

α -Hydroxyanthrachinone als Kupplungsreagenzien
zur Verbesserung der Adhäsion an
Aluminiumoberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Kerstin van Wijk
aus Rahden

Bielefeld, im August 2001

Vorwort

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1993 bis Dezember 1996 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Brockmann durchgeführt.

Mein Dank gilt meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Brockmann, für die Bereitstellung dieses außerordentlich interessanten Themas, der hochqualifizierten Betreuung sowie den ausgezeichneten Rahmenbedingungen.

Die Freiheit bei der Bearbeitung, seine hilfreichen Anregungen, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie sein persönliches Engagement haben mich sehr motiviert und viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

- Herrn G. Lipinski für die Messungen ungezählter und oft problematischer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren
- allen früheren und heutigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die mir mit ihrem Fachwissen und ihrer Diskussionsbereitschaft helfen konnten
- Herrn Kolb für die Durchführung der ESCA- und DSC-Messungen
- Frau A. Scheffler für die Synthese einiger Edukte
- den ehemaligen Mitarbeitern von Prof. Dr. H.-F. Grützmacher für die Messung der Massenspektren
- allen Studenten, die im Rahmen eines Blockpraktikums ihren Beitrag geleistet haben

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. Smit für seine Motivation und meinem Mann, Ruurd van Wijk, für seine Geduld die wesentlich zum Abschluß dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern

Volker († November 1998) & Rosemarie

Schmitz

Inhaltsverzeichnis	1
1 EINLEITUNG	3
2 GRUNDLAGEN DES KLEBENS	4
2.1 ADHÄSION	4
2.2 KOHÄSION	5
2.3 OBERFLÄCHENPARAMETER	5
2.4 SCHADENSPROZESSE BEI KLEBUNGEN	6
2.5 VERBESSERUNG DER HAFTFESTIGKEIT	8
2.6 WIRKUNGSWEISE VON PRIMERN.....	8
2.7 WIRKUNGSWEISE VON KUPPLUNGSREAGENZIE	9
2.7.1 Kupplungsreagenzien.....	9
2.7.2 Korrosionsinhibitoren.....	10
2.8 ENTWICKLUNG VON HAFTVERMITTLERN UND KUPPLUNGSREAGENZIE	10
3 KLEBSTOFFE	13
3.1 POLYADDITIONSKLEBSTOFFE.....	14
3.2 POLYKONDENSATIONSKLEBSTOFFE	15
3.3 POLYMERISATIONSKLEBSTOFFE.....	16
4 ALUMINIUM	17
4.1 OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG	17
4.2 KOMPLEXBILDNER FÜR ALUMINIUM.....	19
5 METHODEN ZUR PRÜFUNG VON KLEBVERBINDUNGEN	21
6 ZIELSETZUNG	23
7 SYNTHESEPLANUNG	25
7.1 AUSWAHL DER ANTHRACHINONGRUNDKÖRPER	25
7.2 AUSWAHL DER SUBSTITUENTEN	26
7.2.1 Kupplungsreagenzien.....	26
7.2.2 Korrosionsinhibitoren.....	27
7.3 ALLGEMEINE SYNTHESWEGE ZU SUBSTITUIERTEN ANTHRACHINONEN.....	28
7.3.1 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinonderivate	28
7.3.2 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinonderivate	30
8 SYNTHESWEN	32
8.1 SYNTHESW REAKTIVER ANTHRACHINONE	32
8.2 SYNTHESW DER KUPPLUNGSREAGENZIE	35
8.2.1 Die phenolische Hydroxygruppe.....	36
8.2.2 Die Glycidylethergruppe.....	39
8.2.3 Die Aminogruppe.....	47

8.3	SYNTHESE DER KORROSION SINHIBITOREN.....	52
8.4	DAS KOMBINATIONSPRÄPARAT	55
8.5	ANTHRACHINONE FÜR OBERFLÄCHENANALYTIK.....	57
9	OBERFLÄCHENUNTERSUCHUNGEN: ANALYTIK DES CHELATBILDNERS AUF DER ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHE.....	58
9.1	FT-IR-UNTERSUCHUNGEN	58
9.2	ESCA-UNTERSUCHUNGEN	60
9.2.1	<i>Die Modelloberfläche</i>	<i>60</i>
9.2.2	<i>Das Modellbeschichtungsreagenz</i>	<i>61</i>
9.3	DSC-MESSUNGEN	62
10	KLEBVERSUCHE	65
10.1	KLEBUNGEN MIT EINEM EPOXIDHARZ.....	69
10.2	KLEBUNGEN MIT EINEM RESOL.....	74
11	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	78
12	EXPERIMENTELLER TEIL	84
12.1	ALLGEMEINES.....	84
12.2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	86
12.3	SYNTHESEN	88
12.4	KLEBVERSUCHE.....	137
13	LITERATUR.....	141

1 Einleitung

Das Verbinden gleicher oder unterschiedlicher Materialien beschäftigt die Menschheit schon seit ihrer Frühgeschichte^[1]. Die hierbei verwendeten Fügeverfahren sind so unterschiedlich wie die verwendeten Werkstoffe. Fügeteile mit porösen Oberflächen ließen sich gut durch Naturpolymere miteinander verkleben. Glatte, homogene Oberflächen wurden genietet oder geschweißt^[2].

Die Entwicklung synthetischer Klebstoffe, die 1909 mit der Erfindung und technischen Nutzung der Phenolharze durch Baekelands ihren Anfang nahm, revolutionierte das Kleben als Fügeverfahren und ermöglichte eine Anwendung auf beinahe alle Materialien. Eine rasante Entwicklung findet seit dem 2. Weltkrieg auf dem Gebiet des Metallklebens statt^[3].

Heute sind Klebverbindungen im modernen Fahrzeug- und Flugzeugbau Stand der Technik. Auch der moderner Fassadenbau ist ohne Klebelemente nicht mehr vorstellbar.

Der Grund für den steigenden Einsatz von Klebstoffen in vielen Industriebereichen ist die Tatsache, daß sich mittels Kleben Leichtbaukonstruktionen besonders gut realisieren lassen. Im Hinblick auf ständig steigende Energiepreise sind Gewichtsreduzierungen im Fahrzeugbau eine grundlegende Aufgabe der Ingenieure. Dies wird erreicht durch die Verwendung von unverstärkten und verstärkten Kunststoffen und durch die Nutzung von Leichtmetallen, wobei dem Aluminium die größte Bedeutung zukommt. Diese Werkstoffe lassen sich mit organischen Klebstoffen, wie zum Beispiel Epoxidharzen, einfach und dauerhaft zusammenfügen. Klebverbindungen ermöglichen eine flächige, gleichmäßige Kraftübertragung und Spannungsverteilung. Weiterhin ist eine Beschädigung des Werkstoffs oder ein Verändern der inneren Struktur, wie dies beim Nieten oder Schweißen notgedrungen auftritt, nicht mehr gegeben.

Der Industrie stehen mit Epoxidharzen, Phenolharzen, und Polyurethanen diverse chemisch abbindende Klebstoffe zur Verfügung, mit denen gute Festigkeiten und andere gewünschte Eigenschaften erzielt werden können. Ein großer Nachteil der Klebverbindungen ist jedoch die oft mangelnde Alterungsbeständigkeit, die nur durch sehr aufwendige Oberflächenvorbehandlungen verbessert werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist die Langzeitbeständigkeit von Aluminiumklebungen zu verbessern und Informationen über die Mechanismen des Schadenfalls zu erhalten.

2 Grundlagen des Klebens

Ein Klebstoff ist nach DIN 16921 ein nichtmetallischer Stoff, der Füge­teile durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann, ohne daß sich das Gefüge der Körper wesentlich ändert^[4].

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Terminologie und die grundlegenden Verfahrensweisen des Klebens.

2.1 Adhäsion

Über die Gesetzmäßigkeiten der Haftung von Klebschichten an Füge­teiloberflächen, die Adhäsion, existieren mehrere gleichwertige Theorien, deren gemeinsames Ziel es jedoch ist, die Festigkeit adhäsiver Bindungen aufgrund der beteiligten Bindungsmechanismen zu erklären. Hier unterscheidet man im allgemeinen zwischen *mechanischer* Adhäsion und *spezifischer* Adhäsion.

Unter *mechanischer* Adhäsion versteht man die Verklammerung des ausgehärteten Klebstoffs in den Poren oder Kapillaren der Oberflächenstruktur des Füge­teils. Diese Art der Haftung spielt hauptsächlich bei porösen Oberflächen eine größere Rolle.

Bei der *spezifischen* Adhäsion bewirken physikalische und chemische Bindungskräfte die Haftung des Polymers an der Oberfläche.

Zu den physikalischen Bindungskräften zählen die Dipol-Dipol Wechselwirkungen und die *Van-der-Waals* Kräfte. Sie besitzen jedoch eine relativ geringe Energie (< 50 kJ/mol). Diese relativ niedrigen Energieeinzelwerte können sich jedoch bei guter Benetzung der Oberfläche aufgrund erhöhter Wechselwirkungsraten zwischen Polymer und Substrat beträchtlich summieren^[5].

Bei der Chemisorption wirken die stärksten Bindungskräfte zwischen Polymer und Oberfläche. Die kovalenten, ionischen oder komplexen Bindungen haben Bindungsenergien zwischen 50 und 500 kJ/mol. Dies führt zu stark zunehmenden Festigkeitswerten der Grenzschicht, die die innere Festigkeit des Polymers übersteigen können. Chemisch an Oberflächen gebundene Substanzen können nicht wieder unter gleichen Bedingungen desorbieren. Die begrenzte Reichweite der Bindungskräfte (0,1 bis 0,2 nm) erlaubt jedoch keine Übertragung der hohen Festigkeitswerte der Grenzschicht auf das System der ganzen Klebung.

Eine weitere wichtige Stellung nehmen die Wasserstoffbrückenbindungen ein (<80 kJ/mol), deren Bindungsenergien keinesfalls mit denen der Chemisorption

vergleichbar sind. Sie können jedoch auf geeigneten Oberflächen aufgrund ihrer großen Anzahl zu hohen Festigkeiten führen^[6].

Es läßt sich zusammenfassend sagen, daß bislang noch keine universell anwendbare Adhäsionstheorie zur Verfügung steht, da die in praktischen Versuchen gemessenen Festigkeitswerte stark von den berechneten Werten abweichen.

2.2 Kohäsion

Die Kohäsion oder auch `innere Festigkeit` ist definiert als das Wirken von Anziehungskräften gleichartiger Atome oder Moleküle. Bei Klebstoffen ist sie die Summe der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymermolekülen. Die Wechselwirkungen können auch hier mechanischer, chemischer oder physikalischer Natur sein. Dies ist abhängig von der Art des Klebstoffs.

2.3 Oberflächenparameter

Die Adhäsion von Polymeren auf Oberflächen wird nicht nur durch die chemische Beschaffenheit der Polymere sondern auch in großem Maße durch die Beschaffenheit und Aktivität der Fügeiteiloberfläche bestimmt.

Man unterscheidet hier zwischen geometrischer, wahrer und wirksamer Oberfläche.

- Die *geometrische Oberfläche* ist definiert als die Größe der im realen System geklebten Fläche.
- Die *wahre Oberfläche*, auch Mikrooberfläche genannt, beinhaltet neben der geometrischen Oberfläche auch die durch Rauheit hervorgerufene Oberflächenvergrößerung. Diese Rauheit vergrößert selbst bei polierten, glatten Oberflächen die geometrische Oberfläche um ein Vielfaches. Sie beinhaltet zusätzlich die innere Oberfläche, die durch Ausbildung von Mikroporen entsteht. Sie wird üblicherweise aus der Stickstoff-Isotherme nach der Methode von *Brunauer, Emmet und Teller* abgeleitet und als BET-Oberfläche angegeben^[7]. Diese starke Oberflächenvergrößerung führt zur Erhöhung der möglichen Berührungspunkte.
- Die *wirksame Oberfläche* ist die im realen Klebsystem tatsächlich mit Klebstoffpolymer benetzte Fläche, demzufolge der Anteil der *wahren Oberfläche*, der mit dem Polymer Grenzschichtreaktionen und -wechselwirkungen eingehen kann. Morphologie und chemisches Verhalten der Metalloberfläche und des Polymers beeinflussen die wirksame bzw. aktive Oberfläche. Durch unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden werden Oxide mit variierender Morphologie ausgebildet,

die dann durch unterschiedliche Porengröße oder Porentiefe die Größe der aktiven Oberfläche bestimmen.

Zusammenfassend ergibt sich für die Größe der Oberfläche folgende Beziehung:

Wahre Oberfläche > wirksame Oberfläche > geometrische Oberfläche^[8].



Abb. 1: Oberflächenarten.

Neben den materialspezifischen Gesichtspunkten sollte die zu verklebende Oberfläche noch folgende Charakteristika aufweisen:

- Sie sollte frei von anhaftenden Fremdstoffen wie Fetten und Ölen sein. Walzfett zum Beispiel kann die Grenzschichtwechselwirkungen vollständig unterbinden und eine Adhäsion unmöglich machen. Auf der Oberfläche gebundenes Wasser verursacht ähnliche Effekte.
- Es muß sich um eine homogene Metall- oder Metalloxydoberfläche handeln. Makroskopische Kratzer oder ungleichmäßige Oxidschichten setzen die Aktivität der Oberfläche herab.

2.4 Schadensprozesse bei Klebungen

Zur Bestimmung von Schadensprozessen bei Klebungen muß der Aufbau einer Klebefuge berücksichtigt werden.

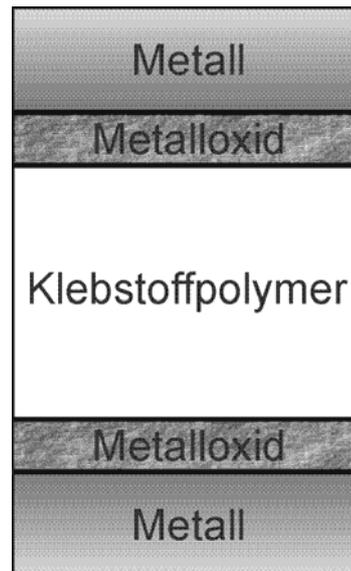


Abb. 2: Aufbau einer Klebefuge.

Die Güte einer Klebung wird durch Adhäsion und Kohäsion bestimmt. Die Ursache für das Versagen einer Klebung ist in zu hohen Belastungen mechanischer, physikalischer oder chemischer Natur zu suchen. Unter Berücksichtigung des aktuellen Kenntnisstandes der Klebstoff-Forschung sind Polymere synthetisierbar, die sich durch hinreichende Kohäsion auszeichnen. Chemische Umwandlungen oder Ermüdungserscheinungen im Polymer sind bei heute verwendeten Materialien beinahe auszuschließen. Ein Klebstoffbruch durch zu hohe mechanische Belastungen kann also weitgehend vermieden werden.

Hieraus resultierend bestimmt die Güte der Adhäsion die Festigkeit und Alterungsbeständigkeit einer Klebung. Neben den Einwirkungen von Luft, Salzen und Säuren kommt eindringendem Wasser eine besondere Bedeutung zu.

Beim Versagen einer Klebung treten primär zwei Schadensprozesse auf:

Weak boundary layer: Hierbei handelt es sich um ein unvollständig vernetztes Polymer, das durch partielle Entmischung des Klebstoffsystems in der Grenzschicht Polymer/Metalloxid entsteht. Es diffundieren Komponenten des Polymers zur Oxidschicht, lagern sich dort an und stehen für die Polymerisation nicht mehr zur Verfügung. Der Klebstoff verarmt an einer Komponente.

Bondline Korrosion: Diese Art der Korrosion beginnt an den Außenkanten der Klebung und erstreckt sich später über die ganze Klebfuge.

Durch fehlerhafte Polymerisation wird ein Eindringen von Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Salzen in die Klebfuge ermöglicht. Ein Auf- oder Ablösen der Oxidschicht mit Delamination des Polymers ist die Folge.

2.5 Verbesserung der Haftfestigkeit

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit und der Alterungsbeständigkeit können diverse Vorbehandlungsverfahren genutzt werden. Zum einen ist es notwendig mit sauberen fettfreien Metallen zu arbeiten. Zum anderen wird durch das Beizen der Metalle eine definierte aktive und auch reproduzierbare Oberfläche erzeugt. Beim Aluminium z.B. wird dies durch phosphat- oder chromhaltige Beizen erreicht. Die Vorbehandlungsmethoden gewährleisten außerdem Oxidschichten, die gute Rauheit aufweisen. Zusätzlich sollten ausschließlich frisch vorbehandelte Oberflächen verklebt werden, da durch Gas oder Wasseradsorption eine Fremdbelegung der Oxidschicht erfolgt. Dies reduziert die Aktivität dieser Schicht. Auch eine Lagerung des vorbehandelten Metalls in einer normalen Atmosphäre (Luft) führt zu nicht erwünschten Veränderungen des Oberflächenzustands durch Oxidationsprozesse. Die Einhaltung dieser Verarbeitungsparameter ist bei industriellen Fertigungsprozessen nur schwer oder gar nicht zu realisieren.

Eine weitere Möglichkeit korrosive Umwelteinflüsse zu minimieren, bietet der Einsatz von Primern, Haftvermittlern, Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren auf Basis von organischen Verbindungen. Sie konservieren aufgrund ihrer wasserabweisenden Wirkung die Oberflächeneigenschaften von Metallen und machen sie so lagerungsfähig. Die Verwendung von geeigneten Substanzen kann zu einer weiteren Erhöhung der Oberflächenaktivität führen.

Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über Beschaffenheit, Aufbau und Wirkungsweise dieser Verbindungen geben.

2.6 Wirkungsweise von Primern

Ein Primer ist ein dünner organischer Film, der die aktive Oberfläche direkt nach der Vorbehandlung schützt. Hierbei handelt es sich oft um verdünnte Lösungen oder leicht modifizierte Formulierungen des zu verwendenden Klebstoffs. Er wird durch Tauch-, Spritz- oder Walzverfahren auf das Füge teil appliziert und vorpolymerisiert.

Die Verwendung von Primern ermöglicht nicht allein eine Konservierung der Oberflächen, sondern bewirkt auch für eine bessere Benetzung mit dem Klebstoff. Da die Metalloberfläche dem Polymer chemisch angepaßt wird, wird durch Nutzung von Primern die Adhäsion in der Grenzschicht verbessert.

Häufig werden dem Primer zur weiteren Optimierung der Alterungsbeständigkeit Additive wie Chromate und Carbonate hinzugefügt.

2.7 Wirkungsweise von Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren

2.7.1 Kupplungsreagenzien

Kupplungsreagenzien sind organische, difunktionelle Verbindungen, die einerseits mit einer metallspezifischen Gruppe wasserunlösliche, stabile Komplexe zum Metall bzw. Metalloxid ausbilden und andererseits mit einer polymerspezifischen Gruppe chemisch an das Klebstoffpolymer gebunden werden. Die Verknüpfung von polymerspezifischer und metallspezifischer Gruppe erfolgt über einen Spacer, der aromatisch oder aliphatisch sein kann. Der Spacer stellt sicher, daß die polymerspezifische Gruppe nicht zu nah an der Metalloberfläche ist und so die Reaktion mit dem Klebstoffharz in sterischer Hinsicht unterbunden wird.

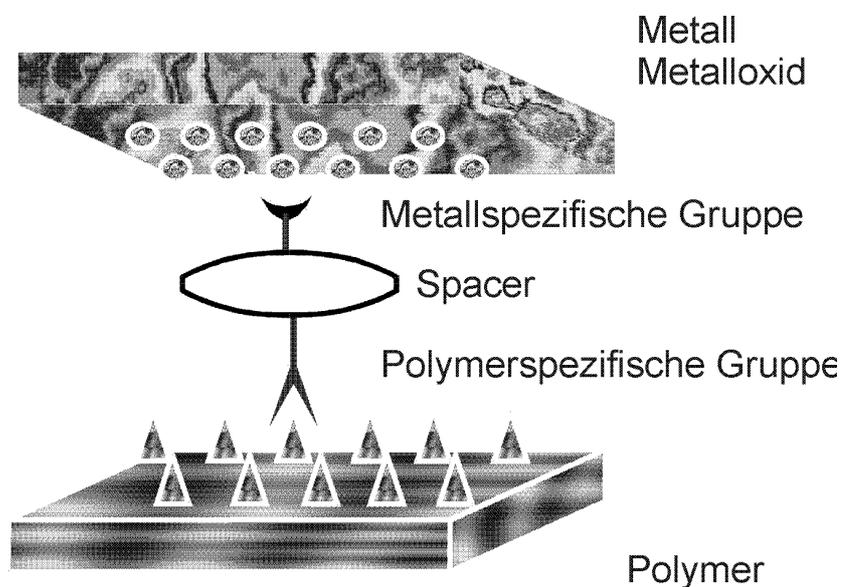


Abb. 3: Wirkungsweise von Kupplungsreagenzien.

Durch die Verwendung von Kupplungsreagenzien wird eine feste Verbindung zwischen Fügeteil und Klebstoff geschaffen. Ein Kupplungsreagenz ist wie ein Primer in der Lage

die Oberfläche zu versiegeln. Die Bindung zum Metalloxid ist hierbei jedoch sehr viel stärker, wie ein Vergleich der Bindungsenergien (*Wasserstoffbrückenbindung* und *chemische Bindung*) zeigt. Durch die Belegung des Metalloxids mit einer solchen Substanz und der daraus oft resultierenden Hydrophobisierung der Fügeiteiloberfläche, wird der Angriff von Luft und Wasser auf die Oxidschicht unterbunden. Weiterhin kann die Entmischung des Klebstoffsystems durch partielle Diffusion zur Metalloberfläche verhindert werden, da Polymer und Metall keine direkten Berührungspunkte mehr haben.

Diese Verbindungen lassen sich durch geeignete Wahl von polymerspezifischer und metallspezifischer Gruppe variabel auf unterschiedliche Metalle und Polymere abstimmen.

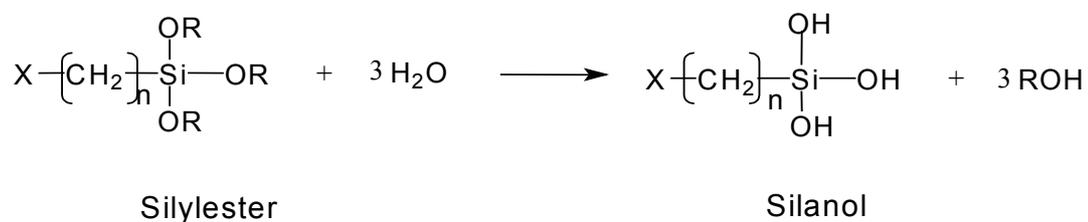
2.7.2 Korrosionsinhibitoren

Ein Korrosionsinhibitor ist definiert als *eine Substanz, die die Korrosion unterdrückt, wenn sie in kleinen Mengen zur Umgebung des Metalls gegeben wird*^[9].

Bezug nehmend auf die Wirkungsweise von Kupplungsreagenzien lassen sich Korrosionsinhibitoren entwickeln. Ersetzt man die polymerspezifische Gruppe durch einen hydrophoben Rest, z. B. eine lange aliphatische Kette, erhält man Substanzen, die optimal in der Lage sind, die Fügeiteiloberfläche durch Komplexbildung zu belegen und sie vor korrosiven Einflüssen wie Feuchtigkeit, Säuren, Basen und Sauerstoff zu schützen.

2.8 Entwicklung von Haftvermittlern und Kupplungsreagenzien

Der Einsatz von Haftvermittlern ist seit langem Stand der Technik. Hier werden vor allem Silane eingesetzt, deren allgemeiner Aufbau dem Strukturprinzip eines Kupplungsreagenzes entspricht.



R = Alkylrest

X = Polymerspezifische Gruppe

Abb. 4: Aufbau eines Silan-Haftvermittlers.

Diese Haftvermittler, auch chemische Brücken genannt, werden auf die Fügeiteiloberfläche aufgebracht. Dort unterliegt die Alkoxygruppe bei Anwesenheit von Wasser unter Ausbildung von Silanolen der Hydrolyse. Hierzu genügen kleinste Spuren von Feuchtigkeit. Das unbeständige Silanol, die eigentliche Haftgruppe, kondensiert nun auf der Oberfläche mit den Hydroxygruppen des anorganischen Substrats, bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus und/oder reagiert zu Polysiloxanen. Besonders geeignet sind Fügeiteile aus Glas, Stahl und Aluminium.

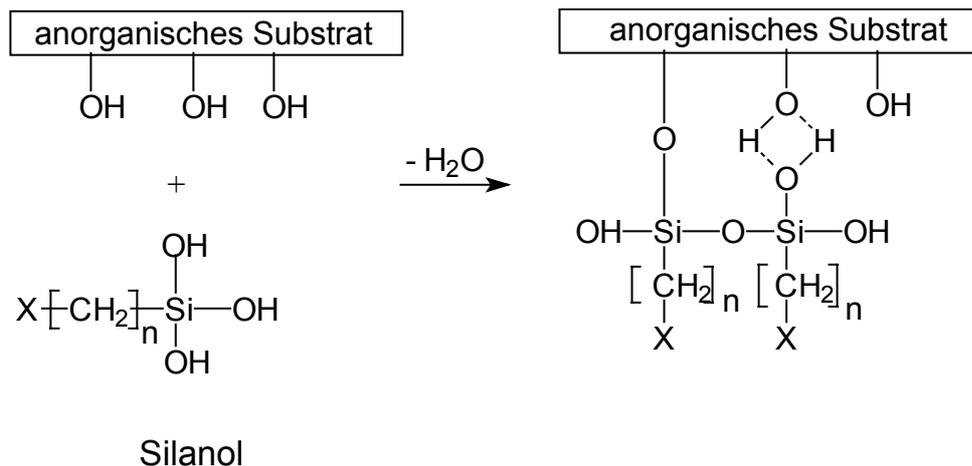


Abb. 5: Kondensationsreaktionen der Silanole.

Die polymerspezifische Endgruppe X kann in Abstimmung zu dem Klebstoffpolymer variabel gestaltet werden, z.B. ein Amin als Endgruppe für eine Polyaddition mit einem Epoxidharz.

Die Verwendung von Silanen führt zu Erhöhungen der Festigkeit und der Alterungsbeständigkeit. Dies ist zum einen auf die bei der Hydrolyse entstandenen polymeren, hydrophoben Produkte zurückzuführen und zum anderen mit der Theorie der reversiblen Hydrolyse^[10] zu erklären. Die Bindung zum Substrat ist hydrolyseempfindlich, kann jedoch immer wieder neu ausgebildet werden, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

Die oben genannte reversible Hydrolyse führt jedoch bei der Anwendung von Silanen als Kupplungsreagenzien auch zu Schwierigkeiten bei der Applikation.

Daraus resultiert die Forderung an eine neue Generation von Kupplungsreagenzien wasserunlösliche, kinetisch stabile und beständige Komplexe mit der Fügeiteiloberfläche auszubilden. Zur Auswahl von möglichen Ausgangsverbindungen bietet die analytische Chemie eine wertvolle Hilfestellung.

Es ist bekannt, daß viele organische Verbindungen mit Metallionen Komplexe ausbilden. Einen besonderen Stellenwert nehmen hier Liganden mit mehr als einer Koordinationsstelle ein, die in der Lage sind äußerst stabile Chelatkomplexe auszubilden. Es muß gewährleistet sein, daß die Komplexbildungstendenz mit dem Metallion größer ist als mit Wasser oder Sauerstoff, da die Verbindungen auf der Fügeiteiloberfläche Wasser oder Sauerstoff aus der Koordinationssphäre des Metallions verdrängen müssen. Besonders geeignete Donormoleküle für eine Anzahl von Metallen enthalten Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome zur Chelatbildung.

Tab. 1: Organische Moleküle als Chelatkomplexliganden für verschiedene Metalle.

Metall	Metallspezifische organischer Grundkörper
Kupfer	Barbiturat, Isocyanurat ^[11] , Benzotriazol ^[12]
Eisen	Tetraphenylporphyrin ^[13]
Chrom	Diarylazoverbindungen ^[14]
Zink	Salicylaldehyd, Anthranilsäure ^[15]
Aluminium	Hydroxyanthrachinon ^[16, 17] , 8-Hydroxychinolin ^[17]

Sämtliche der oben genannten Verbindungen sind auf ihre Wirkungsweise hin im Arbeitskreis von H. Brockmann untersucht worden.

Durch geeignete chemische Modifikation dieser Grundkörper können sie unter Erhalt der metallspezifischen Gruppe in Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren umgewandelt werden.

3 Klebstoffe

Neben den Oberflächenmodifikationen beeinflussen die verwendeten Klebstoffarten die Einsatzfähigkeit und Qualität einer Klebung.

Bis in die 30er Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden fast ausschließlich natürliche Klebstoffe verwendet. Der 2. Weltkrieg erforderte aufgrund von Versorgungsproblemen die Entwicklung von synthetischen Ersatzstoffen auf Basis hochpolymerer Kunststoffe, welche die Naturpolymere schnell verdrängten. Eine Einteilung dieser Substanzen nach ihrem Abbindemechanismus soll einen kurzen Überblick geben.

Tab. 2: Einteilung der Klebstoffe nach Abbindemechanismus.

Klebstoffe	
Chemisch reagierend (kalt- oder warmhärtend)	Physikalisch abbindend
- Polymerisationsklebstoffe	- Schmelzklebstoffe
- Polyadditionsklebstoffe	- Lösungsmittelklebstoffe - Dispersionsklebstoffe (fertige Polymere vorliegend)
- Polykondensationsklebstoffe	- Plastisole

Bei den physikalisch abbindenden Systemen handelt es sich um Einkomponentenklebstoffe. Sie bestehen bereits aus der Polymerverbindung und werden z. B. über Lösungsmittelsysteme oder bei erhöhter Temperatur appliziert.

Interessanter und in ihren Anwendungsmöglichkeiten vielseitiger sind die chemisch reagierenden Mehrkomponenten-Systeme. Sie werden in Bereichen der Fahrzeug- und Luftfahrtindustrie und dem Metallbau eingesetzt. Hier kommt dem Werkstoff Aluminium eine große Bedeutung zu.

Im folgenden sollen exemplarische Vertreter der verschieden chemisch abbindenden Systeme für Metallklebungen vorgestellt werden.

3.1 Polyadditionsklebstoffe

Bei den Polyadditionsklebstoffen erfolgt die Ausbildung des Klebstoffs durch Addition von polyfunktionellen Monomeren zum Makromolekül. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind Epoxidharze und Polyurethane.

Die Aushärtung eines Epoxidharzes erfolgt durch Reaktion des Basisharzes, oft Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) mit einem Härter. Man unterscheidet zwischen kalthärtenden Systemen, die mit reaktiven aliphatischen und polyfunktionellen Aminen reagieren und heißhärtenden Systemen, bei denen die weniger reaktiven aromatischen Amine oder Anhydride eingesetzt werden^[18].

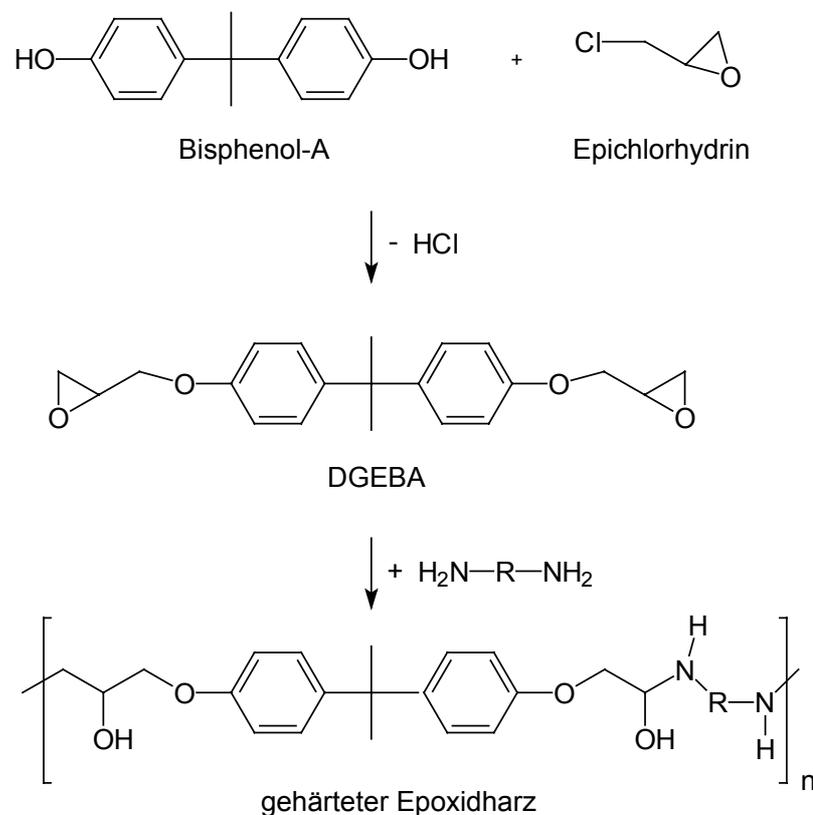


Abb. 6: Polyadditionsmechanismus zur Darstellung eines Epoxidharzes.

Die Polymerisation der Polyurethane, auch Polyisocyanatharze genannt, erfolgt durch die Reaktion von Polyisocyanaten mit polyfunktionellen Diolen, Aminen und Wasser. Bei den eingesetzten Isocyanaten kann es sich um aromatische oder aliphatische Vertreter ihrer Klasse handeln: besondere Bedeutung kommen dem Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) zu.

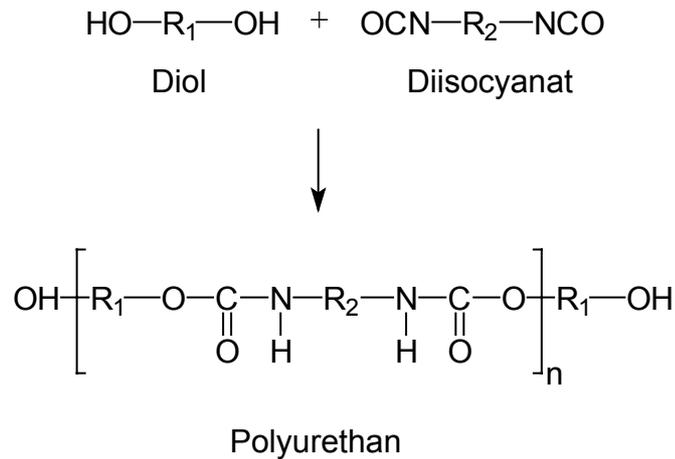


Abb. 7: Bildung eines Polyurethans.

Je nach Auswahl der Edukte können auf diese Weise lineare oder vernetzte Polymere erzeugt werden. Die Kettenlänge des verwendeten Diols entscheidet über die Sprödigkeit des Polyurethans.

3.2 Polykondensationsklebstoffe

Bei den Polykondensationsklebstoffen werden die Polymere in einer Wachstumsreaktion aus polyfunktionellen Monomeren unter Abspaltung von niedermolekularen Produkten, häufig Wasser, gebildet.

Die Phenolharze oder auch Phenoplaste, wichtige Vertreter dieser Klasse, sind Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. In einem ersten Schritt wird durch Umsetzung von Phenol und Formaldehyd im basischen Milieu ein Resol gebildet, welches bei erhöhter Temperatur oder unter Säurenkatalyse unter Wasserabspaltung das Polymer bildet.

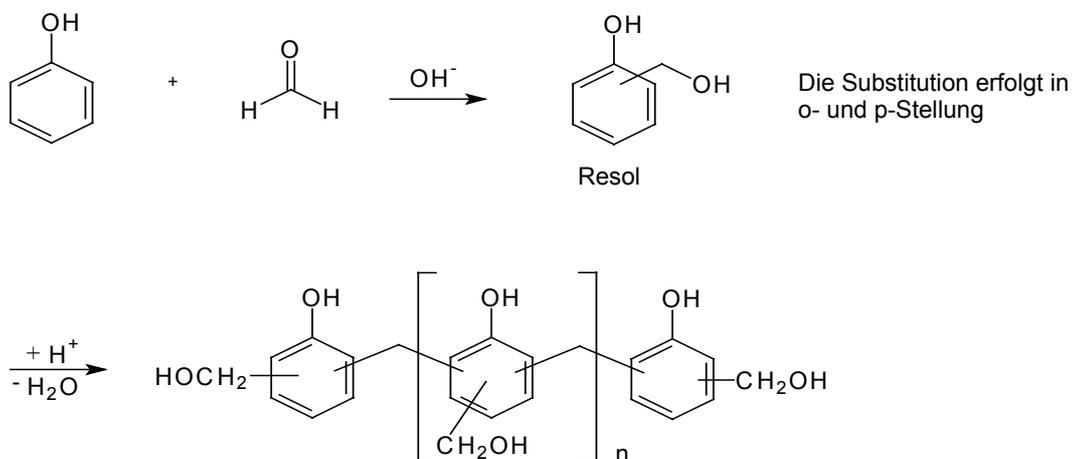
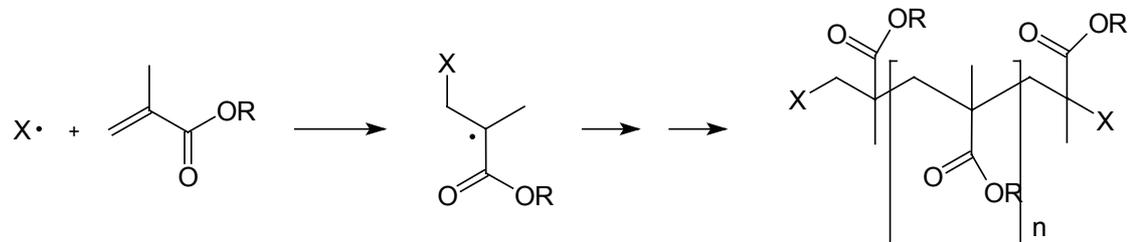


Abb. 8: Ausbildung eines Resols und Kondensation zum Phenolharz.

3.3 Polymerisationsklebstoffe

Die Grundvoraussetzung zur Ausbildung eines Polymerisationsklebstoffs ist meistens eine reaktive Doppelbindung, die unter Einfluß von Katalysatoren radikalisch polymerisieren kann. Wichtige Repräsentanten dieser Klasse sind die Methacrylatklebstoffe.



$X\cdot$ = Radikalstarter

R = variabler organischer Rest

Abb. 9: Polymerisation eines Methacrylatklebstoffes.

4 Aluminium

Die Anwendung des Fügeverfahrens Kleben ist vielfältig. So werden Blech- und Stahlkonstruktionen, Edelstähle und Edelmetalle verklebt. Die weitaus größte Bedeutung kommt jedoch dem Verkleben des Leichtmetalls Aluminium zu. Die Anwendungsgebiete erstrecken sich vom Flugzeug- und Automobilbau bis hin zum Fassadenbau.

Da diese Arbeit sich ausschließlich mit Aluminium als zu verklebendem Werkstoff beschäftigt, soll das folgende Kapitel einen kurzen Überblick über das Metall, seine Reaktionen in der Klebefuge und seine Anwendung geben.

Aluminium und Aluminiumlegierungen sind aufgrund ihres geringen spezifischen Gewichts^[19] von $d^{25}(\text{Al}) = 2,7 \text{ g/cm}^3$ (Vgl. Fe: $d^{25} = 7,87 \text{ g/cm}^3$) und ihrer Korrosionsbeständigkeit als Werkstoffe bei modernen Leichtbaukonstruktionen im Auto- und Luftfahrzeugbau nicht mehr zu ersetzen.

In der Praxis ist Aluminium ein korrosionsbeständiges Metall, trotz eines elektrochemischen Potentials von $-1,67 \text{ V}$ und der damit verbundenen Affinität zu Sauerstoff. Die Korrosionsbeständigkeit dieses unedlen Metalls an Luft und Wasser läßt sich mit der sofortigen Passivierung durch Ausbildung eines sehr feinen Oxidfilms erklären. Dieser ist wasserunlöslich und schützt das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff.

Das am häufigsten im zivilen Luftfahrtbau für Metall/Metallklebungen verwendete Aluminiumblech besteht aus der mittelfesten, rißfesten Aluminiumknetlegierung, AlCuMg₂, die beiderseits mit einer Plattierschicht aus Reinaluminium (99,5%) beschichtet ist. Die Stärke dieser Plattierschicht beträgt einseitig drei bis fünf Prozent der Blechdicke. Sie wirkt im Korrosionsfall als Opferanode^[20].

4.1 Oberflächenvorbehandlung

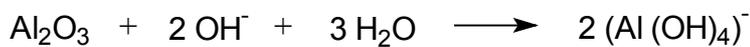
Entscheidend für eine gute Haftfestigkeit der Aluminiumklebungen ist eine entsprechende Oberflächenreinigung und -vorbehandlung der Aluminiumteile. Dies gewährleistet die Ausbildung einer reproduzierbaren gleichmäßigen Oxidschicht. Hier stehen mechanische Verfahren (z.B. Sandstrahlen) oder chemische Verfahren wie anodisieren in verschiedenen Elektrolyten (Chromsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure) oder Beizen in Pickling-Beize (CSA-Verfahren) zur Verfügung.

Anhand des CSA-Verfahrens soll die Reinigung der Oberfläche und die Ausbildung der neuen Aluminiumoxidschicht beschrieben werden:

1. Die Bleche werden zuerst gereinigt und entfettet. Dies kann mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton erfolgen.
2. In einem nächsten Schritt wird die natürliche Oxidschicht alkalisch ($\text{pH} > 11$) oder sauer entfernt.
3. Abschließend wird in der Pickling-Beize (275 g H_2SO_4 , 75 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 650 ml Wasser) eine neue definierte Oxidschicht erzeugt.

Der chemischen Oberflächenmodifikation (siehe 2. und 3.) liegen folgende Reaktionen zugrunde:

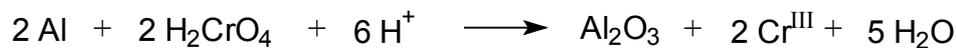
- Alkalisches Lösen von Al-Oxid



- Saures Lösen von Al-Oxid



- Oxidation von Al in chromathaltigen Bädern



Nach Beendigung dieser Beizbehandlung ist auf der Oberfläche eine Aluminiumoxidschicht von 20 - 40 nm Dicke gebildet worden^[21]. Die folgende REM-Aufnahme zeigt eine Aluminiumoxidoberfläche nach Vorbehandlung mit dem CSA-Verfahren.

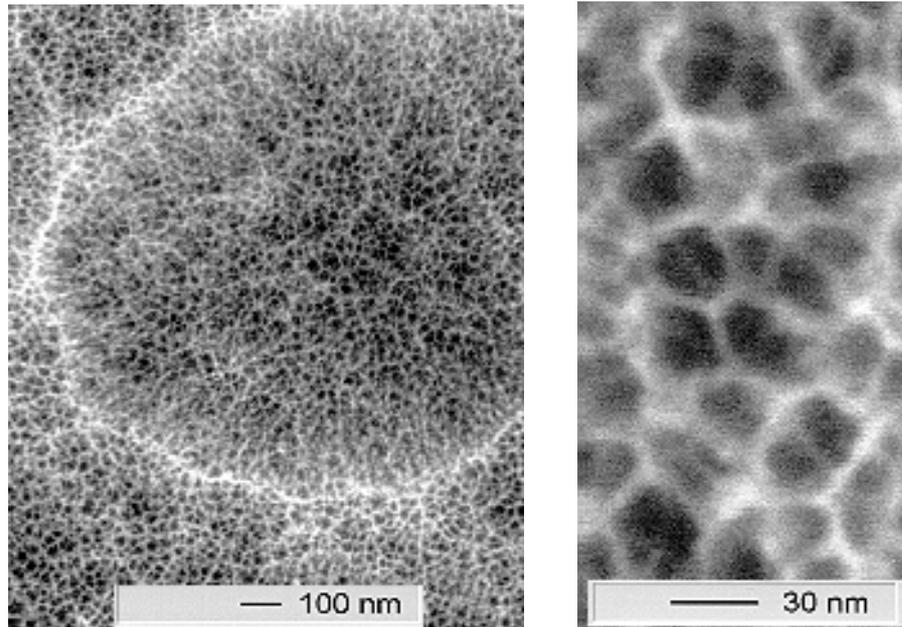


Abb. 10: REM-Aufnahme eines mit Pickling-Beize vorbehandelten Aluminiumbleches.

Wie diese Bilder verdeutlichen, liegt eine sehr raue aber gleichmäßige Oxidschicht vor. Sie ist aufgrund ihrer großen *wahren* Oberfläche, die hinreichend Angriffspunkte für mechanische Verklammerung bietet, für Klebungen geeignet.

4.2 Komplexbildner für Aluminium

Eine weitere Aktivierung der Aluminiumoberfläche erfolgt durch die Verwendung von Haftvermittlern oder Kupplungsreagenzien. Hierfür eignen sich Substanzen, die in der Lage sind stabile, wasserunlösliche Komplexe mit dem Aluminiumoxid auf der Oberfläche auszubilden. Die Umsetzung von Alizarin mit Aluminium-III-salzen unter Ausbildung eines Komplexes gilt als einer der empfindlichsten Nachweise für Aluminium. Das Strukturprinzip, welches dieser Komplexbildung zugrunde liegt, ist ein Elektronendonormolekül sowie eine acide OH-Gruppe.

Die Komplexbildung des Aluminiums erfolgt über das freie Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs und die acide Hydroxyfunktion des Alizarins.

Untersuchungen von *E. G. Kiel* belegen die Ausbildung eines wasserhaltigen 1 : 2 Komplexes in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien.

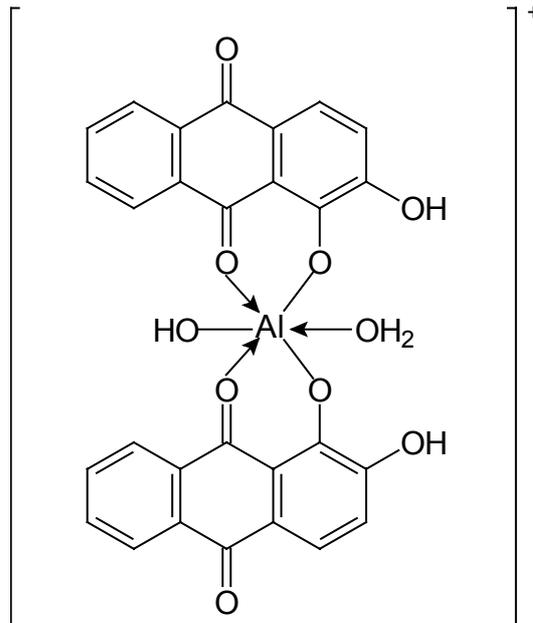


Abb. 11: Kiel-Struktur des 1:2 Aluminiumkomplexes.

Die Empfindlichkeit dieser Nachweisreaktion des Farblackes liegt mit einem $pD = 5,6$ sehr hoch.

Der pD -Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Grenzkonzentration GK. Für die Komplexbildung ist eine Menge von $2,5 \text{ mg Al}^{3+}$ pro Liter ausreichend. Dies entspricht einer Konzentration von $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Eine Umsetzung dieser Reaktion auf eine Aluminiumoxidoberfläche führt zur nahezu irreversiblen Bildung eines Komplexes^[22, 23].

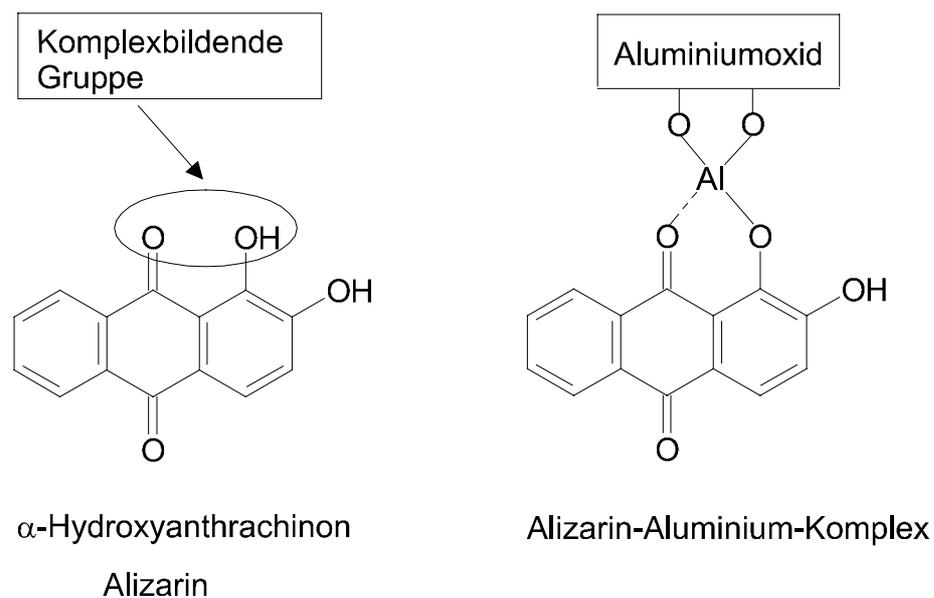


Abb. 12: Komplexierung auf einer Aluminiumoxidoberfläche.

1-Hydroxyanthrachinonderivate eignen sich aufgrund ihrer Komplexfähigkeit gut als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren.

5 Methoden zur Prüfung von Klebverbindungen

Kontrolle und Prüfung fertiger Klebverbindungen erfolgt sowohl durch einfache technologische und optische Untersuchungen als auch mit anspruchsvollen holographischen Verfahren.

Man unterscheidet hier zwischen zerstörenden und zerstörungsfreien Prüfarten.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ausschließlich auf die zerstörenden Prüfverfahren näher eingegangen werden, da zerstörungsfreie Prüfungen als Testmethode nicht zur Verfügung stehen.

Die genormten zerstörenden Prüfverfahren dienen der Verifizierung immer wiederkehrender spezifischer Klebstoffkennwerte sowie der Qualitätskontrolle der Klebstoffe und Fügeverbindungen. Die ermittelten Werte ermöglichen Aussagen über Alterung bzw. Abbau der Klebstoffe sowie ihrer Adhäsion unter Normalbedingungen und erhöhten Anforderungen.

Zur Durchführung dieser Prüfverfahren werden die Klebungen bis zum Schadensfall geprüft. Eine Unterscheidung erfolgt hierbei zwischen Anfangsfestigkeiten und Werten für die Langzeitstabilität. Die Werte für die Anfangsfestigkeiten werden direkt nach der Aushärtung ermittelt. Dabei handelt es sich um theoretische Werte, die keine Aussage über die Eignung der Klebung in realen Systemen zulassen. Zur Bestimmung der Langzeitfestigkeiten wird die Alterung künstlich beschleunigt. Dies geschieht durch Lagerung für definierte Zeit in definierter aggressiver Umgebung (z.B. Feuchtklima bei erhöhter Temperatur oder Salzsprühtest). Für einen Einsatz von neuen Klebstoffen kommt der Festigkeit nach Auslagerung die größte Bedeutung zu, da hier das Verhalten in realen Systemen unter realen Bedingungen (z. B. *Saurer Regen*) am besten simuliert werden kann.

Der Zugscherversuch und der Rollenschälversuch zählen zu den wichtigsten Prüfmethoden.

Der Zugscherversuch nach DIN 53283 dient zur Bestimmung der Klebfestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen. Die Beanspruchung auf die Klebefuge erfolgt in Richtung der Klebfläche durch Zugkräfte. Dieser Versuch dient zur Beurteilung von

neuen Klebstoffen, die chemischen und physikalischen Beanspruchungen ausgesetzt waren

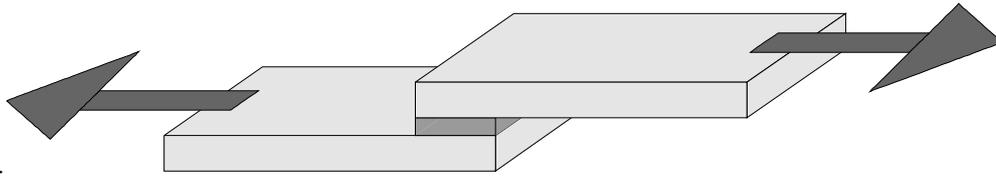


Abb. 13: Zugscherversuch.

Der Rollenschälversuch nach DIN 53289 dient zur Ermittlung des Widerstands von Klebungen gegen abschälende Kräfte.

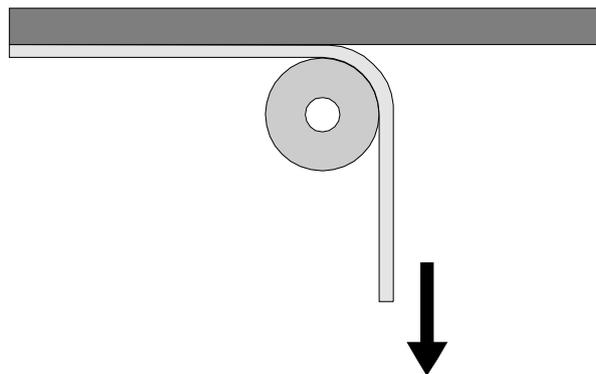


Abb. 14: Rollenschälversuch.

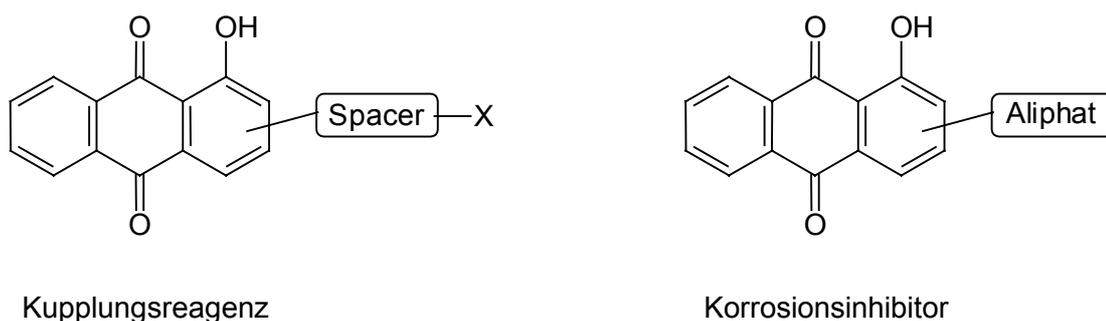
Die Art des Bruchbildes, Kohäsions- oder Adhäsionsbruch, läßt Rückschlüsse auf die Festigkeitseigenschaften des verwendeten Klebstoffsystems und auf die Adhäsions-eigenschaften desselben zur Fügeiteiloberfläche zu. Diese Beobachtungen ermöglichen eine Beurteilung der Klebstoffqualität und der Güte der Oberflächenvorbehandlung.

6 Zielsetzung

Der steigende Einsatz von Aluminium in der Flugzeug- und Automobilindustrie macht es erforderlich die Klebtechnik als Leichtbaulösung bei diesem Werkstoff zu optimieren.

Die Fähigkeit der Hydroxyanthrachinone Metallkomplexe auszubilden eröffnet neue Perspektiven zur Oberflächenvorbehandlung bei strukturellen Aluminiumklebungen. Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von Aluminiumklebungen durch Aktivierung der Metalloberfläche mit Chelatbildnern auf Basis von α -Hydroxyanthrachinonen.

Die Komplexierung der Metalloberfläche erfolgt über den Carbonylsauerstoff und die acide Hydroxygruppe. Der Einfluß von weiteren Substituenten auf die Haftung zum Metall kann durch variable Substitution am Grundkörper untersucht werden.



Spacer: variabler aliphatischer oder aromatischer Rest

X: polymerspezifische Gruppe

Abb. 15: Schematische Darstellung der Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren.

Chemische Modifikationen dieser Grundkörper erlauben die Synthese von maßgeschneiderten Kupplungsreagenzien, die dem entsprechenden Klebstoffsystem angepaßt sind. Eine Veränderung von Spacer und polymerspezifischer Gruppe ermöglicht die Darstellung von Kupplungsreagenzien für unterschiedliche Klebstoffpolymere.

Weiterhin sollen Korrosionsinhibitoren entwickelt werden, die den Angriff korrosiver Medien durch Hydrophobisierung der Metalloberfläche unterdrücken. Ihre chemische

Beschaffenheit sollte die mechanische Stabilität der Grenzschicht Polymer/Metall und die phasengrenznahe Polymerschicht verstärken, indem die Weak-Bondary-Layer herabgesetzt wird.

Darstellung und Einsatz von Korrosionsinhibitoren mit unterschiedlicher aliphatischer Kettenlänge geben Aufschluß über die Abhängigkeit der chemischen und mechanischen Stabilität der Grenzschicht Polymer/Metall in Relation zur Kettenlänge des Spacers.

Mit Hilfe der spektroskopischen Methoden FT-IR und ESCA soll die Belegung der Metalloxydoberfläche mit dem chelatisierenden Kupplungsreagenz nachgewiesen werden.

Durch DSC-Untersuchungen von Modellsystemen wird die Reaktivität der polymerspezifischen Gruppe bestimmt.

Abschließende praktische Klebversuche testen die Leistungsfähigkeit und Qualität der synthetisierten Kupplungsreagenzien mit geeigneten Prüfmethode.

7 Syntheseplanung

In Bezug auf Kapitel 4.2 wird für die Ausbildung eines Anthrachinon-Aluminium-Chelatkomplexes der chinoide Sauerstoff und die in peri-Position befindliche acide Hydroxyfunktion benötigt. Ein Anthrachinon-Grundkörper, der als metallspezifische Gruppe eingesetzt werden soll, muß wenigstens eine dieser Struktureinheiten aufweisen. Für die Einführung der polymerspezifischen bzw. korrosionsinhibierenden Gruppe stehen mehrere Positionen zur Verfügung.

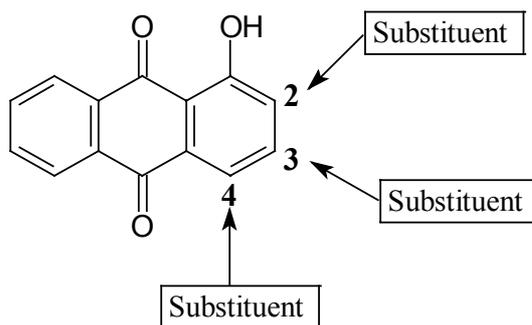


Abb. 16.: Mögliche Positionen zur Einführung von Substituenten mit polymer-spezifischer bzw. korrosionsinhibierender Wirkung.

Aus der Elektronenverteilung der Anthrachinone geht hervor, daß der unsubstituierte Benzolring nur sehr schwer angreifbar ist und für weitere Reaktionen nicht zur Verfügung steht. Zum Aufbau der Kupplungsreagenzien können die entsprechenden Substituenten an maximal drei Positionen (siehe Abb. 16) eingeführt werden.

7.1 Auswahl der Anthrachinongrundkörper

Aufgrund der besonders vielfältigen Chemie des 1,4-Dihydroxyanthrachinons (1), auch Chinizarin genannt, und des 4-Amino-1-hydroxyanthrachinons (2) sowie dessen Derivate werden diese als komplexfähige Grundkörper zur Synthese der Kupplungsreagenzien eingesetzt.

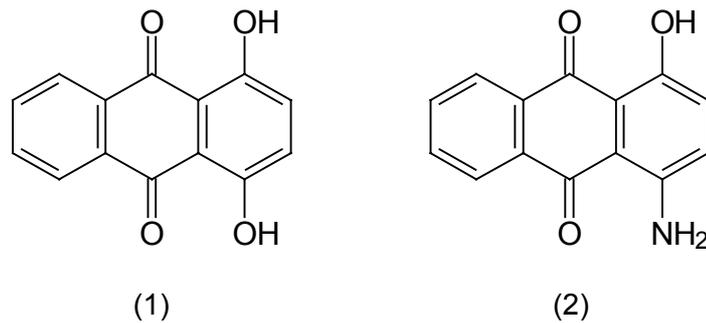


Abb. 17: Zur Synthese der Haftvermittler eingesetzte Anthrachinon-Grundkörper.

Weitere Anthrachinonderivate werden durch Modifikation von Hydroxynitroanthrachinonen und Dihydroxydinitroanthrachinonen dargestellt.

7.2 Auswahl der Substituenten

Bei der Auswahl der Substituenten muß zwischen Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren differenziert werden.

7.2.1 Kupplungsreagenzien

Zur Synthese der Kupplungsreagenzien wird eine polymerspezifische Gruppe am Anthrachinon eingeführt. Um ein wirksames Verknüpfungsreagenz zu erhalten werden diese polymerspezifischen Endgruppen so ausgewählt, daß sie bei den Härtungsreaktionen der Harze in diese eingebunden werden können.

Am Beispiel der Härtungsreaktionen von Epoxidharzen soll die Auswahl der polymerspezifischen Gruppen erläutert werden.

Epoxidharze können mit verschiedenen Verbindungen ausgehärtet werden. Je nach Funktionalität lassen sich lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte erzeugen. Als Härter werden Reagenzien verwendet, die ein aktives Proton enthalten. Es können unter anderem Phenole oder Amine eingesetzt werden.

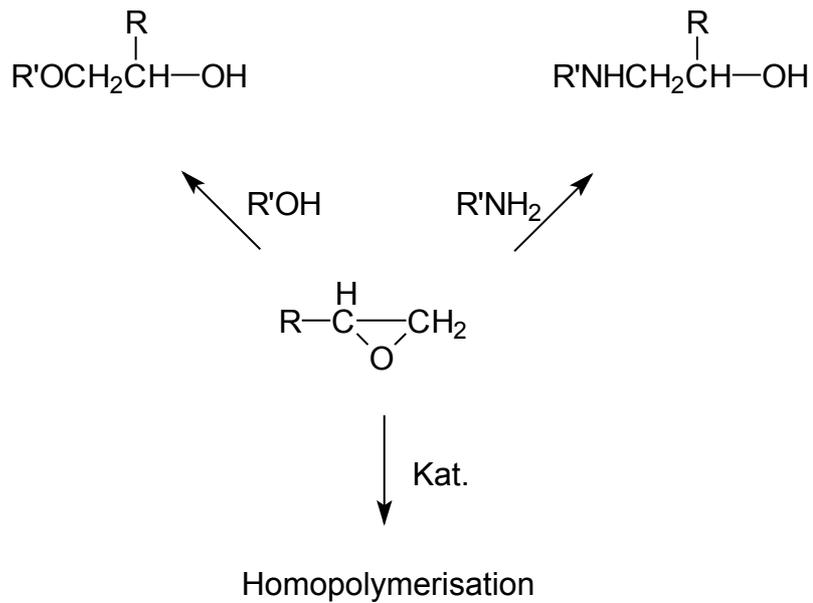


Abb. 18: Aushärtungsreaktionen von Epoxidharzen.

Die Homopolymerisation von Epoxidharzen erfolgt mit Katalysatoren wie tertiären Aminen oder Lewis-Säuren.

Bei der Verwendung von Epoxidharzen können amino-, hydroxy-, oder glycidyl-etherterminierte Spacer zur Anwendung kommen.

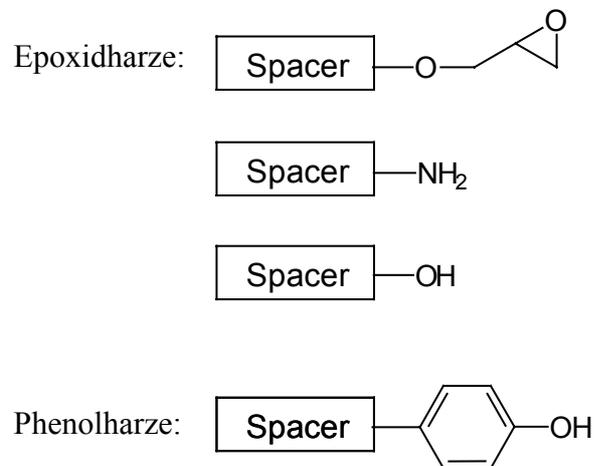


Abb. 19: Polymerspezifische Gruppen für Metallklebstoffe.

Klebstoffe auf Basis von Phenolharzen werden mit hydroxyphenylterminierten Spacern zur Reaktion gebracht (siehe Abb. 8).

7.2.2 Korrosionsinhibitoren

Zur Darstellung der Korrosionsinhibitoren werden die ausgewählten Grundkörper mit aliphatischen Seitenketten variabler Länge substituiert. Durch Einführung dieser

aliphatischen Reste sollen Verbindungen zur Hydrophobisierung der Klebefuge synthetisiert werden. Eine optimale Kettenlänge bezüglich des Korrosionsschutzes kann ermittelt werden.

7.3 Allgemeine Synthesewege zu substituierten Anthrachinonen

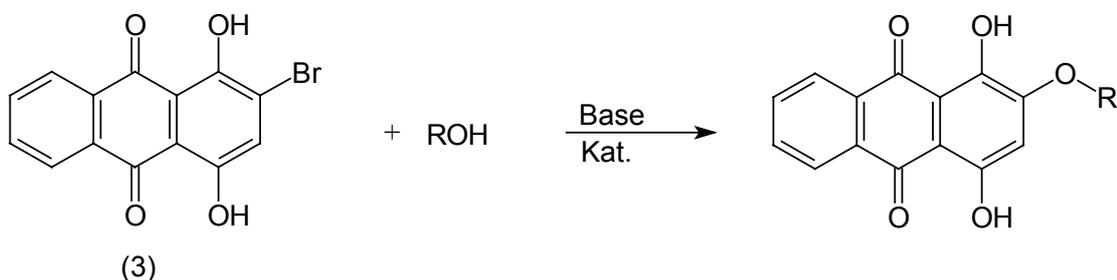
Um α -Hydroxyanthrachinone als Kupplungsreagenzien oder Korrosionsinhibitoren verwenden zu können, müssen diese mit geeigneten aliphatischen oder aromatischen Substituenten versehen werden.

Die im folgenden aufgeführten Reaktionstypen sollen einen Überblick über mögliche Umsetzungen geben.

7.3.1 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinonderivate

- Veretherung des halogenierten Grundkörpers

Eine Möglichkeit zur Darstellung von substituierten Chinizarinen ist die Umsetzung des bromierten oder chlorierten Grundkörpers mit Alkoholen unter Zusatz von Base.



R = variabler aliphatischer oder aromatischer Rest

Abb. 20: Veretherung des bromierten 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinons

Dieser Umsetzungstyp führt in guten Ausbeuten zum gewünschten Produkt. Durch die variable Auswahl des organischen Restes R ist die Veretherung zur Darstellung einer Vielzahl von Anthrachinonen mit unterschiedlichen Spacern zu nutzen.

Der Einsatz von funktionalisierten Resten R ermöglicht die Synthese der Kupplungsreagenzien oder deren Vorstufen.

Durch die gezielte Umsetzung mit Diolen erhält man als Hauptprodukt Anthrachinonderivate, die einen hydroxyterminierten Spacer tragen, der für weitere Umsetzungen zur Verfügung steht. Die konkurrierende Bildung des Dianthrachinon-

ethers kann durch geeignete Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und Katalysatoren weitgehend vermieden werden.

- Alkylierungsreaktionen

Das 1,4-Dihydroxyanthrachinon zeichnet sich durch eine Reihe spezifischer und für die Anthrachinonchemie ungewöhnlicher Reaktionen aus. Dies kann zum einen mit der, vom Reaktionsmedium abhängig, vorliegenden tautomeren Form erklärt werden: Die Verbindung reagiert entweder als 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon (1) oder als 9,10-Dihydroxy-1,4-anthrachinon.

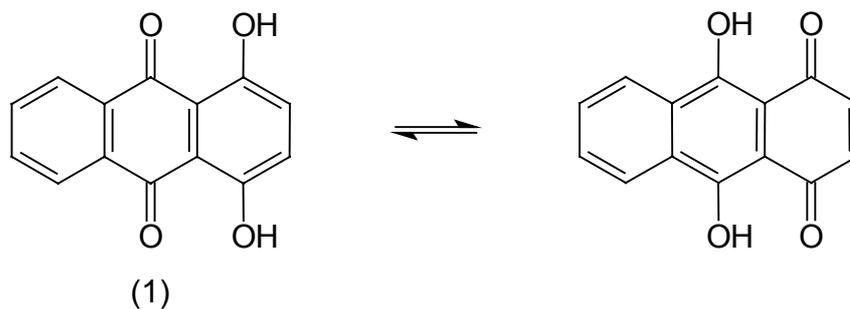


Abb. 21: Tautomere Formen des Chinizarins.

Zum anderen läßt sich 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon durch Reduktionsmittel im schwach alkalischen oder sauren Bereich leicht in ein nicht autooxidables und sehr reaktionsfähiges 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4), auch Leukochinizarin oder Dihydrochinizarin genannt, umwandeln.

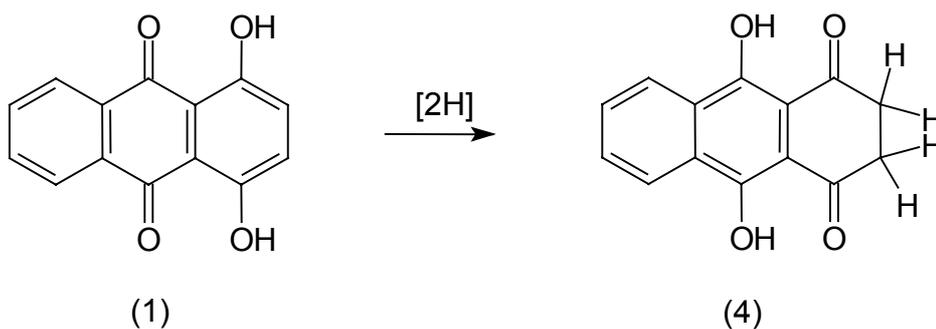
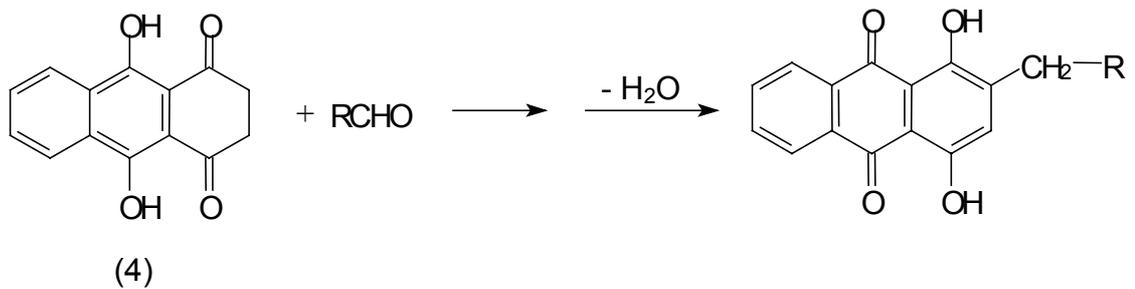


Abb. 22: Reduktion von Chinizarin zum 2,3-Dihydrochinizarin.

Durch eine Aldolkondensation kann das 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4) mit Aldehyden zu 1,4-Dihydroxy-2-alkyl-9,10-anthrachinonen oder 1,4-Dihydroxy-2-benzyl-9,10-anthrachinonen umgesetzt werden.



R = variabler aliphatischer oder aromatischer

Abb. 23: Alkylierung von 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4).

Diese Reaktion wird erstmals von *C. Marschalk* beschrieben und zählt aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und den guten Ausbeuten zu einer der wichtigsten Darstellungsmethoden für alkylierte oder benzylierte Anthrachinone^[24].

7.3.2 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinonderivate

- Veretherung des halogenierten Grundkörpers

Analog der in Abschnitt 7.3.1 beschriebenen Darstellung von Ethern des 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinons läßt sich auch 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinon zu entsprechenden Ethern umsetzen. Die erhaltenen Produkte lassen sich gezielt am Spacer funktionalisieren.

- 4-N-Alkylamino-1-hydroxy-9,10-anthrachinone

Die 4-N-Alkylamino-1-hydroxy-9,10-anthrachinone sind über zwei Methoden zugänglich.

1. Umsetzung von 1-Hydroxy-4-nitro-9,10-anthrachinonen mit Aminen.

In α -Nitroanthrachinonen sind die Nitrogruppen sehr reaktionsfähig und lassen sich gut substituieren. Diese Synthesen erfolgen bei Temperaturen um 180 °C und *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel.

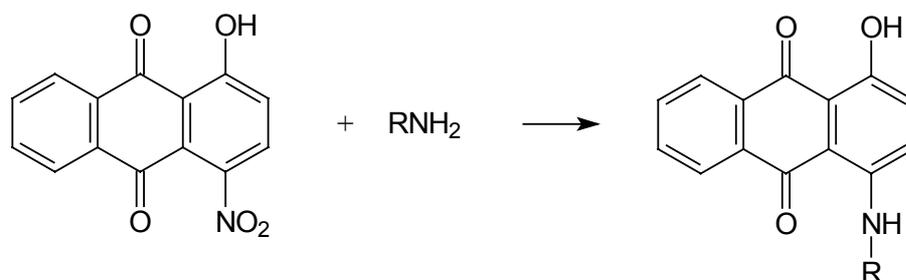


Abb. 24: Umsetzung von Nitroanthrachinonen mit Aminen.

Diese Reaktion gelingt ausschließlich mit primären oder sekundären Aminen.

2. Addition von Alkylhalogeniden an das entsprechende Aminohydroxy-anthrachinon. Sollten mehrere Aminofunktionen vorhanden sein, können diese jedoch nicht partiell alkyliert werden.

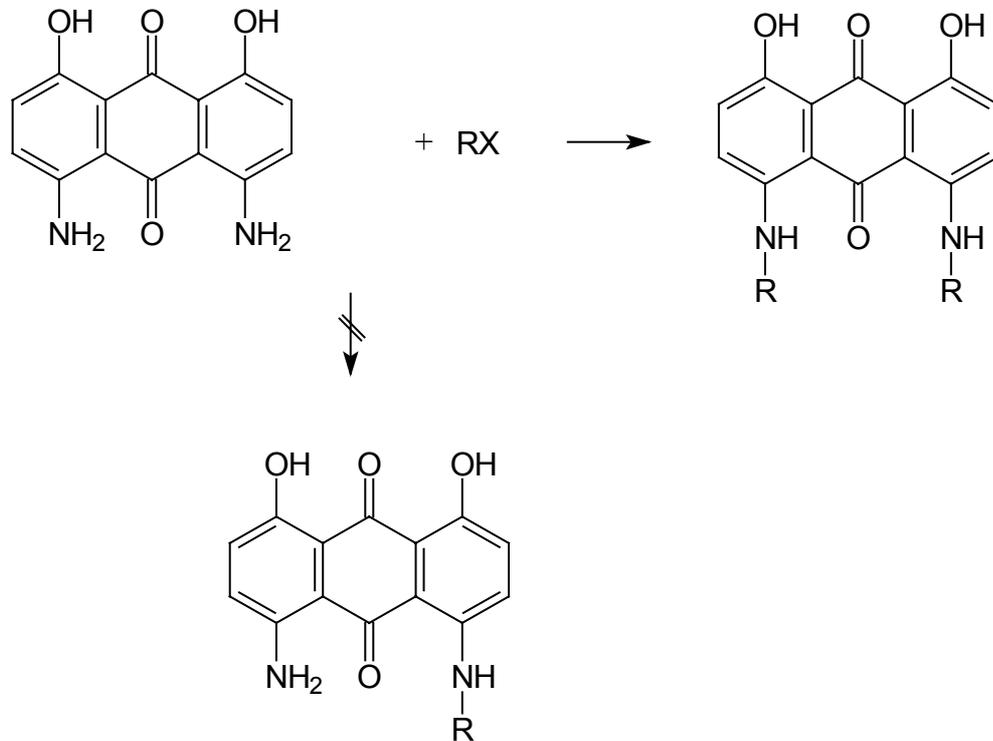


Abb. 25: N-Alkylierung von Aminohydroxyanthrachinonen mit Alkylhalogeniden.

8 Synthesen

8.1 Synthese reaktiver Anthrachinone

Zur Synthese der Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren können folgende Anthrachinongrundkörper verwendet werden: 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4), 2-Brom-1,4-dihydroxy-9,10-anthrachinon (3), Derivate des 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinons und Hydroxynitro-9,10-anthrachinone.

Eine für chemische Reaktionen aktivierte Form des 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinons (1), das 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4), läßt sich aus (1) durch Reduktion mit Natriumdithionit in wäßriger Na_2CO_3 -Lösung unter Sauerstoffausschluß fast quantitativ darstellen^[25].

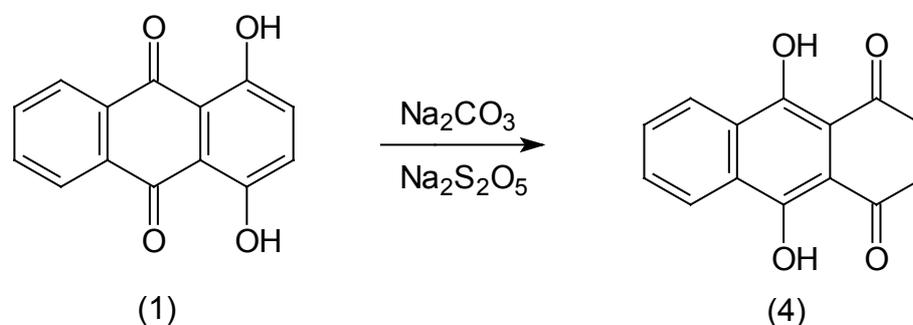


Abb. 26: Darstellung des 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinons.

Eine weitere Form der Aktivierung des Chinizarins ist die Bromierung. Die Substitution findet bei α -Hydroxyanthrachinonen primär in p-Stellung statt. Ist diese bereits mit anderen Substituenten versehen, tritt das Halogen in o-Stellung ein. Die Halogenierung wird in Eisessig durchgeführt und führt quantitativ zu 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3).

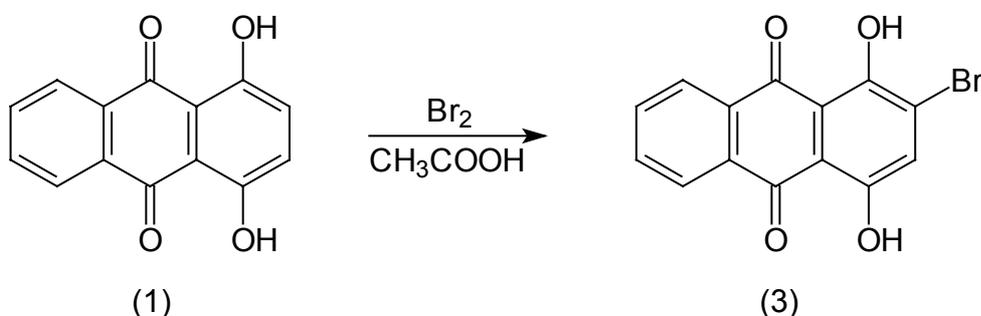


Abb. 27: Darstellung des 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinons.

Die Synthese der 4-Amino-3-halogen-1-hydroxyanthrachinone kann nicht durch direkte Halogenierung des entsprechenden Aminohydroxyanthrachinons erreicht werden. Eine analoge Umsetzung wie bei Verbindung (1) würde zu einem Gemisch aus einfach und mehrfach halogenierten Anthrachinonen führen. Eine gute Möglichkeit zur gezielten Einführung des Halogens geht vom Aminoanthrachinon aus, welches in 2- und 4-Position zunächst dihalogeniert wird. Der Chlor- oder Bromsubstituent in p-Stellung zur Aminogruppe läßt sich durch Umsetzung mit Borsäure/Oleum leicht gegen eine Hydroxygruppe austauschen^[26]. Diese Synthese erfordert keine Isolierung und Aufarbeitung der Zwischenstufe. Das 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (5) bildet sich in 95 prozentiger Ausbeute.

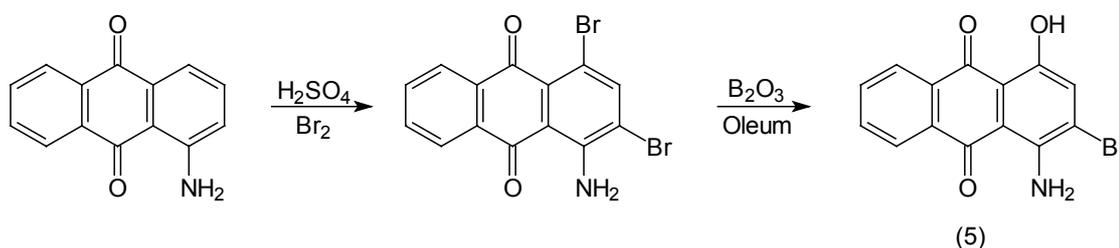


Abb. 28: Darstellung von 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon.

Als weitere interessante Ausgangssubstanzen für die Synthese von Kupplungsreagenzien können Aminohydroxyanthrachinone angesehen werden, die an beiden Benzolringen metallspezifische Hydroxyfunktionen tragen. Die sterischen Eigenschaften dieser Anordnung der metallspezifischen Gruppen sollten sich positiv auf Hafteigenschaften zum Aluminium auswirken.

Auch diese Dihydroxyanthrachinone müssen durch geeignete Substituenten für weitere Reaktionen aktiviert werden. Geeignete Verbindungen sind 4,5-Diamino-1,8-dihydroxy-2,7-dibrom-9,10-anthrachinon (8) und 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-2,7-dibrom-9,10-anthrachinon (7).

Die Synthese des 4,5-Diamino-1,8-dihydroxy-2,7-dibrom-9,10-anthrachinons (8) verläuft in einer Mehrstufensynthese ausgehend vom 1,8-Dihydroxy-9,10-anthrachinon. In einem ersten Reaktionsschritt werden in 2- und 7-Position mittels Oleum Sulfonsäuregruppen eingeführt. Die zu den Hydroxygruppen p-ständigen Positionen können nun nitriert werden. Die Substitution der Sulfonsäuregruppen mit Brom und eine anschließende Reduktion der Nitrogruppen zum Amin führen zum gewünschten Grundkörper (8).

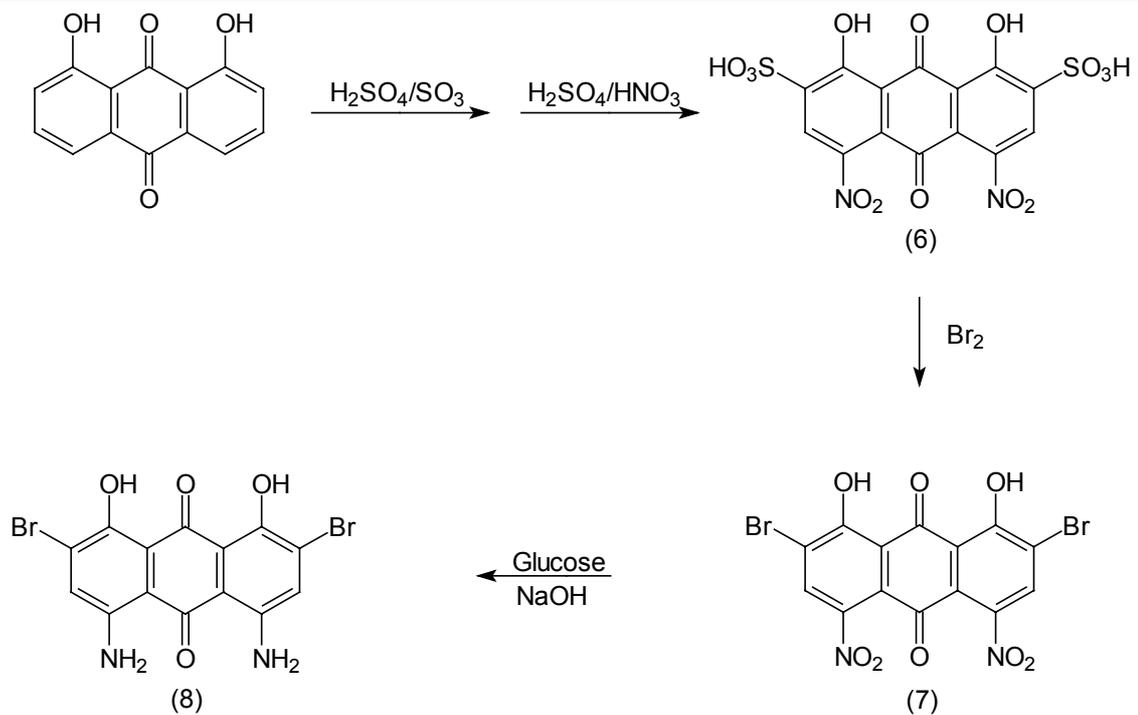


Abb. 29: Synthese von 1,8-Dihydroxy-4,5-diamino-2,7-dibrom-9,10-anthrachinon.

Die Darstellung des Dihydroxydinitroanthrachinons (10), welches aufgrund der variablen Alkylierungsangriffspunkte (siehe Kapitel 7.3.2) unterschiedliche Substitutionsreaktionen in p-Stellung zur Hydroxygruppe zuläßt, geht vom 1,5-Dichlor-9,10-anthrachinon aus. Dieses wird mit Phenol zum 1,5-Diphenoxy-9,10-anthrachinon^[27] umgesetzt. Die Hexanitrierung mit Nitriersäure und anschließende Abspaltung der entstandenen 2,4-Dinitrophenoxysubstituenten führt zum 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-9,10-anthrachinon (10)^[28].

Eine direkte Nitrierung des entsprechenden 1,5-Dihydroxyanthrachinons führt nicht zum gewünschten Produkt, da eine Mononitrierung beider Benzolkerne nicht möglich ist.

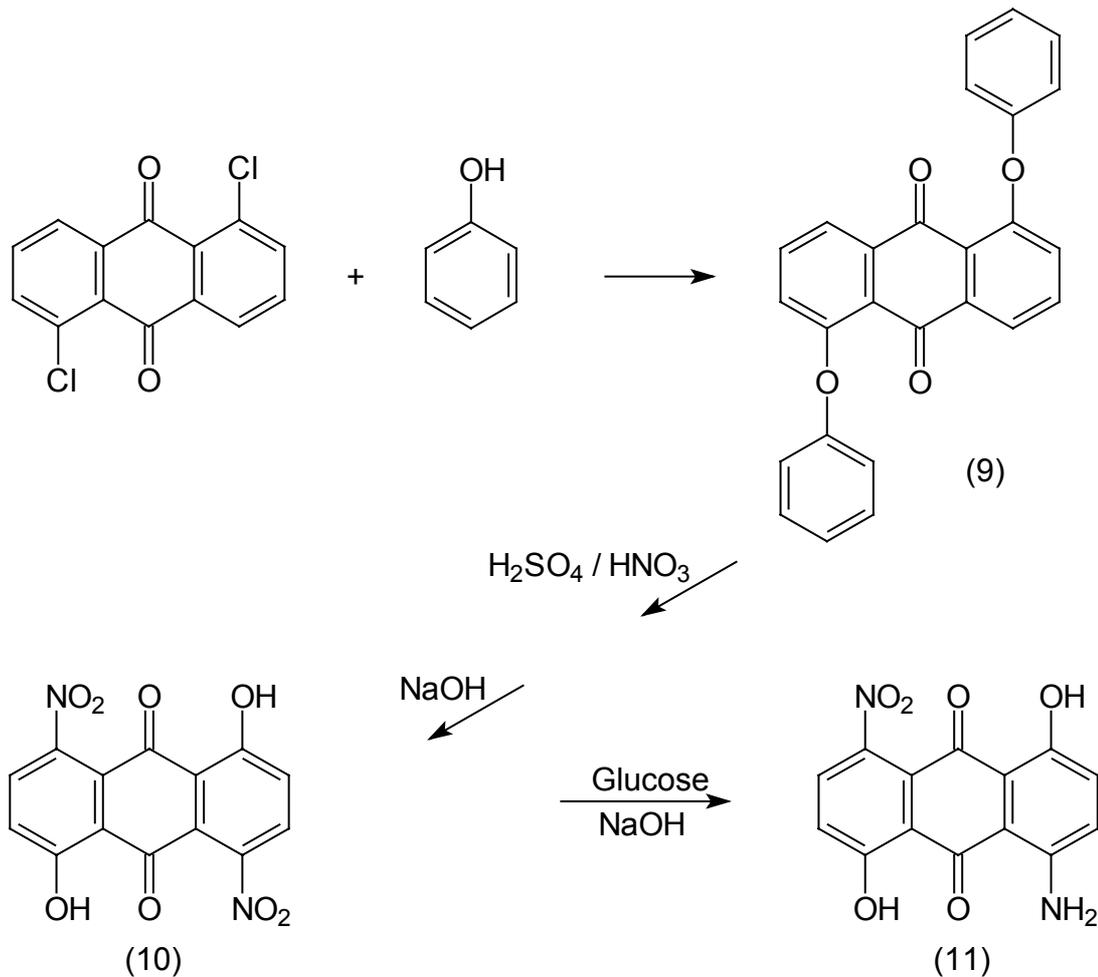


Abb. 30: Synthese von 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-9,10-anthrachinon (10) und 1,5-Dihydroxy-4-amino-8-nitro-9,10-anthrachinon (11).

Die gezielte Umsetzung des Dinitroanthrachinons (10) mit sechs Reaktionsäquivalenten Glucose unter basischen Bedingungen ermöglicht eine partielle Reduktion einer Nitrogruppe zum 1,5-Dihydroxy-4-amino-8-nitro-9,10-anthrachinon (11)^[29].

Unsubstituierte 1,5- oder 1,8-Dihydroxyanthrachinone und Polyhydroxyverbindungen werden als Grundkörper nicht eingesetzt. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeitseigenschaften eignen sie sich nicht für eine spätere Anwendung als Kupplungsreagenzien oder Korrosionsinhibitoren.

8.2 Synthese der Kupplungsreagenzien

Zur Synthese von einsatzfähigen Kupplungsreagenzien müssen die in Kapitel 7 und 8.1 vorgestellten Anthrachinongrundkörper mit Spacern, die polymerspezifische oder korrosionsinhibierende Gruppen tragen, versehen werden. Kapitel 7.2 gibt einen kurzen

Überblick über die möglichen Funktionalitäten am Spacer. Im folgenden soll auf die Synthesen zur Einführung der funktionellen Gruppen eingegangen werden, die direkt als polymerspezifische Gruppen fungieren und/oder zum weiteren Aufbau der Zielverbindungen dienen.

8.2.1 Die phenolische Hydroxygruppe

Für die Synthese von Anthrachinonen mit phenolischen Spacern stehen primär zwei Methoden zur Verfügung.

Die erste Synthesesequenz geht aus vom 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon (1), welches, wie beschrieben, zur Leukoform (4) reduziert und anschließend mit entsprechenden Hydroxybenzaldehydderivaten in einer Aldolkondensation (HCl-Katalyse) zu den Benzylderivaten umgesetzt wird^[30].

Die Kondensation mit 4-Hydroxybenzaldehyd ergibt das gewünschte 1,4-Dihydroxy-2-(4'-hydroxybenzyl)-9,10-anthrachinon (12) in 72 prozentiger Ausbeute.

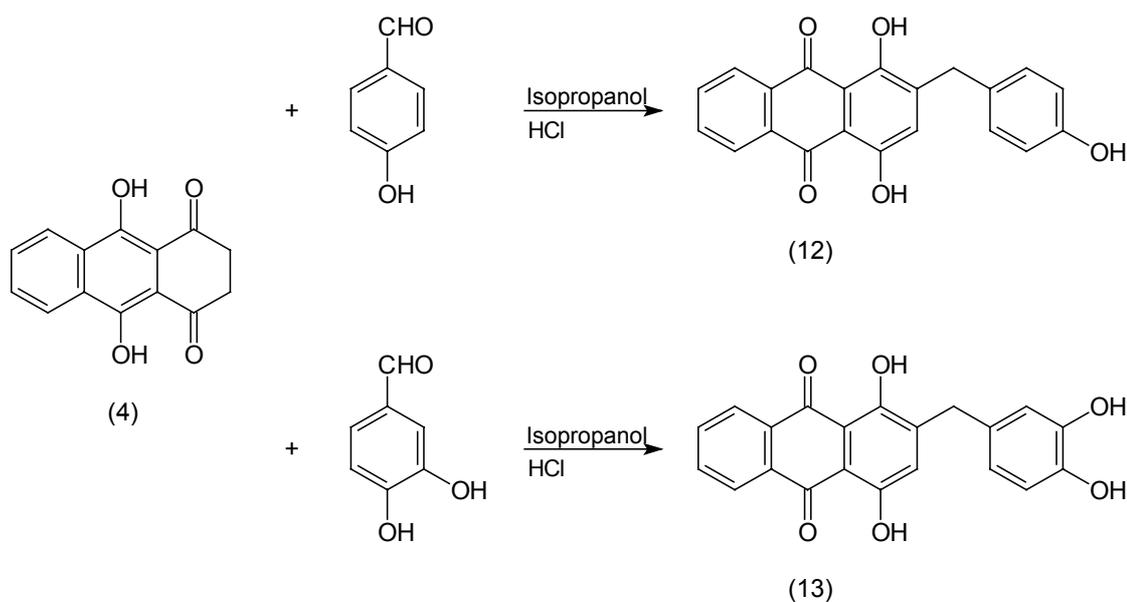


Abb. 31: Säurekatalysierte Umsetzung von Leukochinizarin mit Hydroxybenzaldehyden.

Analog der oben dargestellten Reaktionssequenz entsteht mit Leukochinizarin (4) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd das 1,4-Dihydroxy-2-(3,4-dihydroxybenzyl)-9,10-anthraquinon (13).

Eine andere in der Literatur beschriebene Variante zur Darstellung von benzylsubstituierten 1,4-Dihydroxyanthrachinonen verwendet die gleichen Reaktanden. Als Lösungsmittel wird jedoch Pyridin und als Katalysator Piperidin verwendet. Da die

Aufarbeitung des Produkts sehr aufwendig ist und die Ausbeuten sehr viel geringer sind, soll auf eine explizite Beschreibung hier verzichtet werden.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Anthrachinonen mit Spacern, die eine phenolische Hydroxygruppe tragen, ist die Veretherung des 2-Brom-1,4-dihydroxy-9,10-anthrachinons (3) mit aromatischen Diolen. Das halogenierte Anthrachinon wird mit einem leichten Überschuß an Diol in Sulfolan als Lösungsmittel, Kaliumcarbonat und Tetrabutylammoniumbromid als Katalysator erhitzt^[31].

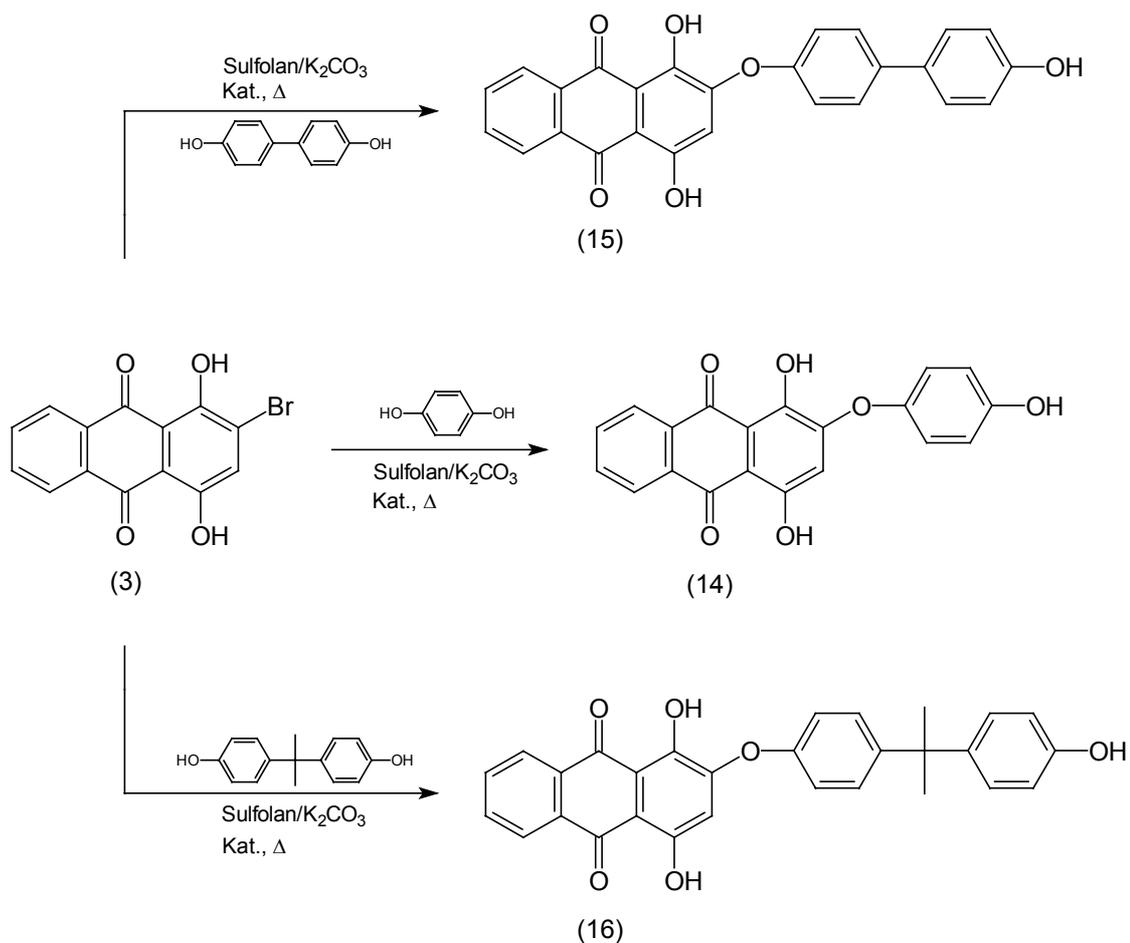


Abb. 32: Einführung von phenolischen Spacern an 1,4-Dihydroxyanthrachinon über Veretherungsreaktionen.

Durch Umsetzung des Halogenids (3) mit Hydrochinon, Biphenyldiol und Bisphenol A entstehen die Verbindungen (14), (15) und (16).

Analog der oben vorgestellten Reaktionssequenz lassen sich durch Umsetzung der gleichen Diole mit 4-Amino-1-hydroxy-3-brom-9,10-anthrachinon (5) die entsprechenden Aminohydroxyderivate (17), (18) und (19) synthetisieren.

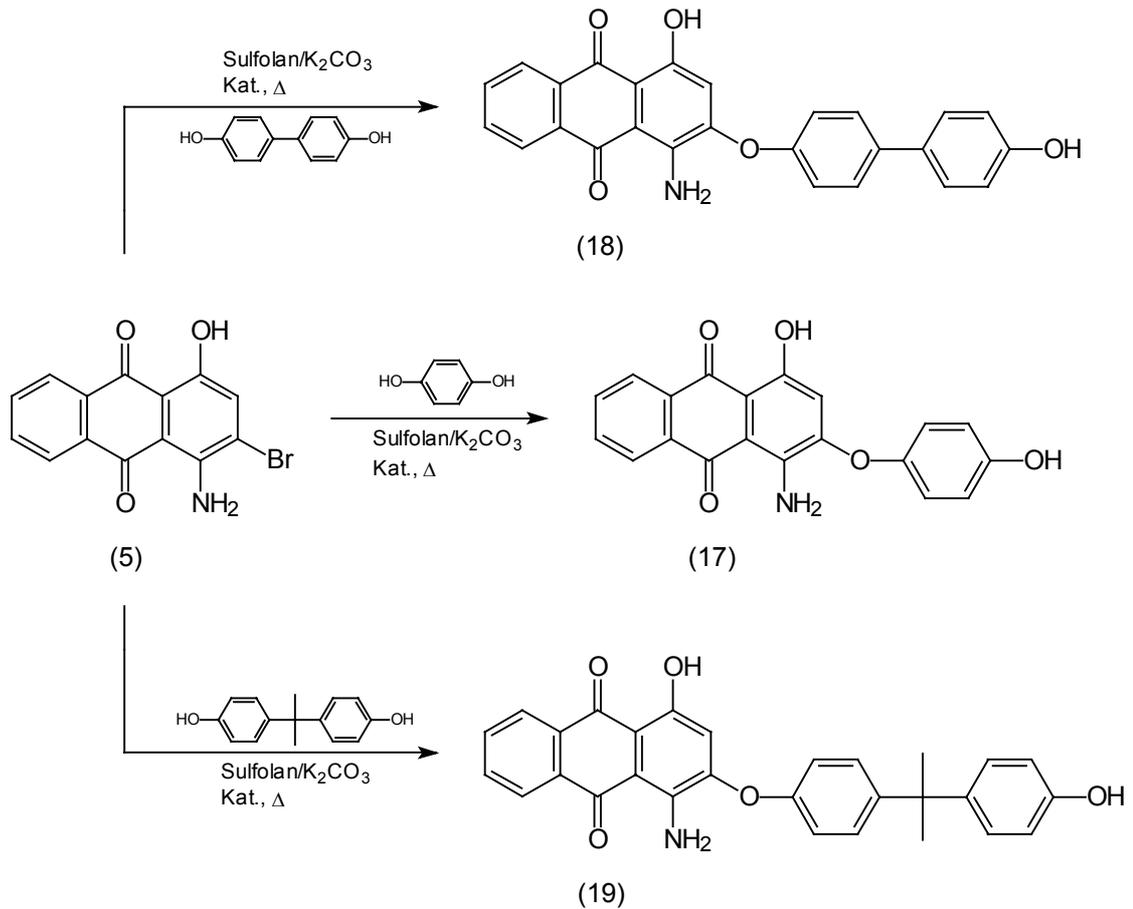


Abb. 33: Einführung von phenolischen Spacern an 4-Amino-1-Hydroxyanthrachinon über Veretherungsreaktionen.

Die Verwendung eines Anthrachinongrundkörpers, der an beiden Benzolringen bromiert ist, ermöglicht die Disubstitution. Die Umsetzung mit Bisphenol A führt zu einem Kupplungsreagenz (20) mit zwei reaktiven Spacern.

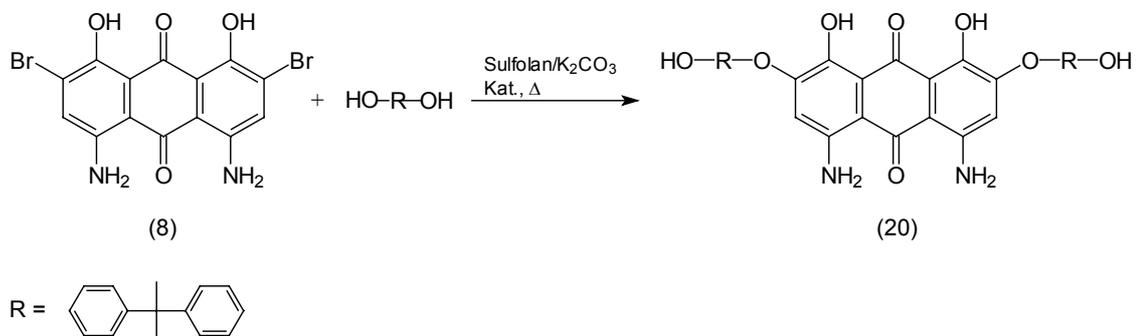


Abb. 34: Synthese des mit Bisphenol A disubstituierten 4,5-Diamino-1,8-dihydroxyanthrachinonderivats (20).

Über diese Synthesesequenzen stehen Kupplungsreagenzien auf Basis von 1,4-Dihydroxy-, 4-Amino-1-hydroxy- und 4,5-Diamino-1,8-dihydroxyanthrachinonen mit phenolischen Hydroxygruppen als polymerspezifische Gruppen zur Verfügung. Weiterhin ist es möglich diese aromatischen Hydroxygruppen erneut umzusetzen. Sie eignen sich auf diese Weise als Verknüpfungsgruppen zur Einführung von weiteren Substituenten.

8.2.2 Die Glycidylethergruppe

Die Synthese von Hydroxyanthrachinonen mit glycidyletherendständigen Spacern beginnt ebenfalls durch die in Kapitel 7.2.1 beschriebenen Substitutionsreaktionen. Die gewünschten Glycidylether lassen sich jedoch nicht direkt als Edukte einsetzen, da sie, bei den zur Kupplung notwendigen Reaktionsbedingungen, nicht stabil sind. Der Aufbau der Moleküle muß dementsprechend mit Reaktionspartnern erfolgen, die erst an das Anthrachinon gekoppelt und, in einem nachfolgenden Reaktionsschritt, zum Glycidylether umfunktionalisiert werden können.

Wählt man zum Aufbau der Verbindungen die Aldolkondensationen, müssen die verwendeten Aldehyde so substituiert sein, daß sie in einem abschließenden Reaktionsschritt in die gewünschte polymerspezifische Gruppe übergeführt werden können. Als besonders geeignet erweisen sich Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen. Diese können mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu Oxiranen oxidiert werden.

Als reaktionsfähige Aldehyde werden 4-Allyloxybenzaldehyd (21) und 3,4-Diallyloxybenzaldehyd (22) eingesetzt^[32]. Ihre Synthese erfolgt nach der „Carbonatmethode“^[33]. Hierbei werden hydroxysubstituierte Benzaldehyde, 4-Hydroxybenzaldehyd und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, mit Allylbromid unter Zusatz von Base gemäß der Williamson-Ethersynthese umgesetzt.

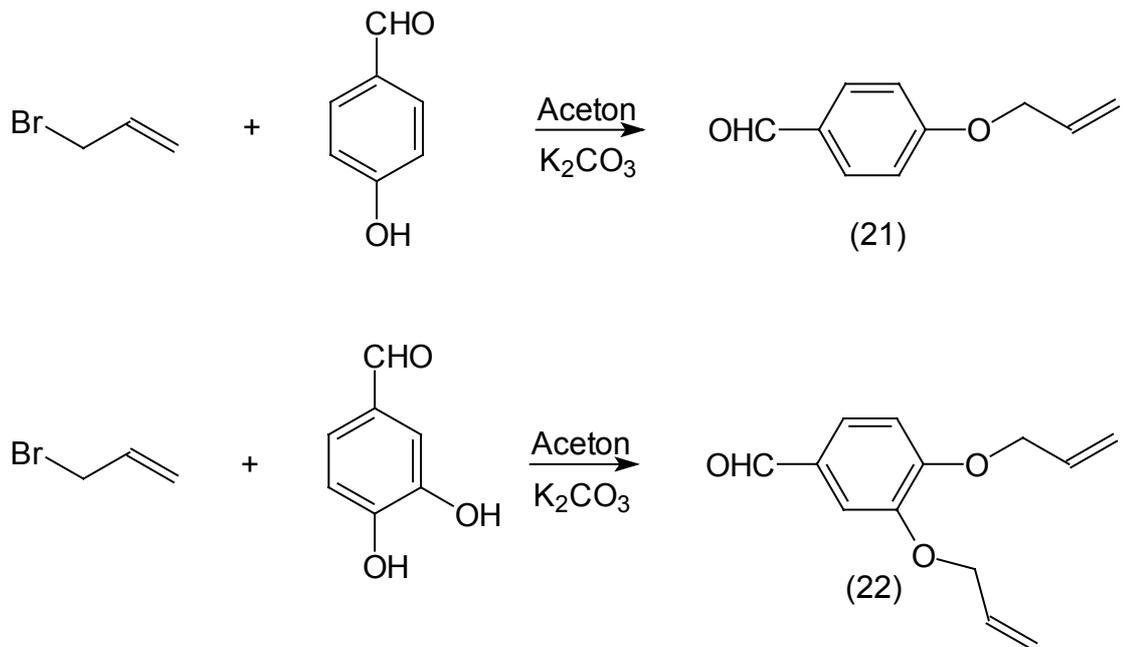


Abb. 35: Synthesen der Allyloxybenzaldehyde.

Die dargestellten Spacer können in einem weiteren Reaktionsschritt mit der Leukoform (4) umgesetzt werden. Als Reaktionsmedium dient Isopropanol mit HCl als Katalysator^[34].

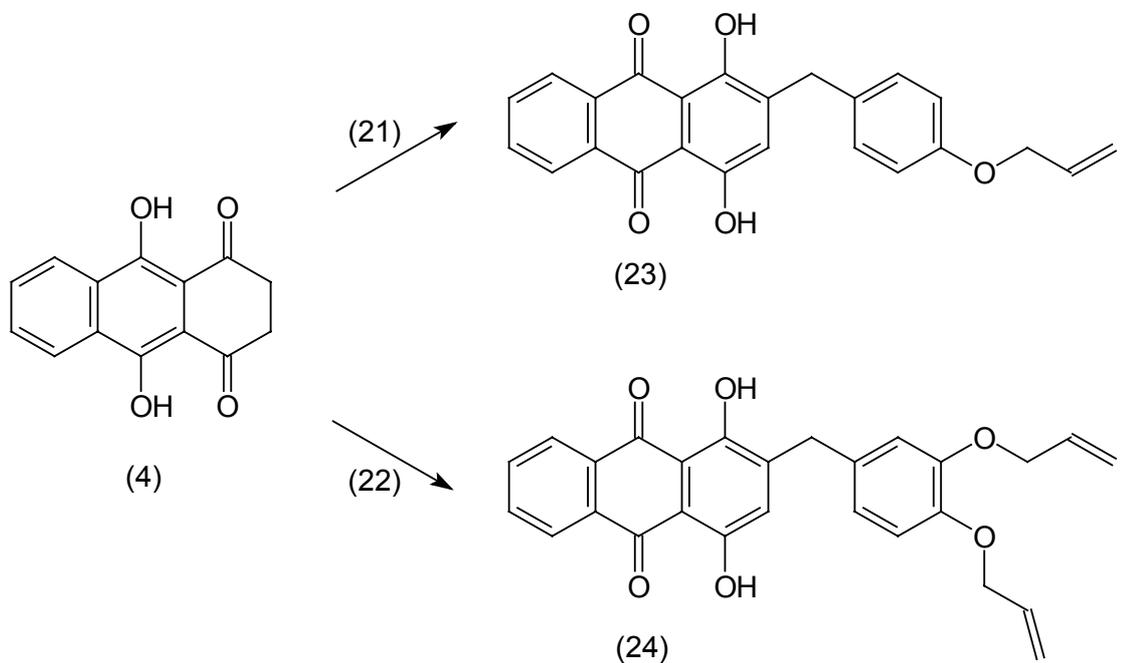


Abb. 36: Synthesen der Allyloxybenzylderivate.

Die synthetisierten Benzylderivate 1,4-Dihydroxy-2-(4'-allyloxybenzyl)-9,10-anthrachinon (23) und 1,4-Dihydroxy-2-(3',4'-diallyloxybenzyl)-9,10-anthrachinon (24) fallen in guten bis sehr guten Ausbeuten in reiner Form aus der Reaktionsmischung aus. In einem letzten Reaktionsschritt wird die Allylgruppe mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) unter Schutzgasatmosphäre zum Epoxid oxidiert. Bei dieser Variante der Prileschajew-Reaktion entstehen unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, Dichlormethan) Epoxide^[35,36]. Es werden jedoch zur Umsetzung relativ lange Reaktionszeiten benötigt. Die Bildung des Glycidylethers ist erst nach fünf Tagen beendet^[37].

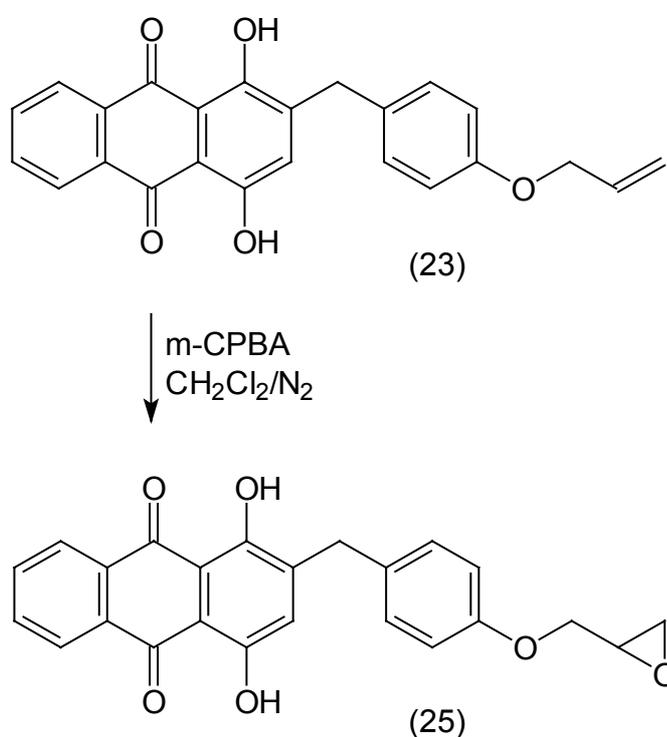
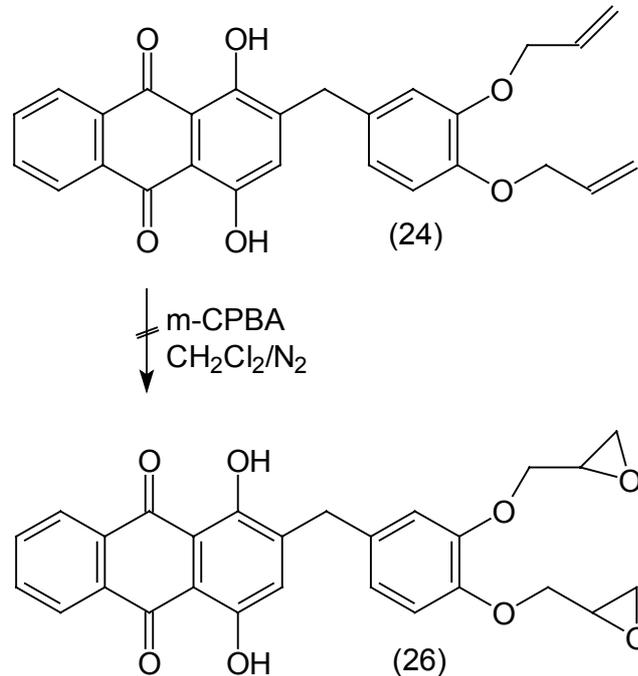


Abb. 37: Epoxidierung mit *m*-CPBA.

Die Epoxidierung der Substanz (23) verläuft in guten Ausbeuten von 89 Prozent unter Bildung von 1,4-Dihydroxy-2-(4'-(2,3-epoxypropoxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (25). Eine analoge Umsetzung mit Verbindung (24), dem Diallyletherderivat, kann nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es entsteht ein nicht zu trennendes Produktgemisch. Die Auswertung der analytischen Daten zeigt, daß nur eine der beiden Allylethergruppierungen statistisch epoxidiert worden ist. Dies könnte sterische Gründe haben. Es ist auch zu beachten, daß Oxiran-Ringsysteme stark gespannt sind und Ringöffnung erfolgt. Diese verläuft besonders leicht in Gegenwart von Säuren. Die bei

der Reaktion entstandene *m*-Chlorbenzoesäure könnte katalytisch wirken. Die noch vorhandenen $^1\text{H-NMR}$ Signale der Allyletherprotonen deuten auf eine sterische Hinderung hin.



Ausbildung eines Produktgemisches verschiedener Epoxide.

Abb. 38: Versuch der Darstellung eines Diepoxidderivats.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der gewünschten Verbindungen ist die Veretherung von aromatischen Diolen mit Allylbromid. Die resultierenden Hydroxyallylether werden mit halogenierten Anthrachinonderivaten umgesetzt und in einem nachfolgenden Reaktionsschritt auf bekannte Weise mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Oxiran oxidiert.

Ausgehend von 1,4-Dihydroxy-2-bromanthrachinon (3) und 4-Allyloxyphenol erhält man in guter Ausbeute 1,4-Dihydroxy-2-(4'-allyloxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (28), welches sich gut zum entsprechenden Glycidylether oxidieren läßt.

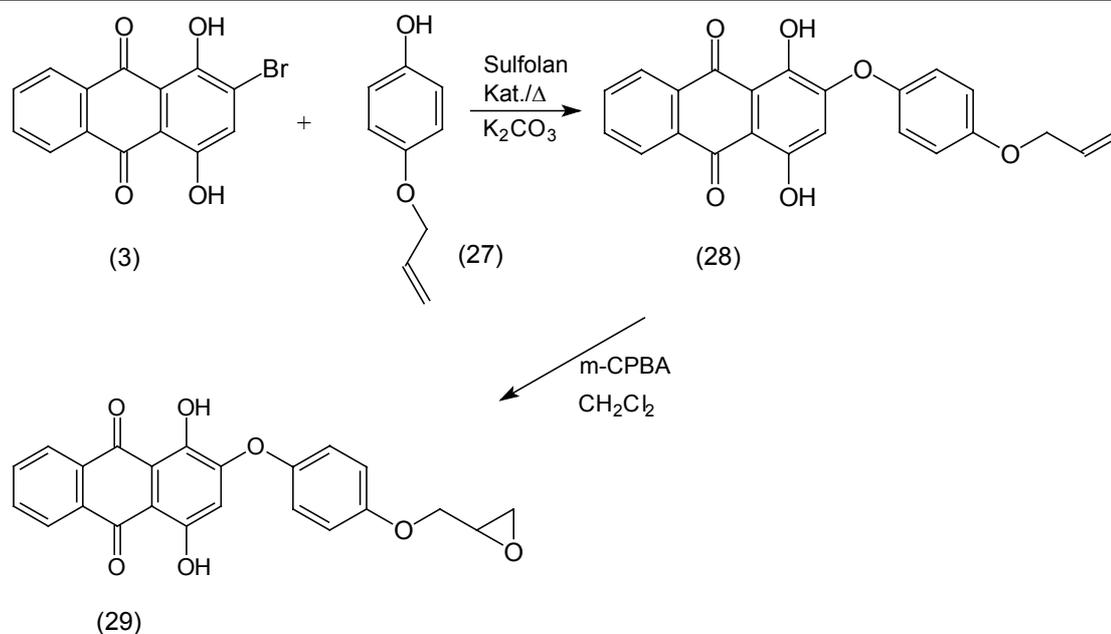


Abb. 39: Synthesevariante I: Veretherung von 4-Allyloxyphenol mit 1,4-Dihydroxy-2-bromanthrachinon und nachfolgende Oxidation.

Eine weitere Synthesevariante (Variante II) zur Darstellung von Kupplungsreagenzien mit Epoxiden als polymerspezifische Gruppe ist die Veretherung der halogenierten Anthrachinone mit aromatischen Diolen (siehe Kapitel 8.2.1). Diese werden anschließend mit Epichlorhydrin in Ethylmethylketon unter Zusatz von Base zu den entsprechenden Epoxiden umgesetzt^[38].

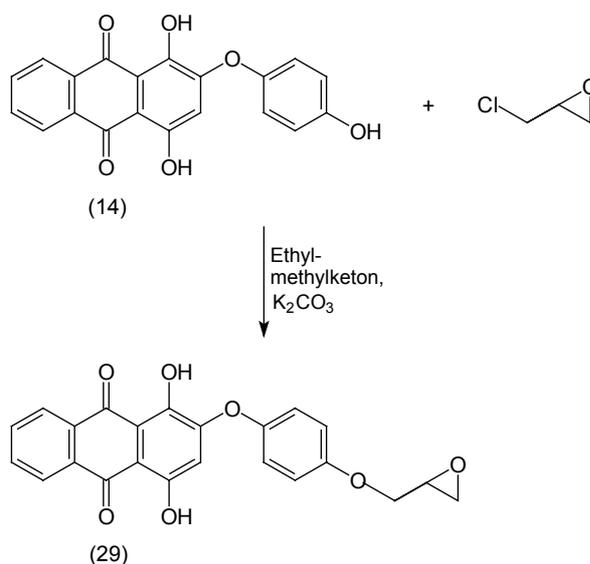


Abb. 40: Synthesevariante II: Darstellung von (29) durch Umsetzung von 1,4-Dihydroxy-2-(4'-hydroxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (14) mit Epichlorhydrin.

Man erhält Verbindung (29) in guten Ausbeuten. Zur Darstellung von Kupplungsreagenzien dieses Strukturtyps sollte Variante I verwendet werden, da die Ausbeuten besser sind und die Reinigung des Produktes weniger aufwendig ist.

Zur Synthese der Aminohydroxyanthrachinonderivate werden analoge Reaktionen durchgeführt.

Nach Synthesevariante I wird 4-Amino-1-hydroxy-3-brom-9,10-anthrachinon (5) sowohl mit 4-Allyloxyphenol (27), als auch mit dem Monoallylether des Biphenyldiols (30) sowie dem Monoallylether des Bisphenols A (31) verethert.

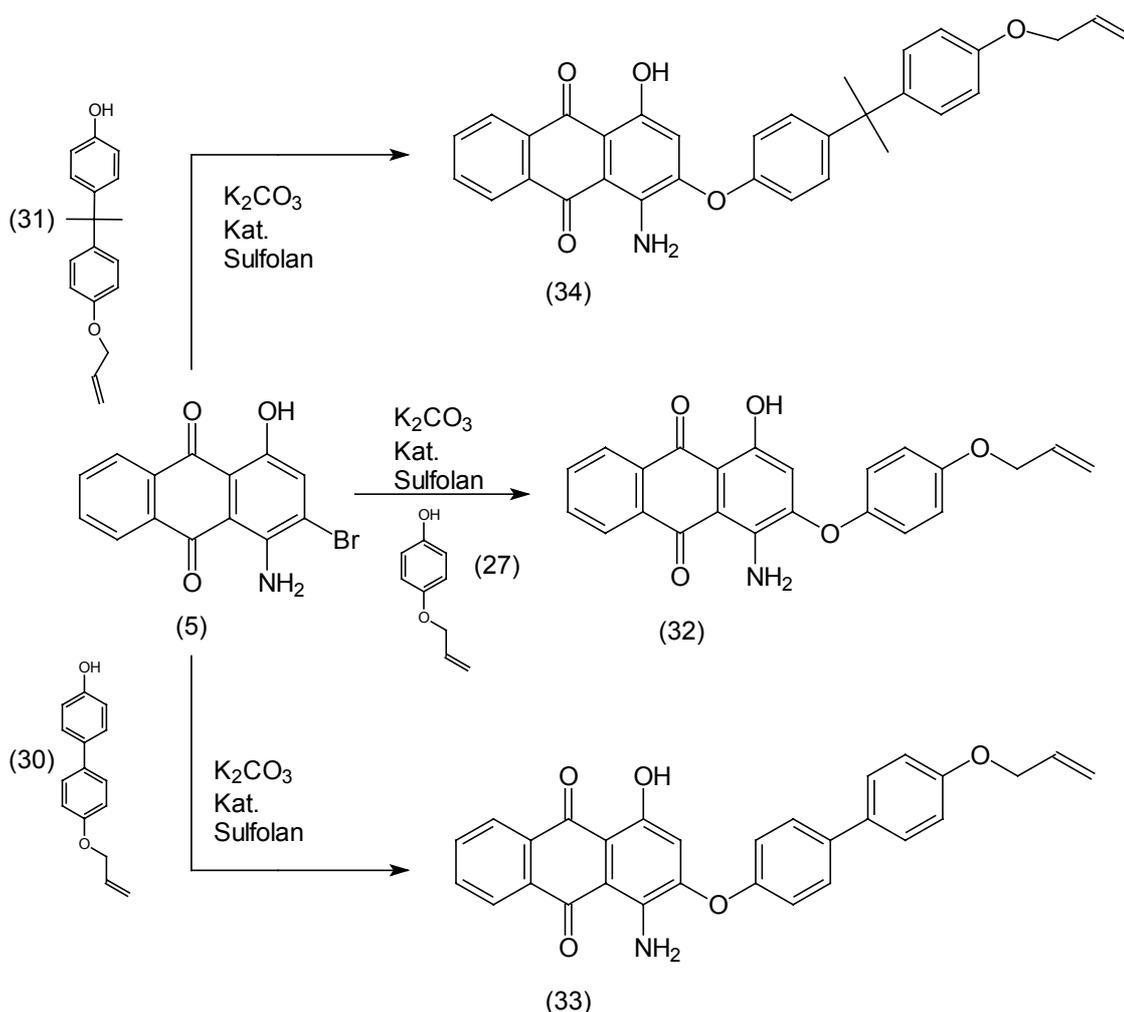


Abb. 41: Veretherung von 4-Amino-1-hydroxy-3-brom-9,10-anthrachinon mit den Allylethern (27), (30) und (31).

Man erhält 4-Amino-1-hydroxy-2-(4'-allyloxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (32) in 46 prozentiger Ausbeute.

Eine Umsetzung von (32) mit m-Chlorperbenzoesäure führt nicht zum gewünschten Epoxid. Die Persäure oxidiert die Aminogruppe zur Nitrogruppe.

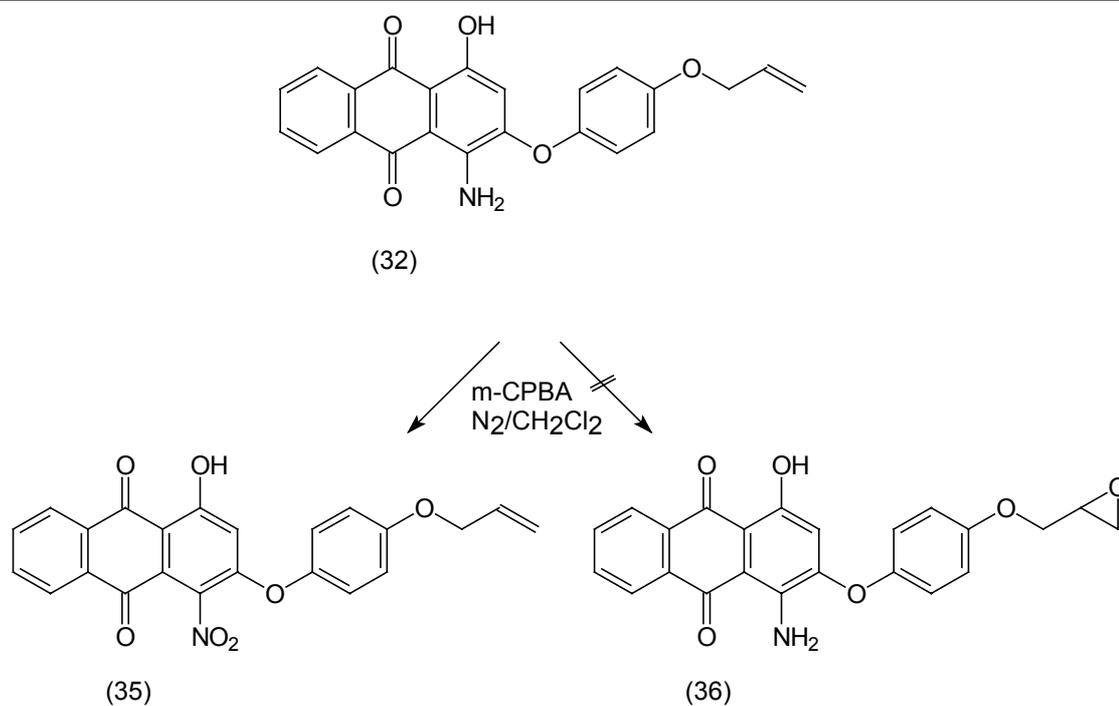


Abb. 42: Versuch der Darstellung von 4-Amino-1-hydroxy-3-(4'-(2,3-epoxypropoxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (36) nach Synthesevariante I.

Dieser Reaktionsverlauf entspricht den Untersuchungen von *Mosby* und *Berry*^[39], die Aminoanthrachinone mit Persäure direkt zu Nitroanthrachinonen umgesetzt haben. Eine weitere Reaktion von (32) mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum entsprechenden Oxiran findet nicht statt, da das Nitroderivat (35) aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Die Umsetzung der entsprechenden Hydroxyphenoxyderivate des Aminohydroxyanthrachinons, Verbindungen (17), (18), und (19) mit Epichlorhydrin, nach Synthesevariante II, führt zu den gewünschten Produkten.

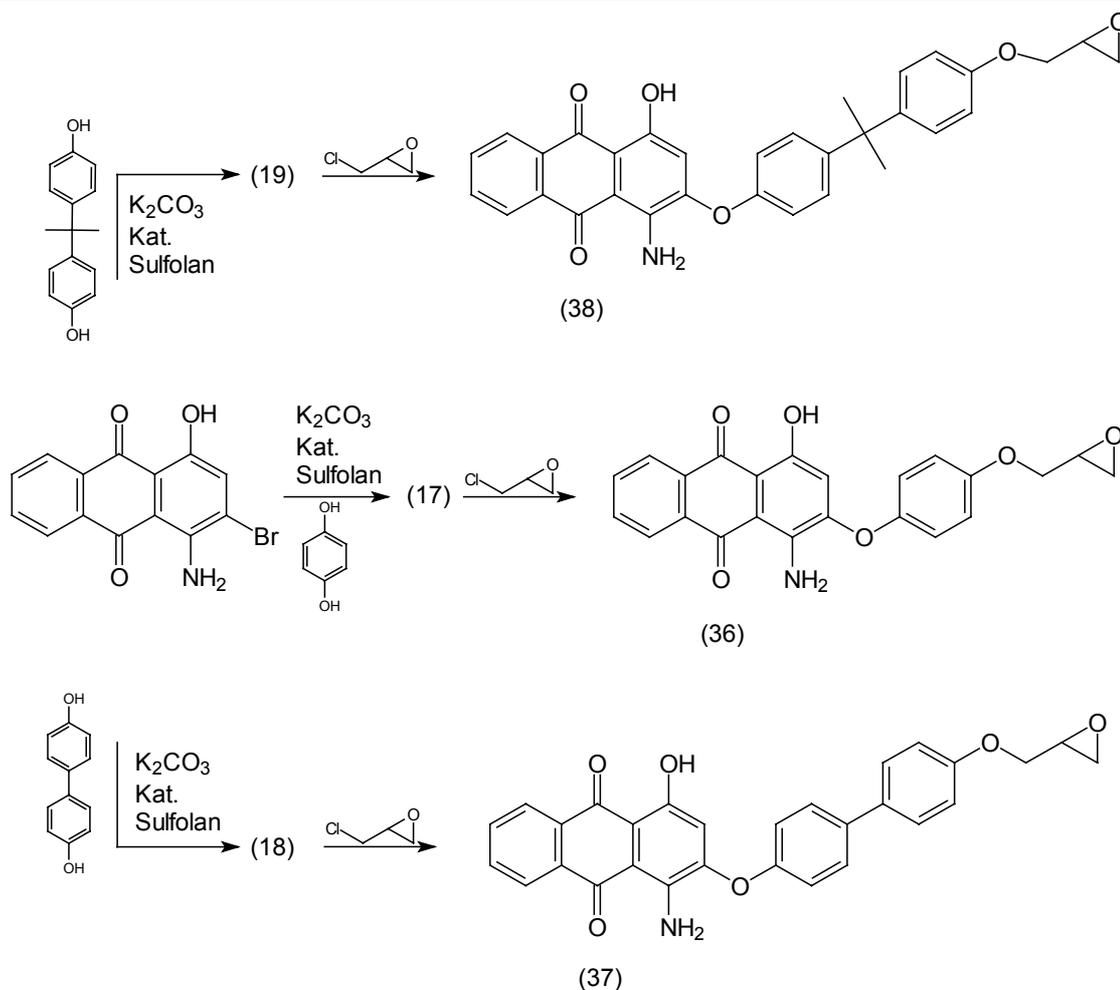


Abb. 43: Darstellung der Verbindungen (36), (37) und (38) durch Umsetzung der phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin nach Variante II.

Mit Hilfe der aufgezeigten Synthesen stehen nun die Derivate (25), (26) und (29) des 1,4-Dihydroxyanthrachinons und die modifizierten 4-Amino-1-hydroxyanthrachinone (36), (37) und (38) als Kupplungsreagenzien mit polymerspezifischen Glycidylether-Gruppen zur Verfügung. Mit diesen Substanzen kann überprüft werden, welche Qualität die Endgruppe bei Kupplungsreagenzien aufweist und welchen Einfluß die Länge des Spacers auf die Güte einer Klebung hat. 1,4-Dihydroxyanthrachinon stellt theoretisch zwei Positionen zur Ausbildung des Chelatkomplexes mit Aluminiumoxid zur Verfügung. 4-Amino-1-hydroxyanthrachinon kann ausschließlich an einer Stelle komplexierend wirken. Dies sollte zu unterschiedlichen Oberflächenbelegungen führen, die sich auf die Festigkeit der Klebung auswirken. Der direkte Vergleich, im praktischen Klebversuch, von Verbindungen mit gleichem Spacer aber unterschiedlichen Anthrachinongrundkörpern [Verbindungen (29) und (36)] gibt Informationen zur Oberflächenbelegung.

Die Aminogruppe

Die Synthese eines 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinons mit einer aromatischen Aminogruppe als polymerspezifische Gruppe am Spacer soll ebenfalls nach der, in vorangehenden Kapiteln beschriebenen, Umsetzung des entsprechenden Aldehyds, 4-Aminobenzaldehyd, mit der Leukoform des Chinizarins (4) durchgeführt werden. Diese Kondensation wird in Xylol und in Gegenwart organischer Basen wie Pyridin und Piperidin durchgeführt^[40]. Das entsprechende 1,4-Dihydroxy-2-(4'-aminobenzyl)-9,10-anthrachinon (39) bildet sich in einer Ausbeute von 48 Prozent.

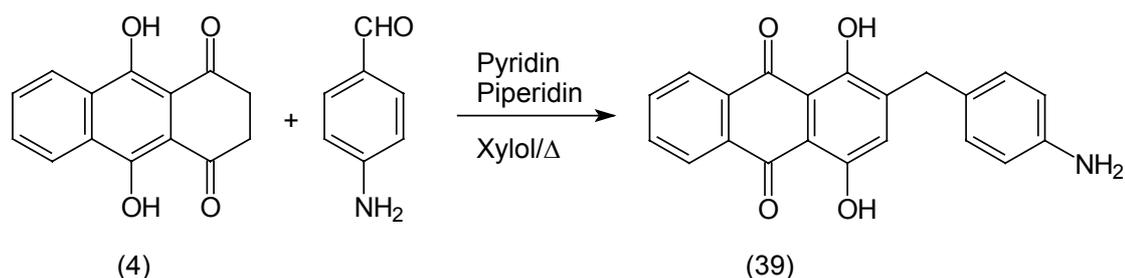


Abb. 44: Synthese des aromatischen Amins (39).

Eine weitere Syntheser variante zur Darstellung von Anthrachinonderivaten geht von der Ausbildung der 9,10-Anthrachinon-azo-Verbindungen aus. Bei der Syntheseführung ist zu beachten, daß sich Amino- bzw. Hydroxyanthrachinone nicht mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen kuppeln lassen^[41]. Diazotierte Aminoanthrachinone hingegen gehen die gewohnten Reaktionen mit aromatischen Verbindungen ein^[42]. Es gilt zu überprüfen, ob sich diese Reaktionen auch auf Hydroxyaminoanthrachinone übertragen lassen.

Die Umsetzung des 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinons (2) mit Natriumnitrit wird in schwefelsaurem Medium zum 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon-4-diazoniumsulfat durchgeführt. Das erhaltene Produkt läßt sich isolieren und zeigt im IR-Spektrum die für Diazoniumsalze typische Schwingung bei 2270 cm^{-1} . Sowohl Kupplungen mit Phenolen im basischen Milieu als auch mit aktivierten aromatischen Aminen unter schwach sauren Bedingungen führen nicht zum gewünschten Produkt.

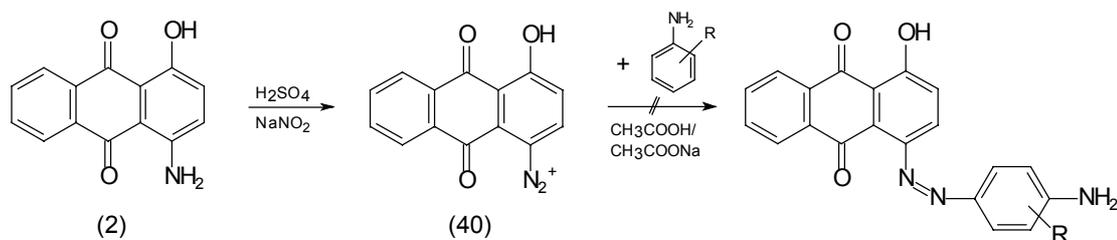


Abb. 45: Versuch der Kupplung von Verbindung (40) mit aktivierten aromatischen Aminen.

Eine Analyse des dabei entstandenen Feststoffs deutet eine Deprotonierung von (40) hin, die zu einem mesomeriestabilisierten Zwitterion führt, wie es analog bei der Diazotierung von p-Aminophenolen festgestellt wird^[43].

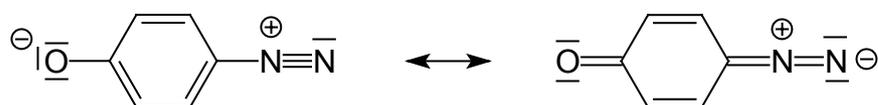


Abb. 46: Mesomere Grenzstruktur des diazotierten p-Aminophenols.

Im Infrarot-Spektrum wird eine Verschiebung der N_2^+ -Valenzschwingung zu energieärmeren 2120 cm^{-1} beobachtet. Dies bestätigt die Bildung des Chinondiazids. Durch die Ausbildung dieses Zwitterions steht kein für Azokupplungen geeignetes Edukt zur Verfügung.

Eine analoge Umsetzung mit einem geschützten Hydroxyaminoanthrachinon, dem 4-Amino-1-methoxyanthrachinon, sollte die Ausbildung dieser Chinondiazide nicht mehr zulassen, so daß eine Azokupplung möglich ist.

Eine geeignete Synthese zur Darstellung des 1-Methoxy-9,10-anthrachinon-4-diazoniumsulfats (44) geht aus vom 1-Chloranthrachinon, das mit Methanol unter Zusatz von Kaliumhydroxid zum 1-Methoxy-9,10-anthrachinon (41) umgesetzt wird^[44]. Die Nitrierung von (41) liefert das 4-Nitro-1-methoxy-9,10-anthrachinon (42)^[45], welches mit Natriumsulfid zum 4-Amino-1-methoxy-9,10-anthrachinon (43)^[46] reduziert wird.

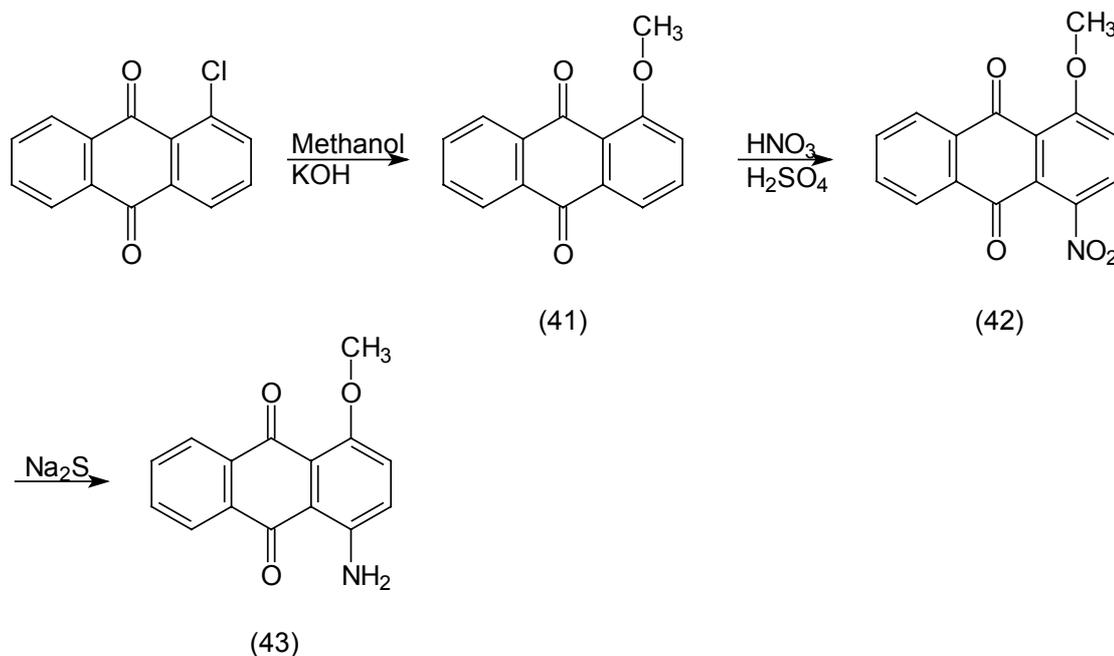


Abb. 47: Darstellung von 4-Amino-1-methoxy-9,10-anthrachinon (43).

Durch eine Diazotierung und Azokupplung von (43) mit p-Toluidin und anschließende Hydrolyse der Methoxygruppe am Anthrachinon, sollten Kupplungsreagenzien mit variablen aromatischen Aminen als Spacer zugänglich sein.

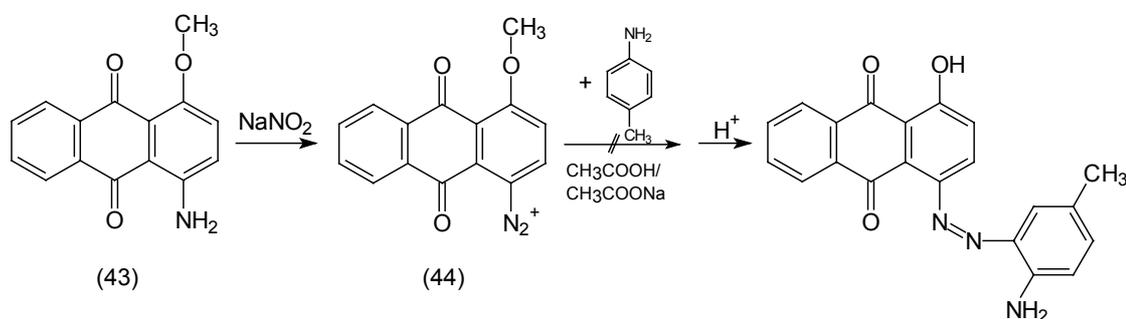


Abb. 48: Versuch der Azokupplung von (44) mit p-Toluidin.

Die Darstellung des 4-Azo-1-hydroxyanthrachinons verläuft nicht erfolgreich. Über die Möglichkeit der Azokupplung von (44) mit p-Toluidin können nur unzureichende Angaben gemacht werden. Ein Produkt bildet sich in nur sechs Prozent Ausbeute. Das Fehlen der spezifischen IR-Banden bei 2270 cm^{-1} oder 2120 cm^{-1} sowie die NH-Valenzschwingungen bei 3437 cm^{-1} und 3322 cm^{-1} weisen auf eine gelungene Kupplung hin. Der analytische Beweis kann wegen zu geringer Substanzmengen jedoch nicht erbracht werden. Aufgrund der schlechten Ausbeuten und aus präparativer Sicht (6-

Stufen-Synthese) ist diese Synthesestrategie zur Darstellung der Kupplungsreagenzien mit Spacern, die eine aromatische Aminogruppe als polymerspezifische Gruppe tragen, nicht geeignet.

Die Darstellung von aliphatischen Aminen als polymerspezifische Gruppe sollte durch die Umsetzung der entsprechenden ω -Cyanalkohole mit 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon und anschließende Reduktion des Nitrils zum Amin zugänglich sein^[47].

Die Synthese des ω -Cyanalkohols geht aus von Hexan-1,6-diol welches mit HCl im Extraktor zum 6-Chlorhexanol (45) monohalogeniert wird^[48, 49, 50]. Dieser ω -Halogenalkohol kann mit Natriumcyanid zum entsprechenden ω -Cyanhexanol (46) umgesetzt werden^[51].

Die Veretherung von (46) mit 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon liefert in 52 prozentiger Ausbeute das 4-Amino-1-hydroxy-2-(6-cyanhexoxy)-9,10-anthrachinon (47). Eine Reduktion des Nitrils (47) mit Raney-Nickel/Wasserstoff in ammoniakalischer Methanollösung zum entsprechenden Amin (48) gelingt nicht^[52].

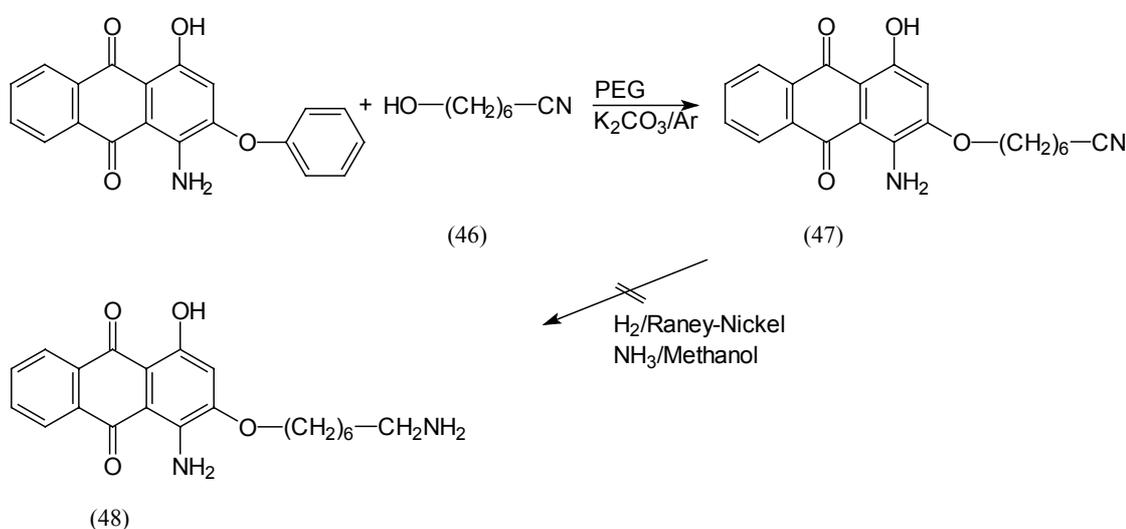


Abb. 49: Versuch der Darstellung von 4-Amino-1-hydroxy-2-(7-aminoheptoxy)-9,10-anthrachinon (48).

Die Hydrierung führt zur Ausbildung eines nicht zu trennenden Reaktionsgemisches. Auch eine weitere Darstellungsmethode nutzt die Möglichkeit, Nitrile zu Aminen zu reduzieren, aus.

Die Leukoform des 1,4-Dihydroxyanthrachinons wird nach bekanntem Verfahren mit 4-(2-Cyanoethoxy)benzaldehyd (49) in Isopropanol unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure zum entsprechenden 1,4-Dihydroxy-2-(4-(2'-cyanoethoxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (50) in 85 prozentiger Ausbeute umgesetzt. Das zur Kupplung verwendete Benzaldehydderivat (49) ist durch die Cyanethylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit Acrylnitril unter Zusatz von Triton B in guten Ausbeuten von 72 Prozent zugänglich^[53].

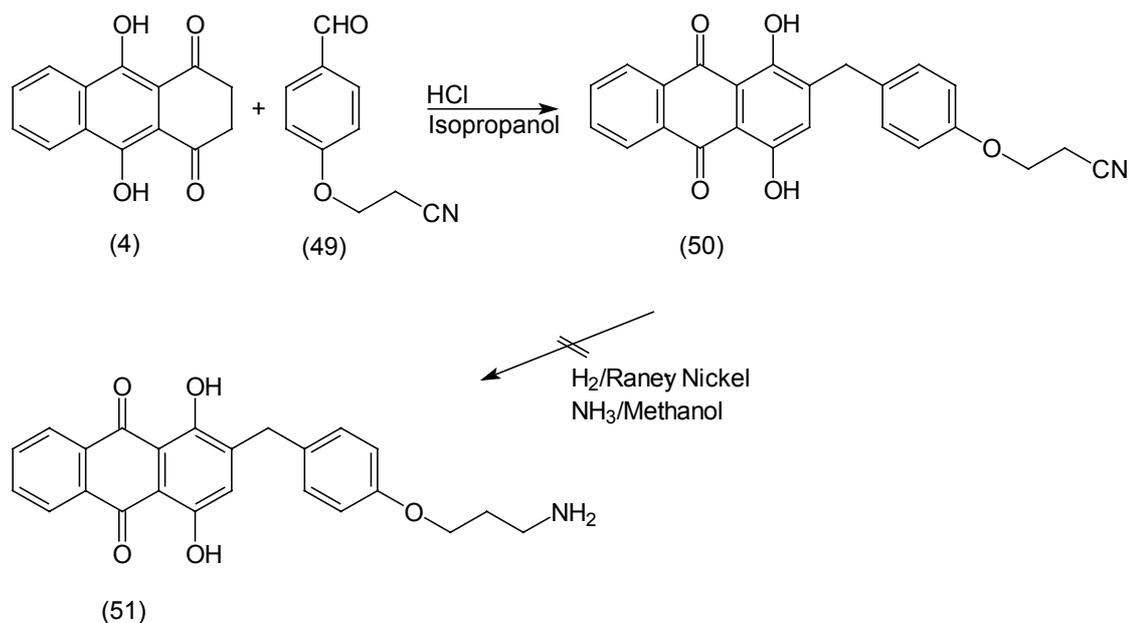


Abb. 50: Versuch der Darstellung von Amin (51).

Die nachfolgende Hydrierung zum Amin (51) gelingt auch in diesem Fall nicht.

Eine weitere Methode zur Darstellung von primären, aliphatischen Aminen ist die Gabriel-Synthese^[54]. Bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Phthalimid-Kalium bildet sich das entsprechende N-Alkylphthalimid, dessen Hydrolyse zum Amin und Phthalsäure mit Hydrazin oder Salzsäure vorgenommen wird.

Die durchgeführte Synthese geht vom 3-Brompropylphthalimid (52) aus, welches mit 4-Hydroxybenzaldehyd unter Zusatz von Kaliumcarbonat in Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre zum 4-(3-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-propoxy)-benzaldehyd (53) in sehr guten Ausbeuten von 81 Prozent umgesetzt wird^[55].

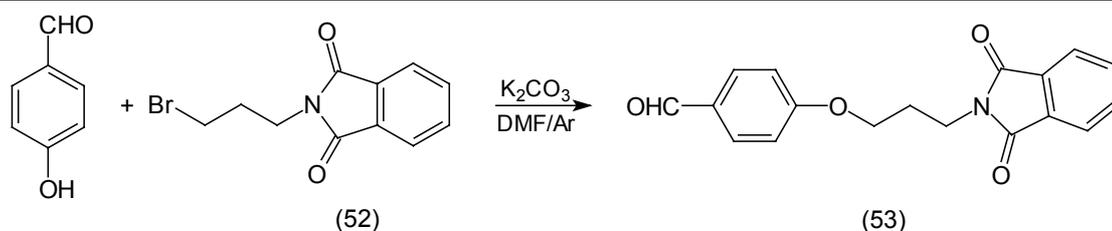


Abb. 51: Darstellung des Benzaldehydderivats (53).

Das erhaltene Benzaldehydderivat kann nun nach bekannter Methode mit der Leukoform des Chinizarins (4) zum entsprechenden 1,4-Dihydroxy-2-benzylderivat (54) in 61 prozentiger Ausbeute umgesetzt werden. Die Abspaltung des Phthalimids und die Freisetzung des Amins (55) erfolgt mit Hydrazin in Tetrahydrofuran^[56] mit 88 prozentiger Ausbeute.

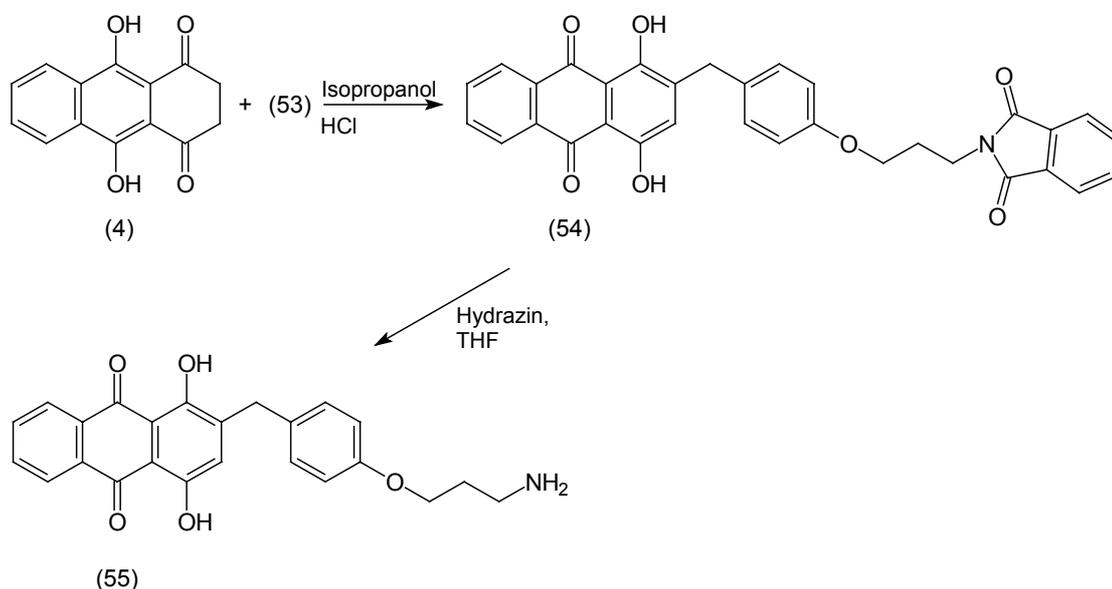


Abb. 52: Darstellung des Amins (55).

Mit den Verbindungen (39) und (55) stehen nun zwei Kupplungsreagenzien mit Aminen als polymerspezifischer Gruppe am Spacer zur Verfügung.

8.3 Synthese der Korrosionsinhibitoren

Zur Darstellung der Korrosionsinhibitoren sollen substituierte 1-Hydroxyanthrachinone dargestellt werden, die in o- oder m-Stellung zur Hydroxygruppe Substituenten mit unterschiedlich langen aliphatischen Ketten ohne polymerspezifische Gruppe tragen. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt nach den in Kapitel 7.3 beschriebenen Methoden zur Einführung von Substituenten an aktivierte Anthrachinongrundkörper.

Die Synthese der Hydroxyalkylanthrachinone wird in diesem Fall nicht durch die Umsetzung der isolierten Leukoform (4) mit aliphatischen Aldehyden erreicht. Eine Variante der von *Marschalk* beschriebenen Reaktion erlaubt die Bildung der reaktiven Dithionitküpe und die Aldolkondensation in situ. Das entstehende Hydroxyalkylanthrachinon kann dann mit Luftsauerstoff unter Wasserabspaltung zum Anthrachinonderivat umgesetzt werden^[57]. Reaktionen mit Butanal und Heptanal liefern 1,4-Dihydroxy-2-butyl-9,10-anthrachinon (56) in 67 prozentiger und 1,4-Dihydroxy-2-heptyl-9,10-anthrachinon (57) in 64 prozentiger Ausbeute.

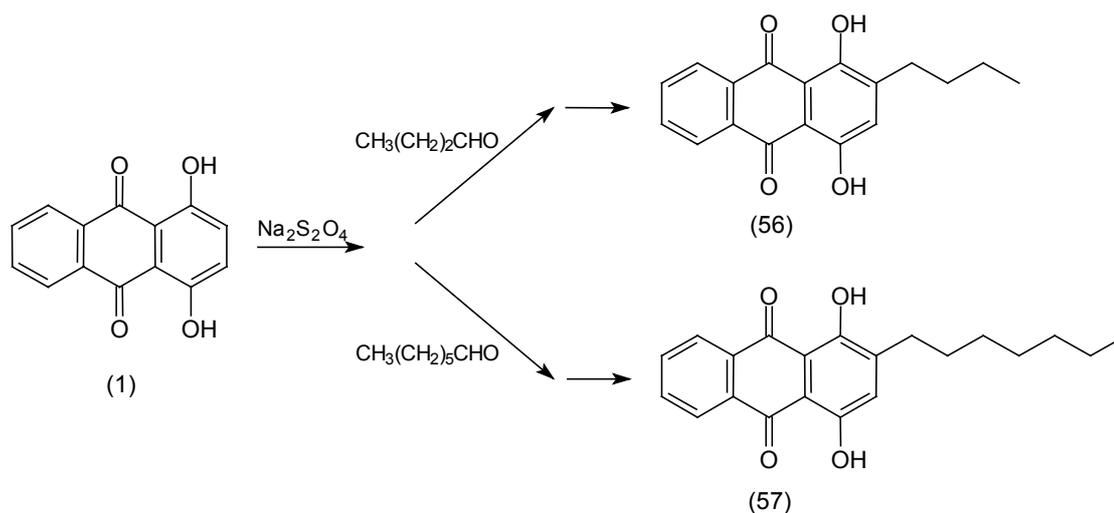


Abb. 53: Darstellung der Alkylderivate (56) und (57).

Eine weitere Synthesemethode besteht in der Veretherung des 4-Amino-1-hydroxy-3-bromanthrachinons mit aliphatischen Alkoholen analog der in Kapitel 7.3 vorgestellten Umsetzungen.

Die Problematik dieser Reaktionsführung ist die Bildung von 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinon als Nebenprodukt mit 20 - 30 Prozent^[58]. Dieses kann nur sehr aufwendig vom gewünschten Produkt abgetrennt werden. Der Einsatz von 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon als Edukt unterdrückt diese Nebenreaktion, da die Phenoxygruppe als Abgangsgruppe reaktiver ist^[59].

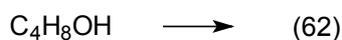
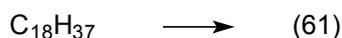
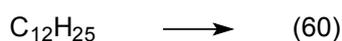
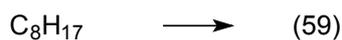
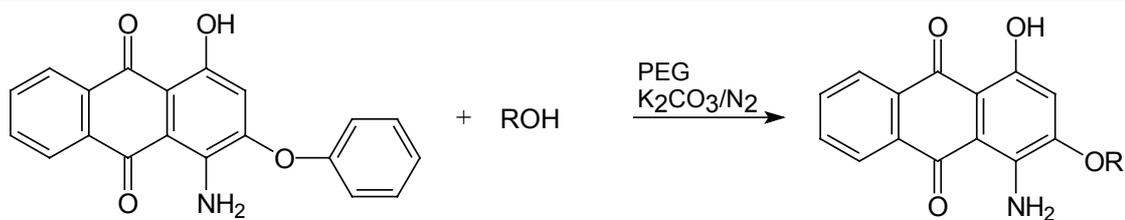


Abb. 54: Darstellung von 4-Amino-1-hydroxy-3-alkoxy-9,10-anthrachinon (58) bis (64).

Die Umsetzungen mit den aliphatischen Alkoholen zu den Verbindungen (58) bis (61) gelangen in guten Ausbeuten von 70 - 90 Prozent.

Die Veretherung der Dirole zu den Substanzen (62) bis (64) sind in 50 - 60 Prozent Ausbeute durchführbar. Die hier mögliche Konkurrenzreaktion zum Bis-(1-amino-4-hydroxyanthrachinonyloxy)-alkan kann durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur weitgehend zurückgedrängt werden^[60].

Eine dritte Variante zur Synthese der gewünschten Verbindungen ist die Darstellung von N-alkylierten Hydroxyanthrachinonen. 4-N-Hexyl-8-amino-1,5-dihydroxy-9,10-anthrachinon (65) kann durch Umsetzung von 4-Nitro-8-amino-1,5-dihydroxy-9,10-anthrachinon (11) mit Hexylamin in 62 prozentiger Ausbeute isoliert werden^[61, 62].

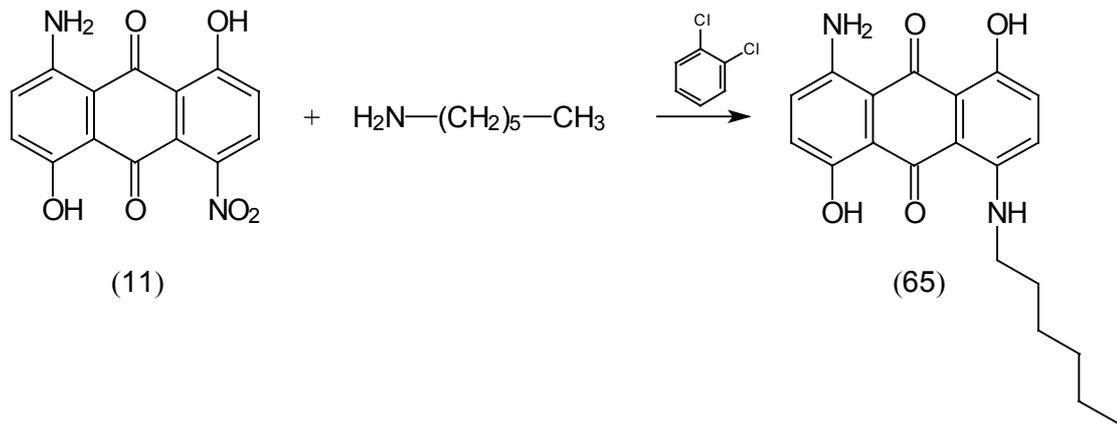


Abb. 55: Darstellung des N-alkylierten Anthrachinons (65).

Diese Reaktion läßt sich mit aliphatischen oder benzylischen Monoaminen durchführen. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von 180 °C ist diese Umsetzung für niedrig siedende Amine wie Propylamin nicht gut geeignet.

Die theoretisch ebenfalls mögliche Reaktion mit einem Diamin führt nicht zu einem Anthrachinon mit polymerspezifischer Aminogruppe am Spacer. Es bildet sich ein, in konventionellen Lösungsmitteln, schwerlösliches Produktgemisch aus.

8.4 Das Kombinationspräparat

Die Wirkungsweise eines Kombinationspräparates geht von der Vorstellung aus, daß eine Verbindung, die sowohl eine polymerspezifische Gruppe am Spacer als auch einen langen aliphatischen Rest als Korrosionsinhibitor aufweist, einen positiven Einfluß auf die Güte einer Klebung hat. Die polymerspezifische Gruppe sollte in der Klebfuge zu einem festen Verbund mit dem Polymer führen. Der aliphatische Rest hingegen wirkt hydrophobisierend und kann den schädlichen Einfluß von Wasser herabsetzen.

Der Aufbau einer solchen Verbindung erfolgt über die Darstellung eines difunktionalisierten Präspacers (mit polymerspezifischer und korrosionsinhibierender Gruppe), welcher in einer nachfolgenden Reaktion mit dem Anthrachinon zum Kombinationspräparat umgesetzt wird.

Als geeignete Verbindung wird der 5-(Dodecyloxymethyl)-salicylaldehyd (67) ausgewählt. Dieses Salicylaldehydderivat hat eine phenolische Hydroxygruppe als polymerspezifische Funktion, in Position 5 einen langen aliphatischen Rest als Korrosionsinhibitor und die freie Aldehydgruppe zur späteren Kupplung an das Anthrachinon.

Die Synthese dieser Verbindung geht von Salicylaldehyd aus, der mit Paraformaldehyd und HCl zum 5-Chlormethylsalicylaldehyd (66) umgesetzt wird. In einem weiteren Reaktionsschritt wird das entstandene Salicylaldehydderivat mit 1-Dodecanol zum 5-(Dodecyloxymethyl)-salicylaldehyd (66)^[63] umgesetzt.

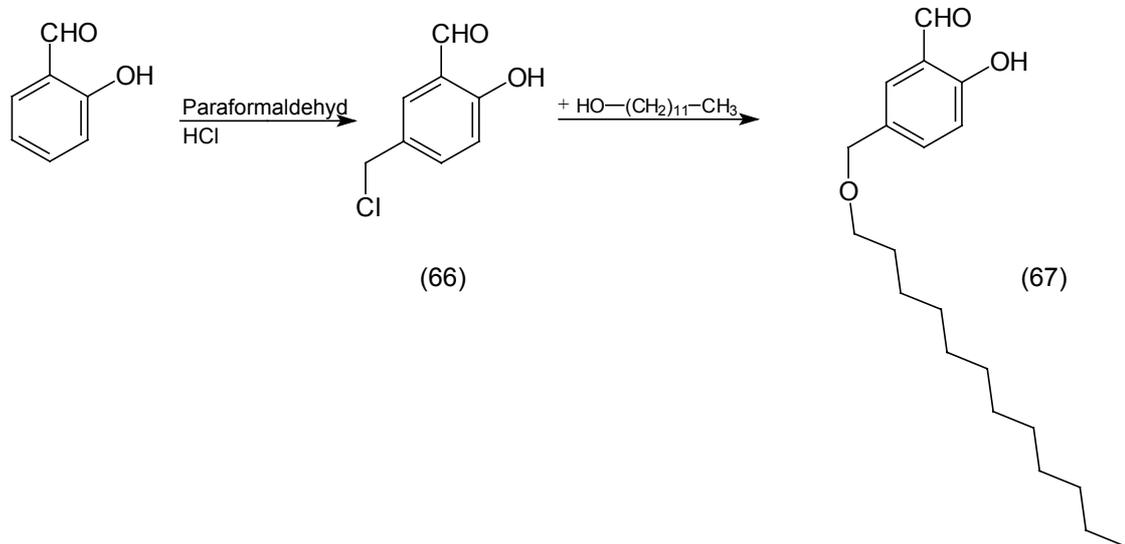


Abb. 56: Darstellung von 5-(Dodecyloxymethyl)-salicylaldehyd (67).

Durch anschließende säurekatalysierte Kondensation des Aldehyds (67) mit Leukochinizarin (4) erfolgt die Darstellung des Kombinationspräparates.

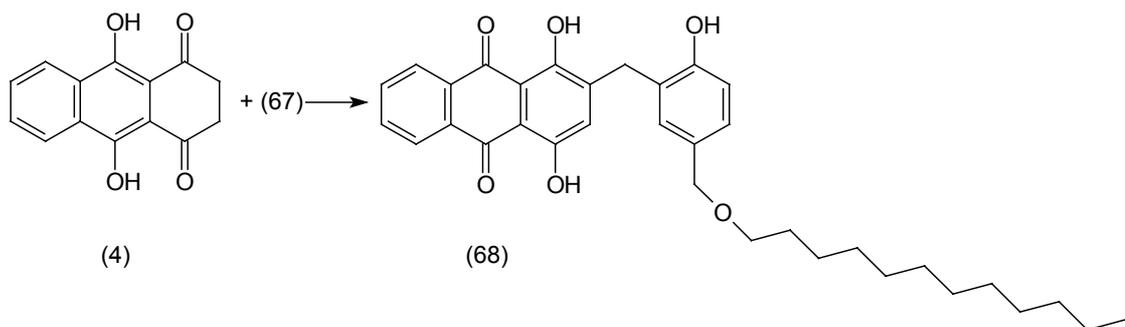


Abb. 57: Darstellung des Kombinationspräparates (68).

Mit Verbindung (68) steht eine Substanz zur Verfügung, die mit ihrer phenolischen Hydroxygruppe eine polymerspezifische Gruppe für Phenolharze und Polyurethane hat und mit dem langen aliphatischen Rest stark wasserabweisend wirkt.

8.5 Anthrachinone für Oberflächenanalytik

Mit Hilfe von oberflächenanalytischen Untersuchungen soll die Wirkungsweise von Anthrachinonen als Kupplungsreagenzien für Aluminium untersucht werden. Hierzu ist es notwendig ein Anthrachinon zu synthetisieren, das einerseits die metallspezifische Gruppe aufweist und andererseits einen für die Analysemethode spezifischen Markersubstituenten trägt. Bei der Auswahl dieses Substituenten muß gewährleistet sein, daß sein Nachweis auf der Oberfläche ausschließlich auf das komplexierte Anthrachinon zurückzuführen ist und nicht durch Vorbehandlungsmethoden oder Laboreinflüsse hervorgerufen wird.

Als Markersubstituent ist Iod ausgewählt worden, da die Nachweisgrenze für die verwendete Analysemethode ESCA sehr empfindlich ist, und Iod weder in genutzten Lösungsmitteln noch auf der Aluminiumoxidoberfläche vorkommt.

Als analytisch oberflächenaktive Substanz wird 3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthrachinon synthetisiert. Die Darstellung geht von 4-Amino-3-chlor-1-hydroxy-9,10-anthrachinon aus, das mit Natriumnitrit in HCl diazotiert wird. Eine weitere Umsetzung mit KI nach einer *Sandmeyer*-Reaktion führt zur Bildung des 3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthrachinons^[64].

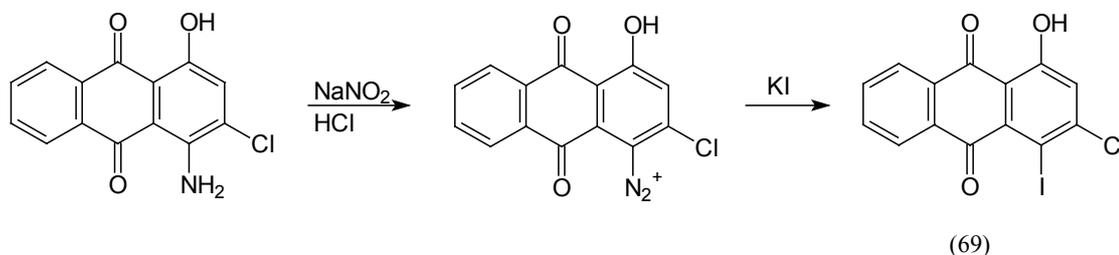


Abb. 58: Darstellung von 3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthrachinon (69).

Mit Substanz (69) steht ein für oberflächenanalytische Meßmethoden gut geeignetes Hydroxyanthrachinon zur Verfügung.

9 Oberflächenuntersuchungen: Analytik des Chelatbildners auf der Aluminiumoxidoberfläche

Zur Bestimmung der Wirkungsweise von Kupplungsreagenzien auf der Fügeiteiloberfläche muß der Nachweis erbracht werden, daß sich die, in realen Metallklebungen eingesetzten, Aluminiumbleche erfolgreich beschichten lassen.

Zwei wichtige Meßmethoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen sind FT-IR-Untersuchungen und ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Anhand von Messungen auf der Aluminiumoxidoberfläche soll die Belegung mit den Chelatbildnern auf Anthrachinonbasis bestätigt werden.

9.1 FT-IR-Untersuchungen

Bei IR-Messungen von Komplexbildnern auf Metalloberflächen müssen sehr dünne Schichten detektiert werden. Die Beschichtung der Oberfläche wird dementsprechend mit einer Verbindung erfolgen, welche eine charakteristische IR-Bande großer Intensität aufweist. Weiterhin sollte sich diese Bande in einem Bereich des Spektrums befinden, der nicht von atmosphärischem Wasser gestört wird. Als geeignete Substanz wird 4-Amino-1-hydroxy-3-octadecyloxy-9,10-anthrachinon (61) ausgewählt.

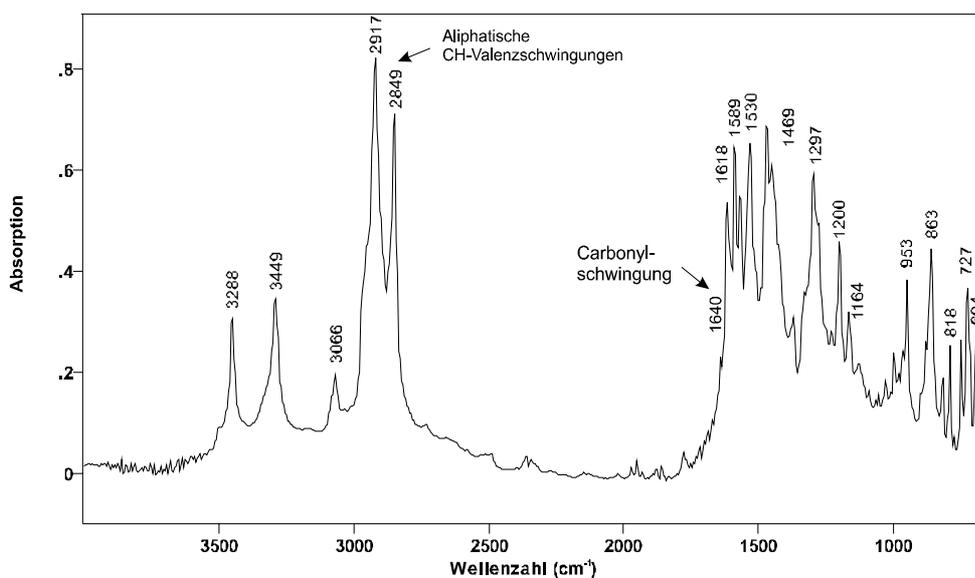


Abb. 59: IR-Spektrum von 1-Amino-4-hydroxy-3-octadecyloxy-9,10-anthrachinon.

Verbindung (61) ist aufgrund des langen aliphatischen Restes, der als IR-Sonde fungiert, als Modellsubstanz für diese Oberflächenmessung geeignet. Neben den aliphatischen Schwingungen bei 2917 und 2849 cm^{-1} sind die Carbonylschwingungen bei 1640 und 1618 cm^{-1} charakteristisch für diese Substanz^[65].

Die Oberflächenmessung erfolgt an einem anodisierten Aluminiumblech, das mit dem Anthrachinonderivat (61) belegt ist. Die Beschichtung des Bleches erfolgt durch 24stündiges Eintauchen in eine 0,5 prozentige ethanolische Lösung von (61). Als Vergleich dient ein Spektrum von Aluminiumoxidpulver, welches ebenfalls mit der Markersubstanz belegt wird. Ein nachfolgendes Spülen des Bleches sowie des Pulvers mit Ethanol entfernt physisorbierte Substanz.

Nach Spülen des Probenraums mit Argon erhält man folgende DRIFT-Spektren.

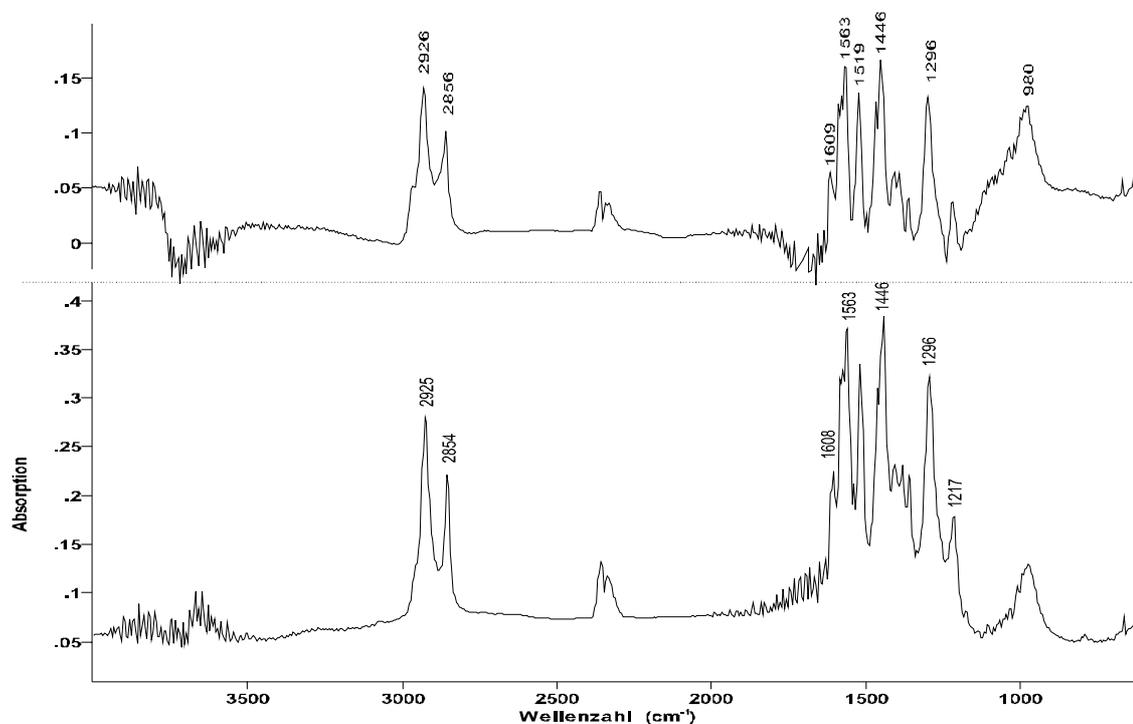


Abb. 60: 4-Amino-1-hydroxy-2-(octadecyloxy)-9,10-anthrachinon (61) auf Aluminiumblech (oben) und Aluminiumoxidpulver (unten).

Beide Spektren in Abb. 60 zeigen deutlich die CH-Schwingungen des aliphatischen Spacers. Der Vergleich der Spektren in Abb. 59 und Abb. 60 zeigt eine eindeutige Beschichtung der unterschiedlichen Aluminiumoxidoberflächen mit der Markersubstanz. Das Fehlen der Carbonylschwingung bei 1640 cm^{-1} weist auf die

Ausbildung eines Chelatkomplexes auf der Oberfläche hin, kann diese jedoch nicht eindeutig bestätigen.

Unter Berücksichtigung der stark porösen Aluminiumoxidoberfläche (siehe Abb. 10), die aus der Vorbehandlung resultiert, könnte die Haftung unter anderem auf mechanische Verklammerung zurückzuführen sein.

9.2 ESCA-Untersuchungen

Weitaus empfindlichere Oberflächenanalysen werden zur Zeit mit elektronenspektroskopischen Methoden durchgeführt. Hier kommt dem ESCA-Verfahren besondere Bedeutung zu. Gemessen wird die kinetische Energie von Elektronen, die eine Substanz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen emittiert. Diese Methode ermöglicht es Oberflächenanalysen im Bereich von Monolagen durchzuführen^[66]. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Meßmethode ist es zur Aufklärung der Haftungsmechanismen der Anthrachinonchelatlignier auf der Aluminiumoxidoberfläche notwendig, eine beschichtete Modelloberfläche analytisch zu untersuchen. Die Verwendung eines Modellanthrachinons mit einem ESCA-spezifischen Markermolekül als Beschichtungsreagenz ermöglicht exakte Aussagen über die Oberflächenbelegung.

9.2.1 Die Modelloberfläche

Im Vergleich zu der stark porösen Oberfläche, wie sie bei realen Klebungen eingesetzt wird, muß die Modelloberfläche glatt und nicht strukturiert sein, um Physisorptions- und Verklammerungsphänomene der aufgetragenen organischen Substanz auszuschließen. Als geeignete Vorbehandlungsmethode erweist sich ein kurzes Beizen für 30 Sekunden in 1n Natronlauge und anschließendes Aufhellen für 60 Sekunden in 1n Salpetersäure^[67]. Durch dieses Verfahren werden die Forderungen an die Oberflächenmorphologie erfüllt.

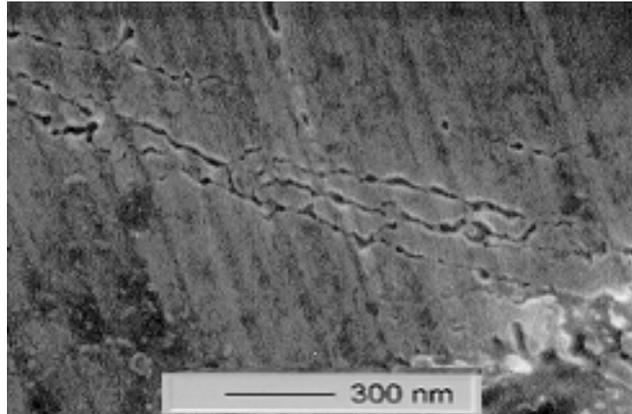


Abb. 61: REM-Aufnahme der Modelloberfläche.

9.2.2 Das Modellbeschichtungsreagenz

Ein typisches ESCA-Spektrum einer Aluminiumoberfläche weist stets Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Aluminiumemissionslinien auf. Dies ist zum einen auf Adsorption von Wasser und Kohlendioxid und zum anderen auf letzte Reste von Walzfetten zurückzuführen.

Zum definitiven Nachweis eines Anthrachinons auf der Metalloberfläche muß dies mit einem 'Marker' substituiert werden, welcher die Chelatisierung nicht behindert, jedoch spezifisch nachzuweisen ist. Als geeignet erweist sich Iod.

3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthrachinon (69) fungiert als Modellbeschichtungsreagenz, welches nach bereits vorgestellter Methode auf eine Aluminiumoberfläche aufgebracht wird.

Das erhaltene ESCA-Spektrum ist im folgenden dargestellt.

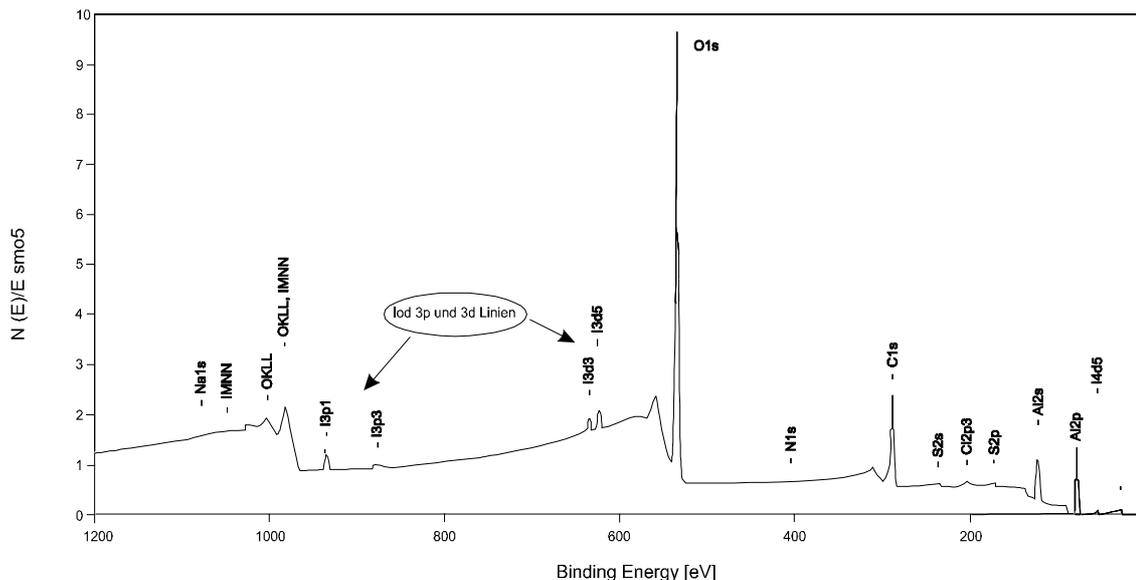


Abb. 62: ESCA-Spektrum von 3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthracinon auf einer Aluminiumoberfläche.

Die ESCA-Analyse zeigt eindeutig das Vorhandensein von Iod und somit auch von Hydroxyanthracinon auf dem Aluminiumblech.

Der Nachweis einer Beschichtung auch auf nicht strukturierten Oberfläche ist positiv erbracht.

9.3 DSC-Messungen

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist ein Verfahren zur Bestimmung von Enthalpieänderungen in einem System, hervorgerufen zum Beispiel durch chemische Reaktionen.

Zur Durchführung von DSC-Messungen werden eine kleine Probe (ca. 4 mg) der zu vermessenden Substanz und eine Vergleichsprobe in einem Probenraum dynamisch erwärmt. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß unter den Proben Heizwiderstände angebracht sind, deren Heizleistung w automatisch so geregelt wird, daß die Temperaturdifferenz ΔT verschwindet. So hat die bei endothermen Prozessen der Probe und bei exothermen Prozessen der Vergleichssubstanz zugeführte elektrische Leistung den gleichen Betrag wie die thermische Leistung des in der Probe ablaufenden Prozesses. Die Ordinatenkala wird in mW kalibriert und die Fläche unter der Basislinie ist ein Maß für die aufgenommen oder abgegebene Wärmemenge^[68].

Anhand von DSC-Messungen soll qualitativ überprüft werden, bei welcher Temperatur die Reaktion eines Kupplungsreagenzes (Glycidylether als polymerspezifische Gruppe)

mit einem aliphatischen Amin zu erwarten ist. Dieses Modellsystem soll die Vernetzung eines Epoxidharzes über die Aminogruppen simulieren.

Nur Reaktionstemperaturen unterhalb der Aushärtetemperatur des verwendeten Klebstoffs erlauben eine Nutzung als Kupplungsreagenz.

Abb. 63 zeigt die DSC-Messung der Reaktion von 1,4-Dihydroxy-2-(4-(2,3-epoxypropyloxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (25) mit einem Überschuß an Hexylamin.

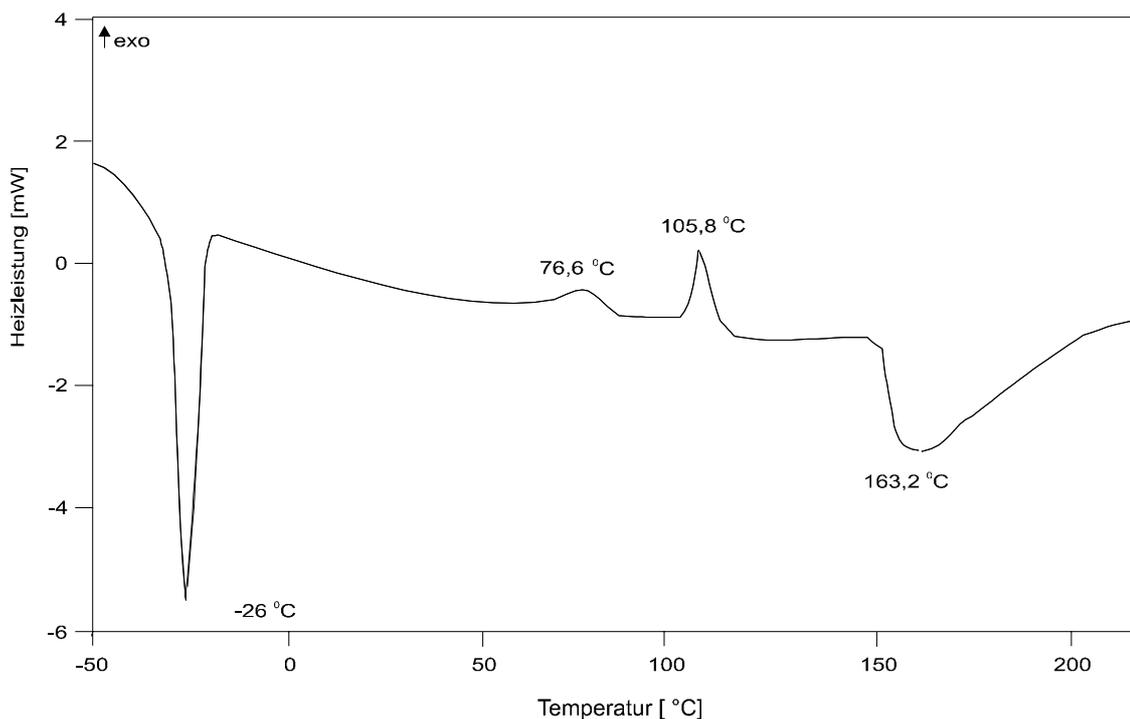


Abb. 63: DSC-Messung der Umsetzung von (25) mit Hexylamin.

Man beobachtet einen endothermen Vorgang bei -26 °C. Hierbei handelt es sich um den leicht erniedrigten Schmelzpunkt von Hexylamin (-23 °C). Diese Erniedrigung ist durch die 'Verunreinigung' von Hexylamin mit (25) zu erklären. Bei 76,6 °C und 105 °C sind zwei exotherme Vorgänge sichtbar: Die Reaktion des Epoxids (25) mit dem primären aliphatischen Amin. Diese Reaktion erfolgt in zwei nacheinander ablaufenden Schritten^[69, 70]. Aus diesem Grund werden zwei exotherme Peaks beobachtet.

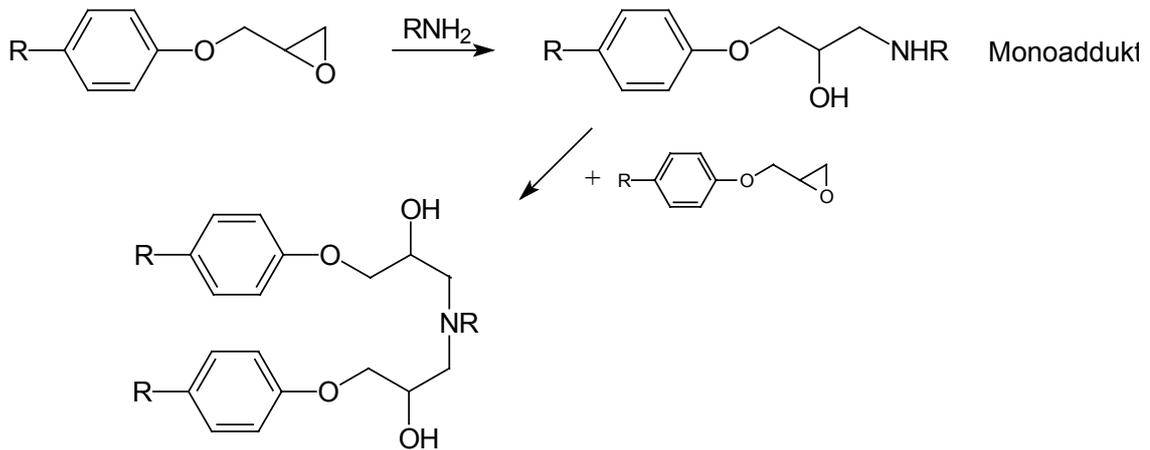


Abb. 64: Reaktion von Epoxiden mit primären aliphatischen Aminen.

Der Schmelzpunkt des Epoxids (25) liegt bei 147 °C und ist im weiteren Verlauf der Messung nicht detektierbar. Verbindung (25) muß also vollständig reagiert haben.

Im Temperaturbereich von 150 °C bis über 200 °C ist eine breite endotherme Region zu erkennen. In diesem Bereich liegen vermutlich die Schmelzpunkte und die Zersetzungspunkte der Produkte.

Um die Reaktion dieses Kupplungsreagenzes in der Klebefuge zu simulieren wird eine analoge Messung durchgeführt. Anstelle des reinen Epoxids (25) wird jedoch auf Aluminiumoxidpulver adsorbiertes Epoxid eingesetzt.

Die DSC-Messung führt zu keinem Ergebnis, da die Konzentration an der Epoxidkomponente viel zu gering ist, um meßbare Enthalpieänderungen zu erzeugen.

10 Klebversuche

Der Einfluß der aufgetragenen Kupplungsreagenzien auf die Güte einer Klebung läßt sich am besten im praktischen Klebversuch überprüfen. Die Klebungen werden mit Reinaluminium plattierten Aluminiumblechen DLN 3.1354 AA 2024 (Plattierschicht DLN 3.0255 AA 1100) der Abmessung $110 \times 24 \times 1,2$ mm durchgeführt.

Hierzu wird das zu verklebende Aluminiumblech mit dem Kupplungsreagenz oder Korrosionsinhibitor beschichtet und mit dem Klebstoff entsprechend verklebt. Die Stärke dieses Fügeverbundes kann nun mit dem Zugscherversuch auf seine Festigkeit vor und nach Alterung überprüft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind Klebungen mit einem Modellepoxydharz und einem Resol durchgeführt worden. Um reproduzierbare und vergleichbare Festigkeitswerte zu erhalten ist es notwendig, alle Klebungen nach identischen Vorbehandlungsmethoden durchzuführen.

Die im folgenden aufgeführten Reinigungs- und Vorbehandlungsschritte sind bei allen für die Klebversuche benutzten Aluminiumblechen angewendet worden.

- Vorbehandlung:
- Entfetten mit Aceton im Ultraschallbad, 15 min.
 - Alkalisches Entfernen der natürlichen Oxidschicht.
 - Behandeln mit Pickling-Beize, 30 min, 60 °C.
 - Spülen mit 2,5 prozentiger wäßriger NH_3 -Lösung, 10 s (nur bei Epoxidharz).
 - Spülen mit Ethanol, 30 s.
 - Trocknen bei RT, 30 min.

Die Bleche müssen nach den ersten drei Vorbehandlungsschritten jeweils 10 Minuten mit destilliertem Wasser gespült werden.

- Beschichtung:
- Eintauchen der Bleche in eine 0,5 prozentige Lösung des Kupplungsreagenzes in Aceton, 30 min.
 - Spülen mit Aceton

Die Verklebung der Bleche erfolgt überlappend auf einer Länge von 13 mm.

Die Aushärtungsbedingungen variieren in Hinsicht auf Zeit und Temperatur, abhängig vom verwendeten Klebstoffsystem und erfolgen bei leichtem Druck (545 g Gewichte).

Nach Aushärtung und Erkalten der geklebten Proben werden diese in einer Maschine für große Lasten (Fa. Losenhausen) im Zugscherversuch nach DIN 53283, mit einer Zuggeschwindigkeit von 250 mm/min, bis zur Zerstörung der Klebung belastet.

Zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit werden die Proben für 14 Tage bei 70 °C in Leitungswasser ausgelagert und danach, zur Ermittlung der Zugscherfestigkeit, dem gleichen zerstörenden Prüfverfahren unterzogen.

Die Klebfestigkeit ist definiert als der Quotient aus der, für die Zerstörung erforderlichen Kraft F in [N] und der Klebfläche A [mm²]. Aus den gemessenen Festigkeitswerten lassen sich, bezogen auf die relative Klebefläche, die Zugscherfestigkeiten τ in [N/mm²] bestimmen:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad \text{mit } F = m \times g$$

m = Masse [kg]

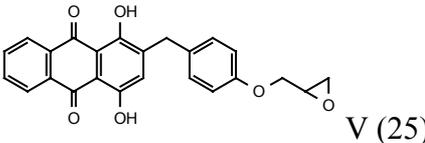
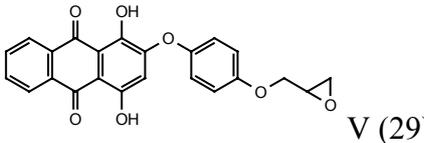
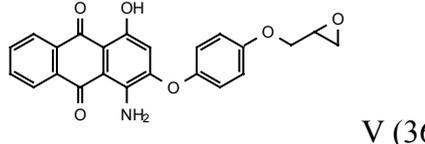
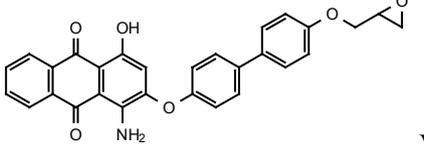
$g = 9,81 \text{ m/s}^2$

A = Klebefläche [mm²]

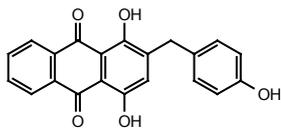
Der angegebene Festigkeitswert einer Klebung ist der Mittelwert aus drei Messungen.

Als Referenz wird die Festigkeit eines ungeprimerten, aber identisch vorbehandelten, Bleches bestimmt.

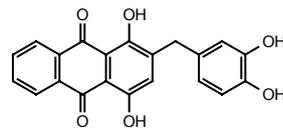
Die folgenden Tabellen zeigen die getesteten Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren in einer Übersicht.

Kupplungsreagenzien mit einem Glycidylether als polymerspezifischer Gruppe	
 <p>V (25)</p>	 <p>V (29)</p>
 <p>V (36)</p>	 <p>V (37)</p>

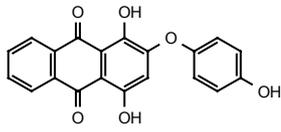
Kupplungsreagenzien mit phenolischer Hydroxygruppe als polymerspezifischer Gruppe



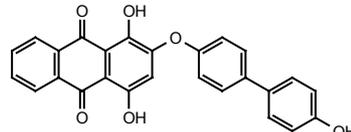
V (12)



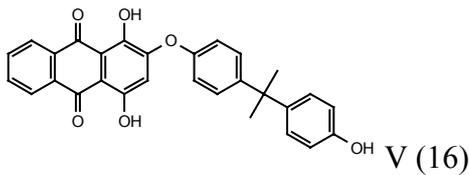
V (13)



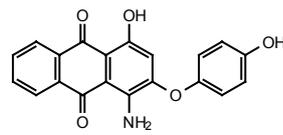
V (14)



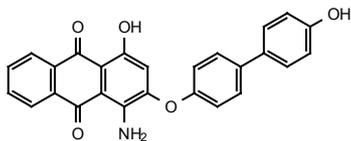
V (15)



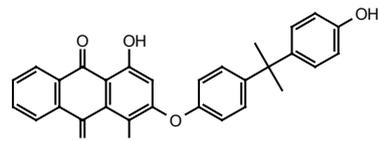
V (16)



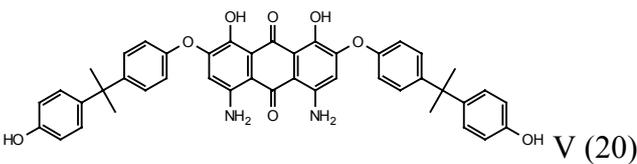
V (17)



V (18)

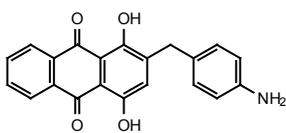


V (19)

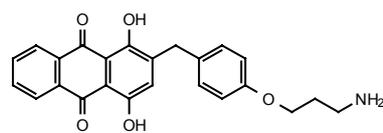


V (20)

Kupplungsreagenzien mit einer Aminogruppe als polymerspezifischer Gruppe

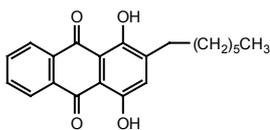


V (39)

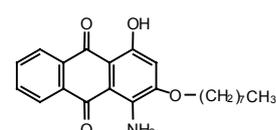


V (55)

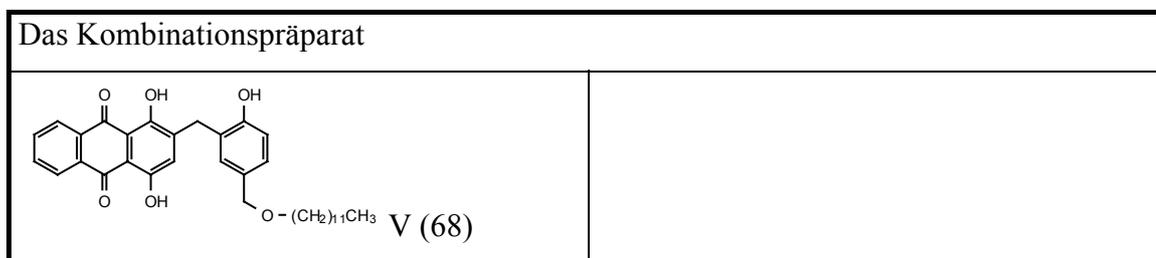
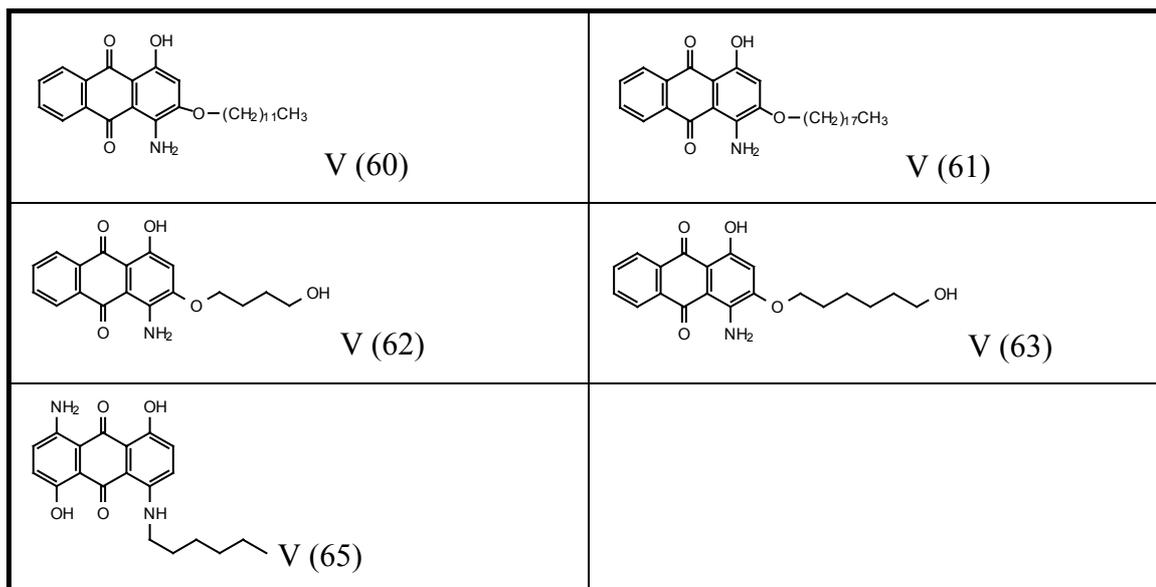
Korrosionsinhibitoren mit unterschiedlicher Kettenlänge



V (57)



V (59)

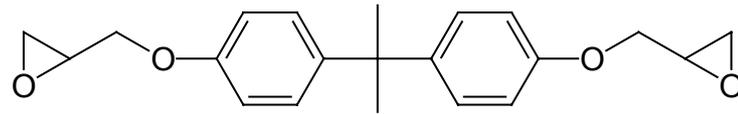


Als Auswahlkriterien für die verwendeten Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren wurden folgende Parameter zugrunde gelegt:

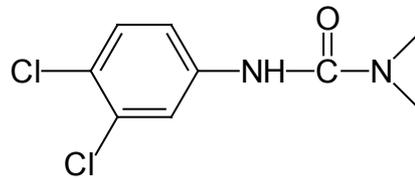
- Der Einfluß der polymerspezifischen Gruppe auf die Festigkeit der Klebung. Anhand von Klebungen an einem Modellepoxydharz wird überprüft, ob sich die unterschiedliche Reaktivität zum Harz bei Glycidylethern, aromatischen und aliphatischen Aminen und Phenolen als polymerspezifischer Gruppe in unterschiedlichen Festigkeitswerten widerspiegelt.
- Der Einfluß des Spacers. Eine Variation der Länge des Spacers und dessen Bindung an den Grundkörper erlaubt Aussagen über die optimale Konstitution.
- Der Einfluß des Grundkörpers. Durch den Einsatz von Anthraquinonen mit identischen Spacern, jedoch unterschiedlicher Anzahl komplexfähiger Positionen, soll der optimale Chelatbildner für Aluminiumoxidoberflächen ermittelt werden.

10.1 Klebungen mit einem Epoxidharz

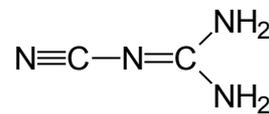
Für die Klebungen wird eine Modellformulierung verwendet. Sie besteht aus DGEBA, Diuron und Dicyandiamid und härtet bei 140 °C in vier Stunden aus. Das Epoxidharz wird in einem Molverhältnis von 5 : 1 : 1 (DGEBA : Diuron : Dicyandiamid) angemischt.



DGEBA



Diuron



Dicyandiamid

Abb. 65: Komponenten des Modellepoxidharzes.

Die Vorteile dieses Modellharzes gegenüber kommerziellen Produkten liegen in der gleichbleibenden Qualität des Harzes. Weiterhin sind Verfälschungen der erhaltenen Festigkeitswerte durch Füllstoffe ausgeschlossen.

Auf ihre Wirksamkeit als Kupplungsreagenzien werden die Glycidylether (25), (29), (36) und (37), die Amine (39) und (55) und die Phenole (12) und (13) getestet.

Die folgenden Diagramm veranschaulichen die erhaltenen Anfangsfestigkeiten und die Restfestigkeiten nach Auslagerung der durchgeführten Klebungen.

In Abb. 66 sind die Festigkeiten der Glycidylether (25) bis (37) in Vergleich zur Referenz dargestellt.

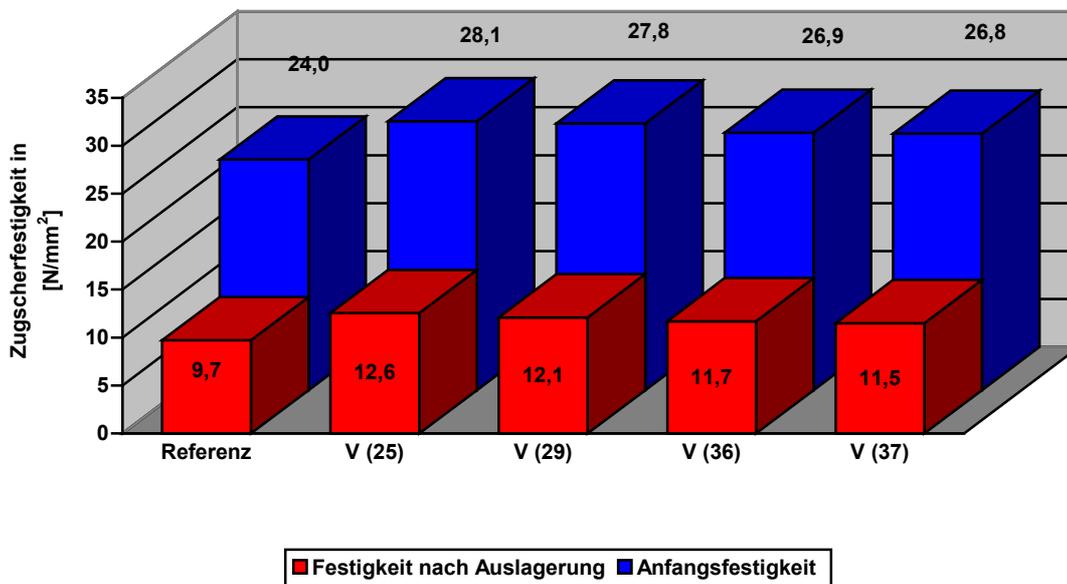


Abb. 66: Zugscherfestigkeiten der getesteten Glycidylether und der Referenz vor und nach Auslagerung.

Alle verwendeten Kupplungsreagenzien mit Glycidylethern als polymerspezifischer Gruppe zeigen verbesserte Zugscherfestigkeiten im Vergleich zur Referenz. Das Bruchbild zeigt bei allen Klebungen den Adhäsionsbruch.

Der positive Einfluß der Kupplungsreagenzien kann bereits bei den Anfangsfestigkeiten beobachtet werden. Hier verbessern sich die Werte um maximal 16,6 Prozent bei Kupplungsreagenz (25) und minimal um 11,6 bzw. 11,4 Prozent bei den Kupplungsreagenzien (36) und (37). Besonders deutlich zeigt sich die Wirkungsweise der getesteten Verbindungen jedoch nach Auslagerung. Die Festigkeitswerte zeigen Verbesserungen zwischen 29,1 Prozent (25) und 18,4 Prozent (37).

Eine qualitative Betrachtung der eingesetzten Glycidylether zeigt höhere Belastbarkeit der Klebung bei den 1,4-Dihydroxyanthrachinonen (25) und (29) im Vergleich zu den verwendeten 4-Amino-1-hydroxyanthrachinonen (36) und (37). Ein Vergleich der Verbindungen (29) und (36), welche identisch in Spacer und polymerspezifischer Gruppe sind und sich ausschließlich in der Anzahl komplexfähiger Gruppen am Anthrachinongrundkörper unterscheiden, zeigt die bessere Eignung der Chinizarinderivate.

Betrachtet man die unterschiedliche Bindung des Spacers an das Grundgerüst bei den Verbindungen (25) und (29), zeigt der benzyliche Spacer (25) höhere Festigkeitswerte als die etherverbrückte Substanz (29). Durch die geringere Polarität der Verbindung (25) wird das Eindringen von Wasser in die Klebefuge herabgesetzt.

Eine Gegenüberstellung der Kupplungsreagenzien (36) und (37) ergibt fast identische Zugscherfestigkeiten vor und nach Auslagerung, so daß über den Einfluß der Kettenlänge des Spacers hier keine Aussage gemacht werden kann.

Wie in Abb. 18: "Aushärtungsreaktionen von Epoxidharzen" zu sehen ist, können Epoxidharze mit Aminen und bedingt mit Phenolen zur ausgehärtet werden. Diese Funktionalitäten sollten sich wie Glycidylether als polymerspezifische Gruppen am Kupplungsreagenz eignen.

Die Zugscherfestigkeiten der 1,4-Dihydroxyanthrachinonderivate, deren Spacer aromatische und aliphatische Amine V (39), V (55) und Phenole V (12), V (13) tragen, sowie die Referenz sind in Abb. 67 dargestellt.

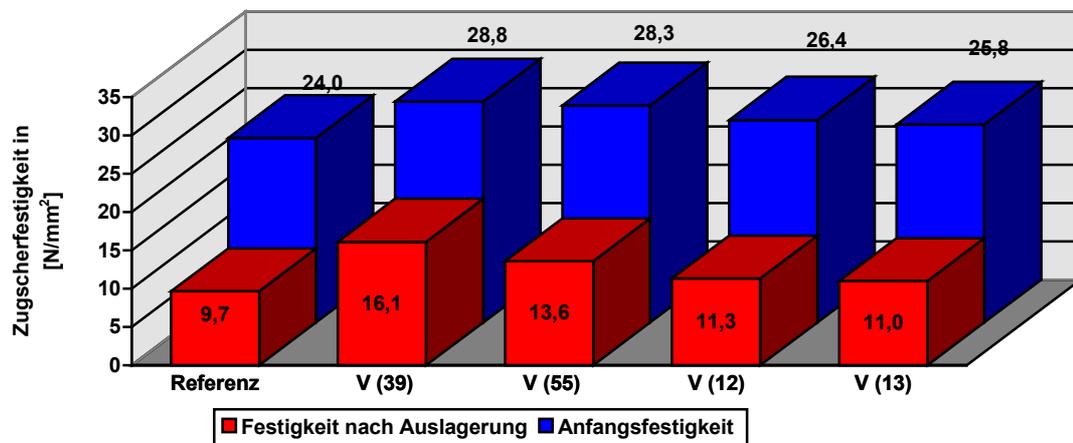


Abb. 67: Zugscherfestigkeiten der getesteten Amine (39) und (55) sowie der Phenole (12) und (13) im Vergleich zur Referenz.

Auch die verwendeten Kupplungsreagenzien auf Amin- bzw. Phenolbasis lassen eine Verbesserung der Haftfestigkeit erkennen. Besonders hervorzuheben ist das aromatische Amin V(39), das eine Steigerung der Anfangsfestigkeit um 19,8 Prozent und der Endfestigkeit um 66 Prozent bewirkt. Aufgrund der großen Reaktivität von Aminen

gegenüber Epoxidharzen sollten diese auch am besten mit dem Polymer in der Klebfuge zur Reaktion gebracht werden können und somit auch die größten Steigerungen der Haftfestigkeit erreichen.

Überraschend ist jedoch das Ergebnis des aliphatischenamins V (55), welches aufgrund seiner Reaktivität am Besten als Kupplungsreagenz geeignet sein sollte. Diese Verbindung steigert die Anfangsfestigkeit vor Auslagerung um 17,7 Prozent und nach Auslagerung um beachtliche 39,6 Prozent. Ein Vergleich zu Verbindung (39) läßt jedoch vermuten, daß hier nicht allein die Reaktivität der funktionellen Gruppe ausschlaggebend ist. Das aliphatische Amin sollte aufgrund der größeren Reaktivität das bessere Kupplungsreagenz darstellen. Neben der Reaktivität hat auch die Spacerlänge Einfluß auf die Güte einer Klebung. Der Spacer von Verbindung (55) ist zu lang, und stört so einerseits die Benetzung der Fügeoberfläche und andererseits die vollständige Ausbildung des Polymers in der Grenzschicht. Diese beiden negativen Eigenschaften kompensieren so etwas den positiven Effekt, der durch die funktionelle Gruppe hervorgerufen wird.

Die verwendeten Phenole bewirken eine leichte Verbesserung der Klebung, obwohl sie nur bedingt als Kupplungsreagenzien wirken können, da die Reaktivität gegenüber Epoxiden sehr gering ist. Sie können in diesem Rahmen eher als Haftvermittler aufgefaßt werden. Eine Steigerung der Festigkeit nach Auslagerung um 16,6 Prozent bei Verwendung von Phenol (12) und 13,5 Prozent bei Phenol (13) deutet darauf hin, daß die Phenole in der Lage sind die Eigenschaften der Aluminiumoberfläche günstig zu beeinflussen. Durch eine Belegung der Metalloberfläche mit diesen Verbindungen wird sie dem Polymer chemisch ähnlicher. Dies unterdrückt die Weak-Bondary-Layer: Das unvollständige Vernetzen des Polymers in der Grenzschicht hervorgerufen durch metalloberflächenbedingte Reaktionen und Wanderungsphänomene.

Um den Einfluß einer Oberflächenbeschichtung und deren Abhängigkeit von der Kettenlänge und Polarität des Spacers auf die Güte und Alterungsbeständigkeit einer Klebung zu überprüfen werden die Korrosionsinhibitoren (57) bis (65) im Klebversuch untersucht. Diese Verbindungen weisen keine polymerspezifische Gruppe auf und fungieren als einfache Korrosionsinhibitoren oder Haftvermittler. Sie unterscheiden sich in der Länge und Polarität des Spacers. Die Änderungen der ermittelten Festigkeitswerte im Vergleich zur Referenz sind also ausschließlich auf Oberflächeneffekte und Grenzschichtphänomene zurückzuführen.

Die ermittelten Zugscherfestigkeiten vor und nach Auslagerung sind in der folgenden Grafik dargestellt.

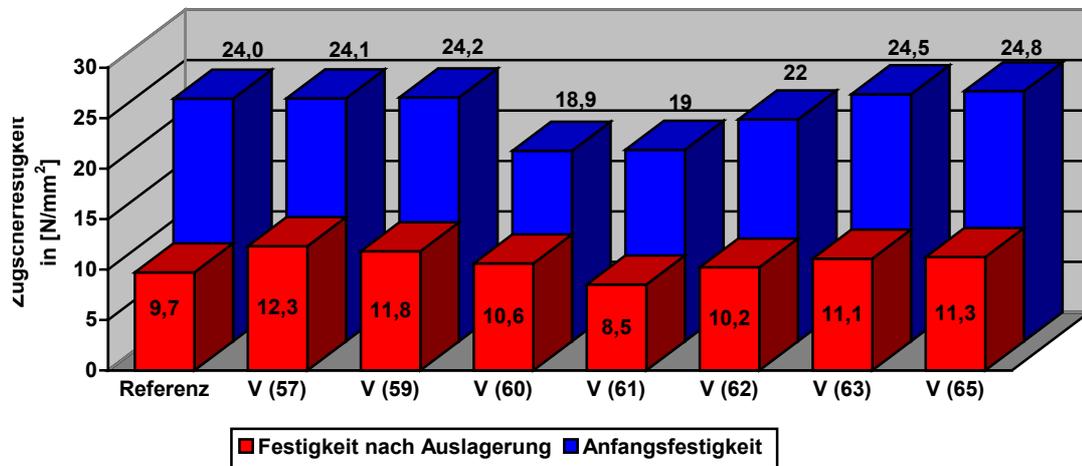


Abb. 68: Zugscherfestigkeit der getesteten Aliphaten im Vergleich zur Referenz.

Die Zugscherfestigkeiten der getesteten Korrosionsinhibitoren (57), (59), (63) und (65) zeigen vor Auslagerung keine signifikante Änderung im Vergleich zur Referenz. Ein Einfluß auf die Klebung ist nicht zu erkennen. Die Verbindungen (60) bis (62) führen jedoch im Extremfall zu einer Verschlechterung des Fügeverbundes um 21,1 Prozent [V (61)].

Die Verbindungen (60) und (61) tragen einen Spacer mit einer Kettenlänge von 12 bzw. 18 C-Atomen. Diese langen aliphatischen Ketten fungieren als Trennmittel, vergleichbar mit Walzölen. Eine Benetzung der Fügeoberfläche mit Polymer wird verhindert und die Klebung damit instabil.

Verbindung (62) verfügt über eine 4-Hydroxybutylgruppe als Spacer. Hier ist die Verminderung der Zugscherfestigkeit von zwei Faktoren abhängig. Zum einen ist eine Spacerkettenlänge von 4 C-Atomen zu klein um eine Abschirmung der Oxidschichteinflüsse zum Polymer zu erreichen. Zum anderen weist der Spacer eine hohe Polarität auf. Dies fördert das Eindringen von Wasser in die Klebfuge und resultiert in einer stärkeren Bondline-Korrosion.

Die Verbindungen (57), (59), (63) und (65) zeigen eine erheblich bessere Alterungsbeständigkeit als die Referenzklebung. Der negative Einfluß von eindringendem Wasser auf die Klebung ist stark vermindert worden.

Die besten Ergebnisse werden mit Verbindung (57) erreicht. Hierbei handelt es sich um ein 1,4-Dihydroxyanthrachinonderivat mit einem Spacer der Kettenlänge C7. Die Zugscherfestigkeiten nach Auslagerung sind um 26,6 Prozent erhöht. Diese Spacerlänge scheint optimal zu sein, um eine gute Polymeraushärtung an der Grenzschicht Polymer/Metall zu gewährleisten. Obendrein ist die Verbindung unpolar genug um hydrophobisierend zu wirken und so eine Bondline-Korrosion zu verhindern. Ihre Wirkung als guter Korrosionsinhibitor ist erwiesen. Mit steigender Polarität des Spacers nimmt die korrosionsinhibierende Wirkung und so die Alterungsbeständigkeit ab.

10.2 Klebungen mit einem Resol

Für die Klebungen wird ein Modellresol verwendet, das in seiner Zusammensetzung kommerziellen Produkten (Redux 775, *Ciba-Geigy*) sehr ähnlich ist^[71]. Die Aushärtung von Resolen erfolgt über die terminalen Hydroxymethylgruppen, die in einer elektrophilen Substitution die aktivierten aromatischen Kerne vernetzen. Der hier verwendete Resolklebstoff setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Ein flüssiges Phenolharzvorcondensat und Polyvinylformal (PVF), das nach Auftragen des Harzes auf die Klebefläche appliziert wird.

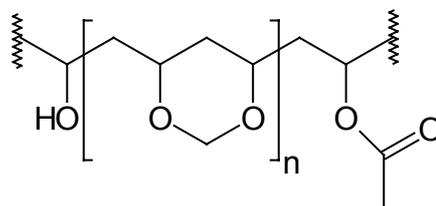


Abb. 69: Polyvinylformal

Die Zugabe von Polyvinylformal gewährleistet eine bessere Vernetzung des Polymers und bindet das entstandene Wasser aus dem Phenolharz. Der Formaldehydspender erhöht die kohäsiven und adhäsiven Eigenschaften der Klebung.

Zur Durchführung der Klebung werden die vorbehandelten Füge­teile dünn mit dem flüssigen Phenolharz bestrichen, das PVF wird darüber gestreut und der Überschuss entfernt. Die Durchführung und Prüfung der Klebung erfolgt wie bereits beschrieben. Das Polymer wird unter Druck (545 g Gewichte) für 3 Stunden bei 150 °C ausgehärtet. Während dieses Aushärtprozesses bildet das PVF mit dem Phenolharz eine homogene Klebschicht.

Auf ihre Wirkungsweise als Kupplungsreagenzien werden Substanzen mit einer phenolischen Hydroxygruppe als polymerspezifischer Gruppe getestet.

Hierbei handelt es sich um die Derivate des 1,4-Dihydroxyanthrachinons V(12), V (13), V(14), V (15), V(16), das Kombinationspräparat V (68) und das unsubstituierte 1,4-Dihydroxyanthrachinon V(1).

Ebenfalls getestet werden die Derivate des 4-Amino-1-hydroxyanthrachinons V (17), V (18), V (19) und V (20).

Bei der Auswahl dieser Substanzen sollte es möglich sein, Aussagen über den am besten geeigneten Grundkörper und die optimale Kettenlänge des Spacers zu machen.

Als Referenz dient ein nicht mit Kupplungsreagenz beschichtetes Blech.

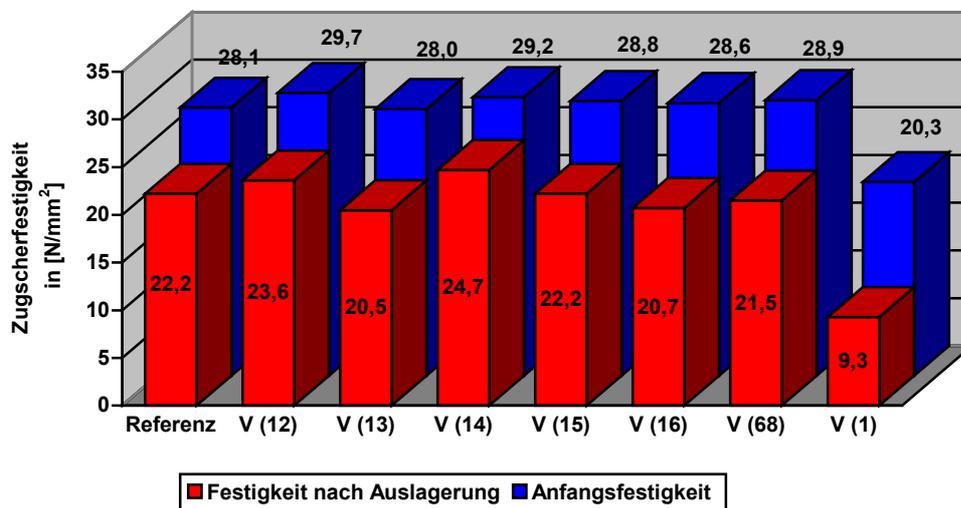


Abb. 70: Zugscherfestigkeiten der getesteten 1,4-Dihydroxyanthrachinonderivate.

Eine Analyse des Schadensfalls zeigt bei fast allen durchgeführten Klebungen ein kohäsives Versagen. Allein die Beschichtung mit V (1) führt zu einem adhäsiven Bruchbild. Die ermittelten Zugscherfestigkeiten der Resolklebungen erreichen ausschließlich bei den Verbindungen V (12) und V (14) eine Verbesserung der Festigkeitswerte vor Auslagerung von 5,5 bzw. 4 Prozent und nach Auslagerung von 6,3 und 11,2 Prozent. Bei Verwendung der anderen Kupplungsreagenzien ist entweder keine Veränderung oder eine leichte Verschlechterung zu beobachten. Besonders auffällig ist der extreme Festigkeitsabfall bei Einsatz des unsubstituierten 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinons (1), der vor Auslagerung 27,8 Prozent und nach Alterung

sogar 58 Prozent beträgt. Dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis läßt sich jedoch mit der Adhäsion von Resolen an Aluminiumoxidoberflächen erklären. Resole sind als Klebstoffe für Aluminium sehr gut geeignet, da sie in der Lage sind, über ihre phenolischen und benzylalkoholischen Protonen Komplexe mit der Oberfläche auszubilden^[72]. Eine Belegung der Aluminiumoxidoberfläche mit V (1) verhindert die Ausbildung dieser Chelate. Weiterhin ist Verbindung (1) nicht in der Lage, mit dem Polymer eine Reaktion einzugehen, so daß sich dieses unsubstituierte Anthrachinon als Trennmittel erweisen muß. Durch diesen Versuch kann jedoch eindeutig bestätigt werden, daß unterschiedliche Oberflächenaktivitäten einen Einfluß auf die Ausbildung des Polymers in der Grenzschicht haben. Weiterhin beeinflussen sie die Adhäsion des Klebstoffs.

Die geprüften Verbindungen (12) und (14) sind als einzige in der Lage die Klebung zu verbessern. Sie tragen phenolische Spacer als polymerspezifische Gruppen. Betrachtet man die Grundstruktur eines Resols (vgl. Abb. 8: Ausbildung eines Resols und Kondensation zum Phenolharz⁶⁶), das aus Hydroxymethylphenol-Einheiten besteht, können diese Verbindungen zum einen am Polymerisationsprozess teilnehmen und zum anderen bieten sie dem Resol eine seiner Grundstruktur chemisch ähnliche Umgebung an, die sich in einer verbesserten Adhäsion manifestiert.

Die Verbindungen (13), (15) und (16) sowie das Kombinationspräparat (68) zeigen wenig Veränderung in den Klebfestigkeiten im Vergleich zur Referenz. Sie sind ebenso wie (12) und (14) in der Lage mit dem Polymer eine Reaktion einzugehen, tragen aber längere Spacer, die wiederum die Ausbildung des Phenolharzes an der Grenzschicht stören können. Spacerlängen, die größer als ein phenylischer Spacer sind, zeigen in diesem Fall keine positiven Effekte und sind als Kupplungsreagenzien nicht einsetzbar. Die Wirkungsweise des Kombinationspräparates (68) kann hier nicht positiv bestätigt werden. Auch in diesem Fall scheint der lange Spacer (C12-Kette) eine Verbesserung der Klebung zu verhindern.

Das folgende Balkendiagramm zeigt die Zugscherfestigkeiten der getesteten Kupplungsreagenzien V (18) bis V (20), die Derivate von 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinon sind.

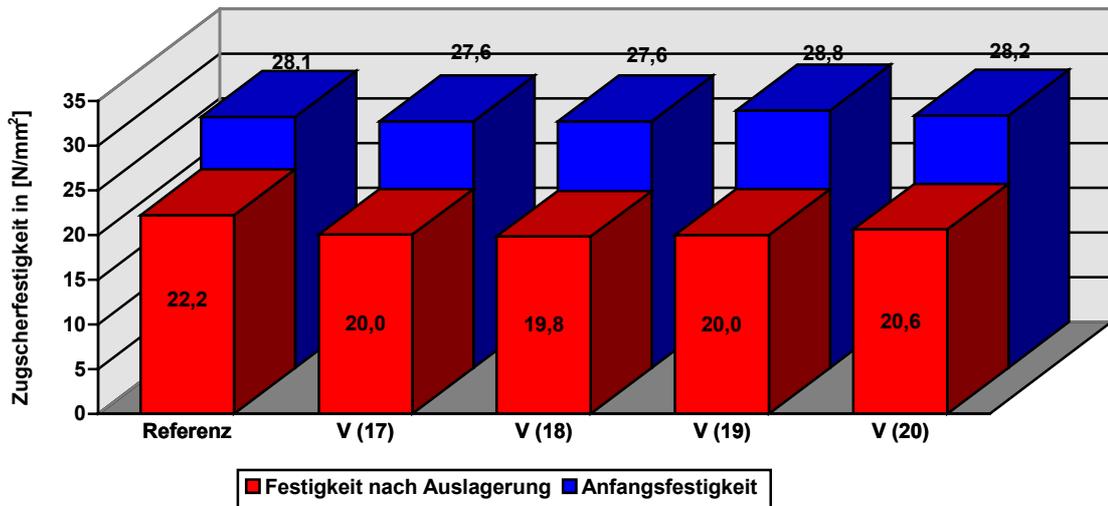


Abb. 71: Zugscherfestigkeiten der getesteten 4-Amino-1-hydroxyanthrachinonderivate.

Sämtliche geprüften Aminohydroxyanthrachinone zeigen in ihren Anfangsfestigkeiten keine Veränderung im Vergleich zur Referenz. Nach Auslagerung sinken die Werte um maximal 10,8 Prozent bei V (18). Ein Vergleich dieser Beschichtungen mit denen auf Basis der 1,4-Dihydroxyanthrachinone (Verbindungen (14) bis (16)), die ausschließlich am Anthrachinongrundkörper variieren, zeigt die bessere Eignung der Dihydroxyanthrachinone als Kupplungsreagenzien für strukturelle Aluminiumklebungen.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Der Werkstoff Aluminium wird in der Automobil- und Flugzeugindustrie zunehmend eingesetzt. Eine Kombination mit dem Fügeverfahren Kleben ermöglicht optimale Leichtbaukonstruktionen.

Das Kleben der Aluminiumwerkstoffe beinhaltet jedoch die Problematik der mangelnden Alterungs- und Feuchtigkeitsbeständigkeit. Die auftretenden Schadensfälle werden zum einen durch Korrosion und zum anderen durch Weak-Bondary-Layers hervorgerufen.

Die Anwendung von Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren sollte diese zerstörenden Einflüsse herabsetzen und die Beständigkeit von Aluminiumklebungen verbessern.

Kupplungsreagenzien sind difunktionelle Verbindungen, die einerseits durch Komplexbildung auf einer Metall- bzw. Metalloxydoberfläche gebunden werden und andererseits eine kovalente Bindung zum Polymer ausbilden.

Korrosionsinhibitoren komplexieren ebenfalls auf der Fügeoberfläche. Sie sind aufgrund ihrer hydrophoben Reste in der Lage, den Angriff korrosiver Medien zu vermindern.

1-Hydroxyanthrachinone sind besonders geeignet für die Chelatbildung auf einer Aluminiumoberfläche.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden substituierte 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinone und 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinone als Kupplungsreagenzien für Epoxidharze, Phenolharze und Polyurethane synthetisiert.

Im einzelnen wurden Verbindungen mit Glycidylethern, phenolischen Hydroxygruppen und Aminogruppen als polymerspezifischer Gruppe synthetisiert.

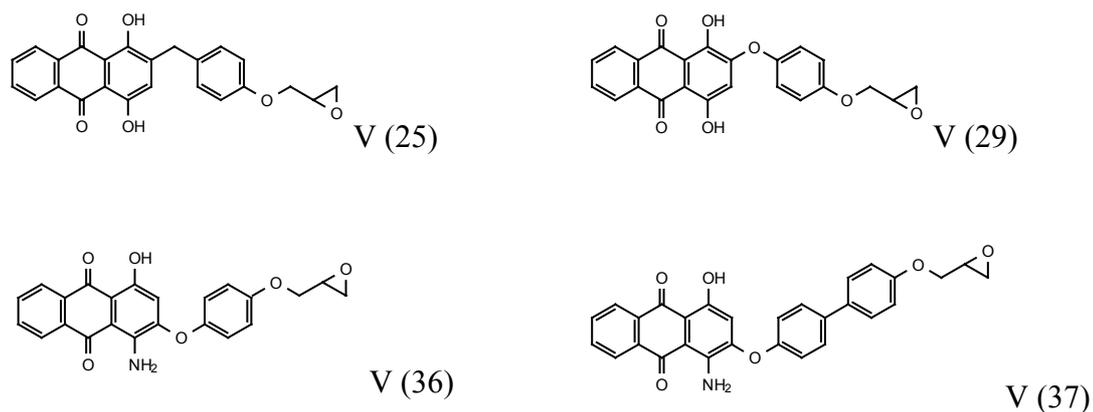


Abb. 72: 1,4-Dihydroxyanthrachinone und 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinone mit Glycidylethergruppe.

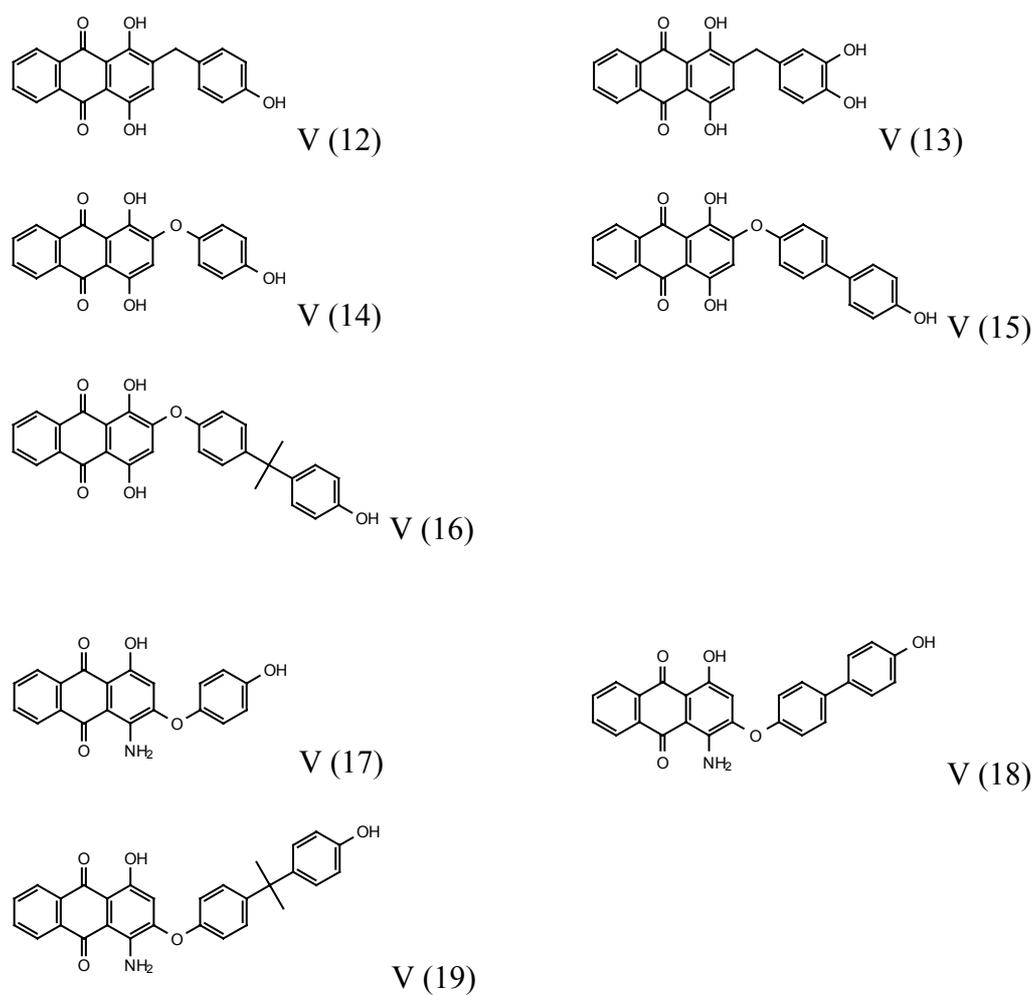
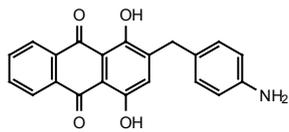
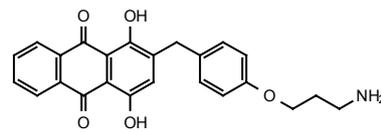


Abb. 73: 1,4-Dihydroxyanthrachinone und 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinone mit phenolischer Hydroxygruppe.



V (39)



V (55)

Abb. 74: 1,4-Dihydroxyanthrachinone mit aromatischer und aliphatischer Aminogruppe.

Zur Synthese der Hydroxyanthrachinone als potentielle Korrosionsinhibitoren konnten hydrophobe aliphatische Reste unterschiedlicher Kettenlänge eingeführt werden.

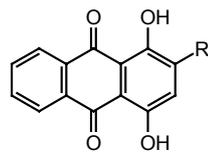
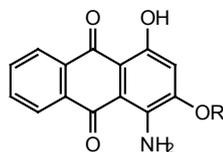
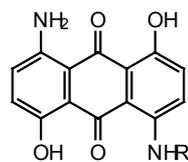
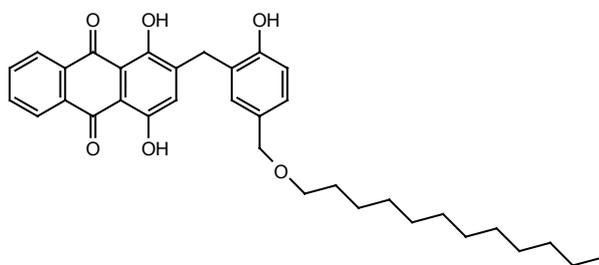
R = (CH₂)₃CH₃ (56)(CH₂)₆CH₃ (57)R = (CH₂)₅CH₃ (58)(CH₂)₄OH (62)(CH₂)₇CH₃ (59)(CH₂)₆OH (63)(CH₂)₁₁CH₃ (60)(CH₂)₈OH (64)(CH₂)₁₇CH₃ (61)R = (CH₂)₅CH₃ (65)

Abb. 75: Korrosionsinhibitoren

Weiterhin wurde die Synthese einer Verbindung durchgeführt, die sowohl als Kupplungsreagenz als auch als Korrosionsinhibitor fungieren kann. Die Verwendung eines Spacers mit phenolischer Hydroxygruppe als polymerspezifischem- und einer aliphatischen Kette als korrosionsinhibierendem Rest ermöglicht die Synthese eines Kombinationspräparates, einsetzbar bei Phenolharzklebungen.



V (68)

Abb. 76: Kombinationspräparat.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Wirkungsweise der synthetisierten Verbindungen auf ihre Komplexbildung zur Oberfläche hin überprüft.

FT-IR Untersuchungen an beschichteten Blechen zeigten eine Belegung. Es kam zur Ausbildung einer chemischen Bindung der metallspezifischen Gruppe mit dem Metalloxid.

Die Durchführung empfindlicherer Oberflächenuntersuchungen, ESCA, erforderte die Darstellung eines Hydroxyanthrachinons mit ESCA-spezifischer Sonde. Die Einführung eines Iod-Substituenten an den Hydroxyanthrachinongrundkörper erlaubte oberflächenanalytische Untersuchungen, die eine eindeutige Belegung der Oberfläche zeigten.

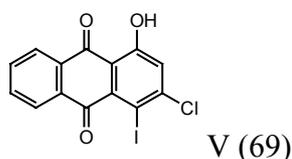


Abb. 77: Modellspezies für ESCA-Untersuchungen.

Die Reaktivität der polymerspezifischen Gruppe wurde mit DSC-Messungen an einem Modellsystem bestätigt. Eine Umsetzung dieser Messung auf eine Metalloxidoberfläche gelang jedoch nicht.

Im praktischen Klebversuch wurde die Leistungsfähigkeit der Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren in Hinblick auf ihre Wirkung bei Epoxidharz- und Phenolharzklebungen von Aluminiumblechen untersucht.

Eine Überprüfung der Zugscherfestigkeiten vor und nach Auslagerung ermöglichte Aussagen über das Potential der Oberflächenbeschichtung.

Die Epoxidharzklebungen zeigten eine eindeutige Festigkeitsverbesserung der Klebung nach Verwendung sämtlicher Kupplungsreagenzien im Vergleich zum ungeprimerten System. Eine Verwendung der aromatischen und aliphatischen Amine V (39) und V (55) erwirkte eine Steigerung der Anfangsfestigkeiten um 20 bzw. 18 Prozent. Nach Auslagerung wurden die Werte sogar um 66 und 40 Prozent verbessert. Eine Oberflächenbeschichtung mit Glycidylethern erreicht eine maximale Verbesserung nach Auslagerung um 30 Prozent bei Verbindung (25). Sogar die in diesem System wenig reaktiven Phenole wirkten sich positiv auf die Beständigkeit der Klebungen aus. Bei allen getesteten Verbindungen erwiesen sich die 1,4-Dihydroxyanthrachinonderivate den 4-Amino-1-hydroxyanthrachinonderivaten gegenüber leistungsfähiger. Weiterhin zeigte

der kurze phenylische Spacer, im Vergleich zum längeren biphenylischen, größeres Potential.

Diese Einflüsse des Anthrachinongrundkörpers und der Spacerkettenlänge bestätigte sich auch bei den getesteten Korrosionsinhibitoren. Die maximalen Haftfestigkeiten konnten bei Verbindung (57) beobachtet werden. Dieses 1,4-Dihydroxyanthrachinonderivat mit einem aliphatischen Spacer der Kettenlänge C7 konnte die Klebfestigkeit nach Auslagerung um 27 Prozent erhöhen. Variationen in Kettenlänge oder Grundkörper führten zu Verschlechterungen der Zugscherfestigkeiten.

Die sehr positive Wirkung der Kupplungsreagenzien auf die Festigkeit von Epoxidharzklebungen konnte bei den durchgeführten Phenolharzklebungen nur in geringem Maße beobachtet werden. Allein die beiden Hydroxyphenylderivate des 1,4-Dihydroxyanthrachinons V (12) und V (14) führten zu einer leichten Verbesserung der Festigkeiten um ca. 5 Prozent vor Auslagerung und 11 Prozent nach Alterung. Alle anderen getesteten Kupplungsreagenzien zeigten keine oder leicht verschlechternde Wirkung auf die Güte der Klebung. Die Begründung hierfür liegt in der Fähigkeit der eingesetzten Resole selbst Komplexe zur Aluminiumoxidoberfläche auszubilden. Eine Belegung mit anderen organischen Substanzen verhindert dies. Da die substituierten Anthrachinone jedoch durch ihre polymerspezifische Gruppe mit dem Resol reagieren können, wird die Klebung nicht geschwächt. Dieser Effekt ist bei Einsatz des unsubstituierten Anthrachinons V (1) zu beobachten. Die Belegung der Oberfläche führt zur Schwächung der Klebung.

Die Wirkungsweise eines Kombinationspräparates V (68) kann im Rahmen dieser Arbeit nicht widerlegt aber auch nicht bestätigt werden. Aus oben genannten Gründen wird auch in diesem Fall keine Änderung der Festigkeit im Vergleich zur Referenz beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Einsatz von Kupplungsreagenzien bei strukturellen Aluminiumklebungen sehr positive Wirkung auf die Festigkeit der Klebung hat. Weitere Prüfungen dieser Verbindungen mit anderen Klebstoffsystemen wie zum Beispiel Polyurethanen sollten endgültige Aussagen ermöglichen.

Die Bestätigung der Wirkungsweise von Kupplungsreagenzien bei strukturellen Aluminiumklebungen sollte eine Umsetzung dieser Forschungsarbeiten auf das Kleben natürlicher Oxidschichten ermöglichen.

Die Aussicht auf dünnen Oxidschichten erfolgreich kleben zu können, ist aus zwei Gründen ein interessantes, weiterführendes Forschungsgebiet.

Zum einen ist eine Verminderung der aktuell industriell praktizierten Aluminiumvorbehandlungen aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten von höchster Relevanz.

Zum anderen ermöglicht das Kleben auf sehr glatten Oxidschichten Aufschlüsse über die Haftung Polymer/Metall, Grenzflächenphänomene und die zur Schädigung der Klebung führenden Faktoren.

Der Einsatz dieser Kupplungsreagenzien als niedermolekulare Modellverbindungen dient zur Aufklärung der Bildung, der Struktur und der Eigenschaften von Polymer-Aluminiumverbindungen.

Untersuchungen über den Polymerisationsgrad des Klebstoffs direkt an der Grenzfläche Polymer/Metalloxid bei unterschiedlich durch Kupplungsreagenzien und Korrosionsinhibitoren aktivierten Oxidschichten geben Hinweise auf den Einfluß der Oxidschicht des Metalls auf die Weak-boundary-layer.

Der Einsatz von Kupplungsreagenzien eröffnet neue Perspektiven auf dem Gebiet der Adhäsionsforschung.

12 Experimenteller Teil

12.1 Allgemeines

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden an einem FT-Multikernspektrometer AC-250-P der Firma Bruker gemessen. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 (Fa. Merck) und DMSO-d_6 (Fa. Deutero) mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Die ^{13}C -Spektren wurden als ^1H -breitbandentkoppelte und DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) -Spektren aufgenommen. Dies ermöglicht eine Unterscheidung von quartären (quart.), tertiären (tert.), sekundären (sek.) und primären (prim.) Kohlenstoffatomen. Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome orientiert sich an der durch IUPAC-Nomenklatur vorgegebenen Bezifferung der Moleküle.

Die Massenspektren (EI und LSIMS) wurden auf dem Quadrupolmassenspektrometer Auto-Spec der Fa. VG aufgenommen. Als am besten geeignete Matrix bei den LSIMS erwies sich 3-Nitrobenylalkohol (NBA). Die Spektrenauswertung enthält charakteristische Signale mit den zugehörigen Intensitäten.

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer FTS 175 der Firma BIO-RAD mit einem MCT (Mercury Cadmium Tellur) -Detektor gemessen. Feste Proben wurden in einer KBr-Verreibung im DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy by Fourier Transform) -Verfahren vermessen. Flüssige Substanzen wurde zwischen Natriumchloridplatten aufgebracht. IR-Spektren von beschichteten Metalloberflächen sind mit gerichteter Reflexion gemessen worden. Der Probenraum wurde mit Argon gespült um den störenden Einfluß von atmosphärischem H_2O und CO_2 zu reduzieren.

Die UV-Spektren wurden mit einem UV-Spektrometer der Firma Kontron-Instruments aufgenommen.

Die analytische Dünnschichtchromatografie wurde mit Kieselgel 60 beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator F_{254} der Firma Merck durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt.

Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur Mod. IA 6304 der Firma Electrothermal in offenen Kapillaren gemessen und sind nicht korrigiert.

Für die Beschichtungen und Klebungen wurden plattierte Aluminiumbleche DLN 3.1354 AA 2024 verwendet.

Die Messungen der Zugscherfestigkeiten erfolgte an einer Universalprüfmaschine für große Lasten der Firma Losenheim.

Die Nummerierung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome bei der Auflistung von NMR-Daten der synthetisierten Anthrachinonderivate erfolgte nach Abb. 78.

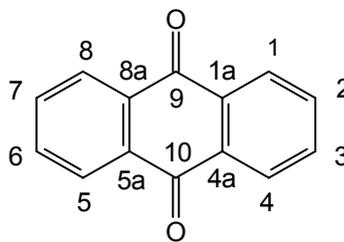


Abb. 78: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Anthrachinongrundkörpers.

12.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1: Darstellung der Benzylanthrachinonderivate

10 mmol 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon und 40 mmol Benzaldehyd-derivat werden in 40 ml Isopropanol suspendiert. Nach Zugabe von 2 ml HCl wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man das Produkt, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2: Darstellung der mit Phenolen veretherten Anthrachinonderivate

1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon oder 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon werden mit der äquimolaren Menge des aromatischen Alkohols, der 0.6 molaren Menge K_2CO_3 und Tetrabutylammoniumbromid als Katalysator für 48 h in wenig Sulfolan auf 130 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser/Methanol (1:1) gegeben und die Suspension zentrifugiert. Die erhaltene Paste wird zur Entfernung des Sulfolans mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Das Produkt wird säulenchromatografisch an saurem Kieselgel gereinigt

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3: Darstellung der veretherten Benzaldehydderivate

0,1 Mol des zu verethernden Hydroxybenzaldehyds wird mit der 1.2-fachen molaren Menge Alkylhalogenid und der 1.2-fachen molaren Menge K_2CO_3 (bezogen auf Äquivalente OH) in 150 ml Isopropanol bzw. Aceton gelöst und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung filtriert man das entstandene Kaliumhalogenid ab, engt das Filtrat ein, digeriert mit 0.5 m NaOH und extrahiert dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4: Darstellung der 4-Amino-1-hydroxy-3-alkyloxy-9,10-anthrachinone

50 mmol der aliphatischen Alkoholkomponente werden in Polyethylenglykol 600 gelöst und unter Argonatmosphäre auf 100 °C erwärmt. Zu dieser Lösung gibt man 10 mmol 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon und 20 mmol wasserfreies K_2CO_3 . Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 135 °C und weitere 14 h bei 150 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit kühlt man auf 100 °C ab, verdünnt den Ansatz mit 25 ml

H₂O und rührt weitere 2 h bei 65 °C. Der entstandene rote Niederschlag wird mit Ethanol/Wasser 1:1 gewaschen und im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5: Darstellung der Glycidylethergruppe durch Oxidation von Allylethern mit m-Chlorperbenzoesäure

Die Allyletherkomponente wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Spatelspitze Natriumacetat und einem 8-fachen molaren Überschuß an m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 Tage bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Die Lösung wird je dreimal mit 10 %iger Natriumdisulfit und 5 %iger Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der entsprechende Glycidylether kann nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum isoliert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6: Darstellung der Glycidylethergruppe durch Umsetzung von Phenolen mit Epichlorhydrin

Eine Lösung aus dem Phenol, einem 5-fachen molaren Überschuß an Kaliumcarbonat und einem 10-fachen molaren Überschuß an Epichlorhydrin in Ethylmethylketon wird 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration des warmen Reaktionsgemisches wird aus dem Filtrat Epichlorhydrin und Ethylmethylketon im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit Dichlormethan extrahiert. Die entsprechenden Oxirane können nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation isoliert werden.

12.2 Synthesen

4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (2)

24 g (100 mmol) 9,10-Dihydroxy-2,3-dihydro-1,4-anthrachinonbisimin werden in 400 g 65%iger H_2SO_4 gelöst und bei 10 - 15 °C mit einer Suspension von 14 g MnO_2 in 350 g 65%iger H_2SO_4 verrührt. Durch Erhitzen auf 95 °C beginnt die Abscheidung von 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinonsulfat. Nach 3 h werden die blauen Kristalle abgesaugt, das Sulfat mit warmen H_2O vorsichtig hydrolysiert, abfiltriert und neutral gewaschen.

Ausbeute: 19.3 g (81%)

Schmp.: 210 °C

R_f (Toluol/Acetonitril): 0.62

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3418 \text{ cm}^{-1}$, 3297, 3082, 3027, 2891, 1639, 1620, 1583, 1469, 1371, 1299, 1261, 1068, 880, 791.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 13.63$ (1H, s, C-OH), 8.21 (4H, m, C5,8-H, NH_2), 7.87 (2H, dd, C6,7-H), 7.33 (1H, d, C2-H), 7.22 (1H, d, C3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 186.5$, 181.0 (quart. C9, C10), 156.7 (quart. C1), 147.6 (quart. C4), 134.6 (quart. C8a) 134.4 (tert. C6), 132.8 (quart. C5a) 132.0 (tert. C7), 130.3 (tert. C8), 128.0 (tert. C5), 126.2 (tert. C3), 125.9 (tert. C2), 112.4 (quart. C1a), 106.0 (quart. C4a).

1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3)

20.5 g (85,0 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon werden in 600 ml Eisessig aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 61.5 g (384 mmol) Brom erhitzt man 14 h unter

Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit H₂O neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.1 g (92%) als orange Kristalle

Schmp.: 232 °C (Lit.: 232-233 °C)⁷³

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2935, 1690, 1620, 1584, 1436, 1388, 1228, 1089, 975, 1089, 992, 778.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.5 (1H, s, C1-OH), 12.8 (1H, s, C4-OH), 8.36 (2H, dd, C5,8-H), 7.86 (2H, dd, C6,7-H), 7.65 (1H, s, C2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.1, 186.4 (quart. C9, C10), 157.3 (quart. C1), 156.5 (quart. C4), 134.4, 134.2 (tert. C6, C7), 133.7, 133.6 (quart. C5a, C8a), 127.1, 126.8 (tert. C5, C8), 125.3 (tert. C3) 122.5 (quart. C1a), 119.8 (quart. C4a), 116.7 (quart. C2).

2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)

In 600 ml entgaster 10%iger Na₂CO₃-Lösung werden 15 g (62.5 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon unter Argonatmosphäre suspendiert. Die Reaktionsmischung wird auf 50 °C erwärmt und unter Schutzgasatmosphäre mit 15 g Natriumdithionit versetzt. Die Temperatur wird unter Rühren auf 80 °C erhöht. Innerhalb von 2 h bildet sich unter Gelbfärbung der Lösung das gewünschte Produkt. Man läßt die Lösung abkühlen, säuert mit 1 n HCl an, filtriert ab und wäscht das gelbe Produkt neutral.

Ausbeute: 14.55 g (97%) als gelber Feststoff

R_f (CH₂Cl₂): 0.65

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067 cm⁻¹, 2907, 2757, 1630, 1582, 1503, 1385, 1319, 1007, 861.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 13.54$ (2H, s, C9,10-OH), 8.38 (2H, dd, C5,8-H),
7.73 (2H, dd, C6,7-H), 3.04 (4H, s, C2,3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 201.0$ (quart. C1, C4), 155.3 (quart. C9, C10) 130.5
(tert. C6, C7), 129.4 (quart. C5a, C8a), 124.7 (tert.
C5, C8), 107.5 (quart. C1a, C4a), 36.0 (sek. C2, C3).

4-Amino-1-hydroxy-3-brom-9,10-anthrachinon (5)

10 g (44.8 mmol) feingepulvertes 1-Aminoanthrachinon werden bei 20 °C in 62.5 g 75%ige Schwefelsäure eingerührt. Nach Zutropfen von 15 g (93.9 mmol) Brom wird 2 h auf 100-110 °C erhitzt. Innerhalb von 10 min. werden 175 g 24%iges Oleum zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 6.7 g (108.4 mmol) Borsäure versetzt und 24 h auf 125 °C erhitzt. Das Gemisch trägt man in 300 ml Wasser aus, rührt 30 min, filtriert ab, wäscht neutral und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 14.04 g (98.6%) eines violetten Feststoffs

Schmp.: 280 °C (Lit.: 286.: °C)^[74]

R_f (CH_2Cl_2): 0.88

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$, 3328, 3064, 1625, 1580, 1570, 1510, 1340, 1160, 780.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 250 MHz): $\delta = 13.29$ (1H, s, C-OH), 8.26 (2H, d, C5,8-H),
7.93 (2H, dd, C6,7-H), 6.96 (1H, s, C2-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 319 (99), (317) [M^+]

1,8-Dihydroxy-4,5-dinitro -9,10-anthrachinon-2,7-disulfonsäure (6)^[75]

Ein Gemisch aus 50 g (208 mmol) 1,8-Dihydroxy-9,10-anthrachinon, 16 g (113 mmol) Na_2SO_4 und 235 g 25%igem Oleum wird für 12 h auf 120 °C erhitzt. Nach beendeter Sulfonierung (vollständige Wasserlöslichkeit der Probe) kühlt man auf

Raumtemperatur ab und tropft unter Wasserkühlung 120 g Nitriersäure (44 ml konz. H_2SO_4 , 22 ml rauchende HNO_3) in 3 h so hinzu, daß die Temperatur in der Reaktionsmischung $35\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. Ein Erhitzen der Lösung auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h und anschließendes Rühren für weitere 12 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ vervollständigt die Umsetzung. Zur Isolierung des Produkts wird der Ansatz auf 1500 ml H_2O gegeben und mit 1000 ml gesättigter, wässriger NaCl ausgesalzen. Die Lösung wird auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und heiß abfiltriert. Der entstandene orange-gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

2,7-Dibrom-1,8-dihydroxy-4,5-dinitro-9,10-anthrachinon (7)

Zur Bromierung wird der entstandene orange-gelbe Feststoff (6) in 400 ml H_2O aufgeschlämmt, auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und mit 2n NaOH auf pH 8 eingestellt. In die nun rote Lösung werden 28.8 g (360 mmol) Br_2 innerhalb von 40 min tropfenweise eingetragen. Man läßt weitere 3 h rühren, filtert den gelben Niederschlag ab und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 91 g (89.6%) als gelbe Kristalle aus Toluol

Schmp.: $300\text{-}302\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.: $>300\text{ }^\circ\text{C}$)^[76]

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3612\text{ cm}^{-1}$, 3523, 3064, 1688, 1628, 1536, 1372, 1261, 1188, 1066, 832, 776.

4,5-Diamino-2,7-dibrom-1,8-dihydroxy-9,10-anthrachinon (8)

Man erhitzt eine Lösung aus 42 g (222 mmol) Glucose, 700 ml Wasser und 15 g (31 mmol) 1,8-Dihydroxy-4,5-dinitro-2,7-dibrom-9,10-anthrachinon auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ und tropft innerhalb einer Stunde 90 ml 10%ige NaOH hinzu. Das Gemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit HCl angesäuert, auf Raumtemperatur abgekühlt und der violette Feststoff filtriert.

Ausbeute: 10.2 g (77%) als blau-violette Kristalle aus Pyridin

Schmp.: $> 340\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.: $>360\text{ }^\circ\text{C}$)^[76]

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3469 \text{ cm}^{-1}$, 3335, 3306, 3046, 1642, 1573, 1426, 1243, 1164, 993, 865, 780.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 13.08$ (2H, s, C1,8-OH), 7.66 (2H, s, C3,6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 189.2$, 183.2 (quart., C9, C10), 151.2 (quart. C1, C8), 146.2 (quart. C4, C5), 131.3 (tert. C3, C6), 119.2 (quart. C2, C7), 113.7 (quart. C1a, C8a), 108.9 (quart. C4a, C5a).

1,5-Diphenoxy-9,10-anthrachinon (9)

5 g (18 mmol) 1,5-Dichloranthrachinon, 1.5 g (37.5 mmol) NaOH und 20 g (213 mmol) Phenol werden für 4 h auf 170 °C erhitzt. Die braun-gelbe Masse wird in 300 ml warmes Wasser ausgetragen und filtriert. Der Filterkuchen wird erst in 3%iger wässriger NaOH und dann in 0.3%iger NaOH bei 70 °C suspendiert. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert, neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.05 g (100%) als gelbe Kristalle

Schmp.: 223°C (Lit.: 223 °C) ^[27]

R_f (CHCl₃): 0.38

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$, 3063, 3038, 1666, 1632, 1582, 1490, 1366, 1254, 1181, 1073, 1021, 816, 764.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 7.95$ (2H, C4,8-H), 7.8 (2H, C3,7-H), 7.4 (2H, C2,6-H), 7.37 (4H, C3',5'-H), 7.15 (2H, C4'-H), 7.01 (4H, C2',6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 180.6$ (quart. C9, C10), 156.7 (quart. C1')

155.5 (quart. C1, C5), 136.6 (quart. C4a, C8a), 135.5 (tert. C4, C8), 129.9 (tert. C3', C5'),

126.2 (tert. C3, C7), 123.4 (quart. C1a, C5a),
123.3 (tert. C4'), 122.6 (tert. C2, C6), 117.9 (tert.
C2', C6').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 392 (100) [M^+], 375 (31.1), 315 (20.6), 77 (44.4).

1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-9,10-anthrachinon (10)

In ein Gemisch aus 30 g Schwefelsäure und 30 g Schwefelsäure/Salpetersäure (28%ig an HNO_3) werden 5 g (12.7 mmol) 1,5-Diphenoxy-9,10-anthrachinon eingetragen. Man erwärmt für 12 h auf 40 °C. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben, der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert und neutral gewaschen.

Zur hydrolytischen Spaltung der 2,4-Dinitrophenoxygruppen suspendiert man die Paste in 200 ml 2m NaOH und erhitzt 30 min auf 90 °C. Nach Abkühlen auf 40 °C wird abfiltriert und mit 0.5 m NaOH gewaschen.

Ausbeute: 3.9 g (93%) rotbrauner Feststoff

R_f (CH_2Cl_2 /Ethanol: 15:1): 0.86

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3086 cm^{-1} , 1689, 1611, 1535, 1482, 1421, 1324, 1258, 1098, 919,
852.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 8.48 (2H, d, C3, C7-H), 7.29 (2H, d, C2, C6-H).

1,5-Dihydroxy-4-amino-8-nitro-9,10-anthrachinon (11)

Eine Mischung von 5 g (15 mmol) 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro-9,10-anthrachinon und 4.8 g Dikaliumhydrogenphosphat werden in 50 ml Wasser auf 90 °C erhitzt. Nach Zugabe von 4.95 g D-Glucose-1-hydrat rührt man 30 min bei 90 °C. Nun werden über 5 h 1 g NaOH in 28 ml H_2O zugetropft. Es kommt zu einer Blaufärbung der Lösung, die noch weitere 8 h bei Reaktionstemperatur rührt. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Filtration.

Ausbeute: 3.2 g (71.4%) violett-blaue Kristalle

Schmp.: 285 °C (Lit. 292 °C) ^[61]

R_f (Toluol/Essigester/Essigsäure: 8:2:1): 0.95

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3487 cm⁻¹, 3328, 3086, 1689, 1610, 1535, 1347, 1257, 1098, 1067, 851.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.52 (1H, d, C7-H), 7.34 (1H, d, C6-H), 6.97 (1H, d, C2-H), 6.56 (1H, d, C3-H).

1,4-Dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-9,10-anthrachinon (12)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2.5 g (10 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)
4.8 g (40 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd

Ausbeute: 2.5 g (72 %) als orangeroter Feststoff

Schmp.: 189 °C

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol: 20:1): 0.88

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹, 3067, 3011, 2927, 1619, 1585, 1460, 1391, 1364, 1235, 1173, 1025, 959, 731.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.44 (1H, s, C1-OH), 12.92 (1H, s, C4-OH), 8.35 (2H, dd, C5,8-H), 7.82 (2H, dd, C6,7-H), 7.15 (2H, d, C2',6'-H), 7.04 (1H, s, C3-H), 6.79 (2H, d, C3',5'-H), 4.01 (2H, s; -CH₂-).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.2, 186.3 (quart. C9, C10), 157.8, 156.8, 154.5 (quart. C1, C4, C4'), 144.1 (quart. C1'), 134.4, 134.3 (tert. C6, C7), 133.2, 133.1 (quart. C5a, C8a), 131.9

(quart. C2), 130.5 (tert. C2', C6'), 128.6 (tert. C3), 127.1, 126.9 (tert. C5, C8), 115.6 (C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C1a, C4a) 35.05 (sek. CH₂).

MS (LSIMS, NBA): *m/z* (%): 347 (40,7), 346 (33,7) [M⁺].

1,4-Dihydroxy-2-(3, 4-dihydroxybenzyl)-9,10-anthrachinon (13)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2.5 g (10 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)

5.6 g (40 mmol) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd

Ausbeute: 1.9 g (53 %) als orangeroter Feststoff

Schmp.: 207 °C

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol: 10:1): 0.72

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹, 3065, 3011, 2927, 1618, 1585, 1460, 1390, 1363, 1235, 1173, 1025, 959.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.44 (1H, s, C1-OH), 12.92 (1H, s, C4-OH), 8.3 (2H, dd, C5,8-H), 7,8 (2H, dd, C6,7-H), 7.04 (1H, s, C3-H), 6.82 (1H, s, C5'-H), 6.70 (1H, d, C6'-H), 6.61 (1H, d, C2'-H), 4.01 (2H, s; -CH₂-).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.2, 186.3 (quart. C9, C10), 157.8, 156.8 (quart. C1, C4), 145.8, 142.6 (quart. C3', C4'), 142.1 (quart. C1'), 134.4, 134.3 (tert. C6, C7), 133.2, 133.1 (quart. C5a, C8a), 131.0 (quart. C2), 128.6 (tert. C3), 127.1, 126.9 (tert. C5, C8), 121.8 (tert. C6'), 117.0 (tert. C5'), 116.4 (C2'), 112.3, 111.4 (quart. C1a, C4a), 35.2 (sek. CH₂).

1,4-Dihydroxy-2-(4-hydroxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (14)**Allgemeine Arbeitsvorschrift 2****Ansatz: 5 g (15,7 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3)**

2.2 (20 mmol) Hydrochinon

1.66 g (12 mmol) K₂CO₃**Ausbeute: 3.7 g (68 %) als rot-violette Kristalle****Schmp.: 179 °C**

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 13.1 (1H, s, C1-OH), 12.65 (1H, s, C4-OH), 8.2 (2H, dd, C5-H, C8-H), 7.85 (2H, dd, C6-H, C7-H), 7.1-6.8 (4H, m, C2'-H, C3'-H, C5'-H, C6'-H), 6.3 (1H, s, C3-H).

1,4-Dihydroxy-2-(4-hydroxybiphenyl-4-oxy)-9,10-anthrachinon (15)**Allgemeine Arbeitsvorschrift 2****Ansatz: 5 g (15.7 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3)**

3.7 g (20 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl

1.66 g (12 mmol) K₂CO₃**Ausbeute: 3,8 g (57 %) als violette Kristalle****FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3344 cm⁻¹, 3068, 3040, 2927, 1619, 1585, 1440, 1390, 1090, 928.**

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 13.1 (1H, s, C1-OH), 12.65 (1H, s, C4-OH), 8.2 (2H, dd, C5-H, C8-H), 7.85 (2H, dd, C6-H, C7-H), 7.5-6.8 (8H, m, C2'-H, C3'-H, C5'-H, C6'-H, C2''-H, C3''-H, C5''-H, C6''-H), 6.5 (1H, s, C3-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 424 (28) [M⁺], 239 (100), 185 (70).

1,4-Dihydroxy-2-(4-(2-(4-hydroxyphenyl)propyl-2)-phenoxy)-9,10-anthrachinon (16)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 5 g (15,7 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3)

4.56 g (20 mmol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan

1.66 g (12 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 4.5 g (61,5 %) als violette Kristalle

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹, 3068, 3040, 2980, 1610, 1510, 1360, 1250, 1090, 930, 830.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.1 (1H, s, C1-OH), 12.6 (1H, s, C4-OH), 8.2 (2H, dd, C5-H, C8-H), 7.8 (2H, dd, C6-H, C7-H), 7.18-6.8 (8H, m, C2'-H, C3'-H, C5'-H, C6'-H, C2''-H, C3''-H, C5''-H, C6''-H), 6.5 (1H, s, C3-H), 1.62 (6H, s, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.0, 186.2 (quart. C9, C10), 155.4 (quart. C1'), 153.5 (quart. C4''), 151.2 (quart. C2), 149.5 (quart. C4), 143.4 (quart. C1''), 139.9 (quart. C1), 135.9 (quart. C4'), 134.5 (tert. C2'', C6''), 134.3, 134.2 (tert. C6, C7), 133.7, 133.6 quart. C5a, C8a), 128.6 (tert. C3', C5'), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 122.1 (quart. C1a), 120.1 (quart. C4a), 119.6 (tert. C2', C6'), 114.1 (tert. C3'', C5''), 112.8 (tert. C3), 42.2 (quart. C(CH₃)₂), 31.0 (prim. CH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 466 (32) [M⁺], 239 (100), 127 (74).

4-Amino-1-hydroxy-3-(4-hydroxyphenoxy)-9,10-anthrachinon (17)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 7 g (22 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (5)

2.42 g (22 mmol) Hydrochinon

1.82 g (13.2 mmol) K_2CO_3

Ausbeute: 5.27 g (15.2 mmol, 69.1 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 157 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3467\text{ cm}^{-1}$, 3290, 3056, 1613, 1511, 1453, 1290, 1014, 850.

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 14.06$ (1H, s, OH), 8.28 (2H, dd, C5,8-H), 7.75 (2H, dd, C6,7-H), 7.08 (2H, d, C2',6'-H), 6.92 (2H, d, C3',5'-H), 6.37 (1H, s, C2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$, 62.9 MHz): $\delta = 185.2$, 183.0 (quart. C9, C10), 156.6 (quart. C3), 155.8 (quart. C1'), 146.8 (quart. C1), 145.3 (quart. C4'), 139.0 (quart. C4), 134.9, 133.3 (quart. C8a, C5a), 133.6, 133.0 (tert. C6, C7), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 121.5 (tert. C2', C6'), 116.5 (sek. C3', C5'), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2).

4-Amino-1-hydroxy-3-(4-hydroxybiphenyl-4-oxy)-9,10-anthrachinon (18)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 10 g (31.3 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (5)

5.82 g (31.3 mmol) 4,4'-Biphenyldiol

2.6 g (18.8 mmol) K_2CO_3

Ausbeute: 6.47 g (49 %) als rot-violetter Feststoff

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3461\text{ cm}^{-1}$, 3288, 3056, 1613, 1585, 1511, 1482, 1294, 1010, 850.

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 14.03$ (1H, s, OH), 8.34 (2H, dd, C5,8-H), 7.79 (2H, dd, C6,7), 7.25 (2H, d, C2'',6''-H), 7.2 (2H, d,

C2',6'-H), 6.89 (2H, d, C3',5'-H), 6.8 (2H, d, C3'',5''-H), 6.35 (1H, s, C3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 185.5, 183.1 (quart. C9, C10), 156.8 (quart. C3), 156.6 (quart. C4'), 155.7 (quart. C4''), 146.8 (quart. C1), 139.0 (quart. C4), 136.2 (quart. C1'), 134.9, 133.3 (quart. C8a, C5a), 133.6, 133.0 (tert. C6, C7), 131.4 (quart. C1''), 128 (tert. C2'', C6''), 127.7 (tert. C2', C6'), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 119.5 (tert. C3', C5'), 114.3 (tert. C3'', C5''), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2).

4-Amino-1-hydroxy-3-(4-(2-(4-hydroxyphenyl)propyl-2)-phenoxy)-9,10-anthrachinon
(19)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 10 g (31.3 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (5)

7.14 g (31.3 mmol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan

2.6 g (18,8 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 9.5 g (65,2 %) als rot-violetter Feststoff.

R_f (CH₂Cl₂/EtOH 10:1): 0.46

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3422 cm⁻¹, 3299, 3067, 2963, 1636, 1587, 1449, 1273, 1016, 850.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.08 (1H, s, OH), 8.28 (2H, dd, C5,8-H), 7.73 (2H, dd, C6,7), 7.27 (2H, d, C2'',6''-H), 7.11 (2H, d, C3',5'-H), 7.03 (2H, d, C2',6'-H), 6.78 (2H, d, C3'',5''-H), 6.39 (1H, s, C3-H), 1.68 (6H, s, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 185.4, 183.2 (quart. C9, C10), 159.5 (quart. C3), 155.4 (quart. C1'), 154.0 (quart. C4''), 151.2 (quart. C4'), 149.2 (quart. C1), 142.1 (quart. C1''), 139.2

(quart. C4), 134.9, 133.3 (quart. C8a, C5a), 133.6, 132.9 (tert. C6, C7), 128.7 (tert. C3', C5'), 127.8 (tert. C2'', C6''), 126.8, 126.2 (tert. C5, C8), 120.3 (tert. C2', C6'), 115.0 (tert. C3'', C5''), 109.3, 108.7 (quart. C1a, C4a), 108.6 (tert. C2), 42.2 (quart. C(CH₃)₂), 31.0 (prim., CH₃).

4,5-Diamino-1,8-dihydroxy-2,7-di-(4-(2-(4-hydroxyphenyl)propyl-2)-phenoxy)-9,10-anthrachinon (20)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 4 g (9.4 mmol) 4,5-Diamino-2,7-dibrom-1,8-dihydroxy-9,10-anthrachinon (8)
9.12 g (40 mmol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan
2.76 g (20 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 3.13 g (46.1 %) als violetter, öliger Feststoff

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm⁻¹, 3306, 3046, 2966, 2873, 1610, 1592, 1512, 1503, 1297, 1222, 834.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 13.08 (2H, s, C1,8-OH), 7.66 (2H, s, C3,6-H), 7.13–6.63 (16 H, m, C2', C3', C5', C6', C2'', C3'', C5'', C6''-H).

4-(Allyloxy)-benzaldehyd (21)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 10 g (82 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd
11.9 g (98 mmol) 3-Brom-1-propen
13 g (98 mmol) K₂CO₃

Lösungsmittel: Isopropanol

Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 150 °C_{0.4 mbar}.

Ausbeute: 9.9 g (74.5%) als farblose Flüssigkeit

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2910, 2830, 1680, 1580, 1505, 1260, 1010, 995, 930, 830.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 9.88$ (1H, s, CHO), 7.88 (2H, d, C2,C6-H), 6.95 (2H, d, C3,5-H), 6.05 (1H, m, =C-H), 5.3 (2H, m, =CH₂), 4.65 (2H, m, OCH₂).

3,4-(Diallyloxy)-benzaldehyd (22)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 15 g (109 mmol) 3,4 Dihydroxybenzaldehyd

30.2 g (250 mmol) 3-Brom-1-propen

15.5 g (125 mmol) K_2CO_3

Lösungsmittel: Isopropanol

Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ _{0.4 mbar}.

Ausbeute: 18 g (76%) als gelbliche Flüssigkeit

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2910, 2830, 2715, 1680, 1505, 1260, 1010, 995, 930.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 9.82$ (1H, s, CHO), 7.4 (2H, m, C2,6-H), 7.02 (1H, s, C5-H), 6.15 – 5.95 (2H, m, =C-H), 5.45 – 5.2 (4H, m, =CH₂), 4.55 (4H, d, OCH₂).

1,4-Dihydroxy-2-(4-allyloxybenzyl)-9,10-anthrachinon (23)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2 g (8.3 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon

5.4 g (33.2 mmol) 4-Allyloxybenzaldehyd

Ausbeute: 2.92 g (91%) als orangerote Kristalle

Schmp.: $124 \text{ }^\circ\text{C}$

R_f (CH_2Cl_2): 0.87

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 2910, 1620, 1590, 1505, 1240, 1010, 835.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 13.36 (1H, s, OH), 12.84 (1H, s, OH), 8.28 (2H, dd, C5,8-H), 7.72 (2H, dd, C6,7-H), 7.16 (2H, d, C2',6'-H), 7.0 (1H, s, C3-H), 6.87 (2H, d, C3',5'-H), 6.05 (1H, m, =CH), 5.39-5.27 (2H, m, =CH₂), 4.51 (2H, d, OC-H₂), 3.98 (2H, s, Ar-CH₂-Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 187.0, 186.2 (quart. C9, C10), 157.8 (quart. C4'), 157.5 (quart. C1), 156.7 (quart. C4), 144.1 (quart. C1'), 134.3, 134.2 (tert. C6, C7), 133.6 (tert. -CH=), 133.4, 133.3 (quart. C5a, C8a), 130.2 (tert. C2', C6'), 130.0 (quart. C2), 129.3 (tert. C3), 126.9, 126.8 (tert. C5, C8), 117.6 (sek., =CH₂), 115.1 (tert. C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C4a, C1a), 68.9 (sek. O-CH₂), 35.0 (sek. Ar-CH₂-Ar).

MS (EI): m/z (%): 387 (27), 386 (80, M⁺), 345 (48), 327 (10).

1,4-Dihydroxy-2-(3,4-diallyloxybenzyl)-9,10-anthrachinon (24)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2 g (8.3 mmol)-2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon

7.5 g (34.4 mmol) 3,4-Diallyloxybenzaldehyd

Ausbeute: 2.2 g (60%) als orangerote Kristalle

Schmp.: 135 °C

R_f (CH_2Cl_2): 0.81

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 2910, 1610, 1590, 1510, 1260, 990, 910.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 13.39 (1H, s, OH), 12.86 (1H, s, OH), 8.28 (2H, dd, C5,8-H), 7.78 (2H, dd, C6,7-H), 6.99 (1H, s, C3-H), 6.86-6.76 (3H, m, C2', 5', 6'-H), 6.13-5.97 (2H, m, -CH=), 5.44-5.22 (4H, m, =CH₂), 4.59, 4.57 (4H, d, OC-H₂), 3.96 (2H, s, Ar-CH₂-Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 187.0, 186.2 (quart. C9, C10), 157.8 (quart. C1), 156.7 (quart. C4), 148.8 (quart. C3'), 147.6 (quart. C4'), 143.9 (quart. C1'), 134.4, 134.2 (tert., C6, C7), 133.6, 133.4 (quart. C8a, C5a), 133.6, 133.5 (tert., -CH=), 131.0 (quart. C2), 128.5 (tert. C3), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 121.9 (tert. C6'), 117.6, 117.5 (sek. =CH₂), 115.7 (tert. C5'), 114.7 (tert. C2'), 112.2, 111.3 (quart. C1a, C4a), 70.2, 70.1 (sek. O-CH₂), 35.4 (sek. Ar-CH₂-Ar).

MS (EI): m/z (%): 442 (71, M⁺), 401 (16), 302 (45).

1,4-Dihydroxy-2-(4-(2,3-epoxypropyloxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (25)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

Ansatz: 3.5 g (9.1 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-(4-(2,3-allyloxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (23)

12.5 g (72.6 mmol) m-Chlorperbenzoesäure

Ausbeute: 2.1 g (89 %) als rote Kristalle

Schmp.: 145°C

R_f (CH_2Cl_2): 0,41

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 2910, 1620, 1580, 1505, 1240, 1020, 1260, 900, 800.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 13.39 (1H, s, C1-OH), 12.87 (1H, s, C4-OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.72 (2H, dd, C6,7-H), 7.16 (2H, d, C2',6'-H), 7.0 (1H, s, C3-H), 6.87 (2H, d, C3',5'-H), 4.15 – 3.9 (2H, d, O-CH₂), 4.0 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.33 (1H, m, C-H), 2.89 (1H, m, C-H₂), 2.74 (1H, m, C-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 187.1, 186.2 (quart. C9, C10), 157.8 (quart. C4'), 157.4 (quart. C1), 156.7 (quart. C4), 144.0 (quart. C1'), 134.4, 134.2 (tert. C6, C7), 133.6, 133.5 (quart. C5a, C8a), 130.7, 130.4 (tert. C2', C6'), 129.3 (quart. C2), 128.5 (tert. C3) 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 115.1 (tert. C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C4a, C1a), 68.9 (sek. O-CH₂), 50.2 (tert. CH), 44.8 (sek. CH₂), 35.0 (sek. Ar-CH₂-Ar).

1,4-Dihydroxy-2-(3,4-(2,3-diepoxypropyloxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (26)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

Nach 4 Tagen Reaktionszeit wird noch Edukt nachgewiesen. Nach erneuter Zugabe von m-Chlorperbenzoesäure wird weitere 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz: 4.4 g (10 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-(3,4-(2,3-diallyloxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (24)

1. Zugabe 27.4 g (159 mmol) m-Chlorperbenzoesäure
2. Zugabe 10.0 g (58.1 mmol) m-Chlorperbenzoesäure

Ausbeute: 0.25 g (0.53 mmol) als Produktgemisch

Schmp.: 90 °C Zersetzung

4-(Allyloxy)-phenol (27)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 55 g (500 mmol) Hydrochinon

27.75 g (230 mmol) 3-Brom-1-propen

15.5 g (125 mmol) K_2CO_3

Lösungsmittel: Aceton

Ausbeute: 29.4 g (39.2%) als farblose Kristalle

Schmp.: 35 °C

R_f (CH_2Cl_2): 0.63

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3390\text{ cm}^{-1}$, 3040, 3010, 1580, 1505, 1220, 995, 925.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 6.75$ (4H, m, C2,3,5,6-H), 6.03 (1H, m, =CH), 5.25 (2H, m, =CH₂), 4.45 (2H, d, OC-H₂).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): $\delta = 152.6$ (quart. C4), 150.8 (quart. C1), 133 (tert.-CH=), 117.7 (sek. =CH₂), 116.3, (tert. C2, C6), 116.2 (tert. C3, C5), 69.8 (sek. O-CH₂).

1,4-Dihydroxy-2-(4-(allyloxy)phenoxy)-9,10-anthrachinon (28)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 5 g (15.7 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-brom-9,10-anthrachinon (3)

2.4 g (16 mmol) 4-Allyloxyphenol (27)

Ausbeute: 4.77 g (12.3 mmol) als rotbraune Kristalle

Schmp.: 175 °C

R_f (CH_2Cl_2): 0.71

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020, 1610, 1560, 1510, 1225, 1010.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 13.1$ (1H, s, C1-OH), 12.65 (1H, s, C4-OH), 8.2 (2H, dd, C5-H, C8-H), 7.85 (2H, dd, C6-H, C7-H), 7.1-6.8

(4H, dd, C2'-H, C3'-H, C5'-H, C6'-H), 6.5 (1H, s, C3-H), 6.03 (1H, m, =CH), 5.25 (2H, m, =CH₂), 4.45 (2H, d, CH₂)

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 388 (48) [M⁺], 347 (21), 239 (100).

1,4-Dihydroxy-2-(4-(2,3-epoxypropyloxy)phenoxy)-9,10-anthrachinon (29)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

Ansatz: 4 g (10.3 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-(4-(allyloxy)phenoxy)-9,10-anthrachinon (28)

13.8 g (80 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure

Ausbeute: 3.2 g (7.9 mmol) als rotbraune Kristalle

Schmp.: 165 °C

R_f (CH₂Cl₂): 0.45

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 1610, 1580, 1505, 1240, 1010, 900.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.2 (1H, s, C1-OH), 12.7 (1H, s, C4-OH), 8.2 (2H, dd, C5-H, C8-H), 7.8 (2H, dd, C6-H, C7-H), 7.1-6.8 (4H, m, C2'-H, C3'-H, C5'-H, C6'-H), 6.5 (1H, s, C3-H), 4.17 – 3.9 (2H, dd, CH₂), 3.35 (1H, m, CH), 2.89 (1H, dd, CH₂), 2.74 (1H, dd, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.0, 186.2 (quart. C9, C10), 154.5 (quart. C4'), 151.2 (quart. C4), 150.1 (quart. C2), 149.5 (quart. C1'), 139.9 (quart. C1), 134.3, 134.2 (tert. C6, C7), 133.7, 133.6 (quart. C5a, C8a), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 122.3, 119.5 (quart. C1a, C4a), 119.6 (tert. C2', C6'), 113.9 (tert. C3' C5'), 112.8 (tert. C3), 68.9 (sek. O-CH₂) 49.9 (tert. CH), 45.6 (sek. CH₂).

4-Allyloxy-4-hydroxy-biphenyl (30)

Eine Mischung aus 18.6 g (100 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4.4 g (110 mmol) gepulvertes NaOH und 100 ml Aceton wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge NaI tropft man 13.3 g (110 mmol) 3-Brom-1-propen, gelöst in Aceton, hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt dreimal aus 10%iger wässriger NaOH umkristallisiert. Man digeriert den erhaltenen farblosen Feststoff mit 500 ml 2%iger NaOH, erhitzt auf 90 °C und filtriert heiß vom unlöslichen Diether. Die Neutralisation mit konzentrierter HCl bei 60 °C ergibt das Produkt.

Ausbeute: 6.4 g (30%) farblose Kristalle

R_f (Toluol): 0.3

Schmp.: 167 °C (Lit.: 167 °C)^[77]

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} , 3080, 3020, 2850, 1605, 1595, 1510, 1440, 1370, 1250, 995, 920, 815.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.45 (2H, m, C2,6-H), 7.4 (2H, m, C2',6'-H), 6.96 (2H, m, C3,5-H), 6.87 (2H, m, C3',5'), 6.08 (1H, m, =CH), 5.37 (2H, m, =C-H₂), 4.57 (2H, m, OC-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 157.8 (quart. C4), 154.6 (quart. C4'), 133.8 (quart. C1'), 133.6 (quart. C1), 133.4 (tert. CH=), 128.0 (tert. C2', C6'), 127.7 (tert. C2, C6), 117.7 (sek. =CH₂), 115.6 (tert. C3', C5'), 115.1 (tert. C3, C5), 68.9 (sek. OCH₂).

2-(4-Allyloxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan (31)^[78]

Zu einer Mischung aus 60 ml ethanolischer NaOH (4 g NaOH) und 23 g (100 mmol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan werden 12.1 g (100 mmol) 3-Brom-1-propen zugetropft. Man erhitzt 7 h unter Rückfluß und rührt weitere 12 h bei Raumtemperatur.

Nach Abfiltrieren des entstandenen NaBr und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Man tropft 10%ige wässrige NaOH unter Rühren hinzu. Hierbei entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und zum Entfernen nicht umgesetzten Diols mehrmals mit 10%iger NaOH gewaschen wird. Anschließend rührt man für 12 h in Toluol um entstandenen Diether abzutrennen, filtriert erneut und wäscht mit Toluol nach. Der verbleibende Rückstand wird in Wasser suspendiert und mit 2n HCl als gelbes Öl ausgefällt. Man trennt das Produkt durch Extraktion mit Diethylether ab, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 8.3 g (31%) als gelbes Öl

R_f (Toluol/CHCl₃). 0.21

FT-IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3350 \text{ cm}^{-1}$, 3020, 2980, 1610, 1510, 1360, 1250, 1210, 1175, 995, 930, 830.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.12$ (2H, m, C2,6-H), 7.08 (2H, m, C2',6'-H), 6.81 (2H, m, C3,5-H), 6.71 (2H, m, C3',5'-H), 5.97 (1H, m, =CH), 5.29 (2H, m, =CH₂), 4.5 (2H, m, OCH₂), 1.62 (6H, s, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 156.4$ (quart. C4), 153.3 (quart. C4'), 143.4 (quart. C1'), 143.3 (quart. C1), 133.5 (tert. =CH), 128 (tert. C2', C6'), 127.7 (tert. C2, 6), 117.6 (sek. =CH₂), 114.7 (tert. C3', C5'), 114.1 (tert. C3, C5), 68.9 (sek. O-CH₂), 41.7 (quart. C(CH₃)₂), 31 (prim. CH₃).

4-Amino-3-(4-allyloxyphenoxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (32)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 7.95 g (25 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon

3.75 g (25 mmol) 4-Allyloxyphenol

1.8 g (14.5 mmol) K₂CO₃

0.25 g Tetrabutylammoniumbromid

Ausbeute: 4.48 g (46,4 %) als roter Feststoff

Schmp.: 166 °C

R_f (CH₂Cl₂): 0.67

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹, 3290, 3070, 1610, 1560, 1500, 1010, 835.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.01 (1H, s, OH), 8.25 (2H, dd, C5,8-H), 7.72 (2H, dd, C6,7-H), 7.17 (2H, d, C2',6'-H), 6.96 (2H, d, C3',5'-H), 6.3 (1H, s, C2-H), 6.07 (1H, m, =CH), 5.47-5.3 (2H, m, =CH₂), 4.55 (2H, d, OCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 185.2, 183 (quart. C9, C10), 159.5 (quart. C4'), 156.6 (quart. C1'), 155.8 (quart. C3), 146.8 (quart. C1), 139.0 (quart. C4), 134.9, 133.3 (quart. C5a, C8a), 133.5 (tert. -CH=), 133.0, 132.8 (tert. C6, C7), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 122 (tert. C2', C6'), 117.9 (sek. =CH₂), 115.7 (tert. C3', C5'), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2), 69.3 (sek. OCH₂).

4-Amino-3-(4-(4-allyloxybiphenyl)-4-oxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (33)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 4.4 g (13.9 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon

3.15 g (13.9 mmol) 4-Allyloxy-4'-hydroxy-biphenyl

1.05 g (8.5 mmol) K_2CO_3

0.1 g Tetrabutylammoniumbromid

Ausbeute: 3.1 g (48%) als violetter Feststoff

R_f: (CH₂Cl₂): 0.8

Schmp.: 196 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$, 3290, 3060, 3040, 2980, 2920, 1605, 1580, 1490, 1440, 1270, 1210, 1170, 1000, 830.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 14.05$ (1H, s, OH), 8.37 (2H, dd, C5,8-H), 7.77 (2H, dd, C6,7), 7.62 (2H, d, C2'',6''-H), 7.50 (2H, d, C2',6'-H), 7.20 (2H, d, C3'',5''-H), 7.04 (2H, d, C3',5'-H), 6.39 (1H, s, C3-H), 6.08 (1H, m, =CH), 5.39 (2H, m, =CH₂), 4.61 (2H, m, OC-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 185.5$, 183.1 (quart. C9, C10), 156.8 (quart. C4''), 156.6 (quart. C4'), 155.7 (quart. C3), 146.8 (quart. C1), 139.0 (quart. C4), 136.2 (quart. C1'), 134.8, 133.2 (quart. C8a, C5a), 133.6, 133.0 (tert. C6, C7), 133.5 (tert. -CH=), 131.4 (quart. C1''), 128 (tert. C2'', C6''), 127.7 (tert. C2', C6'), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 119.5 (tert. C3', C5'), 117.8 (sek. =CH₂), 114.3 (tert. C3'', C5''), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.2 (tert. C2), 69.4 (sek. OCH₂).

4-Amino-3-(4-(2-(4-allyloxyphenyl)propyl-2)-phenoxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon
(34)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Ansatz: 4.5 g (14.2 mmol) 4-Amino-3-brom-1-hydroxy-9,10-anthrachinon
3.8 g (14.2 mmol) 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(4-allyloxyphenyl)-propan
1.1 g (8.8 mmol) K_2CO_3
0.15 g Tetrabutylammoniumbromid

Ausbeute: 4.7 g (66%) als violette Öl

R_f (Toluol/ CH_2Cl_2): 0.4

FT-IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3460\text{ cm}^{-1}$, 3300, 3060, 3020, 2960, 1640, 1610, 1585, 1540, 1510,
1450, 1270, 1215, 1170, 1110, 830.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 14.08$ (1H, s, OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.74 (2H, dd, C6,7-H), 7.31 (2H, d, C2', 6'-H), 7.18-7.0 (4H, m, C3',5', 2'', 6''-H), 6.86 (2H, C3'', 5''-H), 6.42 (1H, s, C2), 6.04 (1H, m, -CH=), 5.44-5.23 (2H, m, =CH₂), 4.51 (2H, t, OC-H₂), 1.62 (6H, s, C-H₃).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): $\delta = 185.5$, 183.2 (quart. C9, C10), 159.5 (quart. C4''), 156.7 (quart. C1'), 155.4 (quart. C3), 151.2 (quart. C4'), 149.2 (quart. C1), 142.4 (quart. C1''), 139.2 (quart. C4), 134.9, 133.4 (quart. C5a, C8a), 133.6, 132.9 (tert. C6, C7), 133.5 (tert. =CH), 128.7 (tert. C3', C5'), 127.8 (tert. C2'', C6''), 126.8, 126.3 (tert. C5, C8), 120.4 (tert. C2', C6'), 117.5 (sek. CH₂) 114.3 (tert. C3'', C5''), 109.3, 108.7 (quart. C1a, C4a), 108.6 (tert. C2), 68.8 (sek. OCH₂), 42.2 (quart. C(CH₃)₂), 31.0 (prim. CH₃).

3-(4-(Allyloxy)phenoxy)-1-hydroxy-4-nitro-9,10-anthrachinon (35)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

Ansatz: 2 g (5.2 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-(4-allyloxy)phenoxy)-9,10-anthrachinon
(32)

3.55 g (20,8 mmol) m-Chlorperbenzoesäure

Ausbeute: 1.22 g (2,9 mmol) als gelbe Kristalle

Schmp.: 177 °C

R_f (CH₂Cl₂): 0.74

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 1670, 1590, 1500, 1225, 1010.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.13 (1H, s, OH), 8.3 (2H, dd, C5,8-H), 7.8 (2H, dd, C6,7-H), 7.06 (2H, d, C2',6'-H), 6.97 (2H, d, C3',5'-H), 6.61 (1H, s, C2-H), 6.07 (1H, m, -CH=), 5.47-5.3 (2H, m, =CH₂), 4.55 (2H, d, OCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 186.9, 179.5 (quart. C9, C10), 165.0 (quart. C1), 157.3 (quart. C1'), 157.0 (quart. C4'), 156.6 (quart. C3), 146.5 (quart. C4), 135.2 135.0 (tert. C6, C7), 134.2, 134.0 (quart. C5a, C8a), 132.9 (tert. -CH=), 127.9, 127.0 (tert. C5, C8), 125.2 (quart. C4a), 118.0 (sek. =CH₂), 119.5 (tert. C2', C6'), 116.4 (tert., C3', C5'), 109.7 (quart. C1a), 109.3 (tert. C2), 69.4 (sek. OCH₂).

4-Amino-3-(4-(2,3-epoxypropyloxy)phenoxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (36)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 5 g (14,4 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-(4-hydroxyphenyloxy)-9,10-anthrachinon (17)

10.9 g (144 mmol) Epichlorhydrin

9.95 g (72 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 5.37 g (13.3 mmol) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 145 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$, 3290, 3070, 2920, 1610, 1560, 1500, 1235, 1170, 1010, 835.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 14.04$ (1H, s, OH), 8.3 (2H, dd, C5,8-H), 7.75 (2H, dd, C6,7-H), 7.2 (2H, d, C2',6'-H), 7.0 (2H, d, C3',5'-H), 6.3 (1H, s, C2-H), 4.2 (1H, dd, O-CH₂), 3.93 (1H, dd, O-CH₂), 3.31 (1H, m, CH), 2.85 (1H, dd, -CH₂), 2.7 (1H, dd, -CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 185.3$, 183.1 (quart. C9, C10), 159.5 (quart. C4'), 156.7 (quart. C1'), 155.5 (quart. C3), 146.8 (quart. C1), 139.1 (quart. C4), 134.9, 133.3 (quart. C5a, C8a), 133.0, 132.8 (tert. C6, C7), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 121.8 (tert. C2', C6'), 115.7 (tert. C3', C5'), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2), 68.8 (sek. OCH₂), 50.2 (tert. -CH), 44.5 (sek. OCH₂).

4-Amino-3-(4-(2,3-epoxypropyloxy)biphenyl-4-oxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (37)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 5 g (11.8 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-(4-hydroxybiphenyl-4-oxy)-9,10-anthrachinon (18)

9.1 g (120 mmol) Epichlorhydrin

8.14 g (72 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 3.22 g (6.72 mmol) als rot-violetter Feststoff

Schmp.: 127 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} , 3290, 3070, 2920, 1610, 1560, 1500, 1235, 1170, 1010, 835.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 14.03 (1H, s, OH), 8.3 (2H, dd, C5,8-H), 7.7 (2H, dd, C6,7-H), 7.5 (2H, d, C2',6'-H), 7.4 (2H, d, C3'',5''-H), 6.9 (2H, d, C3',5'-H), 6.8 (2H, d, C2'',6''-H), 6.3 (1H, s, C2-H), 4.17 (1H, dd, O-CH₂), 3.92 (1H, dd, O-CH₂), 3.3 (1H, m, CH), 2.84 (1H, dd, -CH₂), 2.7 (1H, dd, -CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 185.5, 183.2 (quart. C9, C10), 156.8 (quart. C4''), 156.7 (quart. C4'), 155.5 (quart. C3), 146.7 (quart. C1), 139.1 (quart. C4), 134.9 (quart. C1''), 133.7 (quart. C1'), 133.6, 133.3 (quart. C5a, C8a), 133.0, 132.8 (tert. C6, C7), 127.7 (tert., C2'', C6''), 127.6 (tert. C2', C6'), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 115.9 (tert. C3', C5'), 115.7 (tert. C3'', C5''), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2), 68.9 (sek. OCH₂), 50.2 (tert. -CH), 44.5 (sek. OCH₂).

4-Amino-3-2-(4-(2-(4-(2,3-epoxypropyloxy)phenyl)propyl-2)-phenoxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (38)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 5 g (10.7 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-(4-(2-(4-hydroxyphenyl)-propyl-2)-phenoxy)-9,10-anthrachinon (19)

8.1 g (107 mmol) Epichlorhydrin

7.4 g (54 mmol) K_2CO_3

Ausbeute: 2.5 g (4.8 mmol) als rot-violetter ölicher Feststoff

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$, 3290, 3070, 2920, 1610, 1560, 1500, 1235, 1170, 1010, 835.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 14.1$ (1H, s, OH), 8.3 (2H, dd, C5,8-H), 7.7 (2H, dd, C6,7-H), 7.12 (2H, d, C3',5'-H), 7.08 (2H, d, C3'',5''-H), 6.81 (2H, d, C2',6'-H), 6.71 (2H, d, C2'',6''-H), 6.3 (1H, s, C2-H), 4.17 (1H, dd, O-CH₂), 3.92 (1H, dd, O-CH₂), 3.3 (1H, m, CH), 2.84 (1H, dd, -CH₂), 2.7 (1H, dd, -CH₂), 1.62 (6H, s, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 185.5$, 183.2 (quart. C9, C10), 159.5 (quart. C4''), 156.7 (quart. C1'), 155.4 (quart. C3), 146.2 (quart. C1), 142.4 (quart. C4'), 142.2 (quart. C1''), 139.2 (quart. C4), 134.9, 133.4 (quart. C5a, C8a), 133.2, 133 (tert. C6, C7), 127.9 (tert. C3', C5'), 127.7 (tert. C3'', C5''), 126.8 (tert. C5), 126.3 (tert. C8), 114.7 (tert. C2', C6'), 114.3 (tert. C2'', C6''), 109.3, 108.4 (quart. C1a, C4a), 108.1 (tert. C2), 68.9 (sek. OCH₂), 50.2 (tert. -CH), 44.5 (sek. OCH₂), 42.2 (quart. -C-), 31.0 (prim., CH₃).

1,4-Dihydroxy-2-(4-aminobenzyl)-9,10-anthrachinon (39)

2.4 g (10 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4) und 4.84 g (40 mmol) 4-Aminobenzaldehyd werden in 40 ml Xylol suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml Piperidin und 10 ml Pyridin erhitzt man 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert, mit Methanol gewaschen aus Isopropanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.66 g (48 %) als rot-violette Kristalle

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$: 20:1): 0.38

Schmp.: 164 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} , 3370, 3067, 3011, 2925, 1619, 1588, 1514, 1353, 1270, 1178.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 13.43 (1H, s, C1-OH), 12.92 (1H, s, C4-OH), 8.5 (2H, dd, C6,7-H), 7.82 (2H, dd, C5,8-H), 7.08 (2H, d, C2',6'-H), 7.04 (1H, s, C3-H), 6.65 (2H, d, C3',5'-H), 3.97 (2H, s; CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 187.1, 186.3 (quart. C9, C10), 157.9 (quart. C4) 156.8 (quart. C1), 145.1 (quart. C4'), 144.6 (quart. C1'), 134.9 (quart. C2), 134.5, 134.4 (tert. C6, C7), 133.2, 133.1 (quart. C5a, C8a), 129.4 (tert. C-2', C-6'), 128.6 (tert. C3), 127.1, 126.9 (tert. C5, C8), 115.5 (C3', C5'), 112.8, 112.2 (C1a, C4a) 35.1 (sek. CH_2).

1-Hydroxy-9,10-anthrachinon-4-diazoniumsulfat (40)

Unter Eiskühlung trägt man 4.5 g (65 mmol) Natriumnitrit in 50 ml konzentrierte H_2SO_4 langsam ein und löst anschließend durch Erwärmen auf 45 °C. In der Kälte werden 12 g (50 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-9,10-anthrachinon, gelöst in 70 ml konzentrierter H_2SO_4 , hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, unter Eiskühlung auf 400 g Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 9.8 g (32 mmol)

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3043 cm^{-1} , 2243, 1678, 1640, 1582, 1552, 1446, 1380, 1251, 1208, 886, 851.

R_f (Toluol/Acetonitril, 2 : 1): 0.47

1-Methoxy-9,10-anthrachinon (41)

3 g (12.4 mmol) 1-Chlor-9,10-anthrachinon werden mit 3 g KOH in 40 ml Methanol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag der aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.8 g (95%) gelbe Kristalle

Schmp.: 168 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066, 2925, 2851, 1657, 1630, 1604, 1251.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 8.25 (2H, dd, C5, C8-H), 7.95 (1H,d, C4-H), 7.83-7.63 (3H, m, C6,7-H, C3-H), 7.31 (1H, d, C2-H), 4.04 (3H, s, O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 183.4, 182.5 (quart. C9, C10), 160.4 (quart. C1), 135.8, 135.2 (quart. C5a, C8a), 135.0 (tert. C3), 134.2, 133.2 (tert. C6, C7), 132.5, 121.5 (quart. C1a, C4a), 127.2, 126.6 (tert. C5, C8), 119.8 (tert. C4), 118.0 (tert. C2), 56.6 (prim. CH_3).

1-Methoxy-4-nitro-9,10-anthrachinon (42)

In 25 ml konzentrierter H_2SO_4 werden bei Raumtemperatur 2.5 g (10.5 mmol) 1-Methoxy-9,10-anthrachinon (41) gelöst. Innerhalb von 10 min tropft man 3 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (28%ig an HNO_3) hinzu. Aus der roten Lösung kristallisiert ein orangegelber Feststoff aus. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml H_2O hydrolysiert, das Produkt abfiltriert, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.75 g (93%) als gelbe Kristalle

Schmp.: 245 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 8.05$ (2H, dd, C5,8-H), 7.9 (2H, dd, C6,7-H), 7.73 (1H, d, C3-H), 7.69 (1H, d, C2-H), 4.03 (3H, s, O-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 180.7$, 179.9 (quart. C9, C10), 161.0 (quart. C1), 142.1 (quart. C4), 134.2, 133.8 (tert. C6, C7), 133.9, 131.7 (quart. C5a, C8a), 129.4 (tert. C3), 126.9, 120.6 (quart. C1a, C4a), 126.5, 126.1 (tert. C5, C8), 119.2 (tert. C2), 57,1 (prim. CH₃).

4-Amino-1-methoxy-9,10-anthrachinon (43)

Man versetzt 2.5 g (8.8 mmol) 4-Methoxy-1-nitro-9,10-anthrachinon (42) mit 1.3 ml Ethanol, 14 ml H₂O, 6 g (77 mmol) Na₂S und 1 ml 25%iger NaOH. Die blaue Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Erkalten gießt man auf 250 ml H₂O, filtriert den Niederschlag ab und wäscht neutral. Der entstandene Feststoff wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand getrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 1 g (45%) als violette Kristalle

R_f (CH₂Cl₂): 0.57

Schmp.: 158 °C (Lit. 172 °C)^[74]

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3408\text{ cm}^{-1}$, 3295, 3066, 3004, 2925, 1657, 1631, 1604, 1536, 1468, 1439, 1340, 1276, 1068, 1009, 826, 709.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 8.23$ (2H, dd, C5,8-H), 7.7 (2H, dd, C6,7-H), 7.26 (1H, d, C2-H), 6.99 (1H, d, C3-H), 3.96 (3H, s, O-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 185.4$, 183.1 (quart. C9, C10), 152.9 (quart. C1), 146.1 (quart. C4), 134.6, 134,1 (quart. 5a, 8a), 133.2,

133.0 (tert. C6, C7), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8),
125.3 (tert. C2), 123.5 (tert. C3), 120.8, 113.5 (quart.
1a, 4a), 57.4 (prim. CH₃).

MS (LSIMS, NBA): *m/z* (%): 254 (100), 253 (67.8) [M⁺].

1-Methoxy-9,10-anthrachinon-4-diazoniumsulfat (44)

Unter Eiskühlung trägt man 0.18 g (2,6 mmol) Natriumnitrit in 2 ml konzentrierte H₂SO₄ langsam ein und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf 45 °C. In der Kälte werden 0.5 g (2 mmol) 4-Amino-1-methoxy-9,10-anthrachinon (43), gelöst in 1,6 ml konzentrierter H₂SO₄ hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch steht 12 h bei 5 °C. Unter Eiskühlung wird auf 10 g Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 0.3 g (45%)

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066 cm⁻¹, 3004, 2925, 2851, 2243, 1678, 1640, 1582, 1552, 1446, 1380, 1251, 851.

1-Chlor-6-hexanol (45)

Man löst 42 g (355 mmol) 1,6-Hexandiol in 314 ml konzentrierter HCl und 52 ml H₂O. Die Lösung wird in einer Flüssig-Flüssigextraktionsapparatur für leichte Lösungsmittel mit Toluol als Extraktionsmittel 9 h auf 100 °C erhitzt. Die Badtemperatur zum Erhitzen des Toluols muß 160 °C betragen. Nach Beendigung der Reaktion werden die organischen Phasen vereinigt, das Toluol abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute : 29.5 g (66%) als farblose Flüssigkeit

Sdp: 108 °C_{14 Torr}

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3331 cm⁻¹, 2937, 2861, 1481, 1433, 1309, 1055, 956, 731.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 4.28$ (1H, O-H), 3.59 (2H, t, C6-H₂), 3.4 (2H, t, C1-H₂), 1.71 (2H, m, C2-H₂), 1.35 (6H, m, C3,4,5-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 60.5$ (sek. C6), 45.1 (sek. C1), 32.2 (sek. C2), 32.0 (sek. C5), 26.0 (sek. C3), 24.6 (sek. C4).

7-Hydroxy-1-heptannitril (46)

Man suspendiert 6 g (122 mmol) NaCN in 100 ml trockenem DMSO und erhitzt solange auf 110 °C bis das NaCN vollständig gelöst ist. Die Wärmequelle wird entfernt und innerhalb von 10 min. tropft man 13.3g (98 mmol) 1-Chlor-6-hexanol hinzu. Nachfolgend wird 1 h auf 110 °C erhitzt, wobei NaCl ausfällt. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen und gießt den Reaktionsansatz auf 100 ml H₂O, extrahiert das Produkt mit CH₂Cl₂, schüttelt die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über CaCl₂ und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Reinigung erfolgt über fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 9.9 g (64%) als farblose Flüssigkeit

Sdp: 90 °C_{0.2 Torr}

FT-IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3399$ cm⁻¹, 2937, 2862, 2245, 1461, 1432, 1056, 952.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 3.61$ (2H, t, OC-H₂), 2.35 (2H, m, C2-H₂), 1.55 (8H, m, C3,4,5,6-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 62.9 MHz): $\delta = 119.8$ (quart. C1), 62.3 (sek. C7), 32.3 (sek. C6), 28.4 (sek. C4), 25.3 (sek. C5), 25.0 (sek. C3), 17.0 (sek. C2).

4-Amino-3-(6-cyanohexyloxy)-1-hydroxy-9,10-anthrachinon (47)

Eine Mischung aus 1 g (3 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon, 1.9 g (15 mmol) 7-Hydroxy-1-heptannitril (46), 0.5 g Dimethylsulfoxid, 0.5 g Polyethylenglycol 400 und 0.5 g (4 mmol) K_2CO_3 wird für 3.5 h unter Argonatmosphäre auf 130 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 100 ml H_2O hinzu, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht dreimal mit jeweils 50 ml H_2O . Die Reinigung des Produkts erfolgt über Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Ethanol (20:1).

Ausbeute: 0.57 g (52 %) als rot-violetter Feststoff

R_f (CH_2Cl_2 /Ethanol: 20:1): 0,57

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3445\text{ cm}^{-1}$, 3295, 3071, 2939, 2859, 2244, 1614, 1585, 1530, 1453, 1292, 1200, 957, 857.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 14.36$ (1H, s, C-OH), 8.34 (2H, dd, C5,8-H), 7.75 (2H, dd, C6,7-H), 6.53 (1H, s, C2-H), 4.12 (2H, t, OC1'-H₂), 2.38 (2H, t, C6'-H₂), 1.75-1.25 (8H, m, C2'-C5'-H₂).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): $\delta = 184.9$, 183.1 (quart. C9, C10), 160.5 (quart. C1), 155.1 (quart. C4), 139.3 (quart. C3), 135, 133.6 (quart. C5a, C8a), 133.4, 132.7 (tert. C6, C7), 126.7, 126.2 (tert. C5, C8), 119.5 (quart. C7'), 108.5, 107.4 (quart. C1a, C4a), 104 (tert. C2), 69.1 (sek. C1'), 28.5-25.3 (sek. C2', C3', C4', C5'), 17.2 (sek. C6').

4-(2-Cyanoethoxy)benzaldehyd (49)

3 g (25 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd und 2 ml Triton B (40% in Wasser) werden in 20 ml Acrylnitril 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird nacheinander mit 5%iger NaOH, 2n HCl und H_2O ausgeschüttelt. Die organische Phase trocknet man über Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Ethanol.

Ausbeute: 3.15 g (72%) als farblose Kristalle

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol, 20:1): 0.68

Schmp.: 59 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3074 cm⁻¹, 2969, 2939, 2838, 2253, 1692, 1589, 1580, 1510, 1427, 1311, 1216, 1045, 833.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 9.90 (1H, s, CHO), 7.86 (2H, d, C2,6-H), 7.02 (2H, d, C3,5-H), 4.28 (2H, t, OC-H₂), 2.88 (2H, t, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 190.6 (quart. CHO), 162.5 (quart. C4), 132.0 (tert. C2, C6), 130.9 (quart. C1), 116.7 (quart. CN), 114.9 (tert. C3, C5), 62.9 (sek. OCH₂), 18.6 (sek. CH₂).

2-(4-(2-Cyanoethoxy)benzyl)-1,4-dihydroxy-9,10-anthrachinon (50)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.0 g (4.1 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)

2.0 g (11.4 mmol) 4-(2-Cyanoethoxy)benzaldehyd (49)

Ausbeute: 1.4 g (85 %) als rote Kristalle

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol: 20:1): 0.75

Schmp.: 172 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071 cm⁻¹, 3011, 2932, 2889, 1623, 1585, 1512, 1440, 1245, 1178, 812.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 13.41 (1H, s, OH), 12.90 (1H, s, OH), 8.35 (2H, dd, C6,7-H), 7.81 (2H, dd, C5,8-H), 7.18 (2H, d, C2',6'-H), 7.01 (1H, s, C3-H), 6.84 (2H, d, C3',5'-H), 4.01

(2H, s, -CH₂-), 3.94 (2H, t, O-CH₂), 2.34 (2H, t, CH₂-CN).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 187.2, 186.4 (quart. C9, C10), 157.9 (quart. C1) 157.8 (quart. C4'), 156.8, (quart. C4), 144.2 (quart. C1'), 134.5 (quart. C2), 134.4, 134.2 (tert. C6, C7), 133.7, 133.6 (quart. C5a, C8a), 129.4 (sek. C2', C6'), 128.5 (tert. C3), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 119.7 (quart. CN), 114.8 (C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C1a, C4a) 67.6 (sek. OCH₂), 35.1 (sek. CH₂), 18.6 (sek. CH₂).

3-Phtalimido-N-propylbromid (52)

9.29 g (50 mmol) Kaliumphthalimid werden mit 20.2 g (100 mmol) 1,3-Dibrompropan in 50 ml Aceton 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert ausgefallenes KBr ab, entfernt das Lösungsmittel und nicht umgesetztes 1,3-Dibrompropan durch Destillation und kristallisiert das entstandene gelbliche Öl aus Ethanol.

Ausbeute: 8.3 g (64%) farblose Kristalle aus Ethanol

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol, 20:1): 0.79

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3455 cm⁻¹, 3197, 3062, 3022, 2985, 2929, 1766, 1695, 1463, 1332, 1230, 1096, 966, 870.

4-(3-Phtalimidopropoxy)-benzaldehyd (53)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 2 g (16.4 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd

4.3 g (19.7 mmol) 3-Phtalimido-N-propylbromid (52)

2.44 g (19.7 mmol) K₂CO₃

Variante: Die Reaktion wird in DMF als Lösungsmittel und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen 4 h bei 65 °C und weitere 18 h bei Raumtemperatur.

Ausbeute : 4.1 g (81%) farblose Kristalle aus Essigsäureethylester

Schmp.: 127 °C

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol, 20:1): 0.5

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3461 cm⁻¹, 3059, 2949, 2803, 1769, 1710, 1680, 1602, 1577, 1381, 1257, 1147, 942, 839.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 9.86 (1H, s, CHO), 7.76 (6H, m, 4H Phtalimid, C2,6-H), 6.89 (2H, d, C3,5-H), 4.1 (2H, t, OCH₂), 3.93 (2H, t, NCH₂), 2.22 (2H, m, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 190.8 (tert. CHO), 168.4 (quart. C=O, Phtalimidcarbonyl), 163.7 (quart. C4), 134.0 (tert. C_(Phtalimid)), 132.2 (quart. C_(Phtalimid)), 131.9 (C2, C6), 130.1 (quart. C1), 123.7 (tert. C_(Phtalimid)), 114.7 (tert. C3, C5), 66.1 (sek. OCH₂), 35.3 (sek. NCH₂), 28.2 (sek. CH₂).

1,4-Dihydroxy-2-(4-(3-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-propoxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (54)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2.0 g (4.1 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)

2.8 g (9.0 mmol) 4-(3'-Phtalimidopropoxy)-benzaldehyd (53)

Ausbeute: 1.34 g (61 %) als rote Kristalle

R_f (CH₂Cl₂/Ethanol: 20:1): 0.48

Schmp.: 181 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3463 \text{ cm}^{-1}$, 3086, 2935, 2875, 1770, 1712, 1620, 1587, 1512, 1442, 1392, 1250, 820.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 13.41$ (1H, s, OH), 12.90 (1H, s, OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.82-7.68 (6H, C6,7-H, Phtalimid.), 7.14 (2H, d, C2',6'-H), 7.01 (1H, s, C3-H), 6.77 (2H, d, C3',5'-H), 4.06 (2H, t; O-CH₂), 4.01 (2H, s; Ar-CH₂-Ar), 3.93 (2H, t, NCH₂), 2.22 (2H, m, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 187.2$, 186.4 (quart. C9, C10), 168.3 (quart. C=O, Phtalimidcarbonyl), 157.8 (quart. C1) 157.6 (quart. C4'), 156.8, (quart. C4), 144.2 (quart. C1'), 134.5 (quart. C2), 134.4, 134.3 (tert. C6, C7), 133.9 (tert. C_(Phtalimid)), 133.7, 133.6 (quart. C5a, C8a), 132.2 (quart. C_(Phtalimid)), 129.4 (tert. C2', C6'), 128.5 (tert. C3), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 123.3 (tert. C_(Phtalimid)), 114.8 (tert. C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C1a, C4a), 65.8 (sek. OCH₂), 35.3 (sek. NCH₂), 35.1 (sek. ArCH₂Ar), 28.4 (sek. CH₂).

2-(4-(3-Aminopropoxy)benzyl)-1,4-dihydroxy-9,10-anthrachinon (55)

1 g (1.9 mmol) 1,4-Dihydroxy-2-(4-(3-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)propoxy)benzyl)-9,10-anthrachinon (54) werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 60 °C erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml Hydrazinhydrat wird vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wird nach Abtrennen der wäßrigen Phase das Tetrahydrofuran abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 90 ml Wasser und 30 ml konzentrierter Salzsäure auf und rührt 12 Stunden. Nach Neutralisation der Reaktionsmischung mit 1 molarer Natronlauge kann das entstandene Produkt abfiltriert werden.

Ausbeute: 0.64 g (88 %) als roter Feststoff

Schmp.: 167 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3488 \text{ cm}^{-1}$, 3367, 3061, 2960, 1640, 1587, 1440, 1392, 1250, 820.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 13.42$ (1H, s, -OH), 12.92 (1H, s, -OH), 8.31 (2H, dd, C5,8-H), 7.83 (2H, C6,7), 7.15 (2H, d, C2',6'-H), 7.03 (1H, s, C3-H), 6.78 (2H, d, C3',5'-H), 4.04 (2H, t; O-CH₂), 3.99 (2H, s; Ar-CH₂-Ar), 2.73 (2H, t, CH₂N), 1.74 (2H, m, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 187.1$, 186.3 (quart. C9, C10), 157.8 (quart. C1) 157.6 (quart. C4'), 156.8, (quart. C4), 144.1 (quart. C1'), 134.5 (quart. C2), 134.4, 134.3 (tert. C6, C7), 133.7, 133.6 (quart. C5a, C8a), 129.2 (tert. C2', C6'), 128.5 (tert. C3), 127.0, 126.9 (tert. C5, C8), 114.9 (tert. C3', C5'), 112.2, 111.3 (quart. C1a, C4a), 65.8 (sek. OCH₂), 39.2 (sek. NCH₂), 35.1 (sek. ArCH₂Ar), 29.7 (sek. CH₂).

1,4-Dihydroxy-2-butyl-9,10-anthrachinon (56)

Es werden 1 g (4.2 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon und 1.2 g (16.6 mmol) Butyraldehyd in 100 ml 1.5 prozentiger Natronlauge unter Argonatmosphäre auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 2 g (11.5 mmol) Natriumdithionit wird 1.5 Stunden auf 95 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird 12 Stunden Luft durch die Reaktionsmischung geleitet. Man säuert die Mischung mit verdünnter Salzsäure an, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 0.83 g (67 %) als orange-rote Kristalle

R_f (CH_2Cl_2): 0.78

Schmp.: 123 °C (Lit.: 125 °C)^[57]

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$, 2961, 2873, 1652, 1627, 1586, 1455, 1269.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 13.26$ (1H, s, -OH), 12.77 (1H, s, -OH), 8.24 (2H, dd, C5,8-H), 7.96 (2H, dd, C6,7-H), 6.97 (1H, s, C3-H), 2.68 (2H, t; C1'-H₂), 1.6 (2H, m; C2'-H₂), 1.35 (2H, m; C3'-H₂), 0.92 (3H, t; C4'-H₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 187.1, 186.3$ (quart. C9, C10), 156.7 (quart. C1) 155.9 (quart. C4), 135.0 (quart. C2), 134.9, 134.8 (tert. C6, C7), 133.6, 133.4 (quart. C5a, C8a), 127.8 (tert. C3), 126.6, 126.4 (tert. C5, C8), 112.8, 112.2 (quart. C1a, C4a), 30.8 (sek. C2'), 28.9 (sek. C1'), 21.8 (sek. C3'), 13.6 (prim. C4').

1,4-Dihydroxy-2-heptyl-9,10-anthrachinon (57)

Es werden 1 g (4.2 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon und 1.9 g (16.6 mmol) Heptanal in 100 ml 1.5 prozentiger Natronlauge unter Argonatmosphäre auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 2 g (11.5 mmol) Natriumdithionit wird 1.5 Stunden auf 95 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird 12 Stunden Luft durch die Reaktionsmischung geleitet. Man säuert die Mischung mit verdünnter Salzsäure an, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 0.91 g (64 %) als orange-rote Kristalle

R_f (CH₂Cl₂): 0.8

Schmp.: 156 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071 \text{ cm}^{-1}, 2932, 2832, 1627, 1589, 1473, 1271$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 13.28$ (1H, s, -OH), 12.79 (1H, s, -OH), 8.25 (2H, dd, C5,8-H), 7.97 (2H, dd, C6,7-H), 6.94 (1H, s,

C3-H), 2.7 (2H, t; -C1'-H₂), 1.6 – 1.3 (10H, m; C2'-C6'-H₂), 0.9 (3H, t; -C7'-H₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ = 187.1, 186.3 (quart. C9, C10), 156.7 (quart. C1) 155.9 (quart. C4), 135.0 (quart. C2), 134.9, 134.8 (tert. C6, C7), 133.6, 133.4 (quart. C5a, C8a), 127.8 (tert. C3), 126.6, 126.4 (tert. C5, C8), 112.8, 112.2 (quart. C1a, C4a), 30.8 (sek. C2'), 28.9, 28.4, 26.7, 23.8, 21.8 (sek. C1', C3', C4', C5', C6'), 13.8 (prim. C7').

4-Amino-1-hydroxy-3-hexyloxy-9,10-anthrachinon (58)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 5 g (15 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon

7.65 g (75 mmol) Hexanol

3.7 g (30 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 4.3 g (84.6 %) als rote Kristalle

R_f: (CH₂Cl₂/Ethanol, 15:1): 0.64

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3445 cm⁻¹, 3290, 3065, 2936, 2860, 1618, 1587, 1510, 1471, 1293, 1199, 954, 856.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.43 (1H, s, OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.74 (2H, dd, C6,7-H), 6.55 (1H, s, C2-H), 4.12 (2H, t, OC-H₂), 1.79 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.3 (6H, m, C3',4',5'-H₂), 0.87 (3H, t, C6'-H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 184.6, 183.4 (quart. C9, C10), 160.7 (quart. C3), 155.3 (quart. C1), 139.6 (quart. C4), 134.9, 133.6 (quart. C5a, C8a), 133.4, 132.7 (tert. C6, C7), 126.8, 126.3 (tert. C5, C8), 108.2, 107.1 (quart. C1a, C4a),

104.9 (tert. C2), 69.4 (sek. C1'), 31.6 (sek. C2'),
29.2-22.7 (sek. C3', C4', C5'), 14 (prim. C6').

4-Amino-1-hydroxy-3-octyloxy-9,10-anthrachinon (59)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 1 g (3 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon

1.95 g (15 mmol) Octanol

0.75 g (6 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 1.15 g (90,8 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 162 °C

R_f: (CH₂Cl₂): 0.87

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹, 3289, 3068, 2961, 2923, 2845, 1614, 1588, 1535, 1469,
1294, 1200, 954, 862, 726.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.42 (1H, s, OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.74 (2H,
dd, C6,7-H), 6.57 (1H, s, C2-H), 4.12 (2H, t, OC-H₂),
1.9 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.3 (10H, m, C3',4',5',6',7'-
H₂), 0.9 (3H, t, C8'-H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 184.9, 183.2 (quart. C9, C10), 160.8 (quart. C3),
155.4 (quart. C1), 139.5 (quart. C4), 135.1, 133.6
(quart. C5a, C8a), 133.4, 132.7 (tert. C6, C7), 126.8,
126.3 (tert. C5, C8), 108.1, 107.1 (quart. C1a, C4a),
104.9 (tert. C2), 69.6 (sek. C1'), 31.8 (sek. C2'),
29.7 (sek. C3'), 29,2 (sek. C4')28,7 (sek. C5'), 26.0
(sek. C6'), 22.6 (sek. C7'), 14.1 (prim. C8').

4-Amino-1-hydroxy-3-dodecyloxy-9,10-anthrachinon (60)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 1 g (3 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon
2.8 g (15 mmol) Dodecanol
0.75 g (6 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 1.1 g (86.7 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 148 °C

R_f: (CH₂Cl₂): 0.82

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3443 cm⁻¹, 3290, 3065, 2921, 2851, 1613, 1586, 1535, 1469, 1297, 1201, 954, 860.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.4 (1H, s, OH), 8.35 (2H, dd, C5,8-H), 7.75 (2H, dd, C6,7-H), 6.55 (1H, s, C2-H), 4.1 (2H, t, OC-H₂), 1.85 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.25 (6H, m, C3',4',5',6',7',8',9',10',11'-H₂), 0.9 (3H, t, C12'-H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 184.8, 183.2 (quart. C9, C10), 160.9 (quart. C3), 155.5 (quart. C1), 139.5 (quart. C4), 135.1, 133.6 (quart. C5a, C8a), 133.4, 132.7 (tert. C6, C7), 126.8, 126.3 (tert. C5, C8), 108.1, 107.1 (quart. C1a, C4a), 104.9 (tert. C2), 69.6 (sek. C1'), 32.4 (sek. C2'), 29.6-22.6 (sek. C3'-C11') 14.1 (prim. C12').

4-Amino-1-hydroxy-3-octadecyloxy-9,10-anthrachinon (61)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 2.5 g (7.5 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon
9 g (33.3 mmol) Octadecanol
1.9 g (15.3 mmol) K₂CO₃

Die Aufreinigung des mit Octadecanol verunreinigten Rohprodukts erfolgt durch Lösen in Ethanol und abfiltrieren des unlöslichen Alkohols.

Ausbeute: 3,2 g (84 %) als rot-violetter leicht öliges Feststoff

R_f: (Toluol/Acetonitril: 2:1): 0.62

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm⁻¹, 3288, 3066, 2917, 2849, 1618, 1589, 1530, 1469, 1297, 1200, 953, 863.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 14.41 (1H, s, OH), 8.33 (2H, dd, C5,8-H), 7.73 (2H, dd, C6,7-H), 6.55 (1H, s, C2-H), 4.12 (2H, t, OC-H₂), 1.85 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.25 (30H, m, C3'-C17'-H₂), 0.88 (3H, t, C18'-H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 184.8, 183.2 (quart. C9, C10), 160.7 (quart. C3), 155.4 (quart. C1), 139 (quart. C4), 135, 133.6 (quart. C5a, C8a), 133.4, 132.7 (tert. C6, C7), 126.7, 126.3 (tert. C5, C8), 108.1, 107.3 (quart. C1a, C4a), 104.9 (tert. C2), 69.6 (sek. C1'), 31.9-22.7 (sek. C2' - C17'), 14.1 (prim. C18').

4-Amino-1-hydroxy-3-(4-hydroxybutyloxy)-9,10-anthrachinon (62)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 3.0 g (9 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon

4.1 g (45.5 mmol) Butandiol

2.2 g (17.7 mmol) K₂CO₃

Ausbeute: 1.9 g (64.5 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 167 °C

R_f (Petrolether/Ethanol: 5:2): 0.81

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ cm}^{-1}$, 3280, 3067, 2953, 2866, 1619, 1533, 1472, 1291, 1195, 1066, 958, 843.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 14.52$ (1H, s, OH), 8.29 (2H, dd, C5,8-H), 7.83 (2H, dd, C6,7-H), 6.7 (1H, s, C2-H), 4.1 (2H, t, C1'-H₂), 3.49 (2H, t, C4'-H₂), 1.8-1.5 (4H, m, C2',3'-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): $\delta = 183.6$, 181.5 (quart. C9, C10), 160.6 (quart. C3), 155.9 (quart. C1), 140.8 (quart. C4), 134.5, 133.8 (quart. C5a, C8a), 132.9, 132.6 (tert. C6, C7), 126.2, 125.7 (tert. C5, C8), 106.3, 106.1 (quart. C1a, C4a), 105.4 (tert. C2), 69.7 (sek. C1'), 60.7 (sek. C4'), 32.2 (sek. C2'), 29.8 (sek. C3').

4-Amino-1-hydroxy-3-(6-hydroxyhexyloxy)-9,10-anthrachinon (63)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 5.0 g (15.1 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon

8.85 g (75 mmol) Hexandiol

3.72 g (30 mmol) K_2CO_3

Ausbeute: 4.1 g (76.2 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 158 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3444 \text{ cm}^{-1}$, 3294, 3065, 2936, 2860, 1617, 1533, 1471, 1295, 1199, 1062, 954, 856.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): $\delta = 14.6$ (1H, s, OH), 8.25 (2H, dd, C5,8-H), 7.85 (2H, dd, C6,7-H), 6.75 (1H, s, C2-H), 4.17 (2H, t, C1'-H₂), 3.4 (2H, t, C6'-H₂), 1.8 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.3 (6H, m, C3',4',5'-H₂).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ = 183.4, 181.2 (quart. C9, C10), 160.7 (quart. C3), 155.9 (quart. C1), 140.1 (quart. C4), 134.5, 133.7 (quart. C5a, C8a), 132.9, 132.7 (tert. C6, C7), 126.2, 125.7 (tert. C5, C8), 106.2, 106.1 (quart. C1a, C4a), 104.9 (tert. C2), 69.5 (sek. C1'), 60.5 (sek. C6'), 32.4 (sek. C2'), 28.1 (sek. C5'), 25.2, 25.1 (sek. C3', C4').

4-Amino-1-hydroxy-3-(8-hydroxyoctyloxy)-9,10-anthrachinon (64)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 2.0 g (6 mmol) 4-Amino-1-hydroxy-3-phenoxy-9,10-anthrachinon

4.4 g (30.1 mmol) Octandiol

1.5 g (12.1 mmol) K_2CO_3

Ausbeute: 1.7 g (74 %) als rot-violette Kristalle

Schmp.: 123 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm^{-1} , 3291, 3068, 2957, 2924, 2854, 1618, 1532, 1469, 1296, 1201, 1062, 954, 861.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ = 14.6 (1H, s, OH), 8.25 (2H, dd, C5,8-H), 7.85 (2H, dd, C6,7-H), 6.75 (1H, s, C2-H), 4.15 (2H, t, C1'-H₂), 3.4 (2H, t, C8'-H₂), 1.81 (2H, m, C2'-H₂), 1.5-1.3 (10H, m, C3'-C7'-H₂).

8-Amino-1,5-dihydroxy-4-N-hexylamino-9,10-anthrachinon (65)

Zu einer Lösung aus 1 g (3.3 mmol) 8-Amino-1,5-dihydroxy-4-nitro-9,10-anthrachinon (11) in 20 ml siedendem o-Dichlorbenzol wird über 1 h eine Lösung aus 2 ml Hexylamin in 10 ml o-Dichlorbenzol zugetropft. Man erhitzt die Reaktionsmischung weitere 3 h unter Rückfluß. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im

Vakuum abdestilliert und der Rückstand über Säulenchromatografie an Kieselgel mit Toluol:Essigsäureethylester:Essigsäure (8:2:1) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.73 g (62 %) als blaue Kristalle

Schmp.: 124 °C

R_f (Toluol/Essigsäureethylester/Essigsäure 8:2:1): 0.73

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹, 3322, 3049, 2959, 2860, 1737, 1606, 1578, 1465, 1280, 1073, 822.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 13.43 (1H, s, OH), 6.8 (1H, d, C2-H), 6.77 (1H, d, C6-H), 6.58 (1H, d, C7-H), 6.55 (1H, d, C3-H), 3.06 (2H, t, C1'-H₂), 1.52-1.29 (8H, m, C2'-C5'-H₂), 0.96 (3H, t, C6'-H₃).

5-Chlormethylsalicylaldehyd (66)

50 g (410 mmol) Salicylaldehyd, 7.5 g (250 mmol) Paraformaldehyd und 150 ml konzentrierte HCl werden bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird filtriert und mit wenig Eiswasser gewaschen.

Ausbeute: 59.1 g (85%) farblose Kristalle aus Diethylether

R_f (CH₂Cl₂): 0.81

Schmp.: 80 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3284 cm⁻¹, 3280, 1670, 1588, 1490, 1386, 1270, 910.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 10.95 (1H, s, C2-OH), 9.79 (1H, s, C1-HO), 7.46 (2H, m, C4,6-H), 6.89 (1H, d, C3-H), 4.49 (2H, s, C-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 196.2$ (quart. CHO), 161.6 (quart. C2), 137.2 (tert. C4), 133.6 (tert. C6), 129.2 (quart. C5), 120.4 (quart. C1), 118.3 (tert. C3), 45.2 (sek. C1').

5-(Dodecyloxymethyl)-salicylaldehyd (67)

10 g (58.8 mmol) 5-Chlormethylsalicylaldehyd (66) werden mit 4.8 g (58.8 mmol) wasserfreiem Natriumacetat und 50 g (268 mmol) 1-Dodecanol 15 h bei 100 °C gerührt.

Der überschüssige Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 11.6 g (61.7%) als rötliches Öl

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3360\text{ cm}^{-1}$, 3015, 2920, 2850, 1650, 1620, 1480, 1380, 1280, 1210, 1150, 835, 770.

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 10.96$ (1H, s, C-OH), 9.86 (1H, s, CHO), 7.49 (2H, m, C4,6-H), 6.98 (1H, s, C3-H), 4.46 (2H, s, CH_2), 3.47 (2H, t, OC- H_2), 1.32 (20H, m, C- H_2), 0.88 (3H, t, C- H_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 196.5$ (quart. CHO), 161.1 (quart. C2), 136.6 (tert. C4), 132.7 (tert. C6), 130.5 (quart. C5), 120.4 (quart. C1), 117.7 (tert. C3), 71.8 (sek. CH_2), 70.7 (sek. O CH_2), 31.9, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 26.3, 22.7, (sek. CH_2) 14.1 (prim. CH_3).

1,4-Dihydroxy-2-(2-hydroxy-5-dodecyloxymethyl)-benzyl-9,10-anthrachinon (68)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 2 g (8.3 mmol) 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthrachinon (4)

10.6 g (33.1 mmol) 5-(Dodecyloxymethyl)-salicylaldehyd (67)

Ausbeute: 2.3 g (50.9%) als rote Kristalle

R_f (CH_2Cl_2): 0.27

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2920, 2850, 1620, 1590, 1505, 1480, 1380, 1240, 1010, 770.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 13.3$ (1H, s, OH), 12.8 (1H, s, OH), 8.25 (2H, dd, C5,8-H), 7.7 (2H, dd, C6,7-H), 7.18 (1H, s, C6'-H), 7.0 (3H, s, C3,C3',C4'-H); 4.46 (2H, s, $\text{C}_{\text{aromat.}}\text{CH}_2$), 3.98 (2H, s, Ar- CH_2 -Ar); 3.47 (2H, t, OC- H_2), 1.32 (20H, m, C2''-C11''- H_2), 0.88 (3H, t, C12''- H_3).

3-Chlor-1-hydroxy-4-iod-9,10-anthrachinon (69)

Man löst 2 g (7.3 mmol) 1-Amino-2-chlor-4-hydroxy-9,10-anthrachinon in konzentrierter H_2SO_4 und fällt es durch Einfließen der Lösung in H_2O wieder aus. Die Paste wird in konzentrierter HCl suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 0.51 g NaNO_2 in 3 ml H_2O rührt die Mischung für 3 h, wird filtriert und 12 h im Kühlschrank auskristallisiert. Das entstandene Diazoniumsalz wird in Eiswasser gelöst und mit 5 g KI versetzt, 3 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 90 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt über Filtration und Säulenchromatografie an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 2.4 g (86%) als gelbe Kristalle

R_f (Toluol): 0.7

Schmp.: 215 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$, 1671, 1638, 1588, 1406, 1336, 1225, 1121, 1024, 796, 722.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 13.24$ (1H, s, OH), 8.29 (2H, dd, C5,8-H), 7.82 (2H, dd, C6,7-H), 7.52 (1H, s, C2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): $\delta = 187.4$, 181 (quart. C9, C10), 163.4 (quart. C1), 150.4 (quart. C3), 135.3, 134.2 (tert. C6, C7), 133.6, 132 (quart. C5a, C8a), 128.1, 126.5 (tert. C5, C8), 123.9, 116.7 (quart. C1a, C4a), 88.7 (quart. C4).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 385 (18) 384 (100) [M^+], 229 (14.1), 173 (40.7).

12.3 Klebversuche

Darstellung des Resols (Vorkondensat)

Eine Mischung aus 94 g (1.0 mol) Phenol, 125 g (1,54 mol) einer 37%igen Formaldehydlösung und 4,7 g Bariumhydroxid-Octahydrat wird 2 h unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Anschließend stellt man die Reaktionsmischung durch Zugabe einer 10%igen Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 6-7 ein (pH-Wert der wässrigen Phase). Nach einer Erniedrigung der Badtemperatur $T < 70$ °C destilliert man das Wasser bei 30 - 50 Torr ab. In Abständen von 20 Minuten wird die Destillation unterbrochen und eine Probe entnommen. Die Vorkondensation ist beendet, wenn die Probe zu einer festen, nicht klebrigen Masse erstarrt.

Darstellung des Epoxidharzes

Der Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA), Diuron und Dicyandiamid werden in einem Molverhältnis 5 : 1 : 1 vermischt.

Vorbehandlung der Aluminiumbleche

Die Klebungen werden mit Reinaluminium plattierten Aluminiumblechen DLN 3.1354 AA 2024, Plattierschicht DLN 3.0255 AA 1100, der Abmessungen 110/24/1.2 mm durchgeführt.

Die im folgenden aufgeführten Reinigungs- und Vorbehandlungsschritte sind bei allen für die Klebversuche benutzten Aluminiumblechen angewendet worden.

- Vorbehandlung:
- Entfetten mit Aceton im Ultraschallbad, 15 min.
 - Alkalisches Entfernen der natürlichen Oxidschicht.
 - Behandeln mit Pickling-Beize, 30 min, 60 °C.
 - Spülen mit 2,5 prozentiger wäßriger NH₃-Lösung, 10 s (nur bei Epoxidharz).
 - Spülen mit Ethanol, 30 s.
 - Trocknen bei RT, 30 min.

Die Bleche müssen nach den ersten drei Vorbehandlungsschritten jeweils 10 Minuten mit destilliertem Wasser gespült werden.

- Beschichtung:
- Eintauchen der Bleche in eine 0,5 prozentige Lösung des Kupplungsreagenzes in Aceton, 30 min.
 - Spülen mit Aceton

Durchführung der Klebungen

Die Verklebung der Bleche erfolgt überlappend auf einer Länge von 13 mm.

Die Aushärtungsbedingungen variieren in Hinsicht auf Zeit und Temperatur, abhängig vom verwendeten Klebstoffsystem und erfolgen bei leichtem Druck (545 g Gewichte).

Nach Aushärtung und Erkalten der geklebten Proben werden diese in einer Maschine für große Lasten (Fa. Losenhausen) im Zugscherversuch nach DIN 53283, mit einer Zuggeschwindigkeit von 250 mm/min, bis zur Zerstörung der Klebung belastet.

Zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit werden die Proben für 14 Tage bei 70 °C in Leitungswasser ausgelagert und danach, zur Ermittlung der Zugscherfestigkeit, dem gleichen zerstörenden Prüfverfahren unterzogen.

Die Klebfestigkeit ist definiert als der Quotient aus der, für die Zerstörung erforderlichen Kraft F in [N] und der Klebfläche A [mm²]. Aus den gemessenen

Festigkeitswerten lassen sich, bezogen auf die relative Klebefläche, die Zugscherfestigkeiten τ in $[\text{N}/\text{mm}^2]$ bestimmen:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad \text{mit } F = m \times g$$

m = Masse [kg]

$g = 9,81 \text{ m/s}^2$

A = Klebefläche $[\text{mm}^2]$

Der angegebene Festigkeitswert einer Klebung ist der Mittelwert aus drei Messungen.

Als Referenz wird die Festigkeit eines ungeprimerten, aber identisch vorbehandelten, Bleches bestimmt.

A. Klebungen mit Epoxid-Modellharz (DGEBA, Diuron, Dicyandiamid)

- Harz auf Bleche dünn applizieren (beidseitig)
- Aushärtung 5 h bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$
- Bestimmung von Anfangsfestigkeiten und Festigkeiten nach Auslagerung
Getestete Substanzen: V (12), V (13), V (25), V (29), V (36), V (37), V (39), V (55), V (57), V (59), V (60), V (61), V (62), V (63) und V (65).

Tab. 3: Festigkeiten der Klebungen mit dem Epoxidmodellharz und verschiedenen Kupplungsreagenzien vor und nach Auslagerung

Verbindung	Anfangsfestigkeit $[\text{N}/\text{mm}^2]$	Standardabweichung σ_α	Festigkeit nach Auslagerung $[\text{N}/\text{mm}^2]$	Standardabweichung σ_α
Referenz	24.0	0.28	9.7	0.16
V (12)	26.4	0.22	11.3	0.22
V (13)	25.8	0.31	11.0	0.16
V (25)	28.1	0.19	12.6	0.28
V (29)	27.8	0.31	12.1	0.28
V (36)	26.9	0.47	11.7	0.19
V (37)	26.8	0.47	11.5	0.28
V (39)	28.8	0.13	16.1	0.1
V (55)	28.3	0.25	13.6	0.22

V (57)	24.1	0.41	12.3	0.22
V (59)	24.2	0.31	11.8	0.31
V (60)	18.9	0.47	10.6	0.25
V (61)	19.0	0.31	8.5	0.35
V (62)	22.0	0.53	10.2	0.47
V (63)	24.5	0.38	11.1	0.47
V (65)	24.8	0.57	11.3	0.28

B. Klebungen mit Resolharz

- Harz dünn applizieren, mit PVF bestreuen
 - Aushärtung 3 h bei 150 °C
 - Bestimmung von Anfangsfestigkeiten und Festigkeiten nach Auslagerung
- Getestete Substanzen: V (12), V (13), V (14), V (15), V (16), V (17), V (18), V (19), V (20), V (68) und V (1).

Tab. 4: Festigkeiten der Klebungen mit dem Modellresolharz und verschiedenen Kupplungsreagenzien vor und nach Auslagerung

Verbindung	Anfangsfestigkeit [N/mm ²]	Standardabweichung	Festigkeit nach Auslagerung [N/mm ²]	Standardabweichung
Referenz	28.21	0.56	22.2	0.1
V (1)	20.3	0.27	9.3	0.4
V (12)	29.7	0.47	23.6	0.28
V (13)	28.0	0.41	20.5	0.28
V (14)	29.2	0.53	24.7	0.34
V (15)	28.8	0.31	22.2	0.1
V (16)	28.6	0.75	20.7	0.53
V (17)	27.6	0.56	20.0	0.28
V (18)	27.0	0.4	19.8	0.1
V (19)	28.8	0.69	20.0	0.28
V (20)	28.2	0.41	20.6	0.34
V (68)	28.9	0.56	21.5	0.53

13 Literatur

- [1] K. Großberger, A. Schleip, *Praxis der Naturwissenschaften-Chemie*, **38**, 2, 1989.
- [2] W. Wuich, *Kleben-Löten-Schweißen*, Leuchtturm Verlag, Konstanz, 1977
- [3] E. Schindell-Bidinelli, *Strukturelles Kleben und Dichten*, Bd. 1, Hinterwaldner Verlag, München, 1988.
- [4] G. Habenicht, *Kleben*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
- [5] A. Matting, *Metallkleben*, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- [6] H. Kollek, *Fertigungssystem Kleben* (Hrsg.: TU Berlin), Systemdruck, Berlin, 1984, S. 210-222.
- [7] E. Bäder, H. von Kienle, Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl. **14**, 1970, S. 628.
- [8] G. Habenicht, *Kleben*, Springer Verlag, Berlin, 1986, S. 148.
- [9] N. E. Hammer, *Corrosion Inhibitors*, Hrsg.: C. C. Nathan, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1973, S. 1-6.
- [10] D. E. Leyden, J.B. Atwater, *Silanes and other coupling agents* (Hrsg.: K.L. Mittal), VSP, Utrecht, 1992, S. 143-157.
- [11] M. Linnenbrink, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1995.
- [12] B. Meyer-Roscher, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1993.
- [13] H. Brockmann, Th. Siemens, B. Meyer-Roscher, *Advanced Materials*, **4** (7/8), 1992, S. 496.
- [14] D. Niermann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1995.
- [15] M. Brink, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1994.
- [16] *Privatmitteilung U. Stoppmanns*, Universität Bielefeld.
- [17] T. Heine, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1996.
- [18] E. Forster, K. Lederer, *Kunststoffe* (Hrsg.: H. Batzer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 180.
- [19] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 13. Aufl., 1989, S. 280.
- [20] C. Matz, *BMFT-Forschungsbericht LFF 8350 6*, 1985, S. 15.
- [21] C. Matz, *BMFT-Forschungsbericht LFF 8350 6*, 1985, S. 66.
- [22] H. Brockmann, *J. Adhesion* **22**, 1987, S. 72.

-
- [23] W. Brockmann, O. D. Hennemann, H. Kollek, *Farbe und Lacke*, **5**, 1980, S. 420.
- [24] Ch. Marschalk, F. Koenig, N. Ouroussoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936, S. 1545.
- [25] S. M. Bloom, R. H. Hulton, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1960, S. 1993.
- [26] DRP. 203083 Erf.:Berchermann, *Farbf. Bayer* (1906).
- [27] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, Bd. VII/3c, S. 145.
- [28] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, Bd. VII/3c, S. 148.
- [29] A. Fischer, C. Lee, A. T. Peters, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**, 1982, S. 532-537.
- [30] C. E. Lewis, *J. Org. Chem.*, **35**, 1970, S. 2938.
- [31] DE. 352483A1, C09, B 1/54.
- [32] siehe [14].
- [33] C. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 203.
- [34] siehe [27].
- [35] D. Swern, *Organic Reactions*, Wiley, New York, **7**, 1953, S. 378.
- [36] B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* 1955, S. 1525-1531.
- [37] siehe [16].
- [38] J. Brüggnerwerth, *Dissertation, Universität Bielefeld*, 1993.
- [39] W. L. Mosby, W. L. Berry, *Tetrahedron*, **5**, 1959, S. 95.
- [40] BASF (Erf. W. Braun, K. Maier), DBP. 1644439, 1974.
- [41] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, Bd. VII/3c, S. 222.
- [42] L. Gattermann, H. Rolfes, *Liebigs Ann. Chem.*, **425**, 1921, S. 135-161.
- [43] J. Vaughan, L. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1947, S. 1561.
- [44] Bayer, DRP. 229316, 1909.
- [45] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, Bd. VII/3c, S. 148.
- [46] T. Hayashi, *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1953, S. 444-445.
- [47] BASF, (Erf. K. Maier), DBP. 2405782, 1979.
- [48] K. N. Campbell, A. H. Sommers, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 3*, 1955, S. 446.
- [49] T. D. Perrine, *J. Org. Chem.*, **18**, 1956, S. 1356.

-
- [50] F. L. M. Pattison, W. C. Howell, A. J. McNamara, F. C. Schneider, J. F. Walker, J. Org. Chem., **21**, 1956, S. 739.
- [51] L. Cottier, G. Descotes, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, S. 4557-4562.
- [52] H.-J. Rimek, Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Bd. IV/1c, S. 121.
- [53] G. Bryant Bachmann, H. A. Levine, J. Amer. Chem. Soc, **70**, 1948, S. 599.
- [54] M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, Angew.Chem. **80**, 1968, S. 986-996.
- [55] O. W. Lever, N. L. Bell, J. Med. Chem. **29**, 1986, S. 665,
- [56] D. L. Dick, D. S. Lawrence, J. Amer. Chem. Soc. **114**, 1992, S. 2664-2669.
- [57] H. Brockmann, W. Müller, Chem. Berichte, **91**, 1958, S. 1920-1935.
- [58] Ciba-Geigy, (Erf. H. R. Rickenbacher), DBP. 1644509, 1974.
- [59] BASF, (Erf. K.Maier), DBP. 2405782, 1979.
- [60] BASF (Erf. H. Hoch), EP. 0303185, 1989.
- [61] A. Fischer, C. S. Lee, A. T. Peters, J. Chem. Biotechnol., **32**, 1982, S. 532-537.
- [62] A. T. Peters, Dyes and Pigments, **9**, 1988, S. 167-185.
- [63] siehe [15].
- [64] A. E. Goldstein, Soc., **61**, 1939, S. 1600-1601.
- [65] H. Bloom, L. H. Briggs, B. Cleverley, Tetrahedron Letters, 1959, S. 178-185.
- [66] R. Holm, S. Storp in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Hrsg.: E. Bartolomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Wiegert, E. Weise), 4. Aufl., Bd5, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 520-523.
- [67] Privatmitteilung M. Kolb, Daimler Benz AG.
- [68] G. W. H. Hoehner in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Hrsg.: E. Bartolomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Wiegert, E. Weise), 4. Aufl., Bd5, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 790.
- [69] D. Guse, Dissertation Universität Bielefeld, 1989.
- [70] Privatmitteilung, M. Brink, Universität Bielefeld.
- [71] D. Braun, H. Chedron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1966, S. 203.
- [72] W. Brockmann, H. Brockmann, H. Budzikiewicz, Kautschuk, Gummi und Kunststoffe, **21**, 1968, S. 679.
- [73] K. Zahn, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **67**, 1934, S. 2063.

-
- [74] K. Klemm, G. Gehrke, Chem. Abstr. 62, 1965, 9276a. DBP 1184879, 1965.
- [75] O. Bayer, Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), Hrsg. E. Müller, 4. Aufl., G. Thieme Verlag Stuttgart, 1979, Bd. VII/3c, S. 128.
- [76] A. T. Peters, B. A. Tenny, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1977, S. 378-386.
- [77] B. Lühmann, H. Finkelmann, G. Rehage, Makromolekulare Chemie, 1985, S. 1063.
- [78] D. Braun, D. W. Lee, Angewandte makromolekulare Chemie, **51**, 1976, S. 11-24.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Kerstin van Wijk, geb. Schmitz
Geburtsdatum: 18.06.1966
Geburtsort: Rahden

Schulbildung

1972 - 1976 Grundschule in Pr. Ströhen
1976 - 1985 Söderblom-Gymnasium in Espelkamp
Juni 1985 Abitur

Studium

1985 - 1992 Studium der Chemie an der Universität Bielefeld
September 1992 Diplom

Berufstätigkeiten

1992 - 1993 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Bielefeld
1994 - 1996 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Bielefeld
1997 - 2000 Technische Kundenbetreuung und Produktmanagerin bei Carbonit Filtertechnik GmbH in Gütersloh
Seit 2000 Chemikerin im Bereich Forschung und Entwicklung *Pressure Sensitive Adhesives* bei National Starch & Chemical in Zutphen/Niederlande