-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid (45)**

1 g *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (9,8 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckkuvette mit einer äquimolaren Menge an Methacrylsäure (834 μl) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 150 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 1 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert (2,5 mbar, 104 °C). Es handelt sich bei dem Produkt um ein farbloses Öl.

| | |
|---------------------------------------|--|
| Ausbeute | 1,03 g |
| DC | $R_f = 0,24$ (Dichlormethan : Methanol 95 : 5 + 1gew-% Ammoniumhydroxid-Lösung) |
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 170 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 170,3 [M^+]$ für $C_9H_{18}N_2O$ |
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Methanol- d_4 , 25 °C): δ [ppm] = 1,67 (quint., 2H; f-H; $^3J_H = 7,25$ Hz); 1,88 (s, 3H; c-H); 2,20 (s, 6H; h-H); 2,31 (t, 2H; g-H; $^3J_H = 7,57$ Hz); 3,22 (t, 2H; e-H; $^3J_H = 6,94$ Hz); 5,31 (s, 1H; a ₁ -H); 5,64 (s, 1H; a ₂ -H) |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | (500 MHz, Methanol- d_4 , 25°C): δ [ppm] = 19,22 (1C; c-C); 28,44 (1C; f-C); 39,46 (1C; e-C); 45,85 (2C; h-C); 58,75 (1C; g-C); 120,75 (1C; a-C); 141,77 (1C; b-C); 171,53 (1C; d-C) |

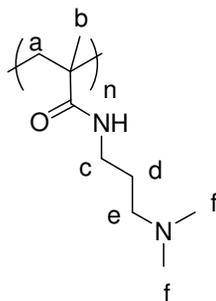


Poly{*N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid} (47)

1,5 g *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde 20 min mit Argon gespült bevor 2,5 mol-% des Initiators AIBN hinzugefügt wurden. Nach 24stündiger Polymerisation bei 70 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde in einer geringen Menge Dichlormethan aufgenommen und anschließend in Hexan ausgefällt. Dieser Vorgang wurde einige Male wiederholt, bevor das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet wurde.

| | |
|------------------------------------|--|
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Methanol- d_4 , 25°C): δ [ppm] = 1,0-1,14 (bd, 3H; b-H); 1,73 (bs, 2H; d-H); 1,90 (bs, 2H; a-H); 2,30 (bs, 6H; f-H); 2,41 (bs, 2H; e-H); 3,14 (bs, 2H; c-H) |
|------------------------------------|--|

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3316 [$\nu(\text{N-H})$], 2941 [$\nu\text{C-H}$], 2861 [$\nu\text{C-H}$], 2816 [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2773 [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1639 [$\nu(\text{C=O})$, Amid I], 1521 [$\delta(\text{N-H})$, Amid II], 1464 [$\delta\text{C-H}$], 1373 [$\delta_s(-\text{CH}_3)$], 1262, 1201, 1039



***N*-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid (46)**

1 g *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (9,8 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckkuvette mit einer äquimolaren Menge an Acrylsäure (672 μl) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 80 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 25 W während einer Reaktionszeit von 1 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert (2,5 mbar, 98 °C). Es handelt sich bei dem Produkt um ein leicht gelbliches Öl.

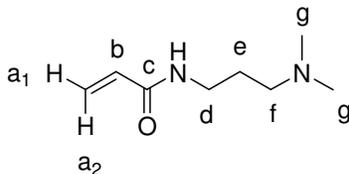
Ausbeute 0,97 g

DC $R_f = 0,24$ (Dichlormethan : Methanol 95 : 5 + 1gew-% Ammoniumhydroxid-Lösung)

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 156$ [M^+]
 $m/z_{\text{ber.}} = 156,2$ [M^+] für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4 , 25 °C): δ [ppm] = 1,67 (m, 2H; e-H); 2,19 (s, 6H; g-H); 2,31 (t, 2H; f-H; $^3J_{\text{H}} = 7,72$); 3,23 (t, 2H; d-H, $^3J_{\text{H}} = 7,09$); 5,60 (q, 1H; b-H); 6,16 (m, 2H; a₁+a₂-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, Methanol- d_4 , 25°C): δ [ppm] = 28,54 (1C; e-C); 39,06 (1C; d-C); 45,82 (2C, g-C); 58,53 (1C; f-C); 127,10 (1C; a-C); 132,44 (1C; b-C); 168,61 (1C; c-C)

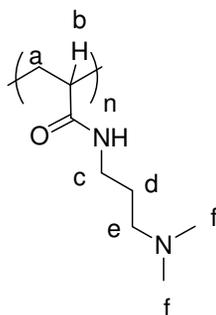


Poly{*N*-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid} (48)

1,0 g *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde 20 min mit Argon gespült bevor 2,5 mol-% des Initiators AIBN zugefügt wurden. Nach 24stündiger Polymerisation bei 70 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde in einer geringen Menge Dichlormethan aufgenommen und anschließend in Hexan ausgefällt. Dieser Vorgang wurde einige Male wiederholt bevor das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C, TMS): δ [ppm] = 1,69 (bs, 4H; d-H + a-H); 2,10 (bs, 1H; b-H); 2,25 (bs, 6H; f-H); 2,34 (bs, 2H; e-H); 3,18 (bs, 2H; c-H)

FT-IR (Diamant) $\tilde{\nu}$. [cm^{-1}] = 3281 [$\nu(\text{N-H})$], 2940 [$\nu(\text{C-H})$], 2860 [$\nu(\text{C-H})$], 2815 [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2774 [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1641 [$\nu(\text{C=O})$, Amid I], 1539 [$\delta(\text{N-H})$, Amid II], 1460 [$\delta(\text{C-H})$], 1376 [$\delta_s(-\text{CH}_3)$], 1261, 1233, 1039

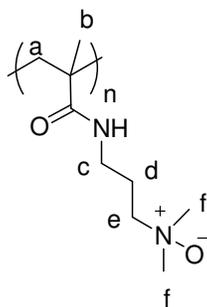


Poly{*N*-[3-(dimethylaminooxid)propyl]methacrylamid} (49)

0,1 g Poly{*N*-[3-(dimethylamin)propyl]methacrylamid} wurden in 2 ml Methanol gelöst. 0,47 ml Wasserstoffperoxid wurden zugefügt. Nach zweitägigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Polymer wurde in einer geringen Menge Methanol gelöst, in Diethylether ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, Methanol-d₄, 25°C): δ [ppm] = 1,02-1,15 (bd, 3H; b-H); 1,79 (bs, 2H; a-H); 2,09 (bs, 2H; d-H); 3,26 (bs, 6H; f-H); 3,39 (bs, 4H; c-H + e-H)

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3282 [ν(N-H)], 2954 [ν(C-H)], 2801, 2155, 2029, 1629 [ν(C=O), Amid I], 1528 [δ(N-H), Amid II], 1475, 1455 [δ(C-H)], 1390 [δ_s(-CH₃)], 1285, 1203, 1121, 963 [ν(N-O)], 928

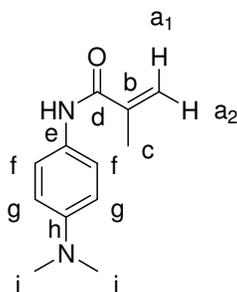


***N*-[4-(Dimethylamino)phenylen]methacrylamid (51)**

1 g *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (7,35 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckküvette mit 1,25 ml Methacrylsäure (14,7 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Küvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Temperatur wurde mittels IR-Sensor gemessen (Daten siehe Anhang: Tabelle 101-103). Bei einer eingestrahnten Leistung von 150 W betrug die Reaktionszeit 10 min.

Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Dichlormethan und Aceton im Verhältnis 95 : 5 verwendet. Bei dem Produkt handelt es sich um einen leicht gelben Feststoff.

| | | | | |
|---------------------------|--|---------|----------|-----------|
| Ausbeute | 0,31 g | | | |
| DC | R _f = 0,4 (Dichlormethan : Aceton 95 : 5) | | | |
| MS EI | m/z _{gef.} = 204 [M ⁺] m/z _{ber.} = 204,27 [M ⁺] für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O | | | |
| C,H,N | ber. (%): C: 70,56 | H: 7,90 | N: 13,71 | (O: 7,83) |
| | gef. (%): C: 70,24 | H: 7,98 | N: 13,09 | |
| Smp. | 129 °C | | | |
| ¹H-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 1,98 (s, 3H; c-H); 2,85 (s, 6H; i-H); 5,33 (s, 1H; a ₁ -H); 5,70 (s, 1H; a ₂ -H); 6,64 (d, 2H; g-H; ³ J _H = 9,14 Hz); 7,33 (d, 2H; f-H; ³ J _H = 8,83 Hz) | | | |
| ¹³C-NMR | (500 MHz, Chloroform-d ₁ , 25 °C): δ [ppm] = 18,98 (1C; c-C); 41,04 (2C; i-C); 113,15 (2C; g-C); 119,45 (1C; a-C); 121,94 (2C; f-C); 127,70 (1C; e-C); 141,12 (1C; b-C); 148,22 (1C; h-C); 166,43 (1C; d-C) | | | |



N-Methacryloyl-4-aminomethylpyridin (54)

1 g 4-Picolylamin (9,25 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckkuvette mit der zweifachen molaren Menge, d.h. 1569 µl Methacrylsäure (18,49 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von rund 180 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 2 ½ min statt.

Die Reaktion fand unter maximaler externer Luftkühlung statt. Das Rohprodukt wurde in Form eines rötlich braunen hochviskosen Feststoffes erhalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Dichlormethan : Methanol von 95 : 5 verwendet.

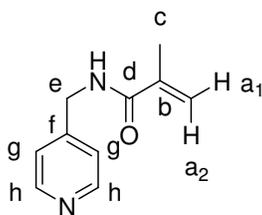
Ausbeute 0,13 g

DC $R_f = 0,6$ (Dichlormethan :Methanol = 9 : 1)

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 176$
 $m/z_{\text{ber.}} = 176,22 [M^+]$ für $C_{10}H_{12}N_2O$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ [ppm] = 1,90 (s, 3H; c-H); 4,34 (d, 2H; e-H; $^4J_{\text{H}} = 5,99$ Hz); 5,40 (s, 1H; a₁-H); 5,75 (s, 1H; a₂-H); 7,24 (d, 2H; g-H; $^3J_{\text{H}} = 5,36$ Hz); 8,49 (d, 2H; h-H; $^3J_{\text{H}} = 5,36$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ [ppm] = 18,65 (1C; c-C); 41,43 (1C; e-C); 119,67 (1C; a-C); 122,07 (2C; g-C); 139,61 (1C; b-C); 148,72 (2C; h-C); 149,50 (1C; f-C); 167,75 (1C; d-C)

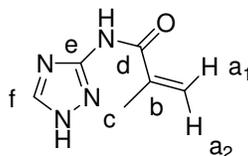


***N*-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)methacrylamid (56)**

0,5 g 3-Amino-1*H*-1,2,4-triazol (5,95 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckkuvette mit der equimolaren Menge, d.h. 504 μl Methacrylsäure (5,95 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 160 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 2 min statt und

maximaler externer Luftkühlung statt. Das Rohprodukt wurde in Form eines weißen Feststoffes erhalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit Hilfe der Flash-Chromatographie. Hierzu wurde das Produkt zunächst in einigen Millilitern eines Gemisches aus Aceton und wenig Methanol in der Wärme gelöst und aufgetragen. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Dichlormethan : Aceton von 95 : 5 verwendet.

| | | | | |
|---------------------------------------|---|---------|----------|------------|
| Ausbeute | 0,37 g | | | |
| DC | $R_f = 0,6$ (Dichlormethan : Aceton 95 : 5) | | | |
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 152 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 153,07 [M^+]$ für $C_6H_8N_4O$ | | | |
| C,H,N | ber. (%): C: 47,36 | H: 5,30 | N: 36,82 | (O: 10,52) |
| | gef. (%): C: 47,26 | H: 5,38 | N: 35,16 | |
| Smp. | 185 °C | | | |
| $^1\text{H-NMR}$ | (500 MHz, Methanol- d_4 , 25 °C): δ [ppm] = 1,34 (d, 3H; c-H); 3,98 (m, 1H; a ₁ -H); 4,48 (m, 1H; a ₂ -H); 7,73 (s, 1H; f-H) | | | |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ [ppm] = 12,87 (1C; c-C); 34,41 (1C; a-C); 47,03 (1C; b-C); 149,52 (1C; f-C); 149,66 (1C; e-C); 170,58 (1C; d-C) | | | |



5.3.4 Synthese von Wirkstoffen

***N,N*-Diethyl-3-methylbenzamid (61)**

1 g *m*-Tolylsäure (7,3 mmol) wurde in einer 8 ml-Druckkuvette mit einer äquimolaren Menge an Diethylamin (757 μ l) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit ei-

nem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von ca. 220 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 200 W während einer Reaktionszeit von 20 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten.

In diesem Fall wurden lediglich die Umsätze ¹H NMR-spektroskopisch bestimmt, da das Produkt bereits bekannt ist. Die genaue Ausbeute wurde daher nicht bestimmt.

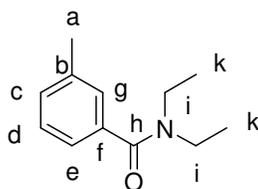
Umsatz 50 %

DC R_f = 0,8 (Dichlormethan : Aceton = 9 : 1)

MS EI m/z_{gef.} = 190 [M⁺]
m/z_{ber.} = 191,3 [M⁺] für C₁₂H₁₇NO

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ [ppm] = 1,13 und 1,03 (2 x bs, 6H; k-H); 2,33 (s, 3H; a-H); 3,16 und 3,42 (2 x bs, 4H; i-H); 7,12 (d, 1H; c-H; ³J_H = 7,57 Hz); 7,14 (s, 1H; g-H); 7,23 (d, 1H; d-H; ³J_H = 7,88 Hz); 7,31 (t, 1H; e-H; ³J_H = 7,57 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ [ppm] = 13,75 (2C; 10-C); 21,21 (1C; 1-C); 41,00 (2C; 9-C); 123,37 (1C; 3-C); 126,92 (1C; 5-C); 128,55 (1C; 4-C); 129,83 (1C; 7-C); 137,74 (1C; 2-C); 138,06 (1C; 6-C); 170,36 (1C; 8-C)



***N,N*-Diethylnicotinsäureamid (64)**

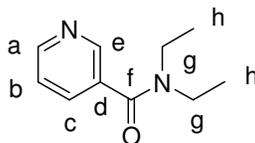
1 g Nicotinsäure (5,6 mmol) wurde in einer 8 ml-Schliffkuvette mit einem doppelten molaren Überschuss an Diethylamin (1673 µl) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Kuvette in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reak-

tion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von ca. 185 °C bei einer eingestrahlenen Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 5-20 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten.

Umsatz 55 %

DC $R_f = 0,6$ (Aceton)

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 177 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 176,2 [M^+]$ für $C_{10}H_{12}N_2O$



5.3.5 Synthese von Modellverbindungen zwecks mechanistischer Untersuchungen

N-Octylmethacrylamid (67)

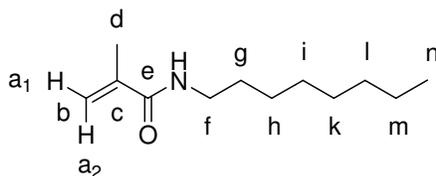
2 g *N*-Octylamin (15,5 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckkuvette mit 1,32 ml Methacrylsäure (15,5 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Kuvette in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Temperatur wurde mittels IR-Sensor gemessen. Bei einer eingestrahlenen Leistung von 100 W betrug die Reaktionszeit zwischen 2 und 60 min. Die Temperatur wurde mittels Luftkühlung auf 150 – 160 °C reguliert.

Nach Aufnahme des Rohproduktes in 50 ml Dichlormethan wurde dreimal mit 10 ml einer 1N Salzsäure ausgeschüttelt. Im Anschluss wurde ebenfalls dreimal mit jew. 10 ml einer kaltgesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Dichlormethans am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch von Hexan zu Essigester von 2 zu 1 gewählt.

Ausbeute 0,94 g

DC $R_f = 0,57$ (Hexan : Essigester = 2 : 1)

| | |
|--------------------------------|--|
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 197 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 197,3 [M^+]$ für $C_{12}H_{23}NO$ |
| 1H-NMR | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 0,81 (t, 3H; n-H; $^3J_H = 7,09$ Hz); 1,23 (m, 10H; g-H + i-H – m-H); 1,46 (quint., 2H; h-H; $^3J_H = 7,09$ Hz); 1,89 (s, 3H; d-H); 3,22 (q, 2H; f-H); 5,22 (s, 1H; a ₁ -H); 5,60 (s, 1H; a ₂ -H) |
| ^{13}C-NMR | (500 MHz, Chloroform- d_1 , 25 °C): δ [ppm] = 14,12 (1C; n-C); 18,77 (1C; d-C); 22,68 (1C; m-C); 27,02 (1C; h-C); 29,25 (1C; g-C); 29,33 (1C; k-C); 29,62 (1C; i-C); 31,83 (1C; l-C); 39,78 (1C; f-C); 119,08 (1C; b-C); 140,36 (1C; c-C); 168,52 (1C; e-C) |



Die nachfolgenden synthetisierten Verbindungen wurden nicht aufgearbeitet. Bei den dazugehörigen Versuchsreihen standen mechanistische Fragen im Vordergrund, sodass eine 1H NMR-spektroskopische Bestimmung des Umsatzes ausreichend war.

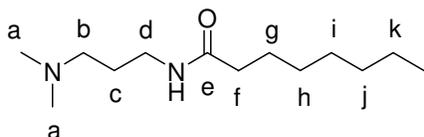
***N*-[3-(Dimethylamino)propyl]octanamid (72)**

1 g Trioctanoin (2,12 mmol) wurden in einer 8 ml-Druckküvette mit der dreifachen molaren Menge, d.h. 802 μ l *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (6,37 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Küvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 233 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 300 W während einer Reaktionszeit von 5 min statt. Die Reaktion fand unter maximaler externer Luftkühlung statt.

Umsatz 66 %

| | |
|--------------|---|
| MS EI | $m/z_{\text{gef.}} = 228 [M^+]$ $m/z_{\text{ber.}} = 228,4 [M^+]$ für $C_{13}H_{28}N_2O$ |
|--------------|---|

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 0,81 (t, 3H; l-H; ³J_H = 6,94 Hz); 1,22 (m, 4H; g-H + h-H); 1,55 (m, 8H; c-H + i-H – k-H); 2,08 (t, 2H; f-H; ³J_H = 7,41 Hz); 2,15 (s, 6H; a-H); 2,25 (t, 2H; b-H; ³J_H = 7,72 Hz); 3,25 (pseudo-q, 2H; d-H; ³J_H = 5,99 Hz)



N-[3-(Dimethylamino)propyl]hexanamid (70)

1 g Capronsäure (8,6 mmol) wurde in einer 8 ml-Druckkuvette mit einer äquimolaren Menge an *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (1,08 ml) versetzt.

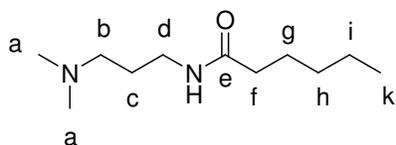
- Die Chemikalien wurden zuvor destilliert und über Molekularsieb getrocknet.
- Die Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.
- Es wurde 1mol% (3,1 µl) Wasser zugesetzt.
- Es wurde 1vol% (21,6 µl) Wasser zugesetzt.

Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 145 – 169 °C bei einer eingestrahnten Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 1 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten.

Umsatz 79 % (beispielsweise in Fall a))

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 200 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 200,32 [M^+]$ für C₁₁H₂₄N₂O

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅, 25 °C): δ [ppm] = 0,82 (t, 3H; k-H; ³J_H = 6,94 Hz); 1,24 (m, 4H; h-H + i-H); 1,53 (m, 2H; c-H); 1,61 (m, 2H; g-H); 2,08 (t, 2H; f-H; ³J_H = 7,57 Hz); 2,19 (s, 6H; a-H); 2,34 (t, 2H; b-H; ³J_H = 6,62 Hz); 3,23 (pseudo-q, 2H; d-H; ³J_H = 5,99 Hz)



Umsetzung von Capron-, Capryl- und Laurinsäure mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin

1 g der jeweiligen Säure wurde in einer 8 ml-Druckkuvette mit einer äquimolaren Menge an *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Kuvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von 150 °C bei einer eingestrahlenen Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 1 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten.

N-[3-(dimethylamino)propyl]hexanamid (70)

Umsatz 79 %

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 200 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 200,32 [M^+]$ für $C_{11}H_{24}N_2O$

N-[3-(Dimethylamino)propyl]octanamid (72)

Umsatz 62 %

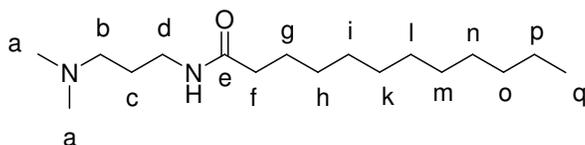
MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 228 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 228,37 [M^+]$ für $C_{13}H_{28}N_2O$

N-[3-(Dimethylamino)propyl]dodecanamid (73)

Umsatz 56 %

MS EI $m/z_{\text{gef.}} = 284 [M^+]$
 $m/z_{\text{ber.}} = 284,50 [M^+]$ für $C_{17}H_{36}N_2O$

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d₁, 25 °C): δ [ppm] = 0,81 (t, 3H; q-H; ³J_H = 6,94 Hz); 1,18 (m, 16H; h-H - p-H); 1,53 (m, 2H; c-H); 1,61 (m, 2H; g-H); 2,08 (t, 2H; f-H; ³J_H = 7,72 Hz); 2,19 (s, 6H; a-H); 2,35 (t, 2H; b-H; ³J_H = 6,46 Hz); 3,24 (pseudo-q, 2H; d-H; ³J_H = 6,10 Hz)

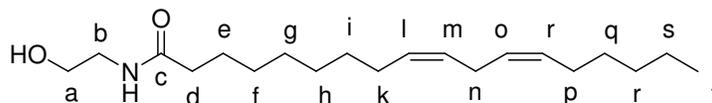


N-(2-Hydroxyethyl)tallöfettsäureamid (76)

1 g Tallöfettsäure (3,5 mmol) wurde in einer 8 ml-Druckküvette mit einer 1,5-fachen Menge an Ethanolamin (316 µl = 5,26 mmol) versetzt. Nach Zugabe eines Rührfisches wurde die Küvette mit einem Septum verschlossen und in die Mikrowellenkavität eingesetzt. Die Reaktion fand bei einer mit IR-Sensor gemessenen Temperatur von maximal 175 °C bei einer eingestrahlten Leistung von 100 W während einer Reaktionszeit von 5 min statt. Die Temperatur wurde mittels externer Luftkühlung konstant gehalten.

Umsatz 90 %

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅, 25 °C): δ [ppm] = 0,90 (m, 3H; t-H); 1,29 + 1,37 (m, 16H; e-H-i-H + q-H-s-H); 1,81 (pseudo-quint., 2H; d-H); 2,12 (m, 4H; k-H + p-H); 2,92 (m, 2H; n-H); 3,77 (q, 2H; a-H; ³J_H = 5,67 Hz); 4,02 (t, 2H; b-H; ³J_H = 5,83 Hz); 5,50 (m, 4H; l-H + m-H + o-H + r-H)



6 Literaturverzeichnis

- 1 (a) A. K. Bose, B. K. Barik, C. Mathur, D. R. Wagle, M. Manhas; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5587
- 2 M. Panunzio, E. Campana, P. Vicennati, G. Breviglieri in “*Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), 1-30 September 2001*”, <http://www.mdpi.org/ecsoc-5/e0010/e0010.htm>
- 3 C. Yang, W. V. Murray, L. J. Wilson; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1783
- 4 R. Grigg, W. Martin, J. Morris, V Sridharan; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4899
- 5 M. Lamberto, D. F. Corbett, J. D. Kilburn; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1347
- 6 A. K. Bose, B. K. Banik, K. J. Barakat, M. S. Manhas; *Synlett* **1993**, 575
- 7 A. Harm, „Dielektrische Heizung in der Tabak- und Zigarettenindustrie“ *Elektrowärme-Technik* **4 1958**, *1*, 11
- 8 H. J. Martin, “Dielektrische Trocknung feuchter keramischer Massen”, *Elektrotechnik* **4 1950**, *9*, 314
- 9 K. Brinkmann, E. Marderwald, „Dielektrische Trocknung der Papierisolation von Hochspannungskabeln“, *ETZ-A* **73 1960**, *14*, 449
- 10 S. Brockhuizen, A. Schilenburg, „Tot dusverre Verkregen Resultaten Met Het Hoogfrequent Bakken van Brood“ *Bakkerij-Wetenschap* **1950**
- 11 U. Kriebel, “Grenzen des Hochfrequenz-Schweißens von Kunststoffen”, *Elektro-Technik* **1960**, *15/16*, 128

- 12 J. Pound, „Dielektrische Erwärmung zur Kunststoffharzverleimung von Holz“, *Elektrowärme* 17 **1959**, 5/6, 189
- 13 H. H. Halling, „Hochfrequenztrocknung einer keramischen Masse“, *Elektrowärme* 18 **1960**, 3, 62
- 14 C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6408
- 15 M. Iannelli, C. Koopmans, P. Kerep, M. Klink, S. Schmitz, S. Sinnwell, *Tetrahedron* **2006**, 62 (19), 4709
- 16 B. L. Hayes, „Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light“, CEM Publishing, Matthews **2002**
- 17 J. P. Tierney, P. Lidstrom, „*Microwave Assisted Organic Chemistry*“, Taylor & Francis Group, Abingdon **2004**
- 18 C. O. Kappe, A. Stadler, „*Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*“, Wiley VCH, Weinheim **2005**
- 19 P. A. Tipler, „Physik“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, korrigierter Nachdruck der 1. Aufl., 1995
- 20 www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html
- 21 www.ict.fraunhofer.de/deutsch/projects/production/mwp/grundl.html#a2
- 22 H. Püschner, „Wärme durch Mikrowellen“ **1964**, Phillips Technische Bibliothek
- 23 D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1
- 24 C. Gabriek, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213

- 25 a) D. V. Stass, J. R. Woodward, C. R. Timmel, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 15; b) C. R. Timmel, P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 401; c) J. R. Woodward, R. J. Jackson, C. R. Timmel, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 376
- 26 A. Loupy, "Microwaves in Organic Synthesis" Volume 1, 2nd Edition **2006**, WILEY-VCH
- 27 www.CEM.de
- 28 A. W. Hull, "The Measurement of Magnetic Fields of Medium Strength by Means of a Magnetron" in *Physical Review* **1923**, Heft 22, 279; Physical Review Online Archive PROLA
- 29 A. Saoudi, J. Hamelin, H. J. Benhaoua; *Chem. Res. (S)* **1996**, 492
- 30 U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2909
- 31 www.radartutorial.eu/16.explanations/ex19.de.html
- 32 www.radartutorial.eu/08.transmitters/tx08.de.html
- 33 www.Wikipedia.de
- 34 a) D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 674; b) R. Saillard, M. Poux, J. Berlan, M. Audhuy-Peaudecerf, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4033; c) F. Chemat, E. Esveld, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 735
- 35 <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/waves/magnetron.html>
- 36 J.-S. Schanche, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 293; Biotage AB (ehemals Personal Chemistry AB), www.personalchemistry.com; www.biotage.com

- 37 a) K. C. Westaway, R. Gedye, *J. Microwave Power* **1995**, *30*, 219; b) F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, E. Diez-Barra, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, *4*, 373
- 38 L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199
- 39 a) N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1943-1946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1863; b) C. R. Strauss, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3741, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3589
- 40 D. Karstädt, K.-P. Möllmann, M. Vollmer, *Physik in unserer Zeit*, **2004**, *35. Jahrgang*, 2, Ergänzung
- 41 a) D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, A. Miciak, Sz. Bednarz, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 649; b) M. Lukasiewicz, D. Bogdal, J. Pielichowski, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1269
- 42 M. Hajek in *Microwaves in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 435
- 43 a) H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 1057; b) X. Zhang, C. S.-M. Lee, D. M. P. Mingos, D. O. Hayward, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 129; c) X. Zhang, D. O. Hayward, M. P. Mingos, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 33
- 44 C. O. Kappe, A. Stadler, *Microwave Assisted Combinatorial Chemistry*, in *Microwaves in Organic Synthesis* (Ed.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 405; A. Stadler, C. O. Kappe, in *Microwave-Assisted Organic Synthesis* (Eds.: P. Lindström, J. P. Tierney), Blackwell Publishing, Oxford, **2005**, chapter 7
- 45 R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 368
- 46 Homogene Übergangsmetallkatalyse: a) M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717; b) K. Olofsson, M. Larhed, in *Microwave-Assisted Organic Synthesis* (Hrsg.: P. Lindström, J. P. Tierney), Blackwell, Oxford, **2004**, Kap. 2

- 47 F.-R. Alexandre, A. Berecibar, R. Wrigglesworth, T. Besson, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1413
- 48 F.-R. Alexandre, A. Berecibar, T. Besson, *Tetrahedron* **2002**, 43, 3911
- 49 V. Molteni, M. M. Hamilton, L. Mao, C. M. Crane, A. P. Termin, D. M. Wilson, *Synthesis* **2002**, 1669
- 50 J. Westman, R. Lundin, J. Stahlberg, M. Ostbye, A. Franzen, A. Hurynowicz, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **2005**, 5, 565
- 51 G. Giacomelli, A. Porcheddu, M. Salaris, M. Taddei, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 537
- 52 N. Yu. Gorobets, B. Yousefi, C. O. Kappe, *Tetrahedron* **2004**, 60, 8633
- 53 J. Siu, I. R. Baxendale, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 160
- 54 M. C. Bagley, R. Lunn, X. Xiong, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8331
- 55 M. C. Bagley, D. D. Hughes, H. M. Sabo, P. H. Taylor, X. Xiong, *Synlett* **2003**, 1443
- 56 G. Giacomelli, L. De Luca, A. Porcheddu, *Tetrahedron* **2003**, 59, 5437
- 57 Q. Su, A. B. Beeler, E. Lobkovsky, J. A. Porco, J. S. Panek, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2149
- 58 J. R. Baxendale, A.-I. Lee, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2002**, 1850
- 59 T. Durand-Reville, L. B. Gobbi, B. L. Gray, S. V. Ley, J. S. Scott, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3847
- 60 G. Nordmann, S. L. Buchwald, *J. Am. Soc.* **2003**, 125, 4978
- 61 B. M. Trost, O. R. Thiel, H.-C. Tsui, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13155

- 62 Cycloadditionen: A. de la Hoz, A. Diaz-Ortis, A. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Chem.* **2000**, 3659
- 63 B. M. Trost, M. L. Crawley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9328
- 64 D. C. G. A. Pinto, A. M. S. Silva, L. M. P. M. Almeida, J. R. Carrillo, A. Diaz-Ortiz, A. de la Hoz, J. A. S. Cavaleiro, *Synlett* **2003**, 1415
- 65 N. Kaval, W. Dehaen, C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 154
- 66 N. Kaval, J. Van der Eycken, J. Caroen, W. Dehaen, G. A. Strohmeier, C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *J. Comb. Chem.* **2003**, 5, 560
- 67 K. Olofsson, S.-Y. Kim, M. Larhed, D. P. Curran, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4539
- 68 C. Wetter, A. Studer, *Chem. Commun.* **2004**, 174
- 69 a) A. Stadler, C. O. Kappe, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 919; b) A. Stadler, C. O. Kappe, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3915
- 70 C. Lindquist, U. Tedebark, O. Ersoy, P. Somfai, *Synth. Commun.* **2003**, 33, 2257
- 71 W.-M. Dai, D. S. Guo, L.-P. Sun, X.-H. Huang, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2919
- 72 A. Finaru, A. Berthault, T. Besson, G. Guillaumet, S. Bertaina-Raboin, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2613
- 73 R. Pérez, T. Beryozkina, O. I. Zbruyev, W. Haas, C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* **2002**, 4, 501
- 74 a) C. G. Blettner, W. A. König, W. Stenzel, T. Schotten, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3885; b) B. Sauvagnat, F. Lamaty, R. Lazaro, J. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41,

- 6371; c) J. J. Vanden Eyden, D. Rutot, *Tetrahedron* **1999**, 55, 2687; d) A. Porcheddu, G. F. Ruda, A. Sega, M. Taddei, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 907; e) M. Xia, Y.-G. Wang, *J. Chem. Res. Synop.* **2002**, 173; f) M. Xia, Y.-G. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7703; g) M. Xia, Y.-G. Wang, *Synthesis* **2003**, 262
- 75 a) M.-J. Lin, C.-M. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8739; b) W.-B. Yeh, M.-J. Lin, M.-J. Lee, C.-M. Sun, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 185
- 76 a) P. M. Bendale, C.-M. Sun, *J. Comb. Chem.* **2002**, 4, 359; b) C.-Y. Wu, C.-M. Sun, *Synlett* **2002**, 1709; c) W.-J. Chang, W.-B. Yeh, C.-M. Sun, *Synlett* **2003**, 1688; d) W.-B. Yeh, C.-M. Sun, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 279; e) M.-J. Lee, C.-M. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 437; f) C.-L. Tung, C.-M. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1159
- 77 Aufgrund der manchmal extrem hohen Reaktionstemperaturen kann es zur Zersetzung des Katalysators und zur Abscheidung von Metall an der Innenwand des Reaktionsgefäßes kommen. Dies kann zu Lichtbögen führen die möglicherweise das reaktionsgefäß zerstören. Zu Einzelheiten über Lichtbögen unter Mikrowellenbedingungen siehe: A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1521
- 78 A. Stadler, B. H. Yousefi, D. Dallinger, P. Walla, E. Van der Eycken, N. Kaval, C. O. Kappe, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 707
- 79 K. S. A. Vallin, P. Emilsson, M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6243
- 80 G. K. Datta, K. S. A. Vallin, M. Larhed, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 107
- 81 M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295
- 82 M. M. S. Andappan, P. Nilsson, M. Larhed, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 97
- 83 N. E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2973

- 84 A. Fürstner, G. Seidel, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 541
- 85 A. Bengtson, A. Hallberg, M. Larhed, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1231
- 86 M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165
- 87 M. Erdélyi, V. Langer, A. Karlén, A. Gogoll, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 834
- 88 O. S. Miljanic, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, 29
- 89 N.-F. K. Kaiser, U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 2
- 90 N.-F. K. Kaiser, U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3596
- 91 B. M. Trost, N. G. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14320
- 92 a) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012
- 93 K. G. Mayo, E. H. Nearhoof, J. J. Kiddle, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1567
- 94 S. Garbacia, B. Desai, O. Lavastre, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9136
- 95 M. G. Organ, S. Mayer, F. Lepifre, B. N`Zemba, J. Khatri, *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 211
- 96 C. Yang, W. V. Murray, L. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1783
- 97 a) R. Grigg, W. Martin, J. Morris, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4899; b) D. Balan, H. Adolfsson, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3089
- 98 J. Elfskind, K. Undheim, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2837

- 99 A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1856
- 100 A. Stadler, S. Pichler, G. Horeis, C. O. Kappe, *Tetrahedron* **2002**, 58, 3177
- 101 W. Stadlbauer, O. Schmut, T. Kappe, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1005
- 102 A. Steinreiber, A. Stadler, S. F. Mayer, K. Faber, C. O. Kappe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6283
- 103 L. R. Lampariello, D. Piras, M. Rodriguez, M. Taddei, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7893
- 104 I. T. Raheem, S. N. Goodman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 706
- 105 F. Lehmann, A. Pilotti, K. Luthman, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 145
- 106 N. E. Leadbeater, H. M. Torenus, H. Tye, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 135
- 107 N. J. McLean, H. Tye, M. Whittaker, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 993
- 108 P. Dupau, R. Epple, A. A. Thomas, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 421
- 109 J. Freitag, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chem.* **2003**, 5, 291
- 110 M. Takahashi, K. Oshima, S. Matsubara, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9201
- 111 F. Mathew, K. N. Jayaprakash, B. Fraser-Reid, J. Mathew, J. Scicinski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9051
- 112 H. Mohan, E. Gemma, K. Ruda, S. Oscarson, *Synlett* **2003**, 1255
- 113 E. Söderberg, J. Westman, S. Oscarson, *J. Carbohydr. Chem.* **2001**, 20, 397
- 114 Y.-J. Cherng, *Tetrahedron* **2000**, 56, 8287

- 115 G. R. Brown, A. J. Foubister, C. A. Roberts, S. L. Wells, R. Wood, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3917
- 116 Y.-J. Cherng, *Tetrahedron* **2002**, 58, 887
- 117 Y.-J. Cherng, *Tetrahedron* **2002**, 58, 1125
- 118 Y.-J. Cherng, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4931
- 119 J. Pielichowski, E. Dziki, J. Polaczek, *Polym. J. Chem. Technol.* **2003**, 5, 3
- 120 K. Faghihi, M. Hagibeygi, *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2307
- 121 A. A. Caouthar, A. Loupy, M. Bortolussi, J.-C. Blais, L. Dubreucq, A. Meddour, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 6480
- 122 N. Li, J. Lu, S. Yao, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 559
- 123 H. Yeganeh, B. Tamami, I. Ghazi, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 2059
- 124 K. Faghihi, *Chin. J. Polym. Sci.* 2004, 22, 343
- 125 K. Faghihi, K. Zamani, A. Mirsamie, S. Mallakpour, *Polym. Int.* **2004**, 53, 1226
- 126 K. Faghihi, M. Hagibeygi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 3447
- 127 S. Mallakpour, E. Kowsari, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 435
- 128 S. Sinnwell, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 160
- 129 S. Sinnwell, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1335
- 130 F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C. H. Abeln, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1895

- 131 R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, R. M. Paulus, H. M. L. Thijs, S. Hoepfener, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Polymer* **2006**, *47*, 75
- 132 F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5025
- 133 R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 10
- 134 R. Hoogenboom, R. M. Paulus, A. Pilotti, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1556
- 135 P. Kerep, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 707
- 136 D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1
- 137 X. M. Fang, R. Hutchen, D. A. Scola, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 518
- 138 X. M. Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang, D. A. Scola, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2264
- 139 L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, K. Wan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1749
- 140 L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 2657
- 141 Z. J. Yu, L. J. Liu, R. X. Zhuo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 13
- 142 G. Sivalingam, N. Agarwal, G. Madras, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 1450
- 143 M. Iannelli, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 349
- 144 M. Iannelli, V. Alupei, H. Ritter, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1509

- 145 E. Bezdushna, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1087
- 146 P. Eckstein, H. Ritter, *Des. Monom. Polym.* **2005**, 8, 601
- 147 F. Fischer, R. Tabib, R. Freitag, *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 403
- 148 J.-F. Zhu, Y.-J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8593
- 149 Z. Cheng, X. Zhu, N. Zhou, Z. Zhang, *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, 72, 695
- 150 S. Delfosse, H. Wie, A. Demonceau, A. F. Noels, *Polym. Prepr.* **2005**, 46, 295
- 151 H. Zhang, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1225
- 152 M. Leenen, F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *e-Polymers* **2005**, 71
- 153 D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 3rd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2001**
- 154 E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen* **2001**, 8. Aufl., Wiss. Verl.-Ges. Stuttgart
- 155 A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, 23, 2821
- 156 Y. Isobe, A. Sudo, T. Endo, *Macromolecules* **2006**, 39 (23), 7783
- 157 A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1995**, 28, 8406
- 158 H. S. Ashbaugh, M. E. Paulaitis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 5531
- 159 J. Francois, E. Beaudoin, O. Borisoy, *Langmuir* **2003**, 19, 10011
- 160 I. Lemanowicz, „Tertiäre Erdölförderung, Dampf-Fluten mit mobilitätsreduzierenden Tensidschäumen“, Shaker Verlag **1995**

- 161 www.stockhausen.com
- 162 M. Chaplin, South Bank University, London: www.sbu.ac.uk/water/microwave.html,
13.03.2007
- 163 K.-P. Möllmann, M. Vollmer, *Physik in unserer Zeit* **2004**, 35 (1), 38
- 164 CD Römpp Chemie Lexikon, 9. korrigierte und verbesserte Auflage, Version 1.0,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- 165 Falbe (Hrsg.), *Surfactants in Consumer Products*, Berlin: Springer **1987**, 279-284
- 166 Jacobi und Löhr, *Detergents and Textile Washing*, Weinheim: VCH
Verlagsgesellschaft **1987**, 94-100, 186, 193
- 167 P. Nuhn, *Naturstoffchemie* (2), 575
- 168 <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/naturstoffe.htm>
- 169 <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/aufheller.htm>
- 170 W. Sanger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343
- 171 G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851
- 172 G. Schmid in „*Comprehensive Supramolecular Chemistry*“, J. Szejtli, T. Osa (Hrsg.),
Band 3, Pergamon Press, 1. Aufl., **1996**
- 173 L. Liu, Q.-X. Guo, *J. Incl. Phen. Macro.* **2002**, 42, 1
- 174 M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2085
- 175 P. Buchwald, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 6864

- 176 a) E. Tepper, O. Sadowski, H. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3171;
b) Corrigendum: E. Tepper, O. Sadowski, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6253;
Angew. Int. Ed. **2005**, *44*, 6099
- 177 O. Kretschmann, S. W. Choi, M. Miyauchi, I. Tomatsu, A. Harada, H. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4361
- 178 S. Schmitz, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2005**, *117* (35), 5803-5806; S. Schmitz, H. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5658

Anhang

- P (max.) : eingestellte maximale Leistung / W
 P (err.) : erreichte Leistung / W
 T (max.) : eingestellte maximale Temperatur / °C
 T (err.) : erreichte Temperatur / °C
 Druck : bei der Reaktion erreichter Druck / bar
 T : Reaktionszeit / min
 Kühlung : manuell eingestellte Luftkühlung / PSI
 Ramp : Aufheizzeit / min
 * : nicht konstante Leistungseinstrahlung durch das Erreichen einer zu hohen Temperatur bzw. eines zu hohen Drucks

Umsetzung von M-PAG Amin 750 (1) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 1: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 79 | 100 | 123 | 133 | 150 | 157 |
| Druck / bar | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 1 |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 3 | 24 | 47 | 60 | 61 | 65 |

Tabelle 2: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 2 | 12 | 15 | 23 | 32 | voll |
| Umsatz / % | 24 | 27 | 42 | 43 | 47 | 57 |

Tabelle 3: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 72 | 106 | 120 | 134 | 138 | 154 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 3 | 25 | 50 | 47 | 57 | 58 |

Tabelle 4: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 127 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 1-2 | 8 | 16 | 22 | 26 | voll |
| Umsatz / % | 14 | 35 | 41 | 47 | 56 | 56 |

Tabelle 5: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-------------|-------|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 113 | 188 | 204 | 180 | 175- 203 | 225 |
| Druck / bar | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 0,2-0 | 0,2-0 |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 3 | 25 | 40 | 47 | 56 | 54 |

Tabelle 6: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-------------|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 130 | 136- 184 | 199 | 204 | 220 | 215 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 8 | 21 | 27 | 39 | 51 | 52 |

Tabelle 7: geschlossenes System; Fo-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 175 | 208 | 240 | 238- 225 | 249 | 250 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 7 | 28 | 46 | 48 | 57 | 56 |

Tabelle 8: offenes System; Fo-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 157 | 140 | 208 | 231 | 244 | 239 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 7 | 16 | 28 | 36 | 50 | 41 |

Tabelle 9: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 226 | 226 | 226 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 180 | 180 | 180 |
| Druck / bar | 1,1 | 1,1 | 1,2 |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 10 | 8 | 8 |
| Umsatz / % | 69 | 47 | 55 |

Tabelle 10: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 180 | 180 | 180 |
| Druck / bar | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 4 | 8 | 10 |
| Umsatz / % | 58 | 54 | 54 |

Tabelle 11: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 113 | 226 | 338 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 250 | 214 | 224 |
| Druck / bar | 1,3 | 1,5 | 1,8 |
| t / min | 12 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 43 | 87 | 100 |

Tabelle 12: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 226 | 226 | 226 | 226 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 150 | 200 | 250 |
| P (err.) / W | 100 | 150 | 200 | 250 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 156 | 175 | 188 | 213 |
| Druck / bar | 0,6 | 0,8 | 1 | 1,3 |
| t / min | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 62 | 74 | 79 | 90 |

Tabelle 13: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 124 | 124 | 124 | 124 | 124 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-------------|------|------|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 170 | 165 | 210- 170 | -160 | -110 |
| T (max.) / °C | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| T (err.) / °C | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Druck / bar | 0,6 | 0,6 | 0,8 | 0,6 | 0,5 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 59 | 66 | 70 | 72 | 76 |

Tabelle 14 :
geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | |
|------------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (1) / g | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 124 | 124 |

Tabelle 15:

| | | |
|-----|-------|-------|
| 1:1 | 1:1.2 | 1:1.3 |
| 1 | 1 | 1 |
| 124 | 124 | 124 |

| | | |
|---------------|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 248 | 250 |
| Druck / bar | 1,3 | 1,5 |
| t / min | 10 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 47 | / |

| | | |
|---------|---------|---------|
| 290 | 290 | 290 |
| 210-170 | 190-165 | 190-166 |
| 200 | 200 | 200 |
| 200 | 200 | 200 |
| 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| 30 | 30 | 30 |
| 32 | 32 | 32 |
| 70 | 77 | 84 |

Tabelle 16: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 338 | 338 | 338 | 338 | 338 |

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-----|-------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 | 156 |
| Druck / bar | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,3 |
| t / min | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32-20 | 20-25 | 20-30 | 20 | 20-30 |
| Umsatz / % | 55 | 72 | 77 | 82 | 84 |

Tabelle 17: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 338 | 338 | 338 | 338 | 338 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | 1,4 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 0,9 |
| t / min | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Kühlung / PSI | 10 | 10 | 15 | 15 | 30 |
| Umsatz / % | 67 | 76 | 81 | 76 | 83 |

Tabelle 18: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 | 1 : 3 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 338 | 338 | 338 | 338 | 338 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 137 | 134 | 175 | 140 | 130 |
| Druck / bar | 1,1 | 1 | 1,1 | 1 | 1,2 |
| t / min | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 56 | 75 | 76 | 81 | 82 |

Tabelle 19: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(1):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (1) / g | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 17470 | 17470 | 17470 | 17470 | 17470 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 2 | 10 | 10 | 12 | 12 |
| Umsatz / % | 31 | 57 | 74 | 83 | 87 |

Umsetzung von M-PAG Amin 1250 (2) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 20: offenes System; IR-Messung (Ramp = 2 min)

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (2) / g | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 12200 | 12200 | 12200 | 12200 | 12200 | 12200 |

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 170 | 184 | 185 | 188 | 186 | 185 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Kühlung / PSI | 25 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 58 | 77 | 79 | 77 | 78 | 75 |

Tabelle 21: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(2):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 |

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 170 | 184 | 185 | 189 | 188 | 182 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Kühlung / PSI | 5 | 5 | 9 | 10 | 10 | 10 |
| Umsatz / % | 58 | 77 | 83 | 82 | 68 | 73 |

Tabelle 22: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:2,2 | 1:3,3 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 67 | 67 | 136 | 203 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 200 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 200 | 216 | 212 | 205 |
| Druck / bar | 0,7 | 0,8 | 1 | 1,1 |
| t / min | 15 | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 48 | 40 | 68 | 82 |

Tabelle 23: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|-----|-----|-----|
| n(2):n(5) | 1:4 | 1:5 | 1:6 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 244 | 305 | 366 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 154 | 168 | 169 |
| Druck / bar | 0,7 | 1 | 1,1 |
| t / min | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 74 | 80 | 94 |

Tabelle 24: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 67 | 67 | 67 | 67 |

| | | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 150- 160 | 150- 160 | 150- 160 | 150- 160 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Druck / bar | 0,6 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 40 | 53 | 57 | 66 |

Tabelle 25: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 67 | 67 | 67 | 67 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 112 | 108 | 104 | 94 |
| T (max.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 20 | 28 | 35 | 40 |

Tabelle 26: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 220 | 162 | 155 | 151 | 147 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Druck / bar | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 53 | 66 | 67 | 67 | 80 |

Tabelle 27: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 106 | 104 | 102 | 97 | 96 |
| T (max.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 26 | 39 | 44 | 46 | 50 |

Tabelle 28: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|---------------|--------|-------|-------|
| n(2):n(5) | 1:1,2 | 1:1,2 | 1:1,2 |
| m (2) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 73 | 73 | 73 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 155 | 180 | 210 |
| Druck / bar | 0,5 | 0,7 | 1,1 |
| t / min | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 0 - 32 | 0 - 5 | 0 - 2 |
| Umsatz / % | 11 | 14 | 0 |

Umsetzung von M-PAG Amin 2000 (3) mit Methacrylsäure (5)
Tabelle 29: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|
| n(3):n(5) | 1:3 | 1:4 | 1:5 |
| m (3) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 125 | 166 | 208 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 210 | 210 | 210 |
| T (err.) / °C | 154 | 160 | 163 |
| Druck / bar | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
| t / min | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 67 | 84 | 96 |

Tabelle 30: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|
| n(3):n(5) | 1:3 | 1:4 | 1:5 |
| m (3) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 125 | 166 | 208 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 210 | 210 | 210 |
| T (err.) / °C | 165 | 169 | 167 |
| Druck / bar | 1,4 | 1,5 | 0,9 |
| t / min | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 84 | 89 | 97 |

Tabelle 31: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| n(3):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (3) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 46 | 46 | 46 | 46 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 210 | 170 | 175 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 143 | 150 | 150 | 150 |
| Druck / bar | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 27 | 47 | 45 | 50 |

Tabelle 32: Kinetik-Messung; geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(3):n(5) | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 | 1:1,1 |
| m (3) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 46 | 46 | 46 | 46 | 46 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 117 | 112 | 107 | 105 | 106 |
| T (max.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 12 | 21 | 26 | 33 | 43 |

Tabelle 33: offenes System; IR-Messung (Ramp = 2 min)

| | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 8312 | 8312 | 8312 | 8312 | 8312 | 8312 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Kühlung / PSI | 12 | 16 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| Umsatz / % | 52 | 74 | 78 | 76 | 74 | 73 |

Tabelle 34: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Kühlung / PSI | 1-2 | 8 | 8-10 | 8 | 8 | 12 |
| Umsatz / % | 67 | 75 | 68 | 64 | 66 | 62 |

Tabelle 35: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 8144 | 8144 | 8144 | 8144 |

| | | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 185- 192 | 185- 195 | 186- 191 | 178- 183 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Umsatz / % | 45 | 67 | 77 | 94 |

Tabelle 36: offenes System; Fo-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 8144 | 8144 | 8144 | 8144 |

| | | | | |
|---------------|-------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 215- 212 | 216 | 217 | 220 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Umsatz / % | 42 | 70 | 83 | 91 |

Tabelle 37: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (5) / µl | 8144 | 8144 | 8144 | 8144 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kühlung / PSI | 10 | 20 | 15 | 18 |
| Umsatz / % | 48 | 74 | 76 | 72 |

Umsetzung von M-PAG Amin 2300 (4) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 38: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(4):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (4) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 263 | 228 | 214 | 210 |
| T (max.) / °C | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| T (err.) / °C | 167 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 20 | 29 | 32 | 45 | 44 |

Tabelle 39: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(4):n(5) | 1:6 | 1:6 | 1:6 | 1:6 | 1:6 |
| m (4) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300- 260 | 235 | 220 | 215 |
| T (max.) / °C | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| T (err.) / °C | 162 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 53 | 63 | 67 | 71 | 73 |

Tabelle 40: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|--------|--------|--------|
| n(4):n(5) | 1 : 10 | 1 : 10 | 1 : 10 |
| m (4) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 366 | 366 | 366 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 200 | 300 |
| P (err.) / W | 100 | 200 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 100 | 142 | 150 |
| Druck / bar | 0,2 | 0,5 | 0,8 |
| t / min | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 26 | 33 | 45 |

Tabelle 41: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|--------|--------|--------|
| n(4):n(5) | 1 : 10 | 1 : 10 | 1 : 10 |
| m (4) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 366 | 366 | 366 |

| | | | |
|---------------|-----|-------------|-------------|
| P (max.) / W | 100 | 200 | 300 |
| P (err.) / W | 100 | 200 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 104 | 138- 134 | 134- 136 |
| Druck / bar | / | / | / |
| t / min | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 26 | 26 | 38 |

Tabelle 42: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1,5 - 2 min)

| | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| n(4):n(5) | 1 : 3 | 1 : 6 | 1 : 6 | 1 : 6 |
| m (4) / g | 10 | 10 | 10 | 20 |
| V (5) / µl | 1099 | 2198 | 2198 | 4396 |

| | | | | |
|---------------|-----------------------|--------|--------|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 150 | 186 | 186 | 190 |
| Druck / bar | keine Anzeige erfolgt | | | |
| t / min | 20 | 60 | 90 | 120 |
| Kühlung / PSI | 10 | 5 - 10 | 5 - 10 | 10 |
| Umsatz / % | 25 | 83 | 77 | 84 |

Umsetzung von M-PAG Amin 2000 (3) mit Methacrylsäure (5) im MARS®

Tabelle 43: offenes System; Fo-Messung (Ramp = 0 min)

| | | | | |
|---------------|-----|-------|-------------|-----|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 600 | 600 | 600 | 600 |
| V (5) / ml | 122 | 122 | 122 | 122 |
| P (max.) / W | 400 | 400 | 400 | 400 |
| P (err.) / W | 400 | 400 | 400 | 400 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 119 | 190 | 190 | 202 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 10 | 20 | 29 | 39 |
| Kühlung / PSI | | nicht | regulierbar | |
| Umsatz / % | 0 | 3 | 14 | 40 |

Tabelle 44: offenes System; Fo-Messung (Ramp = 0 min)

| | | | |
|---------------|-------|-------|-------|
| n(3):n(5) | 1:5 | 1:5 | 1:5 |
| m (3) / g | 600 | 600 | 600 |
| V (5) / ml | 122 | 122 | 122 |
| P (max.) / W | 800 | 800 | 1600 |
| P (err.) / W | 800 | 800 | 1600 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 190 | 218 | 220 |
| Druck / bar | s. o. | s. o. | s. o. |
| t / min | 10 | 16 | 6 |
| Kühlung / PSI | ? | ? | ? |
| Umsatz / % | 7 | 25 | 18 |

Vergleich der Umsätze verschiedener Jeffamine mit Methacrylsäure (5)**Tabelle 45:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| n(Amin):n(5) | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 |
| Nr. (Amin) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| m (Amin) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 338 | 183 | 125 | 110 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 158 | 158 | 158 | 158 |
| Druck / bar | 1,3 | 0,7 | 0,6 | 0,6 |
| t / min | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 20 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 86 | 71 | 67 | 53 |

Umsetzung von Di M-PEG Amin 500 (7) mit Methacrylsäure (5)**Tabelle 46:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 148 | 148 | 148 | 148 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 290 | 290 | 290 | 290 |
| P (err.) / W | 290 | 290 | 290 | 290 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 151 | 162 | 166 | 166 |
| Druck / bar | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| t / min | 10 | 20 | 29 | 38 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 4 | 9 | 13 | 15 |

Tabelle 47: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(5) | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 222 | 222 | 222 | 222 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 280 | 280 | 280 | 280 |
| P (err.) / W | 280 | 280 | 280 | 280 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 171 | 180 | 180 | 184 |
| Druck / bar | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 0,4 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 39 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 13 | 24 | 30 | 34 |

Tabelle 48: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(5) | 1:4 | 1:4 | 1:4 | 1:4 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 297 | 297 | 297 | 297 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 280 | 280 | 280 | 280 |
| P (err.) / W | 280 | 280 | 280 | 280 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 167 | 176 | 181 | 180 |
| Druck / bar | 0,8 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 39 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 17 | 30 | 38 | 37 |

Tabelle 49: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(5) | 1:4 | 1:4 | 1:4 | 1:4 | 1:4 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 297 | 297 | 297 | 297 | 297 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 107 | 105 |
| T (max.) / °C | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| T (err.) / °C | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Druck / bar | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 |

Tabelle 50: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(5) | 1:4 | 1:4 | 1:4 | 1:4 | 1:4 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 297 | 297 | 297 | 297 | 297 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 230 | 22 | 183 | 193 | 219 |
| T (max.) / °C | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| T (err.) / °C | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 5 | 10 | 13 | 18 | 22 |

Umsetzung von M-PAG Amin 750 (1) mit Acrylsäure (9)

Tabelle 51: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 | 183 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 112 | 138 | 152 | 171 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 1,1 |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 19 | 36 | 42 | 9 |

Tabelle 52: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|-----|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 120 | 124 | 120 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 14 | 25 | 25 |
| Umsatz / % | 23 | 35 | 38 |

Tabelle 53: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 | 183 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 84 | 118 | 132 | 147 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 9 | 29 | 41 | 41 |

Tabelle 54: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 | 183 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 | 200 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 120 | 120 | 124 | 124 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 5 | 13 | 27 | 31 |
| Umsatz / % | 19 | 33 | 37 | 43 |

Tabelle 55: offenes System; Fo-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------|-----|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 50 | 100 | 150 |
| P (err.) / W | 50 | 100 | 150 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 142 | 197 | 227 |
| Druck / bar | / | / | / |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 11 | 33 | 40 |

Tabelle 56: geschlossenes System

IR-Messung (Ramp = 1 min)

Tabelle 57: offenes System

| | | | |
|------------|-------|-------|-------|
| n(1):n(9) | 1 : 2 | 1 : 2 | 1 : 2 |
| m (1) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 183 | 183 | 183 |

| | | |
|-------|-------|-------|
| 1 : 2 | 1 : 2 | 1 : 2 |
| 1 | 1 | 1 |
| 183 | 183 | 183 |

| | | | |
|---------------|---------|---------|---------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 180 | 180 | 180 |
| Druck / bar | 1,3-1,9 | 1,3-2,4 | 1,6-2,0 |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 10 | 10 | 10-15 |
| Umsatz / % | 5 | 4 | 7 |

| | | |
|-----|-----|-----|
| 300 | 300 | 300 |
| 300 | 300 | 300 |
| 250 | 250 | 250 |
| 180 | 180 | 180 |
| / | / | / |
| 5 | 5 | 5 |
| 5 | 10 | 10 |
| 33 | 38 | 41 |

Tabelle 58: geschlossenes System

Tabelle 59: offenes System

IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | |
|------------|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:3 | 1:3 |
| m (1) / g | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 274 | 274 |

| | |
|-----|-----|
| 1:3 | 1:3 |
| 1 | 1 |
| 274 | 274 |

| | | |
|---------------|---------|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 180 | 180 |
| Druck / bar | 2,0-2,4 | 2,7 |
| t / min | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 10 | 10 |
| Umsatz / % | 15 | 4 |

| | |
|-----|-----|
| 300 | 300 |
| 300 | 300 |
| 250 | 250 |
| 180 | 180 |
| / | / |
| 5 | 10 |
| 10 | 10 |
| 49 | 51 |

Tabelle 60: geschlossenes System

Tabelle 61: offenes System

IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | |
|------------|-----|-----|
| n(1):n(9) | 1:3 | 1:3 |
| m (1) / g | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 274 | 274 |

| | |
|-----|-----|
| 1:3 | 1:3 |
| 1 | 1 |
| 274 | 274 |

| | | |
|---------------|-----|-----|
| P (max.) / W | 250 | 250 |
| P (err.) / W | 250 | 250 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 180 | 150 |
| Druck / bar | 2,6 | 1,8 |
| t / min | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 8 | 20 |
| Umsatz / % | 45 | 52 |

| | |
|-----|-----|
| 250 | 250 |
| 250 | 250 |
| 250 | 250 |
| 180 | 150 |
| / | / |
| 5 | 5 |
| 10 | 20 |
| 50 | 45 |

Umsetzung von M-PAG Amin 2300 (4) mit Acrylsäure (9)**Tabelle 62:** geschlossenes System**Tabelle 63:** offenes System

IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| n(4):n(9) | 1:10 | 1:10 | 1:10 | 1:10 | 1:10 | 1:10 |
| m (4) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / ml | 297 | 297 | 297 | 297 | 297 | 297 |

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 200 | 300 | 100 | 200 | 300 |
| P (err.) / W | 100 | 200 | 300 | 100 | 200 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 101 | 137 | 144 | 99 | 138 | 143 |
| Druck / bar | 0,2 | 0,5 | 0,8 | / | / | / |
| t / min | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Kühlung / PSI | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Umsatz / % | 21 | 29 | 34 | 18 | 20 | 28 |

Umsetzung von Di-M-PEG Amin 500 (7) mit Acrylsäure (9)**Tabelle 64:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(9) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 60 | 60 | 60 | 60 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 129 | 126 | 127 | 135 |
| Druck / bar | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Umsatz / % | 10 | 8 | 7 | 3 |

Tabelle 65: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(9) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 120 | 120 | 120 | 120 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 130 | 144 | 141 | 145 |
| Druck / bar | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,1 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Umsatz / % | 10 | 19 | 20 | 33 |

Tabelle 66: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(7):n(9) | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 | 1:3 |
| m (7) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| T (err.) / °C | 149 | 151 | 149 | 150 | 151 |
| Druck / bar | 0,5 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| Kühlung / PSI | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Umsatz / % | 26 | 32 | 33 | 29 | 33 |

Umsetzung von o-Amino-p-kresol (12) mit Laurinsäure (13)**Tabelle 67:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(12):n(13) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| m (13) / g | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 175 | 175 | 172 | 175 | 175 | 175 |
| Druck / bar | 1,7 | 5,4 | 4,5 | 5,8 | 5,8 | 5,8 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Kühlung / PSI | 2 | 2 | 4 | 10 | 10 | 10 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 69 | 77 | 84 | 88 | 92 | 92 |

Umsetzung von o-Aminophenol (15) mit Naphthalindicarbonsäure (16)

Reaktionsführung ohne Durchmischung

Tabelle 68: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 169 | 85 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300* | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 180-185 | 182 | 170-180 | 180-190 | 250 |

| | | | | | |
|---------------|--------|----|--------|-------|---------|
| Druck / bar | 8 - 12 | 9 | 8 - 9 | 9 - 8 | 14 - 15 |
| t / min | 10 | 15 | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 24 | 20 | 10- 20 | 20 | < 5 |
| Umsatz / % | 50 | 64 | 72 | 60 | 60 |

Tabelle 69: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 169 | 85 |

| | | | | | |
|---------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 225 | 225 | 210-220 | 220-230 | 280-250 |
| Druck / bar | 9 - 14 | 10 - 13 | 13 | 11 - 12 | 3 - 7 |
| t / min | 10 | 15 | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 4 - 6 | 10 | 10 - 20 | -8 | < 5 |
| Umsatz / % | 53 | 53 | 57 | 57 | 87 |

Tabelle 70: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 85 |

| | | | | |
|---------------|------|------|-----|---------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 198 | 200 | 200 | 285 |
| Druck / bar | 20* | 20* | 18 | 9 - 10 |
| t / min | 10 | 15 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 16 - 18 |
| Umsatz / % | 32 | 36 | 46 | 40 |

Tabelle 71: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 35 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 10 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 220 | 230 | 250 |
| Druck / bar | 17 | 18 | 14 |
| t / min | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | < 5 |
| Umsatz / % | 23 | 26 | 19 |

Tabelle 72: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 35 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 10 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 245 | 260 | 280 |
| Druck / bar | 16 | 19 | 5 |
| t / min | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | < 5 |
| Umsatz / % | 43 | 45 | 49 |

Tabelle 73: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,41 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,36 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 35 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 10 |

| | | | |
|---------------|------|-----|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300 | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| T (err.) / °C | 190 | 220 | 290 |
| Druck / bar | 20* | 19* | 19* |
| t / min | 20 | 20 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 51 | 53 | 53 |

Reaktionsführung mit Durchmischung

Tabelle 74: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 182 | 181 | 183 |
| Druck / bar | 11 | 6 | 13 |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 17 | 2 | 24 |
| Umsatz / % | 11 | 5 | 12 |

Tabelle 75: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 169 |

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 180 | 182 | 180 | 182 |
| Druck / bar | 11 | 9 | 11 | 11 |
| t / min | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 20 | 15 | 20 | 18 |
| Umsatz / % | 37 | 18 | 42 | 51 |

Tabelle 76: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 225 | 225 | 225 |

| | | | |
|---------------|-------|----|----|
| Druck / bar | 8 - 4 | 12 | 13 |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 6 | 6 | 4 |
| Umsatz / % | 69 | 42 | 50 |

Tabelle 77: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 169 |

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 225 | 225 | 225 | 225 |
| Druck / bar | 8 | 14 | 11 | 7 |
| t / min | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 8 | 12 | 4 | 20 |
| Umsatz / % | 51 | 45 | 62 | 59 |

Tabelle 78: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 195 | 255 | 195 |
| Druck / bar | 19 | 16 | 20* |
| t / min | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 24 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 39 | 35 | 27 |

Tabelle 79: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| V (Ti-Kat) / µl | 169 | 169 | 169 | 169 |

| | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 270 | 255 | 270 | 275 |
| Druck / bar | 18* | 18 | 17 | 17 |
| t / min | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 30 |
| Umsatz / % | 20 | 46 | 44 | 51 |

Tabelle 80: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 182 | 182 | 182 | 190 | 182 | 200 |
| Druck / bar | 8 | 6 | 18 | 7 | 19 | 18 |
| t / min | 5 | 5 | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 12 | 4 | 32 | 32 | 20 | 32 |
| Umsatz / % | 0 | 0 | 8 | 1 | 24 | 17 |

Tabelle 81: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| P (max.) / g | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / g | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 225 | 244 | 225 | 240 | 250 | 290 |

| | | | | | | |
|---------------|----|----|-------|-------|-------|-------|
| Druck / bar | 3 | 14 | 17 | 15 | 20 | 20 |
| t / min | 5 | 5 | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 28 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 31 | 23 | 50 | 29 | 57 | 53 |

Tabelle 82: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 |
| m (16) / g | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| m (p-Ts) / mg | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* | 300* | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 210 | 192 | 196 | 200 | 200 | 200 |
| Druck / bar | 20* | 20* | 20* | 20* | 20* | 20* |
| t / min | 5 | 5 | 2 x 5 | 2 x 5 | 3 x 5 | 3 x 5 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 45 | 38 | 55 | 45 | 66 | 50 |

offenes System

Tabelle 83: offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,05 |
| m (16) / g | 3,55 | 3,55 | 3,55 | 3,55 | 3,55 |
| m (Tetralin) / g | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,1 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| m (p-Ts) / mg | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 252 | 254 | 264 | 262 | 260 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 15 | 35 | 60 | 120 | 180 |
| Kühlung / PSI | / | / | / | / | / |
| Umsatz / % | 12 | 44 | 80 | 95 | 106 |

Tabelle 84: offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,05 |
| m (16) / g | 3,55 | 3,55 | 3,55 | 3,55 | 3,55 |
| m (Tetralin) / g | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,1 |
| V (Ti-Kat) / µl | 845 | 845 | 845 | 845 | 845 |

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |

Anhang

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (err.) / °C | 220 | 220 | 230 | 245 | 245 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 15 | 30 | 60 | 120 | 180 |
| Kühlung / PSI | / | / | / | / | / |
| Umsatz / % | 28 | 37 | 58 | 82 | 86 |

Tabelle 85: offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | |
|------------------------------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 4,05 |
| m (16) / g | 3,55 |
| m (NMP) / g | 12,1 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 350 |
| m (p-Ts) / mg | 100 |

Tabelle 86:

offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| n(16):n(15) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (15) / g | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,05 |
| m (16) / g | 3,55 | 3,55 | 3,55 | 3,55 |
| m (NMP) / g | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 12,1 |
| V (Ti-Kat) / µl | 845 | 845 | 845 | 845 |

| | |
|---------------|-----|
| P (max.) / W | 300 |
| P (err.) / W | 300 |
| T (max.) / °C | 300 |
| T (err.) / °C | 260 |
| Druck / bar | / |
| t / min | 120 |
| Kühlung / PSI | / |
| Umsatz / % | 5 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 260 | 260 | 260 | 260 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 15 | 30 | 60 | 180 |
| Kühlung / PSI | / | / | / | / |
| Umsatz / % | 9 | 12 | 10 | 15 |

Umsetzung von o-Amino-p-kresol (12) mit Fumarsäure (28)

Tabelle 87: offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n(28):n(12) | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 | 1 : 2,26 |
| m (12) / g | 5,52 | 5,52 | 5,52 | 5,52 | 5,52 | 5,52 |
| m (28) / g | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| m (Tetralin) / g | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 422 | 422 | 422 | 422 | 422 | 422 |
| m(p-Ts) / mg | 121 | 121 | 121 | 121 | 121 | 121 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 190 | 190 | 190 | 190 | 220 | 220 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 15 | 30 | 60 | 30 | 60 |
| Kühlung / PSI | 10 | 10 | 10 | 10 | / | / |
| Umsatz / % | 26 | 41 | 32 | 36 | 64 | 69 |

Tabelle 88: offenes System; IR-Messung (Ramp = 5 min)

| | |
|------------------------------|----------|
| n(28):n(12) | 1 : 2,26 |
| m (12) / g | 5,52 |
| m (28) / g | 2,3 |
| m (NMP) / g | 12,45 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 422 |
| m(p-Ts) / mg | 121 |
| P (max.) / W | 300 |
| P (err.) / W | 300 |
| T (max.) / °C | 300 |

| | |
|---------------|-----|
| T (err.) / °C | 220 |
| Druck / bar | / |
| t / min | 30 |
| Kühlung / PSI | / |
| Umsatz / % | 3 |

Umsetzung von o-Amino-p-kresol (12) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 89: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 5,68 | 5,68 | 5,68 | 5,68 |
| m (p-Ts) / mg | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 198 | 238 | 211 | 198 |
| Druck / bar | 5,1 | 12,7 | 16,8 | 19,4 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | / | / | 0-10 | 0-10 |
| Umsatz / % | 9 | 15 | 19 | 16 |

Tabelle 90: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 5,68 | 5,68 | 5,68 | 5,68 |
| m (p-Ts) / mg | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 240 | 248 | 253 | 172 |
| Druck / bar | 5,2 | 1,8 | 15,5 | 17,9 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | / | / | 0-10 | 0-10 |
| Umsatz / % | 11 | 14 | 10 | 7 |

Tabelle 91: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 5,68 | 5,68 | 5,68 | 5,68 |
| m (p-Ts) / mg | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |

Anhang

| | | | | |
|---------------|------|------|-----|------|
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 214 | 184 | 153 | 151 |
| Druck / bar | 17,9 | 19,4 | 19 | 18,8 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 10 | 0-32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 9 | 5 | 3 | 2 |

Tabelle 92: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 161 | 223 | 240 | 200 |
| Druck / bar | 14,1 | 18,9 | 16,8 | 13,7 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 13 | 21 | 17 | / |

Tabelle 93: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 198 | 241 | 212 | 221 |
| Druck / bar | 14,3 | 19,8 | 19,3 | 15,2 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 19 | 13 | 10 | 7 |

Tabelle 94: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / μ l | 778 | 778 | 778 | 778 |
| m (NMP) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |

| | | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* |

Anhang

| | | | | |
|---------------|------|-----|------|------|
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 142 | 151 | 141 | 226 |
| Druck / bar | 19,2 | 19 | 17,9 | 19,7 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 10 | 5 | 4 | 2 |

Tabelle 95: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 5 | 5 | 5 |
| V (5) / ml | 3,89 | 3,89 | 3,89 |
| m (Tetralin) / g | 10 | 10 | 10 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 28,4 | 28,4 | 28,4 |
| m (p-Ts) / mg | 10,9 | 10,9 | 10,9 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 178 | 170 | 160 |
| Druck / bar | / | / | / |
| t / min | 30 | 60 | 120 |
| Kühlung / PSI | / | / | / |
| Umsatz / % | 22 | 14 | 15 |

Tabelle 96: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------|
| n(12):n(5) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | n(12):n(5) | 1:1,13 |
| m (12) / g | 5 | 5 | 5 | m (12) / g | 5 |
| V (5) / ml | 3,89 | 3,89 | 3,89 | V (5) / ml | 3,89 |
| m (Tetralin) / g | 10 | 10 | 10 | m (Methylnaphthalin) / g | 10 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 976 | 976 | 976 | m (B(OH) ₃) / mg | 976 |
| m (p-Ts) / mg | 279 | 279 | 279 | m (p-Ts) / mg | 279 |
| P (max.) [W] | 300 | 300 | 300 | P (max.) / W | 300 |
| P (err.) [W] | 300 | 300 | 300 | P (err.) / W | 300 |
| T (max.) [°C] | 300 | 300 | 300 | T (max.) / °C | 300 |
| T (err.) [°C] | 155 | 161 | 163 | T (err.) / °C | 154 |
| Druck [bar] | / | / | / | Druck / bar | / |
| t [min] | 15 | 30 | 60 | t / min | 30 |
| Kühlung [PSI] | / | / | / | Kühlung / PSI | / |
| Umsatz [%] | 19 | 32 | 33 | Umsatz / % | 41 |

Umsetzung von o-Amino-p-kresol (12) mit Acrylsäure (9)**Tabelle 97:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(9) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 629 | 629 | 629 | 629 |
| m (Toluol) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* |

| | | | | |
|---------------|------|------|------|-----|
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 187 | 204 | 221 | 232 |
| Druck / bar | 19,8 | 17,7 | 16,3 | 20 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 4 | 9 | 7 | 3 |

Tabelle 98: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(9) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 629 | 629 | 629 | 629 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 210 | 209 | 282 | 303 |
| Druck / bar | 19,8 | 17,8 | 19,6 | 18,7 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 9 | 6 | / | / |

Tabelle 99: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| n(12):n(9) | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (9) / µl | 629 | 629 | 629 | 629 |
| m (Tetralin) / g | 2,42 | 2,42 | 2,42 | 2,42 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 196 | 196 | 196 | 196 |
| m (p-Ts) / mg | 56 | 56 | 56 | 56 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300* | 300* | 300* | 300* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 230 | 150 | 152 | 247 |
| Druck / bar | 17,8 | 15,5 | 20,1 | 20,1 |
| t / min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 2 | 1 | / | / |

Tabelle 100: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------------------|--------|------------------------------|--------|--------|
| n(12):n(9) | 1:1,13 | n(Amin):n(Säure) | 1:1,13 | 1:1,13 |
| m (12) / g | 5 | m (Amin) / g | 5 | 5 |
| V (9) / ml | 3,15 | V (Säure) / ml | 3,15 | 3,15 |
| m (Toluol) / g | 10 | m (Tetralin) / g | 10 | 15 |
| m (B(OH) ₃) / mg | 976 | m (B(OH) ₃) / mg | 976 | 976 |
| m (p-Ts) / mg | 279 | m (p-Ts) / mg | 279 | 279 |
| P (max.) / W | 300 | P (max.) / W | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | P (err.) / W | 300 | 300 |

| | | | | |
|---------------|-----|---------------|-----|-----|
| T (max.) / °C | 300 | T (max.) / °C | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 135 | T (err.) / °C | 177 | 161 |
| Druck / bar | / | Druck / bar | / | / |
| t / min | 1 | t / min | 3 | 5 |
| Kühlung / PSI | / | Kühlung / PSI | / | / |
| Umsatz / % | 6 | Umsatz / % | 12 | 18 |

Umsetzung von *N,N*-Dimethylphenylen-1,4-diamin (50) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 101: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| n(50):n(5) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (50) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / µl | 623 | 623 | 623 | 623 |

| | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 150 | 150 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 150 | 150 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 125 | 134 | 175 | 156 |
| Druck / bar | 2 | 2,5 | / | / |
| t / min | 5 | 10 | 7,5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 28 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 46 | 60 | 62 | 65 |

Tabelle 102: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| n(50):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| m (50) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (5) / ml | 1,245 | 1,245 | 1,245 | 1,245 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----------|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 180 | 178 | 184 | 175 |
| Druck / bar | 3,4 | 5,2 | 8,8 | 1,5 - 5,9 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 15 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 42 | 53 | 44 | 79 |

Tabelle 103: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|
| n(50):n(5) | 1:2 | 1:2 | 1:2 | n(50):n(5) | 1:2 | 1:2 |
| m (50) / g | 1 | 1 | 1 | m (50) / g | 1 | 1 |
| V (0) / ml | 1,245 | 1,245 | 1,245 | V (5) / ml | 1,245 | 1,245 |

| | | | | | | |
|---------------|------|------|------|---------------|-----|------|
| P (max.) / W | 150 | 150 | 150 | P (max.) / W | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 150 | 150 | 150* | P (err.) / W | 200 | 200* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | T (max.) / °C | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 197 | 221 | 212 | T (err.) / °C | 232 | 225 |
| Druck / bar | 10,3 | 16,1 | 19 | Druck / bar | 17 | 18,3 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | t / min | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | Kühlung / PSI | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 66 | 89 | 94 | Umsatz / % | 83 | 95 |

Umsetzung von Picolyamin (53) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 104: geschlossenes System;

Tabelle 105: offenes System

IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|---------------|-----|-----|------|------|------|
| n(53):n(5) | 1:1 | 1:1 | 1:2 | 1:2 | 1:2 |
| V (53) / µl | 939 | 939 | 939 | 939 | 939 |
| V (5) / µl | 784 | 784 | 1569 | 1569 | 1569 |
| P (max.) / W | 50 | 50 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 50 | 50 | 100* | 100* | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 195 | 188 | 181 | 184 | 204 |
| Druck / bar | 2 | 2,4 | 20 | 20 | / |
| t / min | 1 | 3 | 1 | 3 | 5 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 5 |
| Umsatz / % | 28 | 51 | 75 | 81 | 50 |

Umsetzung von 3-Amino-1H-1,2,4-triazol (55) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 106: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|------|
| n(55):n(5) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (55) / g | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| V (5) / µl | 504 | 504 | 504 | 504 |
| P (max.) / W | 100 | 150 | 200 | 300 |
| P (err.) / W | 100 | 150 | 200 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 184 | 219 | 226 | 275 |
| Druck / bar | 1,4 | 3,4 | 4,7 | 13,6 |
| t / min | 2 | 2 | 2 | 2 |

| | | | | |
|---------------|----|----|----|----|
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 75 | 94 | 97 | 0 |

Umsetzung von m-Tolylsäure (58) mit Diethylamin (59)

Tabelle 107: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| n(59):n(58) | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / μ l | 1135 | 1135 | 1135 | 1135 |

| | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 25 | 25 | 25 | 25 |
| P (err.) / W | 25 | 25 | 25 | 25 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 87 | 94 | 101 | 96 |
| Druck / bar | 1,9 | 2 | 2,4 | 2,2 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nebenprodukt / % | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabelle 108: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| n(59):n(58) | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / μ l | 1135 | 1135 | 1135 | 1135 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 75 | 75 | 75 | 75 |
| P (err.) / W | 75 | 75 | 75 | 75 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 172 | 177 | 181 | 180 |

| | | | | |
|------------------|------|----|------|----|
| Druck / bar | 14,7 | 15 | 15,2 | 15 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 19 | 25 | 31 | 33 |
| Nebenprodukt / % | 6 | 7 | 6 | 9 |

Tabelle 109: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| n(59):n(58) | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 1135 | 1135 | 1135 | 1135 |

| | | | | |
|------------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100* | 100 | 100 | 100* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 205 | 204 | 205 | 197 |
| Druck / bar | 19 | 18,5 | 18,5 | 19 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 32 | 36 | 41 | 43 |
| Nebenprodukt / % | 9 | 9 | 11 | 10 |

Tabelle 110: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| n(59):n(58) | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 | 1,5:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 1135 | 1135 | 1135 | 1135 |

| | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|

| | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 213 | 200 | 211 | 211 |
| Druck / bar | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 7 | 9 | 8 | 9 |
| Nebenprodukt / % | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabelle 111: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-----|-------|-----|-----|
| n(59):n(58) | 1:1 | 1,3:1 | 1:1 | 1:1 |
| | a) | b) | c) | d) |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 757 | 984 | 757 | 757 |

| | | | | |
|------------------|------|------|------|------|
| P (max.) / W | 200 | 200 | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 200* | 200* | 200* | 200* |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 252 | 225 | 280* | 300* |
| Druck / bar | 16 | 20 | 20 | 14 |
| t / min | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 46 | 46 | 42 | 37 |
| Nebenprodukt / % | 7 | 8 | 10 | 6 |

Tabelle 112: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| n(58):n(59) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 757 | 757 | 757 | 757 |
| m (60) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 200 | 200 | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 200 | 200 | 200 | 200 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 270 | 260 | 214 | 272 |
| Druck / bar | 13 | 12 | 11 | 11 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 38 | 43 | 45 | 44 |
| Nebenprodukt / % | 6 | 8 | 10 | 10 |

Tabelle 113: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| n(58):n(59) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 757 | 757 | 757 | 757 |
| m (60) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | | | |
|---------------|------|-----|-----|------|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 286 | 285 | 275 | 227 |
| Druck / bar | 15,4 | 13 | 15 | 14,5 |

Anhang

| | | | | |
|------------------|----|----|----|----|
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 44 | 45 | 53 | 53 |
| Nebenprodukt / % | 10 | 13 | 16 | 23 |

Tabelle 114: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| n(58):n(59) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 757 | 757 | 757 | 757 |

| | | | | |
|------------------|------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 200 | 200 | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 200 | 200 | 200 | 200 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 248 | 225 | 213 | 220 |
| Druck / bar | 12,6 | 13 | 12 | 14 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 43 | 47 | 48 | 50 |
| Nebenprodukt / % | 6 | 7 | 7 | 9 |

Tabelle 115: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| n(58):n(59) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (58) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (59) / µl | 757 | 757 | 757 | 757 |

| | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |

| | | | | |
|------------------|------|-----|-----|------|
| T (err.) / °C | 210 | 220 | 216 | 217 |
| Druck / bar | 12,5 | 13 | 15 | 13,8 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 47 | 49 | 52 | 52 |
| Nebenprodukt / % | 8 | 9 | 11 | 13 |

Umsetzung von Nicotinsäure (63) mit Diethylamin (59)

Tabelle 116: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| n(59):n(63) | 2:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 |
| V (59) / µl | 1673 | 1673 | 1673 | 1673 | 1673 | 1673 |
| m (63) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 197 | 208 | 208 | 198 | 220 | 214 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 17 | 24 | 34 | 28 | 36 | 42 |
| Nebenprodukt / % | 3 | 6 | 9 | 3 | 10 | 11 |

Tabelle 117: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-------------|------|------|------|
| n(59):n(63) | 2:1 | 2:1 | 2:1 |
| V (59) / µl | 1673 | 1673 | 1673 |
| m (63) / g | 1 | 1 | 1 |

| | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 245 | 232 | 238 |
| Druck / bar | / | / | / |
| t / min | 5 | 10 | 20 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 30 | 41 | 54 |
| Nebenprodukt / % | 5 | 10 | 15 |

Umsetzung von *N*-Octylamin (66) mit Methacrylsäure (5)

Tabelle 118: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(66):n(5) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (66) / g | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| V (5) / ml | 1,313 | 1,313 | 1,313 | 1,313 | 1,313 |

| | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 166 | 167 | 165 | 168 | 169 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % (NMR) | 32 | 43 | 44 | 51 | 55 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 30 | 47 | 46 | 53 | 51 |

Tabelle 119: offenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n(66):n(5) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (66) / g | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| V (5) / ml | 1,313 | 1,313 | 1,313 | 1,313 | 1,313 |
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 162 | 165 | 165 | 166 | 167 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 12 | 15 | 20 | 30 | 60 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % (NMR) | 55 | 56 | 60 | 62 | 78 |
| Umsatz / % (GC/MS) | 54 | 53 | 54 | 56 | 73 |

Umsetzung von Capronsäure (69) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44)**Tabelle 120:** geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| n(44):n(69) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| | a) | b) | c) | d) |
| V (44) / ml | 1,083 | 1,083 | 1,083 | 1,083 |
| V (69) / ml | 1,079 | 1,079 | 1,079 | 1,079 |
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 250 | 250 | 250 | 250 |
| T (err.) / °C | 169 | 145 | 164 | 162 |
| Druck / bar | 6,2 | 5,8 | 5,2 | 7,7 |
| t / min | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | | | |
|---------------|----|----|----|----|
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 79 | 79 | 77 | 75 |

Umsetzung von Caprylsäure (70) und Laurinsäure (13) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44)

Tabelle 121: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | |
|------------------|------|-------|------|------------------|-----|
| n(70):n(44) | 1:1 | 1:1,5 | 1:2 | n(44):n(13) | 1:1 |
| V (44) / μ l | 875 | 1312 | 1750 | V (44) / μ l | 628 |
| V (70) / μ l | 1099 | 1099 | 1099 | m (13) / g | 1 |
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | P (max.) / W | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | P (err.) / W | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | T (max.) / °C | 300 |
| T (err.) / °C | 200 | 191 | 148 | T (err.) / °C | 151 |
| Druck / bar | 3,7 | 3,4 | 3,2 | Druck / bar | 1,9 |
| t / min | 1 | 1 | 1 | t / min | 1 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | Kühlung / PSI | 32 |
| Umsatz / % | 62 | 47 | 38 | Umsatz / % | 56 |

Umsetzung von Tallölfettsäure (75) mit Ethanolamin (74)

Tabelle 122: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(74):n(75) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (75) / g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (74) / μ l | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 |

Anhang

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 183 | 179 | 176 | 205 | 200 | 214 |
| Druck / bar | 0,6 | 1,5 | 1,8 | 1,3 | 1,9 | 2 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| Kühlung / PSI | 32 | 20 | 20 | 32 | 32 | 32 |
| U (Amid) / % | 65 | 68 | 72 | 72 | 70 | 71 |
| U (Ester) / % | 16 | 15 | 15 | 12 | 13 | 11 |

Tabelle 123: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | |
|-------------|-----|-----|
| n(74):n(75) | 1:1 | 1:1 |
| m (75) / g | 1 | 1 |
| V (74) / µl | 210 | 210 |

| | | |
|--------------------|-----|-----|
| P (max.) / W | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 208 | 216 |
| Druck / bar | 1,6 | 2,2 |
| t / min | 5 | 10 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 |
| Umsatz (Amid) / % | 57 | 68 |
| Umsatz (Ester) / % | 20 | 14 |

Tabelle 124: offenes System; IR-Messung (Ramp = 2 min)

| | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n(74):n(75) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| m (75) / g | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| V (74) / ml | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 |

| | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 172 | 164 | 157 | 155 | 173 |
| Druck / bar | / | / | / | / | / |
| t / min | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| Kühlung / PSI | / | / | / | / | / |
| Umsatz (Amid) % | 50 | 57 | 64 | 71 | 78 |
| Umsatz (Ester) / % | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 1 |

Tabelle 125: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | |
|-------------|-------|-------|-------|
| n(75):n(74) | 1:1,5 | 1:1,5 | 1:1,5 |
| m (75) / g | 1 | 1 | 1 |
| V (74) / µl | 316 | 316 | 316 |

| | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|
| P (max.) / W | 100 | 100 | 100 |
| P (err.) / W | 100 | 100 | 100 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 174 | 175 | 173 |
| Druck / bar | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| t / min | 5 | 10 | 15 |
| Kühlung / PSI | 30 | 30 | 20 |
| Umsatz (Amid) / % | 91 | 91 | 90 |
| Umsatz (Ester) / % | 0 | 2 | 2,5 |

Umsetzung von Trioctanoin (78) mit *N,N*-Dimethylamino-1-propylamin (44)
Tabelle 126: geschlossenes System; IR-Messung (Ramp = 1 min)

| | | | | |
|------------------|-----|-----|------|-----|
| n(44):n(78) | 3:1 | 3:1 | 3:1 | 3:1 |
| m (78) / g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| V (44) / μ l | 802 | 802 | 802 | 802 |
| P (max.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| P (err.) / W | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (max.) / °C | 300 | 300 | 300 | 300 |
| T (err.) / °C | 180 | 266 | 198 | 233 |
| Druck / bar | 1,8 | 6,3 | 14,2 | 4 |
| t / min | 5 | 10 | 15 | 5 |
| Kühlung / PSI | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Umsatz / % | 40 | 63 | 28 | 66 |