

Haftvermittler auf Basis von 1H-Benzotriazol für Aluminium- und Kupferklebungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Sandra Nolte
aus Badbergen

Bielefeld 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Brockmann
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Mattay

Eingereicht am: 10.07.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 06.09.2002

Es gibt nichts Gutes, außer man tut es.

ERICH KÄSTNER

Die vorliegende Arbeit entstand von Januar 2000 bis Juni 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Brockmann an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Brockmann, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die Anregungen und Diskussionen, sowie für die jederzeit gewährte Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank

- der Graduiertenförderung des Landes Nordrheinwestfalen für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Doktorandenstipendiums,
- Herrn G. Lipinski und Herrn P. Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren,
- Herrn Dr. M. Letzel und Herrn Dipl. Ing. E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen,
- Frau B. Neumann im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Jutzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse,
- Herrn J. Lindner der Firma STN Atlas Elektronik GmbH für die Unterstützung bei der Durchführung der Edelstahlklebungen,
- Frau Dr. K. van Wijk und Herrn Dr. E. Smit der Firma National Starch für die Durchführung der Schälversuche,
- Herrn Dr. B. Wixmerten und Herrn Dr. M. Haufe für ihre Unterstützung und die hilfreichen Diskussionen bei der Erstellung dieser Arbeit,
- den Mitgliedern des Arbeitskreises OC II für die überaus gute Atmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

Darüber hinaus danke ich meinen Eltern und meinem Mann, die mich die gesamte Zeit des Studiums unterstützt haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kleben	3
2.1	Modell der Klebfuge	3
2.2	Kleben metallischer Substrate	4
2.2.1	Oberflächenaufbau	4
2.2.2	Oberflächenvorbehandlung	5
2.3	Kohäsion und Adhäsion	7
2.4	Langzeitbeständigkeit von Klebverbunden	9
2.4.1	Versagen bei Alterung	10
2.4.2	Prüfverfahren	11
2.5	Verbesserung der Adhäsion	11
2.5.1	Primer, Haftvermittler und Kupplungsreagenzien	12
2.5.2	Korrosionsschutz	13
2.6	Klassifizierung von Klebstoffen	15
2.7	Verwendete Klebstoffsysteme	16
2.7.1	Epoxidharze	16
2.7.2	Polyurethane	18
2.7.3	Haftklebstoffe	20
3	1H-Benzotriazol	22
3.1	1H-Benzotriazol als Korrosionsinhibitor	22
3.2	Weitere Eigenschaften von 1H-Benzotriazol	24
4	Zielsetzung	26
5	Niedermolekulare Haftvermittler	28
5.1	Syntheseplanung	28
5.2	Synthesen	30
5.2.1	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid als Basisverbindung	30
5.2.2	Sulfonsäureamide	36
5.2.2.1	Hydroxyfunktionalisierte Benzotriazole	37
5.2.2.2	Aminofunktionalisierte Benzotriazole	42

5.2.2.3	Benzotriazole mit blockierter Isocyanatfunktion	44
5.2.2.4	Epoxyfunktionalisierte Benzotriazole	46
5.2.2.5	Benzotriazole mit Doppelbindung	47
6	Polymergebundene Haftvermittler	49
6.1	Das Prinzip	49
6.2	Syntheseplanung	50
6.3	Darstellung von funktionalisierten Phenolformaldehydharzen	52
6.4	Darstellung von benzotriazolderivatisierten Acrylaten	56
7	Modellversuche zu Epoxidharzklebungen	63
8	Haftvermittler in praktischen Tests	68
8.1	Niedermolekulare Haftvermittler	68
8.1.1	Klebungen mit einem Epoxidmodellklebstoff	68
8.1.1.1	Aluminium	69
8.1.1.2	Kupfer	73
8.1.2	Klebungen mit einem Polyurethangießharz	76
8.1.3	Klebungen mit einem Haftklebstoff	77
8.2	Polymergebundene Haftvermittler	80
8.2.1	Aluminium	80
8.2.2	Kupfer	81
8.3	Korrosionsversuche	82
8.3.1	Kupfer	84
8.3.2	Stahl	85
9	Zusammenfassung	86
10	Experimenteller Teil	91
10.1	Allgemeines	91
10.2	Niedermolekulare Haftvermittler	92
10.2.1	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid	92
10.2.2	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-hydroxypropyl)amid	96
10.2.3	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4-dihydroxybenzyl)amid	97

10.2.4	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-ethyl]amid	99
10.2.5	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2,3,4-trihydroxybenzyl)amid	101
10.2.6	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4,5-trihydroxybenzyl)amid	105
10.2.7	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid	109
10.2.8	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid	112
10.2.9	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[3-(3,5-bis{hydroxymethyl}-phenoxy)propyl]amid	114
10.2.10	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-aminopropyl)amid	118
10.2.11	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid	119
10.2.12	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethylcarbamoylamino)-phenyl]amid	120
10.2.13	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2,3-epoxypropoxy}phenyl)-ethyl]amid	122
10.2.14	N-[4-({[1H-Benzotriazol-4-sulfonyl]amino}ethyl)phenyl]-N'-[2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonylamino)phenyl]harnstoff	124
10.2.15	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-allylamid	127
10.2.16	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-1-[3-(1-methylvinyl)phenyl]-1-methylethylamid	128
10.3	Polymergebundene Haftvermittler	130
10.3.1	Phenolformaldehydharze	130
10.3.1.1	2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol	130
10.3.1.2	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid	131
10.3.1.3	Durchführung der Polymerisationen	138
10.3.2	Acrylate	139
10.3.2.1	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-methacryloylamid	139
10.3.2.2	1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2-methacryloyl)ethylamid	140
10.3.2.3	Durchführung der Polymerisationen	142
10.4	Modellversuche zu Epoxidharzklebungen	143
10.5	Haftvermittler in praktischen Tests	146
10.5.1	Niedermolekulare Haftvermittler	146
10.5.1.1	Klebungen mit einem Epoxidmodellklebstoff	146
10.5.1.2	Klebungen mit einem Polyurethangießharz	150

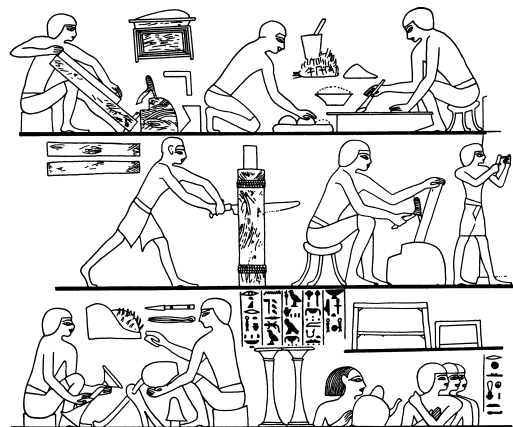
10.5.1.3	Klebung mit einem Haftklebstoff	151
10.5.2	Polymergebundene Haftvermittler	153
10.5.3	Ergebnisse der Korrosionsversuche	154
11	Anhang	157
11.1	Abkürzungsverzeichnis	157
11.2	Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse	158
12	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Klebstoffe sind interessante Helfer. Meist wirken sie im Verborgenen z. B. bei geklebten Schuhsohlen oder man nutzt sie wie selbstverständlich, beispielsweise bei selbstklebenden Briefumschlägen oder beim Tesafilm. Auffällig werden sie erst dann, wenn ihre Leistungen den Erwartungen nicht gerecht werden und z. B. der Klebehaken samt Bild von der Wand fällt.

In der Natur wird das Kleben seit langem erfolgreich eingesetzt. So benutzen z. B. Spinnen Klebstoffe beim Beutefang, Fliegen können mit Hilfe von Klebstoffen an senkrechten Wänden hoch laufen und fleischfressende Pflanzen bedienen sich ebenfalls der Klebstoffe für ihre Ernährung^[1]. Auch die Verwendung von Klebstoffen durch den Menschen hat eine lange Geschichte. Bereits vor 6000 Jahren entdeckten

die Sumerer, eine der ersten Hochkulturen der Menschheit, das Kleben. Aus Tierhäuten kochten sie eine Art Glutinleim und beim Hausbau nutzten sie offenbar Asphalt als Bauklebstoff. Wandmalereien aus ägyptischen Gräbern um 1500 v. Chr. zeigen die Herstellung von Leim aus zerkleinerten Tierknochen und dessen Einsatz beim Möbelbau (Abb. 1-1). Die Griechen er-



weiterten das Klebstoffrepertoire etwa 500 v. Chr. um sehr gut klebende Fischleime, über die der griechische Philosoph Theophrast berichtete, dass eher das Holz reiße als die Leimfuge^[2].

Abb. 1-1: Leim- und Möbelherstellung in Oberägypten, Wandmalerei 1450-1470 v. Chr..

Gutenbergs Erfindung der beweglichen Lettern im 15. Jahrhundert und der damit verbundene Aufschwung der Buchbindezunft zog eine Reihe von Leimverbesserungen nach sich, doch erst im 19. Jahrhundert führte der erste chemische Eingriff in ein natürliches Makromolekül (Nitrierung von Cellulose) zu den synthetischen Klebstoffen. So wurde 1910 basierend auf den Patenten von L. H. Baekeland als erstes volltechnisches Produkt das Phenol-Formaldehydharz synthetisiert^[3]. Zu einem weiteren Aufschwung auf dem Gebiet der synthetischen Klebstoffe führte die Herstellung makromolekularer Stoffe (Kunststoffe), da pflanzliche und tierische Leime als Klebstoffe in diesem neuen Bereich der Kunststoffe nicht

mehr eingesetzt werden konnten^[4]. Mit der Entwicklung der ungesättigten Polyester und der Epoxidharze in den 30er Jahren, sowie der lösungsmittelfreien Klebstoffsysteme wie 1953 der anaerob-härtenden Methacrylate und 1957 der Cyanacrylate entstand schließlich die moderne Klebtechnik^[5].

In vielen Anwendungsgebieten wie der Automobil-, Flugzeug-, Möbel- und Verpackungsindustrie ist das Kleben heutzutage nicht mehr wegzudenken und die Entwicklung von Klebstoffformulierungen ist inzwischen soweit fortgeschritten, dass beim Versagen einer Klebung unter Umwelteinflüssen die Kohäsion, also die innere Festigkeit des Klebstoffes, oftmals nicht mehr die Schwachstelle des Klebverbundes darstellt. In den meisten Fällen treten adhäsive Brüche auf, die im Versagen der Haftungsmechanismen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Substrat begründet liegen. Die Klebfestigkeit hängt dabei in starkem Maße von der Anwesenheit von Wasser ab, welches durch Umwelteinflüsse entweder von Beginn an in der Klebfuge enthalten ist oder von außen eindiffundiert.

Zur Eindämmung dieser Schwachstelle eines Klebgefüges, werden vor der Verklebung versiegelnde und haftvermittelnde Substanzen auf das Substrat appliziert. Durch ihren Auftrag sollen zum einen Verunreinigungen der Klebflächen nach der Oberflächenvorbehandlung verhindert und zum anderen die Klebung vor Umwelteinflüssen geschützt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Verbesserung der Festigkeiten von Klebverbunden zu leisten.

2 Kleben

Kleben ist ein Sammelbegriff für das Zusammenfügen von Werkstoffen und ist innerhalb der Fertigungsverfahren nach DIN 8580 in die Hauptgruppe Fügen eingereiht^[6].

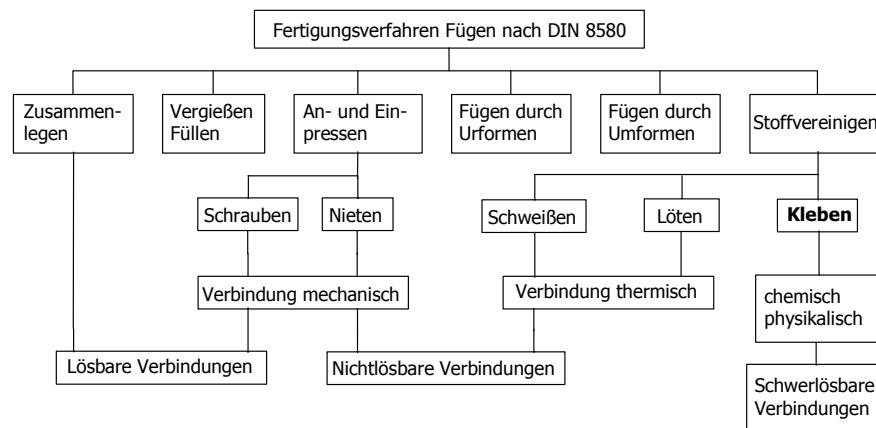


Abb. 2-1: Stellung des Klebens in der Gesamtgruppe Fügen nach DIN 8580.

Unter dem Begriff Klebstoff versteht man einen *nichtmetallischen Werkstoff, der Körper durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbindet, ohne dass sich durch diesen Vorgang das Gefüge dieser Körper ändert*^[7]. Im Vergleich zu herkömmlichen Verbindungsverfahren wie Niete, Schweißen und Schrauben bringt das Kleben zahlreiche Vorteile mit sich. So erhält man eine gleichmäßige Spannungsverteilung über die gesamte Klebfläche, die sich sowohl auf die statische als auch auf die dynamische Festigkeit positiv auswirkt. Des Weiteren kommt es zu keiner Verletzung der Oberfläche und Gefügestruktur. Zusätzlich können Klebstoffe eine abdichtende Funktion einnehmen. Ein weiterer Vorteil kommt besonders im Leichtbau zum Tragen, da durch den Einsatz von Klebstoffen eine erhebliche Gewichtsersparnis erreicht werden kann. Nicht zuletzt können durch Klebstoffe auch unterschiedliche Werkstoffe miteinander verbunden werden.

2.1 Modell der Klebfuge

Metallklebungen sind Verbunde metallischer Fügeteile, zwischen denen ein organisches Polymer die Verbindung herstellt. Das Metall ist oft von einer Oxidschicht überzogen, die als

eigentliche verklebte Oberfläche anzusehen ist. Zwischen Metalloxid und Klebstoffpolymer befindet sich darüber hinaus meistens noch eine Primer- oder Haftvermittlerschicht. Die Gesamtheit aus Fügeteilen und Klebstoff kann anschaulich durch das Modell der Klebfuge dargestellt werden (Abb. 2-2).

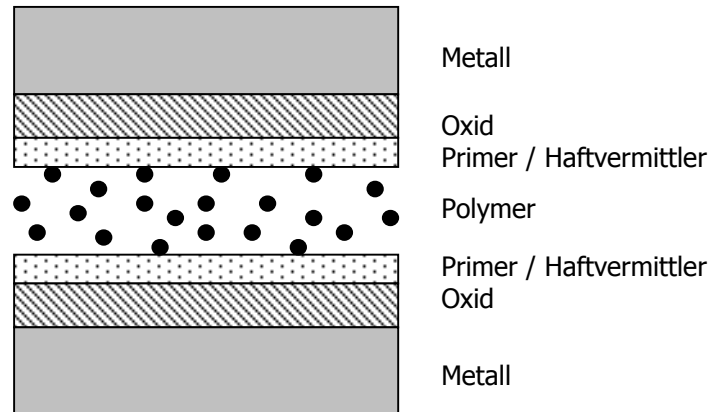


Abb. 2-2: Modell einer Klebfuge.

2.2 Kleben metallischer Substrate

2.2.1 Oberflächenaufbau

Zum Verständnis des Fügeverfahrens Kleben ist es erforderlich, Kenntnisse über die Eigenschaften der Oberfläche zu erlangen. Bei deren Betrachtung unterscheidet man generell zwischen geometrischer, wahrer und aktiver Oberfläche^[8]. Während sich die geometrische Oberfläche aus den Flächenabmessungen der überlappenden Klebflächen ergibt, ist die wahre Oberfläche aufgrund ihrer mikroskopischen Rauigkeit um ein Vielfaches größer. Sie wird mit Hilfe der Gasadsorptionsmethode *BET*^[9] nach Brunauer, Emmet und Teller bestimmt. Die tatsächliche, mit Klebstoff benetzte Fläche ist die aktive Oberfläche, deren Größe von Faktoren wie Oberflächenspannung, der Größe und Form der Poren auf der Oberfläche sowie der Viskosität des Klebstoffes abhängt. Sie ist nicht genau bestimmbar, da in der Regel die Vertiefungen der Oberfläche nicht vollständig mit Klebstoff belegt sind.

Eine weitere Eigenschaft metallischer Oberflächen ist ihre Wasser- und Gasbelegung während der Lagerung unter Normal-Atmosphäre sowie ihre Veränderung durch Oxidationsprozesse. Um eine definierte Oberfläche als Grundlage für eine Verklebung zu

erhalten, ist es unerlässlich, die Oberfläche einer Vorbehandlungsmethode zu unterziehen, die sowohl eine Säuberung von Ölen und Festkörperverunreinigungen als auch eine Vergrößerung der wahren Oberfläche zur Folge hat. Zur Vorbehandlung stehen mechanische, chemische und physikalische Verfahren zur Verfügung.

2.2.2 Oberflächenvorbehandlung

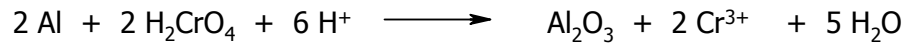
Das wichtigste mechanische Verfahren ist das Strahlen mit Strahlmitteln wie z. B. Glasperlen, Zirkonoxidperlen, Stahlperlen oder Korund^[10]. Dabei hat die Auswahl und auch die Qualität des Strahlmittels großen Einfluss auf die Adhäsion. Die besten Ergebnisse werden mit nicht kontaminierten Strahlmitteln erzielt, die durch öl- und wasserfreie Druckluft beschleunigt werden. Durch diese Vorbehandlung wird die Oberfläche von Schmutz und einer alten Oxidschicht befreit. Über die genaue Wirkungsweise dieser mechanischen Oberflächenvorbehandlung gibt es verschiedene Theorien. So treten Veränderungen der Oberfläche durch induzierte Metallgitter-Fehlorderungen auf. Weiterhin wird durch das Aufräumen die wirksame Oberfläche in Abhängigkeit des Strahlmittels um den Faktor 1.8 - 2.6 vergrößert. Auf dieser zerklüfteten Oberfläche kann zusätzlich zu den überwiegend zwischenmolekularen Haftungskräften eine mikromechanische Verklammerung der Klebschicht erfolgen^[11]. In der Praxis wird das Strahlen überwiegend zur Vorbehandlung von Stahl, Edelstahl, Kupfer und Zink eingesetzt, wobei eine genaue Abstimmung des Strahlmittels auf den Werkstoff erforderlich ist.

Eine chemische Vorbehandlung von Metalloberflächen ist das Beizen mit verschiedenen mineralischen Säuren. Bei Verwendung von nichtoxidierenden Säuren werden vorhandene Oxidschichten abgetragen und auf dem Metall Oberflächen freigelegt, die der Zusammensetzung des Grundmaterials entsprechen. Dagegen wird beim Einsatz von oxidierenden Säuren, wie z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, eine festhaftende Oxidschicht auf die Metalloberfläche aufgebracht. Das weltweit verbreitetste Verfahren zur Erzeugung solcher korrosionsbeständiger Oxidschichten auf Aluminium ist das sogenannte *Pickling-Beizen*^[12]. Dabei wird durch die Behandlung mit Chromschwefelsäure eine definierte, ca. 400 Å dicke Schicht aus $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ erzeugt. Im Vorfeld dieses Beizprozesses werden die Fügeteile zunächst entfettet und durch basisches Ätzen von ihrer natürlichen Oxidschicht befreit. Die chemischen Reaktionen bei dieser Art der Vorbehandlung sind im Folgenden beschrieben:

Basisches Ätzen (Abtragen der natürlichen Oxidschicht):



Pickling-Beizen (Erzeugung einer neuen, definierten Oxidschicht):



Nach dem Beizen liegt eine feine Pickling-Struktur auf der vorbehandelten Fügeiteiloberfläche vor, die die Grundlage für eine optimale Haftung mit Langzeitwirkung darstellt. In technischen Fertigungsverfahren sind die bei der chemischen Vorbehandlung ablaufenden gleichmäßigen Oberflächenreaktionen gut umzusetzen. Als problematisch erweist sich allerdings die Toxizität der eingesetzten Stoffe und ihrer Reaktionsprodukte.

Als physikalische Verfahren haben sich die elektrische Korona-Entladung und das Niederdruck-Plasmaverfahren als Vorbehandlungsmethoden etabliert. In jüngster Zeit wurde eine weitere Plasmavorbehandlungsmethode entwickelt: das Openair[®]-Plasmaverfahren. Dieses ermöglicht das Arbeiten unter Normaldruck und somit auch den technischen Einsatz in kontinuierlichen Produktionsprozessen. Zur Erzeugung des Plasmas wird das durch eine Düse strömende Gas (meistens Luft) mittels elektrisch gepulsten Entladungen angeregt^[13]. Abb. 2-3 zeigt eine Düse und das austretende Plasma.

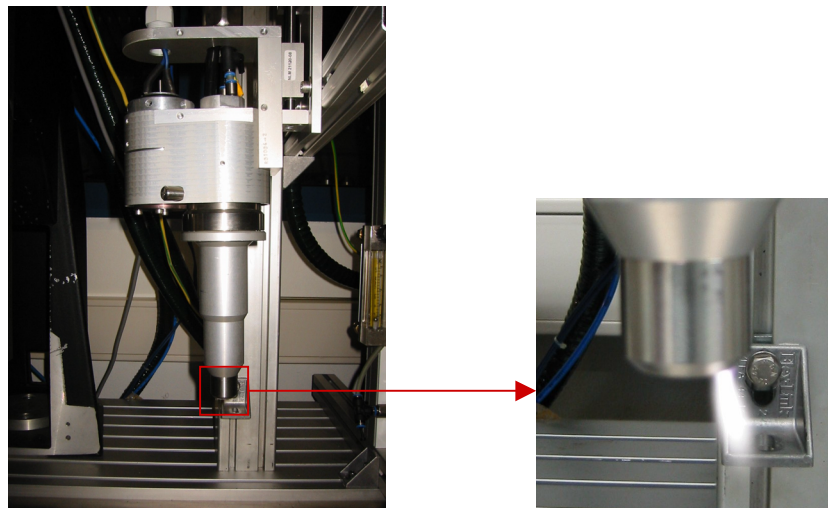


Abb. 2-3: Plasma-Düse mit austretendem Plasma.

Das gleichmäßige, potentialfreie Plasma ermöglicht es, im Gegensatz zu anderen Verfahren, empfindliche Oberflächen, wie etwa metallbedampfte Schichten von DVDs und Kondensatoren, ohne Schädigungen zu behandeln.

2.3 Kohäsion und Adhäsion

Für die Beständigkeit einer Klebung sind Kohäsion und Adhäsion gleichermaßen verantwortlich. Unter Kohäsion versteht man den Zusammenhalt von Teilchen gleicher Art^[14]. Sie kann je nach Stoffaufbau durch chemische, Nebervalenz- und van-der-Waals-Bindungen sowie durch mechanische Verklammerung von Polymerketten erzielt werden. Kohäsionskräfte sind temperaturabhängig und beeinflussen den Aggregatzustand eines Stoffes. Substanzen mit starken Kohäsionskräften liegen als Feststoff, Substanzen mit geringen Kohäsionskräften liegen dagegen als Flüssigkeit oder als Gas vor. Da bei organischen Klebstoffen die Kraftübertragung von Fügeteil zu Fügeteil überwiegend über die in der Klebfuge vorhandenen Polymere erfolgt, sind deren Kohäsionskräfte unter den jeweiligen Gebrauchsbedingungen entscheidend für eine erfolgreiche Verklebung. Kohäsion wirkt also im Inneren der Klebschicht^[14].

An der Kontaktfläche zwischen Fügeteil und Klebstoff wirken Adhäsionskräfte. Ursache für die Adhäsion ist die Summe einander überlagernder und sich gegenseitig beeinflussender mechanischer, physikalischer und chemischer Kräfte. Diese werden anhand der Modelle der *mechanischen* und *spezifischen Adhäsion* im Folgenden beschrieben^[15].

Mechanische Adhäsion

Mechanische Kräfte wirken durch das Eindringen eines Klebstoffes in Faserstrukturen und Vertiefungen der Oberfläche, wobei man durch nachfolgende Aushärtung des Klebstoffes eine Verklammerung mit der Oberfläche erhält. Diese rein mechanische Adhäsion ist für Metallklebungen von untergeordneter Bedeutung. Einen größeren Einfluss auf eine Klebverbindung hat deshalb immer die spezifische Adhäsion^[16], deren Modelle im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Spezifische Adhäsion

Wesentliche Voraussetzung für das Zustandekommen optimaler Adhäsion ist eine gute Benetzung und Adsorption des zunächst flüssigen Klebstoffes auf der Fügeteiloberfläche. Das *Modell der Benetzbarkeit und Adsorption* beschreibt diese Zusammenhänge^[17]. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche wird durch den Randwinkel Θ , der sich zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer glatten, ebenen Oberfläche ausbildet, bestimmt. Gemessen

wird dieser Randwinkel Θ zwischen der Grenzfläche und der an dem Klebstofftropfen anliegenden Tangente (Abb. 2-4).

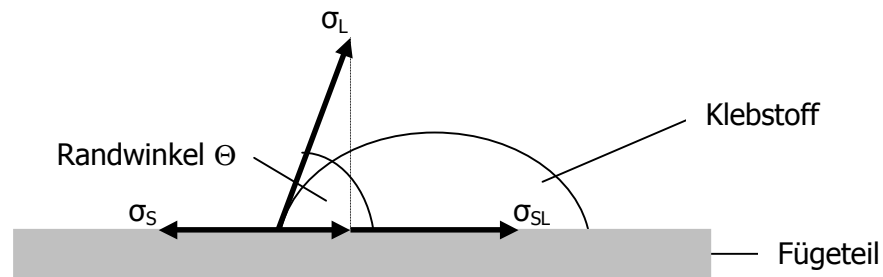


Abb. 2-4: Randwinkel Θ eines Klebstofftropfens an einer Fügeiteiloberfläche.

Bei $\Theta = 0^\circ$ wird völlige Benetzung erreicht, bei $\Theta = 180^\circ$ gibt es keine Benetzung. Solche Randwinkelmessungen gehören zu den Routineverfahren in der Klebstoffentwicklung^[18]. Die dazugehörige Theorie beschreibt die Wechselwirkungen der Oberflächenenergie des Feststoffes σ_S , der Oberflächenspannung des Klebstofftropfens σ_L und der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit σ_{SL} miteinander. Diese drei Energien lassen sich durch die freiwerdende Adhäsionsarbeit W_a in der folgenden Gleichung zusammenfassen:

$$W_a = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (\text{Dupré-Gleichung})$$

Der Randwinkel Θ steht mit den drei Energien in folgender Beziehung:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \Theta \quad (\text{Young-Gleichung})$$

Damit ergibt sich für die Adhäsionsarbeit:

$$W_a = \sigma_L (1 + \cos \Theta) \quad (\text{Young-Dupré-Gleichung})$$

Bei einem Winkel $\Theta = 0^\circ$ wird der $\cos \Theta = 1$, und somit wird nach der Young-Dupré-Gleichung die maximale Adhäsionsarbeit mit einer maximalen Benetzung der Oberfläche verrichtet. Für die Praxis bedeutet dies, dass ein Randwinkel Θ unter 30° sehr gute Benetzungsverh ltnisse anzeigt. Nach der Aushärtung ist die Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase verschwunden, da nun auch der Klebstoff eine feste Oberfläche hat. Somit ist aus der Benetzung eine Haftung geworden.

Sind die Wechselwirkungen zwischen Füge- und Polymeroberfläche untereinander schwach, spricht man von physikalischen Anziehungs- bzw. Adsorptionskräften (Physisorption)^[19]. Diese werden mit dem *Modell der schwachen Wechselwirkungen* beschrieben. Bei den auftretenden Kräften handelt es sich um van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Polarisierungen. Die Wirkung dieser Kräfte kommt dadurch zustande, dass alle Moleküle elektrische Felder aufbauen oder bewirken können, sei es durch permanente oder induzierte Dipole, die bestrebt sind, sich energetisch günstig zueinander auszurichten. Eine Mittelstellung in der Stärke der zwischenmolekularen Bindungskräfte nimmt die Wasserstoffbrückenbindung ein. Oftmals wird postuliert, dass bereits diese Nebervalenz-Kräfte ausreichen, um die erzielten Haftfestigkeiten erklären zu können.

Das *Modell der chemischen Bindung* beschreibt das Auftreten von adhäsiven Kräften durch Chemisorption. Hierbei tritt eine deutliche Adhäsionsverbesserung auf^[20], da zwischen den Atomen auf der Oberfläche der Füge- und der Klebschicht Wechselwirkungen mit Energien auftreten, die im Bereich von chemischen Bindungen liegen. Dabei kann es sich um Ionen-, Kovalenz- oder Chelatbindungen handeln.

Das *Modell der Haftung durch Diffusion* hat seine Gültigkeit hauptsächlich bei Kunststoff-Füge- und Klebverbindungen. Dabei wandern die Klebstoffmoleküle in die Molekülstruktur des Füge- und Klebpartners ein. Die Eindringtiefe bzw. der Diffusionsgrad ist abhängig von der Größe und der Beweglichkeit der Moleküle. Nach neueren Erkenntnissen findet dieses Modell bei Metallen, deren Ionen eine hohe Beweglichkeit aufweisen, ebenfalls Anwendung. Allerdings wird hierbei die Diffusion der Metallionen in das Klebstoffpolymer betrachtet^[19].

2.4 Langzeitbeständigkeit von Klebverbindungen

Bis Ende der 60er Jahre wurde bei Klebungen fast ausnahmslos die Anfangsfestigkeit untersucht, ohne das Alterungsverhalten zu berücksichtigen. Das lag darin begründet, dass bei der Verwendung von Phenolharzklebstoffen die Alterungsphänomene nur eine sehr untergeordnete Rolle spielten^[21]. Trotz der sehr guten Langzeitbeständigkeit von mit Phenolharzen gefügten Klebverbindungen, werden heute überwiegend Epoxidharze für Metallklebungen verwendet. Dies liegt zum einen darin begründet, dass Phenolharze unter

Einwirkung von Sonnenlicht gelben. Des Weiteren handelt es sich bei Phenol und Formaldehyd um gesundheitsschädliche Substanzen. Mit dem Einsatz von Epoxidharzen gewann die Betrachtung der Alterungsbeständigkeit eine zentrale Bedeutung. Neben mechanischen Beanspruchungen sind es vor allem Umwelteinflüsse, die die Klebungen schädigen^[22]. Wie Untersuchungen beweisen, kommt der Einwirkung von Wasser in flüssiger Form oder als Luftfeuchtigkeit eine besondere Bedeutung zu.

2.4.1 Versagen bei Alterung

Wie bereits oben beschrieben wird die Stabilität einer Klebung durch die Adhäsion und die Kohäsion bestimmt. Wird eine Klebung mechanischer, physikalischer und/oder chemischer Belastung ausgesetzt, kann es an verschiedenen Stellen innerhalb der Klebfuge zu Ablöseprozessen kommen.

Chemische Umwandlungen im Polymer, die auf Dauer zu Ermüdungserscheinungen führen, können einem Kohäsionsbruch hervorrufen. Äußeres Kennzeichen ist dabei das Vorhandensein von Polymerresten auf beiden Bruchflächen.

Zwischen Metall und Metalloxid verursacht die Einwirkung von Feuchtigkeit, Luftsauerstoff und ionischen Verunreinigungen Korrosionsprozesse, die möglicherweise eine Auf- oder Ablösung des Metalloxids zur Folge haben können. Diese sogenannte *bondline corrosion* tritt besonders bei Aluminiumlegierungen in Erscheinung^[23].

Für den häufig beobachteten Adhäsionsbruch zwischen Polymer und Metalloxid, der dann vorliegt, wenn weder an dem Füge teil Klebstoffreste noch an der Klebschicht Füge teilreste nachweisbar sind, wird eine Vielzahl von Ursachen diskutiert. So werden bei der Degeneration des Polymers unter Umwelteinflüssen hauptsächlich Polymerbereiche mit vergleichsweise geringer Vernetzungsdichte zerstört. Dieser als *weak boundary layer* bezeichnete Bereich kann z. B. dadurch entstehen, dass einige der für die Polymerisation erforderlichen funktionellen Gruppen der einzelnen Klebstoffkomponenten zur Wechselwirkung mit dem Metalloxid in der Lage sind und dann nicht mehr für eine Här tungsreaktion zur Verfügung stehen^[24]. Die Hauptursache für das adhäsive Versagen einer Klebung dürfte daher in der Einwirkung von Umwelteinflüssen zu sehen sein^[25].

2.4.2 Prüfverfahren

Es gibt grundsätzlich zwei Optionen eine Klebverbindung zu testen. Die erste beinhaltet die zerstörungsfreien Prüfverfahren, zu denen thermische und elektrische Verfahren zu zählen sind. Zerstörende Prüfverfahren sind oftmals interessanter, da nur mit ihrer Hilfe Aussagen über die Alterung des Klebstoffes und das Bruchbild getroffen werden können. Beispiele hierfür sind die Prüfung auf Zugfestigkeit (A), Zugscherfestigkeit (B) und Schälwiderstand (C) (Abb. 2-5)^[26].

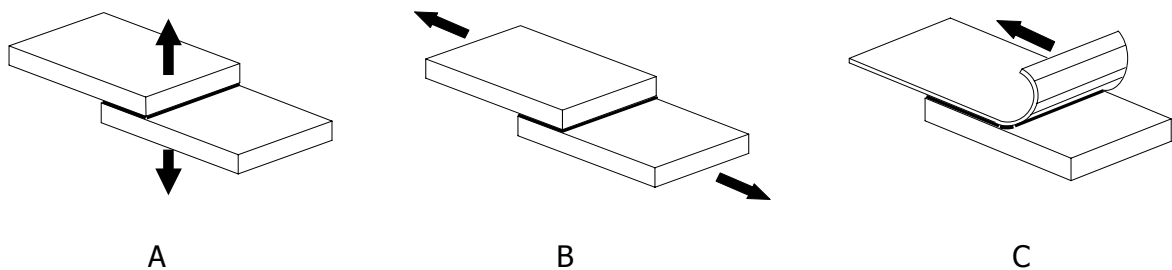


Abb. 2-5: Zerstörende Prüfverfahren.

2.5 Verbesserung der Adhäsion

Um die bekannten Schwachstellen der Adhäsion, die *weak boundary layer* und die Korrosion, zu minimieren, müssen verschiedene Faktoren zusammenwirken. Durch die Oberflächenvorbehandlung der Fügeteile werden für kurze Zeit Voraussetzungen für optimale Haftungseigenschaften der Klebschicht geschaffen. Darum sollte die Verklebung im direkten Anschluss an die Vorbehandlung erfolgen. Häufig ist dies nicht möglich und es kann zu einer Desaktivierung der Fügeteiloberflächen durch Umwelteinflüsse kommen. Hierdurch wird die ohnehin als Schwachstelle bekannte Grenzfläche zwischen Klebstoff und Fügeteiloberfläche weiter geschwächt. Daher ist es von Vorteil direkt nach der Erzeugung der aktiven Oberfläche haftvermittelnd wirkende Substanzen aufzutragen, die einen Schutz der Oberfläche und eine stärkere Bindung zwischen Fügeteil und Polymer bewirken.

2.5.1 Primer, Haftvermittler und Kupplungsreagenzien

Eine häufig verwendete Methode zur Verbesserung der Haftung ist der Auftrag von Primern. Diese bestehen aus einer verdünnten Lösung der Klebstoffgrundstoffe, die für die nachfolgende Klebung verwendet werden^[27]. Durch diesen Schutzüberzug kommt es im Vergleich zum Auftrag eines hochviskosen Klebstoffes zu einer gleichmäßigeren und vollständigeren Benetzung der Oberfläche. Die Primerschicht, in der mehrere Moleküllagen übereinander angeordnet sind, weist eine Stärke von etwa 10 µm auf. Vor allem in der Luftfahrttechnik werden in Verbindung mit Epoxidharzklebstoffen empirisch entwickelte Lösungen von Epoxynovolaken, Bisphenol-A-Komponenten und Phenolharzen als Primer eingesetzt^[28].

Eine Weiterentwicklung der recht unspezifisch wirkenden Primer, deren Eigenschaften auch im Hinblick auf die Alterungsprozesse nicht ausreichend sind, sind die Haftvermittler^[24]. Diese Substanzen sind aus einer metallspezifischen Haftgruppe, einem Spacer und einem gut zu verklebenden Molekülteil aufgebaut (Abb. 2-6).

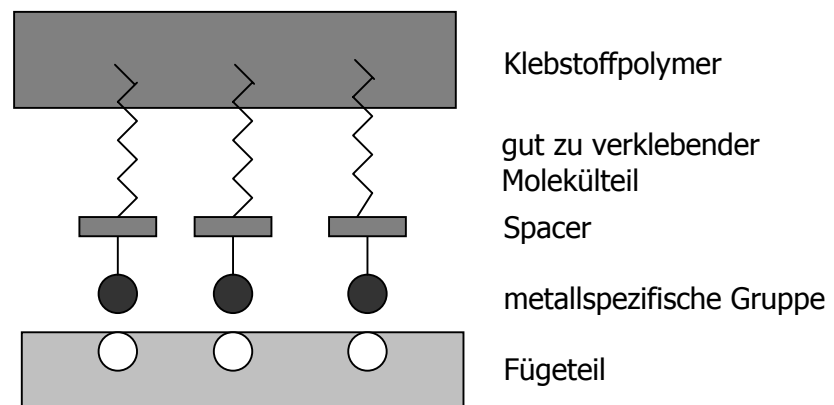


Abb. 2-6: Schema eines Haftvermittlers.

Haftvermittler zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit der metallspezifischen Gruppe eine chemische Bindung zu der Metalloberfläche ausbilden können. Durch den gut zu verklebenden, unpolaren Rest kann das Eindringen von Wasser in die Klebefuge und damit eine vorzeitige Degeneration vermindert werden. Der Spacer dient lediglich zur Vergrößerung des Abstandes zwischen metallspezifischer Gruppe und dem zu verklebenden Molekülteil.

Um die Haftung zwischen Klebstoffpolymer und Füge­teil weiter zu verbessern, wurden Kupplungsreagenzien entwickelt. Diese sind bifunktionelle Substanzen, die zusätzlich zu einer metallspezifischen auch eine polymerspezifische Gruppe tragen (Abb. 2-7)^[29].

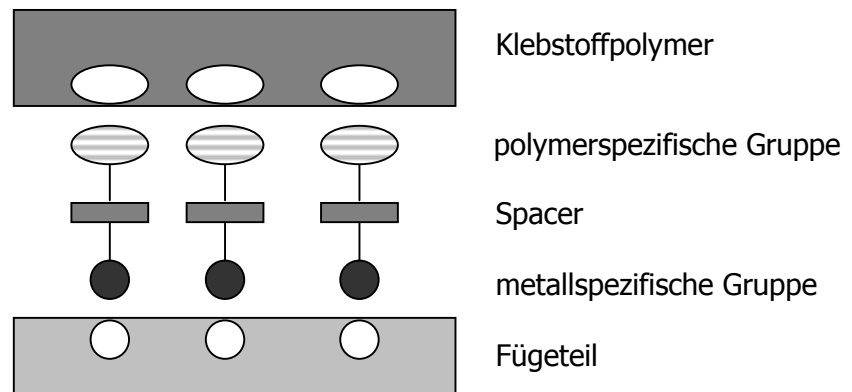


Abb. 2-7: Schema eines Kupplungsreagenzes.

Die metallspezifische Haftgruppe ist in der Lage kovalente oder ionische Bindungen zu Atomen des Füge­teils auszubilden, während die polymerspezifische Gruppe kovalente Bindungen mit dem Klebstoffpolymer ausbildet. Durch Anpassung der polymerspezifischen Gruppe an das verwendete Klebstoffsystem kann eine optimale Haftung erreicht werden.

Geht man von diesem Modell aus, lassen sich für jede Kombination aus Klebstoff und Füge­teil durch Wahl geeigneter polymer- und metallspezifischer Gruppen individuelle Kupplungsreagenzien synthetisieren. Als polymerspezifische Gruppen kommen häufig Hydroxy-, Amino- und Epoxidgruppen zum Einsatz, um kovalente Wechselwirkungen mit Phenolharz-, Polyurethan- und Epoxidharzklebstoffen zu erzielen. Eine starke Bindung an die Metalloberfläche lässt sich durch gute Komplexbildner wie 8-Hydroxychinolin^[30], Phosphonsäuren^[31] oder Salicylsäure^[32] erzielen. Oftmals findet man in der Literatur, dass die Bezeichnung Haftvermittler als Oberbegriff für Haftvermittler und Kupplungsreagenzien verwendet wird.

2.5.2 Korrosionsschutz

In der Literatur finden sich viele verschiedene Definitionen für den Begriff Korrosion, die aufgrund neuer Erkenntnisse immer wieder erweitert werden müssen^[33]. Eine neuere und allgemeine Definition ist die Folgende^[34]:

Unter Korrosion versteht man ... die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann. Diese Reaktion ist in den meisten Fällen elektrochemischer Art. Es kann sich aber auch um chemische oder metallphysikalische Vorgänge handeln.

Es gibt unterschiedliche Ansätze, um die Korrosion metallischer Werkstoffe zu verhindern^[34]:

- a) konstruktions- und werkstoffbezogene Maßnahmen
- b) Trennung von Medium und Schutzobjekt durch Überzüge und Beschichtungen
- c) Veränderung des Angriffsmediums
- d) elektrochemischer Eingriff in die Korrosionsreaktion selbst.

Im Einzelnen bietet jede dieser Schutzmaßnahmen zahlreiche Möglichkeiten, um die Korrosion zu unterbinden. So stellt auch die Lackierung eines Automobils eine Art Korrosionsschutz dar, wird doch das Metall durch den Lack von dem angreifenden Medium getrennt (Ansatz b). Die organische Chemie kann in zwei Bereichen des Korrosionsschutzes tätig werden. Zum einen finden eine Reihe von organischen Substanzen Einsatz als Zuschläge für z. B. Kühlwasserkreisläufe, um die Aggressivität des Angriffsmediums herabzusetzen und zum anderen wird in vielen Bereichen der Technik ein zu schützender Werkstoff mit organischen Korrosionsinhibitoren beschichtet. Unter einem Korrosionsinhibitor versteht man eine Substanz, die die Korrosion unterdrückt, wenn sie in kleinen Mengen zur Umgebung des Metalls gegeben wird^[35].

Ausgehend von dem allgemeinen Strukturprinzip des Haftvermittlers lässt sich durch eine einfache Modifizierung der prinzipielle Aufbau eines Korrosionsinhibitors ableiten. Baut man als gut zu verklebenden Molekülteil einen voluminösen, hydrophoben Rest, beispielsweise eine lange Kohlenwasserstoffkette, ein, so erhält man ein Molekül, das sich in idealer Weise eignet, um Metalle vor dem Angriff von Wasser, Säuren und Basen zu schützen^[29]. Darüber hinaus sollte sich durch Untersuchung des Korrosionsschutzes von nicht speziell für diesen Einsatz modifizierten Haftvermittlern zeigen, ob eine Anbindung der metallspezifischen Gruppe an das Metall vorliegt und ob somit eine Verbesserung der Adhäsion überhaupt möglich ist.

2.6 Klassifizierung von Klebstoffen

Die Kohäsion, der Zusammenhalt im Polymer, wird durch intermolekulare Wechselwirkungen, Verknäuelung der Polymerketten und kovalente Vernetzung bewirkt. Daher ist die Kohäsion von der Art der Polymerketten und somit ebenfalls von den ursprünglich eingesetzten Monomeren abhängig. Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Klebstoffen; die physikalisch und die chemisch aushärtenden Systeme. Die Gruppe der physikalisch aushärtenden Klebstoffe, zu denen unter anderem Kontakt-, Schmelz-, Lösungsmittel- und Dispersionsklebstoffe zählen, zeichnet sich durch einen reversiblen Aushärtungsprozess aus^[36]. Die Polymere werden entweder als Film, Schmelze, Lösung oder Dispersion auf die Fügeoberfläche aufgebracht. Der Aushärtungsprozess wird durch Zusammendrücken zweier Klebstoffschichten, Verdampfen des Lösungsmittels oder Abkühlen der Schmelze ausgelöst.

Zu den chemisch aushärtenden Systemen zählen die Reaktionsklebstoffe. Sie werden als Monomere in die Klebefuge eingebracht und dort polymerisiert. Um den Aufbau eines Klebstoffpolymers zu verstehen, ist somit die Kenntnis der Strukturen der Monomere ebenso wichtig wie das Wissen um die chemischen Reaktionen, die zu seiner Bildung führen. Aufgrund ihrer Aushärtungsmechanismen unterscheidet man bei diesen Klebstoffen zwischen *Polyadditions-, Polykondensations- und Polymerisationssystemen*^[37].

Zu den Klebstoffen, die in die Kategorie *Polyaddition* fallen, gehören z. B. Epoxidharze. Gekennzeichnet sind die Polyadditionsklebstoffe durch eine Additionsreaktion, bei der aus verschiedenen polyfunktionellen Monomeren Makromoleküle gebildet werden.

Polykondensationsklebstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass das resultierende Polymer aus polyfunktionellen Monomeren unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen, wie z. B. Wasser oder Alkoholen, aufgebaut wird^[3]. Beispiele für diese Klebstoffgruppe, die nach dem Polykondensationsmechanismus aushärtet, sind Phenol- und Melaminharze.

Der Begriff *Polymerisation*, der sich mittlerweile auch als Sammelbegriff für alle Polyreaktionen eingebürgert hat, beschreibt ursprünglich die Überführung von Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen in Makromoleküle. Dies geschieht unter Einfluss von Initiatoren wie Radikalen, Kationen oder Anionen in Kettenwachstumsreaktionen. Beispiele für derart generierte Polymere sind Polyethylen, Polyacrylate oder ungesättigte Polyester^[38].

2.7 Verwendete Klebstoffsysteme

2.7.1 Epoxidharze

Epoxidharze sind organische Verbindungen, die durch das Vorhandensein von mehr als einer Oxirangruppe charakterisiert sind. Der Aufbau der Polymere nach dem Polyadditionsmechanismus basiert auf dem charakteristischen Verhalten der Oxirangruppen, mit entsprechenden Reaktionspartnern und sich selbst unter Addition zu reagieren. Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Epoxidharze sind als Rückgratpolymere geeignet^[39]. Der bekannteste Vertreter ist der Diglycidylbisphenol-A-ether (DGBAE, **1**), der aus Bisphenol A (**2**) und Epichlorhydrin (**3**) über die Zwischenstufe **4** dargestellt wird (Abb. 2-8).

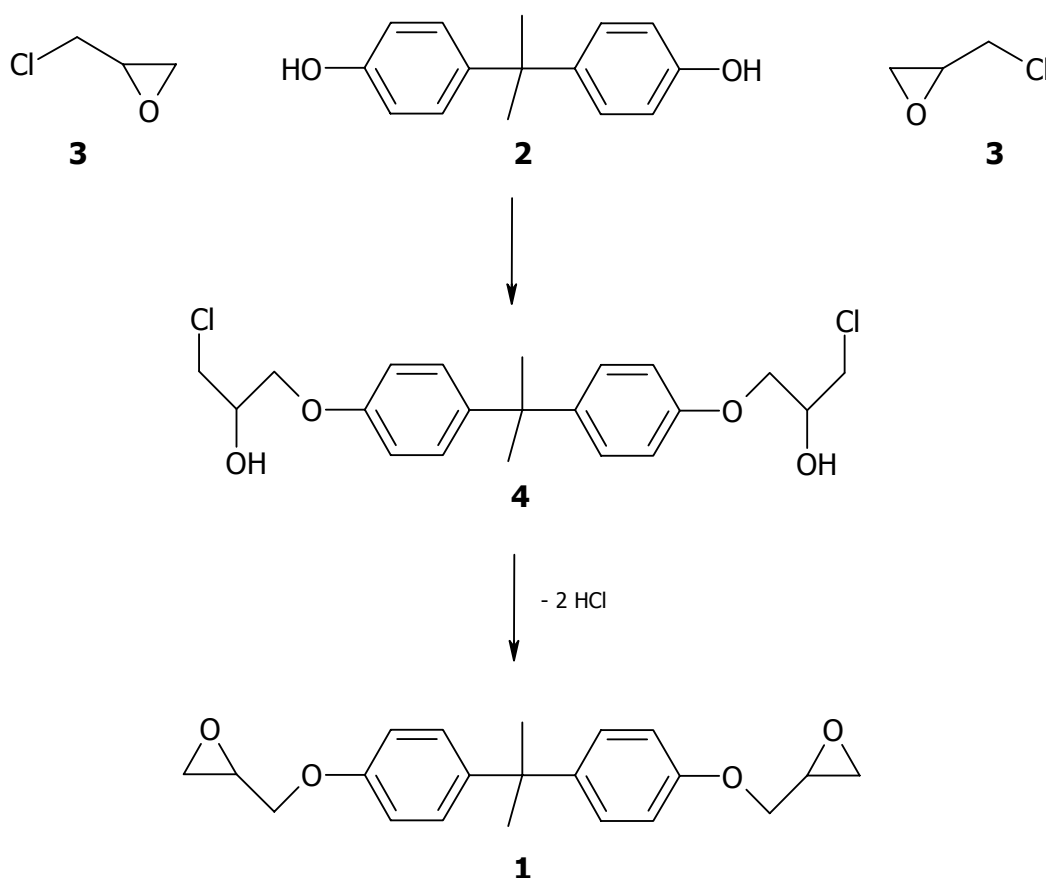


Abb. 2-8: Darstellung von DGBAE (**1**).

In Abhängigkeit von den zugesetzten Härtertypen erfolgt eine Einteilung in kalt-, warm- und heißhärtende Epoxidharzklebstoffe. Dicyandiamid (**5**) ist ein charakteristischer Vertreter der Härter für heißhärtende Systeme (Abb. 2-9).

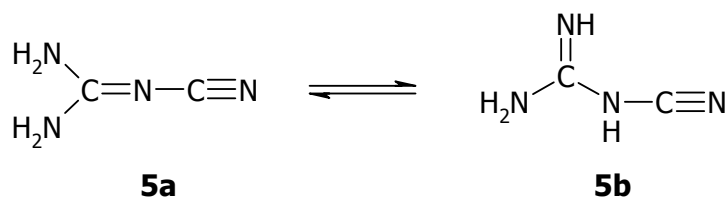


Abb. 2-9: Tautomere Formen des Dicyandiamids (**5**).

Die Verwendung von dicyandiamidhärtenden Epoxidharzen hat im Bereich des Flugzeugbaus in den 60er Jahren einen großen Aufschwung erhalten. Zu dieser Zeit erkannte man den katalytischen Einfluss von Aminen auf den Härtingsprozess mit Dicyandiamid. Hierdurch konnten die Aushärtungstemperaturen von 185 °C auf ca. 125 °C gesenkt werden. Dies ist für die Verklebung von Aluminium von entscheidender Bedeutung, da so die Gefügeänderungen im Aluminiumoxid, die ab einer Temperatur von ca. 150 °C auftreten, vermieden werden können^[28].

In Einkomponenten-Klebstoffen wird das katalytisch wirkende Amin dem System häufig nicht direkt, sondern in Form eines sogenannten latenten Beschleunigers beigefügt. Hierbei handelt es sich um Harnstoffderivate, die während der Aushärtung durch Erwärmen Amine freisetzen. Ein Beispiel für einen latenten Beschleuniger ist N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff (**6**), der unter dem Namen Monuron im Handel geführt wird und ursprünglich als Herbizid Verwendung fand (Abb. 2-10). Bis vor kurzem war man der Meinung, dass die Wirkung von Monuron auf der Freisetzung von Dimethylamin unter Erwärmung beruht. Neuere Arbeiten zeigen jedoch, dass auch andere Mechanismen eine Rolle spielen^[40]. So kann bereits unterhalb der Spalttemperatur des Monuron die Polymerisation durch Reaktion des latenten Beschleunigers mit dem Epoxidharz initiiert werden. Somit kann eine Härtung ohne Einwirkung von Dicyandiamid (**5**) beobachtet werden^[41].

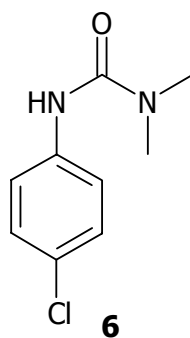


Abb. 2-10: Monuron (**6**).

2.7.2 Polyurethane

Ebenfalls zu den durch Polyaddition abbindenden Systemen gehören die Polyurethane. Als Basis dienen verschiedene Di- und Polyisocyanate, die mit höherwertigen Alkoholen oder Aminen vernetzt werden. Ein besonderes Merkmal der Polyurethane ist ihr breites Eigenschaftsspektrum, welches durch die gezielte Auswahl der Aufbaukomponenten zugänglich ist^[42].

Organische Isocyanate leiten sich formal von der Isocyansäure ab. Ihre Herstellung erfolgt großtechnisch im Allgemeinen durch die Umsetzung von Aminen mit Phosgen (Abb. 2-11). Für die Synthese von Polyurethanharzen sind mehrwertige Isocyanate erforderlich, so dass als Ausgangsmaterialien für deren Synthese Polyamine bzw. großtechnisch leicht zugängliche Diamine eingesetzt werden.

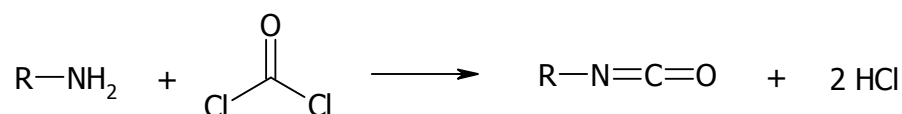


Abb. 2-11: Darstellung von Isocyanaten.

Die Zahl der synthetisierten und für die Polyurethanharze prinzipiell geeigneten Diisocyanate ist groß. In der Praxis haben sich jedoch unter Berücksichtigung der Forderungen nach großtechnischer Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit nur vergleichsweise wenige dieser Produkte durchsetzen können. Diese lassen sich in aromatische und aliphatische Diisocyanate unterteilen^[43]. Generell sind die aromatischen Isocyanate reaktiver als die aliphatischen, wobei jedoch ihre geringe Alterungsbeständigkeit, die sich in einer allmählichen Braunfärbung äußert, ein Problem darstellt. Die technisch bedeutungsvollsten aromatischen Isocyanate sind das Toluylendiisocyanat (TDI, **7**), das Methyldiphenyl-diisocyanat (MDI, **8**) und das 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (m-TMI, **9**). Zwei wichtige aliphatische Vertreter sind das Isophorondiisocyanat (IPDI, **10**) und das Hexamethyldiisocyanat (HDI, **11**). Die entsprechenden Strukturen sind in Abb. 2-12 dargestellt.

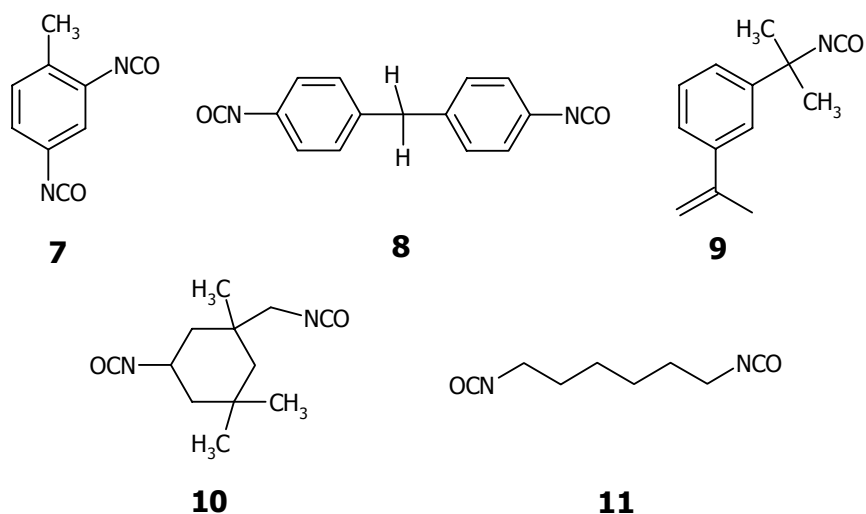


Abb. 2-12: Technisch bedeutende Diisocyanate.

Wird der mehrwertigen Isocyanatkomponente ein di- oder höher funktionalisierter Alkohol (Polyol) zugesetzt, so werden Polyurethane, die formal Ester der Carbaminsäure sind, erhalten^[44]. Bei der Verwendung von di- oder höher funktionalisierten Aminen entstehen Polyharnstoffe. Auch Wasser vermag mit Isocyanaten zu reagieren, wodurch es, unter intermediärer Bildung von Carbaminsäure, zur Freisetzung von Amin und CO₂ kommt. Das entstehende Amin reagiert wiederum mit einem Isocyanat, so dass letztendlich ein symmetrischer Harnstoff gebildet wird. Da Amine nucleophiler sind als Alkohole, weisen diese bezüglich einer Reaktion mit Isocyanaten eine deutlich höhere Reaktivität auf. Bei den Alkoholen sind die primären Verbindungen reaktiver als die sekundären. Wasser besitzt aufgrund seiner geringen Molekülgröße eine ähnliche Reaktivität wie ein sekundärer Alkohol.

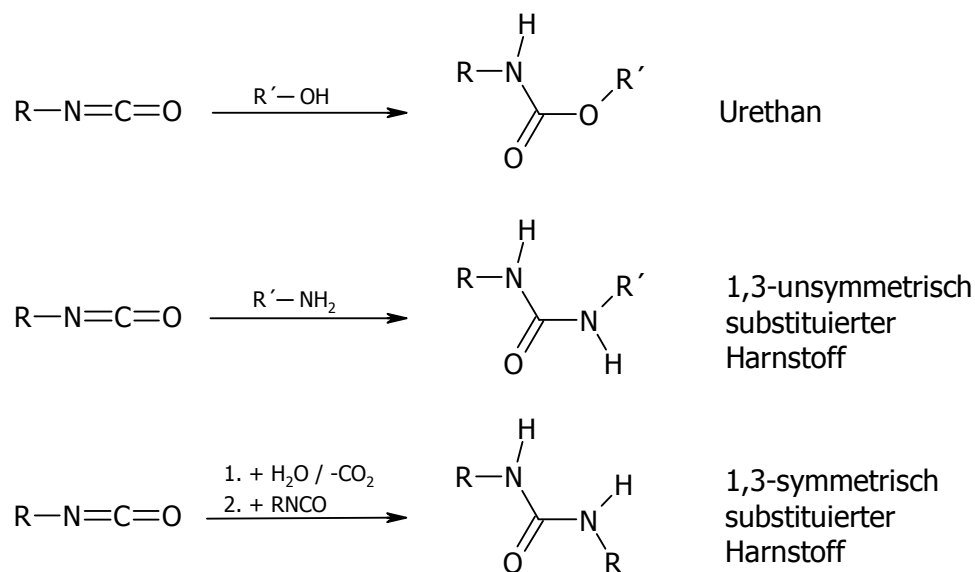


Abb. 2-13: Grundreaktionen von Isocyanaten.

2.7.3 Haftklebstoffe

Die physikalisch aushärtenden Haftklebstoffe unterscheiden sich von den bisher vorgestellten Klebstoffsystemen, die in der Klebfuge durch chemische Reaktionen aushärten, dadurch, dass sie aus dauerhaft klebrigen und permanent klebfähigen Produkten bestehen. Charakteristisch für sie ist, dass lediglich durch Andrücken an die Oberfläche der zu verklebenden Füge­teile ausreichende Haftungskräfte erzeugt werden^[45]. Diese Abhängigkeit vom Anpressdruck wird in der englischen Bezeichnung für diese Klebstoffe als *pressure sensitive adhesives* (PSA) deutlich. Die durch Anpressen entwickelten Haftungskräfte und Festigkeitseigenschaften liegen allerdings in kleineren Größenordnungen, als sie von den chemisch reagierenden Klebstoffen bekannt sind. Haftklebschichten lassen sich daher meistens ohne Zerstörung der geklebten Substrate von der Füge­teilerfläche wieder abziehen.

Als Basispolymere werden eine Vielzahl an Klebstoffgrundstoffen eingesetzt, z. B. Naturkautschuk, Polyvinylether, Acrylate, Polyester, Polyurethane und Silikone. Die resultierenden Haftklebstoffe haben von der Formulierung her einen ähnlichen Aufbau; das Basispolymer als kohäsionsbestimmende Komponente, klebrige Harze und Weichmacher als adhäsionsbestimmende Bestandteile und spezielle Zusatzstoffe, wie z. B. Antioxidantien, als Substanzen für bestimmte Eigenschaftsbildungen^[46]. Kennzeichnend für diese Systeme ist, dass die Klebschicht dauernd in einem pseudo-liquiden Zustand verbleibt und somit die Glasübergangstemperatur T_g unterhalb der Anwendungstemperatur liegt.

Die Eigenschaft der Haftklebstoffe, sich mit sofortiger Wirkung an fast alle Werkstoffe anzuhaf­ten, fasst man unter der Bezeichnung *Klebrigkeit* oder *Tack* zusammen. Eine klare Definition existiert für den Begriff *Klebrigkeit* jedoch nicht^[47]. Substanzen werden als „klebrig“ bezeichnet, wenn sie an anderen Werkstoffen ankleben, was häufig auch durch die empirische Fingerdruckprüfung ermittelt wird. Die Klebrigkeit eines Klebstoffes kann durch Zugabe von klebrigmachenden Harzen zu den Basispolymeren erreicht werden. Dies geht aber stets zu Lasten der ohnehin schon geringeren Kohäsionsfestigkeit der Haftklebstoffe im Vergleich zu den chemisch ausgehärteten Klebschichten. Eine Voraussetzung für die Klebrigkeit ist eine relativ große Beweglichkeit der Makromoleküle. Diese führt aber auch dazu, dass Haftklebungen bei statischer Langzeitbelastung ein Kriechverhalten zeigen, durch das sich die Klebschicht ablösen kann. Die zum Teil gegenläufigen Effekte von erhöhter

Adhäsion und verringerter Kohäsion müssen bei der Synthese neuer Haftklebstoffe genau auf die entsprechenden Anwendungsgebiete abgestimmt werden. Zur Erklärung der Kräfte, die zur Festigkeit der Klebungen führen, gibt es zwei unterschiedliche physikalische Ansätze. Der eine geht von dem strömungsmechanischen Verhalten von Flüssigkeiten aus^[48], der andere basiert auf dem Oberflächenspanungsverhalten von Flüssigkeiten^[49].

Haftklebstoffe können auf verschiedene Weise auf die Trägermaterialien aufgetragen werden, so z. B. aus organischen Lösungsmittelsystemen, aus wässrigen Dispersionen oder aus der Schmelze. Die jeweilige Anwendungsmethode wird sowohl von der Art des Basispolymers als auch von den Substraten und den gegebenen Fertigungsvoraussetzungen bestimmt. Die wesentliche Anwendung der Haftklebstoffe liegt auf den Gebieten der ein- und doppelseitigen Klebebänder sowie der Haft- und Selbstklebeetiketten.

3 1H-Benzotriazol

3.1 1H-Benzotriazol als Korrosionsinhibitor

1H-Benzotriazol (**12**) hat sich seit Jahren als Korrosionsinhibitor für Kupfer, dessen Legierungen und andere Metalle bewährt und wird von der Bayer AG unter der Bezeichnung *Preventol CI8-100* verkauft^[50].

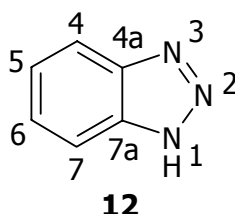


Abb. 3-1: 1H-Benzotriazol (**12**).

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Frage, warum 1H-Benzotriazol (**12**) ein so guter Korrosionsinhibitor ist^[51,52]. Anscheinend ist hierfür die Eigenschaft des Benzotriazols verantwortlich, eine sehr stabile Bindung zu Metalloberflächen auszubilden. Dugdale und Cotton beschrieben 1963, dass durch die kovalente Bindung zum Metall oder Metalloxid ein besonders wirksamer Korrosionsschutz gewährleistet wird. Denn im Unterschied zu den gewöhnlichen Korrosionsinhibitoren, deren Funktion auf Physisorption basiert, ist bei 1H-Benzotriazol (**12**) aufgrund der Chemisorption keine Erneuerung der Schutzschicht erforderlich^[53]. Die beiden Autoren fanden heraus, dass die inhibierende Wirkung nicht nur aus der Sperrwirkung des Kupfer-Benzotriazol-Komplexes resultiert. Die Schicht, die sich durch eine Benzotriazol-Behandlung ausbildet, kann vielmehr sowohl als Kathodeninhibitor für Sauerstoffreduktionsreaktionen wirken, als auch in Verbindung mit metallischem Kupfer Gleichrichtereigenschaften aufweisen.

Drei Jahre später formulierten Cotton und Scholes ein Modell für die auf der Oberfläche gebildete Polymerschicht aus 1H-Benzotriazol (**12**)^[54]. Sie vermuteten eine lineare Struktur, in der das Kupfer koordinativ an das freie Elektronenpaar des N-3-Stickstoffs gebunden ist, während an die Stelle des Protons an dem N-1-Stickstoff ein Kupferatom tritt, das kovalent gebunden ist. Spätere Untersuchungen, die auf UV-PES-Messungen beruhten, konnten das Modell für den Bindungsmechanismus an der Kupferoberfläche verbessern^[55]. Hierbei wird

davon ausgegangen, dass 1H-Benzotriazol (**12**) als Anion über die beiden Stickstoffatome N-1 und N-2 an zwei benachbarte Kupferatome bindet, während das Proton an C-4 mit dem N-3-Stickstoff eines benachbarten, zurückliegenden Benzotriazol-Moleküls eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Durch diese Bindungsbildung werden die Benzotriazol-Moleküle um mindestens 9° aus der Ebene herausgedreht (Abb. 3-2).

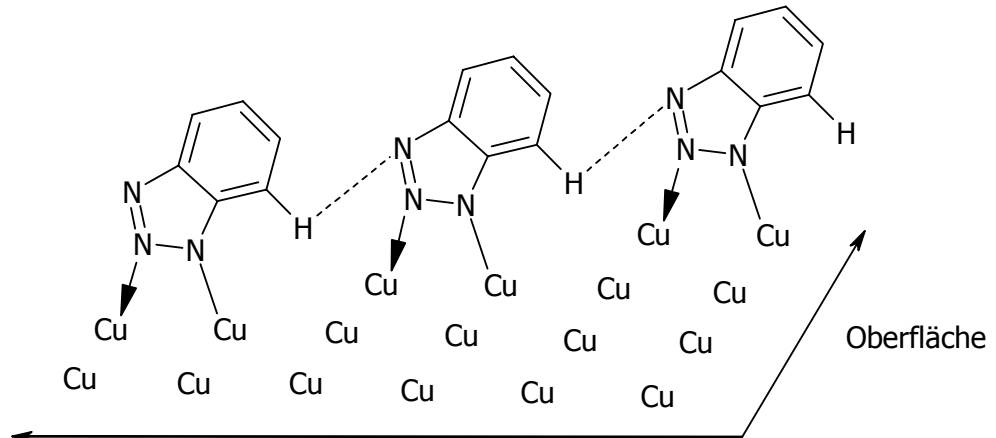
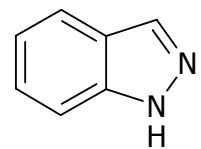


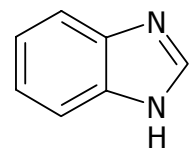
Abb. 3-2: Modell für die Anordnung von 1H-Benzotriazol (**12**) auf einer Kupferoberfläche nach Fang, Olson und Lynch.

Nach diesem Modell kommt es zu einer dichten Belegung der Kupferoberfläche. Es gibt keine freien Kupferatome mehr, folglich auch keine Korrosionszentren. Zur Erklärung der Ausbildung solcher Schichten wird die Wasserstoffbrückenbindung herangezogen. Sie bewirkt, dass chemisorbiertes Benzotriazol weder von wässrigen, noch von den meisten organischen Lösungsmitteln von der Oberfläche abgelöst werden kann.

Untersuchungen an Verbindungen, die dem 1H-Benzotriazol (**12**) ähnlich sind, bestätigen dieses Modell^[55,56]. So wirkt chemisorbiertes Indazol, das nur zwei benachbarte Stickstoffatome im Fünfring besitzt, zwar korrosionsinhibierend, kann jedoch aufgrund der fehlenden Wasserstoffbrückenbindung durch organischen Lösungsmitteln von der Oberfläche abgelöst werden. Benzimidazol ist zwar zur Ausbildung von Schichten fähig, schützt aber deutlich schlechter vor Korrosion, da es ein Stickstoffatom weniger aufweist und deshalb nicht an alle Kupferatome einer Oberfläche koordinieren kann.



Indazol



Benzimidazol

3.2 Weitere Eigenschaften von 1H-Benzotriazol

Der Chemie des 1H-Benzotriazols (**12**) und seiner Derivate wird schon seit längerer Zeit viel Interesse entgegengebracht. So beschäftigen sich zahlreiche Untersuchungen mit der Frage nach der Äquivalenz der Positionen 1, 2 und 3 des Heterocyclus^[57,58]. Aufgrund von NMR-Messungen und durch *ab initio*-Rechnungen kann gezeigt werden, dass grundsätzlich ein Gleichgewicht zwischen der 1H- (**12**), 2H- (**12a**) und der 3H-Form (**12b**) besteht (Abb. 3-3). Im Kristall konnte bisher nur die 1-substituierte Verbindung nachgewiesen werden, während in Lösung die verschiedenen Tautomere nebeneinander existieren. Die 2H-Form ist ortho-chinoid und hat dadurch vermutlich einen vergleichsweise geringeren aromatischen Charakter. Daher sollten die 1H- und die 3H-Form in größeren Anteilen im Gleichgewicht vorliegen und somit wahrscheinlicher mit eventuellen Partnern reagieren.

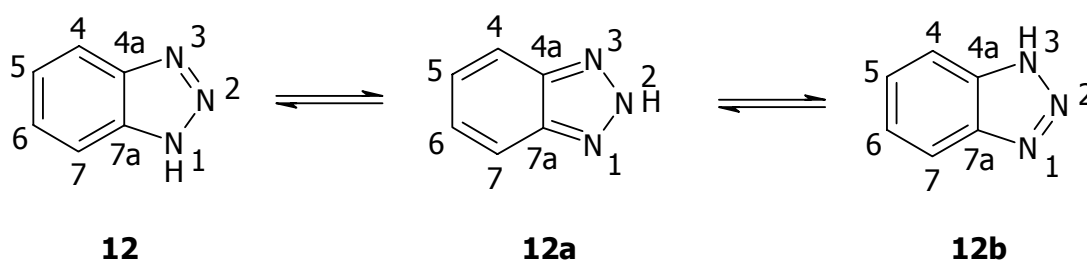


Abb. 3-3: Die tautomeren Formen des Benzotriazols.

Weiterhin gibt es viele grundlegende Arbeiten, die sich mit der Chemie von Triazol- und Benzotriazol-Derivaten, sowie mit deren Synthese beschäftigen^[59,60]. Dies ist ein Beleg dafür, dass diese heterocyclischen Verbindungen sowohl in der Praxis, als auch in der Forschung von großem Interesse sind. So wird z. B. 1-Hydroxybenzotriazol seit vielen Jahren als synthetisches Hilfsmittel bei der Peptidsynthese verwendet^[61].

Katritzky *et al.* haben vor einigen Jahren einen Übersichtsartikel veröffentlicht, in dem die Eigenschaften von 1H-Benzotriazol (**12**) als synthetisches Hilfsmittel in der Organischen Chemie beschrieben werden^[62]. Beispielsweise reagiert 1H-Benzotriazol (**12**) mit Aldehyden zu Hydroxyalkyl-Derivaten. Diese können unter Wasserabspaltung mit Aminen, Alkoholen oder Carbonsäuren zu sekundären oder tertiären Aminen^[63], Ethern oder Estern weiterreagieren (Abb. 3-4), wobei die Benzotriazol-Gruppe anschließend relativ leicht wieder abgespalten werden kann. Im Fall eines Halogensubstituenten wäre diese Reaktionssequenz nicht möglich, da die Ausgangsverbindung (ein geminales Halogenhydrin) aufgrund von

Instabilität nicht darstellbar ist. Somit stellt das Benzotriazol-Anion eine gute Fluchtgruppe dar und kann auf Grund seiner höheren Stabilität anstelle von Halogensubstituenten wie Brom oder Chlor eingesetzt werden.

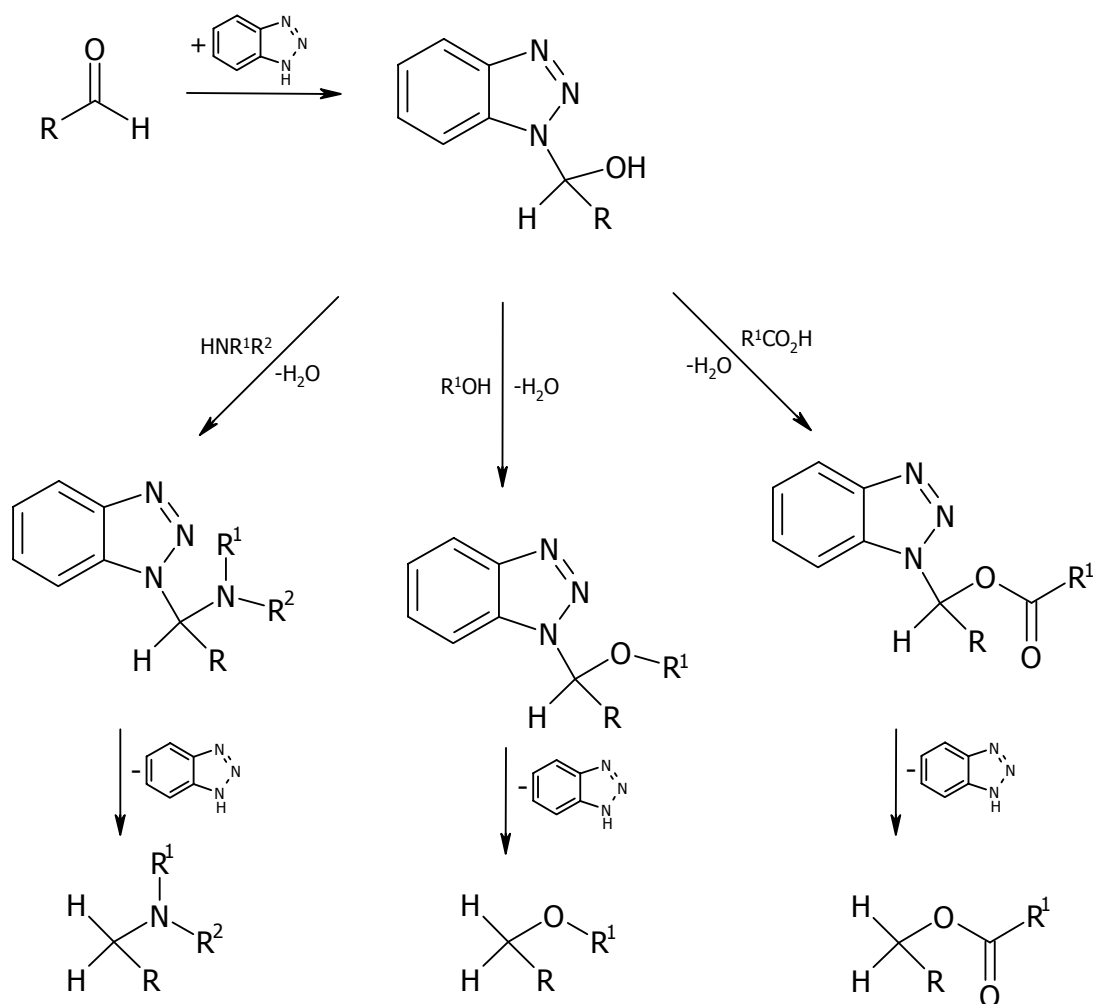


Abb. 3-4: 1H-Benzotriazol (**12**) als synthetisches Hilfsmittel.

Abgesehen von diesen Grundlagenforschungen, gibt es viele weitere Anwendungsgebiete im Bereich der Technik. Benzotriazol findet z. B. als Zuschlag für Polymere bei der Verklebung metallischer Werkstoffe Verwendung. Hierbei geht es weniger darum, die Eigenschaften des Polymers zu verändern, als vielmehr die antikorrodierende Wirkung auszunutzen, um eine Korrosion in der Klebefuge, die bereits erwähnte *bondline corrosion*, zu unterbinden.

4 Zielsetzung

Die sehr guten Kohäsionseigenschaften der neuesten Klebstoffgeneration haben zur Folge, dass die Schwachstelle eines Klebverbundes überwiegend im adhäsiven Bereich zu suchen ist. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an, dessen Ziel es ist, einen Beitrag zur Verbesserung der Festigkeiten von Klebverbindungen zu leisten, insbesondere durch eine Steigerung der Adhäsion.

Dies soll durch die Synthese von klassischen, niedermolekularen Haftvermittlern mit 1H-Benzotriazol (**12**) als metallspezifischer Komponente erreicht werden. Für die Verarbeitung mit unterschiedlichen Klebstoffen sollen verschiedene aromatische und aliphatische polymerspezifische Gruppen, wie beispielsweise Alkohole, Amine, Epoxide und ungesättigte Reste über verschieden lange Spacer an Benzotriazolsulfonsäureamide angebunden werden. Abbildung 4-1 zeigt ein allgemeines Strukturschema der geplanten Haftvermittler.

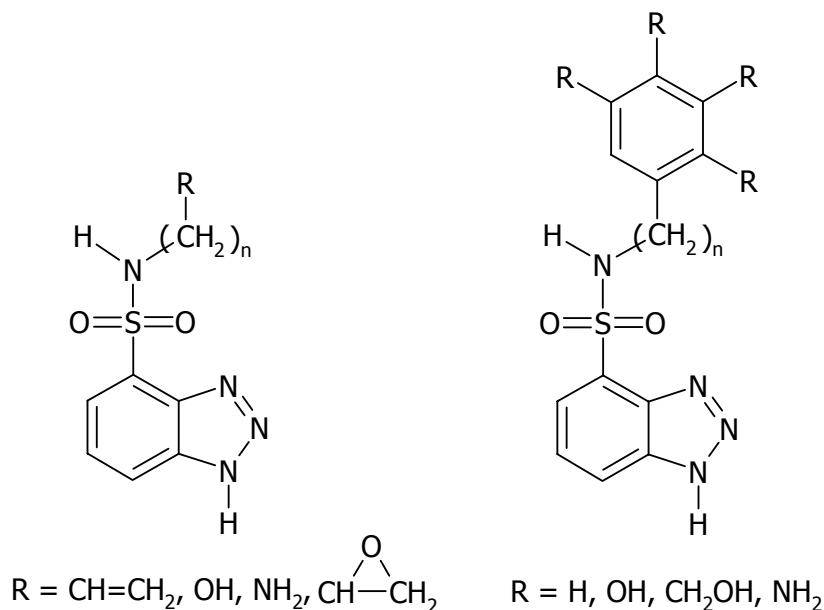


Abb. 4-1: Strukturschema der geplanten Benzotriazol-Haftvermittler.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten soll eine neue Klasse von Beschichtungsreagenzien, die polymergebundenen Haftvermittler, erschlossen werden. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, in denen die metallspezifische Benzotriazoleinheit über einen Spacer an eine polymere Matrix fixiert wird (Abb. 4-2). Mit ihrer Hilfe sollen die Metalloberflächen vollständig mit einer organischen Schicht überzogen werden, die dem Klebstoffpolymer optimale Anbindungsmöglichkeiten bietet.

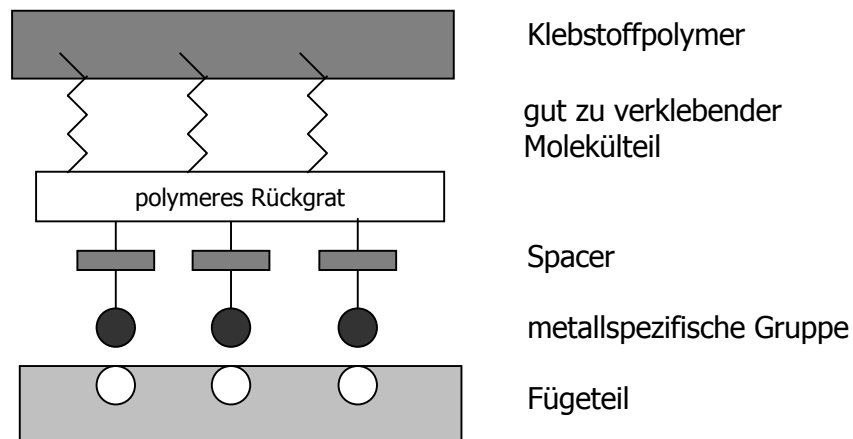


Abb. 4-2: Schematischer Aufbau der polymergebundenen Haftvermittler.

Wie in vorhergehenden Arbeiten festgestellt wurde, bewirkt der Einsatz von Phenolformaldehydharz-Primern eine deutliche Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von Metallklebungen^[64]. Aus diesem Grund sollen derartige Verbindungen zur Synthese polymergebundener Benzotriazole herangezogen werden. Des Weiteren soll die Benzotriazolgruppierung in Polyacrylate integriert werden. Zu diesem Zweck werden zunächst methylacrylatderivatisierte Benzotriazole hergestellt, welche anschließend mit einer matrixbildenden Acrylatverbindung copolymerisiert werden können.

Im Anschluss an die Synthesen der beschriebenen Verbindungen müssen diese auf ihre Funktion hin untersucht werden. Einerseits sollen hierzu Modellreaktionen durchgeführt werden, die zeigen, ob die polymerspezifischen Funktionalitäten in der Lage sind, mit entsprechenden Modellklebstoffen zu reagieren. Andererseits soll in Korrosionsversuchen untersucht werden, ob die substituierten Benzotriazole zu einer Anbindung an Metalloberflächen fähig sind.

Abschließend soll in Klebversuchen die tatsächliche Steigerung der Anfangs- und Langzeitbeständigkeit durch Verwendung der dargestellten klassischen und polymergebundenen Haftvermittler ermittelt werden. Dazu werden diese Verbindungen auf Aluminium-, Kupfer- und Edelstahlprobenkörper appliziert und mit verschiedenen Klebstoffarten gefügt. Zusätzlich wird der Einfluss von unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden für die Metalloberflächen auf die Festigkeiten von Klebverbunden untersucht.

5 Niedermolekulare Haftvermittler

5.1 Synthesepanung

Die meisten der in der Literatur beschriebenen Reaktionen von 1H-Benzotriazol (**12**) beziehen sich auf die Atome N-1, N-2 und N-3 des Heterocyclus, da diese ein großes Synthesepotential besitzen^[62]. Nach den Erläuterungen in Kapitel 3.1 über die Bindung von Benzotriazol an Metalloberflächen wird allerdings deutlich, dass Reaktionen an den beschriebenen Positionen für die geplante Modifikation nicht in Frage kommen, da alle drei Heteroatome für eine stabile Verankerung auf der Metalloberfläche benötigt werden (Abb. 5-1). Für Verknüpfungsreaktionen stehen somit nur die Positionen 4-7 des Carbocyclus zur Verfügung.

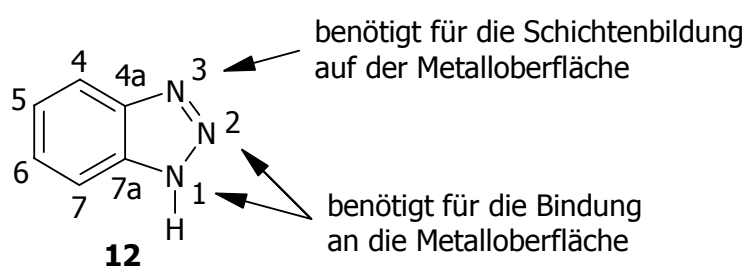


Abb. 5-1: Nicht nutzbare Positionen bei der Modifizierung von 1H-Benzotriazol (**12**).

Eine geeignete Gruppe zur Einführung funktioneller Reste stellen Sulfonsäuren dar. Da die direkte Umsetzung von Sulfonsäuren zu Sulfonamiden abgesehen von einigen gelungenen Synthesen^[65] schwierig ist, sollte man von einer Chlorsulfonyl-Gruppe ausgehen.

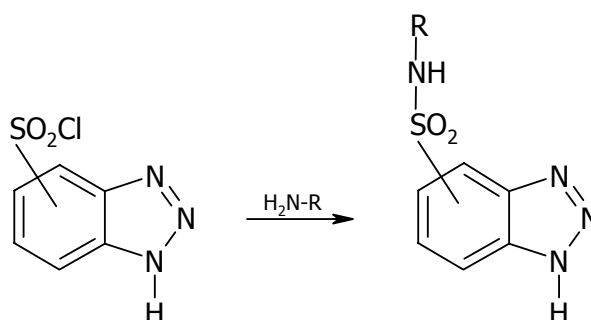


Abb. 5-2: Darstellung von Sulfonamiden.

Bei der Wahl der polymerspezifischen Reste kommen für den Einsatz mit den in Abschnitt 2.7 vorgestellten Klebstoffsystemen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen in Betracht. Dazu zählen u.a. Hydroxy-, Amino- und Epoxidfunktionen. Speziell für den in dieser Arbeit eingesetzten Epoxidharzklebstoff eignen sich ebenfalls blockierte Isocyanat-Funktionen als polymerspezifische Gruppe, da dieses Klebstoffsystem mit blockierten Isocyanaten ausgehärtet werden kann. Bei Verwendung von Acrylatklebstoffsystemen stellen polymerisationsfähige Doppelbindungen geeignete funktionelle Gruppen dar. Abbildung 5-3 zeigt eine Übersicht über die zur Synthese von Haftvermittlern in Frage kommenden polymerspezifischen Gruppen.

Funktionalisierung	Struktur		
	aliphatisch	aromatisch	benzylisch
Hydroxy-			
Amino-			
block. Isocyanat			
Epoxy-			
ungesättigt			

Abb. 5-3: Funktionelle Gruppen zur Darstellung von Haftvermittlern.

5.2 Synthesen

5.2.1 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid als Basis- verbindung

1H-Benzotriazol (**12**) ist durch eine Cyclisierungsreaktion, ausgehend von o-Phenylendiamin (**13**), in guten Ausbeuten direkt zugänglich^[66]. Als Cyclisierungsmittel verwendet man Natriumnitrit, das unter sauren Bedingungen das elektrophile Nitrosylkation NO^+ bildet. Dieses greift eine der beiden aromatischen Aminogruppen des o-Phenylendiamins (**13**) unter Bildung des N-Nitrosammoniumsalzes (**13a**) an (Abb. 5-4). Dieses sehr instabile Salz lagert sich zum Diazohydroxid (**13b**) um, das unter Wasserabspaltung zum Diazoniumkation (**13c**) weiterreagiert.

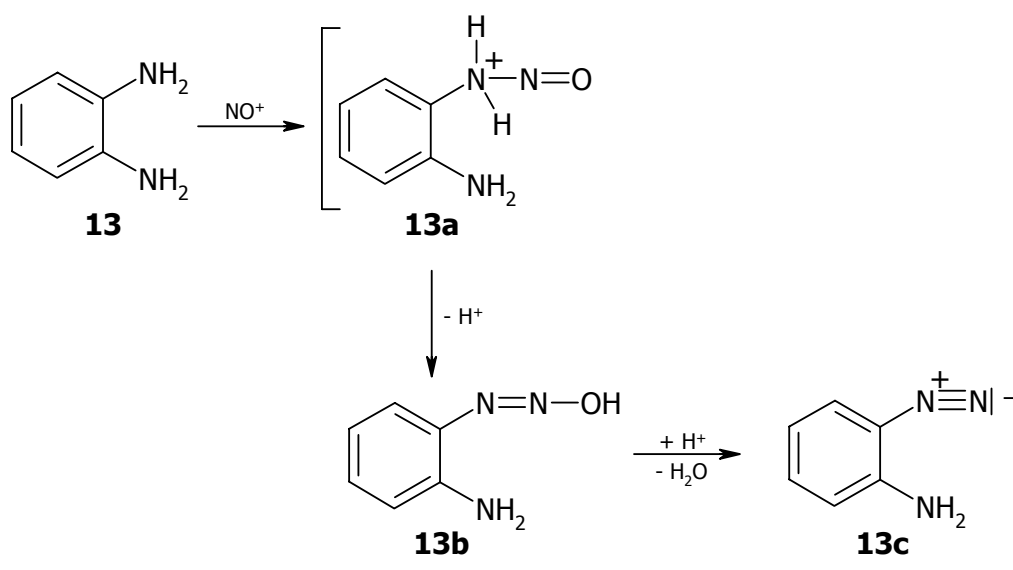


Abb. 5-4: Reaktion von o-Phenylendiamin (**13**) mit NO^+ .

Die eigentliche Cyclisierungsreaktion ist eine intramolekulare Substitution unter Abgabe eines Protons (Abb. 5-5), die nahezu quantitativ verläuft.

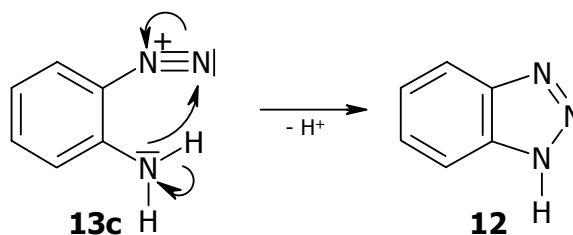


Abb. 5-5: Cyclisierung zu 1H-Benzotriazol (**12**).

Bei der Darstellung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure (**14**) handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution durch SO_3 am Carbocyclus des 1H-Benzotriazols (**12**). Um eine Steuerung in die 4-Position zu gewährleisten wird die Reaktion in Gegenwart von rotem Quecksilberoxid in einem Gemisch aus Oleum und konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt.

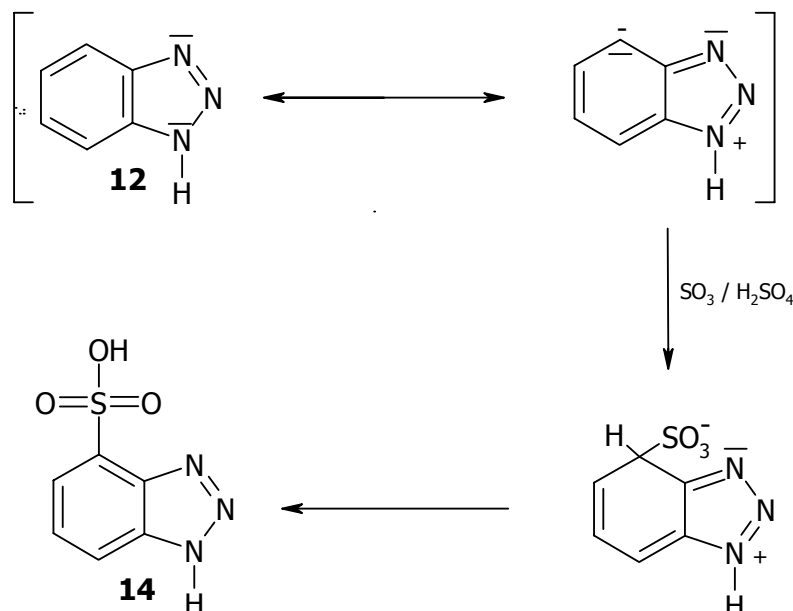


Abb. 5-6: Sulfonierung von 1H-Benzotriazol (**12**) zu 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure (**14**).

In älterer Literatur^[66] wird eine Ausbeute von 57 % angegeben, wobei nicht berücksichtigt wurde, dass das nichtumgesetzte Edukt zurückgewonnen werden kann. In jüngeren Arbeiten von B. Meyer-Roscher konnte die Reaktionsführung optimiert werden und die Ausbeute auf 90 % gesteigert werden^[67].

Da Sulfonsäuren im Allgemeinen nur in schlechten Ausbeuten direkt zu Sulfonamiden umgesetzt werden können, ist es sinnvoll von einem aktivierten Chlorsulfonyl-Derivat auszugehen^[68]. Zur Überführung einer Carbonsäurefunktion in ein Säurechlorid gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die Übertragung dieser Reaktionen auf Sulfonsäuren scheitert aber in den meisten Fällen an der wesentlich schwächeren Reaktivität der Sulfonsäuren. Während Carbonsäuren häufig schon bei Raumtemperatur umgesetzt werden können, finden gleichartige Umsetzungen bei Sulfonsäuren erst bei höheren Temperaturen statt. So beschrieben schon 1944 Allen, Bell und Wilson, dass Versuche, die Sulfonsäure von 1H-Benzotriazol (**12**) mit gängigen Methoden in das Sulfochlorid zu überführen, scheitern^[69]. Auch die direkte Einführung einer Chlorsulfonylgruppe mit Hilfe von Chlorsulfonsäure ist nicht zu realisieren.

Einen wichtigen Hinweis auf die Synthesebedingungen unter denen eine Chlorierung durchzuführen ist, liefert die Vorschrift für die Chlorierung von Naphthalin-1,5-disulfonsäure (**15**). Hierbei wird nicht die freie Sulfonsäure als Edukt eingesetzt, sondern das entsprechende Di-Natriumsalz (**16**) verwendet.

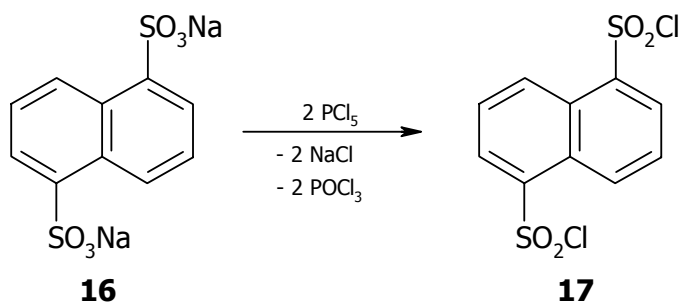


Abb. 5-7: Darstellung von Naphthalin-1,5-disulfochlorid (**17**).

Die Übertragung dieser Reaktion auf die 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure (**14**) ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden. Es ist bekannt, dass hohe Reaktionstemperaturen bei aromatischen Sulfonsäuren unter SO_2 -Abspaltung leicht zu kernchlorierten Verbindungen führen. Auch durch einen zu hohen Überschuss an Chlorierungsreagenz ist diese Reaktion begünstigt (Abb. 5-8)^[67].

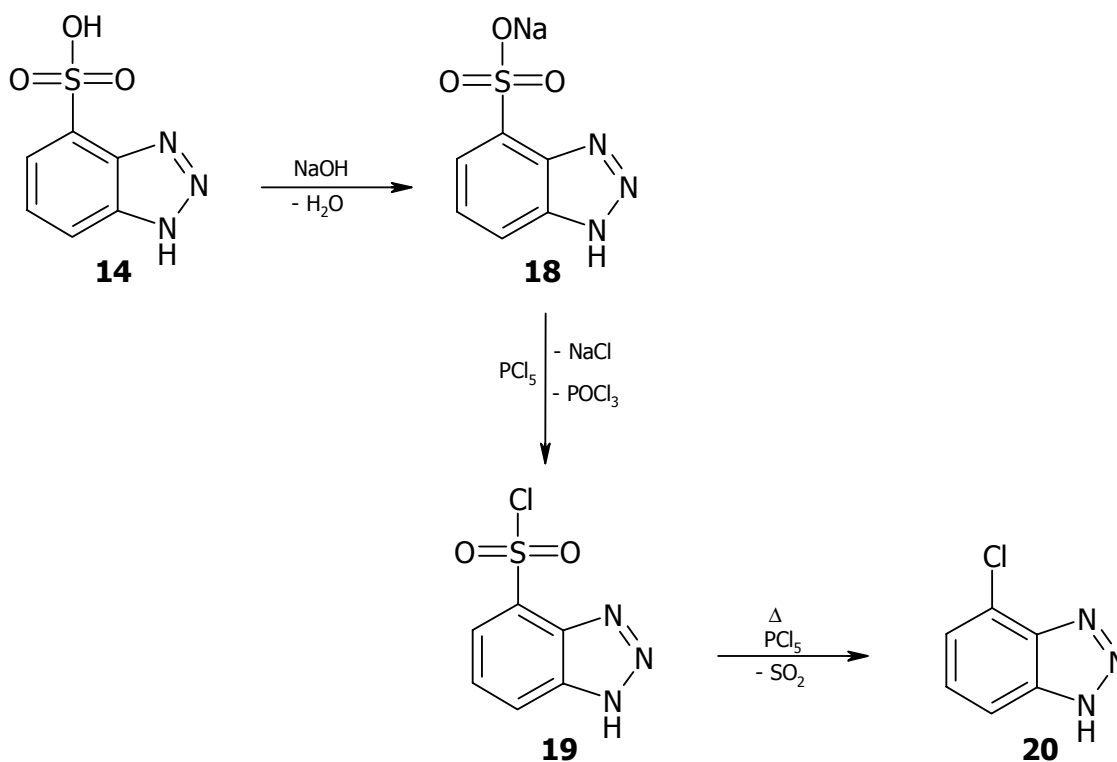


Abb. 5-8: Darstellung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) mit Folgereaktion zu 4-Chlorbenzotriazol (**20**).

In der Literatur sind Versuche beschrieben, in denen es gelungen ist, die Einflüsse von Temperatur und Menge an PCl_5 so einzustellen, dass das gewünschte Produkt 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 51%iger Ausbeute erhalten werden konnte^[67]. Die Edukte 1H-Benzotriazol-4-natriumsulfonat (**18**) und Phosphorpentachlorid sind allerdings so reaktiv, dass die Chlorierung bereits beim Zusammengeben der beiden Komponenten einsetzt. Wird die Reaktionsmischung dann wie beschrieben sofort auf 110 °C erhitzt, verläuft die Reaktion in vielen Fällen so exotherm, dass unter starker SO_2 -Entwicklung ein nicht näher identifizierbarer schwarzer Feststoff entsteht.

In zahlreichen Versuchen konnten die Bedingungen so abgestimmt werden, dass die Exothermie der Reaktion kontrolliert abgefangen werden kann^[72]. Dazu werden die Reaktanden bei Raumtemperatur zusammengegeben und zunächst langsam gerührt bis keine Reaktion mehr zu erkennen ist. Um die Reaktion zu Ende zu führen wird die Temperatur innerhalb von 4 h in 5 °C-Schritten auf 80 °C erhöht und stets darauf geachtet, dass keine zu starke Gasentwicklung eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt mit Chloroform, woraus das Produkt sehr gut kristallisiert. Auch die Ausbeute konnte geringfügig auf 53% gesteigert werden. Ein genaues Einhalten der Reaktionsbedingungen ist allerdings unerlässlich, da bereits kleinste Veränderungen ausreichen, um die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte zu begünstigen.

Zur Absicherung der spektroskopischen Charakterisierung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) und um Informationen über die molekulare Packung zu erhalten, wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der Erhalt farbloser Kristalle gelingt durch Kristallisation aus Chloroform. Die Struktur ist in Abbildung 5-7 dargestellt.

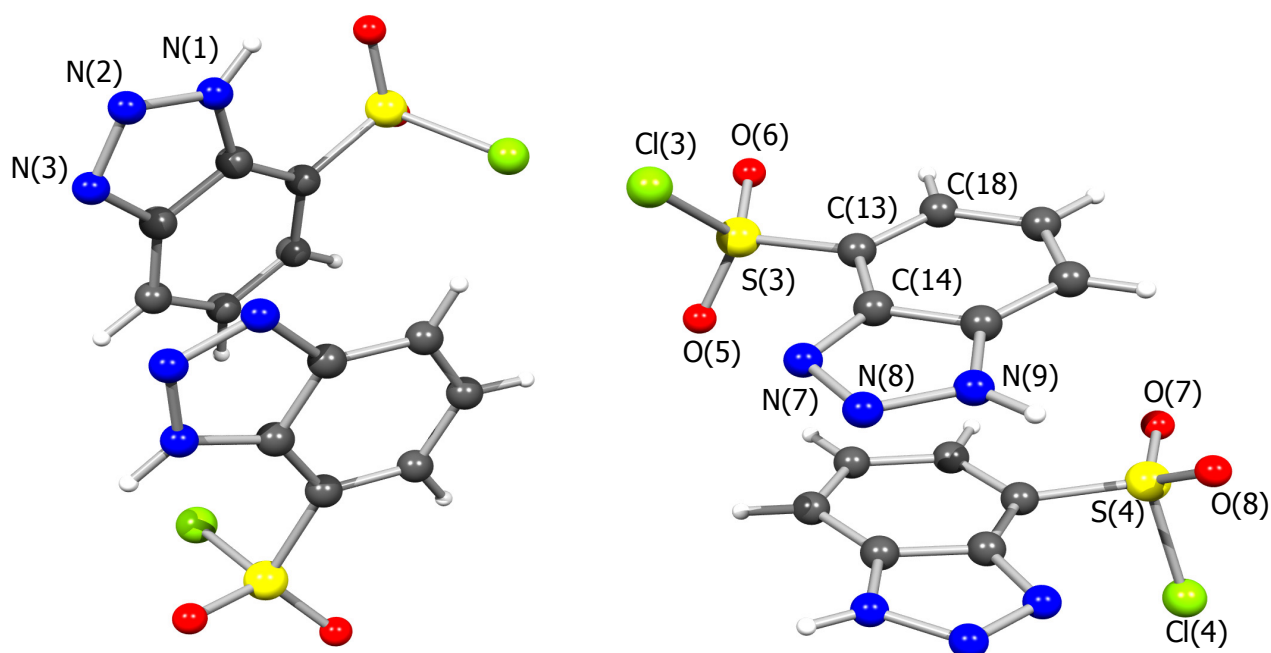


Abb. 5-7: Struktur von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N(1)-N(2) 134.5, N(2)-N(3) 130.5, Cl(3)-S(3) 198.2, S(3)-O(5) 141.0, S(3)-O(6) 144.2, S(3)-C(13) 174.6, N(7)-N(8) 130.6, N(8)-N(9) 133.9; Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C(14)-C(13)-S(3) 121.7, C(18)-C(13)-S(3) 119.5, C(14)-C(13)-C(18) 118.8.

1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) bildet Kristalle der Raumgruppe P-1. In der Elementarzelle ($a = 980.0$ pm, $b = 1200.7$ pm, $c = 1604.3$ pm, $\alpha = 75.92^\circ$, $\beta = 83.05^\circ$, $\gamma = 67.54^\circ$, $V = 1691.33 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.709 \text{ mg/m}^3$) liegen vier Formeleinheiten vor. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten röntgenkristallographisch bestimmt werden. Die Atome S(4), O(7), O(8) und Cl(4) können jeweils zwei unterschiedliche Positionen einnehmen, in Abb. 5-7 ist eine der möglichen Anordnungen dargestellt.

Die Benzotriazolringe sind planar und die Schwefelatome liegen in der Ringebene. Die Sauerstoffatome am Schwefel liegen nur leicht außerhalb der Ringebene, während die Chloratome deutlich aus dieser herauszeigen. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen den Erwartungen^[70]. So findet man für die C-S-Abstände Werte von 174.2 pm sowie C-N-Bindungslängen zwischen 134 und 138 pm

Bemerkenswert ist, dass das Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid in zwei unterschiedlichen tautomeren Formen kristallisiert. Während die beiden rechts dargestellten Moleküle in Abb. 5-7 als 1H-Tautomer vorliegen, handelt es sich bei den beiden links dargestellten Moleküle um das 3H-Tautomer. Zwischen den beiden Molekülen einer tautomeren Form kommt es zu einer Art Dimerisierung. Abbildung 5-8 zeigt eine Aufsicht auf das 1H-Dimer. Die beiden 1H-Tautomere liegen ebenso wie die 3H-Tautomere fast parallel übereinander und sind lediglich um 15° gegeneinander verdreht, so dass die Kohlenstoffatome der Carbocyclen „auf Lücke“ stehen. Ein weiterer Unterschied zwischen den Molekülpaaren ist, dass die Chloratome des 3H-Dimers in die Ebene zwischen den Molekülen ragen, während sie im 1H-Dimer außerhalb liegen.

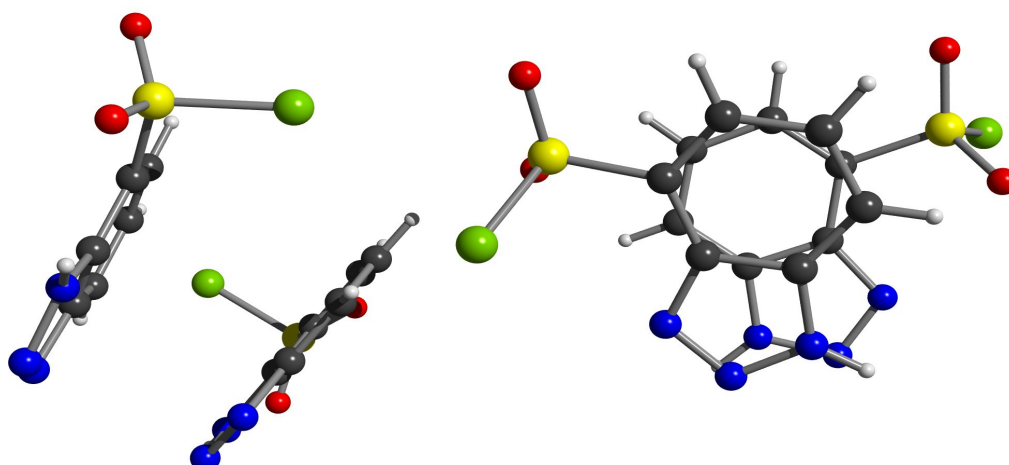


Abb. 5-8: Aufsicht auf die Elementarzelle von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**).

Diese Untersuchungen zeigen zum ersten Mal das 3H-Tautomer im Kristall. Betrachtet man die Ergebnisse in Zusammenhang mit den in Kapitel 3.1 vorgestellten Modellen zur Anlagerung von Benzotriazol auf der Metalloberfläche, so stellt man fest, dass nur die 1H-Tautomere in die Überlegungen einbezogen wurden. Da sowohl in Lösung als auch, wie hier gezeigt, im Kristall die 3H-Tautomere eine Rolle spielen, stellt sich die Frage, ob die Anbindung des Benzotriazols nicht auf andere Art erfolgt.

5.2.2 Sulfonsäureamide

Die Reaktion von Sulfochloriden mit Aminen verläuft analog der Schotten-Baumann-Reaktion, bei der Carbonsäurechloride mit Aminen zu Amiden reagieren. Hierbei wird eine anorganische Base als Säurefänger für das bei der Reaktion freiwerdende HCl eingesetzt, während bei der Einhorn-Variante Pyridin als Säurefänger verwendet wird. Auch andere organische Basen können als Säurefänger dienen. Bei der Synthese von Sulfonamiden ist es darüber hinaus gebräuchlich, die benötigten (preiswerten) Amine in doppelter stöchiometrischer Menge einzusetzen.

Eine häufig auftretende Nebenreaktion bei der Synthese von Sulfonamiden ist die Bildung von Sulfonimiden (Abb. 5-9).

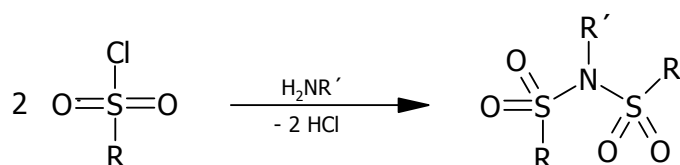


Abb. 5-9: Bildung von Sulfonimiden.

Die Menge der gebildeten Sulfonsäureimide ist abhängig von der Reaktionsführung. Wird das Sulfochlorid vorgelegt und das Amin dann dazu gegeben, so bildet sich bevorzugt das Sulfonimid. Andererseits lässt sich die Bildung der Sulfonimide stark unterdrücken, wenn man die lokale Konzentration an Sulfochlorid niedrig hält, indem man das Amin vorlegt. Aber auch bei dieser Reaktionsführung kann die Entstehung dieses unerwünschten Nebenproduktes nicht vollständig verhindert werden. Das Reaktionsprodukt wird daher unter stark basischen Bedingungen aufgearbeitet. Diese Behandlung führt zu einer Spaltung des Sulfonimids unter Bildung der Sulfonsäure und des gewünschten Sulfonamids (Abb. 5-10).

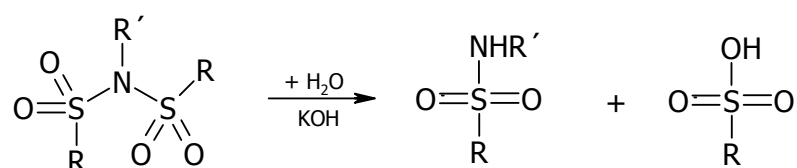
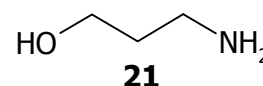


Abb. 5-10: Spaltung des Sulfonimids durch KOH.

5.2.2.1 Hydroxyfunktionalisierte Benzotriazole

Hydroxyfunktionalisierte Verbindungen stellen wirksame polymerspezifische Gruppen für die Verklebung mit Epoxidharzen dar. So können beispielsweise Hydroxymethylgruppen Kondensationsreaktionen mit dem Epoxidharz eingehen. Phenolische OH-Gruppen reagieren mit den Oxiranringen zu Ethern^[71]. Aus diesem Grund sollen neben aliphatischen Alkoholen auch Verbindungen mit phenolischen bzw. benzylicen Hydroxyfunktionen als polymerspezifische Gruppen eingesetzt werden. Die Verknüpfung zwischen Benzotriazol als metallspezifischer Gruppe und den polymerspezifischen Gruppen soll wie oben beschrieben über eine Amidbindung erfolgen. Legt man 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) als Basis für die Haftvermittler zu Grunde, ist eine Vielzahl von hydroxyfunktionalisierten Aminoverbindungen zugänglich.

Für die Umsetzung mit einem aliphatischen Alkohol wird das kommerziell erhältliche 3-Aminopropanol (**21**) eingesetzt. Um Haftvermittler mit phenolischen OH-Gruppen herzustellen, werden



sowohl Di-, als auch Trihydroxy-Aminderivate synthetisiert. Abb. 5-11 zeigt die Darstellung von 3,4-Dihydroxybenzylamin (**24**) und 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin (**25**) aus den jeweiligen Dimethoxy-Vorstufen (**22**, **23**) durch Etherspaltung. Diese beiden Verbindungen variieren lediglich in der Länge des Spacers, so dass mögliche Unterschiede der resultierenden Klebfestigkeiten ausschließlich auf diesen Unterschied zurückzuführen sind.

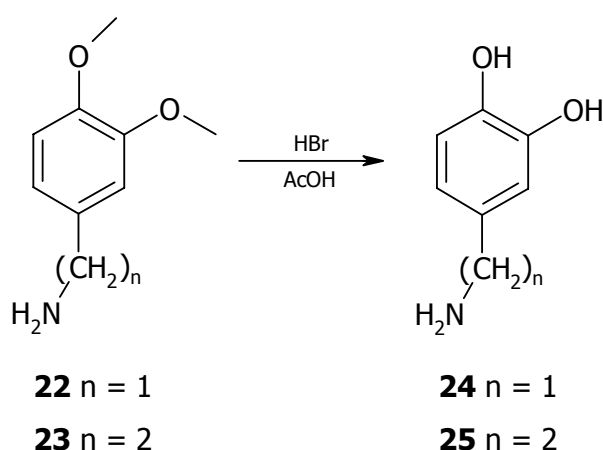


Abb. 5-11: Darstellung der Dihydroxy-Verbindungen **24** und **25**.

Während die Darstellung der Dihydroxy-Verbindungen **24** und **25** in guten Ausbeuten in einer Einstufen-Reaktion erfolgt, ist zur Synthese von Trihydroxybenzylaminen eine

mehrstufige Reaktionsfolge erforderlich. Die phenolischen Hydroxygruppen von 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd (**26**) werden zunächst durch Methylierung geschützt.

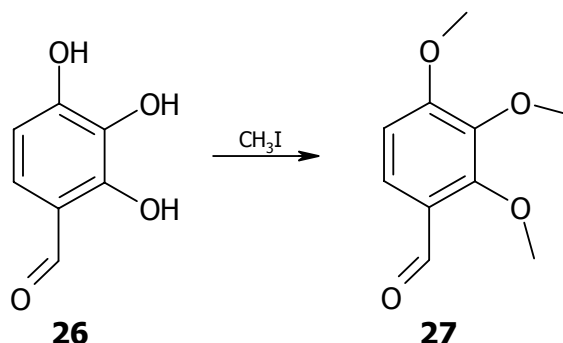
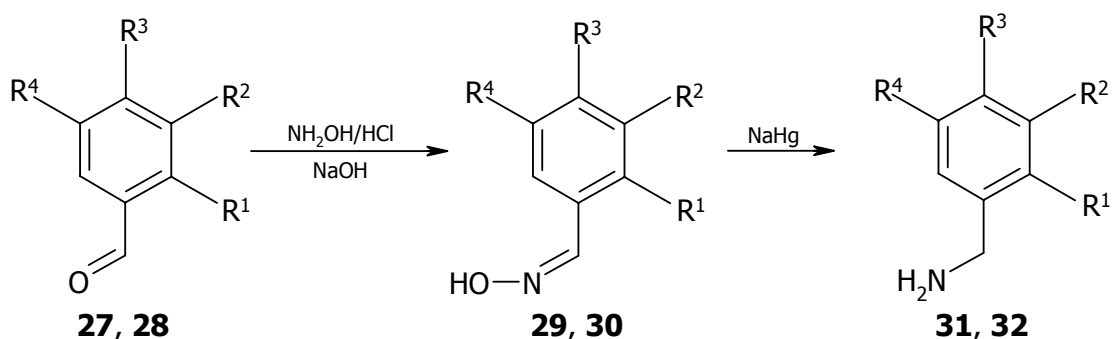


Abb. 5-12: Darstellung von 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (**27**).

Ausgehend von Verbindung **27** und dem kommerziell erhältlichen 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (**28**) folgt eine zweistufige Umsetzung zu den entsprechenden Benzylaminen (**31**, **32**). Dazu wird die Aldehydfunktion zunächst durch Reaktion mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in das Oxim überführt, welches durch Behandlung mit 1,5%igem Natriumamalgam in guten Ausbeuten zum Benzylamin reduziert werden kann.



R	Produkte
$R^{1,2,3} = \text{OCH}_3, R^4 = \text{H}$	27, 29, 31
$R^{2,3,4} = \text{OCH}_3, R^1 = \text{H}$	28, 30, 32

Abb. 5-13: Synthese der Trimethoxybenzylamine **31** und **32**.

Durch abschließende Etherspaltung mit Bromwasserstoff und Eisessig können die beiden Trihydroxybenzylamine 2,3,4-Trimethoxybenzylamin (**33**) und 3,4,5-Trihydroxybenzylamin (**34**) in 80 bzw. 84%iger Ausbeute erhalten werden (Abb. 5-14).

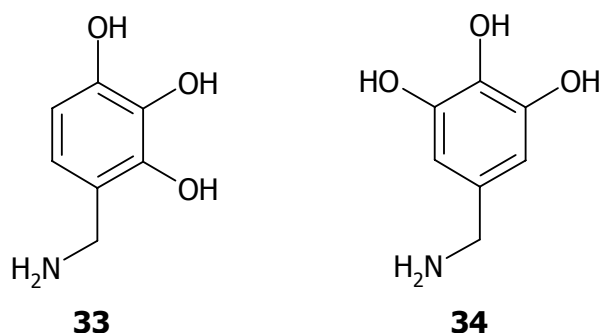


Abb. 5-14: Trihydroxybenzylamine.

Um einen Haftvermittler zu entwickeln, der sowohl phenylische als auch benzyliche Hydroxyfunktionen trägt und somit zu einer stärkeren Vernetzung mit dem Klebstoffpolymer fähig sein sollte, wird 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (**37**) dargestellt. Die Synthese wird derart durchgeführt, dass 4-Nitrophenol (**35**) zuerst chlormethyliert und die Chlormethylgruppe dann hydrolysiert wird. Durch anschließende Reduktion der Nitrogruppe lässt sich 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (**37**) in 47%iger Ausbeute über alle Stufen darstellen.

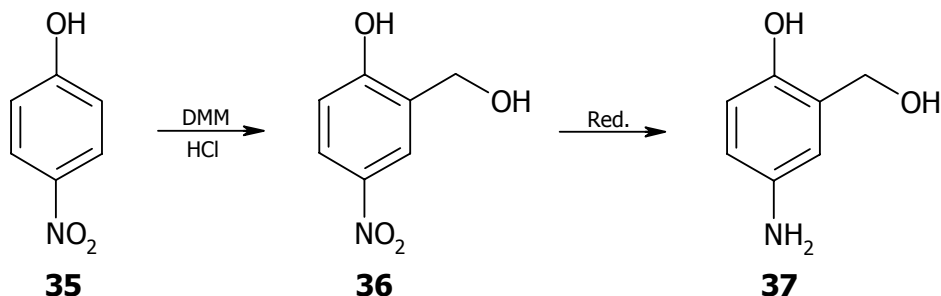


Abb. 5-15: Synthese von 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (**37**).

Zur Einführung einer nur mit benzylicher OH-Funktion funktionalisierten polymerspezifischen Gruppe wird 4-Hydroxymethylbenzylamin (**39**) synthetisiert. Dieser Verbindung wird gegenüber dem kommerziell erhältlichen 4-Hydroxymethylanilin der Vorzug gegeben, da die benzyliche Amin-Funktion eine deutlich größere Reaktivität aufweist als die phenylische. Dadurch sollte die Umsetzung mit der Chlorsulfonsäuregruppe unter mildereren Bedingungen vonstatten gehen. Die Synthese von 4-Hydroxymethylbenzylamin (**39**) erfolgt ausgehend von 4-Cyanobenzoessäuremethylester (**38**) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Abb. 5-16).

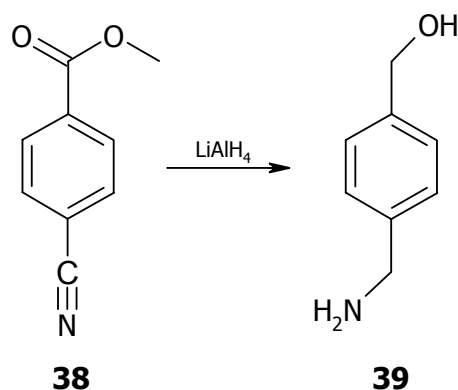


Abb. 5-16: Reduktion von 4-Cyanobenzoesäuremethylester (**38**).

Durch vorausgehende Versuche konnte gezeigt werden, dass sich die Einführung eines aliphatischen Spacers positiv auf die Langzeitstabilität von Klebverbunden auswirkt^[72]. Des Weiteren wurden die besten Festigkeitswerte mit Hydroxymethylgruppen am Aromaten erzielt. Aufgrund dieser Kenntnisse soll als zusätzliche hydroxyfunktionalisierte polymer-spezifische Gruppe 3-Aminopropyl-[3',5'-bis(hydroxymethyl)phenyl]ether (**42**) synthetisiert werden. Dazu wird zunächst 3-Aminopropanol (**21**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid in 1-Amino-3-chlorpropan (**40**) überführt. Dieses wird mit 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (**41**), welches durch Reduktion von Dimethyl-5-hydroxyisophthalsäure mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten wird, unter basischen Bedingungen umgesetzt. Als Produkt erhält man in 73%iger Ausbeute 3-Aminopropyl-[3',5'-bis(hydroxymethyl)phenyl]ether (**42**).

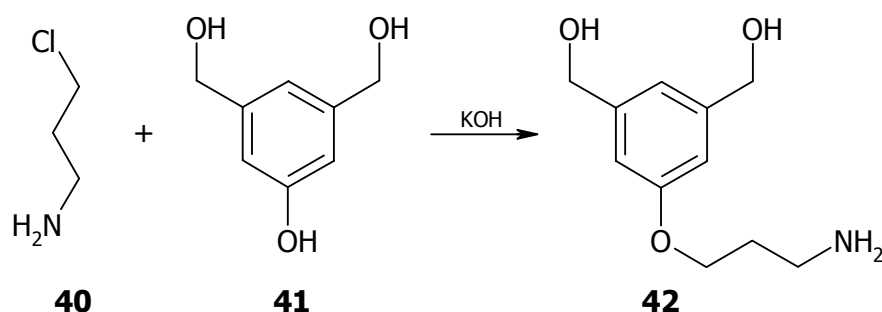


Abb. 5-17: Darstellung von 3-Aminopropyl-[3',5'-bis(hydroxymethyl)phenyl]ether (**42**).

Die Umsetzungen der hydroxyfunktionalisierten Amine **21**, **24**, **25**, **33**, **34**, **37**, **39** und **42** mit 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) erfolgen in absolutem Methanol. Abb. 5-18 zeigt eine Übersicht der synthetisierten Haftvermittler.

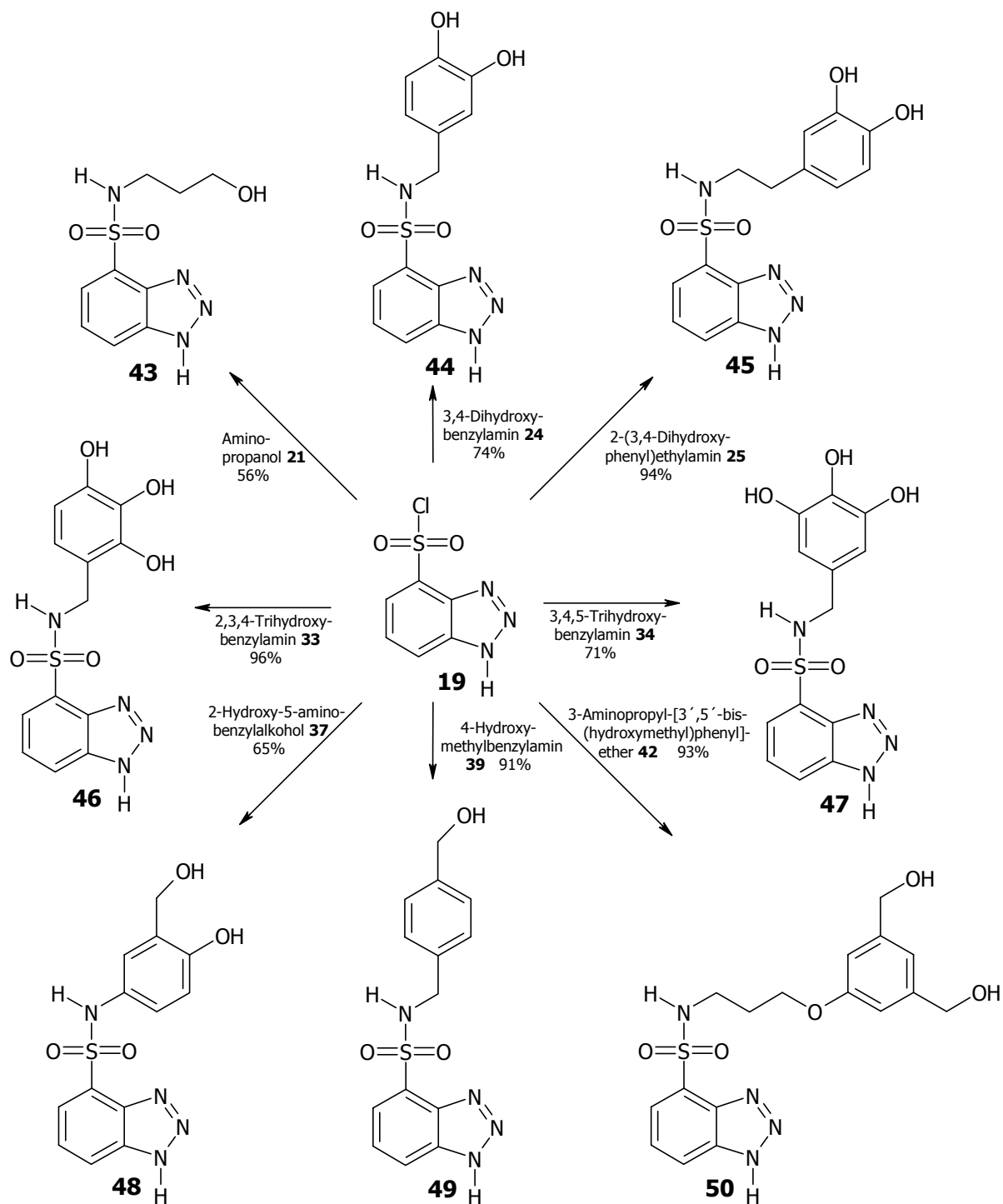


Abb. 5-18: Hydroxyfunktionalisierte Haftvermittler auf Basis von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**).

Die Reaktion von 3-Aminopropanol (**21**) mit dem Säurechlorid (**19**) führt vornehmlich zu dem gewünschten 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-hydroxypropyl)amid (**43**). Bisher

können allerdings keine höheren Ausbeuten erzielt werden, da die konkurrierende Esterbildung nicht vollständig unterbunden werden kann.

Die beiden dihydroxyfunktionalisierten Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4-dihydroxybenzyl)amid (**44**) und 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-ethyl]amid (**45**) können ebenso wie die Trihydroxyphenyl-Derivate 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2,3,4-trihydroxybenzyl)amid (**46**) und 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4,5-trihydroxybenzyl)amid (**47**) in guten Ausbeuten dargestellt werden.

1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid (**48**) kann durch die Reaktion von 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (**37**) mit dem Säurechlorid (**19**) in 65%iger Ausbeute erhalten werden. Die etwas geringere Ausbeute im Vergleich zu den übrigen Umsetzungen in Abb. 5-18 ist auf die geringere Basizität der aromatischen Aminogruppe zurückzuführen, die die Reaktivität dieser Funktion herabsetzt.

Die Darstellung der Verbindungen 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid (**49**) und 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[3-(3,5-bis{hydroxymethyl}phenoxy)-propyl]amid (**50**) können problemlos durchgeführt werden.

5.2.2.2 Aminofunktionalisierte Benzotriazole

Wie bereits in Kapitel 2.7.1 beschrieben, haben Amine einen katalytischen Einfluss auf den Härtingsprozess von Epoxidharz-Dicyandiamid-Systemen. Einfache Amine lagern sich unter Ausbildung von β -Hydroxyamin-Derivaten an Glycidylverbindungen an.

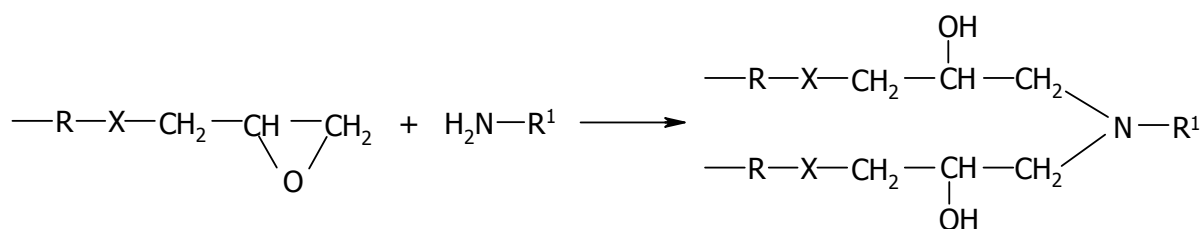


Abb. 5-19: Additionsreaktion von Aminen an Glycidylverbindungen.

Durch den Einsatz des Härters Dicyandiamid (**5**) kommt es zu einer Vernetzung des Klebstoffes, bei der technisch etwa 12 Epoxidequivalente pro Mol Dicyandiamid verbraucht werden.

Während aliphatische Amine bereits bei Raumtemperatur schnell an den Oxiranring addieren, reagieren aromatische Amine weitaus langsamer. Sie benötigen zur vollständigen Vernetzung erhöhte Temperaturen und gegebenenfalls einen Katalysator.

Unter diesen Gesichtspunkten sollen zwei Haftvermittler dargestellt werden, die als polymer-spezifische Gruppe eine aliphatische bzw. eine aromatische Aminofunktion tragen. Als Ausgangsverbindung wird wiederum 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) verwendet, welches mit den kommerziell erhältlichen Aminen 1,3-Diaminopropan (**51**) und 4-(2-Aminoethyl)anilin (**52**) umgesetzt wird.

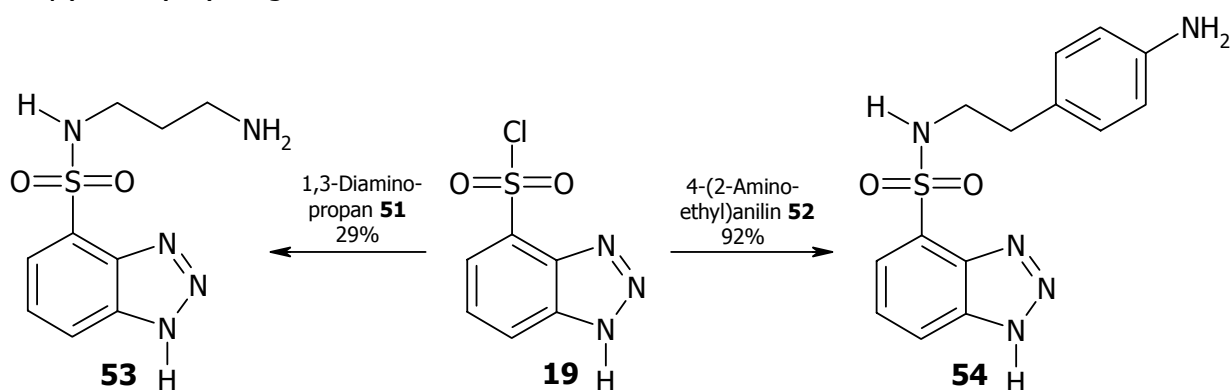


Abb. 5-20: Synthese von aminofunktionalisierten Haftvermittlern.

1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-aminopropyl)amid (**53**) lässt sich bisher nur in geringer Ausbeute darstellen. Eine mögliche Ursache könnte die Bifunktionalität des eingesetzten Amins sein, da es zum einen an beiden Aminofunktionen zur Reaktion mit dem Säurechlorid kommen kann und zum anderen wie in Abschnitt 5.2 beschrieben die Bildung von Iminen nicht vollständig unterbunden werden kann. Durch die basische Aufarbeitung des Rohproduktes können die Nebenprodukte zwar gespalten und anschließend abgetrennt werden, aber eine Erhöhung der Ausbeute konnte bisher nicht erzielt werden. Dagegen gelingt die Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid (**54**) in sehr guten Ausbeuten. Die selektive Reaktion an der aliphatischen Aminofunktion ist auf die geringere Reaktivität der aromatischen Aminofunktion zurückzuführen.

5.2.2.3 Benzotriazole mit blockierter Isocyanatfunktion

Die Darstellung eines Haftvermittlers mit blockierter Isocyanatfunktion erfolgt in struktureller Analogie zu Härter- bzw. Beschleunigermoleküle für heißhärtende Epoxidharze wie z. B. dem latenten Beschleuniger Monuron (**6**). Ähnlich wie dieser soll der geplante Haftvermittler als oberflächengebundener Härter fungieren. Auf diesem Weg findet neben der im Inneren des Harzes durch den beigemischten Härter gestarteten Polymerisation eine vom Grenzbereich ausgehende Vernetzung statt.

Bei den blockierten Isocyanaten liegen die Isocyanatfunktionen durch die Verwendung geeigneter Blockierungsreagenzien chemisch modifiziert in inaktiver Form vor. Erst durch die sogenannte Entkappingsreaktion – die meistens durch einfaches Erhitzen eingeleitet wird – bildet sich unter Abspaltung des Blockierungsreagenzes das freie Isocyanat. Beim Einsatz dieser Verbindungen in Klebverbunden unter Verwendung von heißhärtenden Epoxidharzen kann der Härtungsvorgang zur gleichzeitigen Entkappung von oberflächengebundenen Isocyanatfunktionen führen.

Als Reagenz zur Einführung einer blockierten Isocyanatfunktion in das 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) wird N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff (**57**) verwendet. Dieser ist leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Umsetzung von 4-Nitrophenylisocyanat (**55**) mit Dimethylamin zum N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)-harnstoff (**56**) und anschließende katalytische Reduktion der Nitrofunktion zugänglich.

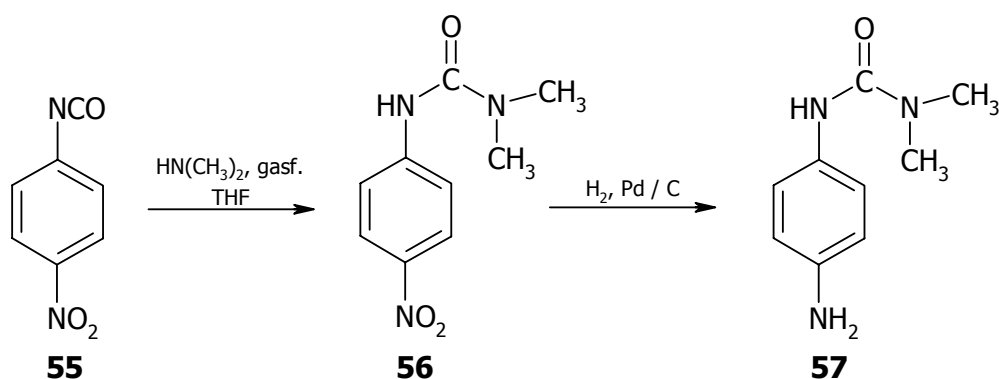


Abb. 5-21: Synthese des N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoffs (**57**).

M. Haufe zeigte, dass die Synthese des blockierten Isocyanates **57** alternativ über die einseitige Umsetzung von 1,4-Phenylendiamin mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid möglich ist^[32].

Die Umsetzung des Säurechlorids **19** mit N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff (**57**) erfolgt in Methanol und führt in sehr guter Ausbeute zum gewünschten Produkt 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethylcarbamoylamino)phenyl]amid (**58**).

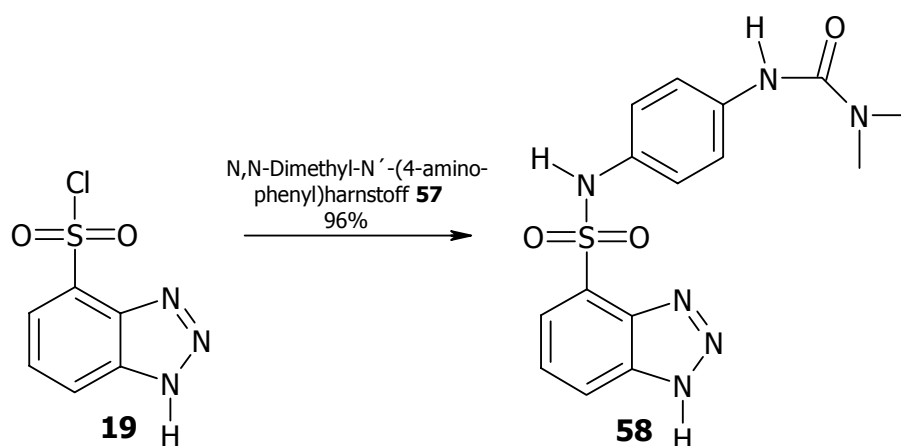


Abb. 5-22: Umsetzung des Säurechlorids **19** mit dem N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)-harnstoff (**57**).

Die thermische Entkappung von **58**, die während des Aushärtungsprozesses des Klebstoffsystems auftritt, führt zum Haftvermittler mit freier Isocyanatfunktion (**59**).

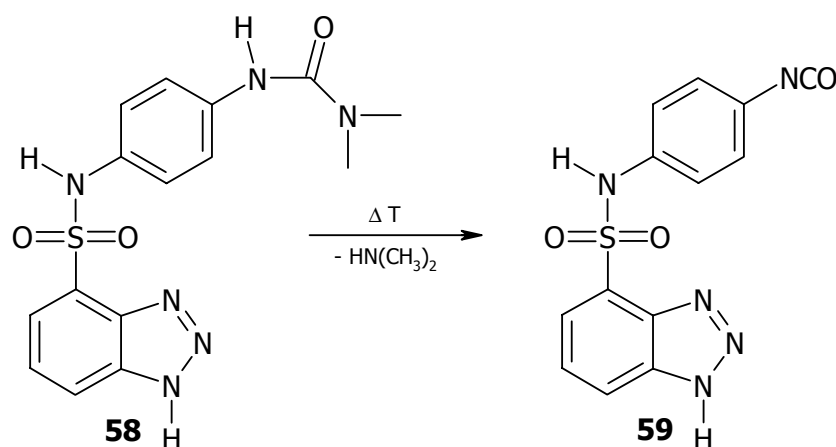


Abb. 5-23: Thermische Entkappingsreaktion von **58**.

5.2.2.4 Epoxyfunktionalisierte Benzotriazole

Bei Verklebungen mit einem heißhärtenden Epoxidharz sollten Haftvermittler mit einem Oxiranring ebenfalls zur Verbesserung der Adhäsion geeignet sein, da die Epoxidfunktion in der Lage ist, sich in das Polymer einzubinden. Auf Grund dieser Überlegung sollen epoxyterminierte Verbindungen synthetisiert werden.

Eine Möglichkeit Epoxidfunktionen in ein Molekül einzubringen ist die Umsetzung von Epichlorhydrin (**3**) mit einer OH-Gruppe. Als Ausgangsverbindung wird der in einer vorangegangenen Diplomarbeit synthetisierte Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**) verwendet^[72]. Die Umsetzung mit Epichlorhydrin (**3**) führt in 85%iger Ausbeute zum 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2-hydroxy-3-chlorpropoxy}phenyl)ethyl]amid (**61**).

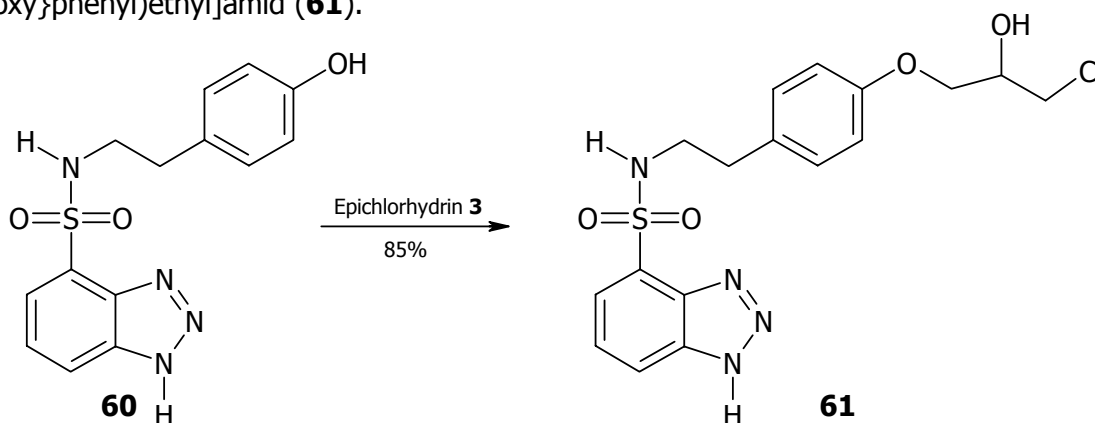


Abb. 5-24: Umsetzung zum Chlorhydrin **61**.

Der anschließende Ringschluss wird unter Kühlung mit Natronlauge durchgeführt. Das Produkt 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2,3-epoxypropoxy}phenyl)ethyl]amid (**62**) konnte bisher nur in sehr geringen Ausbeute erhalten werden. Möglicherweise finden neben der intramolekularen Substitution auch intermolekulare Reaktionen, wie z. B. Dimerisierung statt.

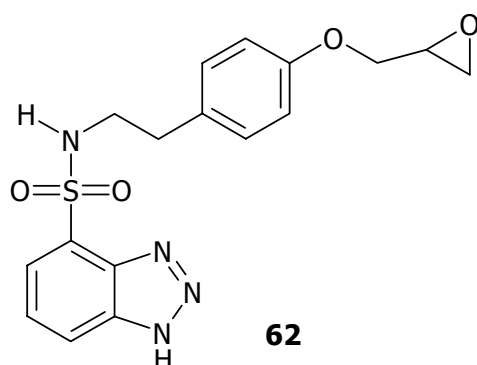


Abb. 5-25: 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2,3-epoxypropoxy}phenyl)ethyl]amid (**62**).

Eine alternative Syntheseroute zur Einführung von Epoxidgruppen führt über die einseitige Umsetzung des Diisocyanates TDI (**7**) mit Glycidol (**63**) zu N-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbammat (**64**)^[32].

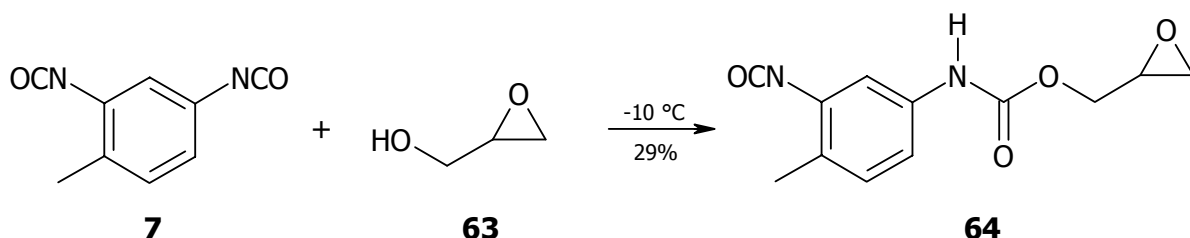


Abb. 5-26: Umsetzung von TDI (**7**) mit Glycidol (**63**).

Dieses Addukt kann über die freie Isocyanatfunktion mit der Aminogruppe von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid (**54**) reagieren. Als Produkt erhält man N-[4-(2-{[1H-Benzotriazol-4-sulfonyl]amino}ethyl)phenyl]-N'-[2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonylamino)phenyl]harnstoff (**65**).

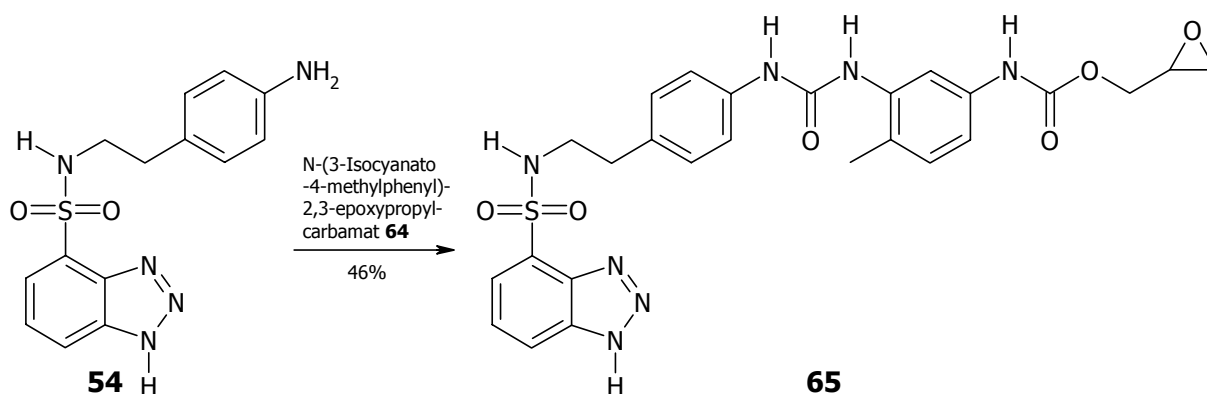


Abb. 5-27: Synthese des epoxyterminierten Haftvermittlers **65**.

5.2.2.5 Benzotriazole mit Doppelbindung

Das charakteristische Merkmal der für Polymerisationsklebstoffe in Frage kommenden polymerspezifischen Gruppen ist das Vorhandensein einer oder mehrerer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Diese polymerisationsfähigen Gruppen können in das sich bildende Netzwerk eines Klebstoffpolymers eingebunden werden.

Zur Darstellung eines Haftvermittlers mit reaktiver Doppelbindung wird zum einen das kommerziell erhältliche Allylamin (**66**) verwendet. Die Umsetzung mit 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) verläuft glatt zum gewünschten Sulfonamid **67**.

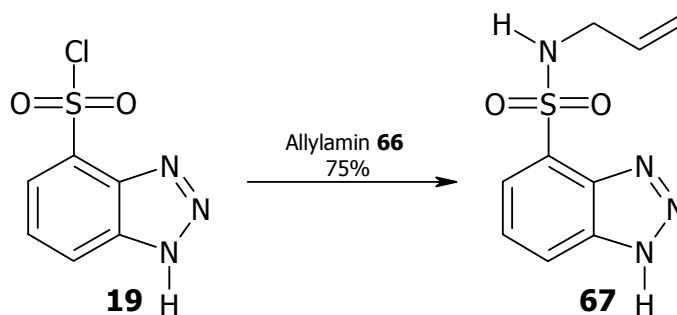


Abb. 5-28: Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-allylamid (**67**).

Zum anderen soll mit Verbindung **69** ein Aromat mit einer polymerisationsfähigen Gruppe eingebracht werden. 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**69**) ist kommerziell nicht erhältlich, da die Ausgangsverbindung m-TMI (**9**) technisch nicht wie man vermuten könnte mit Phosgen aus dem entsprechenden Amin, sondern durch Addition von [HNCO] an 1,3-Bis-(1-methylvinyl)benzol dargestellt wird. In einer Eintopfreaktion kann **69** aus m-TMI (**9**) in 80%iger Ausbeute synthetisiert werden, indem das mit Methanol gebildete Methylurethan **68** alkalisch verseift wird (Abb. 5-29). Ein direktes Umsetzen von **9** mit Alkali ist hingegen nicht praktikabel, da in diesem Fall die Harnstoffbildung überwiegt.

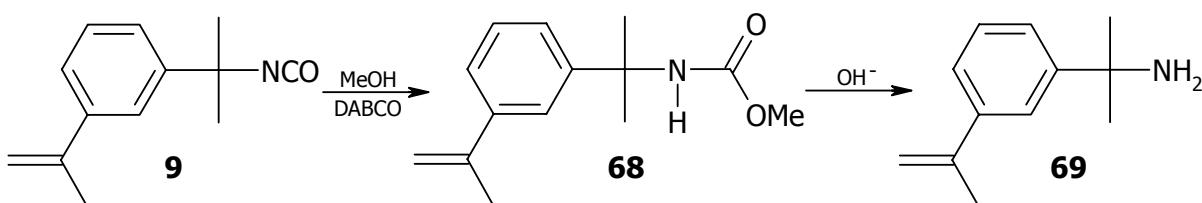


Abb. 5-29: Darstellung von 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**69**).

Die anschließende Reaktion von 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**69**) mit dem Sulfonsäurechlorid **19** wird in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Man erhält in guter Ausbeute 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-1-[3-(1-methylvinyl)phenyl]-1-methylethylamid (**70**) als farblosen Feststoff.

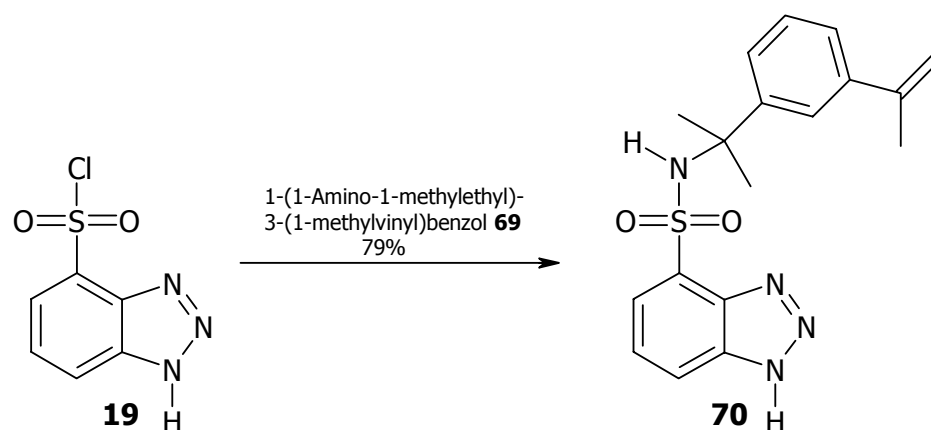


Abb. 5-30: Synthese des Sulfonsäureamids **70**.

6 Polymergebundene Haftvermittler

6.1 Das Prinzip

Zur Verbesserung der in vielen Fällen als Schwachstelle bei der Metallklebung auftretenden Adhäsion zwischen Fügeoberfläche und Klebstoffpolymer werden im Allgemeinen die klassischen, niedermolekularen Haftvermittler und Kupplungsreagenzien auf die Metalloberfläche appliziert. Durch ihren Einsatz können Festigkeitssteigerungen sowohl der Anfangswerte, als auch der Werte nach Auslagerung erreicht werden. In vielen Fällen bleiben diese Verbesserungen allerdings hinter den Erwartungen zurück. Ein Grund hierfür könnte in der modellhaften Vorstellung liegen, dass sich diese Verbindungen in einer Monolage auf der Metalloberfläche anordnen. In der Praxis findet man dagegen häufig das Auftreten mehrerer Moleküllagen, in denen die Anordnung von der metall- bzw. polymerspezifischen Gruppe zum Metall bzw. Polymer nicht mehr gegeben ist. Es scheint daher sinnvoll, das zugrunde liegende Konzept zu überdenken und weiter zu entwickeln, mit dem Ziel neuartige Beschichtungsreagenzien zu erhalten, deren reale Wirkung sich besser von der Theorie ableiten lässt.

Einen neuen Ansatz zur Verbesserung der Adhäsion stellen die polymergebundenen Haftvermittler dar. Sie sind strukturell dadurch gekennzeichnet, dass jedes einzelne Molekül

dieser Verbindungen nicht nur eine, sondern viele metallspezifische Gruppen enthält, die kovalent an ein polymeres Rückgrat gebunden sind.

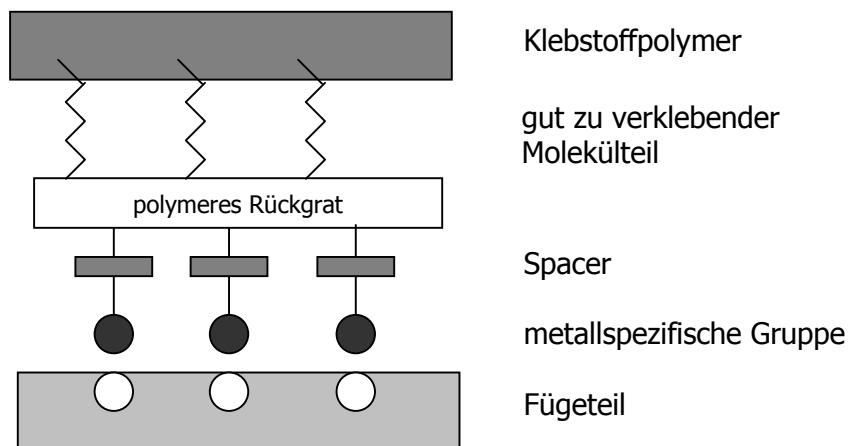


Abb. 6-1: Aufbau und Wirkungsweise polymergebundener Haftvermittler.

Auf Grund ihres polymeren, multifunktionalen Aufbaus sollten sich lokal begrenzte Fehl-ordnungen auf dem Fügeteil kaum auswirken, da die gesamte Metalloberfläche mit dem organischen Polymer überzogen ist. Ähnlich wie bei einem Tausendfüßler dürften einige angehobene Füße bzw. in diesem Fall nicht zur Fügeteiloberfläche orientierte metall-spezifische Gruppen die Anhaftung nicht schwächen.

6.2 Synthesepaltung

Ausgangspunkt der Synthese polymergebundener Haftvermittler ist die Wahl des Basisharzes, aus dem das polymere Rückgrat aufgebaut sein soll. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die erhaltenen Polymere zum einen in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sein sollten, damit sie mittels Tauchverfahren auf die Metalloberfläche appliziert werden können und zum anderen bei den Temperaturen und Bedingungen der Verarbeitung stabil sein müssen. Unter diesen Gesichtspunkten erscheinen Phenolformaldehydharze und Polyacrylate als geeignet.

Die Funktionalisierungen des polymeren Rückgrats können auf unterschiedliche Arten realisiert werden. Zum einen ist die Herstellung eines Homopolymerisats denkbar, das anschließend zur Einführung funktioneller Gruppen gezielt modifiziert wird. Zum anderen

sollte es möglich sein, dass die Monomere des Polymerbildners mit Verbindungen, die die funktionellen Gruppen tragen, copolymerisiert werden. Die zweite Methode scheint präparativ vorteilhafter zu sein, da man das Problem der schlechten Löslichkeit der größere Homopolymerisate umgeht.

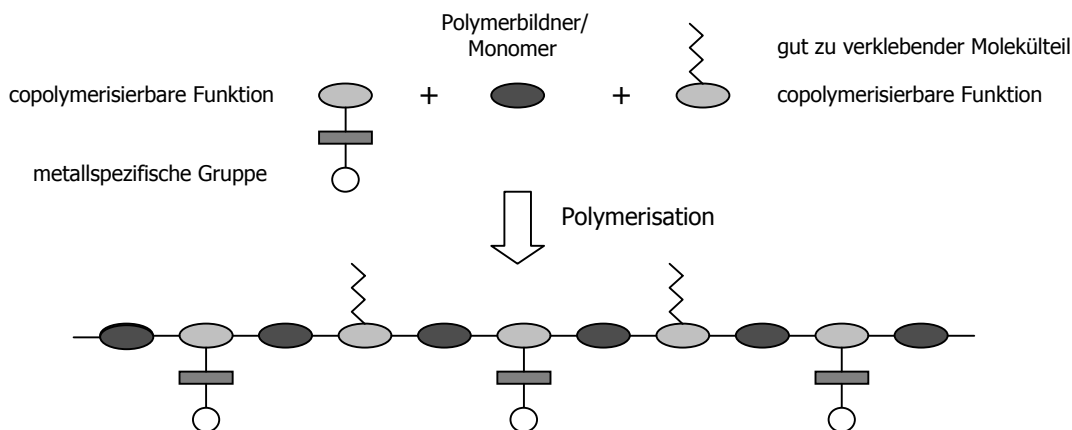


Abb. 6-2: Schema zur Darstellung polymergebundener Haftvermittler durch Copolymerisation.

Entsprechend den in Kapitel 5 synthetisierten Verbindungen wird auch im Fall der polymergebundenen Haftvermittler 1H-Benzotriazol als polymerspezifische Gruppe gewählt. Zur Einbindung in das polymere Rückgrat ist dieses derart zu modifizieren, dass es unter den Bedingungen der Polymerbildung copolymerisiert werden kann. Dieses wird durch Einführung polymerisationsfähiger Gruppen erreicht. Im Fall eines Phenolformaldehydharzes als Matrixbildner sollten kondensationsfähige, hydroxyfunktionalisierte Aromaten diesen Voraussetzungen genügen.

Ausgehend von Methylacrylat als Basismonomer empfiehlt sich eine Modifikation als Methacrylat-Derivat, da diese im Vergleich zu Acrylatfunktionen bei der Synthese der Verbindungen leichter zu handhaben sind. Zur Darstellung erster polymergebundener Haftvermittler wird der Schwerpunkt zunächst nur auf die Einführung der metallspezifischen Gruppe in das Polymer gelegt. Eine weitere Modifizierung durch Copolymerisation mit zusätzlichen polymerspezifischen Funktionen bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.

6.3 Darstellung von funktionalisierten Phenolformaldehydharzen

Zur Darstellung von modifizierten Phenolformaldehydharzen wird 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) als Matrixbildner verwendet. Dieses lässt sich leicht durch basisch katalysierte Hydroxymethylierung von p-Kresol (**71**) darstellen^[73].

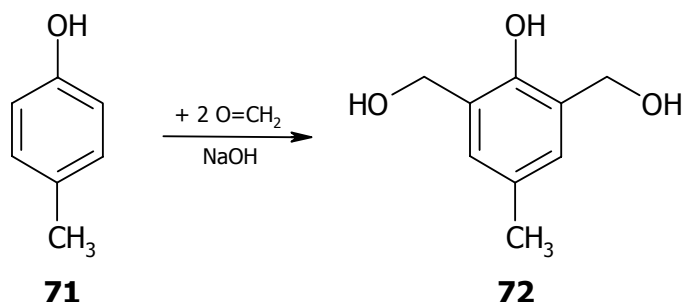


Abb. 6-3: Darstellung von 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**).

2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) bietet sich auf Grund des Substitutionsmusters für erste Studien zur Synthese von funktionalisierten Phenolformaldehydharzen an. Das p-Kresol-Derivat **72** besitzt keine Möglichkeit zur elektrophilen aromatischen Substitution in ortho- und para-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe. Hierdurch kommt es ohne Zusatz von sauren Katalysatoren zu einer Kondensationsreaktion zwischen zwei Hydroxymethylgruppen unter Bildung von Etherbrücken. Bei der Umsetzung von 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) mit aktivierten Aromaten steht dagegen auch unter rein thermischen Bedingungen die elektrophile aromatische Substitution unter Ausbildung von Methylenbrücken im Vordergrund^[73].

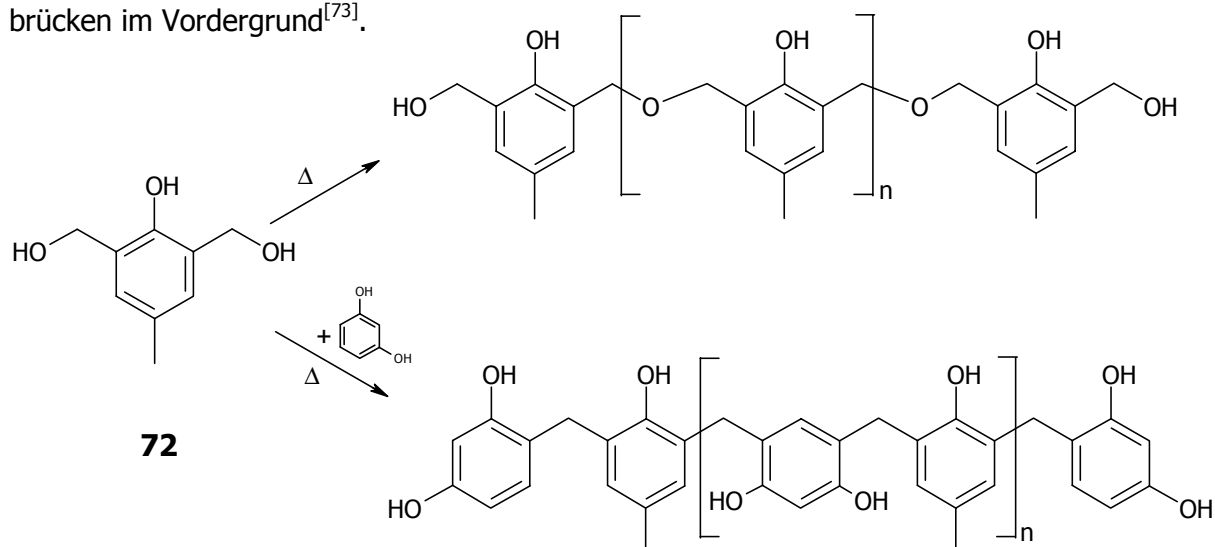


Abb. 6-4: Polykondensat von 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) ohne und mit einem aktivierten Aromaten.

Für die Synthese phenolformaldehydharzgebundener Haftvermittler wird zum einen der hydroxyfunktionalisierte Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid (**48**) verwendet, dessen Synthese in Abschnitt 5.2.2.1 vorgestellt wurde.

Zur Darstellung eines weiteren modifizierten Phenolformaldehydharzes soll ein kondensationsfähiger Haftvermittler mit einer längeren Spacereinheit herangezogen werden. Hierdurch sollte es zu einer größeren Beweglichkeit der metallspezifischen Gruppe im Polymer kommen. In Anlehnung an die polymerspezifische Gruppe von Haftvermittler **48** wird zunächst Anisaldehyd (**73**) chlormethyliert und dann hydrolysiert. Anschließend wird die Aldehydfunktion von Verbindung **74** durch Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in das Oxim **75** überführt. Die nachfolgende Reduktion des Oxims mit Natriumamalgam scheidet allerdings auf Grund der Anwesenheit der freien benzylichen OH-Gruppe, da unter diesen Bedingungen eine Reduktion zur Methylgruppe stattfinden kann.

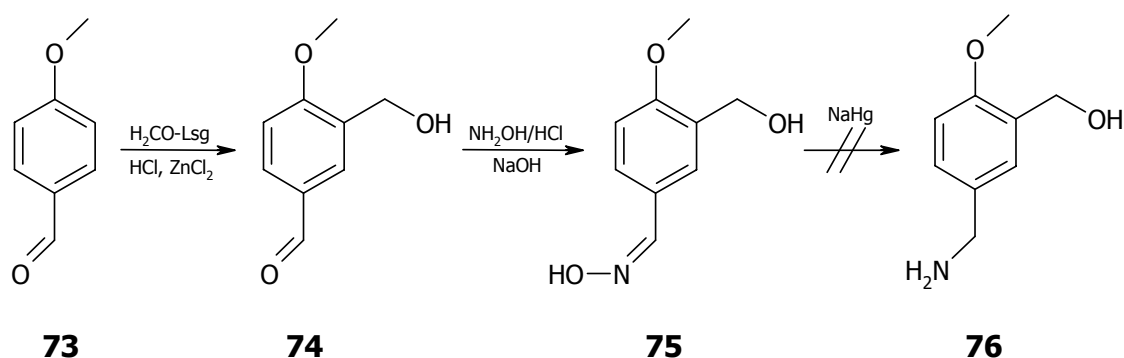


Abb. 6-5: Syntheseversuch von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (**76**).

Durch Schützen der freien Hydroxyfunktion von Verbindung **74** mit Essigsäureanhydrid und anschließende Reaktion mit Hydroxylamin erhält man in guten Ausbeuten 3-Acetoxy-methyl-4-methoxybenzaloxim (**78**). Die nachfolgende Reaktion mit Natriumamalgam führt nicht nur zur Reduktion der Oximfunktion, sondern spaltet gleichzeitig die eingeführte Esterschutzgruppe ab und man erhält 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (**79**) in 82%iger Ausbeute.

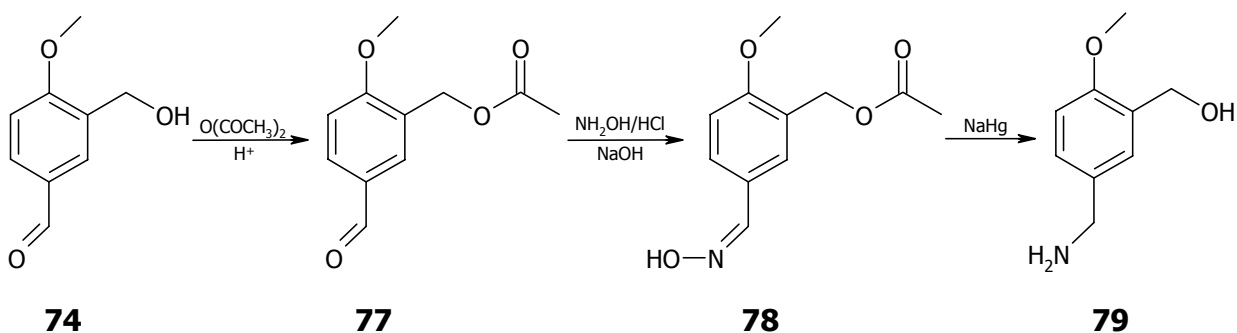


Abb. 6-6: Darstellung von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (**79**).

Durch die nun folgende Etherspaltung erfolgt die Freisetzung der phenylischen OH-Gruppe. Die Reaktion wird in Eisessig und Bromwasserstoff durchgeführt und ist nach 6 d bei 140 °C abgeschlossen. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert das Produkt **80** in 33%iger Ausbeute als farbloses Öl.

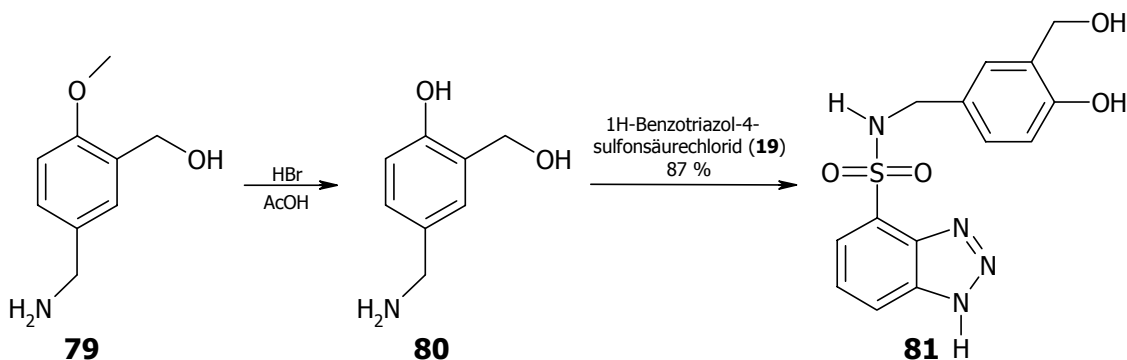
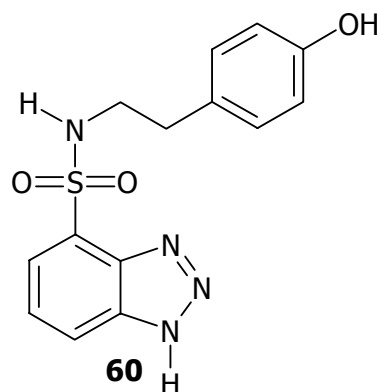


Abb. 6-7: Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid (**81**).

Im letzten Schritt der sechsstufigen Synthesesequenz wird das Endprodukt, 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid (**81**), durch Umsetzung mit 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) als farbloser Feststoff erhalten.

Der Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**), der im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit^[72] synthetisiert wurde, wird zur Synthese eines dritten Phenolformaldehydharzes herangezogen.



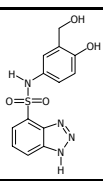
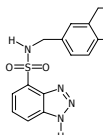
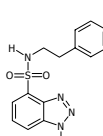
Die folgenden Polymerisationen der drei metallspezifischen Comonomere **48**, **81** und **60** mit 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) werden ohne Zusatz von Lösungsmittel oder Katalysator bei 120 °C durchgeführt. Nach 30 min wird der Kondensationsprozess durch Abkühlen abgebrochen. Da es sich bei 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**) um eine monohydroxyfunktionalisierte Verbindung handelt, würde es bei der Kondensation mit **72** zu einem Mangel an Formaldehyd bzw. Hydroxymethylgruppen kommen. Um die Vernetzungsreaktion im Vergleich zu den beiden anderen Comonomeren nicht zu verschlechtern, muss dieser Mangel ausgeglichen werden. Dies geschieht durch die Zugabe einer äquimolaren Menge eines Formaldehydspenders, in diesem Fall Formaldehyddimethylacetal. Die Reaktionsbedingungen der Polymerisationen sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Reaktionsbedingungen zur Darstellung modifizierter Phenolformaldehydharze.

<i>Polymerisationsbedingungen</i>	
Menge an Polymerbildner	10 mmol
Menge an metallspezifischem Copolymer	1 mmol
Menge an Formaldehydspender	1 mmol
Lösungsmittel	-
Reaktionstemperatur	120 °C
Polymerisationsdauer	30 min

Nach beendeter Reaktion erhält man rotbraune, glasartige Polymere, die vollständig homogen sind, d. h. dass keine Spuren von nicht umgesetzten Monomeren erkennbar sind. Die nach dieser Methode dargestellten Polymere sind Tabelle 6-2 zusammengestellt.

Tabelle 6-2: Übersicht über die durchgeführten Polymerisationen.

Polymerbildner	Metallspezifisches Comonomer	Formaldehydspender	Bezeichnung des Copolymers
2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (72)	48 	-	Cop-1
2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (72)	81 	-	Cop-2
2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (72)	60 	(CH ₃ O) ₂ CH ₂	Cop-3

Bei der Bildung der Copolymere **Cop-1** und **Cop-2** sollte es sowohl zur Ausbildung von Methylen- als auch von Etherbrücken kommen. Da es sich bei den metallspezifischen Comonomeren um einfach hydroxymethylierte Verbindungen handelt, wird bei der Verknüpfung mit **72** über Etherbrücken das Kettenwachstum gestoppt. Die Ausbildung von Methylenbrücken durch elektrophile Substitution am aromatischen Kern von **48** bzw. **81** dagegen führt zu linearen Polymeren. Bei **Cop-3** sollte es durch die Zugabe eines Formaldehydspenders zu einem Kettenwachstum kommen. In ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Kondensate kann durch das Auftreten von Signalen bei 3.4 ppm (Methylenbrücke) und 4.5 ppm (Etherbrücke) die Strukturbildung belegt werden. Die Signale der 1H-Benzotriazol-Protonen bei 7.5-8.3 ppm zeigen das Vorhandensein der metallspezifischen Comonomere.

6.4 Darstellung von benzotriazoliderivatisierten Acrylaten

Die allgemeine Darstellungsmethode für Polyacrylate ist die radikalische Polymerisation von Derivaten der Acrylsäure. Der Mechanismus dieser Polymerisation lässt sich in drei Stufen - Startreaktion, Kettenwachstum und Kettenabbruch - einteilen. Um die Polymerisation zu

initiiert werden müssen zur Radikalbildung kovalente Bindungen eines Initiatormoleküls homolytisch gespalten werden. Ein weit verbreiteter Radikalstarter für die thermische Initiierung ist das 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) (AIBN, **82**), das bei 80 °C in signifikanter Geschwindigkeit in zwei Isobutyronitril-Radikale (**83**) zerfällt.

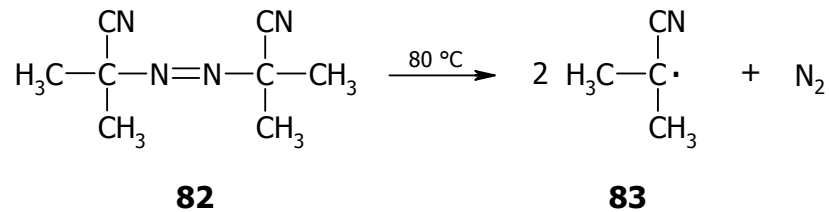


Abb. 6-8: Startreaktion der radikalischen Polymerisation.

Durch den Initiatorzerfall werden Radikale gebildet, die nach Addition je eines Monomermoleküls zu Monomerradikalen und nach weiterer Monomieranlagerung zu Polymerradikalen werden, wodurch die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenwachstumsreaktion vorliegen. In Abbildung 6-9 ist eine wachsende Polymerkette am Beispiel eines Acrylesters dargestellt.

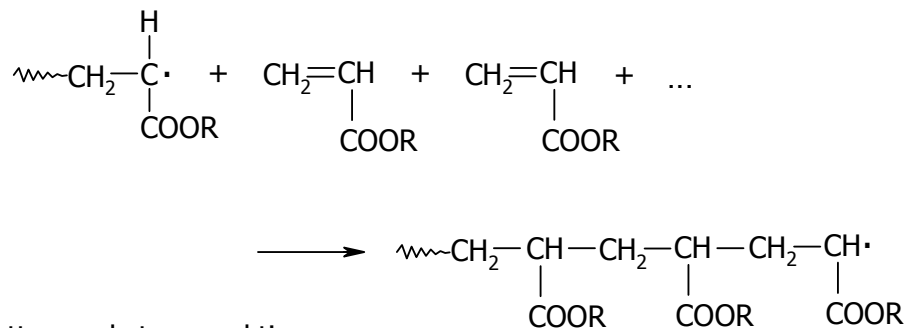


Abb. 6-9: Kettenwachstumsreaktion.

Die wachsenden Polymerketten können entweder durch Rekombination von zwei Radikalen oder durch Disproportionierung, wobei ein Wasserstoffatom von einer Kette auf eine andere übertragen wird, abgebrochen werden.

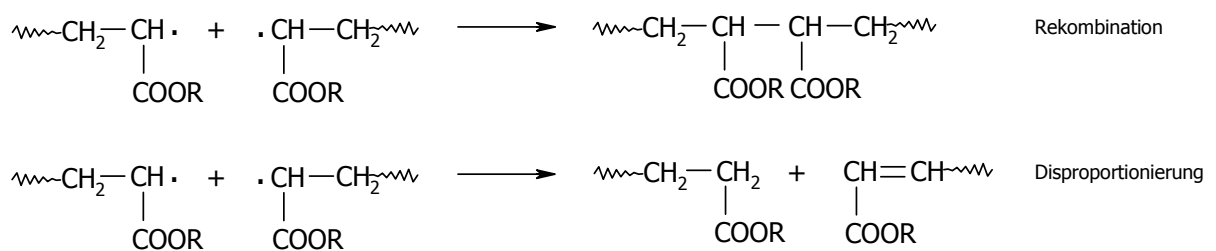


Abb. 6-10: Kettenabbruch.

Als polymerbildendes Monomer wird Methacrylat (**84**) verwendet. Zur Darstellung einer copolymerisierbaren Verbindung mit metallspezifischer Benzotriazol-Funktion wird 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) mit Methacrylamid (**85**) in Methanol umgesetzt. Man erhält nach Aufarbeitung 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-methacryloylamid (**86**) in 90%iger Ausbeute als farblosen Feststoff.

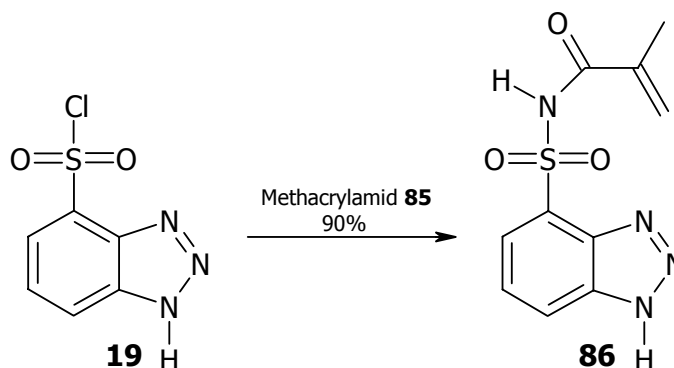
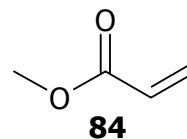


Abb. 6-11: Darstellung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-methacryloylamid (**86**).

Da der Einfluss von Wasser in der Klebfuge hauptsächlich für das Versagen einer Klebung verantwortlich gemacht wird, ist zu vermuten, dass ein zunehmender hydrophober Charakter der Beschichtungsreagenzien die Festigkeiten steigern sollte. Zur Darstellung verstärkt wasserabweisender polymergebundener Haftvermittler soll ein copolymerisierbares Monomer mit hydrophobem Verknüpfungssegment dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung wird Ethanolamin Hydrochlorid (**87**) verwendet, welches mit Methacrylsäurechlorid (**88**) unter katalytischem Einfluss von Hydrochinon zum (2-Aminoethyl)methacrylat Hydrochlorid (**89**) umgesetzt wird^[74].

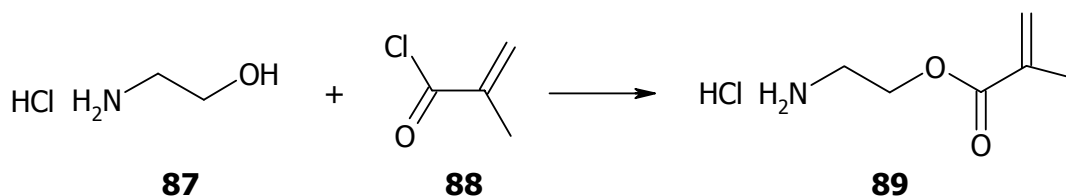


Abb. 6-12: Synthese von (2-Aminoethyl)methacrylat Hydrochlorid (**89**).

Dieses wird anschließend zur Einführung der Benzotriazol-Funktion mit 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) umgesetzt. Man erhält 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2-methacryloyl)ethylamid (**90**) in 47%iger Ausbeute als farblosen Feststoff.

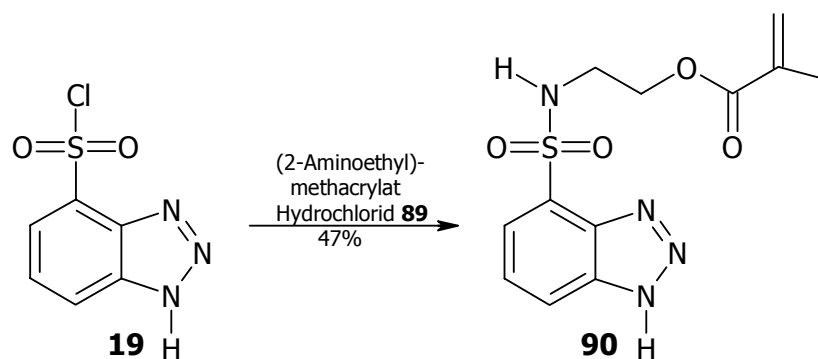


Abb. 6-13: Darstellung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2-methacryloyl)ethylamid (**90**).

Auf Grund der Tatsache, dass die beiden copolymerisierbaren Monomere **86** und **90** als Feststoffe vorliegen, erfolgt die anschließende Darstellung der Polymere zweckmäßigerweise als Lösungsmittelpolymerisation. Als optimales Lösungsmittel hat sich ein 8:1-Gemisch aus Methanol und Ethylacetat herausgestellt, indem alle eingesetzten Stoffe löslich sind und ein homogener Reaktionsablauf gewährleistet wird. Zur Polymerisation wird der entsprechende Ansatz auf 80 °C erwärmt. Während der Reaktionsdurchführung kann innerhalb der ersten Stunden ein deutlicher Viskositätsanstieg der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach 24 h ist diesbezüglich keine weitere Veränderung mehr zu erkennen, so dass die Polymerisation beendet wird. In Tabelle 6-3 sind die Reaktionsbedingungen der Polymerisationen zusammengestellt.

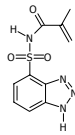
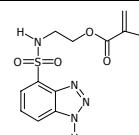
Tabelle 6-3: Reaktionsbedingungen zur Darstellung polyacrylatgebundener Haftvermittler.

<i>Polymerisationsbedingungen</i>	
Menge an AIBN (82)	0,05 mmol
Menge an Polymerbildner	10 mmol
Menge an metallspezifischem Comonomer	1 mmol
Lösungsmittel	Methanol/Ethylacetat (8:1)
Reaktionstemperatur	80 °C
Polymerisationsdauer	24 h

Zur Aufarbeitung wird die viskose Reaktionslösung nach Abkühlen in Ethanol gegossen, wodurch die gewünschten höhermolekularen Copolymerisate ausgefällt werden. Nicht abreagierte Edukte und Polymere mit geringem Molekulargewicht verbleiben in Lösung und werden durch Dekantieren des ethanolischen Überstandes abgetrennt. Die aufgereinigten höhermolekularen Polymerisate werden durch Trocknung im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelrückständen befreit und schließlich als farbloser Feststoff isoliert.

Nach dieser Methode lassen sich unter Einsatz des Polymerbildners Methylacrylat (**84**) in Kombination mit den beiden copolymerisierbaren Haftvermittlern **86** und **90** zwei Copolymerisate herstellen.

Tabelle 6-4: Übersicht über die durchgeführten Polymerisationen.

Polymerbildner	Metallspezifisches Comonomer	Bezeichnung des Copolymers
Methylacrylat	86 	Cop-4
Methylacrylat	90 	Cop-5

Bei der Verwendung von Methylacrylat (**84**) als Polymerbildner werden auf Grund seiner Monofunktionalität ausschließlich Copolymerisate mit linearer Struktur erhalten. Der statistische Aufbau der kleinsten wiederkehrenden Einheit wird hierbei durch das gewählte Verhältnis des Polymerbildners zu den eingesetzten Comonomeren bestimmt. Im Fall der Produkte **Cop-4** und **Cop-5** sollte eine alternierende Abfolge der beiden Bestandteile zu beobachten sein, bei der gemäss einer statistischen Verteilung je zehn Methylacrylat-Einheiten zwischen den metallspezifischen Gruppen liegen.

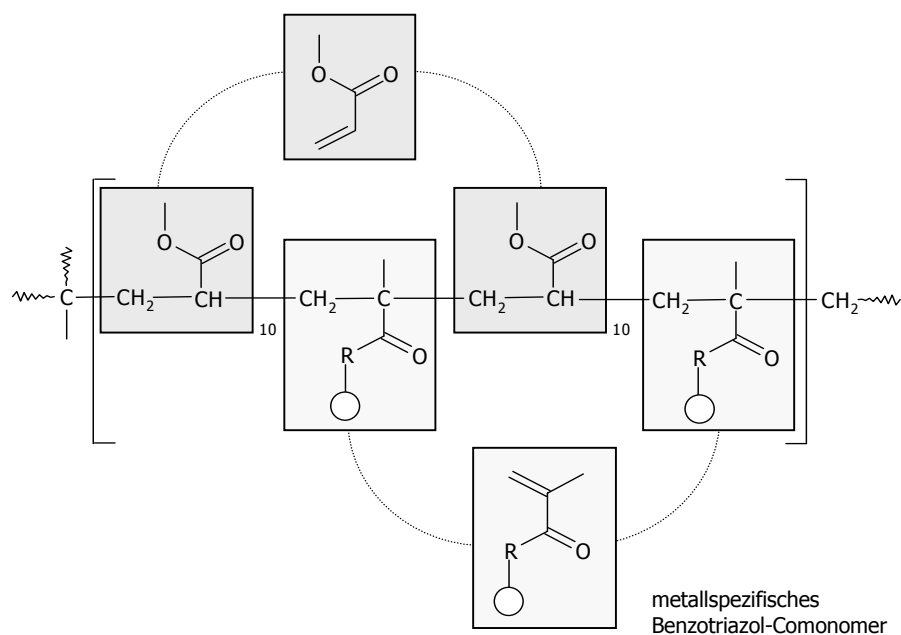


Abb. 6-14: Idealisierte Struktur der Copolymere **Cop-4** und **Cop-5**.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lassen sich Struktur und Zusammensetzung der dargestellten polymergebundenen Haftvermittler näher bestimmen. Abbildung 6-15 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers **Cop-4**, welches repräsentativ diskutiert wird.

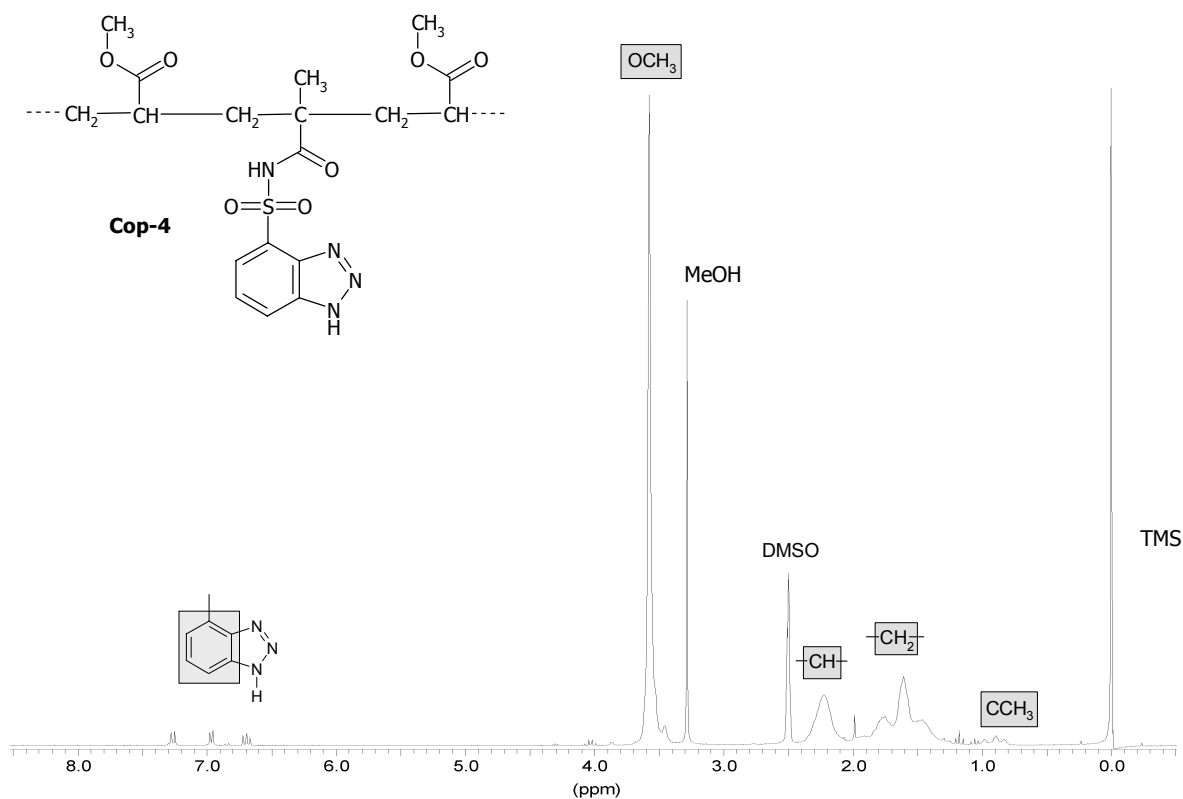


Abb. 6-15: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) des Copolymers **Cop-4** in DMSO.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für alle erwarteten Methyl-, Methylen- und Methin-Protonen die entsprechenden Signale in der für Polymere typischen breiten Form und bestätigt somit die vermutete Zusammensetzung des synthetisierten Copolymers **Cop-4**. Ebenso sind die Signale der Benzotriazol-Protonen im Bereich zwischen 6.60 und 7.30 ppm zu finden. Bezüglich der an den Stickstoffen befindlichen Protonen ist davon auszugehen, dass diese durch die Messbedingungen nicht zu beobachten sind oder durch andere Signale überlagert werden. Eine Aussage über die stöchiometrische Zusammensetzung des Polymers lässt sich am besten durch Auswertung der Integrale treffen. Bei Betrachtung der Signale der CH- gegenüber den Benzotriazol-Protonen ergibt sich ein Verhältnis von 12:1, was mit dem stöchiometrischen Einsatz an Methylacrylat und metallspezifischem Comonomer von 10:1 im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmt.

7 Modellversuche zu Epoxidharzklebungen

Die chemische Einbindung der jeweiligen polymerspezifischen Funktionen der dargestellten Haftvermittlermoleküle in das Klebstoffpolymer ist ein elementarer Aspekt bei der Überprüfung der postulierten Wirkungsweise. Die während der Aushärtungsprozesse eines Klebstoffes entstehenden Polymere entziehen sich jedoch auf Grund ihrer Unlöslichkeit vielen Methoden der physikalischen und chemischen Analytik. Zur Untersuchung der Vorgänge beim Einsatz von Epoxidharzklebstoffen wird ein Reaktionssystem herangezogen, dessen beteiligte Komponenten denen des technischen Epoxidharzes funktional ähnlich sind, gleichzeitig aber nur bedingt polymerisieren können^[75]. 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (**92**), welches im Folgenden Monoepoxid genannt wird, ist das monofunktionelle Analogon zum technisch verwendeten Diglycidylbisphenol-A-ether (**1**) (Abb. 7-2). Es wird aus dem Natriumsalz des p-Kresols (**91**) und Epichlorhydrin (**3**) synthetisiert.

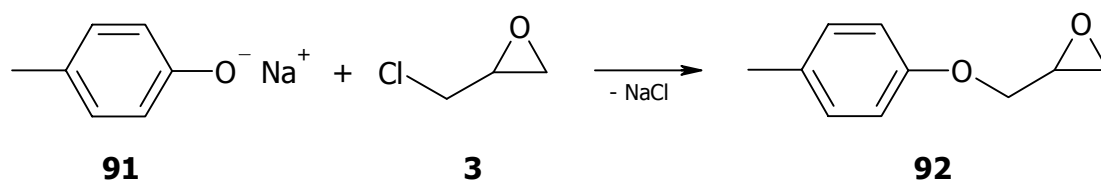


Abb. 7-1: Darstellung von Monoepoxid (**92**).

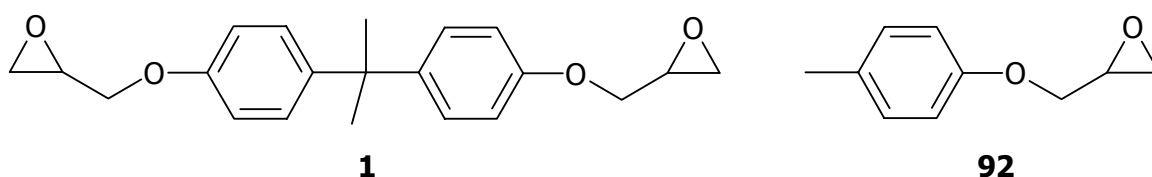


Abb. 7-2: Vergleich von DGBAE (**1**) mit der Modells substanz Monoepoxid (**92**).

Da es sich beim Monoepoxid (**92**) um eine monofunktionelle Verbindung handelt, ist die Ausbildung eines quervernetzten Polymers nicht möglich. Die einzige Möglichkeit der Polymerisation ist die Bildung eines linearen Polyethers, wie in Abbildung 7-3 gezeigt.

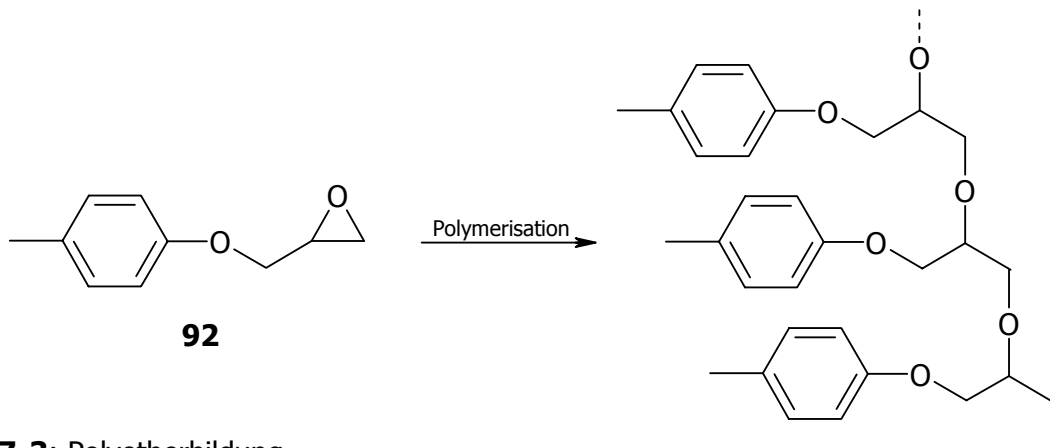


Abb. 7-3: Polyetherbildung.

Bei der Umsetzung der Modellverbindung Monoepoxid (**92**) mit den synthetisierten Benzotriazolhaftvermittlern stellt sich grundsätzlich die Frage, ob die Reaktion mit dem Epoxid nur an den polymerspezifischen Positionen stattfindet oder ob möglicherweise die heterocyclische NH-Gruppe mitreagiert. Abbildung 7-4 zeigt stellvertretend für die dargestellten Verbindungen die reaktiven Zentren des Haftvermittlers **60**.

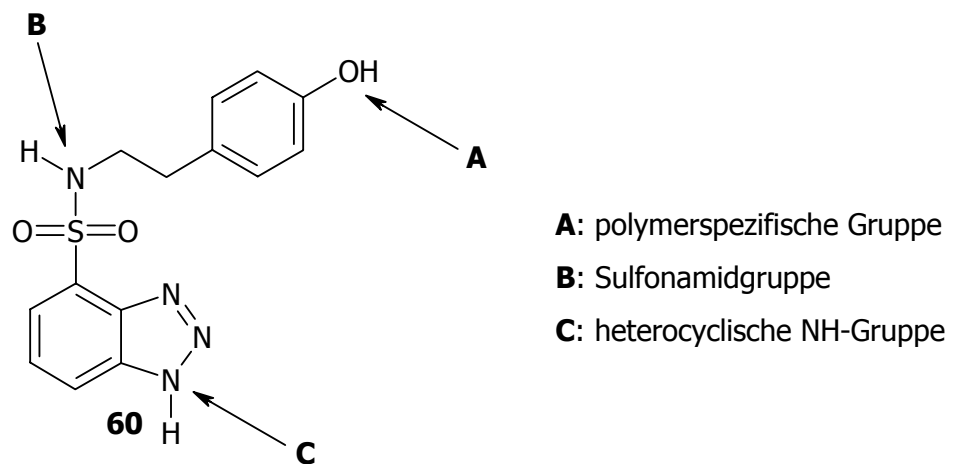


Abb. 7-4: Mögliche Reaktionszentren der eingesetzten Haftvermittler am Beispiel von Verbindung **60**.

Eine Reaktion der Positionen **A** und **B** führt zu der gewünschten Einbindung des Haftvermittlers in das Klebstoffpolymer, während durch Umsetzung an Position **C** die für die Anbindung an die Metalloberfläche entscheidende Gruppierung des Moleküls blockiert wäre. Bei einem praktischen Einsatz wäre dies kein Problem, da zunächst die Bindung an die Oberfläche erfolgt, bevor das Klebstoffpolymer aufgetragen wird. Allerdings würde die Reaktion der Gruppe **C** die durchgeführten Modellreaktionen in Frage stellen, da diese kein Beweis für eine Reaktion an der eigentlichen Haftgruppe mehr wären.

Um die Reaktion an der Haftgruppe zu verifizieren, werden drei Vorversuche unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, unter denen auch die Haftvermittler in den Modellreaktionen umgesetzt werden. Zum einen wird das Monoepoxid (**92**) ohne Zusatz eines Haftvermittlers für 24 h auf 120 °C erwärmt und anschließend wird nicht umgesetztes Monoepoxid im Vakuum abdestilliert. Hierbei verbleibt kein polymerer Rückstand, was belegt, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Des Weiteren wird nicht substituiertes 1H-Benzotriazol (**12**) zu einem Überschuss der Modellspezies **92** gegeben und ebenfalls für 24 h auf 120 °C erwärmt. In diesem Fall verbleibt nach Destillation ein fester Rückstand, der im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale der Modellverbindung **92** mehr zeigt. Es hat folglich keine Umsetzung stattgefunden. In einer letzten Reaktion wird der Haftvermittler **60** mit Monoepoxid (**92**) umgesetzt. Das verbleibende polymere Produkt wird anschließend wieder gelöst und einer dünn-schicht-chromatographischen Analyse unterzogen. Ein Vergleich mit den R_F-Werten der beiden monomeren Edukte zeigt keine Übereinstimmung, wodurch belegt werden kann, dass der eingesetzte Haftvermittler in das Produkt eingebunden wurde.

Ein zusätzlicher Nachweis, dass keine Reaktion an der heterocyclischen NH-Gruppe stattgefunden hat, gelingt durch die Zugabe von Metallsalzen wie CuCl₂ zu den Modellreaktionsprodukten. Hierbei fällt ein unlösliches Polymer aus, welches durch eine stöchiometrische 1:1 Reaktion von Metallsalz und Benzotriazol-Gruppe entsteht^[67]. Ein Gegenversuch mit der am Heterocyclus substituierten Verbindung 1-Acetyl-4-methylbenzotriazol führt zu keinem Niederschlag.

Alle diese Reaktionen belegen, dass der Heterocyclus bei den Modellreaktionen keinen Einfluss hat. In den folgenden Modellreaktionen kann also nur die in das Benzotriazol eingeführte Haftvermittlerfunktion für die Reaktion mit dem Klebstoffsystem verantwortlich sein.

Aus der Literatur ist bekannt, dass aliphatische Amine und Alkohole, sowie Carboxy-funktionen mit Epoxidgruppen reagieren^[31, 75]. Aus diesem Grund werden die Benzotriazol-haftvermittler mit diesen Funktionalitäten nicht mehr näher untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit werden die in Abbildung 7-5 zusammengestellten Haftvermittler auf ihre Reaktivität gegenüber Monoepoxid (**92**) getestet. Damit die Bedingungen eines realen Klebstoffsystems, bei dem eine beschichtete Metalloberfläche mit einem großen Überschuss an Klebstoff in Kontakt kommt, möglichst genau nachgestellt werden, wird bei den Modellumsetzungen mit den Haftvermittlern **60**, **49**, **54** und **58** das flüssige Monoepoxid (**92**) im Überschuss eingesetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 h auf 120 °C erwärmt und anschließend wird

das nicht umgesetzte Monoepoxid (**92**) im Vakuum abdestilliert, wonach in allen Fällen ein zähflüssiges Öl im Reaktionskolben verbleibt.

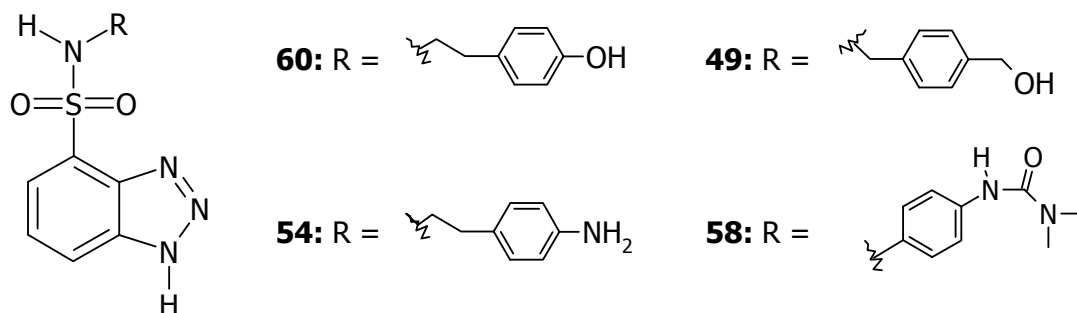


Abb. 7-5: Benzotriazolhaftvermittler für Modellumsetzungen.

Die Umsetzungsprodukte dieser Reaktionen lassen sich mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisieren. Hierbei ist die Methylgruppe des Monoepoxids (**92**) von besonderer Bedeutung, da sich auf Grund des Integralverhältnisses der Methylprotonen zu den Protonen des AMX-Systems der Benzotriazol-Derivate Aussagen über die stöchiometrische Zusammensetzung der Produkte machen lassen. Abbildung 7-6 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes der Umsetzung von Monoepoxid (**92**) mit dem Haftvermittler **60**.

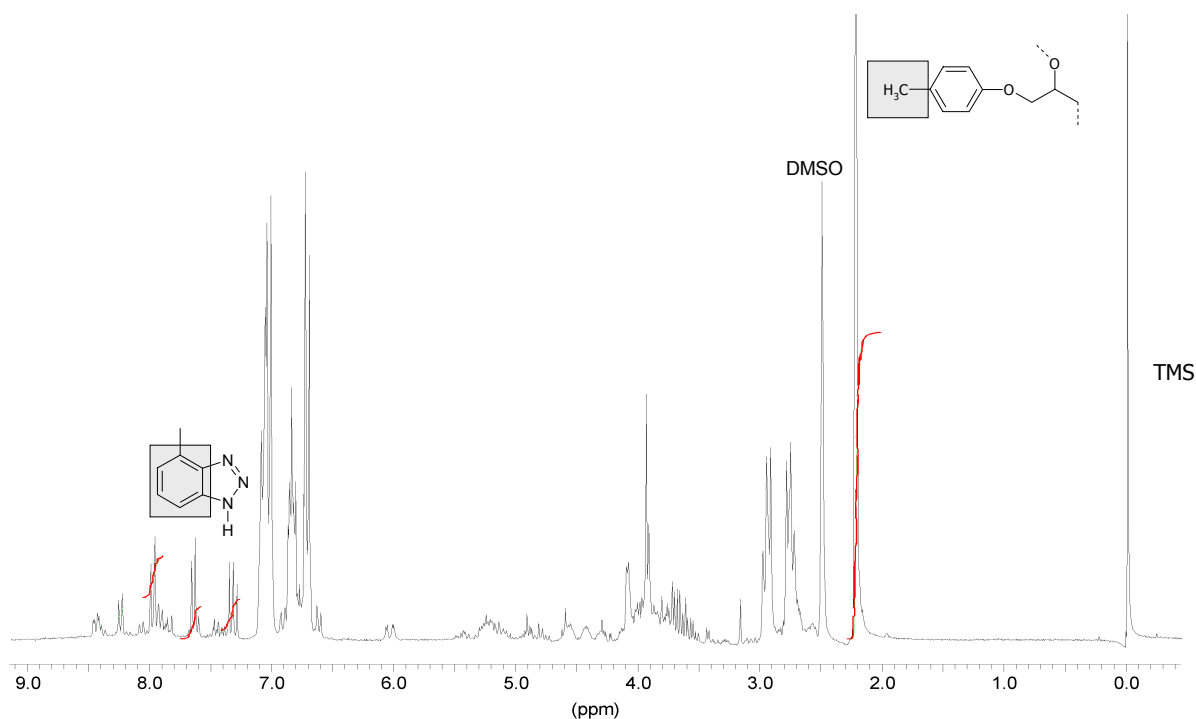


Abb. 7-6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes der Umsetzung von Monoepoxid (**92**) mit **60**.

Für 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**) zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum ein Integralverhältnis von 1:3 (Haftvermittler **60** : Monoepoxid **92**), während bei dem hydroxymethylierten Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid (**49**) ein Verhältnis von 1:8 zu beobachten ist. Die Umsetzungen der Haftvermittler mit Amino- (**54**) und Isocyanatfunktion (**58**) mit Monoepoxid (**92**) weisen jeweils ein Integralverhältnis von 1:9 auf.

Die Ergebnisse der Modellumsetzungen zeigen, dass die hergestellten Haftvermittler die Fähigkeit haben, durch Reaktion an der polymerspezifischen Gruppe in das Epoxidmodellklebstoffsystem kovalent eingebunden zu werden.

8 Haftvermittler in praktischen Tests

Die Fähigkeit der entwickelten niedermolekularen und polymeren Haftvermittler die Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen zu verbessern, soll im Folgenden überprüft werden. Hierzu werden Klebversuche auf Aluminium, Kupfer und Edelstahl mit unterschiedlichen Klebstoffsystemen durchgeführt und die erhaltenen Klebverbunde im Anschluss mittels Zugscher-, Zug- und Schälversuch auf die entsprechende Verbundfestigkeit getestet. Des Weiteren wird in Korrosionsversuchen auf Kupfer und Stahl die Beschichtung durch die synthetisierten Verbindungen auf der Metalloberfläche überprüft.

8.1 Niedermolekulare Haftvermittler

8.1.1 Klebungen mit einem Epoxidmodellklebstoff

Bei der Durchführung dieser Klebversuche wird als Klebstoff das gut untersuchte Epoxidharz-System bestehend aus Diglycidylbisphenol-A-ether (DGBAE, **1**), Dicyandiamid (**5**) und Monuron (**6**) verwendet (s. Kap. 2.7.1). Dieses System wird bei 140 °C 4 h ausgehärtet.

Die Beschichtung der Fügeiteile mit den Haftvermittlern erfolgt im Tauchverfahren. Dazu werden vorbehandelte Aluminium- und Stahl-Bleche bei Raumtemperatur 20 mm tief in eine 0,5%ige methanolische Lösung des Haftvermittlers getaucht. Die Tauchzeit beträgt 20 sek. Anschließend werden die Metallfügeteile 15 min bei Raumtemperatur getrocknet und dann verklebt.

Wie in Abschnitt 2.4.2 vorgestellt, gibt es verschiedene Arten einen Klebverbund auf seine Endfestigkeit zu testen. Die hier vorliegenden Versuche richten sich nach der Prüfnorm DIN 53283, den Zugscherversuchen. Die im Zugscherversuch ermittelten Festigkeiten der Klebungen sind, bezogen auf die effektive Klebfläche, die maximalen Zugscherfestigkeiten τ :

$$\tau = \frac{m \cdot g}{A} \quad [\text{N} / \text{mm}^2] \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} m &= \text{maximale Zugbelastung} [\text{kg}] \\ g &= 9.81 \text{ m/s}^2 \\ A &= \text{Fläche} [\text{mm}^2]. \end{aligned}$$

Die Anfangsfestigkeiten der verklebten Fügeiteile werden nach dem Abkühlen im Zugscherversuch ermittelt. Zur Ermittlung der Beständigkeit der Klebungen unter Umweltbedingungen werden die verklebten Metallbleche 14 d bei 70 °C in Leitungswasser ausgelagert.

Im Folgenden sind zur besseren Übersicht die niedermolekularen Haftvermittler, die bei der klebtechnischen Untersuchung sowohl auf Aluminium als auch auf Kupfer zum Einsatz kommen, abgebildet.

Tab. 8-1: Übersicht über die eingesetzten, niedermolekularen Haftvermittler.

Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.
	43		48		54
	44		49		58
	45		50		65
	47		53		67

8.1.1.1 Aluminium

Der Werkstoff Aluminium wird in der Flugzeug- und Automobilindustrie in zunehmendem Maße eingesetzt. Eine Kombination dieses Werkstoffes mit dem Fügeverfahren Kleben ermöglicht optimale Leichtbaukonstruktionen. Das Kleben der Aluminiumwerkstoffe beinhaltet jedoch die Problematik der mangelnden Alterungs- und Feuchtigkeitsbeständigkeit. Dies macht es erforderlich die Klebtechnik für diesen Werkstoff zu optimieren.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der dargestellten Beschichtungsreagenzien werden Aluminiumfügeteile mit der Größe 110 x 24 x 2 mm als Prüfkörper gewählt. Um in Klebstests Aussagen über die Wirkungsweise der Haftvermittler zu treffen, ist die Erzeugung einer reproduzierbaren Oberfläche erforderlich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dazu zwei unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden angewandt.

Vorbehandlung durch Pickling-Beizen

Zur Erzeugung einer einheitlichen Oxidschicht auf der Aluminiumoberfläche werden die Fügeteile durch Pickling-Beizen vorbehandelt. Hierzu werden die Bleche zunächst 15 min im Ultraschallbad mit Aceton entfettet, gespült und getrocknet. Im folgenden Vorbehandlungsschritt werden die Fügeteile 1 min in 20%ige Natronlauge getaucht und mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Hierdurch wird die vorhandene, alte Oxidschicht entfernt. Durch die 30 minütige Behandlung bei 60 °C mit dichromathaltiger Beize wird auf der Oberfläche eine definierte, ca. 400 Å dicke Schicht aus $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ erzeugt. Abschließend werden die Aluminiumfügeteile erneut mit Wasser gespült und getrocknet.

Abbildung 8-1 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Klebverbunde der pickling-gebeizten Aluminiumfügeteile, welche mit Hilfe der hydroxyfunktionalisierten Haftvermittler **43**, **44**, **45**, **47**, **48**, **49** und **50** angefertigt wurden. Als Referenz dienen Klebproben der vorbehandelten Prüfkörper, welche jedoch nicht beschichtet wurden.

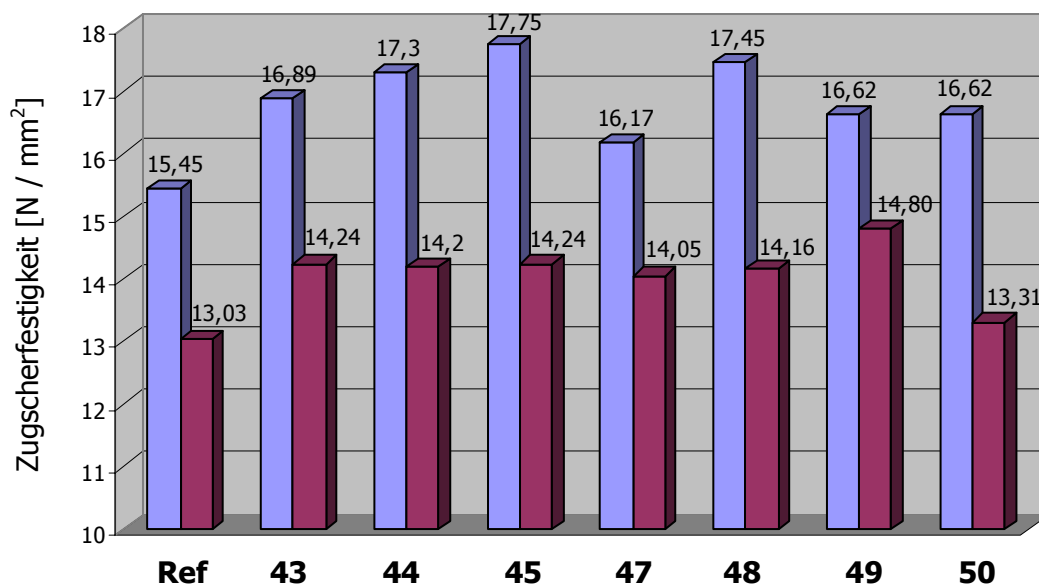


Abb. 8-1: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit hydroxyfunktionalisierten Haftvermittlern beschichteten, pickling-gebeizten Aluminiumbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Abbildung 8-2 zeigt die Zugscherfestigkeiten der mit den Verbindungen **53**, **54**, **58**, **65** und **67** beschichteten pickling-gebeizten Aluminiumfügeteile. Als Referenz dienen wiederum vorbehandelte, aber unbeschichtete Prüfkörper.

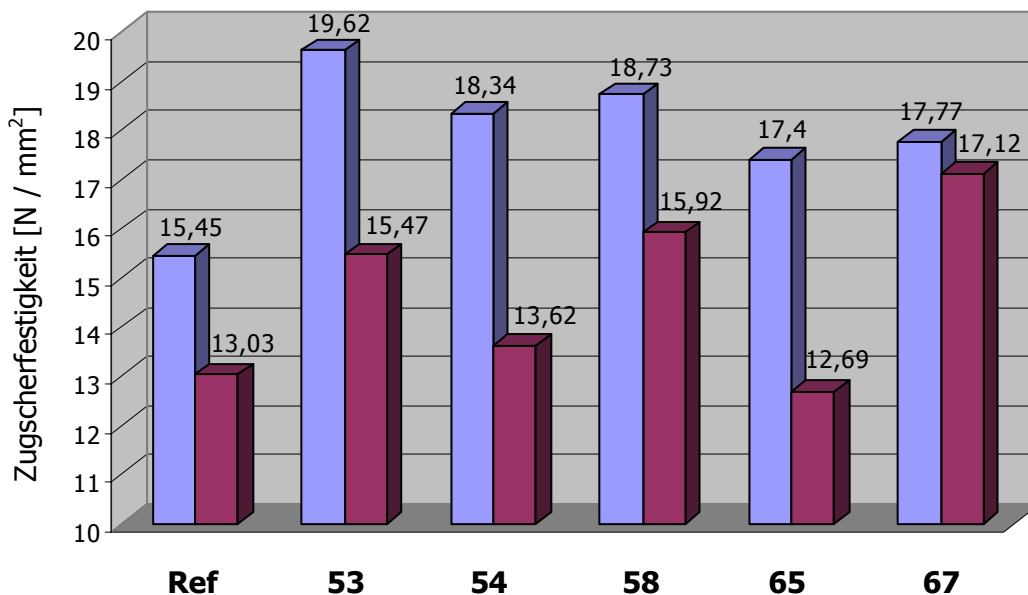


Abb. 8-2: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Haftvermittlern **53**, **54**, **58**, **65** und **67** beschichteten, pickling-gebeizten Aluminiumbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Durch Betrachtung der delaminierten Fügeteile können die Brüche aller untersuchten Klebungen makroskopisch als adhäsiv erkannt werden. Die erhaltenen Zugscherfestigkeiten zeigen, dass sich die Anfangsfestigkeiten der Klebungen durch Verwendung aller eingesetzten Haftvermittler steigern lassen. Besonders deutlich ist dies bei 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-aminopropyl)amid (**53**) der Fall; die Zugscherfestigkeit wird hier um 27% gesteigert. Auch nach Auslagerung setzt sich der positive Einfluss der Beschichtungsreagenzien fort. Hier führen mit Ausnahme von Verbindung **65** alle Haftvermittler zu einer Verbesserung der Langzeitstabilität. Bei den mit hydroxyfunktionalisierten Haftvermittlern beschichteten Prüfkörpern liegen die Festigkeitssteigerungen der entsprechenden Klebverbunde zwischen 2 und 14% (s. Abb. 8-1). Eine noch deutlichere positive Wirkung zeigen die amino- bzw. isocyanatmodifizierten Haftvermittler **53** und **58**, welche durch ihre Funktionalisierung eine stärkere Vernetzung des Epoxidharzes nahe der Grenzfläche Metall/Klebstoff katalysieren können. Das beste Ergebnis auf pickling-gebeiztem Aluminium wird durch den Einsatz von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-allylamid (**67**) mit einer Festigkeitssteigerung von 31% gegenüber der Referenz erreicht. Dieser positive Einfluss lässt sich bisher noch nicht erklären.

Plasmavorbehandlung

Eine neue und umweltschonendere Methode zur Vorbehandlung ist das Openair[®]-Plasmaverfahren. Mit dem durch elektrische Entladung erzeugten Plasmastrahl wird die Oberfläche der Aluminiumprobenkörper von Verunreinigungen befreit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Probenkörper potentialfrei behandelt.

Die Ergebnisse der Zugscherversuche der mit den Haftvermittlern **43**, **45**, **47**, **50** und **53** hergestellten Klebverbunde im Vergleich zur unbeschichteten Referenz sind in Abbildung 8-3 dargestellt.

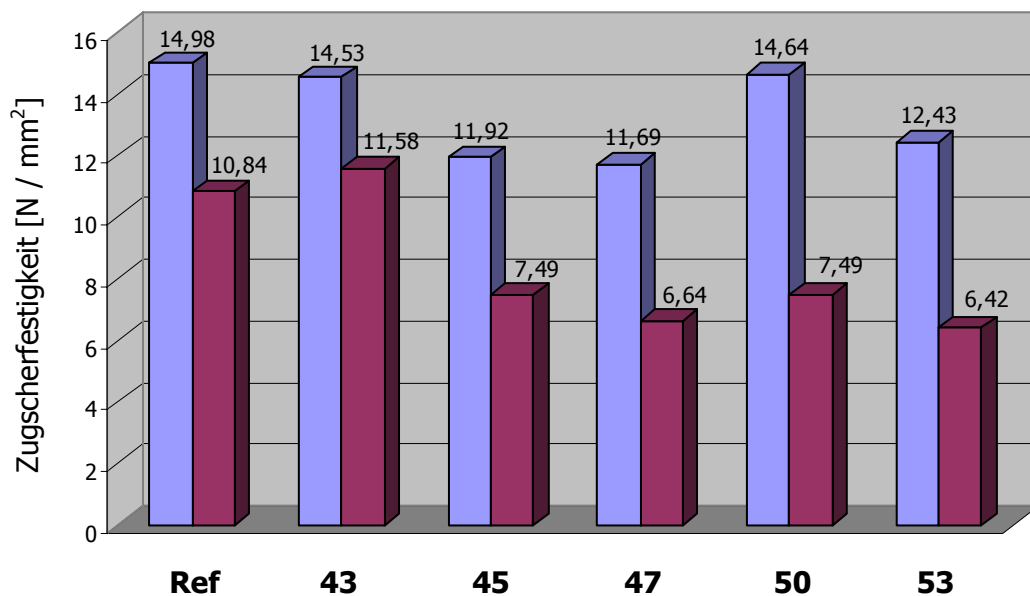


Abb. 8-3: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Haftvermittlern **43**, **45**, **47**, **50** und **53** beschichteten, plasma-behandelten Aluminiumbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Die Brüche aller untersuchten Klebungen können makroskopisch als adhäsiv erkannt werden. Die erhaltenen Zugscherfestigkeiten zeigen, dass sich mit dieser Art der Vorbehandlung weder die Anfangsfestigkeiten noch die Langzeitstabilitäten der Klebungen durch Einsatz der synthetisierten Haftvermittler steigern lassen. Mit Ausnahme der Beschichtung mit Verbindung **43** bleiben alle Werte deutlich hinter der unbeschichteten Referenz zurück. Da der Einsatz derselben Verbindungen auf pickling-gebeiztem Aluminium durchgehend zu Verbesserungen der Festigkeiten führt, scheint eine Reinigung mit Plasma keine geeignete Methode zur Vorbehandlung von Aluminium zu sein. Entscheidend für einen positiven Einsatz von Haftvermittlern ist offensichtlich eine einheitliche, definierte Oxidschicht, die durch Plasma nicht erzeugt werden kann.

8.1.1.2 Kupfer

1H-Benzotriazol hat sich als Korrosionsinhibitor besonders auf Kupfer und dessen Legierungen bewährt. Aus diesem Grund bietet sich eine Überprüfung der Wirksamkeit der dargestellten Haftvermittler auf Kupferfügeteilen an. Zur Verklebung der 110 x 24 x 1 mm Kupferbleche ist eine reproduzierbare, saubere Oberfläche erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit durch zwei unterschiedliche Methoden erzeugt wurde.

Vorbehandlung durch Strahlen

Zur Entfernung von alten Oxidschichten und zur Reinigung der Oberfläche werden die Kupferbleche mit Glasperlen gestrahlt und anschließend 15 min im Ultraschallbad mit Aceton entfettet. Die Ergebnisse der Zugscherversuche der Klebverbunde der mit den Haftvermittlern **43**, **44**, **45**, **47**, **48**, **49** und **50** beschichteten Bleche im Vergleich zur unbeschichteten Referenz sind in Abbildung 8-4 zusammengefasst.

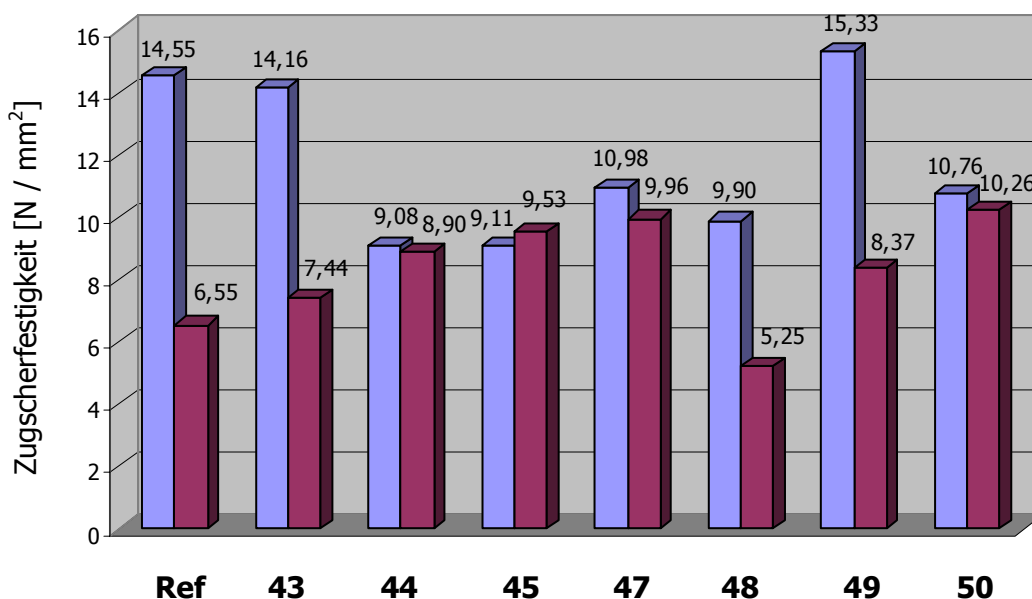


Abb. 8-4: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit hydroxyfunktionalisierten Haftvermittlern beschichteten, glasperlengestrahnten Kupferbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Abbildung 8-5 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Verbindungen **53**, **54**, **58**, **65** und **67** beschichteten gestrahlten Kupferfügeteile. Als Referenz dienen wiederum vorbehandelte, aber unbeschichtete Prüfkörper.

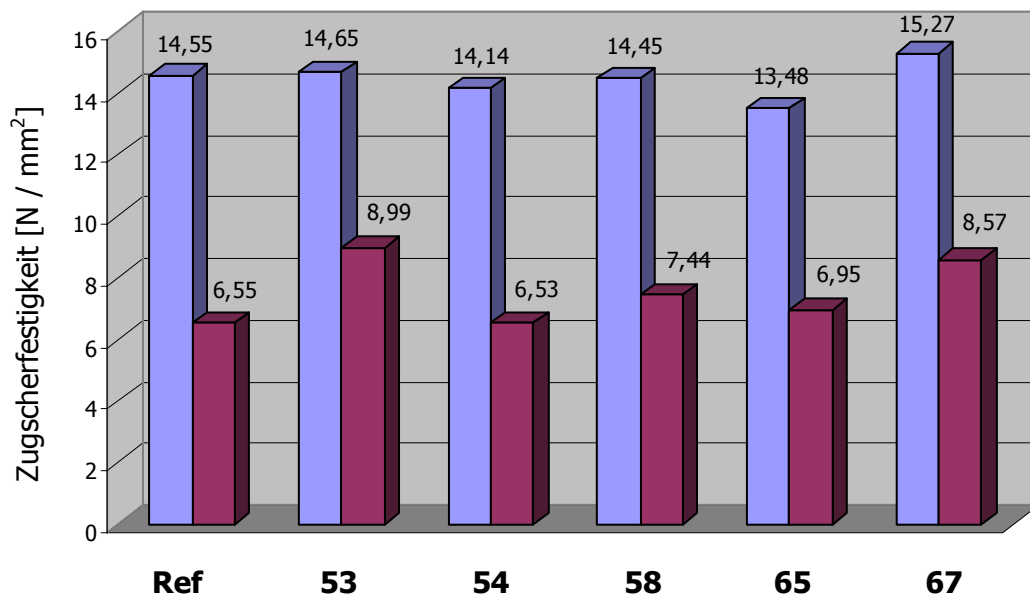


Abb. 8-5: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Haftvermittlern **53**, **54**, **58**, **65** und **67** beschichteten, glasperlengestrahnten Kupferbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Die makroskopische Betrachtung der zerstörten Klebproben lässt durchgehend ein adhäsives Versagen der Klebung erkennen. Die Anfangsfestigkeiten der mit den hydroxyfunktionalisierten Haftvermittlern beschichteten Klebproben (Abb. 8-4) zeigen ein stark differierendes Bild. Während die Werte für die Verbindungen **43** und **49** im Bereich der Referenz liegen, kommt es bei den übrigen Verbindungen zu einem deutlichen Abfall der Anfangsfestigkeiten; bei Einsatz von Verbindung **44** um bis zu 38%. Bei genauer Betrachtung der eingesetzten Haftvermittler zeigt sich, dass es immer dann zu einer Erniedrigung der Anfangsfestigkeit kommt, wenn im Molekül phenolische Hydroxygruppen vorhanden sind. Es lässt sich also vermuten, dass der saure Charakter der phenolische OH-Funktion einen negativen Einfluss auf die Aushärtung des Klebstoffsystems und die Anbindung an die Kupferoberfläche hat. Nach Auslagerung der Klebverbunde in Wasser zeigt sich jedoch ein durchweg positiver Effekt durch den Einsatz der Haftvermittler, denn hier liegen mit Ausnahme von Verbindung **48** alle Festigkeitswerte der beschichteten Klebproben mit Steigerungen zwischen 14 und 57% deutlich über dem Wert der Referenz. Die Auswertung der Zugscherfestigkeiten der übrigen Haftvermittler (Abb. 8-5) ergibt ähnlich wie bei den Klebungen auf Aluminium die besten Ergebnisse beim Einsatz des aminofunktionalisierten Haftvermittlers **53** und des 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-allylamids (**67**).

Plasmavorbehandlung

Auch die Kupferfügeteile werden wie die Aluminiumprobenkörper einer Vorbehandlung mit atmosphärischem Plasma unterzogen. Die Ergebnisse der Klebverbunde der so behandelten und mit den Verbindungen **43**, **45**, **47**, **50** und **53** beschichteten Kupferbleche sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

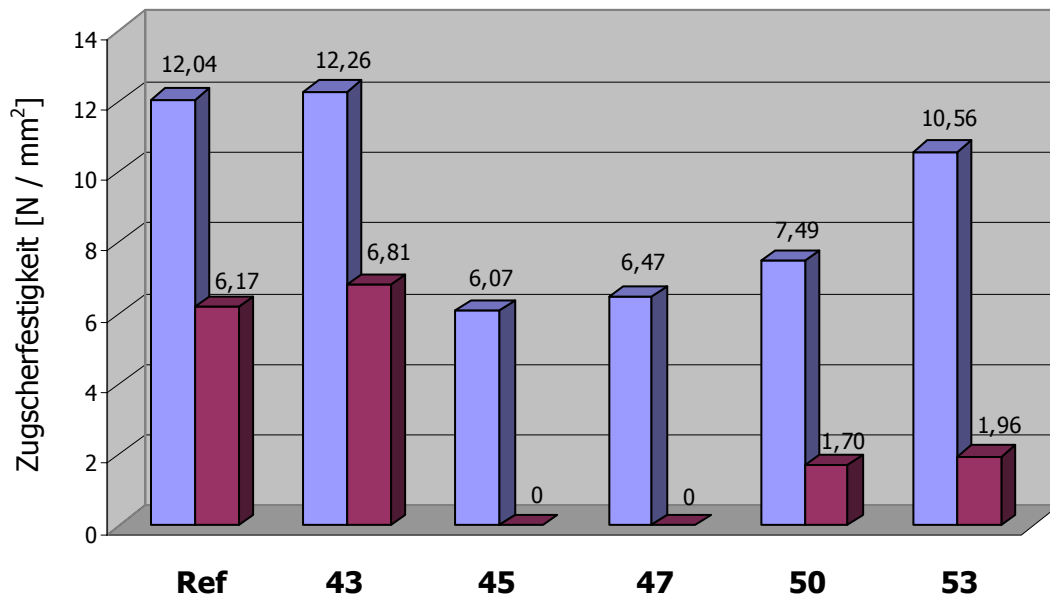


Abb. 8-6: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Haftvermittlern **43**, **45**, **47**, **50** und **53** beschichteten, plasma-behandelten Kupferbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Ähnlich wie bei den Aluminiumklebverbunden nimmt auch hier das 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3-hydroxypropyl)amid (**43**) eine Sonderstellung ein, denn nur bei Beschichtung mit diesem Haftvermittler liegen die erzielten Zugscherfestigkeiten sowohl vor als auch nach Auslagerung im Bereich der unbeschichteten Referenz. Alle übrigen Beschichtungsreagenzien bewirken eine deutliche Verschlechterung der Festigkeitswerte, bis hin zu einer vorzeitigen Delamination der ausgelagerten Klebproben der mit **45** und **47** beschichteten Kupferprobenkörper. Die makroskopische Betrachtung dieser Proben zeigt ein vollständig adhäsives Versagen der Klebung an beiden Metallfügeteilen und das Vorliegen eines dünnen Klebstofffilms.

Insgesamt betrachtet lässt sich sagen, dass auf Kupfer eine einfache Reinigung der Metalloberfläche durch Plasmabehandlung keine geeignete Vorbehandlungsmethode darstellt. Die

Vermutung, dass die synthetisierten Haftvermittler, wie schon auf Aluminium, auch auf Kupfer eine sehr aktive Oberfläche benötigen, wird dadurch bekräftigt, dass die Referenzen der gestrahlten und der plasma-behandelten Klebverbunde in ähnlichen Bereichen liegen. Der Klebstoff haftet also auch auf einer weniger aktivierten Oberfläche, während die Haftvermittler in diesen Fällen eher als Trennmittel wirken.

8.1.2 Klebungen mit einem Polyurethangießharz

Um einige ausgewählte Benzotriazol-Haftvermittler im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit beim Verkleben von Edelstahl zu untersuchen, werden Klebungen mit dem Polyurethangießharz „BIRESIN U 1305“ (Sika Chemie) auf Basis von Methylendiphenyldiisocyanat (**8**) durchgeführt. Als Probenkörper dienen Edelstahl-Zylinder der Firma STN Atlas Elektronik, die zur Vorbehandlung korundgestrahlt werden.

Die Beschichtung erfolgt im Kreuzstrich-Verfahren. Hierbei wird die 0,5%ige methanolische Haftvermittlerlösung mit einem Pinsel entlang einer Achse auf den Probenkörper aufgebracht. In einem zweiten Auftrag erfolgt der Pinselstrich im rechten Winkel zum ersten. Auf diese Weise ist eine optimale und gleichmäßige Beschichtung des Probenzylinders gewährleistet.

Die Festigkeiten der zu untersuchenden Klebungen werden im Zugversuch nach DIN 53288 bestimmt. Bei der Zugbeanspruchung greift die Kraft senkrecht zur Klebfläche an. Das Ergebnis der Festigkeitsprüfung ist die Zugfestigkeit τ (Kraft/Fläche). Die Anfangsfestigkeiten werden direkt nach der Verklebung ermittelt. Die Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von Klebverbunden unter Umweltbedingungen ist ein wichtiges Ziel der entwickelten Haftvermittler. Zur Simulation dieser Einflüsse werden die Klebverbunde 16 h bei 100 °C in Leitungswasser ausgelagert und anschließend auf ihre Zugfestigkeit geprüft.

Abbildung 8-7 zeigt sowohl die Ergebnisse der Klebverbunde der mit den Verbindungen **43**, **45**, **47** und **50** beschichteten Edelstahlprobenkörper vor als auch nach Auslagerung. Mit Ausnahme des trihydroxyfunktionalisierten Haftvermittlers **47** verbessern alle Haftvermittler die Anfangsfestigkeiten gegenüber der ungeprimerten Referenzklebung. Hierfür können neben der Anbindung des Benzotriazols an das Metall die kovalenten Bindungen zwischen Polyurethangießharz und Haftvermittler verantwortlich gemacht werden, die sowohl von phenolischen als auch von benzyllischen Hydroxygruppen geknüpft werden können. Nach

Auslagerung ergibt sich für die Benzotriazolhaftvermittler jedoch ein anderes Bild. Sämtliche Zugfestigkeiten liegen unter der Festigkeit der Referenzklebung. Der Hauptgrund für den Rückgang der Festigkeiten nach Wasserlagerung dürfte im Vorliegen nicht mit dem Harz verknüpfter hydrophiler Hydroxygruppen zu sehen sein, welche zu einer Wasseranlagerung und somit zu einer Schwächung des Klebverbundes führen können. Dies wird besonders bei dem schon in der Anfangsfestigkeit schwächsten Haftvermittler 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4,5-trihydroxybenzyl)amid (**47**) deutlich.

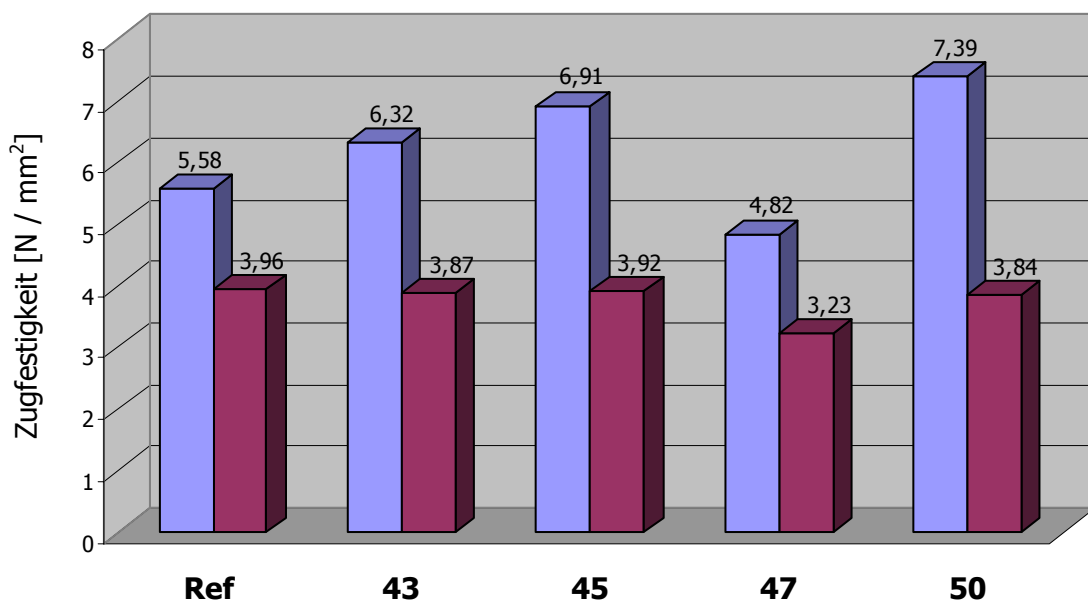


Abb. 8-7: Zugfestigkeiten der Verbunde der mit den Haftvermittlern **43**, **45**, **47** und **50** beschichteten Edelstahlzylindern vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

8.1.3 Klebungen mit einem Haftklebstoff

Im folgenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit erfolgt die Beurteilung der Wirksamkeit der synthetisierten Haftvermittler im Einsatz mit Haftklebstoffen. Zur Durchführung dieser Versuche werden zunächst Klebfolien hergestellt. Dazu werden die Haftklebstoffe, in Ethylacetat gelöst, gleichmäßig auf eine Polypropylen-Trägerfolie aufgetragen und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft. Als Haftklebstoffsystem dient zum einen ein Acrylsystem mit freien Epoxidfunktionen und zum anderen das gleiche Basispolymer zusätzlich mit Titanacetylacetonat als Crosslinker versehen.

Die Beschichtung der pickling-gebeizten Aluminiumprobenkörper mit 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]amid (**45**) erfolgt im Tauchverfahren. Zur Verklebung werden bei einer Temperatur von 23 °C 25 mm (1 inch) breite Streifen der Klebfolien aufgebracht und diese mit einer Rolle unter Aufwendung einer definierten Kraft angedrückt. Die Festigkeiten der Klebproben werden im Folienschälversuch bestimmt.

Die Auslagerung der Klebverbunde erfolgt bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Klebproben bei Raumtemperaturlagerung werden Messreihen nach 20 min, 24 h und 14 d aufgenommen, während für die Auslagerung bei 100 °C Werte nach 24 h und 14 d gemessen werden. Durch Vergleich der Festigkeitswerte zu unterschiedlichen Zeitpunkten können Aussagen über den Adhäsionsaufbau getroffen werden.

Abbildung 8-8 zeigt die Folienschälfestigkeiten der bei Raumtemperatur gelagerten mit **45** beschichteten Aluminiumproben bei Verklebung mit dem nicht modifizierten Haftklebstoff und beim Einsatz des mit Titanacetylacetonat modifizierten Haftklebstoffes im Vergleich zur jeweiligen unbeschichteten Referenz.

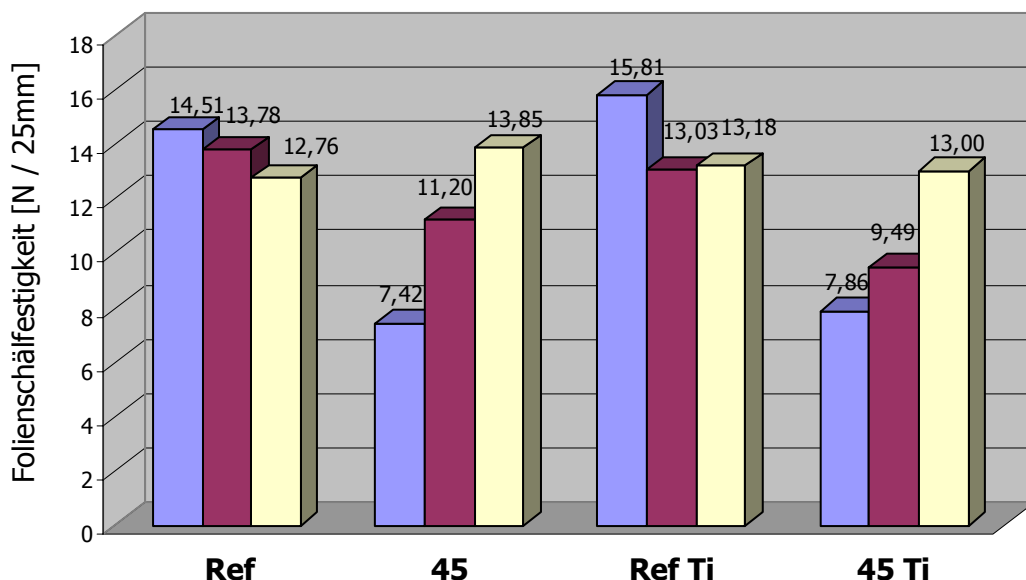


Abb. 8-8: Folienschälfestigkeiten der Klebungen bei Raumtemperatur nach 20 min (blau), 24 h (rot) und 14 d (gelb).

Die makroskopische Betrachtung der getesteten Proben ergibt sowohl für **Ref** als auch für **Ref Ti** einen Klebstofftransfer, d. h. der Haftklebstoff verbleibt beim Abschälen der Folie auf dem Metall. Bei den beschichteten Klebverbunden kommt es in den ersten beiden Mess-

reihen zu einem Adhäsionsbruch zwischen Klebstoff und Metalloberfläche. Nach 14tägiger Lagerung tritt auch bei den beschichteten Proben ein Klebstofftransfer auf.

In der ersten Messreihe nach 20 min liegen die Folienschälfestigkeiten auf den mit **45** beschichteten Blechen signifikant unterhalb der der Referenzen. Die Beschichtung verhindert also zunächst die Ausbildung der Haftkräfte des PSAs. Nach 24 h sind die Werte beider Referenzen im Vergleich zur ersten Messreihe gesunken, während die beschichteten Proben eine deutliche Verbesserung der Folienschälfestigkeit ergeben. Dieser Trend setzt sich auch in der Messreihe nach 14 d fort. Bei Verwendung des unmodifizierten Haftklebstoffes kann durch Beschichtung mit dem Haftvermittler **45** sogar eine Verbesserung der Festigkeit um 9% erzielt werden. Besonders bemerkenswert ist allerdings, dass es bei den beschichteten Proben bei beiden Klebstoffsystemen zu einem langsamen Adhäsionsaufbau kommt, die Referenzen aber nach Lagerung Verschlechterungen erfahren. Betrachtet man zusätzlich das nach 14 d Lagerung veränderte Bruchbild der beschichteten Proben lässt sich vermuten, dass **45** eine Nachvernetzung des Haftklebstoffes bewirkt. Diese wird vermutlich durch Reaktion der beiden phenolischen Hydroxygruppen des Haftvermittlers mit den freien Epoxidfunktionen im Haftklebstoffsystem eingeleitet.

Abbildung 8-9 zeigt die Folienschälfestigkeiten der bei 100 °C gelagerten mit **45** beschichteten Aluminiumproben bei Verklebung mit dem nicht modifizierten Haftklebstoff und beim Einsatz des mit Titanacetylacetonat modifizierten Haftklebstoffes im Vergleich zur jeweiligen unbeschichteten Referenz.

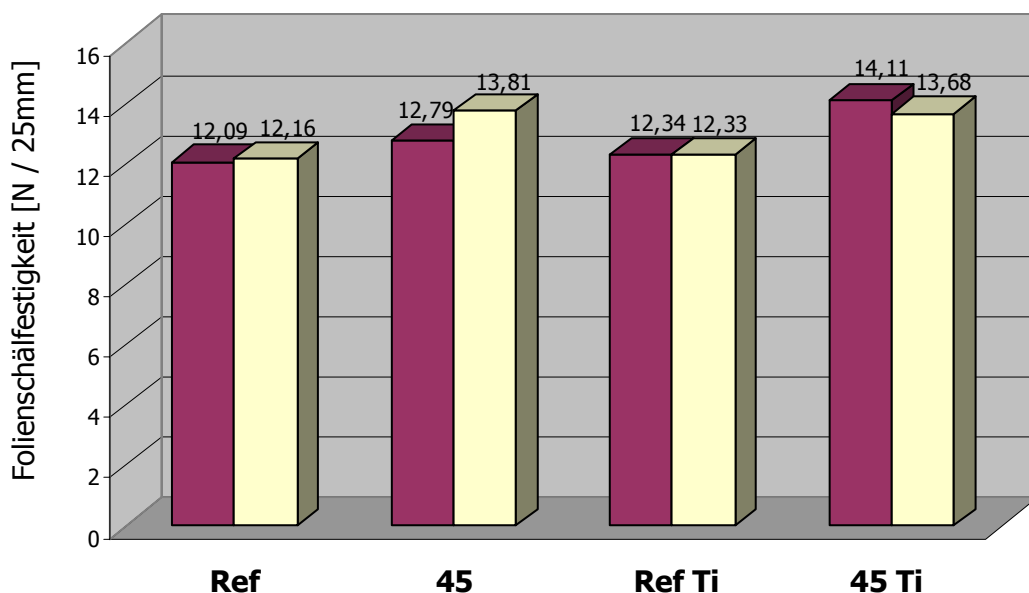


Abb. 8-9: Folienschälfestigkeiten der Klebungen bei 100 °C nach 24 h (rot) und 14 d (gelb).

Die Referenzwerte der bei 100 °C gelagerten Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den Raumtemperaturwerten. Dagegen ergibt eine Temperaturerhöhung für die beschichteten Proben eine deutliche Steigerung der 24 h-Festigkeiten im Vergleich zur Raumtemperaturlagerung. Dies bestätigt die Vermutung, dass es durch **45** zu einem Adhäsionsaufbau durch Ausbildung kovalenter Bindungen zu den freien Epoxidgruppen des Klebstoffsystems kommt, da diese Bindungen bei Wärme schneller gebildet werden.

8.2 Polymergebundene Haftvermittler

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der polymergebundenen Haftvermittler werden die funktionalisierten Phenolformaldehydharze **Cop-1**, **Cop-2** und **Cop-3**, sowie die modifizierten Acrylate **Cop-4** und **Cop-5** in Klebungen getestet. Als Klebstoffsystem wird der bereits in Abschnitt 8.1.1 vorgestellte Epoxidmodellklebstoff eingesetzt. Die Beschichtung der Probenkörper wird im Tauchverfahren aus 0,5%igen Lösungen der Polymerisate in dem BR127-Lösungsmittelgemisch (52% Ethylmethylketon, 37% THF, 11% 4-Hydroxy-4-methylpentanon-(2)) durchgeführt. Die Überprüfung der Endfestigkeit erfolgt im Zugscherversuch zum einen direkt nach Abkühlung der Proben und zum anderen nach 14 tägiger Auslagerung bei 70 °C in Leitungswasser.

8.2.1 Aluminium

Für den Einsatz der Beschichtungsreagenzien auf Aluminium werden pickling-gebeizte Probenkörper mit der Größe 110 x 24 x 2 mm eingesetzt. Abbildung 8-10 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Klebverbunde der mit den Copolymerisaten beschichteten Aluminiumfügeteile. Als Referenz dienen vorbehandelte, aber unbeschichtete Prüfkörper.

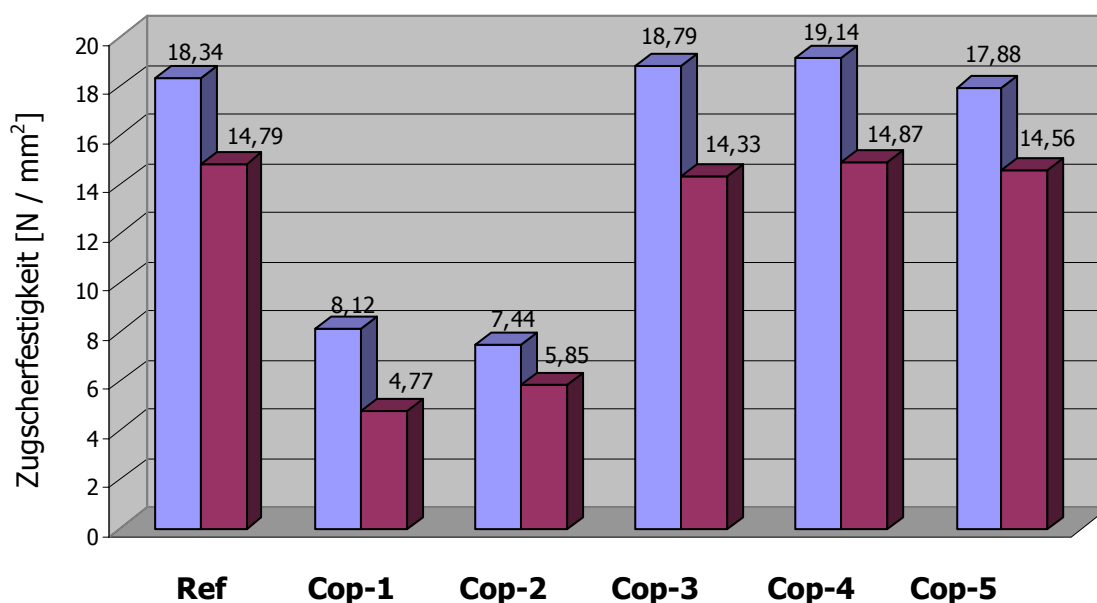


Abb. 8-10: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Polymerisaten **Cop-1**, **Cop-2**, **Cop-3**, **Cop-4** und **Cop-5** beschichteten, pickling-gebeizten Aluminiumbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Durch Betrachtung der delaminierten Fügeiteile können die Brüche aller untersuchten Klebungen makroskopisch als adhäsiv erkannt werden. Die Auswertung der Zugscherfestigkeiten der mit 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) kokondensierten Haftvermittler ergibt einen signifikanten Unterschied zwischen den Polymerisaten. Während das unter Zugabe eines Formaldehydpenders dargestellte **Cop-3** sowohl in der Anfangsfestigkeit als auch in der Festigkeit nach Auslagerung im Bereich der unbeschichteten Referenz liegt, bleiben **Cop-1** und **Cop-2** weit hinter diesen Werten zurück. Eine denkbare Erklärung liegt in der geringeren Kettenlänge der beiden letztgenannten Polymerisate. Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben kommt es in diesen Fällen bei Ausbildung einer Etherbrücke auf Grund der Monohydroxymethylfunktionalisierung zu einem Kettenabbruch. Ausserdem kann in den Copolymeren **Cop-1** und **Cop-2** nur zur Ausbildung linearer Ketten kommen, während durch die Zugabe des Formaldehydpenders bei der Polymerisation von **Cop-3** möglicherweise ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet wird, das zu einer vollständigeren Belegung der Metalloberfläche führt.

Auch die Zugscherfestigkeiten der beiden Acrylate **Cop-4** und **Cop-5** liegen im Rahmen der Fehlergrenzen im Bereich der Referenzwerte. Dies zeigt, dass diese Beschichtungsreagenzien keinen störenden Einfluss auf die Verklebung haben, sie diese aber auch nicht verbessern können. Insgesamt lässt sich sagen, dass die synthetisierten, polymergebundenen Haftvermittler bei Aluminiumklebungen nicht den gewünschten positiven Effekt zeigen.

8.2.2 Kupfer

Für den Einsatz der Beschichtungsreagenzien auf Kupfer werden glasperlengestrahelte Probenkörper mit der Größe 110 x 24 x 1 mm eingesetzt. Abbildung 8-11 zeigt die Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Copolymerisaten beschichteten Kupferbleche im Vergleich zur Referenz.

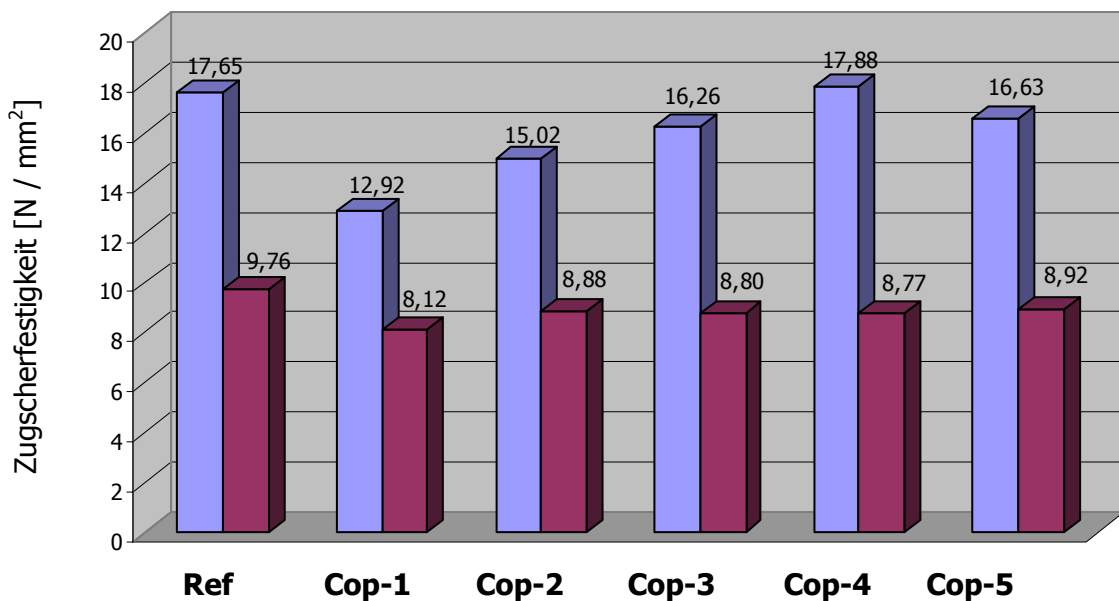


Abb. 8-11: Zugscherfestigkeiten der Verbunde der mit den Polymerisaten **Cop-1**, **Cop-2**, **Cop-3**, **Cop-4** und **Cop-5** beschichteten, glasperlengestrahelten Kupferbleche vor (blau) und nach (rot) Auslagerung.

Ähnlich wie bei den Ergebnissen auf Aluminium kann auch auf Kupfer weder durch die Beschichtung mit den Phenolformaldehydharzen **Cop-1**, **Cop-2** und **Cop-3**, noch durch die Acrylate **Cop-4** und **Cop-5** eine Adhäsionsverbesserung erreicht werden. Alle Zugscherfestigkeiten der beschichteten Proben liegen nach Auslagerung leicht unter den Werten für die Referenzklebung.

Das neue Konzept der polymergebundenen Haftvermittler führt auch auf Kupfer nicht zu den vorausgesagten Verbesserungen der Festigkeiten. Möglicherweise liegen die metallspezifischen Gruppen durch intermolekulare Wechselwirkungen im Inneren des Polymerknäuel, wo sie sterisch gehindert sind und die Metalloberfläche nicht erreichen können.

8.3 Korrosionsversuche

Die korrosionsinhibierende Wirkung der Beschichtungsreagenzien wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Kupfer- und Stahlblechen mit den Ausmaßen 25 x 25 x 1 mm getestet. Dazu werden die korundgestrahlten Bleche mittels Tauchverfahren aus einer 0,5%igen methanolischen Lösung der Haftvermittler beschichtet und nach Trocknung einem 20 minütigen Angriff einer oxidierenden Säure ausgesetzt. In einer Glashalterung werden die Bleche derart fixiert, dass die gesamte Oberfläche für den Angriff der Säure frei zugänglich ist. Das Ausmaß des erzielten Korrosionsschutzes wird anhand des Gasvolumens des beim Säureangriff freiwerdenden Wasserstoffs ermittelt^[67]. Die Volumenbestimmung erfolgt mit einer speziellen Bürette, in der die enthaltene wässrige Säurelösung durch den entstandenen Wasserstoff verdrängt wird (s. Abb. 8-12).

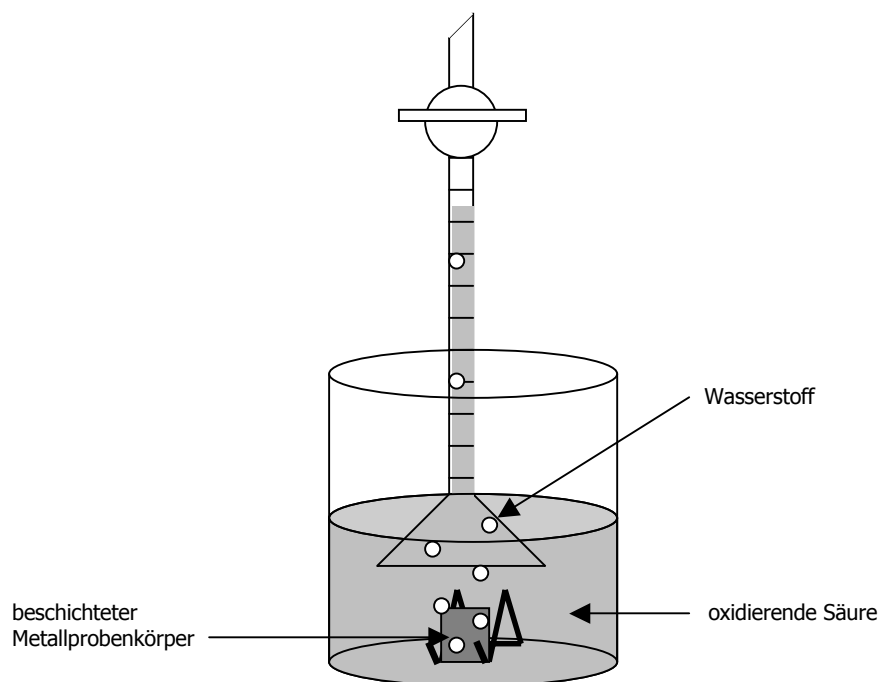
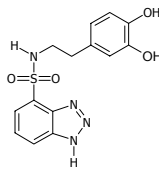
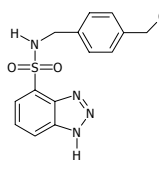
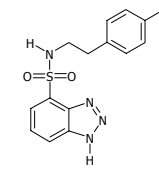
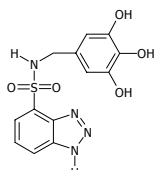
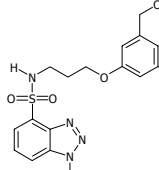
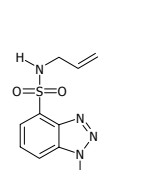
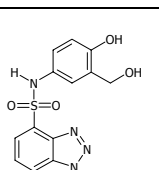
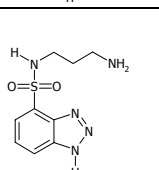


Abb. 8-12: Schematischer Aufbau des Korrosionstests.

Aus der Bestimmung des freigewordenen Wasserstoffvolumens lässt sich die Korrosionsrate R [$\mu\text{l} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$] ermitteln, die von der Oberflächengröße und der Einwirkzeit der Säure unabhängig ist.

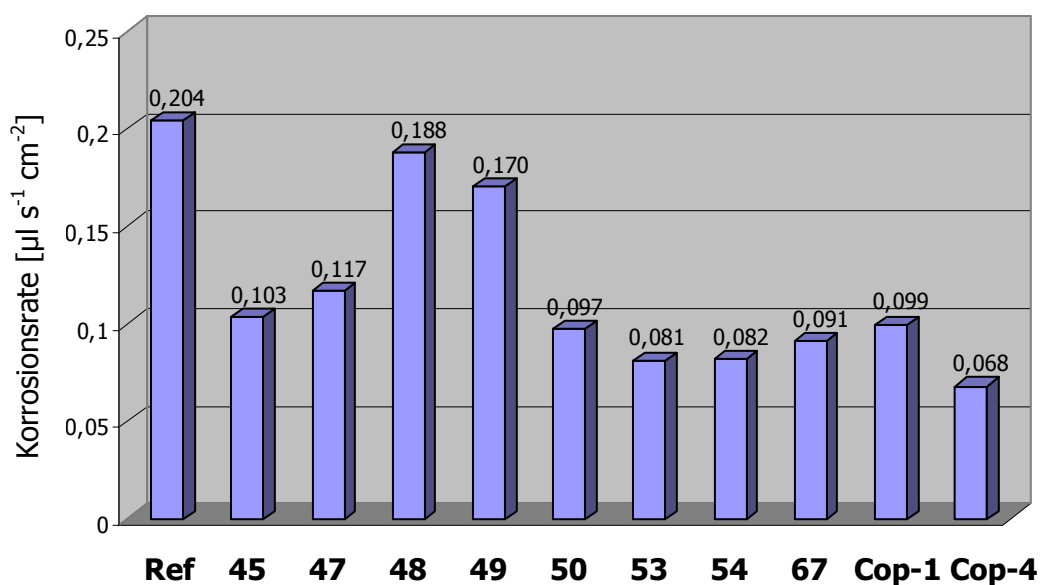
In dieser Versuchsanordnung soll die korrosionsinhibierende Wirkung der in der folgenden Tabelle dargestellten Beschichtungsreagenzien ermittelt werden.

Tab. 8-2: Zum Korrosionsschutz eingesetzte Verbindungen.

Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.
	45		59		54
	47		50		67
	48		53	Cop-1	
				Cop-4	

8.3.1 Kupfer

Die Korrosionstests der korundgestrahlten und anschließend beschichteten Kupferprobenkörper werden in 20%iger Salpetersäure durchgeführt. Als Referenz dienen unbeschichtete Kupferbleche. Abbildung 8-13 zeigt die erhaltenen Korrosionsraten.

**Abb. 8-13:** Ergebnisse der Korrosionstests auf Kupfer.

Die Auswertung der erhaltenen Werte ergibt für alle Beschichtungen eine niedrigere Korrosionsrate als für die Referenz. Das bedeutet, dass durch Applikation aller Haftvermittler die Kupferoberfläche vor einem Säureangriff geschützt wird. Die metallspezifische Benzotriazolgruppe ist also in der Lage stabile Bindungen zur Kupferoberfläche auszubilden. Als besonders guter Korrosionsinhibitor erweist sich das modifizierte Acrylat **Cop-4** mit einer Korrosionsrate von nur $0,068 \mu\text{l s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Die deutliche Abnahme der Korrosion geht in diesem Fall auf die Eigenschaft des Polymerisates zurück, dass die metallbindenden Benzotriazolgruppen in den Polymerstrang eingebunden sind. Dadurch wird, auch wenn nicht alle Kupferzentren durch ein Stickstoffatom belegt sind, eine unpolare Acrylatschicht auf der gesamten Metalloberfläche gebildet, die diese vor einem Säureangriff schützt. In Zusammenhang mit den Klebergebnissen der Haftvermittler ist jedoch das Beschichtungsreagenz **53** herauszuheben, da dieses neben einem guten Korrosionsschutz auch eine Verbesserung der Adhäsion auf Kupfer bewirkt.

8.3.2 Stahl

Die Korrosionstests der korundgestrahlten und anschließend beschichteten Stahlprobenkörper werden in 5%iger Schwefelsäure durchgeführt. Als Referenz dienen unbeschichtete Stahlbleche. Abbildung 8-14 zeigt die erhaltenen Korrosionsraten. Die Ergebnisse der Korrosionstests auf Stahl ergeben ein ähnliches Bild wie die Versuche auf Kupfer. Durch die Beschichtung mit sämtlichen Benzotriazolhaftvermittlern kann auch die Stahloberfläche vor einem Säureangriff geschützt werden.

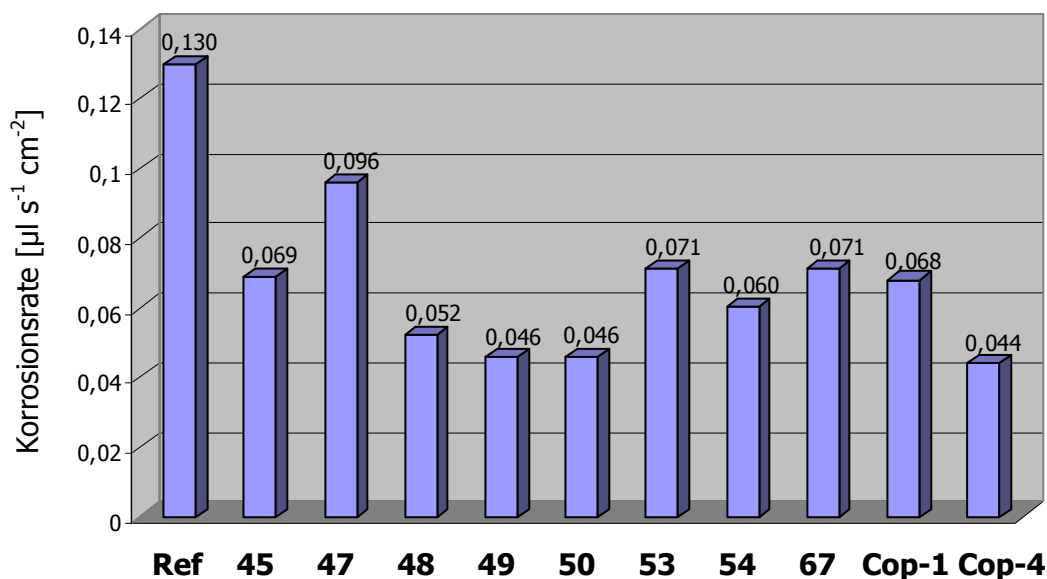


Abb. 8-14: Ergebnisse der Korrosionstests auf Stahl.

9 Zusammenfassung

Eine Schwachstelle von Metallklebverbunden stellt in vielen Fällen die mangelhafte Adhäsion zwischen Fügeoberfläche und Klebstoffpolymer dar. Ziel dieser Arbeit war es, 1H-Benzotriazol (**12**), eine Substanz, deren korrosionsinhibierende Wirkung für Kupfer und dessen Legierungen schon lange bekannt ist, chemisch so zu modifizieren, dass auch eine haftvermittelnde Funktion möglich ist und somit eine Verbesserung der Adhäsion erreicht werden kann.

Zu diesem Zweck wurde als Ausgangsverbindung für alle folgenden Beschichtungsreaktionen 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) synthetisiert. Die bisher unbekannte Kristallstruktur konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Diese ergab, dass **19** in zwei unterschiedlichen tautomeren Formen kristallisiert, wobei sich zwei Moleküle je einer tautomeren Form zu Dimeren zusammenlagern.

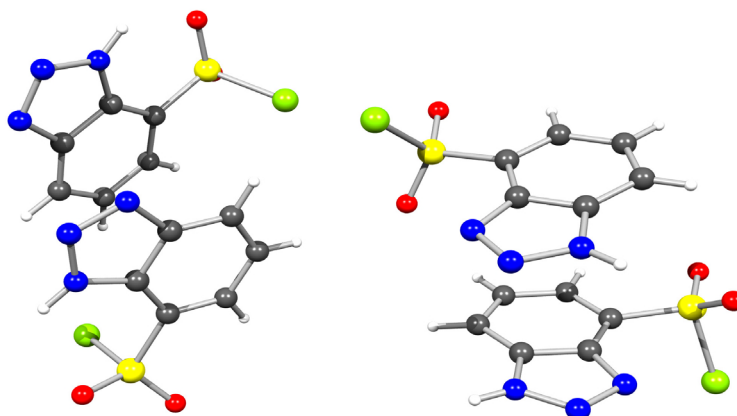


Abb. 9-1: Kristallstruktur von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**).

Die Darstellung der niedermolekularen Haftvermittler erfolgte in Form von Amid-Derivaten der Benzotriazol-4-sulfonsäure. Ausgehend von diesem Grundkörper wurden Haftvermittler mit unterschiedlichen polymerspezifischen Funktionen synthetisiert. Bei der Auswahl der polymerspezifischen Gruppen wurden speziell bei den hydroxyfunktionalisierten Verbindungen zusätzlich unterschiedlich lange Spacereinheiten gewählt. Abb. 9-2 zeigt eine Übersicht der dargestellten Verbindungen.

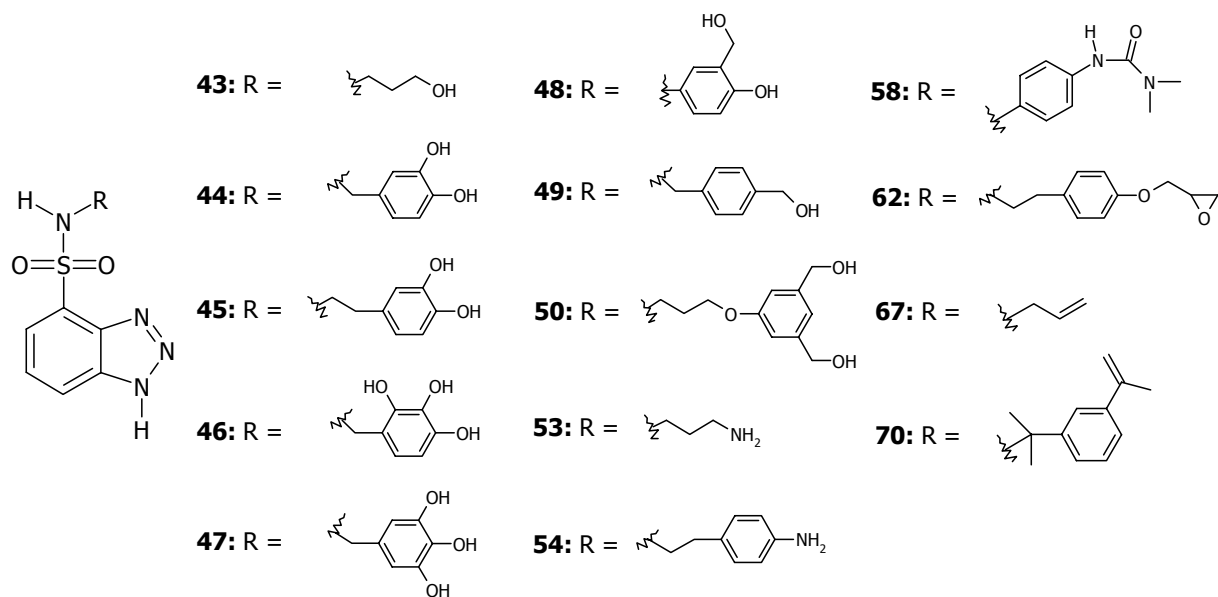


Abb. 9-2: Synthetisierte niedermolekulare Haftvermittler auf Basis von Benzotriazol.

Neben diesen Beschichtungsreagenzien wurden Verbindungen dargestellt, die dem neuen Konzept der polymergebundenen Haftvermittler zuzuordnen sind. Hierbei sind viele metallspezifische Gruppen an eine polymere Matrix gebunden. Ihre Darstellung erfolgt durch Copolymerisation des Matrixbildners mit den entsprechend funktionalisierten metallspezifischen Gruppen. Abb. 9-3 verdeutlicht dieses Syntheseprinzip.

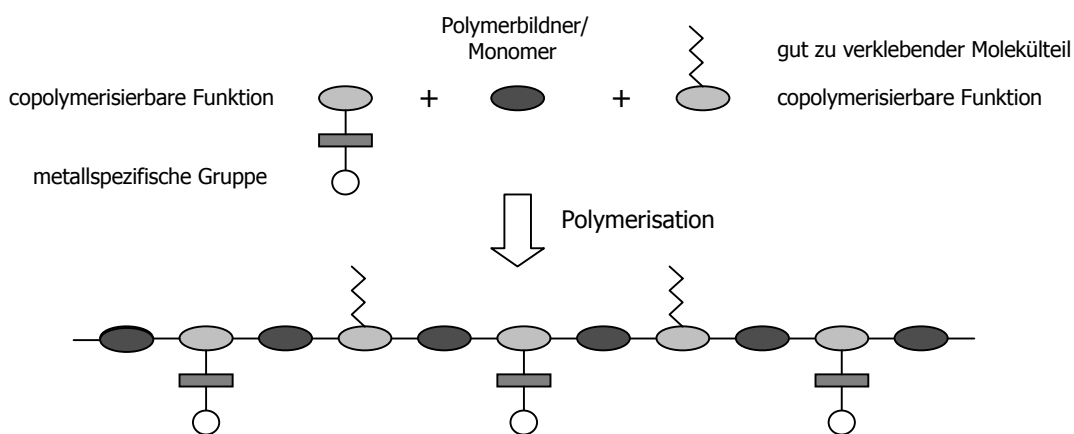


Abb. 9-3: Schema zur Darstellung polymergebundener Haftvermittler.

Ausgehend von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) als Matrixbildner konnten unter Verwendung der Comonomere 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid (**48**), 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid (**81**) und 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**)

drei modifizierte Phenolformaldehydharze hergestellt werden. Die Polykondensation erfolgte unter praxisrelevanten Bedingungen ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder Katalysator bei einer Temperatur von 120 °C.

Nach dem gleichen Schema konnten zwei polymergebundene Haftvermittler auf Polyacrylatbasis unter Verwendung von Methylacrylat (**84**) als Matrixbildner hergestellt werden. Dabei kamen die copolymerisierbaren Verbindungen **86** und **90** zum Einsatz. Unter den Bedingungen einer radikalischen Polymerisation mit AIBN (**82**) als Radikalstarter wurden Produkte erhalten, die durch die in

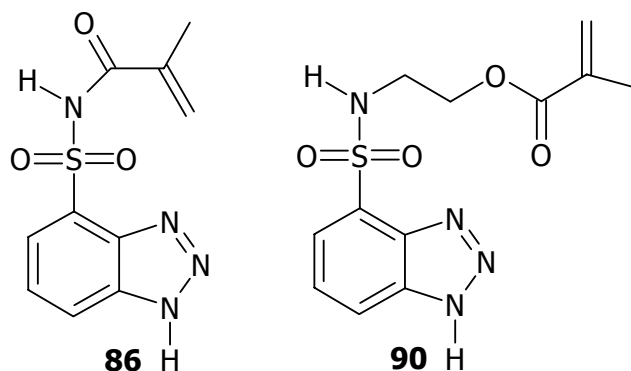


Abbildung 9-4 gezeigte Struktur charakterisiert sind.

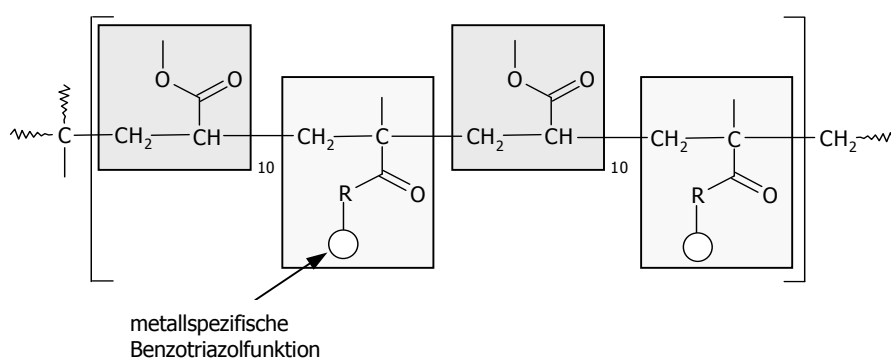
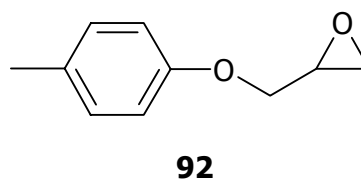


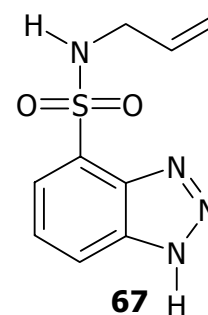
Abb. 9-4: Strukturschema der polyacrylatgebundenen Haftvermittler.

Im Anschluss an die Synthesen wurden die maßgeschneiderten Haftvermittler in der Praxis untersucht. Hierzu wurden die mit unterschiedlichen polymerspezifischen Gruppen ausgestatteten Verbindungen **49**, **54**, **58** und **60** in Modellreaktionen untersucht, die die Einbindung in das Klebstoffpolymer simulieren. Als Modellsubstanz für Epoxidharze kam Monoepoxid (**92**) zum Einsatz. In allen Fällen ließ sich durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass von einer Einbindung der synthetisierten Haftvermittler in die Klebstoffmatrix auszugehen ist.



Durch Untersuchung der korrosionsinhibierenden Wirkung der synthetisierten Verbindungen konnte gezeigt werden, dass die entwickelten Beschichtungsreagenzien sowohl auf Kupfer als auch auf Stahl eine Verminderung der Korrosion bewirken. Hierdurch wird bestätigt, dass Benzotriazol-Verbindungen in der Lage sind, sich stabil auf Metalloberflächen anzulagern, was die Grundvoraussetzung für einen Einsatz als Haftvermittler darstellt.

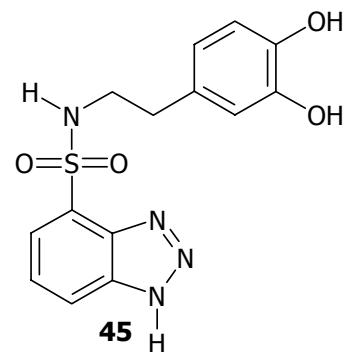
Zur Bewertung der Wirksamkeit im Klebverbund wurden die niedermolekularen und die polymergebundenen Haftvermittler bei der Verklebung von Aluminium- und Kupferblechen eingesetzt. Als Klebstoff wurde hier ein Epoxidharzmodellsystem bestehend aus Diglycidyl-bisphenol-A-ether (DGBAE, **1**), Dicyandiamid (**5**) und Monuron (**6**) verwendet. Die niedermolekularen Haftvermittler ergeben sowohl auf pickling-gebeiztem Aluminium als auch auf glasperlengestrahlttem Kupfer eine signifikante Verbesserung der Langzeitbeständigkeit. Besonders hervorzuheben ist 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäureallylamid (**67**), das auf beiden Metallen eine Festigkeitssteigerung von 31% im Vergleich zur Referenz bewirkt. Die Behandlung der Fügeiteile mit atmosphärischem Plasma, als eine neue und umweltschonende Vorbehandlungsmethode, führt beim Einsatz der niedermolekularen Beschichtungsreagenzien auf Aluminium und Kupfer zu keinen Adhäsionsverbesserungen, sondern zu einer deutlichen Schwächung des Klebverbundes. Der Grund hierfür, dürfte in einer mangelnden Aktivierung der Oberfläche durch den potentialfreien Plasmastrahl zu sehen sein.



Die polymergebundenen Haftvermittlern hingegen bleiben bezüglich ihrer Wirksamkeit hinter den Erwartungen zurück. Als Ursache für die ausbleibenden positiven Effekte kann eine nicht ideale Konformation der Beschichtungsreagenzien auf der Fügeiteiloberfläche angenommen werden, durch die eine optimale Wirksamkeit der aufgetragenen Substanzen verhindert wird. Die allgemeine Gültigkeit des Modells der polymergebundenen Haftvermittler ist folglich in Frage zu stellen.

Der Einsatz einiger ausgesuchter hydroxyfunktionalisierter Haftvermittler bei Klebungen von Edelstahlprüfkörpern mit einem Polyurethangießharz zeigt keinen positiven Effekt auf die Langzeitbeständigkeit dieser Klebverbunde, so dass man sagen kann, dass die Benzotriazol-Verbindungen für diese Kombination aus Klebstoff und Metall nicht geeignet sind.

Dagegen ergeben sich bei Verwendung eines Haftklebstoffes auf mit **45** beschichteten Aluminiumfügeteilen interessante Effekte. So kommt es hierbei nach 14tägiger Lagerung des Klebverbundes zu einem starken Adhäsionsaufbau, während bei den unbeschichteten Referenzen eine Abnahme der Adhäsion zu beobachten ist. Des Weiteren kann durch die Lagerung der verklebten Proben bei erhöhter Temperatur der Adhäsionsaufbau auf den beschichteten Blechen deutlich beschleunigt werden.



Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von niedermolekularen Benzotriazolhaftvermittlern auf Aluminium und Kupfer in Verbindung mit Epoxidharzen und Haftklebstoffen zu Festigkeitssteigerungen der Klebverbunde führt und zusätzlich eine Korrosionsinhibierung erreicht werden kann. Da der Trend in der derzeitigen Klebstoff-Forschung zu möglichst wenigen Arbeitsschritten geht, wird es das Ziel künftiger Arbeiten sein, Klebstoffe zu entwickeln, in die solche haftvermittelnde Verbindungen direkt eingebunden sind.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Zur Messung der IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer FTS 175 der Firma BIO-RAD verwendet. Feststoffe wurden als Kaliumbromidverreibung, Flüssigkeiten als Film zwischen Natriumchlorid-Platten vermessen.

Die Aufnahmen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit den FT-Multikern-Spektrometern AC 250 P und Avance DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messtemperatur von 300 K. Die chemischen Verschiebungen sind in [ppm] auf der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard. Sind Signale mit * gekennzeichnet, so ist deren Zuordnung nicht gesichert. Als deuterierte Lösungsmittel dienen CDCl_3 , DMSO-d_6 , Aceton- d_6 und Methanol- d_4 (Fa. Deutero).

Massenspektren wurden mit einem Quadropolmassenspektrometer Mod. Auto-Spec der Firma VG aufgenommen.

Die analytische Dünnschichtchromatographie und die Bestimmung der R_f -Werte wurde auf mit Kieselgel 60 beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenz-Indikator (Schichtdicke 0,25 mm) der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Mod. IA 6304 der Firma Electrothermal in offenen Kapillaren ermittelt.

Für Klebungen wurden Kupferbleche nach DIN 1787 verwendet. Als Strahlmittel dienten Glasperlen mit der Körnung 30 – 70 μm . Weitere Epoxidharz-Klebungen wurden auf AlMg_3 -Blechen durchgeführt. Polyurethan-Klebungen wurden an korundgestrahlten Edelstahlzylindern der Firma STN Atlas Elektronik durchgeführt.

Für Korrosionstests wurden glasperlengestahlte Kupferbleche nach DIN 1787 und Stahlbleche der Werkstoffnummer 1.0116 verwendet.

Die Untersuchungen der Zugscherfestigkeiten erfolgte an einer Spezial-Prüfmaschine für große Lasten der Firma Losenhausen mit einer maximalen Zugbelastung von zwei Tonnen.

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Merck und Fluka bezogen.

10.2 Niedermolekulare Haftvermittler

10.2.1 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (19)

Synthese von 1H-Benzotriazol (12) ^[66]

60,15 g (556 mmol) o-Phenylendiamin (**13**) werden in 70 ml Eisessig und 115 ml Wasser bei 45 °C gelöst. Die orange-rote klare Lösung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wird unter kräftigem Rühren eine gekühlte Lösung von 42,15 g (611 mmol) Natriumnitrit in 66 ml Wasser gegeben und die Kühlung sofort entfernt. Dabei steigt die Reaktionstemperatur auf 78 °C und die Reaktionslösung verfärbt sich tiefgrün-braun und wird trüb. Noch während des Anstiegs der Temperatur wird die Reaktionslösung wieder orange-rot und klart auf. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein feinkristalliner, farbloser Feststoff ausfällt. Die Lösung wird im Eisbad gerührt, dabei erstarrt sie nach ca. 30 min zu einem orangefarbenen Feststoff. Nach 1 h wird der Niederschlag abgesaugt und mit 200 ml Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt wird über Sicapent im Exsikkator getrocknet. Anschließend wird aus Wasser bei 90 °C umkristallisiert.

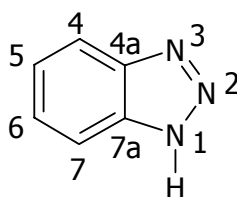
Ausbeute: 41,44 g (348 mmol, 62% d. Th.) als farblose Nadeln

Smp.: 96 – 97 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3250, 3075, 2795, 1623, 1595, 1457, 1420, 1386, 1268, 1209, 1006, 751, 706.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 7,42 (AA'BB', 2H, J = 9,3 Hz, H-4, H-7), 7,94 (AA'BB', 2H, J = 9,3 Hz, H-5, H-6), 12,65 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ [ppm] = 114,96 (tert, C-4, -7), 126,10 (tert, C-5, -6), 138,86 (quart, C-4a, -7a).



C₆H₅N₃ (119,13)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure (14)^[67]

Zu einer gut gerührten Mischung aus 0,45 g (2,08 mmol) rotem Quecksilberoxid, 23 ml Oleum (65%ig) und 20,12 g konzentrierter Schwefelsäure in einem 500 ml-Dreihalskolben werden spatelweise 25,49 g (214 mmol) 1H-Benzotriazol (**12**) gegeben. Dabei ist darauf zu achten, daß sich das eingetragene 1H-Benzotriazol (**12**) in der orangefarbenen Suspension möglichst vollständig löst. Nach Zugabe von 6,00 g 1H-Benzotriazol (**12**) wird mit der langsamen Zugabe von 40 ml Oleum (65%ig) begonnen. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung deutlich. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 10 min bei RT gerührt. Die Lösung wird unter Rühren 4,5 h auf 120 °C erhitzt. Die auf 90 °C abgekühlte Reaktionslösung wird auf 150 g zerstoßenes Eis gegeben. Das Rohprodukt kristallisiert bei 0 °C aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und es bleibt das feinkristalline beigefarbene Rohprodukt zurück. Dieses wird in 750 ml destilliertem Wasser in der Siedehitze gelöst und nach dem Abkühlen im Eisbad mit 3N Natronlauge neutralisiert. Die klare wäßrige Lösung wird viermal mit jeweils 75 ml Dichlormethan extrahiert, mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert und unter Wasserstrahlvakuum auf ca. 400 ml eingengt. Die bei 0 °C ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet.

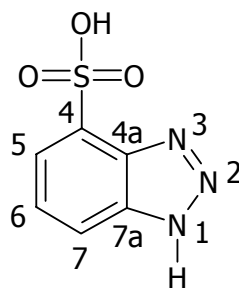
Ausbeute: 34,84 g (175 mmol, 82% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: Zersetzung ab 290 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3505, 3410, 3136, 1671, 1619, 1413, 1378, 1280, 1225, 1185, 1056, 1012, 955, 801, 746.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = AMX-System ($\delta_A = 7,38$, $\delta_M = 7,71$, $\delta_X = 8,03$, $^3J_{AM} = 8,2$ Hz, $^3J_{AX} = 7,2$ Hz, $^4J_{MX} = 0,8$ Hz, 3H, H-6, -7, -5), 15,53 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 119,28 (tert, C-7), 123,03 (tert, C-6), 123,59 (tert, C-5), 129,19 (quart, C-4), 131,83 (quart, C-4a), 144,77 (quart, C-7a).



$C_6H_5N_3O_3S$ (199,19)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-natriumsulfonat (18)^[67]

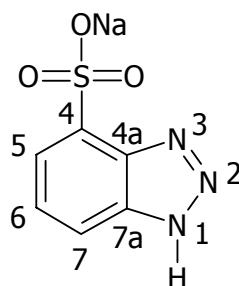
28,0 g (140 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure (**14**) werden in 155 ml destilliertem Wasser in der Siedehitze gelöst und heiß filtriert. Die heiße Lösung wird mit 52 ml 3N Natronlauge neutralisiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird getrocknet und fein gemörsert. Das Salz wird für 1 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 26,36 g (119 mmol, 85% d. Th.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3515, 3050, 1655, 1620, 1500, 1384, 1232, 1180, 1058, 966, 855, 800, 745.

1H -NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = AMX-System ($\delta_A = 6,89$, $\delta_M = 7,25$, $\delta_X = 7,69$, $^3J_{AM} = 8,0$ Hz, $^3J_{AX} = 7,0$ Hz, $^4J_{MX} = 0,7$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

^{13}C -NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 117,45 (tert, C-7), 117,41 (tert, C-6), 117,91 (tert, C-5), 133,28 (quart, C-4), 140,91 (quart, C-4a), 146,26 (quart, C-7a).



$C_6H_4N_3O_3SNa$ (221,16)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (19)^[67]

7,13 g (34,2 mmol) Phosphorpentachlorid werden unter langsamen Rühren zu 5,17 g (23,4 mmol) Natriumsulfonat (**18**) gegeben. Die Mischung wird unter Feuchtigkeitsausschluss für ca. 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird in 5 °C-Schritten innerhalb von 2 h auf 40 °C erwärmt. Nach 1 h bei 40 °C wird die Temperatur innerhalb 1 h auf 80 °C erhöht. Nach 30 min bei 80 °C werden 150 ml Chloroform, 100 ml destilliertes Wasser und 50 ml Chloroform zur Reaktionsmischung gegeben. Es wird für weitere 20 min refluxiert. Die heißen Phasen werden im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird heiß filtriert und zum Auskristallisieren im Kühlschrank aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wird nach 3 d abfiltriert und getrocknet.

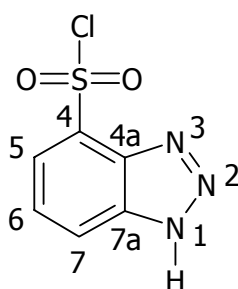
Ausbeute: 2,73 g (12,5 mmol, 53% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 175 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080, 2927, 2750, 1622, 1580, 1498, 1455, 1375, 1279, 1242, 1171, 1018, 951, 845, 802, 747.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = AMX-System ($\delta_A = 7,34$, $\delta_M = 7,65$, $\delta_X = 7,99$, $^3J_{AM} = 7,1$ Hz, $^3J_{AX} = 8,3$ Hz, $^4J_{MX} = 0,8$ Hz, 3H, H-6, -7, -5), 13,20 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 118,81 (tert, C-7), 123,22, 123,59 (tert, C-5, C-6), 129,56 (quart, C-4), 132,11 (quart, C-4a), 144,05 (quart, C-7a).



C₆H₄N₃ClO₂S (217,63)

10.2.2 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-*N*-(3-hydroxypropyl)-amid (43)

Es werden 0,21 g (2,80 mmol) 3-Aminopropanol (**21**) in 2 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,30 g (1,40 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 3 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das verbleibende farblose Öl in wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt.

Ausbeute: 0,20 g (0,78 mmol, 56% d. Th.) als gelblicher Feststoff

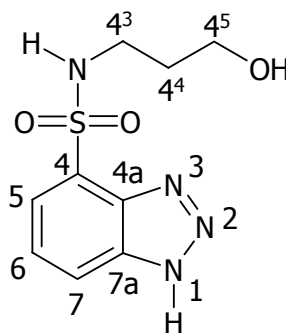
Smp.: 263 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3255, 3055, 2960, 2940, 2880, 1610, 1580, 1440, 1375, 1330, 1275, 1235, 1155, 1130, 1055, 1005, 960, 895, 840, 800, 745, 700, 620.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,50 (tt, ³J = 7,1 Hz, ³J = 6,3 Hz, 2H, H-4⁴), 2,91 (t, ³J = 7,1 Hz, 2H, H-4³), 3,32 (t, ³J = 6,3 Hz, 2H, H-4⁵), AMX-System ($\delta_A = 7,56$, $\delta_M = 7,84$, $\delta_X = 8,25$, ³J_{AM} = 7,3 Hz, ³J_{AX} = 8,1 Hz, ⁴J_{MX} = 0,6 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 32,26 (sek, C-4⁴), 39,93 (sek, C-4³), 57,93 (sek, C-4⁵), 121,33 (tert, C-7), 123,97 (tert, C-5), 125,30 (tert, C-6), 126,15 (quart, C-4), 139,21 (quart, C-7a), 146,40 (quart, C-4a).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 535 [2M+Na]⁺, 279 [M+Na]⁺.



C₉H₁₂N₄O₃S (256,28)

10.2.3 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4-dihydroxybenzyl)amid (44)

Synthese von 3,4-Dihydroxybenzylamin (24)

5 ml (5,63 g, 33,6 mmol) Veratrylamin (**22**) werden zu einer Mischung aus 25 ml Eisessig und 25 ml 48%iger HBr gegeben und 6 d bei 140 °C gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt in H₂O auf, neutralisiert mit 3N Natronlauge, filtriert und engt bis zur Trockne ein. Zur Abtrennung vom entstandenen Salz wird mehrfach in absolutem Ethanol aufgenommen und vom Salz abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

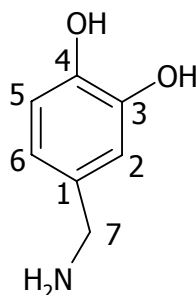
Ausbeute: 4,53 g (32,6 mmol, 97% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 150 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3147, 2690, 2593, 2358, 1607, 1530, 1484, 1450, 1291, 1234, 1168, 1077, 976, 885, 810, 784, 740, 632.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,79 (s, 2H, H-7), 6,69 (dd, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, 1H, H-6), 6,75 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H-5), 6,83 (d, ⁴J = 1,9 Hz, 1H, H-2).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,37 (sek, C-7), 115,39 (tert, C-2), 116,27 (tert, C-5), 119,77 (tert, C-6), 125,61 (quart, C-1), 145,17 (quart, C-3), 145,40 (quart, C-4).



C₇H₉NO₂ (139,16)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4-dihydroxybenzyl)-amid (44)

Es werden 1,27 g (9,18 mmol) 3,4-Dihydroxybenzylamin (**24**) in 6 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Anschließend wird 20 h in der Siedehitze gerührt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1,09 g (3,40 mmol, 74% d. Th.) als farbloser Feststoff

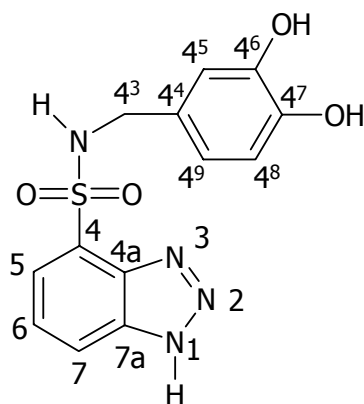
Smp.: 215 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3410, 3142, 1613, 1528, 1466, 1390, 1352, 1290, 1194, 1127, 1050, 1008, 969, 885, 825, 748, 665.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,83 (q, 2H, H-4³), 6,71 (dd, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, 1H, H-4⁹), 6,76 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H-4⁸), 6,85 (d, ⁴J = 1,8 Hz, 1H, H-4⁵), AMX-System ($\delta_A = 7,34$, $\delta_M = 7,67$, $\delta_X = 7,99$, ³J_{AM} = 7,2 Hz, ³J_{AX} = 8,0 Hz, ⁴J_{MX} = 0,8 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,07 (sek, C-4³), 115,47 (tert, C-4⁵), 116,52 (tert, C-4⁸), 118,94 (tert, C-7), 120,07 (tert, C-4⁹), 122,92 (tert, C-5), 123,51 (tert, C-6), 124,51 (quart, C-4⁴), 129,52 (quart, C-4), 132,12 (quart, C-7a), 144,48 (quart, C-4⁶), 145,19 (quart, C-4a), 145,61 (quart, C-4⁷).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 154 (67), 120 (100), 108 (56), 94 (79), 72 (62).



C₁₃H₁₂N₄O₄S (320,33)

10.2.4 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]amid (45)

Synthese von 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin (25)

8,24 ml (9,00 g, 50,0 mmol) Homoveratrylamin (**23**) werden zu einer Mischung aus 50 ml Eisessig und 50 ml 48%iger HBr gegeben und 6 d bei 140 °C gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt in H₂O auf, neutralisiert mit 3N Natronlauge, filtriert gegebenenfalls und engt bis zur Trockne ein. Zur Abtrennung vom entstandenen Salz wird mehrfach in absolutem Ethanol aufgenommen und vom Salz abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

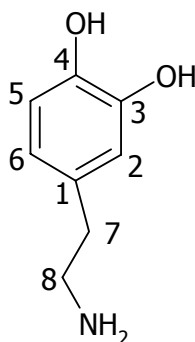
Ausbeute: 5,75 g (37,5 mmol, 75% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 210 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3380, 3045, 2631, 2532, 2427, 1906, 1610, 1574, 1497, 1281, 1192, 1115, 1007, 937, 872, 810, 750.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,72 (q, ³J = 9,3 Hz, 2H, H-7), 2,94 (q, ³J = 9,3 Hz, 2H, H-8), 6,49 (dd, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, 1H, H-6), 6,64 (d, ⁴J = 2,0 Hz, 1H, H-2), 6,69 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H-5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 32,21 (sek, C-7), 40,24 (sek, C-8), 115,63 (tert, C-2), 115,90 (tert, C-5), 119,13 (tert, C-6), 127,80 (quart, C-1), 143,94 (quart, C-3), 145,17 (quart, C-4).



C₈H₁₁NO₂ (153,18)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]amid (45)

Es werden 1,40 g (9,18 mmol) 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin (**25**) in 6 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1,44 g (4,31 mmol, 94% d. Th.) als farbloser Feststoff

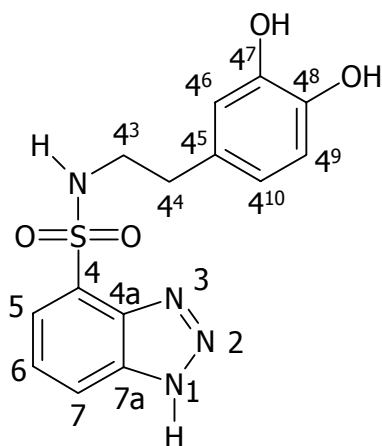
Smp.: 185 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3357, 3068, 1609, 1497, 1289, 1196, 1049, 934, 872, 810, 748, 663.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,68 (t, 2H, H-4⁴), 2,93 (m, 2H, H-4³), 6,47 (dd, ³J = 7,9 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, 1H, H-4¹⁰), 6,61 (d, ⁴J = 2,0 Hz, 1H, H-4⁶), 6,67 (d, ³J = 7,9 Hz, 1H, H-4⁹), AMX-System ($\delta_A = 7,33$, $\delta_M = 7,65$, $\delta_X = 7,98$, ³J_{AM} = 7,1 Hz, ³J_{AX} = 8,3 Hz, ⁴J_{MX} = 0,8 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 32,29 (sek, C-4⁴), 40,30 (sek, C-4³), 115,67 (tert, C-4⁶), 115,96 (tert, C-4⁹), 118,93 (tert, C-7), 119,17 (tert, C-4¹⁰), 122,96 (tert, C-5), 123,50 (tert, C-6), 127,83 (quart, C-4⁵), 129,59 (quart, C-4), 132,08 (quart, C-7a), 143,98 (quart, C-4⁷), 144,39 (quart, C-4a), 145,22 (quart, C-4⁸).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 373 [M+K]⁺, 153, 136, 119.



C₁₄H₁₄N₄O₄S (334,36)

10.2.5 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2,3,4-trihydroxybenzyl)amid (46)

Synthese von 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (27)^[76]

Zu einer Lösung von 2,50 g (16,2 mmol) 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd (**26**) in 17,5 ml Aceton werden 8,00 g (57,9 mmol) Kaliumcarbonat und 2,5 ml Methyljodid gegeben. Die Mischung wird für 6 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Anschließend wird das Filtrat eingeeengt und der Rückstand dreimal mit je 15 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockne verdampft. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

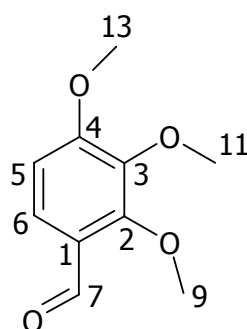
Ausbeute: 0,86 g (4,38 mmol, 27% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 30-37 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963, 2843, 1679, 1642, 1590, 1501, 1465, 1387, 1291, 1262, 1205, 1094, 1016, 799, 695.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,96 (m, 9H, H-9, -11, -13), 6,61 (d, ³J = 8,7 Hz, 1H, H-5), 7,28 (d, ³J = 8,6 Hz, 1H, H-6), 9,75 (s, 1H, H-7).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 56,22 (prim, C-13), 60,98 (prim, C-9), 62,35 (prim, C-11), 107,48 (tert, C-5), 116,65 (quart, C-1), 124,26 (tert, C-6), 141,71 (quart, C-3), 155,82 (quart, C-2), 159,34 (quart, C-4), 188,82 (tert, C-7).



C₁₀H₁₂O₄ (196,20)

Synthese von 2,3,4-Trimethoxybenzaloxim (29)^[77]

Zu einer Lösung von 5,00 g (25,5 mmol) 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (**27**) und 1,26 g (31,5 mmol) Natriumhydroxid in 16 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 2,20 g (31,6 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 5,5 ml Wasser gegeben. Nach 12 h bei 0 °C filtriert man den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 5,09 g (24,1 mmol, 95% d. Th.) als farbloser Feststoff

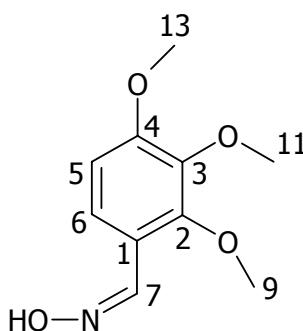
Smp.: 91 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3211, 2937, 2840, 2589, 1594, 1498, 1413, 1298, 1095, 1012, 966, 810, 703.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,76 (s, 3H, H-11), 3,79 (s, 3H, H-9), 3,82 (s, 3H, H-13), 6,85 (d, ³J = 8,8 Hz, 1H, H-6), 7,40 (d, ³J = 8,8 Hz, 1H, H-5), 8,15 (s, 1H, H-7), 11,05 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 55,88 (prim, C-13), 60,35 (prim, C-9), 61,43 (prim, C-11), 108,58 (tert, C-5), 119,02 (quart, C-1), 120,21 (tert, C-6), 141,66 (quart, C-3), 143,22 (tert, C-7), 151,56 (quart, C-2), 154,36 (quart, C-4).

C₁₀H₁₃NO₄ (211,22)

**Synthese von 2,3,4-Trimethoxybenzylamin (31)**

2,50 g (11,8 mmol) 2,3,4-Trimethoxybenzaloxim (**29**) werden in einer Mischung aus 17 ml Ethanol und 9 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 1 h werden 130 g 1,5%iges Natriumamalgam zugegeben. Während dieser Zeit wird die Mischung durch Zugabe von Eisessig sauer gehalten. Nach beendeter Zugabe wird von elementarem Quecksilber abgetrennt. Man gibt 32 ml HCl zu und schüttelt zweimal mit Diethylether aus. Die saure wässrige Phase wird

mit einem Überschuß 20%iger NaOH versetzt und wiederum mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

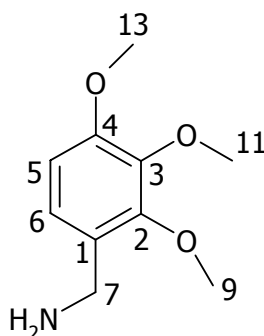
Ausbeute: 1,80 g (9,13 mmol, 77% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 105 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3006, 2952, 2836, 1587, 1501, 1415, 1379, 1332, 1232, 1126, 1001, 814, 778, 716.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,76 (s, 2H, H-7), 3,84 (s, 3H, H-11), 3,87 (s, 3H, H-9), 3,92 (s, 3H, H-13), 6,62 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H-6), 6,92 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H-5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,04 (sek, C-7), 56,05 (prim, C-13), 60,75 (prim, C-9), 60,99 (prim, C-11), 107,13 (tert, C-5), 122,79 (tert, C-6), 129,47 (quart, C-1), 142,25 (quart, C-3), 151,77 (quart, C-2), 152,96 (quart, C-4).



C₁₀H₁₅NO₃ (197,24)

Synthese von 2,3,4-Trihydroxybenzylamin (33)

1,80 g (9,13 mmol) 2,3,4-Trimethoxybenzylamin (**31**) werden in einer Mischung aus 7 ml Eisessig und 7 ml 48%iger HBr gelöst und 6d bei 140 °C gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Man neutralisiert mit 3N Natronlauge, filtriert gegebenenfalls und engt die Lösung bis zur Trockne ein. Zur Abtrennung des entstandenen Salzes wird der Rückstand mehrfach in absolutem Ethanol aufgenommen und das unlöslichen Salz abfiltriert. Abschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

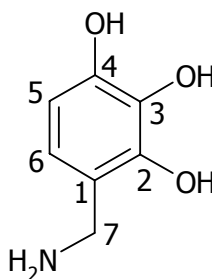
Ausbeute: 1,16 g (7,48 mmol, 81% d. Th.) als rötlicher Feststoff

Smp.: > 340 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3018, 1712, 1586, 1292, 1045, 798, 621.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 3,95 (s, 2H, H-7), 6,23 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 1H, H-6), 6,47 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 1H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125,8 MHz): δ [ppm] = 55,87 (sek, C-7), 106,97 (tert, C-5), 114,18 (tert, C-6), 121,23 (quart, C-1), 137,64 (quart, C-3), 145,33 (quart, C-2), 146,22 (quart, C-4).



$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3$ (155,15)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2,3,4-trihydroxybenzyl)amid (46)

0,65 g (4,22 mmol) 2,3,4-Trihydroxybenzylamin (**33**) werden in 10 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,46 g (2,11 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Dann wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verbleibt ein schwarzes Feststoff, der mit Aceton gewaschen wird.

Ausbeute: 0,68 g (2,02 mmol, 96% d. Th.) als schwarzer Feststoff

Smp.: 218 °C

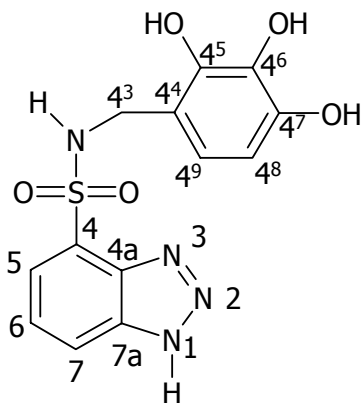
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3122, 2360, 1501, 1389, 1196, 1077, 678.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,82 (s, 2H, H-4³), 7,53 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 1H, H-4⁸), 7,87 (d, $^3J = 7,7$ Hz, 1H, H-4⁹), AMX-System ($\delta_A = 7,37$, $\delta_M = 7,68$, $\delta_X = 8,02$, $^3J_{AM} = 7,1$ Hz, $^3J_{AX} = 8,3$ Hz, $^4J_{MX} = 0,7$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 52,49 (sek, C-4³), 108,67 (quart, C-4⁴), 119,34 (tert, C-4⁸)*, 123,44 (tert, C-7)*, 124,00 (tert, C-4⁹)*, 124,73 (tert, C-6)*, 127,47 (tert, C-

5)*, 130,19 (quart, C-4), 132,48 (quart, C-7a), 142,47 (quart, C-4⁶), 143,82 (quart, C-4⁷), 144,63 (quart, C-4a), 146,93 (quart, C-4⁵).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 375 [M+K]⁺, 320, 304, 272, 244, 221, 200, 176, 154, 139.



C₁₃H₁₂N₄O₅S (336,33)

10.2.6 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4,5-trihydroxybenzyl)amid (47)

Synthese von 3,4,5-Trimethoxybenzaloxim (30)^[77]

Zu einer Lösung von 5 g (25,0 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (**28**) in 10 ml Ethanol werden unter Rühren 2,10 g (31,0 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 5,5 ml Wasser und anschließend 11,25 ml einer 10%igen NaOH-Lösung gegeben. Nach 3 h werden einige Tropfen HCl zugegeben. Man filtriert den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Ölpumpenvakuum.

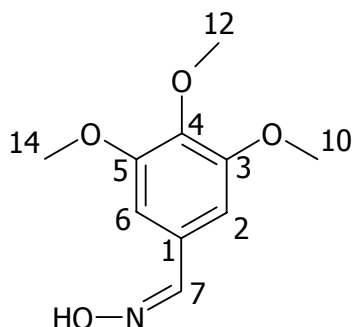
Ausbeute: 4,66 g (22,0 mmol, 88% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 82 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3566, 3492, 3267, 2948, 1626, 1587, 1511, 1415, 1335, 1287, 1237, 1125, 969, 938, 831, 713, 657.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,33 (s, 3H, H-12), 3,68 (s, 6H, H-10, -14), 6,91 (s, 2H, H-2,-6), 8,05 (s, 1H, H-7), 11,82 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 55,79 (prim, C-10, -14), 59,99 (prim, C-12), 103,72 (tert, C-2, -6), 128,53 (quart, C-1), 138,49 (quart, C-4), 147,84 (tert, C-7), 153,03 (quart, C-5, -3).



$C_{10}H_{13}NO_4$ (211,22)

Synthese von 3,4,5-Trimethoxybenzylamin (32)

4,00 g (18,8 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaloxim (**30**) werden in einer Mischung aus 26 ml Ethanol und 15 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 1 h werden 208 g 1,5%iges Natriumamalgam zugegeben. Während dieser Zeit wird die Mischung durch Zugabe von Eisessig sauer gehalten. Anschließend wird von elementarem Quecksilber abgetrennt. Man gibt 50 ml HCl zu und schüttelt zweimal mit Diethylether aus. Die saure wässrige Phase wird mit einem Überschuß 20%iger NaOH versetzt und wiederum mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

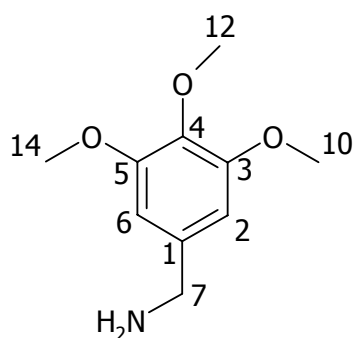
Ausbeute: 2,67 g (13,5 mmol, 72% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 104-107 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3006, 2952, 2836, 1587, 1501, 1415, 1379, 1332, 1232, 1126, 1001, 814, 778, 716.

1H -NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,65 (s, 3H, H-12), 3,63 (s, 2H, H-7), 3,75 (s, 6H, H-10,-14), 6,64 (s, 2H, H-2, -6).

^{13}C -NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 45,83 (sek, C-7), 55,68 (prim, C-10, -14), 59,86 (prim, C-12), 104,10 (tert, C-2, -6), 135,81 (quart, C-1), 144,0 (quart, C-4), 152,60 (quart, C-5, -3).



$C_{10}H_{15}NO_3$ (197,24)

Synthese von 3,4,5-Trihydroxybenzylamin (34)

2,50 g (12,7 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzylamin (**32**) werden in einer Mischung aus 30 ml Eisessig und 30 ml 48%iger HBr gelöst und 6d bei 140 °C gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Man neutralisiert mit 3N Natronlauge, filtriert und engt die Lösung bis zur Trockne ein. Zur Abtrennung des entstandenen Salzes wird der Rückstand mehrfach in absolutem Ethanol aufgenommen und das unlöslichen Salz abfiltriert. Abschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

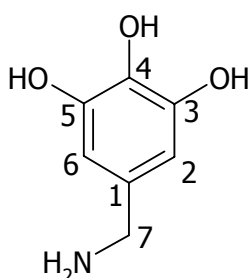
Ausbeute: 1,67 g (10,8 mmol, 84% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 185 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3149, 1601, 1528, 1482, 1447, 1346, 1215, 1153, 1088, 1022, 926, 837, 783.

1H -NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,74 (d, 2H, H-7), 6,38 (s, 2H, H-2, -6), 8,08 (s, 3H, OH), 8,91 (s, 2H, NH_2).

^{13}C -NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,20 (sek, C-7), 107,92 (tert, C-2, -6), 123,62 (quart, C-1), 133,23 (quart, C-4), 145,97 (quart, C-5, -3).



$C_7H_9NO_3$ (155,15)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(3,4,5-trihydroxybenzyl)-amid (47)

0,77 g (5,00 mmol) 3,4,5-Trihydroxybenzylamin (**34**) werden in 3 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,54 g (2,48 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 5 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verbleibt ein schwarzes Öl, das mit Aceton gewaschen wird, wobei ein Feststoff ausfällt.

Ausbeute: 0,60 g (1,78 mmol, 71% d. Th.) als schwarzer Feststoff

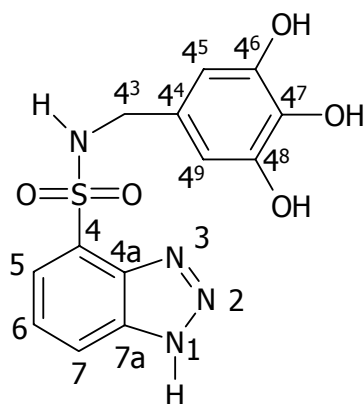
Smp.: 200 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3478, 3108, 2358, 1690, 1614, 1481, 1449, 1366, 1308, 1197, 1078, 1013, 841, 754, 679.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,74 (q, 2H, H-4³), 6,37 (s, 2H, H-4^{5/9}), AMX-System ($\delta_A = 7,33$, $\delta_M = 7,66$, $\delta_X = 7,99$, $^3J_{AM} = 6,9$ Hz, $^3J_{AX} = 8,3$ Hz, $^4J_{MX} = 0,8$ Hz, 3H, H-6, -7, -5), 8,06 (s, 3H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,28 (sek, C-4³), 107,90 (tert, C-4^{5/9}), 118,90 (tert, C-7), 122,83 (tert, C-6), 123,46 (tert, C-5), 123,70 (quart, C-4), 129,42 (quart, C-4⁴), 132,19 (quart, C-4⁷), 133,27 (quart, C-7a), 144,56 (quart, C-4a), 146,04 (quart, C-4^{6/7}).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 375 [M+K]⁺, 287, 196, 139.



C₁₃H₁₂N₄O₅S (336,33)

10.2.7 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid (48)

Synthese von 2-Hydroxy-5-nitrobenzylchlorid^[78]

50,0 g (0,36 mol) 4-Nitrophenol (**35**) und 81,0 g (1,06 mol) Dimethoxymethan gibt man zu einem Gemisch aus 650 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und leitet 5 h HCl-Gas ein. Die Temperatur muß hierbei 68-70 °C betragen. Bereits während des Einleitens beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Das Produkt fällt über Nacht nahezu vollständig aus und wird anschließend aus ca. 300 ml Toluol umkristallisiert und mit wenig Petrolether gewaschen.

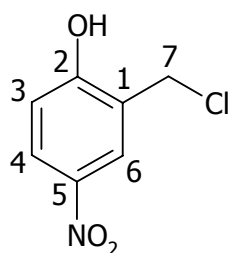
Ausbeute: 48,0 g (0,25 mmol, 69% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 129 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3317, 3079, 2361, 1594, 1526, 1483, 1430, 1333, 1283, 1160, 1087, 942, 916, 836, 746, 670.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,77 (s, 2H, H-7), 7,05 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H-3), 8,12 (dd, ³J = 9,0 Hz, ⁴J = 2,8 Hz, 1H, H-4), 8,31 (d, ⁴J = 2,8 Hz, 1H, H-6), 11,58 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 40,50 (sek, C-7), 115,75 (tert, C-3), 124,83 (quart, C-1), 126,10 (tert, C-4), 126,62 (tert, C-6), 139,28 (quart, C-5), 161,93 (quart, C-2).



C₇H₆NO₃Cl (187,58)

Synthese von 2-Hydroxy-5-nitrobenzylalkohol (36)^[78]

32,0 g (0,17 mol) 2-Hydroxy-5-nitrobenzylchlorid werden zusammen mit 0,28 g Aktivkohle in 500 ml Wasser bei 30 °C gegeben. Unter Rühren erhöht man die Temperatur in 2 h auf

60 °C. Nach weiteren 4 h filtriert man die Aktivkohle heiß ab. Beim Erkalten kristallisiert das Produkt aus.

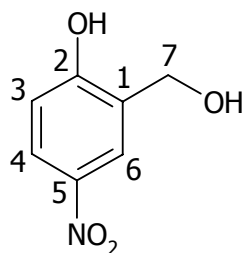
Ausbeute: 23,4 g (0,14 mmol, 82% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 124 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3469, 3080, 2554, 1616, 1593, 1485, 1440, 1332, 1291, 1178, 1137, 1088, 990, 964, 847, 735.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,52 (s, 2H, H-7), 6,94 (d, ³J = 8,8 Hz, 1H, H-3), 8,02 (dd, ³J = 8,8 Hz, ⁴J = 2,8 Hz, 1H, H-4), 8,22 (d, ⁴J = 2,8 Hz, 1H, H-6), 11,04 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 57,36 (sek, C-7), 114,62 (tert, C-3), 122,66 (tert, C-6), 123,90 (tert, C-4), 130,24 (quart, C-1), 139,63 (quart, C-5), 160,40 (quart, C-2).



C₇H₇NO₄ (169,14)

Synthese von 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (37)^[78]

In einer 1l-Schüttelente werden 17,0 g (0,10 mol) der Nitroverbindung (**36**) in 350 ml Ethanol gelöst. Nach der Zugabe von 1,00 g Hydrierkatalysator (Pd/C) wird der Reaktionsmischung in der Hydrierapparatur für 2 h Wasserstoff zugeführt. Anschließend wird der Katalysator durch Filtration entfernt, man destilliert das Ethanol ab und kristallisiert das Produkt aus 400 ml Essigsäureethylester.

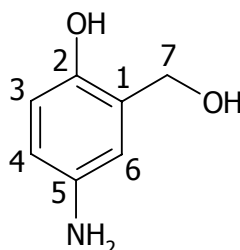
Ausbeute: 11,2 g (0,08 mmol, 80% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 140 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3372, 3265, 3029, 2825, 2697, 2470, 1852, 1605, 1463, 1352, 1267, 1203, 1152, 1127, 1032, 904, 825, 719, 684.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,39 (s, 2H, H-7), 6,29 (dd, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, H-4), 6,49 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 1H, H-3), 6,59 (d, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, H-6), 8,19 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 58,55 (sek, C-7), 113,07 (tert, C-6), 113,93 (tert, C-4), 115,11 (tert, C-3), 128,73 (quart, C-1), 140,26 (quart, C-5), 145,14 (quart, C-2).



C₇H₉NO₂ (139,16)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)phenyl]amid (48)

Es werden 1,20 g (9,18 mmol) 2-Hydroxy-5-aminobenzylalkohol (**37**) in 10 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 6 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende schwarze Feststoff wird in ca. 5 ml Aceton aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und destilliert das Lösungsmittel vom Filtrat ab. Es verbleibt ein beigefarbener Feststoff.

Ausbeute: 0,96 g (3,00 mmol, 65% d. Th.) als beigefarbener Feststoff

Smp.: 98-102 °C

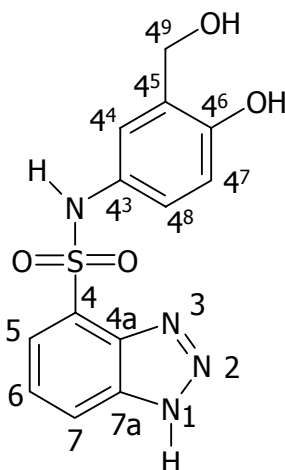
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3141, 2875, 1694, 1614, 1502, 1332, 1277, 1240, 1205, 1159, 974, 889, 750, 653.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,30 (s, 2H, H-4⁹), 6,52 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 1H, H-4⁷), 6,70 (dd, $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, H-4⁸), 7,03 (d, $^4J = 2,7$ Hz, 1H, H-4⁴), AMX-System ($\delta_A = 7,52$, $\delta_M = 7,76$, $\delta_X = 8,22$, $^3J_{AM} = 7,2$ Hz, $^3J_{AX} = 8,2$ Hz, $^4J_{MX} = 0,8$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 57,68 (sek, C-4⁹), 114,53*, 115,00*, 121,39*, 121,47*, 121,65*, 121,80* (jew. tert, C-5, -6, -7, -4^{4/7/8}), 122,19*, 127,73*, 129,20*, 130,30*, 151,54*, 153,49* (jew. quart, C-4, -4a, -7a, -4^{3/5/6}).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 180 (8), 154 (100), 139 (20), 124 (60), 110 (18), 79 (70).

MS (ESI, neg. Ionen): m/z = 319 [M-H]⁻, 182; MS/MS (319): 182; MS/MS (319/182): 134, 118, 90.



$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (320,33)

10.2.8 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid (49)

Synthese von 4-Hydroxymethylbenzylamin (39) ^[79]

5,00 g (31,0 mmol) 4-Cyan-benzoesäuremethylester (**38**) werden in 38 ml absolutem Diethylether gelöst und so zu einer Suspension von 2,50 g (66,0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 75 ml absolutem Diethylether getropft, dass das Lösungsmittel leicht siedet. Nach beendeter Zugabe lässt man 15 min bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, 75 ml 20 %ige K-Na-Tartrat-Lösung zugegeben und alles dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml 2N NaOH versetzt und 2 d im Soxhlet-Extraktor mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus absolutem Ethanol kristallisiert.

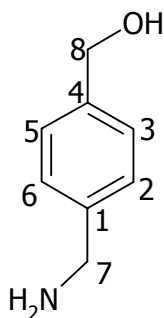
Ausbeute: 1,14 g (8,3 mmol, 27% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp: 107 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3266, 2863, 1642, 1421, 1346, 1213, 1103, 1016, 841, 751.

¹H-NMR (MeOD, 250 MHz): δ [ppm] = 3,67 (s, 2H, H-7), 4,45 (s, 2H, H-8), 7,26 (m, 4H, H-2, -3, -5, -6).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 45,38 (sek, C-7), 62,70 (sek, C-8), 126,19 (tert, C-2, -6), 126,60 (tert, C-3, -5), 140,25 (quart, C-4), 142,54 (quart, C-1).



C₈H₁₁NO (137,18)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)-amid (49)

0,50 g (3,60 mmol) 4-Hydroxymethylbenzylamin (**39**) werden in 20 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,39 g (1,79 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird von Unlöslichem abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 0,52 g (1,63 mmol, 91% d. Th.) als orangefarbener Feststoff

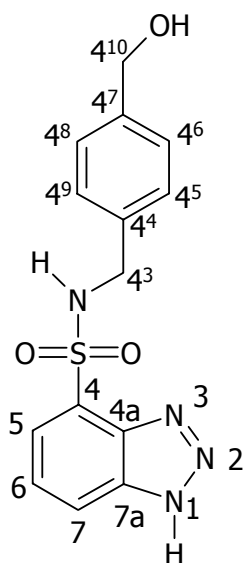
Smp.: 91-95 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3006, 1596, 1466, 1331, 1208, 1153, 1042, 953, 802, 744.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,40 (s, 2H, H-4³), 4,50 (s, 2H, H-4¹⁰), 7,34 (d, 3J = 8,2 Hz, 2H, H-4^{5/9}), 7,43 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, H-4^{6/8}), AMX-System ($\delta_A = 7,54$, $\delta_M = 7,86$, $\delta_X = 8,24$, ³J_{AM} = 7,3 Hz, ³J_{AX} = 8,3 Hz, ⁴J_{MX} = 0,8 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 45,80 (sek, C-4³), 62,37 (sek, C-4¹⁰), 124,31*, 125,68 (quart, C-4), 125,98*, 126,41*, 127,10*, 128,58* (jew. tert, C-4^{6/8/5/9}, -5, -6, -7), 132,15*, 135,64*, 141,30*, 142,82* (jew. quart, 4^{4/7}, -4a, -7a).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 659 [2M+Na]^+$, $341 [M+Na]^+$, $319 [M+H]^+$, 255, 121; MS/MS (319): 301.



$C_{14}H_{14}N_4O_3S$ (318,36)

10.2.9 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[3-(3,5-bis{hydroxymethyl}phenoxy)propyl]amid (50)

Synthese von 1-Amino-3-chlorpropan (40)^[72]

20,0 g (266 mmol) 3-Aminopropanol (**21**) werden in 20 ml Chloroform gelöst. Man tropft eine Lösung aus 49,0 g (412 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Chloroform hinzu und refluxiert 3h. Das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid werden abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol/Diethylether (1:1) umkristallisiert.

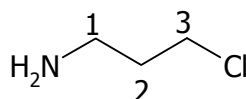
Ausbeute: 14,5 g (155 mmol, 58% d. Th.) als gelber Feststoff

Schmelzbereich: 140 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3028, 2438, 2344, 2041, 1597, 1508, 1408, 1335, 1267, 1132, 1051, 945, 829, 789, 655.$

¹H-NMR (MeOD, 250 MHz): $\delta [ppm] = 2,15 (m, 2H, H-2), 3,10 (t, {}^3J = 7,5 \text{ Hz}, 2H, H-1), 3,70 (t, {}^3J = 6,2 \text{ Hz}, 2H, H-3).$

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): $\delta [ppm] = 29,79 (sek, C-2), 36,28 (sek, C-3), 42,13 (sek, C-1).$



C₃H₈NCl (93,56)

Synthese von 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (41)

Eine Lösung von 10,0 g (48,0 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalsäure in 50 ml trockenem THF wird unter Schutzgas zu einer Lösung von 3,30 g (87,0 mmol) Lithium-aluminiumhydrid in 170 ml trockenem THF gegeben und für 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit ca. 66 ml 10%iger H₂SO₄ angesäuert. Das THF wird im Vakuum abdestilliert und die resultierende Lösung 3mal mit je 80 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

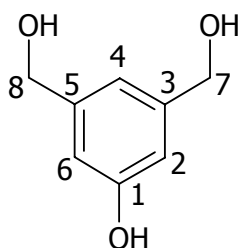
Ausbeute: 5,39 g (34,9 mmol, 73% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 66 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3184, 2952, 2890, 1721, 1599, 1531, 1447, 1304, 1160, 1042, 995, 856, 714.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 4,38 (d, ³J = 5,7 Hz, 4H, H-7,-8), 5,02 (t, ³J = 5,7 Hz, 2 H, CH₂OH), 6,59 (s, 2H, H-2,-6), 6,66 (s, 1H, H-4), 9,14 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 62,86 (sek, C-7,-8), 111,51 (tert, C-2,-6), 114,98 (tert, C-4), 143,58 (quart, C-3,-5), 157,04 (quart, C-1).



C₈H₁₀O₃ (154,17)

Synthese von 3-Aminopropyl-[3',5'-bis(hydroxymethyl)phenyl]ether (42)

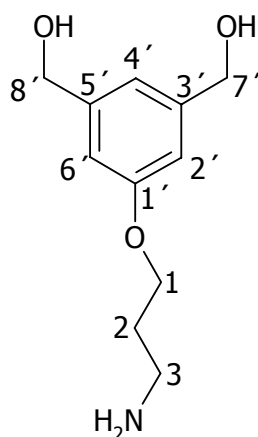
Eine Lösung von 2,00 g (11,7 mmol) 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (**41**), 2,60 g (28,0 mmol) 1-Amino-3-chlorpropan (**40**) und 0,77 g KOH in 60 ml Methanol wird für 20 h refluxiert. Man lässt abkühlen, filtriert vom Unlöslichem ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Der verbleibende Feststoff wird in ca. 50 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung mit verd. NaOH ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl neutralisiert und anschließend zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Ethanol aufgenommen, die Lösung filtriert und abermals das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende farblose Öl wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,41 g (11,3 mmol, 96% d. Th.) als farbloses Öl

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3252, 2948, 1600, 1453, 1301, 1227, 1156, 1054, 991, 936, 854, 777, 713, 652.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,05 (m, 2H, H-2), 2,89 (t, ³J = 7,2 Hz, 2H, H-3), 3,74 (t, ³J = 6,4 Hz, 2H, H-1), 4,38 (s, 4H, H-7', -8'), 6,60 (s, 2H, H-2', -6'), 6,66 (s, 1H, H-4').

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 29,84 (sek, C-2), 36,34 (sek, C-3), 42,07 (sek, C-1), 62,86 (sek, C-7', -8'), 111,54 (tert, C-2', -6'), 114,97 (tert, C-4'), 143,56 (quart, C-3', -5'), 157,04 (quart, C-1').



C₁₁H₁₇NO₃ (211,26)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[3-(3,5-bis{hydroxymethyl}phenoxy)propyl]amid (50)

1,90 g (9,18 mmol) 3-Aminopropyl-[3',5'-bis(hydroxymethyl)phenyl]ether (**42**) werden in 6 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 1,68 g (4,28 mmol, 93% d. Th.) als rötlicher Feststoff

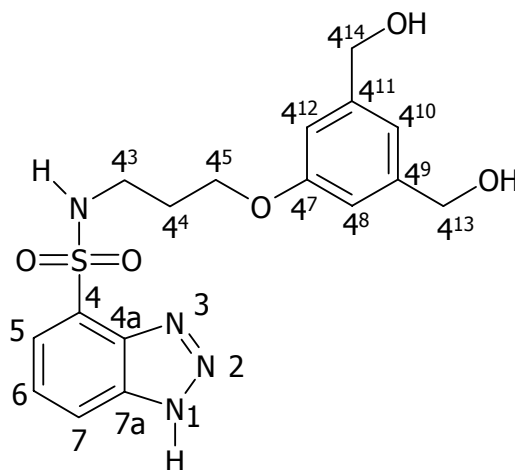
Sdp.: 195 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3076, 1600, 1500, 1452, 1302, 1194, 1050, 854, 801, 754, 666.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,02 (m, 2H, H-4⁴), 2,91 (t, ³J = 7,2 Hz, 2H, H-4³), 3,72 (t, ³J = 6,4 Hz, 2H, H-4⁵), 4,38 (s, 4H, H-4^{13/14}), 6,59 (s, 2H, H-4^{8/12}), 6,66 (s, 1H, H-4¹⁰), AMX-System ($\delta_A = 7,33$, $\delta_M = 7,65$, $\delta_X = 7,98$, ³J_{AM} = 7,1 Hz, ³J_{AX} = 8,3 Hz, ⁴J_{MX} = 0,9 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 29,83 (sek, C-4⁴), 36,46 (sek, C-4³), 41,99 (sek, C-4⁵), 62,85 (sek, C-4^{13/14}), 111,51 (tert, C-4^{8/12}), 114,96 (tert, C-7), 118,89 (tert, C-4¹⁰), 122,86 (tert, C-5), 123,45 (tert, C-6), 129,46 (quart, C-4), 139,24 (quart, C-7a), 143,57 (quart, C-4^{9/11}), 144,51 (quart, C-4a), 157,06 (quart, C-4⁷).

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 334 (17), 211 (44), 197 (100), 152 (7).



C₁₇H₂₀N₄O₅S (392,44)

10.2.10 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-*N*-(3-aminopropyl)-amid (53)

Es werden 0,68 g (9,18 mmol) 1,3-Diaminopropan (**51**) in 5 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 15 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 3,5 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das verbleibende farblose Öl wird in wenig 12%iger KOH aufgenommen, die Lösung mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert. Der farblose Feststoff kristallisiert in der Kälte aus.

Ausbeute: 0,34 g (1,33 mmol, 29% d. Th.) als farblose Kristalle

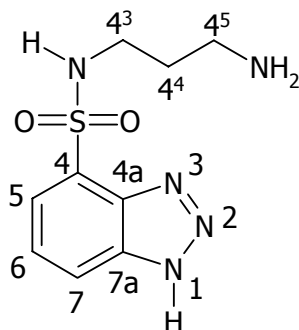
Smp.: 195-200 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3052, 2431, 2033, 1587, 1443, 1335, 1238, 1153, 961, 802.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,46-2,00 (m, 2H, H-4⁴), 2,75-3,00 (m, 4H, H-4^{3/5}), AMX-System ($\delta_A = 7,57$, $\delta_M = 7,83$, $\delta_X = 8,27$, $^3J_{AM} = 7,1$ Hz, $^3J_{AX} = 8,2$ Hz, $^4J_{MX} = 0,5$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 28,91 (sek, C-4⁴), 37,09 (sek, C-4³), 39,75 (sek, C-4⁵), 118,52 (tert, C-7), 120,22 (tert, C-5), 121,12 (tert, C-6), 126,07 (quart, C-4), 139,49 (quart, C-7a), 146,58 (quart, C-4a).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 511 [2M+H]⁺, 256 [M+H]⁺, 211, 163, 135, 75.



C₉H₁₃N₅O₂S (255,30)

10.2.11 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-*N*-[2-(4-amino-phenyl)ethyl]amid (54)

Es werden 1,25 g (9,18 mmol) 4-(2-Aminoethyl)anilin (**52**) in 20 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 20 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 24 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das verbleibende gelbliche Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,33 g (4,20 mmol, 92% d. Th.) als gelber Feststoff

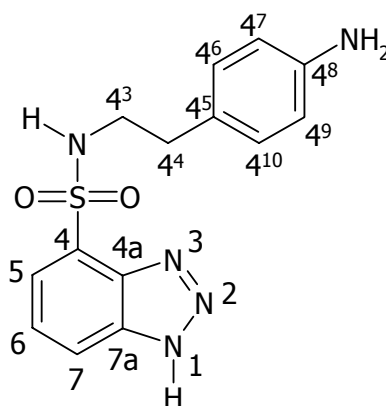
Smp.: 145 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2878, 2358, 1630, 1574, 1509, 1452, 1385, 1280, 1138, 1090, 840, 775, 705.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,71 (m, 2H, H-4⁴), 2,94 (m, 2H, H-4³), 6,42 (d, ³J = 8,3 Hz, 2H, H-4^{7/9}), 6,71 (d, ³J = 8,3 Hz, 2H, H-4^{6/10}), AMX-System ($\delta_A = 7,31$, $\delta_M = 7,63$, $\delta_X = 8,10$, ³J_{AM} = 7,2 Hz, ³J_{AX} = 8,1 Hz, ⁴J_{MX} = 0,5 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 34,64 (sek, C-4⁴), 44,67 (sek, C-4³), 113,83 (tert, C-4^{7/9}), 121,09 (tert, C-7), 122,05 (tert, C-5), 123,97 (tert, C-6), 125,39 (quart, C-4⁵), 128,79 (tert, C-4^{6/10}), 136,04 (quart, C-4), 144,64 (quart, C-7a), 146,72 (quart, C-4⁸), 147,22 (quart, C-4a).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 635 [2M+H]⁺, 318 [M+H]⁺, 244, 120; MS/MS (318): 316, 301, 273, 209, 120.



C₁₄H₁₅N₅O₂S (317,37)

10.2.12 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethyl-carbamoylamino)phenyl]amid (58)

Synthese von N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)harnstoff (56)^[80]

In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argonatmosphäre 10,0 g (60,9 mmol) 4-Nitrophenylisocyanat (**55**) in 50 ml trockenem THF gelöst. Unter Kühlung im Eisbad wird gasförmiges Dimethylamin durch die Lösung geleitet. Dabei fällt ein Feststoff aus. Wenn kein Dimethylamin mehr aufgenommen wird, wird der entstandene farblose Feststoff abgesaugt, mit kaltem THF gewaschen und getrocknet.

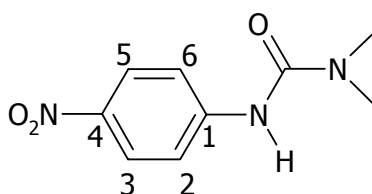
Ausbeute: 12,0 g (57,4 mmol, 94% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 115-117 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3349, 2941, 1655, 1601, 1547, 1495, 1420, 1324, 1243, 1175, 845, 751.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,98 (s, 6H, CH₃), 7,74-8,16 (AA'BB', ³J = 9,3 Hz, 4H, H-2, -3, -5, -6), 8,97 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 36,28 (prim, CH₃), 118,26 (tert, C-2, -6), 124,55 (tert, C-3, -5), 140,71 (quart, C-4), 147,53 (quart, C-1), 154,83 (quart, C=O).



C₉H₁₁N₃O₃ (209,21)

Synthese von N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff (57)^[80]

1,00 g (4,78 mmol) N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)harnstoff (**56**) wird in 40 ml trockenem THF suspendiert. Die Suspension wird 1 h bei RT mit Pd/C als Katalysator und 3 bar H₂-Druck hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum ohne zu erhitzen in eine externe Kühlfalle abdestilliert. Das Produkt verbleibt als farbloser Feststoff.

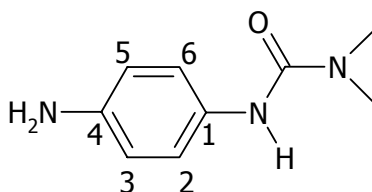
Ausbeute: 0,85 g (4,74 mmol, 99% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 128-131 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3452, 3355, 3315, 3222, 3002, 2937, 2362, 1623, 1592, 1514, 1481, 1426, 1371, 1283, 1248, 1190, 1171, 1067, 884, 827, 758.

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 2,86 (s, 6H, CH₃), 4,84 (s, 2H, NH₂), 6,44-7,02 (AA'BB', ³J = 8,6 Hz, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7,83 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO, 125,8 MHz): δ [ppm] = 36,04 (prim, CH₃), 113,64 (tert, C-3, -5), 122,84 (tert, C-2, -6), 129,45 (quart, C-1), 143,66 (quart, C-4), 156,24 (quart, C=O).



C₉H₁₃N₃O (179,22)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethylcarbamoylamino)phenyl]amid (58)

0,41 g (2,29 mmol) N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff (**57**) werden in 5 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,25 g (1,14 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 5 ml absolutem Methanol zugetropft und dann wird 20 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 0,39 g (1,09 mmol, 96% d. Th.) als grauer Feststoff

Sdp.: 139 °C

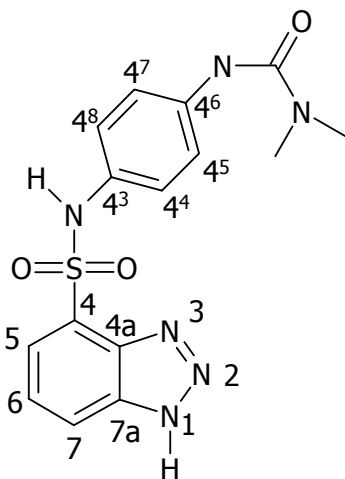
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2880, 2620, 1632, 1531, 1378, 1250, 1157, 1069, 964, 824, 752.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,84 (s, 6H, CH₃), 6,92-7,23 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H, H-4^{4/5/7/8}), AMX-System (δ_A = 7,53, δ_M = 7,81, δ_X = 8,23, ³J_{AM} = 7,2 Hz, ³J_{AX} = 8,2 Hz, ⁴J_{MX} = 0,7 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 36,12 (prim, CH₃), 118,87 (tert, C-7), 120,11 (tert, C-4^{5/7}), 120,97 (tert, C-4^{4/8}), 124,37 (tert, C-5), 126,54 (tert, C-6), 127,82 (quart, C-4),

130,60 (quart, C-4⁶), 137,19 (quart, C-4³), 137,61 (quart, C-7a), 141,21 (quart, C-4a), 155,75 (quart, C=O).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 743 [2M+Na]⁺, 383 [M+Na]⁺, 361 [M+H]⁺, 202, 180; MS/MS (361): 359, 333, 316, 288, 272, 224, 179, 134; MS/MS (359): 314, 182, 118.



C₁₅H₁₆N₆O₃S (360,39)

10.2.13 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2,3-epoxypropoxy}phenyl)ethyl]amid (62)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2-hydroxy-3-chlorpropoxy}phenyl)ethyl]amid (61)

0,31 g (3,30 mmol) Epichlorhydrin (**3**) werden unter Rühren zu 1,00 g (3,14 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (**60**) in 15 ml absolutem Methanol getropft. Man rührt für 24 h bei RT. Anschließend wird die Lösung filtriert, vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.

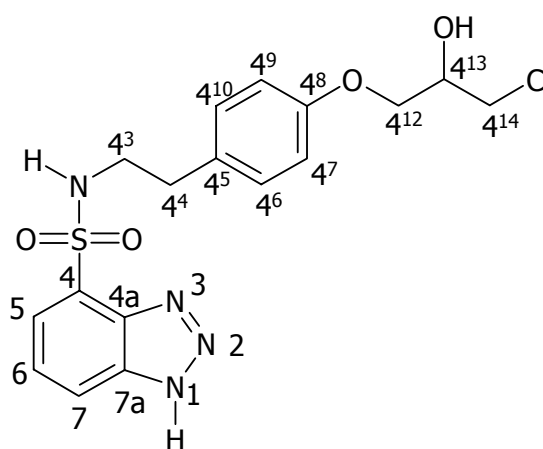
Ausbeute: 1,10 g (2,68 mmol, 85% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 65 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3087, 2964, 2280, 1895, 1590, 1443, 1254, 1223, 1050, 798.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,74 (m, 2H, H-4³), 2,93 (m, 2H, H-4⁴), 3,53 (m, 2H, H-4¹⁴), 3,64 (m, 2H, H-4¹²), 3,90 (m, 1H, H-4¹³), 6,72 (d, ³J = 8,4 Hz, 2H, H-4^{6/10}), 7,03 (d, ³J = 8,4 Hz, 2H, H-4^{7/9}), AMX-System ($\delta_A = 7,31$, $\delta_M = 7,64$, $\delta_X = 7,97$, ³J_{AM} = 7,1 Hz, ³J_{AX} = 8,2 Hz, ⁴J_{MX} = 0,8 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 32,72 (sek, C-4⁴), 35,96 (sek, C-4³), 46,98 (sek, C-4¹²), 48,50 (sek, C-4¹⁴), 69,49 (tert, C-4¹³), 115,27 (tert, C-4^{7/9}), 118,86 (tert, C-7), 122,67 (tert, C-5), 123,21 (tert, C-6), 127,45 (quart, C-4⁵), 129,29 (quart, C-4), 129,44 (tert, C-4^{6/10}), 132,21 (quart, C-7a), 144,57 (quart, C-4a), 156,03 (quart, C-4⁸).



C₁₇H₁₉ClN₄O₄S (410,88)

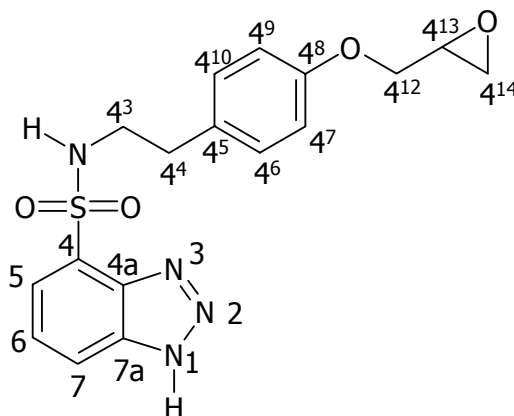
Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2,3-epoxypropoxy}phenyl)ethyl]amid (62)

2,75 g einer eiskalten 40%igen NaOH werden unter Eiskühlung zu 1,10 g (2,67 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-{2-hydroxy-3-chlorpropoxy}phenyl)ethyl]amid (**61**) getropft. Dabei darf die Innentemperatur nicht über 5 °C steigen. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 1 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Anschließend verdünnt man mit Wasser, extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ und befreit die Mischung vom Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,03 g (0,08 mmol, 3% d. Th.) als farbloses Öl

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2972, 2275, 1889, 1587, 1450, 1264, 1225, 1046, 795.

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 2,78 (ABX, 2J = 5,2 Hz, 1H, H-4^{14a}), 2,89 (ABX, 2J = 5,2 Hz, 1H, H-4^{14b}), 3,48-3,52 (m, 1H, H-4¹³), 3,68 (m, 2H, H-4⁴), 3,79 (m, 2H, H-4³), 4,44 (m, 2H, H-4¹²), 7,21-7,38 (m, 4H, H-4^{6/7/9/10}), AMX-System (δ_A = 7,54, δ_M = 7,69, δ_X = 7,87, $^3J_{AM}$ = 8,1 Hz, $^3J_{AX}$ = 8,6 Hz, $^4J_{MX}$ = 0,9 Hz, 3H, H-6, -7, -5).



C₁₇H₁₈N₄O₄S (374,42)

10.2.14 N-[4-(2-{[1H-Benzotriazol-4-sulfonyl]amino}ethyl)-phenyl]-N'-[2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonylamino)phenyl]harnstoff (65)

Synthese von N-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbamate (64)^[32]

3,48 g (20,0 mmol) TDI (**7**) werden unter Argonatmosphäre in 40 ml trockenem THF vorgelegt und mittels Eis-Kochsalz-Bad auf -10 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,48 g (20,0 mmol) Glycidol (**63**) in 20 ml trockenem THF langsam hinzuge tropft und die Mischung über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden daraufhin im Vakuum entfernt und der Rückstand zum Erstarren stehen gelassen. Der resultierende Feststoff wird mit wenig eiskaltem, trockenem Toluol gewaschen und abschließend getrocknet.

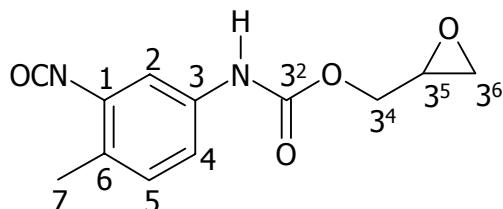
Ausbeute: 1,42 g (5,70 mmol, 29% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 106 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3292, 3198, 3135, 3080, 2955, 2925, 2289, 1729, 1612, 1548, 1468, 1387, 1315, 1280, 1233, 1158, 1082, 1060, 945, 900, 862, 810, 766.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,27 (s, 3H, H-7), 2,70 (ABX, ²J = 4,8 Hz, 1H, H-3^{6a}), 2,81 (ABX, ²J = 4,3 Hz, 1H, H-3^{6b}), 3,24-3,30 (m, 1H, H-3⁵), 3,96 (ABX, ²J = 6,6 Hz, 1H, H-3^{4a}), 4,55 (ABX, ²J = 12,2 Hz, 1H, H-3^{4b}), 6,85 (s, 1H, NHCO), 7,01-7,12 (m, 2H, H-2, -4), 7,25 (d, ³J = 5,8 Hz, 1H, H-5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 17,69 (prim, C-7), 44,66 (sek, C-3⁶), 49,63 (tert, C-3⁵), 65,86 (sek, C-3⁴), 115,49 (tert, C-2)*, 116,28 (tert, C-4)*, 128,11 (quart, C-6), 130,94 (tert, C-5), 132,80 (quart, C-1), 136,48 (quart, C-3), 152,98 (quart, C-3²).



C₁₂H₁₂N₂O₄ (248,24)

Synthese von N-[4-(2-{{1H-Benzotriazol-4-sulfonyl}amino}ethyl)phenyl]-N'-[2-methyl-5-(2,3-epoxypropoxycarbonylamino)phenyl]harnstoff (65)

0,50 g (1,57 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-*N*-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid (**54**) und 0,39 g (1,57 mmol) *N*-(3-Isocyanato-4-methylphenyl)-2,3-epoxypropylcarbammat (**64**) werden in 30 ml trockenem Dioxan gelöst und für 15 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung zeigt im FT-IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,41 g (0,73 mmol, 46% d. Th.) als beigefarbener Feststoff

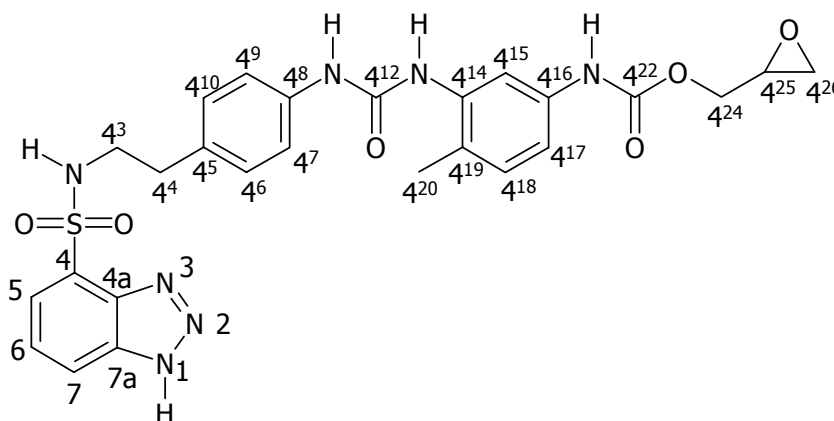
Smp.: 211 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3068, 2856, 2620, 1723, 1599, 1446, 1235, 1084, 870, 815, 765, 605.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,09 (m, 2H, H-4⁴), 2,17 (m, 2H, H-4³), 2,56 (s, 3H, H-20), 2,69 (ABX, ²J = 5.1 Hz, ³J = 2.6 Hz, 1H, H-4^{26a}), 2,81 (ABX, ²J = 5.0 Hz, 1H, H-4^{26b}), 3,21 - 3,28 (m, 1H, H-4²⁵), 3,85 (ABX, ²J = 12.3 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1H, H-4^{24a}), 4,46 (ABX, ²J = 12.3 Hz, ³J = 2.7 Hz, 1H, H-4^{24b}), 6,86 - 6,91 (m, 2H, H-4^{7/9})*, 7,06 - 7,15 (m, 2H, H-4^{17/18})*, 7,25 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H-4¹⁵)*, AMX-System ($\delta_A = 7,31$, $\delta_M = 7,63$, $\delta_X = 8,10$, ³J_{AM} = 7,2 Hz, ³J_{AX} = 8,1 Hz, ⁴J_{MX} = 0,5 Hz, 3H, H-6, -7, -5), 7,70 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, H-4^{6/10})*, 8,04 (s, 1H, SNH)*, 9,35 (s, 1H, NHCONH)*, 9,70 (s, 1H, NHCONH)*.

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 17,17 (prim., C-4²⁰), 34,64 (sek, C-4⁴), 43,76 (sek., C-4²⁶), 44,67 (sek, C-4³), 49,27 (tert., C-4²⁵), 64,89 (sek., C-4²⁴), 104,18 (tert., C-4^{7/9})*, 106,09 (quart., C-4⁵), 112,10 (tert., C-4¹⁵)*, 113,54 (tert., C-4¹⁷)*, 121,09 (tert, C-7), 122,05 (tert, C-5), 122,27 (quart., C-4¹⁹), 123,97 (tert, C-6), 130,09 (tert., C-4^{6/10})*, 131,03 (tert., C-4¹⁸)*, 136,04 (quart, C-4), 136,90 (quart., C-4¹⁶), 137,06 (quart., C-4⁸), 144,64 (quart, C-7a), 146,49 (quart., C-4¹⁴), 147,22 (quart, C-4a), 153,08 (quart., C-4²²), 162,36 (quart., C-4¹²).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 565 [M]⁺, 521, 421, 318, 120.



C₂₆H₂₇N₇O₆S (565,61)

10.2.15 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-allylamid (67)^[67]

Es werden 0,70 ml (9,20 mmol) Allylamin (**66**) in 5 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 20 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 3,5 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpen-vakuum entfernt. Das verbleibende gelbliche Öl wird in wenig 12%iger KOH in der Wärme gelöst, die Lösung mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und zum Auskristallisieren bei 0 °C aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Aceton:Petrolether (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0,82 g (3,44 mmol, 75% d. Th.) als farblose Kristalle

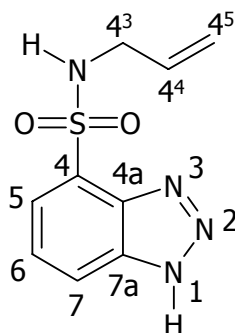
Smp.: 133 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3270, 3079, 2987, 2786, 1729, 1615, 1584, 1496, 1415, 1377, 1341, 1276, 1240, 1165, 1087, 1050, 996, 956, 866, 807, 751, 655.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,62 (t, ³J = 5,8 Hz, 2H, H-4³), 5,00 (m, 2H, H-4⁵), 5,63 (m, 1H, H-4⁴), AMX-System ($\delta_A = 7,61$, $\delta_M = 7,90$, $\delta_X = 8,29$, ³J_{AM} = 7,3 Hz, ³J_{AX} = 8,2 Hz, ⁴J_{MX} = 0,6 Hz, 3H, H-6, -7, -5), 8,00 (t, ³J = 5,8 Hz, 1H, S(O₂)NH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 44,87 (sek, C-4³), 116,26 (sek, C-4⁵), 121,00 (tert, C-7), 124,46 (tert, C-5), 125,78 (tert, C-6), 126,15 (quart, C-4), 131,21 (quart, C-7a), 133,98 (tert, C-4⁴), 142,40 (quart, C-4a).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (100) [M⁺], 194 (7), 163 (8), 145 (17), 129 (11), 117 (50), 106 (14), 91 (24), 78 (7), 63 (27), 56 (31).



C₉H₁₀N₄O₂S (238,27)

10.2.16 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-1-[3-(1-methylvinyl)phenyl]-1-methylethylamid (70)

Synthese von 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (69)^[81]

In einem 250 ml Zweihalskolben werden 66 ml absolutes Methanol vorgelegt und eine Spatelspitze DABCO hinzugefügt. Anschließend werden bei einer Temperatur von 50 °C 20,14 g (100 mmol) m-TMI (**9**) langsam hinzugetropft und die Lösung 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen werden 150,0 g einer 50%igen wäßr. KOH-Lösung hinzugefügt und das Gemisch 8 d bei Siedehitze gerührt. Man gibt danach soviel Wasser hinzu, bis sich der niedergeschlagene Feststoff vollständig löst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase vier mal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert.

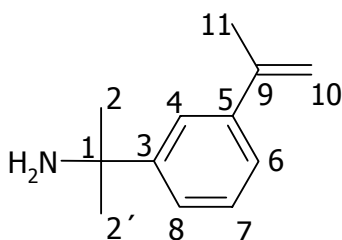
Ausbeute: 14,10 g (80,4 mmol, 80% d. Th.) als farbloses Öl

Sdp.: 110 °C/1 mbar

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3365, 3088, 2959, 2871, 1630, 1601, 1578, 1484, 1439, 1375, 1358, 1296, 1221, 889, 845, 802, 724, 695.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,49 (s, 6H, H-2, -2'), 1,58 (s, 2H, NH₂), 2,15 (dd, ⁴J = 1,5 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 3H, H-11), 5,06-5,08 (m, 1H, H-10a), 5,35 (m, 1H, H-10b), 7,23-7,42 (m, 3H, H-6, -7, -8), 7,62 (d, ⁴J = 2,2 Hz, 1H, H-4).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 21,96 (prim, C-11), 32,91 (prim, C-2, -2'), 52,40 (quart, C-1), 112,41 (sek, C-10), 121,88 (tert, C-4), 123,47 (tert, C-8), 123,90 (tert, C-6), 128,05 (tert, C-7), 141,24 (quart, C-9), 143,69 (quart, C-3), 150,28 (quart, C-5).



C₁₂H₁₇N (175,28)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-1-[3-(1-methylvinyl)-phenyl]-1-methylethylamid (70)

1,00 g (5,70 mmol) 1-(1-Amino-1-methylethyl)-3-(1-methylvinyl)benzol (**69**) werden in 10 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,62 g (2,85 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff getrocknet.

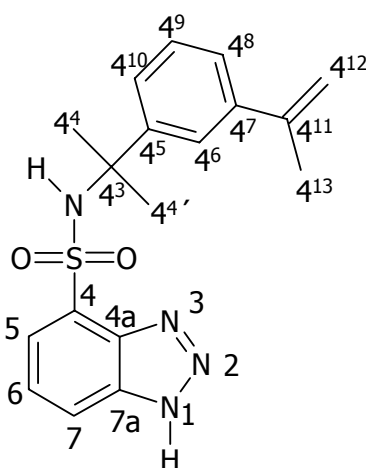
Ausbeute: 1,60 g (4,49 mmol, 79% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 120 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2867, 2350, 1729, 1587, 1533, 1443, 1385, 1281, 1208, 1045, 787.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,58 (s, 6H, H-4^{4'}), 2,12 (s, 3H, H-4¹³), 5,12 (s, 1H, H-4^{12a}), 5,46 (s, 1H, H-4^{12b}), 7,31-8,01 (m, 7H, H-5, -6, -7, -4^{6/8/9/10}).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 21,47 (prim, C-4¹³), 29,06 (prim, C-4^{4'}), 54,38 (quart, C-4³), 112,91 (sek, C-4¹²), 114,01 (tert, C-7), 118,91 (tert, C-6), 121,03 (quart, C-4), 121,87 (tert, C-4⁶), 122,71 (tert, C-5), 123,38 (quart, C-7a), 124,06 (tert, C-4⁸), 124,11 (tert, C-4⁹), 128,24 (tert, C-4¹⁰), 140,46 (quart, C-4¹¹), 142,60 (quart, C-4a), 144,69 (quart, C-4⁵), 145,12 (quart, C-4⁷).



C₁₈H₂₀N₄O₂S (356,45)

10.3 Polymergebundene Haftvermittler

10.3.1 Phenolformaldehydharze

10.3.1.1 Synthese von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**)^[82]

10,0 g Natriumhydroxid werden in 40 ml Wasser gelöst. In die heiße Lauge werden 21,6 g (0,20 mol) p-Kresol (**71**) eingetragen. Unter Kühlung werden 41,0 g (0,51 mol) einer 37%igen wäßr. Formaldehydlösung zugetropft. Nach 14 h Rühren bei RT ist eine hochviskose Masse entstanden, die abgesaugt, mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und in 40 ml Wasser aufgenommen wird. Die Lösung wird mit 50%iger Essigsäure neutralisiert, wobei sich ein Feststoff bildet. Dieser wird abfiltriert und aus Methanol kristallisiert.

Ausbeute: 28,6 g (0,17 mol, 85% d. Th.) als farblose Kristalle

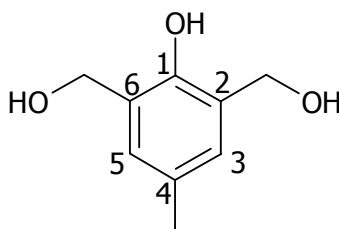
Smp.: 129 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3399, 3315, 2952, 2913, 2878, 2676, 2516, 2392, 1761, 1607, 1466, 1418, 1370, 1323, 1264, 1202, 1063, 980, 957, 922, 893, 864, 787, 735, 660.

¹H-NMR (Aceton, 250 MHz): δ [ppm] = 2,20 (s, 3H, CH₃), 4,72 (s, 4H, CH₂OH), 4,84 (s, 2H, CH₂OH), 6,92 (s, 2H, H-3, -5), 8,62 (s, 1H, Ar-OH).

¹³C-NMR (Aceton, 62,9 MHz): δ [ppm] = 20,59 (prim, CH₃), 62,30 (sek, CH₂OH), 127,61 (quart, C-2,-6), 127,67 (tert, C-3, -5), 128,59 (quart, C-4), 152,47 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (M⁺, 63), 150 (94), 135 (12), 121 (100), 107 (54), 104 (15), 93 (20).



C₉H₁₂O₃ (168,19)

10.3.1.2 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid (81)

Synthese von 3-Chlormethyl-4-methoxybenzaldehyd^[83]

Eine Mischung aus 13,61 g (0,10 mol) Anisaldehyd (**73**), 20,8 g 40%iger Formaldehydlösung, 70 ml konz. HCl und 4,16 g (0,03 mol) Zinkchlorid wird eine halbe Stunde bei 50 °C und anschließend eine halbe Stunde unter Reflux gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und in 55 ml Dichlormethan gelöst. Man wäscht mit 10%iger Natronlauge und anschließend mit Wasser bis zur Neutralität. Die organische Phase wird eingengt und der verbleibende Rückstand aus Petrolether (60:80) kristallisiert.

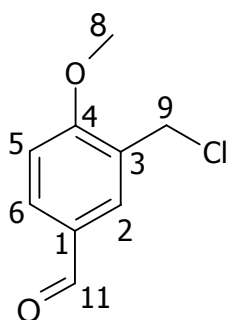
Ausbeute: 13,32 g (72,1 mmol, 72% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 55 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2948, 2848, 2755, 2350, 2018, 1678, 1602, 1501, 1263, 1115, 1011, 822, 632.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,97 (s, 3H, H-8), 4,66 (s, 2H, H-9), 7,02 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, H-5), 7,86 (dd, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-6), 7,92 (d, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-2), 9,89 (s, 1H, H-11).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 40,77 (sek, C-9), 56,08 (prim, C-8), 110,84 (tert, C-5), 126,87 (quart, C-1), 129,83 (quart, C-3), 131,90 (tert, C-2), 132,65 (tert, C-6), 162,17 (quart, C-4), 190,44 (tert, C-11).



C₉H₉O₂Cl (184,62)

Synthese von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzaldehyd (74)

Man versetzt 10,0 g (54,2 mmol) 3-Chlormethyl-4-methoxybenzaldehyd mit 200 ml 5%iger Schwefelsäure und erhitzt langsam im Wasserbad, wobei der Aldehyd in Lösung geht. Nach 2 h wird filtriert und das Filtrat zur Kristallisation stehen gelassen. Das Rohprodukt wird aus Wasser kristallisiert.

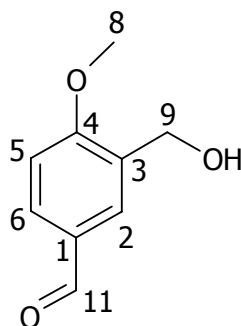
Ausbeute: 7,54 g (45,5 mmol, 84% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 90-92 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2944, 2836, 2740, 1679, 1601, 1494, 1442, 1255, 1082, 1020, 812, 740, 640.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,22 (s, 1H, OH), 3,94 (s, 3H, H-8), 4,73 (s, 2H, H-9), 6,99 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H-5), 7,82 (dd, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-6), 7,88 (d, ⁴J = 2,0 Hz, 1H, H-2), 9,88 (s, 1H, H-11).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 55,85 (prim, C-8), 61,02 (sek, C-9), 110,28 (tert, C-5), 129,72 (tert, C-2), 129,85 (quart, C-1), 130,21 (quart, C-3), 131,80 (tert, C-6), 162,15 (quart, C-4), 190,94 (tert, C-11).



C₉H₁₀O₃ (166,18)

Synthese von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzaloxim (75)

Zu einer Lösung von 5,50 g (33,0 mmol) 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzaldehyd (**74**) und 1,60 g (40,7 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 2,80 g (40,7 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 7 ml Wasser gegeben. Nach 12 h bei 0 °C filtriert man den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Ölpumpenvakuum.

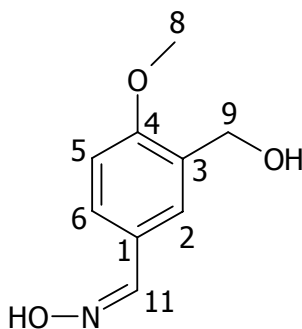
Ausbeute: 5,65 g (31,2 mmol, 95% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 124 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3209, 2836, 2634, 2431, 2280, 2041, 1895, 1772, 1607, 1503, 1461, 1372, 1308, 1256, 1182, 1119, 1032, 982, 888, 823, 776, 726.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,79 (s, 3H, H-8), 4,49 (d, ³J = 5,6 Hz, 2H, H-9), 5,05 (d, ³J = 5,6 Hz, 1H, CH₂OH), 6,95 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H-5), 7,40 (dd, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-6), 7,67 (d, ⁴J = 1,9 Hz, 1H, H-2), 8,06 (s, 1H, H-11), 10,88 (s, 1H, NOH).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 55,28 (prim, C-8), 57,63 (sek, C-9), 110,08 (tert, C-5), 123,74 (tert, C-2), 124,49 (quart, C-1), 125,08 (tert, C-6), 130,74 (quart, C-3), 147,85 (tert, C-11), 156,80 (quart, C-4).



C₉H₁₁NO₃ (181,19)

Synthese von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (76)

2,50 g (13,8 mmol) 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzaloxim (**75**) werden in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 11 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 1 h werden 152 g 1,5%iges Natriumamalgam zugegeben. Während dieser Zeit wird die Mischung durch Zugabe von Eisessig sauer gehalten. Nach beendeter Zugabe wird von elementarem Quecksilber abgetrennt. Man gibt 37 ml HCl zu und schüttelt zweimal mit Diethylether aus. Die saure wässrige Phase wird mit einem Überschuß 20%iger NaOH versetzt und wiederum mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigt sich ein Edukt/Produkt-Gemisch, das nicht getrennt werden konnte.

Synthese von 3-Acetoxymethyl-4-methoxybenzaldehyd (77)

7,00 g (42,0 mmol) 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzaldehyd (**74**) werden in 22,6 g (220 mmol) Essigsäureanhydrid gelöst. Man gibt einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu, wobei sich die Lösung unter Violettfärbung erwärmt. Man lässt 24 h bei RT rühren, gibt anschließend 150 ml Wasser zu und kocht die Lösung kurz auf. Nach dem Abkühlen wird von dem entstandenen gelben Öl abgetrennt und die klare Lösung zum Kristallisieren bei 0 °C stehen gelassen.

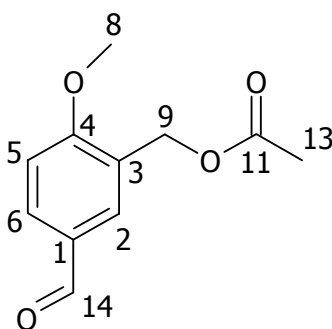
Ausbeute: 3,93 g (19 mmol, 45% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 95 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3079, 2933, 2848, 2751, 2578, 2035, 1729, 1603, 1499, 1262, 1162, 1034, 842, 754, 639.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,15 (s, 3H, H-13), 3,94 (s, 3H, H-8), 5,19 (s, 2H H-9), 7,00 (d, ³J = 8,2 Hz, 1H, H-5), 7,87 (m, 2H, H-2, -6), 9,90 (s, 1H, H-14).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 20,98 (prim, C-13), 55,92 (prim, C-8), 61,04 (sek, C-9), 110,41 (tert, C-5), 125,47 (quart, C-1), 129,66 (quart, C-3), 130,36 (tert, C-2), 132,34 (tert, C-6), 162,12 (quart, C-4), 170,81 (quart, C-11), 190,71 (tert, C-14).



C₁₁H₁₂O₄ (208,22)

Synthese von 3-Acetoxymethyl-4-methoxybenzaloxim (78)

Zu einer Lösung von 2,50 g (12,0 mmol) 3-Acetoxymethyl-4-methoxybenzaldehyd (**77**) und 0,59 g (14,8 mmol) Natriumhydroxid in 7,5 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 1,02 g (14,8 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 2,5 ml Wasser gegeben. Nach 12 h bei 0 °C filtriert man den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet im

Ölpumpenvakuum. Zur Abtrennung von nicht umgesetztem Edukt wird der Feststoff in Natriumbisulfidlösung suspendiert, wobei die Carbonylverbindung ein Bisulfidaddukt bildet. Der Feststoff wird abgesaugt und in Chloroform aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Bisulfidaddukt ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Es verbleibt ein farbloser Feststoff.

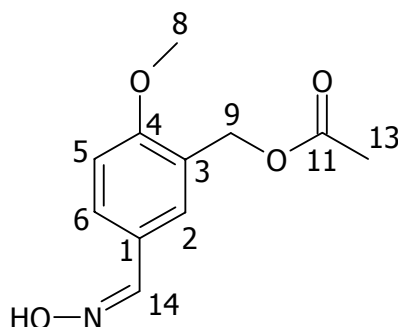
Ausbeute: 1,41 g (6,30 mmol, 53% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 98-100 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3184, 2964, 2890, 2774, 2041, 1729, 1611, 1503, 1442, 1387, 1323, 1261, 1132, 973, 892, 825, 621.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 2,11 (s, 3H, H-13), 3,86 (s, 3H, H-8), 5,15 (s, 2H, H-9), 6,88 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, H-5), 7,50 (dd, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-6), 7,58 (d, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H-2), 8,08 (s, 1H, H-14).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 21,02 (prim, C-13), 55,64 (prim, C-8), 61,44 (sek, C-9), 110,59 (tert, C-5), 124,82 (quart, C-1), 124,99 (quart, C-3), 127,96 (tert, C-2), 128,58 (tert, C-6), 149,18 (tert, C-14), 158,64 (quart, C-4), 171,03 (quart, C-11).



C₁₁H₁₃NO₄ (223,23)

Synthese von 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (79)

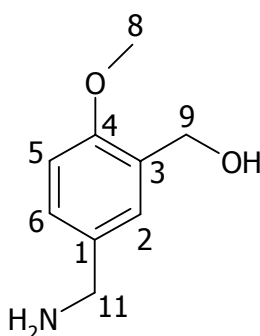
3,00 g (13,4 mmol) 3-Acetoxymethyl-4-methoxybenzaloxim (**78**) werden in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 11 ml Wasser gelöst. Innerhalb von 1 h werden 149 g 1,5%iges Natriumamalgam zugegeben. Während dieser Zeit wird die Mischung durch Zugabe von Eisessig sauer gehalten. Nach beendeter Zugabe wird von elementarem Quecksilber abgetrennt. Man gibt 36 ml HCl zu und schüttelt zweimal mit Diethylether aus. Die saure wässrige Phase wird mit einem Überschuss 20%iger NaOH versetzt und wiederum mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1,85 g (11,0 mmol, 82% d. Th.) als farbloses Öl

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3180, 2966, 2849, 2764, 1580, 1411, 1265, 1090, 1452, 875.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,77 (s, 2H, H-11), 3,82 (s, 3H, H-8), 4,65 (s, 2H, H-9), 4,79 (s, 3H, NH_2 , OH), 6,81 (d, $^3\text{J} = 8,3$ Hz, 1H, H-5), 7,15 (dd, $^3\text{J} = 8,3$ Hz, $^4\text{J} = 2,1$ Hz, 1H, H-6), 7,26 (d, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, 1H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 45,60 (sek, C-11), 55,44 (prim, C-8), 60,96 (sek, C-9), 110,25 (tert, C-5), 127,38 (tert, C-6), 127,53 (tert, C-2), 129,71 (quart, C-1), 134,62 (quart, C-3), 156,23 (quart, C-4).



$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (167,21)

Synthese von 3-Hydroxymethyl-4-hydroxybenzylamin (80)

1,50 g (9,00 mmol) 3-Hydroxymethyl-4-methoxybenzylamin (**79**) werden in einer Mischung aus 7 ml Eisessig und 7 ml 48%iger HBr gelöst und 6 d bei 140 °C gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Man neutralisiert mit 3N Natronlauge, filtriert gegebenenfalls und engt die Lösung bis zur Trockne ein. Zur Abtrennung des entstandenen Salzes wird der Rückstand mehrfach in absolutem Ethanol aufgenommen und das unlöslichen Salz abfiltriert. Abschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

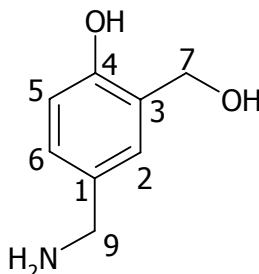
Ausbeute: 0,45 g (2,94 mmol, 33% d. Th.) als farbloser Feststoff

Smp.: 290 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3137, 3029, 2975, 1578, 1404, 1269, 1088, 1048, 880.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 3,83 (s, 2H, H-9), 3,90 (s, 2H, H-7), 6,87 (d, $^3\text{J} = 8,3$ Hz, 1H, H-5), 7,25 (dd, $^3\text{J} = 8,3$ Hz, $^4\text{J} = 2,1$ Hz, 1H, H-6), 7,33 (d, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, 1H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 46,80 (sek, C-9), 61,32 (sek, C-7), 116,79 (tert, C-5), 125,64 (tert, C-6), 127,65 (tert, C-2), 134,57 (quart, C-1), 142,10 (quart, C-3), 155,57 (quart, C-4).



$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (153,18)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[(3-hydroxymethyl-4-hydroxy)benzyl]amid (81)

0,32 g (2,08 mmol) 3-Hydroxymethyl-4-hydroxybenzylamin (**80**) werden in 5 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,22 g (1,04 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 5 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 20 h in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende schwarze Feststoff wird in ca. 5 ml Aceton aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und destilliert das Lösungsmittel vom Filtrat ab.

Ausbeute: 0,30 g (0,90 mmol, 87% d. Th.) als farbloser Feststoff

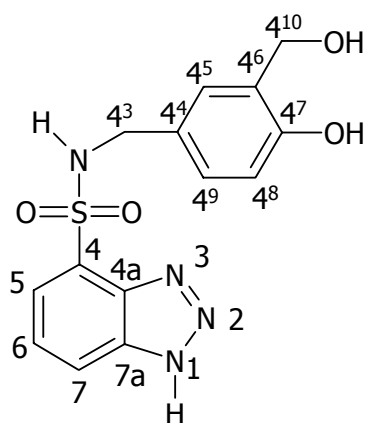
Smp.: 225 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3037, 2875, 2361, 1604, 1501, 1455, 1422, 1335, 1285, 1197, 1077, 1020, 843, 743, 688.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): δ [ppm] = 3,41 (m, 2H, H-4³), 4,33 (m, 2H, H-4¹⁰), 7,45 (m, 2H, H-4^{8/9}), 7,50 (d, ^3J = 7,4 Hz, 1H, H-4⁵), AMX-System (δ_{A} = 7,33, δ_{M} = 7,64, δ_{X} = 7,99, $^3\text{J}_{\text{AM}}$ = 7,1 Hz, $^3\text{J}_{\text{AX}}$ = 8,1 Hz, $^4\text{J}_{\text{MX}}$ = 0,7 Hz, 3H, H-6, -7, -5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125,8 MHz): δ [ppm] = 48,59 (sek, C-4³), 61,32 (sek, C-4¹⁰), 117,94 (tert, C-7), 119,07 (tert, C-4⁸), 123,13 (tert, C-6), 123,50 (tert, C-5), 125,43 (quart, C-4), 127,23 (tert, C-4⁹), 129,66 (tert, C-4⁵), 132,09 (quart, C-4⁴), 139,08 (quart, C-7a), 140,90 (quart, C-4a), 144,42 (quart, C-4⁶), 153,76 (quart, C-4⁷).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 373 [M+K]⁺, 316, 272, 244, 176, 154.



$C_{14}H_{14}N_4O_4S$ (334,35)

10.3.1.3 Durchführung der Polymerisationen

Allgemeine Vorschrift:

0,1 g des metallspezifischen Benzotriazol-Comonomers wird auf 120 °C erwärmt. Gegebenenfalls wird Formaldehyddimethylacetal als Formaldehydspender im Verhältnis 1:1 zugegeben. Nach der Verflüssigung wird der Polymerbildner 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol (**72**) in zehnfachem molaren Überschuss zugegeben und die Suspension für 30 min bei 120 °C gerührt.

Ansatzgrößen der Polymerisationen:

	Polymerbildner 72 [g]	metallspez. Comonomer		$(CH_3O)_2CH_2$ [g]
		Nr.	[g]	
Cop-1	0,1	48	0,52	-
Cop-2	0,1	81	0,50	-
Cop-3	0,1	60	0,53	0,024

10.3.2 Acrylate

10.3.2.1 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-methacryloylamid (**86**)

0,83 g (9,18 mmol) Methacrylamid (**85**) werden in 15 ml absolutem Methanol vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 15 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff kristallisiert.

Ausbeute: 1,09 g (4,13 mmol, 90% d. Th.) als farblose Kristalle

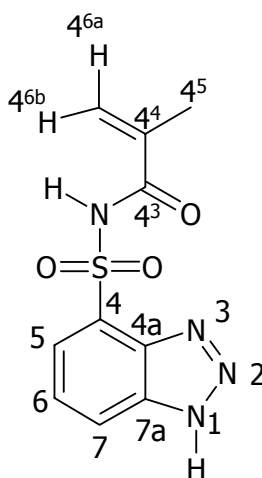
Smp.: 230 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3190, 2813, 1665, 1599, 1443, 1281, 1193, 1054, 1013, 955, 804, 746, 661.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,82 (s, 3H, H-4⁵), 5,32 (s, 1H, H-4^{6a}), 5,69 (s, 1H, H-4^{6b}), AMX-System ($\delta_A = 7,33$, $\delta_M = 7,65$, $\delta_X = 7,99$, $^3J_{AM} = 7,2$ Hz, $^3J_{AX} = 8,1$ Hz, $^4J_{MX} = 0,8$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 18,53 (prim, C-4⁵), 118,94 (tert, C-7), 119,34 (sek, C-4⁶), 121,34 (quart, C-4), 122,83 (tert, C-5), 123,46 (tert, C-6), 132,14 (quart, C-4⁴), 139,73 (quart, C-7a), 144,58 (quart, C-4a), 169,20 (quart, C-4³).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 266 [M]⁺.



C₁₀H₁₀N₄O₃S (266,28)

10.3.2.2 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2-methacryloyl)ethylamid (90)

Synthese von Ethanolamin Hydrochlorid (87)^[84]

Zu 30,0 g (0,49 mol) Ethanolamin werden innerhalb von 4 h unter Rühren im Eisbad 42 ml konz. Salzsäure getropft. Nach Ende der Zugabe rührt man für 2 h. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 50 °C steigen sollte. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt.

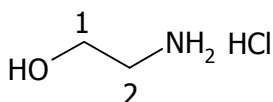
Ausbeute: 23,6 g (0,24 mol, 49% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 85 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3042, 2014, 1725, 1584, 1485, 1289, 1165, 1067, 994, 873.

¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 3,04 (t, ³J = 5,2 Hz, 2H, H-2), 3,76 (t, ³J = 5,2 Hz, 2H, H-1).

¹³C-NMR (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 42,88 (sek, C-2), 58,89 (sek, C-1).



C₂H₇NO x HCl (97,55)

Synthese von (2-Aminoethyl)methacrylat Hydrochlorid (89)^[74]

Eine Mischung aus 4,87 g (50,0 mmol) Ethanolamin Hydrochlorid (**87**), 5,27 g (50,0 mmol) Methacrylchlorid (**88**) und 0,05 g (0,45 mmol) Hydrochinon wird auf 85-100 °C erhitzt und so lange gerührt bis kein HCl mehr frei wird. Der resultierende Feststoff wird aus trockenem Dichlorethan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

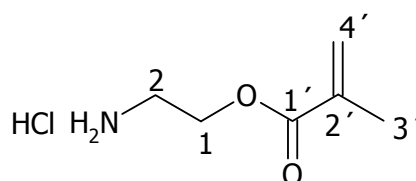
Ausbeute: 2,78 g (16,8 mmol, 34% d. Th.) als farblose Kristalle

Smp.: 90-92 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2979, 2361, 1964, 1717, 1632, 1583, 1499, 1444, 1326, 1295, 1168, 1073, 959, 894, 818, 657.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,91 (s, 3H, H-3'), 3,11 (m, 2H, H-2), 4,29 (m, 2H, H-1), 5,72 (s, 1H, H-4a'), 6,23 (s, 1H, H-4b').

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 17,89 (prim, C-3'), 37,59 (sek, C-2), 60,96 (sek, C-1), 126,69 (sek, C-4'), 135,26 (quart, C-2'), 166,26 (quart, C-1').



$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 \times \text{HCl}$ (165,63)

Synthese von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(2-methacryloyl)ethylamid (90)

0,76 g (4,59 mmol) (2-Aminoethyl)methacrylat Hydrochlorid (**89**) und 0,77 g (9,18 mmol) Natriumhydrogencarbonat werden in 10 ml Wasser und 5 ml THF vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 1,00 g (4,59 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) in 10 ml absolutem Methanol zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff kristallisiert.

Ausbeute: 0,67 g (2,16 mmol, 47% d. Th.) als farblose Kristalle

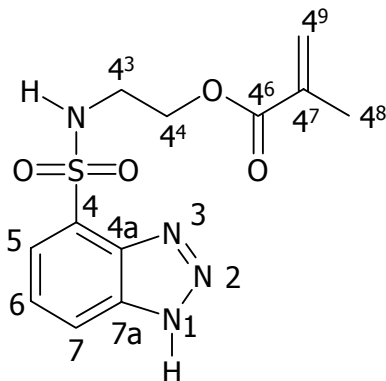
Smp.: 195 °C (unter Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2879, 1693, 1569, 1506, 1455, 1338, 1140, 754.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 250 MHz): δ [ppm] = 1,76 (s, 3H, H-4⁸), 2,83 (t, $^3\text{J} = 5,4$ Hz, 2H, H-4³), 4,26 (t, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, 2H, H-4⁴), 5,58 (s, 1H, H-4^{9a}), 5,87 (s, 1H, H-4^{9b}), AMX-System ($\delta_{\text{A}} = 7,33$, $\delta_{\text{M}} = 7,64$, $\delta_{\text{X}} = 7,99$, $^3\text{J}_{\text{AM}} = 7,1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{AX}} = 8,3$ Hz, $^4\text{J}_{\text{MX}} = 0,6$ Hz, 3H, H-6, -7, -5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 62,9 MHz): δ [ppm] = 21,60 (prim, C-4⁸), 57,65 (sek, C-4³), 68,71 (sek, C-4⁴), 118,84 (tert, C-7), 122,76 (tert, C-6), 123,16 (tert, C-5), 125,20 (quart, C-4), 130,32 (sek, C-4⁹), 132,08 (quart, C-7a), 136,11 (quart, C-4⁷), 144,40 (quart, C-4a), 167,50 (quart, C-4⁶).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 643 [2M+Na]^+$, $333 [M+Na]^+$, $311 [M+H]^+$, 272, 244, 130; MS/MS (333): 331, 313, 284, 270, 247, 222, 206, 152, 113; MS/MS (311): 310, 293, 240, 225, 191, 176, 148, 130, 113.



$C_{12}H_{14}N_4O_4S$ (310,33)

10.3.2.3 Durchführung der Polymerisationen

Allgemeine Vorschrift:

1 mmol des metallspezifischen Benzotriazol-Comonomers wird mit dem Polymerbildner Methylacrylat und AIBN in 10 g von einem Gemisch aus Methanol/Ethylacetat (8:1) gelöst. Die Menge an Radikalstarter wird derart dosiert, dass pro 10,0 mmol an polymerisierbaren Gruppen 0,05 mmol AIBN eingesetzt werden.

Die Polymerisation erfolgt in 50 ml PE-Fläschchen, in denen die jeweiligen Ansätze 24 h auf 80 °C erhitzt werden. Zur Aufreinigung gießt man in 25 ml Ethanol, wartet bis sich das gebildete polymer abgesetzt hat und dekantiert den Überstand. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatzgrößen der Polymerisationen:

	Polymerbildner 84 [g]	metallspez. Comonomer Nr.	[g]	AIBN [mg]	Methanol/ Ethylacetat (8:1) [g]
Cop-4	0,86	86	0,26	8,2	10
Cop-5	0,86	90	0,531	8,2	10

8.4 Modellversuche zu Epoxidharzklebungen

Synthese von 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, 92)

376 g (0,94 mol) einer 10%igen Natronlauge werden zu 108 g (1,00 mol) frisch destilliertem p-Kresol gegeben. Unter starkem Rühren werden 145 g (1,57 mol) Epichlorhydrin (**3**) hinzugetropft. Die Lösung wird 1 h bei RT und anschließend 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man zwei Phasen, von denen die organische abgetrennt und mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen wird. Man neutralisiert mit einem $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Puffer (pH 7), trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Das ölige Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

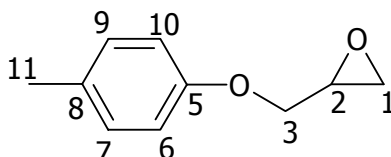
Ausbeute: 117,50 g (0,72 mol, 72% d. Th.) als farbloses Öl

Sdp.: 71-74 °C/0,1 mbar

IR (NaCl-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3001, 2922, 2868, 1614, 1506, 1452, 1344, 1286, 1238, 1178, 1109, 1043, 914, 818, 769.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton, 250 MHz): δ [ppm] = 2,27 (s, 3H, H-11), 2,72 (ABX, $^2\text{J} = 5,0$ Hz, $^3\text{J} = 2,6$ Hz, 1H, H-1a), 2,86 (ABX, $^2\text{J} = 7,0$ Hz, $^3\text{J} = 4,3$ Hz, 1H, H-1b), 3,31 (m, 1H, H-2), 3,92 (ABX, $^2\text{J} = 11,1$ Hz, $^3\text{J} = 5,5$ Hz, 1H, H-3a), 4,15 (ABX, $^2\text{J} = 11,1$ Hz, $^3\text{J} = 3,3$ Hz, 1H, H-3b), 6,79-6,82 (AA'BB', $^3\text{J} = 2,1$ Hz, 4H, H-6, -7, -9, -10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton, 62,9 MHz): δ [ppm] = 20,45 (prim, C-11), 44,70 (sek, C-1), 50,22 (tert, C-2), 68,91 (sek, C-3), 114,58 (tert, C-6, -10), 129,95 (tert, C-7, -9), 130,48 (quart, C-8), 156,46 (quart, C-5).



$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,21)

Allgemeine Vorschrift:

0,10 g des Haftvermittlers werden in 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**) suspendiert und 24 h bei 120 °C gerührt. Hierbei löst sich das Sulfonamid nach einiger Zeit vollständig auf. Anschließend wird das überschüssige Monoepoxid im Ölpumpenvakuum bei 140-180 °C abdestilliert. Nach dem Abkühlen erhält man eine glasartige, erstarrte Masse.

Tempern von (Monoepoxid) (92) als Referenz

10 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**) werden 24 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wird das überschüssige, nicht polymerisierte Monoepoxid im Ölpumpenvakuum bei 140-180 °C abdestilliert. Es verbleibt kein Rückstand.

Umsetzung von 1H-Benzotriazol (12) mit (Monoepoxid) (92)

Ansatz: 0,12 g (1,00 mmol) 1H-Benzotriazol (**12**)
 7,5 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**)

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (DMSO) ergibt keine Signale für das Monoepoxid.

Umsetzung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amid (60) mit (Monoepoxid) (92)

Ansatz: 0,10 g (0,47 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl]amid (**60**)
 4 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**)

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (DMSO) ergibt ein Protonenverhältnis von 1:3 für die Signale des Benzotriazol-Carbocyclus (7,29-8,00 ppm) in Relation zur Methylgruppe des Monoepoxids (2,23 ppm).

Das Dünnschichtchromatogramm (Dichlormethan/Aceton 5:1) des in DMSO aufgenommenen Rückstands zeigt keinen Fleck für den monomeren Haftvermittler **60**, sowie für das Monoepoxid.

Umsetzung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid (49) mit (Monoepoxid) (92)

Ansatz: 0,10 g (0,31 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-(4-hydroxymethylbenzyl)amid (**49**)
2,5 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**)

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (DMSO) ergibt ein Protonenverhältnis von 1:8 für die Signale des Benzotriazol-Carbocyclus (7,53-8,21 ppm) in Relation zur Methylgruppe des Monoepoxids (2,21 ppm).

Umsetzung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid (54) mit (Monoepoxid) (92)

Ansatz: 0,10 g (0,32 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[2-(4-aminophenyl)ethyl]amid (**54**)
2,5 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**)

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (DMSO) ergibt ein Protonenverhältnis von 1:9 für die Signale des Benzotriazol-Carbocyclus (7,53-8,21 ppm) in Relation zur Methylgruppe des Monoepoxids (2,21 ppm).

Umsetzung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethylcarbamoylamino)phenyl]amid (58) mit (Monoepoxid) (92)

Ansatz: 0,10 g (0,28 mmol) 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-N-[4-(N',N'-dimethylcarbamoyl)-phenyl]amid (**58**)
2,2 ml 1,2-Epoxy-3-(4-methylphenoxy)propan (Monoepoxid, **92**)

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (DMSO) ergibt ein Protonenverhältnis von 1:9 für die Signale des Benzotriazol-Carbocyclus (7,28-7,97 ppm) in Relation zur Methylgruppe des Monoepoxids (2,21 ppm).

10.5 Haftvermittler in praktischen Tests

10.5.1 Niedermolekulare Haftvermittler

10.5.1.1 Klebungen mit einem Epoxidmodellklebstoff

Prüfkörper

Für die Verklebungen werden AlMg₃-Bleche mit den Ausmaßen 110 x 24 x 2 mm verwendet, die durch Pickling-Beizen vorbehandelt werden. Hierzu werden die Bleche zunächst 15 min im Ultraschallbad mit Aceton entfettet, mit ca. 10 ml Aceton pro Seite gespült und im Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum über Sicapent getrocknet. Zur alkalischen Vorbehandlung werden die Bleche 1 min in 20%ige Natronlauge getaucht, 15 min mit destilliertem Wasser gespült und im Exsikkator getrocknet. Die Pickling-Beize besteht aus 137 g 97%iger Schwefelsäure, 37,5 g Natriumdichromat, 0,25 g feingekörntem Aluminium und 325 ml Wasser. Das Beizen erfolgt 30 min bei 60 °C. Anschließend werden die Bleche 15 min mit destilliertem Wasser gespült und 2 h bei 45 °C im Trockenschrank getrocknet.

Weiterhin werden Kupferbleche nach DIN 1787 mit der Größe 110 x 24 x 1 mm eingesetzt. Die Kupferfügeteile werden zunächst mit Glasperlen gestrahlt (Korngröße: 30 – 70 µm, Druck: 6,5 bar). Anschließend 15 min im Ultraschallbad mit Aceton entfettet, mit ca. 10 ml Aceton pro Seite gespült und im Exsikkator getrocknet.

Für die Verklebungen der plasmavorbehandelten Fügeteile werden Aluminium- und Kupferbleche mit den gleichen Abmessungen wie oben beschrieben verwendet. Die Vorbehandlung verläuft für beide Metalle identisch. Dazu werden die Fügeteile unter der Plasma-Vorbehandlungsanlage *Plasma Jet RD1004* der Firma PlasmaTreat® in einem Abstand von 4-6 mm mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min durchgeföhren. Bei dem Plasma handelt es sich um einen atmosphärischen, potentialfreien Plasmastrahl, der während der Vorbehandlung mit einer Geschwindigkeit von 2000 U/min auf einer Breite von 50 mm rotiert.

Herstellung der Haftvermittlerlösungen

Die synthetisierten Verbindungen werden in Form von 0,5 Gew.%igen Lösungen appliziert. Als Lösungsmittel dient in allen Fällen absolutes Methanol.

Darstellung des Epoxidmodellklebstoffes

5,00 g (15,0 mmol) DGBAE (**1**), 0,15 g (0,70 mmol) *N'*-(p-Chlorphenyl)-*N,N*-dimethylharnstoff (**6**) und 0,06 g (0,70 mmol) Dicyandiamid (**5**) werden bei 45 °C zusammengegeben und so lange gerührt bis eine möglichst homogene Mischung entsteht. Das Harz wird bei 5 °C aufbewahrt und vor der Verwendung erneut aufgeschmolzen.

Beschichtung der Fügeteile

Die vorbehandelten Aluminium- und Kupfer-Fügeteile werden bei Raumtemperatur in einem geeigneten Glasgefäß 20 mm tief in die entsprechende Haftvermittlerlösung getaucht. Die Tauchzeit beträgt 20 sek. Die so beschichteten Bleche werden 15 min bei Raumtemperatur getrocknet.

Durchführung der Verklebungen

Für die Klebungen werden beide zu verklebende Fügeteile auf einer Fläche von 12 x 24 mm dünn mit dem aufgeschmolzenen Epoxidharz bestrichen und in einer Klebevorrichtung arretiert (Abb. 10-1). Auf diese Weise wird eine stets gleichgroße Überlappungsfläche sichergestellt. Die Fügeteile werden mit einem 545 g schweren Metallgewicht beschwert. Die Aushärtung erfolgt 4 h bei 140 °C. Die Proben werden noch warm aus der Klebevorrichtung entfernt und bis zum Erreichen der Endfestigkeit einzeln waagrecht gelagert.

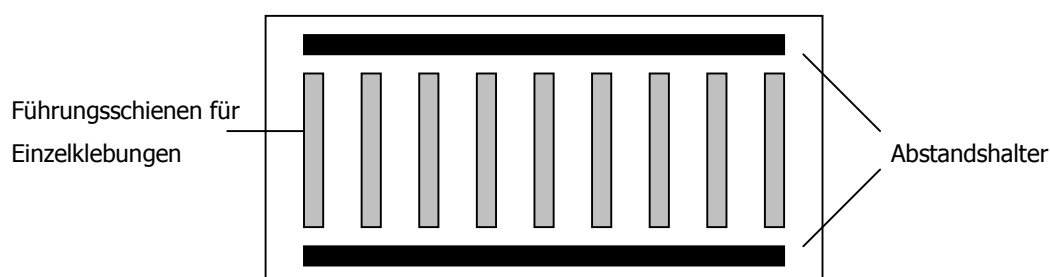


Abb. 10-1: Aufsicht auf eine Klebevorrichtung

Auslagerungen

Um die Festigkeit der Klebungen unter Umweltbedingungen zu untersuchen, werden die Proben 14 d bei 70 °C in Leitungswasser aufbewahrt. Nach Ablauf der Auslagerungszeit werden die Bleche abgetrocknet und 30 min bei Raumtemperatur gelagert.

Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen

Die Überprüfung der Zugscherfestigkeit der Klebungen erfolgt nach DIN 53283^[14]. Dabei werden die Proben senkrecht in die Schlitten der Spezial-Prüfmaschine eingespannt. Die zum Versagen der Klebungen notwendigen Kräfte werden als maximale Zugbelastung m in [kg] angezeigt und in die maximalen Zugscherfestigkeiten τ (in [N/mm²], vgl. Kap. 8.1.1) umgerechnet.

Ergebnisse

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der Zugscherversuche beim Einsatz verschiedener Haftvermittler bei den Klebungen auf Aluminium- und Kupferfügeteilen an. Aufgelistet sind sowohl die Anfangsfestigkeiten (τ_{Anfang}), als auch die Zugscherfestigkeiten nach Auslagerung in Leitungswasser ($\tau_{\text{Auslagerung}}$). Jede Serie umfasst 6 Proben. Zur Festlegung der Referenzwerte diente eine Serie unbeschichteter, aber ansonsten gleich vorbehandelter Prüfkörper. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und die Standardabweichung (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tab. 10-1: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf pickling-gebeiztem Aluminium.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	15,45 ± 0,92	13,04 ± 0,80
43	16,90 ± 0,44	14,24 ± 1,31
44	17,30 ± 0,55	14,20 ± 0,52
45	17,75 ± 0,56	14,24 ± 0,09
47	16,18 ± 0,91	14,05 ± 0,45
48	17,45 ± 0,69	14,16 ± 0,72
49	19,62 ± 0,28	14,82 ± 0,47
50	16,62 ± 0,92	13,31 ± 0,44
53	19,62 ± 0,70	15,47 ± 0,63
54	18,34 ± 0,56	13,62 ± 0,81
58	18,73 ± 0,42	15,92 ± 0,66
65	17,40 ± 0,78	12,69 ± 1,35
67	17,77 ± 0,35	17,12 ± 0,89

Tab. 10-2: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf glasperlengestrahlttem Kupfer.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	14,55 ± 0,33	6,55 ± 0,38
43	14,16 ± 0,49	7,44 ± 0,70
44	9,08 ± 1,48	8,97 ± 0,59
45	9,11 ± 0,59	9,54 ± 0,44
47	10,56 ± 0,87	9,96 ± 0,45
48	9,93 ± 0,44	5,28 ± 0,15
49	15,33 ± 0,59	8,38 ± 0,46
50	10,76 ± 0,74	10,25 ± 0,49
53	14,65 ± 1,00	9,00 ± 0,34
54	14,14 ± 1,15	6,53 ± 0,66
58	14,45 ± 1,33	7,44 ± 0,59
65	15,27 ± 0,90	8,57 ± 0,58
67	13,48 ± 0,86	6,95 ± 0,77

Tab. 10-3: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf plasmabehandeltem Aluminium.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	14,99 ± 0,53	10,84 ± 3,31
43	14,53 ± 0,98	11,58 ± 1,76
45	11,92 ± 0,0	7,49 ± 0,22
47	11,69 ± 0,71	6,64 ± 0,0
50	14,65 ± 0,30	7,49 ± 3,95
53	12,43 ± 1,10	6,41 ± 3,45

Tab. 10-4: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf plasmabehandeltem Kupfer.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	12,04 ± 0,88	6,17 ± 3,25
43	12,26 ± 0,37	6,81 ± 0,56
45	6,07 ± 1,23	0,0
47	6,47 ± 0,0	0,0
50	7,49 ± 1,45	1,70 ± 0,0
53	10,56 ± 0,53	1,96 ± 2,53

10.5.1.2 Klebungen mit einem Polyurethangießharz

Als Prüfkörper werden Edelstahlzylinder der Firma STN Atlas Elektronik verwendet. Für die Verklebungen mit dem Polyurethanharz BIRESIN U1305 (Sika Chemie) wird das Harz zwischen die Füge­teile gespritzt. Die Aushärtung erfolgt für 48 h bei 40 °C.

Zum Applizieren der Haftvermittler werden 0,5 Gew.%ige Lösungen in absolutem Methanol hergestellt. Der Auftrag erfolgt mit dem Pinsel im Kreuzstrich-Verfahren. Die beschichteten Füge­teile werden 15 min bei Raumtemperatur abgelüftet.

Die Auslagerung erfolgt 16 h bei 100 °C in Leitungswasser. Die Festigkeiten werden im Zugversuch nach DIN 53288 getestet.

In der folgenden Tabelle sind sowohl die Anfangsfestigkeiten (τ_{Anfang}), als auch die Zugfestigkeiten nach Auslagerung ($\tau_{\text{Auslagerung}}$) angegeben. Jede Serie umfasst 3 Proben. Zur Festlegung der Referenzwerte diente eine Serie unbeschichteter, aber ansonsten gleich vorbehandelter Prüfkörper. Aufgelistet sind jeweils die Mittelwerte und die Standardabweichung (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tab. 10-5: Zugfestigkeiten der Klebungen mit dem Polyurethangießharz.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	5,58 ± 0,24	3,69 ± 0,34
43	6,32 ± 0,33	3,87 ± 0,76
45	6,91 ± 0,67	3,92 ± 0,39
47	4,82 ± 0,45	3,23 ± 0,23
50	7,39 ± 0,64	3,84 ± 0,58

10.5.1.3 Klebungen mit einem Haftklebstoff

Prüfkörper

Für die Verklebungen werden AlMg₃-Bleche verwendet, die durch Pickling-Beizen vorbehandelt werden.

Herstellung der Haftvermittlerlösung

Als Haftvermittlerlösung wird eine 0,5 Gew.%ige Lösung von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäure-*N*-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]amid (**45**) dargestellt. Als Lösungsmittel dient absolutes Methanol.

Darstellung des Klebstoffpolymers

Die Darstellung des Polymers erfolgt in einem computergesteuerten 5 l-Reaktor. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 85,5 °C für 6 h mit Ethylacetat als Lösungsmittel durchgeführt. Als Radikalstarter dient AIBN. Das Polymer hat die Monomierzusammensetzung: 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylsäure, Vinylacetat und Butylacrylat und wird zusätzlich mit epoxidgruppenhaltigen Crosslinker versehen.

Darstellung der Klebfolien

Zur Herstellung der Klebfolien wird das Basispolymer, bzw. das Basispolymer plus 5% Titanacetylacetonat als Crosslinker mittels Rakelauftrag auf einem PP-Träger fein und gleichmäßig verteilt, wobei das Coatgewicht 30 mg/cm^2 beträgt. Die resultierenden Haftfilme werden zur Entfernung des Lösungsmittels über Nacht an einem gut gelüfteten Ort aufbewahrt.

Beschichtung der Füge-teile

Die vorbehandelten Aluminium-Füge-teile werden bei Raumtemperatur in einem geeigneten Glasgefäß komplett in die Haftvermittlerlösung getaucht. Die Tauchzeit beträgt 20 sek. Die so beschichteten Bleche werden 15 min bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausführung der Klebungen

Aus den hergestellten Klebfolien werden 25 mm breite Streifen mit einer Länge von ca. 150 mm geschnitten, die auf die beschichteten Prüfkörper gelegt und mit Hilfe einer 2 kg-Fixierrolle angedrückt werden.

Auslagerungen

Um die Festigkeit der Klebungen im Verlauf von 14 d zu verfolgen, werden die Proben bei RT, bzw. bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ trocken gelagert.

Überprüfung der Endfestigkeiten der Klebungen

Die Festigkeiten der Klebungen werden mittels Folienschälversuch ermittelt, wobei ein Schälwinkel von 180° angewendet wird. Die Schälfestigkeiten werden in Relation zur Folienbreite gesetzt und demgemäss in $[\text{N}/25\text{mm}]$ angegeben.

Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind sowohl die Anfangsschälfestigkeiten ($\tau_{20\text{min}}$), als auch die Festigkeiten nach 24stündiger ($\tau_{24\text{h}}$), bzw. 14tägiger ($\tau_{14\text{d}}$) Wartezeit angegeben. Jede Serie umfasst 2 Proben. Zur Festlegung der Referenzwerte diente eine Serie unbeschichteter, aber ansonsten gleich vorbehandelter Prüfkörper. Aufgelistet sind jeweils die Mittelwerte und die Standardabweichung (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tab. 10-6: Schälfestigkeiten der Klebungen bei RT.

Haftvermittler	$\tau_{20\text{min}}$ [N/25mm]	$\tau_{24\text{h}}$ [N/25mm]	$\tau_{14\text{d}}$ [N/25mm]
Referenz	14,51 ± 0,05	13,78 ± 0,88	12,76 ± 0,25
Referenz Ti	15,81 ± 0,88	13,03 ± 1,32	13,18 ± 0,03
45	7,42 ± 0,27	11,20 ± 2,08	13,85 ± 0,49
45 Ti	7,86 ± 0,28	9,49 ± 0,50	13,00 ± 0,39

Tab. 10-7: Schälfestigkeiten der Klebungen bei 100 °C.

Haftvermittler	$\tau_{24\text{h}}$ [N/25mm]	$\tau_{14\text{d}}$ [N/25mm]
Referenz	12,09 ± 0,36	12,16 ± 0,99
Referenz Ti	12,34 ± 0,23	12,33 ± 0,27
45	12,79 ± 0,41	13,81 ± 1,29
45 Ti	14,11 ± 0,63	13,68 ± 0,81

10.5.2 Polymergebundene Haftvermittler

Für die Verklebungen werden vorbehandelte Aluminium- und Kupferprüfkörper wie in Abschnitt 10.5.1.1 beschrieben verwendet. Als Klebstoff dient das ebenfalls beschriebene Epoxidharz. Zum Applizieren der polymergebundenen Haftvermittler werden 0,5 Gew.%ige Lösungen in absolutem Methanol hergestellt. Die Beschichtung erfolgt im Tauchverfahren. Die Durchführung der Verklebungen, die Auslagerungen und die Überprüfung der Endfestigkeit der Klebungen erfolgt identisch zu Abschnitt 10.5.1.1.

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der Zugscherversuche beim Einsatz der polymergebundenen Haftvermittler bei den Klebungen auf Aluminium- und Kupferfügeteilen an. Aufgelistet sind sowohl die Anfangsfestigkeiten (τ_{Anfang}), als auch die Zugscherfestigkeiten nach Auslagerung in Leitungswasser ($\tau_{\text{Auslagerung}}$). Jede Serie umfasst 6 Proben. Zur Festlegung der Referenzwerte diente eine Serie unbeschichteter, aber ansonsten gleich vorbehandelter Prüfkörper. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und die Standardabweichung (σ_{n-1}) der einzelnen Klebserien.

Tab. 10-8: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf pickling-gebeiztem Aluminium.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	18,34 ± 1,53	14,79 ± 0,71
Cop-1	8,12 ± 1,48	4,77 ± 0,99
Cop-2	7,44 ± 1,63	5,85 ± 2,52
Cop-3	18,79 ± 0,49	14,33 ± 0,54
Cop-4	19,16 ± 0,94	14,93 ± 0,72
Cop-5	17,88 ± 0,37	14,56 ± 0,73

Tab. 10-9: Zugscherfestigkeiten der Klebungen auf glasperlengestrahlem Kupfer.

Haftvermittler	τ_{Anfang} [N/mm ²]	$\tau_{\text{Auslagerung}}$ [N/mm ²]
Referenz	17,66 ± 0,98	9,76 ± 0,70
Cop-1	12,92 ± 0,76	8,12 ± 0,77
Cop-2	15,02 ± 0,65	8,88 ± 0,68
Cop-3	16,26 ± 0,79	8,80 ± 0,57
Cop-4	17,88 ± 0,85	8,77 ± 0,23
Cop-5	16,63 ± 0,85	8,92 ± 0,58

10.5.3 Ergebnisse der Korrosionsversuche

Probenkörper

Für die Korrosionsversuche werden glasperlengestrahle und 15 min im Ultraschallbad entfettete Kupferfügeteile nach DIN 1787 und Stahlbleche der Werkstoffnr. 1.0116 mit den Abmessungen 25 x 25 x 1 mm verwendet, woraus sich eine Gesamtoberfläche von 13,5 cm² ergibt.

Beschichtung der Probenkörper

Die Bleche werden 20 sec in eine 0,5%ige Lösung des jeweiligen Haftvermittlers in absolutem Methanol getaucht, bzw. die Referenzprobe unter gleichen Bedingungen mit reinem Methanol behandelt. Anschließend werden die Probenkörper 15 min bei RT getrocknet.

Korrosionstests

Die Korrosionstests für die Kupferprobenkörper werden in 20%iger Salpetersäure, bzw. in 5%iger Schwefelsäure für die Stahlprobenkörper durchgeführt (s. Kap. 8.3). Das Volumen des gebildeten Gases wird jeweils nach 20 min abgelesen. Auf diese Weise lässt sich der Quotient Q aus dem Gasvolumen der Referenz (V_1) und der jeweiligen Probe (V_2) und die Korrosionsrate R ermitteln:

$$R = V/(t A) \quad [\mu\text{l} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}]$$

mit V = Gasvolumen, t = Einwirkzeit, A = Probenoberfläche.

Tab. 10-10: Ergebnisse der Korrosionstests auf Kupfer.

Probe	Gasvolumen [ml]	R [$\mu\text{l} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$]	Q = V2 / V1
Referenz	3,30	0,204	----
45	1,67	0,103	0,50
47	1,90	0,117	0,57
48	3,05	0,188	0,92
49	2,75	0,170	0,83
50	1,57	0,097	0,48
53	1,32	0,081	0,39
54	1,32	0,082	0,40
67	1,47	0,091	0,45
Cop-1	1,60	0,099	0,49
Cop-4	1,10	0,068	0,33

Tab. 10-11: Ergebnisse der Korrosionstests auf Stahl.

Probe	Gasvolumen [ml]	R [$\mu\text{l} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$]	Q = V2 / V1
Referenz	2,10	0,13	----
45	1,12	0,069	0,53
47	1,55	0,096	0,74
48	0,85	0,052	0,40
49	0,75	0,046	0,36
50	0,75	0,046	0,36
53	1,15	0,071	0,55
54	0,97	0,060	0,46
67	1,15	0,071	0,55
Cop-1	1,10	0,068	0,52
Cop-4	0,72	0,044	0,34

11 Anhang

11.1 Abkürzungsverzeichnis

AIBN	2,2'- Azobis -(isobutyronitril)
CI	chemical ionisation
DC	Dünnschichtchromatographie
DICY	Dicyandiamid
DIN	Deutsche-Industrie-Norm
DGBAE	Diglycidylbisphenol-A-ether , 2,2-Bis[4-(3-epoxypropyloxy)phenyl]propan
DMM	Dimethoxymethan
DMSO	N,N- Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
EI	electron impact ionisation
ESI	Elektrospray Ionisation
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
MA	Methylacrylat
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionisation
Monuron	N'-(p-Chlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff
NMR	nuclear magnetic resonance
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PSA	pressure sensitive adhesives
R _f	ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV-PES	Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie

11.2 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalyse von 1H-Benzotriazol-4-sulfonsäurechlorid (**19**) ($C_6H_4N_3O_2ClS$; $M = 217,63$; farblose Plättchen; Abmessungen: $0,3 \times 0,3 \times 0,07 \text{ mm}^2$): P-1; $a = 9.800(10) \text{ \AA}$, $b = 12.007(10) \text{ \AA}$, $c = 16.043(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.918(7)^\circ$, $\beta = 83.045(6)^\circ$, $\gamma = 67.542(5)^\circ$; $V = 1691.33(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho = 1.709 \text{ mg/m}^3$; Datensammlung mit einem Siemens P2(1)-Diffraktometer ($Mo_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$); $T = 200 \text{ K}$; 11404 gemessene Reflexe, 5933 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.029$), 506 Parameter für 5933 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0.0517$, $wR2 = 0.1463$; Fehlordnung von S(4), Cl(4), O(7) und O(8) in zwei Positionen (59:41).

Tab. 11-1: Bindungslängen in **19**.

Bindung	Abstand [\AA]	Bindung	Abstand [\AA]
Cl(1)-S(1)	2.0313(14)	N(8)-N(9)	1.339(4)
Cl(2)-S(2)	2.0305(13)	N(9)-C(15)	1.351(4)
Cl(3)-S(3)	1.9817(14)	N(10)-N(11)	1.313(4)
Cl(4)-S(4)	2.021(6)	N(10)-C(20)	1.369(4)
Cl(4B)-S(4B)	2.009(7)	N(11)-N(12)	1.333(4)
S(1)-O(2)	1.412(3)	N(12)-C(21)	1.352(4)
S(1)-O(1)	1.418(3)	C(1)-C(6)	1.376(5)
S(1)-C(1)	1.742(3)	C(1)-C(2)	1.408(4)
S(2)-O(3)	1.403(3)	C(2)-C(3)	1.401(4)
S(2)-O(4)	1.423(3)	C(3)-C(4)	1.393(5)
S(2)-C(7)	1.743(3)	C(4)-C(5)	1.379(6)
S(3)-O(5)	1.410(3)	C(5)-C(6)	1.388(5)
S(3)-O(6)	1.442(3)	C(7)-C(12)	1.373(5)
S(3)-C(13)	1.746(3)	C(7)-C(8)	1.411(4)
S(4)-O(8)	1.405(7)	C(8)-C(9)	1.403(4)
S(4)-O(7)	1.448(7)	C(9)-C(10)	1.393(4)
S(4)-C(19)	1.742(5)	C(10)-C(11)	1.379(5)
S(4B)-O(7B)	1.410(9)	C(11)-C(12)	1.397(5)
S(4B)-O(8B)	1.453(10)	C(13)-C(18)	1.360(5)
S(4B)-C(19)	1.798(6)	C(13)-C(14)	1.413(5)
N(1)-C(2)	1.340(4)	C(14)-C(15)	1.394(4)

N(1)-N(2)	1.345(3)	C(15)-C(16)	1.401(5)
N(2)-N(3)	1.305(4)	C(16)-C(17)	1.359(6)
N(3)-C(3)	1.383(4)	C(17)-C(18)	1.398(6)
N(4)-N(5)	1.338(4)	C(19)-C(24)	1.368(5)
N(4)-C(8)	1.353(4)	C(19)-C(20)	1.410(4)
N(5)-N(6)	1.308(4)	C(20)-C(21)	1.391(4)
N(6)-C(9)	1.379(4)	C(21)-C(22)	1.395(5)
N(7)-N(8)	1.306(4)	C(22)-C(23)	1.370(5)
N(7)-C(14)	1.375(4)	C(23)-C(24)	1.399(5)

Tab. 11-2: Bindungswinkel in **19**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
O(2)-S(1)-O(1)	121.09(17)	C(6)-C(1)-S(1)	121.0(2)
O(2)-S(1)-C(1)	109.76(16)	C(2)-C(1)-S(1)	120.9(2)
O(1)-S(1)-C(1)	109.09(15)	N(1)-C(2)-C(3)	105.1(3)
O(2)-S(1)-Cl(1)	105.69(13)	N(1)-C(2)-C(1)	135.7(3)
O(1)-S(1)-Cl(1)	106.59(14)	C(3)-C(2)-C(1)	119.3(3)
C(1)-S(1)-Cl(1)	103.04(11)	N(3)-C(3)-C(4)	130.6(3)
O(3)-S(2)-O(4)	121.12(19)	N(3)-C(3)-C(2)	107.1(3)
O(3)-S(2)-C(7)	109.92(16)	C(4)-C(3)-C(2)	122.2(3)
O(4)-S(2)-C(7)	110.23(17)	C(5)-C(4)-C(3)	117.3(3)
O(3)-S(2)-Cl(2)	105.84(15)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(3)
O(4)-S(2)-Cl(2)	105.61(13)	C(1)-C(6)-C(5)	121.9(3)
C(7)-S(2)-Cl(2)	102.25(11)	C(12)-C(7)-C(8)	118.5(3)
O(5)-S(3)-O(6)	119.2(2)	C(12)-C(7)-S(2)	120.1(3)
O(5)-S(3)-C(13)	110.45(17)	C(8)-C(7)-S(2)	121.4(2)
O(6)-S(3)-C(13)	108.09(18)	N(4)-C(8)-C(9)	104.3(3)
O(5)-S(3)-Cl(3)	107.04(15)	N(4)-C(8)-C(7)	136.4(3)
O(6)-S(3)-Cl(3)	108.41(17)	C(9)-C(8)-C(7)	119.2(3)
C(13)-S(3)-Cl(3)	102.34(12)	N(6)-C(9)-C(10)	130.5(3)
O(8)-S(4)-O(7)	120.4(6)	N(6)-C(9)-C(8)	107.7(3)
O(8)-S(4)-C(19)	111.1(4)	C(10)-C(9)-C(8)	121.8(3)

O(7)-S(4)-C(19)	112.6(3)	C(11)-C(10)-C(9)	117.9(3)
O(8)-S(4)-Cl(4)	104.1(4)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(3)
O(7)-S(4)-Cl(4)	106.5(5)	C(7)-C(12)-C(11)	121.6(3)
C(19)-S(4)-Cl(4)	99.4(2)	C(18)-C(13)-C(14)	118.8(3)
O(7B)-S(4B)-O(8B)	121.3(9)	C(18)-C(13)-S(3)	119.5(3)
O(7B)-S(4B)-C(19)	109.4(5)	C(14)-C(13)-S(3)	121.7(3)
O(8B)-S(4B)-C(19)	113.1(5)	N(7)-C(14)-C(15)	108.3(3)
O(7B)-S(4B)-Cl(4B)	104.3(6)	N(7)-C(14)-C(13)	133.0(3)
O(8B)-S(4B)-Cl(4B)	108.0(8)	C(15)-C(14)-C(13)	118.7(3)
C(19)-S(4B)-Cl(4B)	97.7(3)	N(9)-C(15)-C(14)	104.0(3)
C(2)-N(1)-N(2)	110.6(2)	N(9)-C(15)-C(16)	133.3(3)
N(3)-N(2)-N(1)	108.9(3)	C(14)-C(15)-C(16)	122.7(3)
N(2)-N(3)-C(3)	108.3(2)	C(17)-C(16)-C(15)	116.2(3)
N(5)-N(4)-C(8)	110.6(2)	C(16)-C(17)-C(18)	122.8(3)
N(6)-N(5)-N(4)	109.2(2)	C(13)-C(18)-C(17)	120.7(3)
N(5)-N(6)-C(9)	108.1(2)	C(24)-C(19)-C(20)	118.5(3)
N(8)-N(7)-C(14)	107.9(3)	C(24)-C(19)-S(4)	120.8(3)
N(7)-N(8)-N(9)	108.9(3)	C(20)-C(19)-S(4)	120.0(3)
N(8)-N(9)-C(15)	110.8(3)	C(24)-C(19)-S(4B)	120.8(3)
N(11)-N(10)-C(20)	107.4(3)	C(20)-C(19)-S(4B)	119.4(3)
N(10)-N(11)-N(12)	109.0(3)	S(4)-C(19)-S(4B)	19.02(12)
N(11)-N(12)-C(21)	111.1(3)	N(10)-C(20)-C(21)	109.0(3)
C(6)-C(1)-C(2)	118.0(3)	N(10)-C(20)-C(19)	131.9(3)
C(20)-C(21)-C(22)	122.8(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.1(3)
C(23)-C(22)-C(21)	116.3(3)	N(12)-C(21)-C(20)	103.5(3)
C(22)-C(23)-C(24)	122.4(3)	N(12)-C(21)-C(22)	133.6(3)
C(19)-C(24)-C(23)	120.8(3)		

12 Literaturverzeichnis

- [1] Homepage der Zeitschrift *Adhäsion – Kleben & Dichten*, www.klebendichten.de, *Klebstoffe auf Basis natürlicher Rohstoffe*, **1998**, 12.
- [2] Quarks Skript, *Die Kunst des Klebens*, WDR, Köln **2000**.
- [3] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim **1997**, S. 19-44.
- [4] V. Tautz, *Kunststoffe*, **1998**, 88, 1648-1650.
- [5] E. Schindel-Bidinelli, *Strukturelles Kleben und Dichten*, Bd.1, Hinterwaldner Verlag, München **1988**, S. 11.
- [6] DIN 8580, Fertigungsverfahren-Einteilung **1974**.
- [7] J. Galinke in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie* (E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Wiegert, E. Weise, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 14, VCH, Weinheim **1977**, S. 227.
- [8] siehe [5], S. 19.
- [9] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**, S. 799.
- [10] K. H. Adams, *Oberflächenvorbehandlung*, VCH, Weinheim **1990**, S. 35.
- [11] H. Jopp, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [12] C. Matz, *Forschungsbericht Luftfahrtforschung*, BMFT-FB LFF 83506 **1986**.
- [13] Informationsbroschüre der Firma Plasma Treat[®], *Wir arbeiten nicht nur an der Oberfläche*, Steinhagen.
- [14] G. Habenicht, *Kleben*, Springer Verlag, Berlin **1986**, S. 3-171.
- [15] W. Brockmann, *Adhäsion*, **1978**, 22, 38-44.
- [16] W. Brockmann, H. Kollek, O.-D. Hennemann in *Adhesive Joints* (K. L. Mittal, Hrsg.), Plenum Press, New York, **1984**, S. 469.
- [17] G. A. Dykerhof, P.J. Seel, *Angew. Makromol. Chem.*, **1972**, 21, 169-185.
- [18] R. Köhler in *Metallkleben* (A. Matting, Hrsg.), Springer Verlag, Berlin **1969**.

- [19] Siehe [5], S. 15f.
- [20] W. Brockmann, *Farbe + Lack*, **1973**, 79, 213.
- [21] D. Stoye in *Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen* (D. Stoye, W. Freitag, Hrsg.), Hanser Verlag, München **1996**, S. 127-152.
- [22] H.-J. Tiller, R. Göbel, W.-D. Kaiser, H. Kleinert, *Dechema-Monographien* (W. Brockmann, R. Henkhaus, Hrsg.), Bd. 119, VCH, Weinheim **1990**, S. 95-105.
- [23] W. Kelm, *Forschungsbericht 03 M 1030 Material- und Rohstoffforschung*, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bremen **1993**.
- [24] S. Wellmann, U. Stoppmanns, B. Meyer-Roscher, H. Brockmann, *Adhäsion*, **1995**, 39, 33-35.
- [25] W. Brockmann, L. Dorn, H. Käufer, *Kleben von Kunststoffen mit Metall*, Springer Verlag, Berlin **1989**, S. 42-84.
- [26] siehe [5], S. 319-326.
- [27] M. Kolb, F. Nietschké, *Grundlagen der Haftung Polymer/Metall am Beispiel Polymer/Aluminium*, FT4/WW-1999-022, **1999**, S. 15-18.
- [28] W. Brockmann, O.-D. Hennemann, H. Kollek, C. Matz, *Adhäsion*, **1986**, 30, 3-28.
- [29] B. Meyer-Roscher, S. Wellmann, H. Brockmann, *Adhäsion*, **1995**, 39, 34-37.
- [30] S. Barwich, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [31] S. Möller, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [32] M. Haufe, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2002**.
- [33] Autorenkollektiv, *Grundlagen metallischer Werkstoffe, Korrosion und Korrosionsschutz*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1973**, S. 93.
- [34] Fonds der Chemischen Industrie, *Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie*, Textheft 8, „Korrosion/Korrosionsschutz“.

- [35] N. E. Hammer in *Corrosion Inhibitors* (C. C. Nathan, Hrsg.), National Association of Corrosion Engineers, Houston **1973**, S. 1-6.
- [36] H. Brockmann, *J. Adhesion*, **1987**, 22, 71-76.
- [37] siehe [5], S. 85ff.
- [38] P. Penczek, *Adhäsion*, **1988**, 32, 32-34.
- [39] F. Lohse, W. Weiz in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. E20, Thieme Verlag, Stuttgart **1987**, S. 1891.
- [40] M. Haufe, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [41] H. Brockmann, M. Haufe, J. O. Schulenburg, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **2000**, 20, 333-340.
- [42] G. Oertl, *Polyurethane – Kunststoff-Handbuch*, Bd. 7, Hanser Verlag, München **1993**, S. 599-621.
- [43] W. Wiczorrek in *Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen* (D. Stoye, W. Freitag, Hrsg.), Hanser Verlag, München **1996**, S. 186-190.
- [44] W. Walter, *Beyer-Walter, Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart **1991**, S. 353-356.
- [45] A. Preuss, *Adhäsion*, **1981**, 25, 274-277.
- [46] R. Milker, *Konstrukteur*, **1984**, 15, 60-68.
- [47] G. Simon, *Adhäsion*, **1976**, 20, 75-76.
- [48] J. Stefan, *Versuche über die scheinbare Adhäsion*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien: Math. Naturwiss. Kl. 69, **1874**, 713-735.
- [49] R. Köhler, *Adhäsion*, **1972**, 16, 41-73.
- [50] Bayer AG, *Produktinformation: Preventol CI7, Preventol CI8: Korrosionsinhibitoren für Kupfer, Kupferlegierungen und andere Metalle*, Bayer Materialschutz (Hrsg.), Leverkusen **1984**.

- [51] R. Holm, D. Holtkamp, R. Kleinstück, H.-J. Rother, S. Storp, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, **1989**, 333, 546-554.
- [52] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. S.*, **1990**, 40, 327-332.
- [53] I. Dugdale, J. B. Cotton, *Corros. Sci.*, **1963**, 3, 69-74.
- [54] J. B. Cotton, I. R. Scholes, *Br. Corros. J.*, **1967**, 2, 1-5.
- [55] B.-S. Fang, C. G. Olson, D. W. Lynch, *Surf. Sci.*, **1986**, 176, 476-490.
- [56] G. Xue, J. Ding, P. Wu, G. Ji, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 270, 163-173.
- [57] A. R. Katritzky, S. Perumal, G. P. Savage, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 921-924.
- [58] A. R. Katritzky, K. Yannakopoulou, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5683-5687.
- [59] F. R. Benson, W. L. Savell, *Chem. Rev.*, **1950**, 46, 1-68.
- [60] J. H. Boyer, *Monocyclic Triazoles and Benzotriazoles in Heterocyclic Compounds* Vol. 7, R. C. Elderfield (Hrsg.), J. Wiley & Sons, New York **1961**, S. 384.
- [61] G. C. Windridge, E. C. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6318.
- [62] A. R. Katritzky, S. Rachwal, G. J. Hitchings, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 2683-2732.
- [63] A. R. Katritzky, B. Pilarski, L. Urogdi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 541-547.
- [64] B. Wixmerten, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [65] H. Brederbeck, I. Henning, O. Müller, *Chem. Ber.*, **1953**, 86, 850-856.
- [66] R. E. Damschroder, W. D. Peterson, *Org. Synth.*, **1940**, 20, 16-18.
- [67] B. Meyer-Roscher, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1993**.
- [68] J. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, **1983**, 100, 571.
- [69] C. F. H. Allen, A. Bell, C. V. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 835-837.
- [70] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.

- [71] H. Kollek, H. Brockmann, H. Müller von der Haegen, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **1986**, *6*, 37-41.
- [72] S. Riedel, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [73] B. Wixmerten, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [74] M. A. Korshunov, V. S. Mikhlin, F. N. Bodnaryuk, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1969**, *5*, 254-262.
- [75] A. Groß, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1987**.
- [76] H. Sugihara, M. Watanabe, Y. Kawamatsu, H. Morimoto, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1972**, *763*, 109-120.
- [77] analog: A. A. L. Challis, G. R. Clemo, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 613-615.
- [78] A. Fangmeier, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1989**.
- [79] R. Kuhn, J. C. Jochims, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1959**, *628*, 172-180.
- [80] T. Hanhörster, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.
- [81] J. O. Schulenburg, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [82] R. Wegler, H. Herlinger in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. 14/2, Thieme Verlag, Stuttgart **1963**, S. 248.
- [83] D. Grobelny, S. Witek, *J. Prakt. Chem.*, **1980**, *322*, 536-542.
- [84] J. Ladurantly, C. Lion, D. Mesnard, L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1984**, *93*, 903-912.