

**Ketimine –
Ein neuer Weg in der
thermisch initiierten Polyurethanhärtung?**

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

vorgelegt von
Christian Wilhelmi
aus Bielefeld

Bielefeld 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Brockmann

2. Gutachter: Prof. Dr. N. Sewald

Eingereicht am: 29.01.2002

Tag der mündl. Prüfung: 26.04.2002

*Indes sie forschten, röntgten, filmten, funkten,
entstand von selbst die köstlichste Erfindung:
der Umweg als die kürzeste Verbindung
zwischen zwei Punkten.*

Erich Kästner (1899 – 1974)

Meinen Eltern

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis September 2001 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Brockmann an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Brockmann, danke ich für die Möglichkeit dieses interessante und vielseitige Thema bearbeiten zu dürfen. Seine stete Diskussionsbereitschaft haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen an:

- ❖ Herrn G. Lipinski für die Messung der NMR-Spektren.
- ❖ Herrn Dr. M. Letzel und Herrn E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen.
- ❖ Frau B. Neumann im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.
- ❖ Frau B. Michel für die Anfertigung der Elementaranalysen.
- ❖ Frau S. Nolte, Herrn J. Nußbaum und Herrn H. Dreier für die intensiven Diskussionen und die hilfreichen Korrekturen bei der Erstellung dieser Arbeit.
- ❖ Alle Mitglieder des Arbeitskreises OC II für die freundschaftliche Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir während der gesamten Promotion Halt gegeben und mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Grundlagen des Klebens	4
1.2.1	Polymerisationsklebstoffe	5
1.2.2	Polykondensationsklebstoffe	6
1.2.3	Polyadditionsklebstoffe	7
1.2.4	Haftungsmechanismen	10
1.2.4.1	Adhäsion	10
1.2.4.2	Kohäsion	11
2	Polyurethane	13
2.1	Die Geschichte der Polyurethane	13
2.1.1	Die Isocyanat-Komponente	15
2.1.2	Die nucleophile Komponente	16
2.2	Das Isocyanat-Problem	19
2.2.1	Die Reaktivität	19
2.2.2	Die Dosierung	21
2.2.2.1	Physikalische Blockierung	21
2.2.2.2	Chemische Blockierung	21
2.3	Blockierte Amine	24
2.4	Imine	26
2.4.1	Aldimine	27
2.4.2	Ketimine	29
2.4.2.1	Synthesemethoden	29
2.4.2.2	Bisherige Anwendungen	32
3	Zielsetzung	33

4	Monoketimine	36
4.1	Wahl der Ausgangsverbindungen	36
4.2	Synthesen	38
4.3	Imin-Enamin-Tautomerie	44
4.4	E/Z-Isomerie	45
4.5	Charakterisierung und Reinheit	47
4.6	DTA-Untersuchungen der Ketimin-Isocyanat-Reaktion	54
4.6.1	Differenzthermoanalyse (DTA)	54
4.6.1.1	Funktionsweise	55
4.6.1.2	Allgemeine Versuchsvorschrift	56
4.6.2	Das DTA-Diagramm	56
4.6.3	Auswertung der DTA-Diagramme	56
4.6.3.1	Acetophenon-Gruppe	56
4.6.3.2	4-Methoxyacetophenon-Gruppe	58
4.6.3.3	Phenylaceton-Gruppe	59
4.6.3.4	Butanon-Gruppe	60
4.6.3.5	3-Pentanon-Gruppe	62
4.6.3.6	Cyclohexanon-Gruppe	63
4.6.4	Überblick über die Gruppen	64
4.7	Reaktionen der Monoketimine mit Phenylisocyanat	67
4.7.1	Reaktionen der Acetophenon-Gruppe	67
4.7.2	Reaktionen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe	72
4.7.3	Reaktionen der Phenylaceton-Gruppe	75
4.7.4	Reaktionen der Butanon-Gruppe	76
4.7.5	Reaktionen der 3-Pentanon-Gruppe	80
4.7.6	Reaktionen der Cyclohexanon-Gruppe	85
4.8	Abschlussbetrachtungen der Monoketimin-Untersuchungen	88
5	Bisketimine	90
5.1	Wahl der Ausgangsverbindungen	90
5.2	Synthesen	91
5.3	Vernetzungsreaktionen der Bisketimine	95
5.3.1	Viskositätsmessungen der Acetophenon-Gruppe	96
5.3.2	Viskositätsmessungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe	104

5.3.3	Viskositätsmessungen der Butanon-Gruppe	111
5.3.4	Viskositätsmessungen der Cyclohexanon-Gruppe	112
5.3.5	Viskositätsmessungen der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe	113
5.3.6	Viskositätsmessungen der Benzophenon-Gruppe	115
5.4	Abschlussbetrachtungen der Bisketimin-Untersuchungen	117
6	Zusammenfassung und Diskussion	121
7	Experimenteller Teil	132
7.1	Allgemeines	132
7.2	Spezieller Teil	134
7.2.1	Allgemeine Synthesevorschriften	134
7.2.1.1	Monoketimine	134
7.2.1.2	Bisketimine	135
7.2.2	Darstellung der Monoketimine	136
7.2.3	Umsetzung von Monoketimininen mit Phenylisocyanat	169
7.2.4	Darstellung der Bisketimine	187
8	Anhang	212
8.1	Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid	212
8.2	Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid	217
8.3	Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 3-Cyclohexyl- amino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid	219
8.4	Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion	222
9	Literaturverzeichnis	225

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Kann man sich ein Leben ohne sie noch vorstellen? – Wohl kaum, denn Klebstoffe gehören zum alltäglichen Leben wie der elektrische Strom. Sie finden in den unterschiedlichsten Bereichen ihre Anwendung – sei es der an der Windschutzscheibe haftende Rückspiegel im Auto, das geklebte Geschenkpapier oder der geflickte Fahrradschlauch. In vielen Industriezweigen ist der Klebstoff zu einem festen Bestandteil in der Produktion geworden, so in der Möbel-, Bekleidungs-, Papier- und Verpackungs-Industrie. Auch im Automobil- und Flugzeugbau profitiert man von den ständigen Weiterentwicklungen auf dem Klebstoffsektor. Sogar im Kindergarten werden bereits u. a. Pritt®-Stift und UHU-Flinke Flasche® beim Basteln benutzt; und niemand wird sich darüber beklagen, dass der Klebstoff nicht hält.

Trotzdem begleitet noch immer ein gewisses Unbehagen den Menschen, wenn zwei Dinge dauerhaft miteinander verbunden und „nur geklebt“ sind. In der industriellen Fertigung bedient man sich deshalb „zur Sicherheit“ noch zusätzlich der übrigen drei Fügeverfahren: dem Schweißen, Nieten und Löten.

Mit Beginn des Industriezeitalters Mitte des 19. Jahrhunderts wurden auch auf dem Gebiet der Klebstoffe große Fortschritte gemacht, da durch die gesellschaftliche Akzeptanz nach immer neuen und innovativen Problemlösungen geforscht wurde. Die Vorteile^[1] der modernen Klebtechnik, wie

- ❖ schnelle, saubere Applikation und vergleichsweise niedrige Verarbeitungstemperatur,
- ❖ Gewichtsersparnis,
- ❖ korrosionsinhibierende Wirkung durch isolierende Eigenschaften des Klebstoffs,
- ❖ gleichmäßige Spannungsverteilung über die gesamte Klebfläche und

- ❖ schwingungsdämpfende Wirkung der Klebstoffschicht,

wurden dabei schnell erkannt.

Wie das Wandgemälde aus dem Grab des Präfekten REKHMARA VON THEBEN (um 1470 v. Chr.) zeigt, wurden bereits 2000 v. Chr. von den Ägyptern pflanzliche und tierische Klebstoffe aus den vorhandenen Naturstoffen hergestellt.^[2] Diese natürlichen Klebstoffe wie Glutinleim, Casein, Kautschuk und Stärke wurden bis in die 20er Jahre des 20. Jahrhunderts verwendet. In der heutigen Zeit werden für die unterschiedlichsten

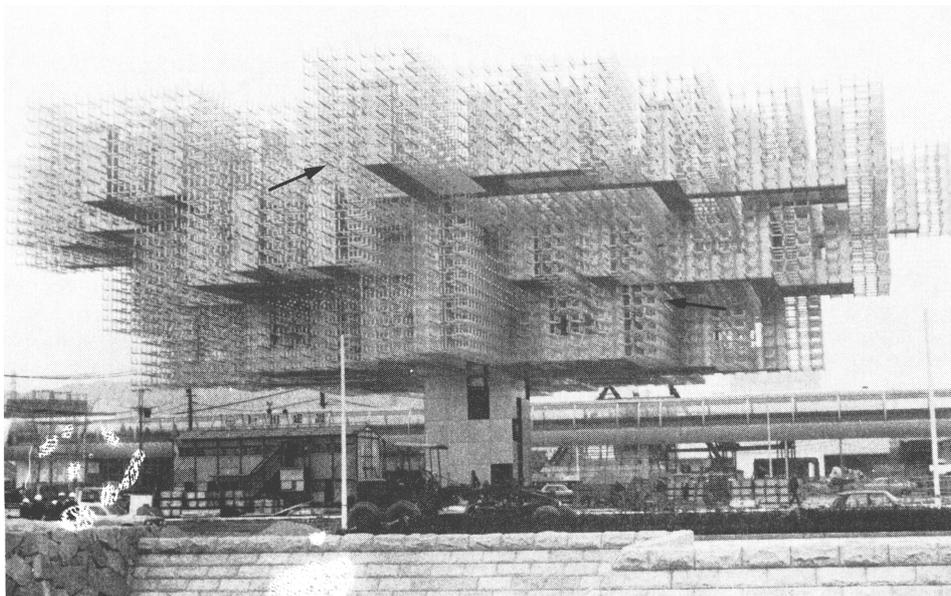
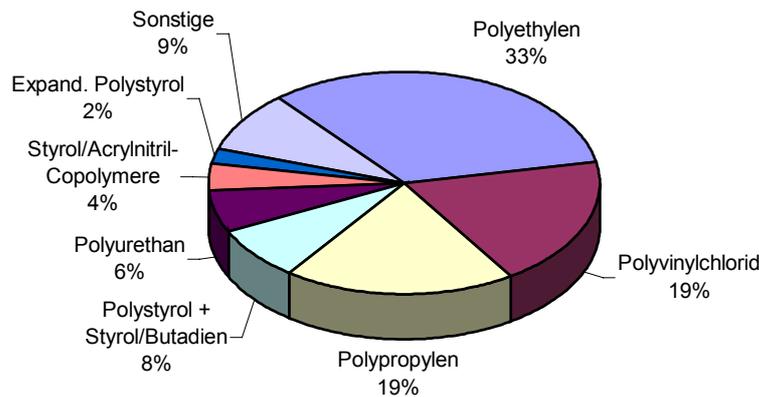


Abbildung 1: Geklebte Stahlkonstruktion der Weltausstellung in Tokio. Die Klebstelle ist durch einen Pfeil markiert.

Verbindungsprobleme speziell entwickelte Klebstoffe auf der Basis halb- oder vollsynthetischer Produkte eingesetzt.^[1] Häufig sind jedoch die vielen Klebungen in einem fertigen Endprodukt nicht mehr für den Laien zu erkennen, wie bei einer Stahlkonstruktion^[3] im Hausbau (Abbildung 1) oder dem berühmten Flugzeug Fokker-F27-Friendship, welches zu 70 % geklebt wurde.

Kunststoffe, welche einen den technischen Klebstoffen vergleichbaren chemischen Aufbau besitzen, wurden etwa zur selben Zeit wie diese entwickelt. Als Beginn dieser Parallelentwicklung beider Stoffklassen bezeichnet man die 1845 durchgeführte Nitrierung der Cellulose zu Cellulosenitrat, dem ersten halbsynthetischen Kunststoff, dessen etherische Lösung im Jahr 1910 von der Schuhindustrie zur Lederverklebung genutzt wurde (Ago-Verfahren). Die 1872 von ADOLF BAEYER durch Polykondensation von

Phenol mit Formaldehyd gefundenen Produkte waren die Grundlage für den ersten vollsynthetischen Kunststoff, das Bakelit®, welches L. H. BAEKELAND 1909 durch Hitzehärtung aus den reaktiven Vorkondensaten erhielt. Als Klebstoffe wurden die Phenol-Formaldehyd-Kondensate und die 1896 von C. GOLDSCHMIDT entwickelten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (Kaurit®) erst um 1930 in größeren Mengen verwendet.^[4] Die jeweils ersten Patente von Kleb- und Kunststoffen liegen jedoch mehr als 150 Jahre auseinander. Während bereits im Jahr 1754 England das erste Patent für eine Leimherstellung^[5] erteilte, wurde erst 1914 mit dem Polyvinylacetat, welches als Dispersion (Weißleim) seit 1920 in großen Mengen Verwendung findet, ein Kunststoff patentiert.^[6] Bis zum Polyurethan-Patent^[7] vergingen weitere 23 Jahre. Die Verbindungsklasse der Epoxide wurde ein Jahr später, also 1938, als Epoxidharz zum Patent angemeldet.^[8]



Grafik 1: Weltproduktion von Kunststoffen 1997 (gesamt 126 Mio t).

Im Jahr 1997 betrug die Gesamtproduktion an Kunststoffen* 126 Mio t (Grafik 1).^[9] Polyurethane haben hierbei einen Anteil von 6 %, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Bereiche Fasern, Lacke, Dispersionen und Klebstoffe, in denen die Polyurethane stark vertreten sind, nicht mit in der Gesamtkunststoffproduktion berücksichtigt sind.^[10]

* Gesamtproduktion ohne Fasern, Dispersionen, Klebstoffe, Lacke u. ä.

1.2 Grundlagen des Klebens

In der DIN 16920 vom Juni 1981 sind viele alltägliche Begriffe des Klebens eindeutig festgelegt. So versteht man das Kleben *als Vorgang des Fügens unter Verwendung eines Klebstoffs*. Dieser Vorgang kann bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden, weshalb eine Unterteilung in Kalt- und Warmkleben erfolgt. Der zu verwendende Klebstoff ist nach dieser Vorschrift *ein nichtmetallischer Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann, ohne dass sich das Gefüge der Körper wesentlich ändert*. Das als Kitten bezeichnete dichte Ausfüllen von Hohlräumen mit Kitten (Füllmassen) wird jedoch in dieser DIN-Vorschrift nicht berücksichtigt.^[11]

Um die Eigenschaften eines Klebstoffs in großen Bereichen variieren und damit den gegebenen Anforderungen entsprechen zu können, setzt sich der Klebstoff aus einer Reihe von Einzelstoffen zusammen, welche in zwei Gruppen aufgeteilt werden:

- 1) *Der Klebstoffgrundstoff ist der Klebstoffbestandteil, der die Eigenschaft der Klebschicht wesentlich bestimmt oder mitbestimmt*^[12] (DIN 16920). Hierbei sind das Rückgratpolymer sowie die verschiedenen Harze zu nennen.
- 2) Die Zusatzstoffe, auch Additive genannt, werden zur Einstellung spezieller Gebrauchs- und Verarbeitungsmerkmale verwendet und beeinflussen die Qualität des Klebsystems. Als Additive dienen u. a. Füllstoffe, Verdickungs- und Thixotropiermittel, Weichmacher, Farbstoffe und Stabilisatoren.^[13]

Im Gegensatz zu den natürlichen Klebstoffen, bei denen vor allem die Hochpolymere Eiweiß- bzw. Proteinverbindungen, Kohlenhydrate und Stärke verwendet werden, besteht das Polymerrückgrat der synthetischen Klebstoffe aus Polymersträngen oder -netzen, die durch verschiedene Polyreaktionen entstehen. Nach Art der Polyreaktion wird zwischen Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsklebstoffen unterschieden, wobei alle drei Klebstofftypen zu den Reaktionsklebstoffen gehören können, die sich dadurch auszeichnen, dass sich durch einen chemischen Abbindeprozess das funktionelle Bindemittel erst in der Klebfuge bildet. Hierbei entstehen aus den Monomeren oder Präpolymeren die Makromoleküle. Im Gegensatz dazu erfolgt bei den physikalisch abbindenden Klebstoffen die Verfestigung durch Abdampfen/

Abdunsten des Lösungsmittels an der Luft und/oder durch Abwandern in die Fügeteile aus porösem Werkstoff. Bei den ebenfalls zu dieser Gruppe gehörenden Schmelzklebstoffen erfolgt das Abbinden beim Erkalten der heißen Schmelze.^[14]

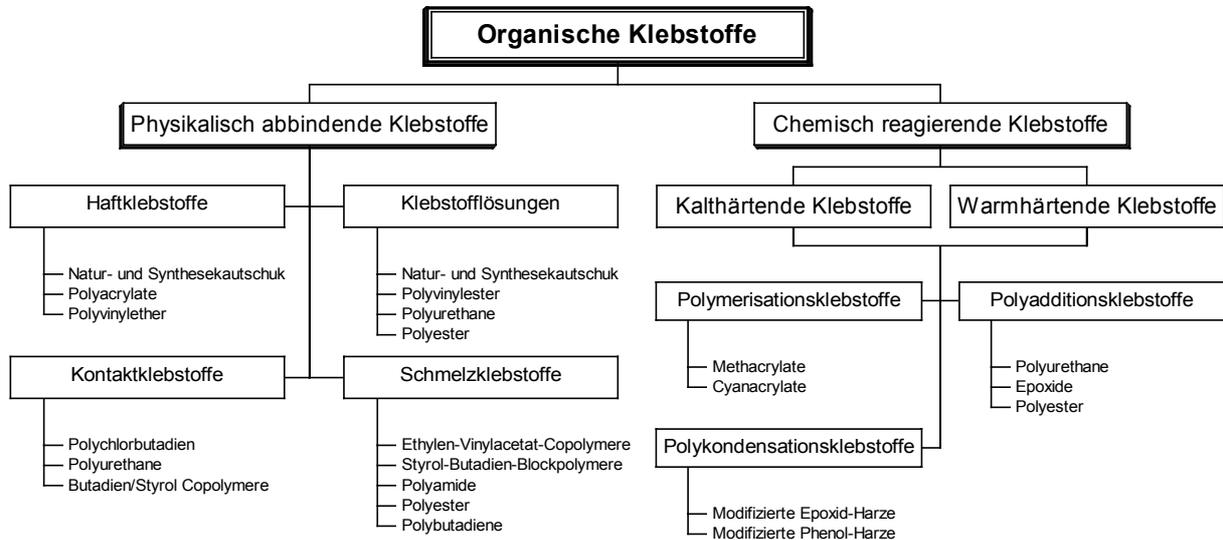


Abbildung 2: Allgemeines Einteilungsschema der Klebstoffe.

1.2.1 Polymerisationsklebstoffe^[15, 16]

Wie aus dem oben stehenden Diagramm (Abbildung 2) zu entnehmen ist, gehören Methacrylate und Cyanacrylate in die Klasse der Polymerisationsklebstoffe. Entscheidend für die Monomere bzw. Präpolymere ist das Vorhandensein einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen pro Molekül, die unter dem Einfluss von Katalysatoren (Initiatoren), Wärme und/oder Strahlung in einer Kettenwachstumsreaktion zum Polymer reagieren. Je nach der auftretenden Reaktionsart unterscheidet man zwischen 1K- und 2K-Klebstoffen. Zu den 1K-Klebstoffen gehören:

- ❖ Unter Sauerstoffausschluß (anaerob) härtende Klebstoffe,
- ❖ Cyanacrylate,
- ❖ strahlenhärtende Klebstoffe.

In die Gruppe der 2K-Klebstoffe werden folgende Typen eingeordnet:

- ❖ Zweikomponenten-Acryl- bzw. Methacrylklebstoffe,
- ❖ ungesättigte Polyester-Klebstoffe.

Die Aushärtung der ungesättigten Methacrylat-Monomere erfolgt in der Regel über einen radikalisch initiierten Mechanismus (Abbildung 3).

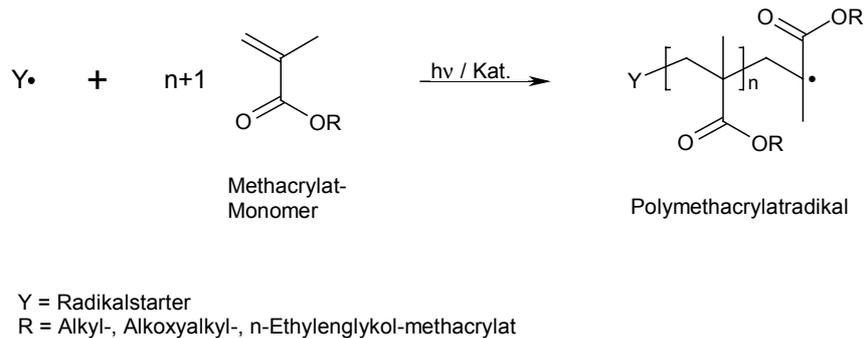


Abbildung 3: Schematische Darstellung des radikalisch initiierten Polymerisationsmechanismus.

Die Radikalstarter (z. B. Cumolhydroperoxid) werden durch Licht oder durch Metall(II)-Ionen-Katalyse (anaerob aushärtende Methacrylate) aktiviert. Die Cyanacrylat-Polymerisation ist in den meisten Fällen anionisch initiiert.

1.2.2 Polykondensationsklebstoffe^[17]

Das Rückgratpolymer der Polykondensationsklebstoffe bildet sich aus mindestens zwei bifunktionellen Monomeren durch eine Stufenwachstumsreaktion. Hierbei wird ein kleines Molekül (Wasser, Alkohole, Halogenwasserstoffe), das aus den miteinander reagierenden funktionellen Gruppen stammt, abgespalten. Bei der Verarbeitung dieser Klebstoffe muss dafür gesorgt werden, dass diese Spaltprodukte aus der Klebschicht entfernt werden können. Die wichtigsten Vertreter dieser Klebstoffklasse sind:

- ❖ Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF),
- ❖ Melamin-Formaldehyd-Harze (MF),
- ❖ Phenol-Formaldehyd-Harze (PF),
- ❖ Kresol-/Resorcin-Formaldehyd-Harze.

Im Fall des Phenol-Formaldehyd-Harzes werden weitere polyfunktionelle Monomere (Hydroxymethylphenole, 2,4-Dihydroxymethylphenol) erst aus den Ursprungssubstanzen hergestellt, und es entsteht eine räumliche Netzstruktur (Abbildung 4).

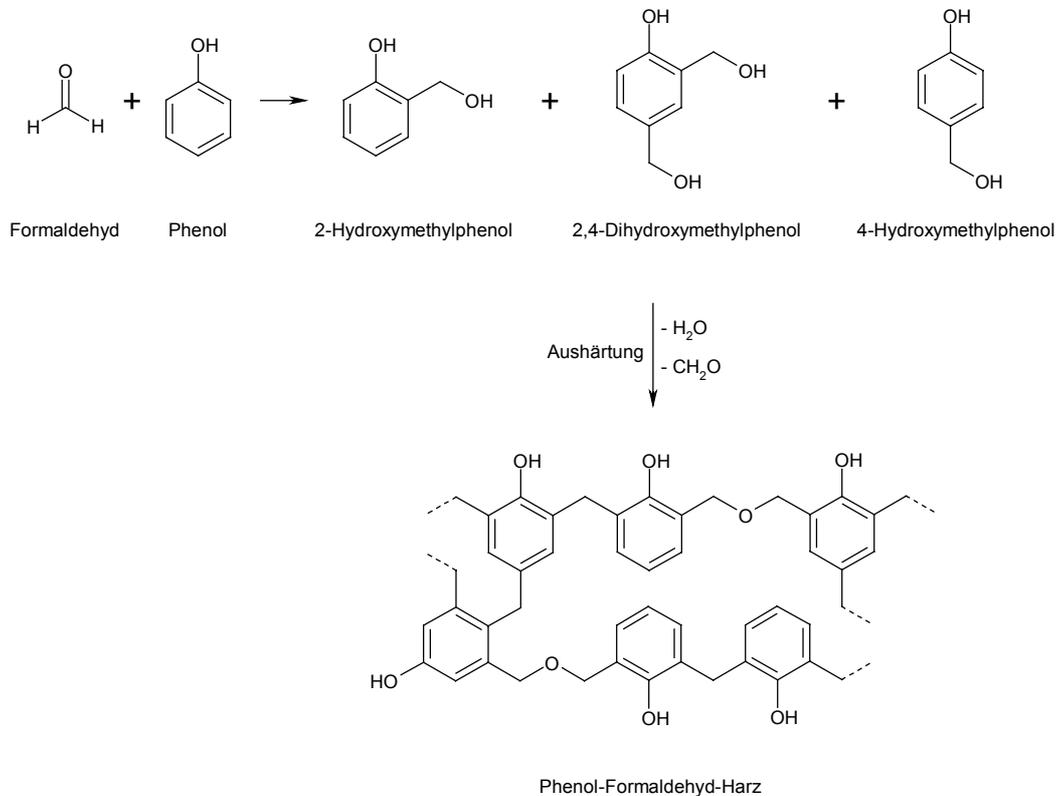


Abbildung 4: Schematische Aufbaureaktion eines Phenol-Formaldehyd-Harzes.

1.2.3 Polyadditionsklebstoffe^[18]

Die Polyadditionsklebstoffe sind die jüngsten in der Reihe der Konstruktionsklebstoffe. Am bekanntesten unter ihnen sind die Epoxid- und Polyurethan-Klebstoffe, bei denen die Verknüpfung dadurch gekennzeichnet ist, dass sich zwei polyfunktionelle Monomere unter Wanderung eines Wasserstoffatoms aneinanderlagern. Für die Epoxid-Harze werden vorzugsweise Monomere mit aromatischen Gruppen (z. B. Phenole und deren Derivate) eingesetzt. Der Härter muss über mindestens ein reaktives bzw. bewegliches H-Atom verfügen. Ein wichtiger Vertreter dieser Klebstoffklasse wird durch die Synthese des DGEBA* aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit anschließender Amin-Härtung erhalten (Abbildung 5).

* DGEBA ist der in Epoxidharzen meistgebrauchte Grundkörper.

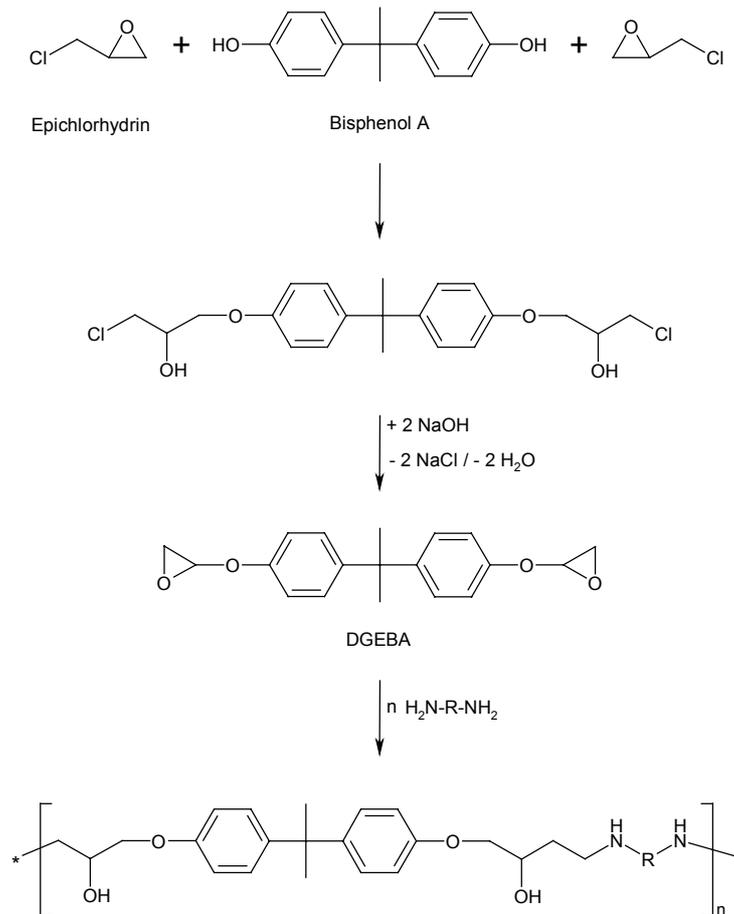


Abbildung 5: Synthese des Diglycidylethers des Bisphenol A (DGEBA) mit anschließender Vernetzung und Härtung durch Amin-Zusatz.

Die große Gruppe der Polyurethane (PUR), auch Polyisocyanatharze genannt, basiert auf dem von O. BAYER Ende der 30er Jahre entwickelten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren. Hierbei reagiert eine Isocyanatgruppe äußerst leicht mit allen Verbindungen, die ein

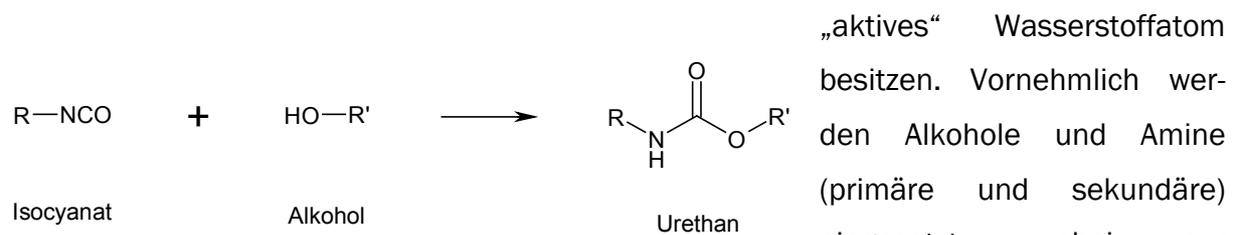


Abbildung 6: Urethanbildung.

steht formal der Ester einer Carbaminsäure (Abbildung 6). Man nutzt die Reversibilität der Reaktion bei hohen Temperaturen für die Härtungsreaktionen blockierter Polyisocyanate aus.^[19] Werden Diisocyanate und Dialkohole eingesetzt, bilden sich Polyurethanstränge aus (Abbildung 7 links). Analog dazu führt der Einsatz von Diaminen zu Polyharnstoffketten (Abbildung 7 rechts). Jedoch ist in der Praxis zu berücksichtigen, dass

die gebildete Harnstoff-Gruppierung ebenfalls leicht mit dem Isocyanat reagiert und somit eine Biuret-Struktur aufgebaut wird. Dies hat zur Folge, dass kein linearer Harnstoff-Strang, sondern eine Netzstruktur entsteht. Verwendet man nur jeweils eine Sorte von Diisocyanat und Diamin, wird ein Netzwerk mit nahezu gleicher Maschenweite erhalten, die verantwortlich ist für eine große Festigkeit und geringen Abrieb des erhaltenen Elastomers.^[20]

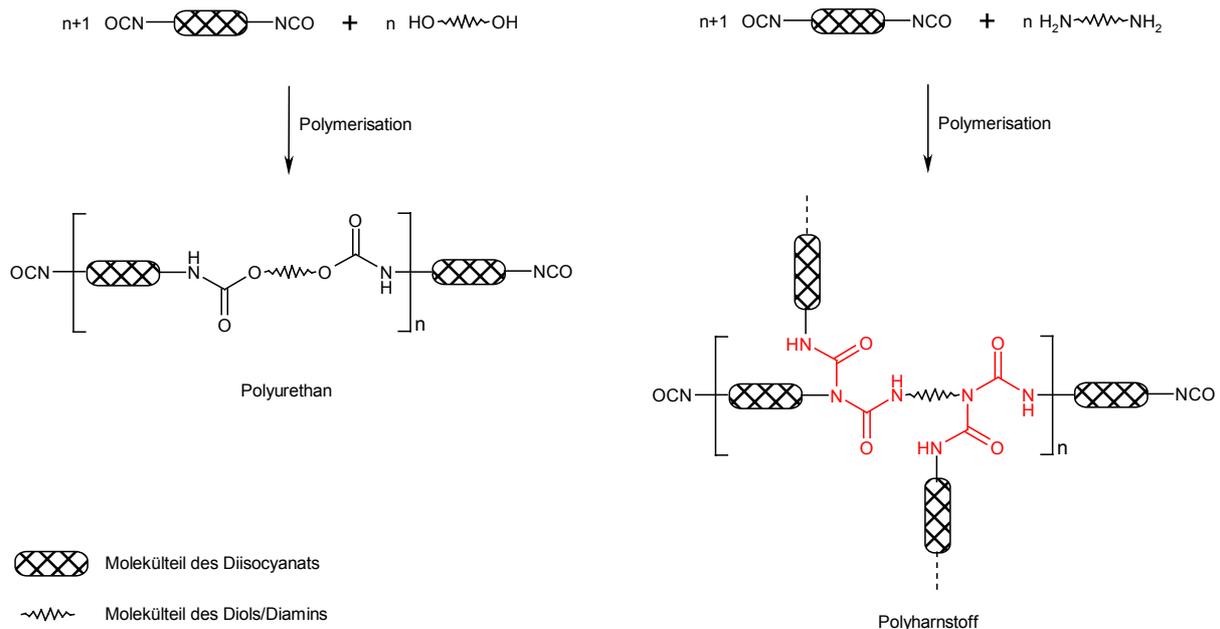


Abbildung 7: Darstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen nach dem von O. BAYER entwickelten Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens. In der Praxis bilden sich im Polyharnstoff auch Biuret-Strukturen (rot) aus.

Bei Verwendung von Polyisocyanaten und Polyolen bzw. Polyaminen entstehen zwei- und dreidimensionale Netzwerke. Da die Isocyanatgruppe jedoch auch in der Lage ist, mit Wasser* (zu Harnstoff und CO_2) sowie mit den Amid-Funktionen der Urethane† (zum Allophanat)^[21] und Harnstoffe‡ (zum Biuret)^[21] zu reagieren, wird deutlich, dass sich durch Kombination der einzelnen Reaktionen und verschiedenen Edukte eine fast unendliche Anzahl an Polymeren synthetisieren lässt. Aus diesem Pool lassen sich u. a. Klebstoffe für nahezu jeglichen Anwendungszweck maßschneidern und werden daher in puncto Produktvielfalt und Anpassung an Fertigungstechniken von keiner anderen Polymerklasse übertroffen.^[22, 23]

* Es bildet sich intermediär eine Carbaminsäure. Die Freisetzung des Treibmittels CO_2 wird bei den Polyurethanschäumen ausgenutzt.

† Diese Reaktion findet bei höheren Temperaturen oder mit Hilfe eines geeigneten Katalysators statt.^[19]

‡ Hierbei sind in der Regel höhere Temperaturen erforderlich.^[19]

1.2.4 Haftungsmechanismen

Obwohl seit vielen Jahren Klebstoffe verwendet werden, sind die zahlreichen Faktoren, die für eine erfolgreiche Klebung möglichst genau aufeinander abgestimmt sein müssen, immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Die unterschiedlichen Kräfte und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen, sowohl innerhalb des Klebstoffpolymers als auch zwischen Klebstoff und Füge­teil*, werden in die Bereiche Adhäsion und Kohäsion unterteilt. Für die Theorie der Adhäsion und Kohäsion existieren verschiedene Modellvorstellungen.

1.2.4.1 Adhäsion

Unter der Adhäsion versteht man die Wirkung aller Anziehungskräfte an der Grenzschicht von Klebstoff und Füge­teil.^[24] Dabei können mechanische, physikalische und chemische Wechselwirkungen auftreten. Die mechanischen Kräfte werden mit dem *Modell der mikromechanischen Verklammerung* erklärt, bei der sich der noch im flüssigen Zustand befindende Klebstoff die poröse Oberfläche des Füge­teils benetzt und in die Poren eindringt. Hier härtet er aus, und es kommt zu einer Verankerung des Polymers. Die Güte dieser mechanischen Wechselwirkungen hängt u. a. von den Größen der geometrischen[†], wahren[‡] und aktiven[§] Oberflächen ab. Die Grenze zwischen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen ist fließend. Beide gehören zum *Modell der schwachen Wechselwirkungen*, zu denen die van-der-Waals-Kräfte zählen. Diese werden durch elektrische Dipole, entstehend durch unterschiedliche Ladungsverteilungen im Molekül, ausgelöst. Mit einer Energie unter 30 kJ/mol^[25] sind sie nur in großer Anzahl von Bedeutung. Etwas größere Energiewerte besitzen die Wasserstoffbrückenbindungen und nehmen damit eine Mittelstellung zwischen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen ein. Basierend auf dem *Modell der chemischen Bindung* bilden die Elektronenpaar-, Ionen- und Komplexbindungen die stärksten Adhäsionskräfte aus. Erfolgt ein Bruch der Klebung aufgrund zu schwacher Adhäsion, so tritt ein sogenannter Adhäsionsbruch auf, bei dem an den Füge­teilen Bereiche ohne Klebstoffbelegung zu sehen sind (Abbildung 8^[26]).

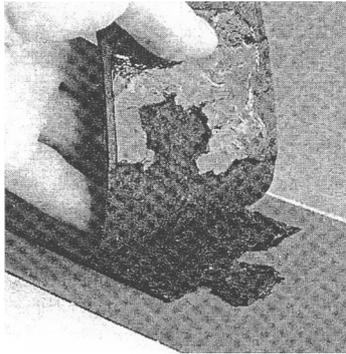
* Eigentlich Füge­teiloberfläche, da diese vor der Klebung chemisch und physikalisch vorbehandelt wird.

† Als geometrische Oberfläche bezeichnet man die verklebte Fläche.

‡ Oberflächenvergrößerung durch Vertiefungen, Erhöhungen etc.

§ Als aktive Oberfläche bezeichnet man die mit Klebstoff benetzte Fläche.

Nach ausführlichen Untersuchungen von W. BROCKMANN an Aluminiumklebungen mit



Phenolharzen verläuft der Bruch jedoch nicht direkt in der Adhäsionszone zwischen Metall und Polymer, sondern in grenzschichtnahen Bereichen.^[27, 28, 29]

Abbildung 8: Adhäsionsbruch

1.2.4.2 Kohäsion

Die Kohäsion, auch als „innere Festigkeit“ des Klebstoffs bezeichnet, beruht auf der gegenseitigen Anziehungskraft gleichartiger Teilchen. Wie schon bei der Adhäsion sind auch bei der Kohäsion viele unterschiedlich starke Bindungskräfte beteiligt. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen spielen hier eine eher untergeordnete Rolle, genauso wie die mechanische Verknäuelung mehrerer Polymerstränge miteinander. Von größerer Bedeutung für den inneren Zusammenhalt des Klebstoffs sind die kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten. Ihr Aufbau kann durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden, so dass Molekulargewicht und Polymerisationsgrad variierbar sind. Vor allem der Grad und die Verzweigungsart der Polymerisation sind verantwortlich für das Erscheinungsbild eines Klebstoffs. Weiterhin spielen sowohl die Temperatur als auch der Aggregatzustand eine entscheidende Rolle für die Kohäsion.^[30] Man unterscheidet grob drei Klassen^[31] von Polymeren:

Thermoplaste: Fadenförmige Makromoleküle*, die durch Nebervalenzkräfte zusammengehalten werden. Bei Erwärmung gehen sie vom festen in einen plastischen, danach in den flüssigen Zustand über. Der Wechsel plastisch-fest bzw. fest-plastisch ist unter bestimmten Voraussetzungen† wiederholbar.

* Makromoleküle, die auch aus verzweigten Polymersträngen bestehen können.

† Die Polymermasse darf nicht verunreinigt oder überhitzt worden sein.

Duroplaste: Dreidimensional eng vernetzte Makromoleküle, deren Zusammenhalt durch chemische Bindungskräfte bewirkt wird und die bei steigender Temperatur eine plastische Phase durchlaufen, bei der die endgültige Molekülstruktur erreicht wird. In dieser Phase sind sie unter Druck nur einmal formbar.

Elastomere: Auch Kautschuke genannt. Es sind weitmaschig vernetzte Makromoleküle, die gummielastisch nach der äußeren Krafteinwirkung wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren. Diese Eigenschaft ist über einen weiten Bereich temperaturunabhängig.

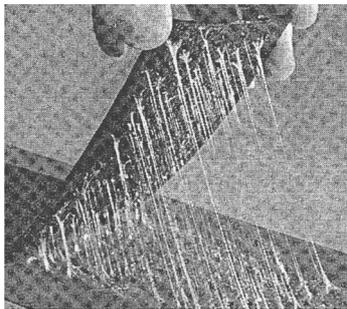


Abbildung 9:
Kohäsionsbruch

Bei zu starker thermischer oder mechanischer Belastung können die Kohäsionskräfte überwunden werden und es kommt zu einem sogenannten Kohäsionsbruch (Abbildung 9^[26]). Ein derartiger Bruch ist makroskopisch daran zu erkennen, dass weiterhin beide Fügeiteiloberflächen lückenlos mit Klebstoff bedeckt sind und der Bruch innerhalb des Klebstoffpolymers bzw. der Klebfuge verläuft.

2 Polyurethane

2.1 Die Geschichte der Polyurethane^[32]

Im Jahr 1947 veröffentlichte OTTO BAYER in einem Artikel mit dem Titel „Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)“ die Ergebnisse seiner Forschung der letzten 10 Jahre über ein neues Aufbauprinzip von hochmolekularen Verbindungen. Den bis zu dieser Zeit üblichen Verfahren der Polykondensation und Polymerisation stellte er die Polyaddition gegenüber. Die Suche nach einer universellen Methode, die u. a. folgende Eigenschaften besitzen sollte:

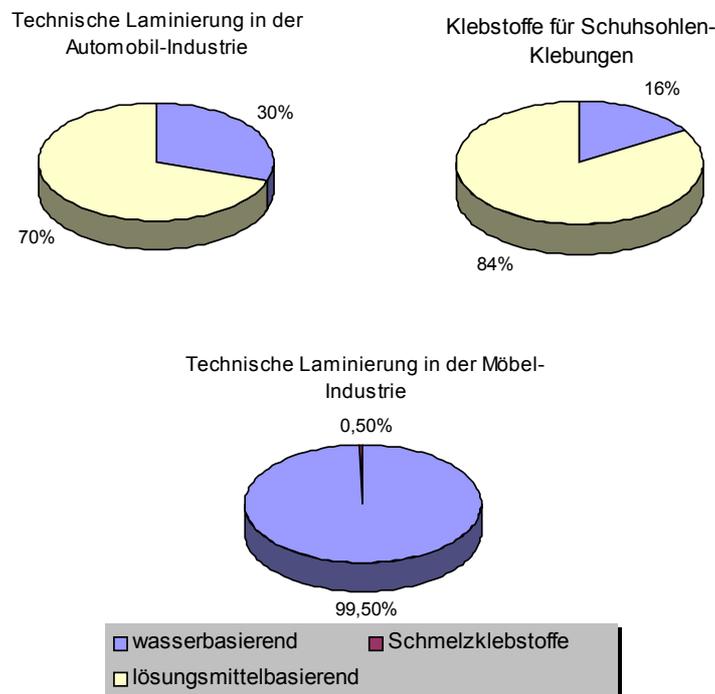
- ❖ Reine Additionsreaktionen,
- ❖ jede Zwischenstufe der Additionsreaktionen muss abfangbar sein,
- ❖ starke Exothermie der Reaktion,
- ❖ quantitative Umsetzung,
- ❖ Reaktion bei Raumtemperatur,
- ❖ keine Katalysatoren,

hatte 1937 zum Polyurethan-Verfahren geführt. Dieses Verfahren basiert auf den Erkenntnissen von A. WURTZ^{*[33]} und A. W. HOFMANN^{†[34]}, die Reaktionen zwischen Monoisocyanaten und Alkoholen bzw. Aminen untersucht hatten.^[35] Sie fanden dabei die Addition des Isocyanats an den Alkohol oder das Amin unter Verschiebung des H-Atoms der Hydroxy- bzw. Amino-Gruppe. Aus dieser unter starker Wärmetönung quantitativ ablaufenden Additionsreaktion entwickelte sich, nicht zuletzt aufgrund der großen Anzahl an Isocyanaten, Alkoholen und Aminen, im Laufe der nächsten Jahrzehnte der umfangreiche Zweig der Polyurethanchemie.

* A. WURTZ untersuchte im Jahr 1848 u. a. die Reaktion zwischen Ethylisocyanat und Ethanol.

† Im Jahr 1949 erweiterte A. W. HOFMANN die Beobachtungen auch für aromatische Isocyanate.

Durch Variation sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Rezepturen bei der PUR-Herstellung lassen sich die Produkteigenschaften auf jeden Anwendungsbereich zuschneiden. In Europa* finden die Polyurethane vor allem in der Möbelbranchet (26 %) und den Bereichen Fahrzeugbau und Bauwesen mit jeweils 20 % Anwendung. Aufgrund der in den letzten Jahren immer wieder neu verfassten und erweiterten Umweltauflagen für den Klebstoffsektor werden ständig Bemühungen unternommen, die lösungsmittelbasierenden Klebstoffsysteme durch lösungsmittelfreie Systeme zu ersetzen, sei es als Schmelzklebstoff oder als wässrige Dispersion.^[36] Je nach Einsatzgebiet sind die einzelnen Klebsysteme unterschiedlich stark vertreten (Grafik 2).



Grafik 2: Prozentuale Verteilung der verschiedenen PUR-Klebstoffsysteme in den Bereichen Möbel-, Automobil- und Schuhindustrie.^[36]

Um das Polymerrückgrat der Polyurethane herstellen zu können, werden mindestens difunktionelle Monomermoleküle benötigt. Je nach gewählter Kombination entstehen so lineare Strukturen in Form von langen Ketten, Netzen und dreidimensionalen Gittern. Trotz der großen Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsverbindungen, hat sich nur eine relativ kleine Gruppe von Diisocyanaten als technisch verwendbar herausgestellt. Bei den Alkoholen bzw. Aminen wird eine viel größere Anzahl in Form von

* Stand 1996.

† Inklusiv Matratzen.

Präpolymerisaten verwendet, da diese beiden Komponentengruppen maßgeblich für die Polymereigenschaften* verantwortlich sind.

2.1.1 Die Isocyanat-Komponente^[32, 37, 38]

Industrielle Gründe wie großtechnische Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit sind dafür verantwortlich, dass sich aus der großen Zahl der dargestellten Mono- und Diisocyanate nur vergleichsweise wenige haben durchsetzen können. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der einzelnen Isocyanatgruppen können die Verbindungen in aromatische

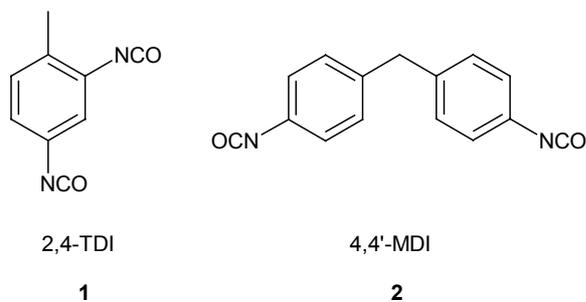


Abbildung 10: Technisch bedeutende aromatische Diisocyanate.

(Abbildung 10) und aliphatische (Abbildung 11) Verbindungen unterteilt werden. Zu den aromatischen und in dieser Arbeit verwendeten Diisocyanaten gehören 2,4-Diisocyanatomethylbenzol (Toluylendiisocyanat, TDI, **1**) und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, MDI, **2**). Von beiden Verbindungen werden auch die Isomere 2,6-TDI und 2,4'-MDI technisch eingesetzt.

Zu den wichtigsten aliphatischen Diisocyanaten zählen 1,6-Diisocyanatohexan (Hexamethylenendiisocyanat, HDI, **3**) und 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI, **4**).

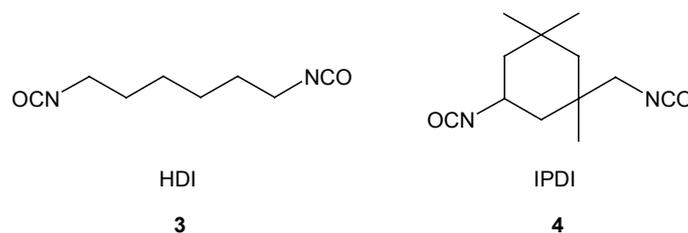


Abbildung 11: Technisch bedeutende aliphatische Diisocyanate.

* Polyurethane haben einen segmentierten Aufbau. Die Gruppen Urethan, Harnstoff, Allophanat, Biuret etc. sind relativ starr und bilden das sogenannte Hartsegment. Die langkettigen, relativ flexiblen Alkyl- und Alkoxygruppen (z. B. Polyether) bilden die Weichsegmente.

Eine Sonderstellung als Bindeglied zwischen beiden Gruppen nehmen die Diisocyanate 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (m-Xylylendiisocyanat, XDI) und m-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) (Abbildung 12) ein, da sie zwar aromatisch sind, deren Isocyanatgruppen jedoch aliphatischen Charakter besitzen.

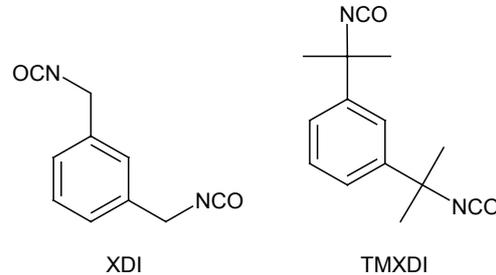


Abbildung 12: Aromatische Diisocyanate, deren Isocyanatgruppen jedoch aliphatischen Charakter besitzen.

In der Lacktechnik wird bevorzugt das TDI, häufig als Isomerengemisch aus 80 % 2,4-TDI und 20 % 2,6-TDI, eingesetzt, wobei die unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Isocyanatgruppen* des 2,4-TDI von entscheidender Bedeutung sind. Auch das MDI wird als Isomerengemisch eingesetzt. Im Bereich der aliphatischen Diisocyanate besitzt das HDI **3** die größte Bedeutung. Beschichtungsstoffe auf HDI-Basis besitzen sehr hohe Qualität. Bereits O. BAYER unterstrich die leichte technische Herstellung und die Verwendbarkeit der Kombination aus HDI **3** und 1,4-Butandiol. Dieses Standard-Polyurethan ist in Form von Fasern als Perlon U[†] und für Kunststoffzwecke als Igamid U[†] im Handel.^[39]

2.1.2 Die nucleophile Komponente^[32, 37, 38]

Die nucleophile Komponente eines Polyurethans wird auch als Binder oder Vernetzer bezeichnet und ist für den Aufbau der Netzstruktur – und damit die Härte – im Polymer verantwortlich. Verwendung finden Alkohole und Amine in Form von di- oder polyfunktionalen Verbindungen. Sie bilden die sogenannten Weichsegmente des Polymers und sind aufgrund ihres großen gewichtsmäßigen Anteils[‡] maßgeblich an den Produkt-

* Die NCO-Gruppe in 4-Stellung ist unterhalb 100 °C deutlich reaktiver als die NCO-Gruppe in 2- oder 6-Stellung.

† Deutsche Handelsbezeichnung Nylon (6/6) = Perlon T bzw. Igamid A, Polycaprolactam = Perlon L bzw. Igamid B.

‡ Der Prozentsatz an Binder/Vernetzer in einem Polymer kann sehr unterschiedlich sein. Er beträgt bei einem Weichschaumstoff etwa 94-96 %, bei einem Hartschaum hingegen ca. 70-80 %. Die Urethan-gruppierung hat damit nur geringfügigen Einfluss auf das Eigenschaftsbild.^[40]

eigenschaften beteiligt.^[40] Häufig werden die in Abbildung 13 aufgeführten Diole 1,4-Butandiol und 1,4-Dihydroxypropylbenzol sowie Polyetherpolyole* und Polyesterpolyole* eingesetzt. Ihnen kommt eine zentrale Rolle zu, denn durch sie wird das gewünschte Eigenschaftsbild des fertigen Polyurethans eingestellt. Langkettige Polyesterdiol, wie Polyethylenglykolphthalat, werden z. B. zur Herstellung von harten, nicht gummielastischen Polyurethanen verwendet.^[40]

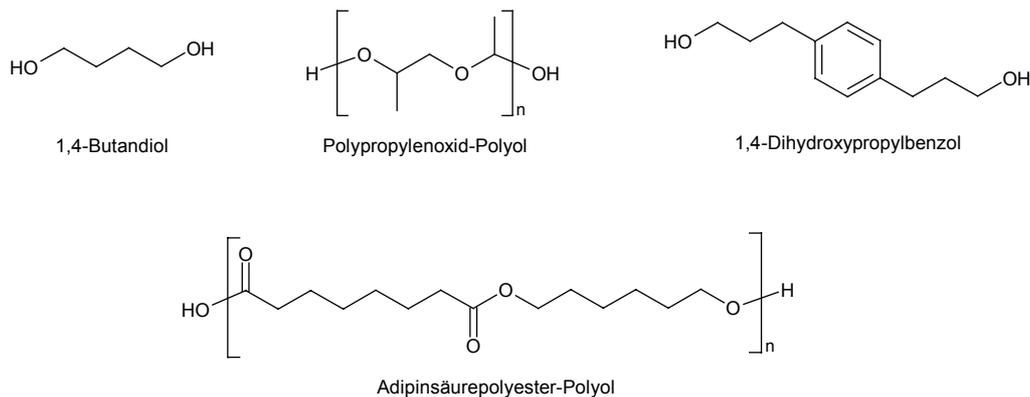


Abbildung 13: In der Polyurethan-Herstellung verbreitete Dihydroxy-Verbindungen.

Bei einfachen Diolen ist eine technische Anwendung erst ab einer Kettenlänge von vier C-Atomen möglich, und auch aromatische Ringe müssen durch längere C-Ketten in ihrer Sperrigkeit herabgesetzt werden. Moleküle mit sekundären und tertiären OH-Gruppen eignen sich zur Faserherstellung nicht. Durch Mischung verschiedener Alkohole können die positiven und negativen Effekte der einzelnen Stoffe zu neuen und speziell abgestimmten Eigenschaften verarbeitet werden.

Die Klasse der Diamine spielt in der Polyurethanchemie ebenfalls eine wichtige Rolle. Verbreitet sind kurz-kettige, cycloaliphatische Diamine, die als „Kettenverlängerer“ beim Aufbau von PUR-Polymeren dienen. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität Isocyanaten gegenüber können sie nur unter bestimmten Bedingungen direkt eingesetzt werden, daher verwendet man sie häufig in derivatisierter Form. Die in Abbildung 14 dargestellten Verbindungen haben sich als besonders geeignet herausgestellt und sind in der Lacktechnik weit verbreitet. Ein Diamin, das Isophorondiamin **5**, wird in dieser Arbeit mit verschiedenen Ketonen derivatisiert und zu thermisch initiierten Vernetzungsreaktionen mit Diisocyanaten herangezogen.

* Der Begriff Polyol ist irreführend, da es sich ebenfalls um Diole handelt.

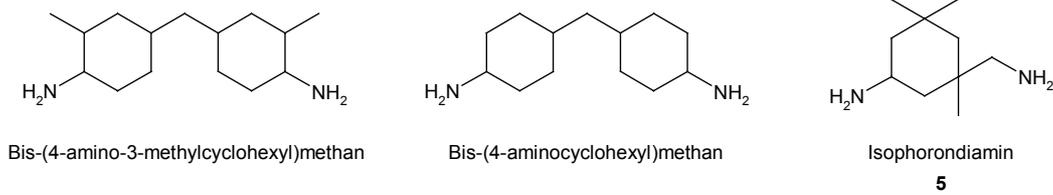


Abbildung 14: In der Lacktechnik verwendete Diamine.

Eine dritte wichtige Substanzklasse, die auch heute technisch genutzt wird, ist die der Dicarbonsäuren. Zu den Arbeiten von A. WURTZ aus dem Jahr 1848 zählt auch die Untersuchung der Reaktion von Isocyanaten mit Carboxygruppen. Er fand heraus, dass sich unter Abspaltung von Kohlendioxid ein Säureamid bildet (Abbildung 15). Der häufig komplexe Reaktionsmechanismus ist von S. PETERSEN^[32] aufgeklärt worden, der reaktionsträgere aliphatische Isocyanate eingesetzt hat. Dabei ist das Anhydrid-Zwischenprodukt isolierbar, welches beim Erwärmen CO_2 abspaltet und in das Amid übergeht.^[41, 42]

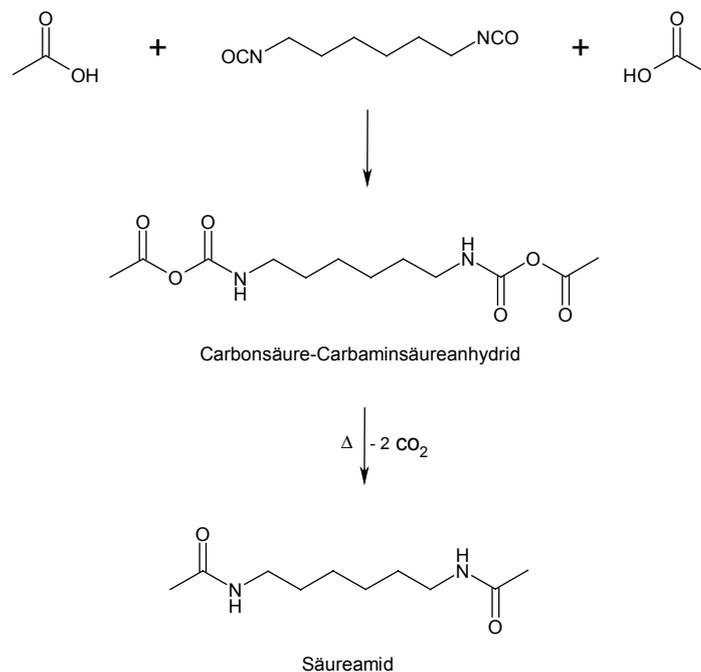


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Reaktion zwischen Carboxygruppen und Diisocyanaten zum Carbonsäureamid.

Bei Verwendung eines Polyesters aus einer Dicarbonsäure und einem dreiwertigen Alkohol, der sowohl noch freie Hydroxy- als auch Carboxygruppen enthält, tritt bei Reaktion mit einem Diisocyanat unter starker Wärmeentwicklung erst eine Addition der OH-Gruppen zum Urethan, später durch Reaktion der Carboxygruppen eine Anhydridbildung auf. Durch die CO_2 -Bildung und Abspaltung während der exothermen Reaktion

wird die Reaktionsmasse* aufgeschäumt und verfestigt sich unter fortschreitender Molekülvergrößerung und Vernetzung.

2.2 Das Isocyanat-Problem

2.2.1 Die Reaktivität

Der hohen Reaktivität der Isocyanatgruppe gegenüber nucleophilen Substanzen hat die Polyurethanchemie ihre große Bedeutung zu verdanken. Jedoch birgt diese Eigenschaft auch Probleme und Gefahren, denn die Isocyanate sind ökologisch und physiologisch nicht unbedenklich. Durch ihren häufig sehr hohen Dampfdruck sind sie leicht flüchtig und können dadurch schnell eingeatmet oder über die Haut resorbiert werden, was zu gesundheitlichen Schäden führen kann.^[32, 43] Es gelten daher strenge Sicherheitsauflagen† beim Umgang mit diesen Chemikalien. Die Kennzeichnungspflicht von sensibilisierenden Isocyanaten liegt derzeit in einigen Industrieländern bei einem Gehalt von 0,5 % für Polyisocyanate und Präpolymere. Ein Restgehalt an Isocyanaten kann aus produktionstechnischen Gründen bei diesen Stoffen nicht vermieden werden.^[43]

Bei den heute technisch eingesetzten Diisocyanaten bildet das MDI **2** die einzige Ausnahme im Hinblick auf die Schutzvorkehrungen, da es einen sehr niedrigen Dampfdruck von unter 10^{-5} mbar bei 25 °C besitzt (im Gegensatz zu $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar von HDI **3**) und deshalb aus gewerbehygienischer Sicht eine gefahrlose Handhabung gewährleistet.^[43, 44]

* Die Produkte werden unter dem Handelsnamen „Moltopren“ vertrieben.

† Der MAK Wert niedermolekularer Diisocyanate liegt bei 0,01 ml/m³.^[44]

Zur Lösung des Problems wurde die Eigenschaft der Di- und Trimerisierung von Isocyanaten ausgenutzt. Unter dem Einfluss von tertiären Aminen (z. B. Pyridin^[45]) oder Phosphinen (z. B. Triethylphosphin) als Katalysatoren bilden sich 1,3-substituierte Uretione (Dimerisierung). In der Gegenwart von starken Basen oder Carboxylaten entstehen tri-N-substituierte Isocyanurate (Trimerisierung).^[35]

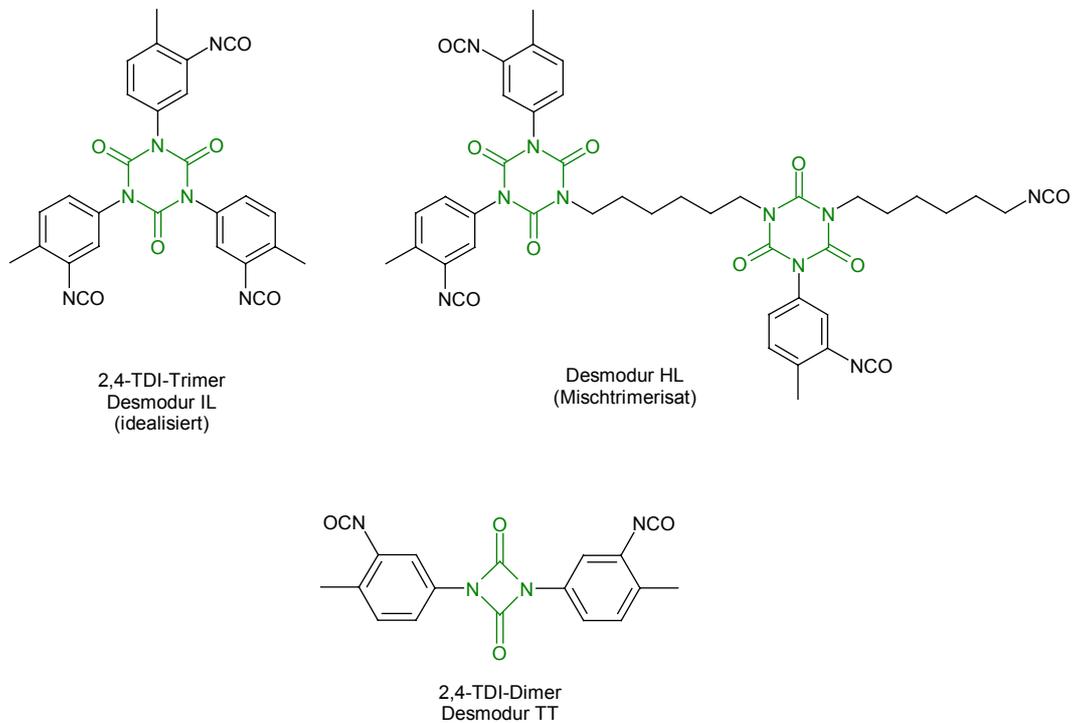


Abbildung 16: Beispiele für Polyisocyanate durch Di- und Trimerisierung von Diisocyanaten.

Das Trimer des 2,4-TDI wurde 1955 für das erste auf den Markt gebrachte Lack-Polyisocyanat verwendet. Auch Mischtrimerisate aus verschiedenen Diisocyanaten (Abbildung 16) sind darstellbar.^[37] So sind in diesem Bereich ebenfalls viele unterschiedliche Eigenschaftsprofile einstellbar. Ein Vergleich der Dampfdrücke^[43] vom HDI-Trimerisat ($1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar) mit dem HDI-Monomer ($1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar) zeigt, dass durch die Verwendung höhermolekularer Polyisocyanate deutliche Verbesserungen in der Arbeitssicherheit unternommen wurden.

2.2.2 Die Dosierung

Ein weiterer Problempunkt bei der Herstellung und Verarbeitung von Polyurethanen ist die Dosierung der einzelnen Komponenten in einem 2K-System, welche möglichst genau erfolgen muss. Da das Polyurethan einen segmentierten Aufbau besitzt, führt eine Überdosierung der Isocyanatkomponente zu einer Versprödung bzw. einem zu harten Produkt, während eine Unterdosierung ein zu plastisches Polymer ergibt. Ein bereits voreingestelltes Verhältnis zwischen Isocyanat und Vernetzer würde das Problem beheben. Aus diesem Grund sind bereits frühzeitig Untersuchungen hinsichtlich eines 1K-Systems mit blockierten Komponenten durchgeführt worden.

2.2.2.1 Physikalische Blockierung

Die physikalische Blockierung beruht auf der durch physikalische Effekte hervorgerufenen räumlichen Trennung beider Komponenten. Diese Trennung wird nur bei Energiezufuhr aufgehoben. Ein einfaches Beispiel ist die Separierung durch den unterschiedlichen Aggregatzustand beider Komponenten bei Raumtemperatur. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung einer Dispersion durch mikroverkapseltes Isocyanat. Auch hier wird bei Erhöhung der Temperatur die Vermischung beider Komponenten und damit die Polymerisation gestartet.

Beide Möglichkeiten lassen jedoch keine großen Variationen bei der Komponentenauswahl zu und sind dementsprechend deutlich weniger geeignet als die viel variabelere chemische Blockierung.

2.2.2.2 Chemische Blockierung

Die chemische Blockierung ist grundsätzlich auf beide Komponenten, sowohl auf das Isocyanat als auch auf die nucleophile Komponente (Alkohol, Amin etc.), anwendbar, jedoch hat die Blockierung bzw. Verkappung^[32] des Isocyanats einen höheren Stellenwert erlangt.

Auch bei der Verkappung der Isocyanate wird deren große Reaktivität gegenüber Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen ausgenutzt. Das bei Raumtemperatur gebildete Addukt zerfällt bei höheren Temperaturen wieder in die Edukte, wodurch das Isocyanat erneut freigesetzt bzw. entkapt wird. Es entsteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht, dessen Lage von den Eigenschaften des Blockierungsmittels abhängt (Abbildung 17).

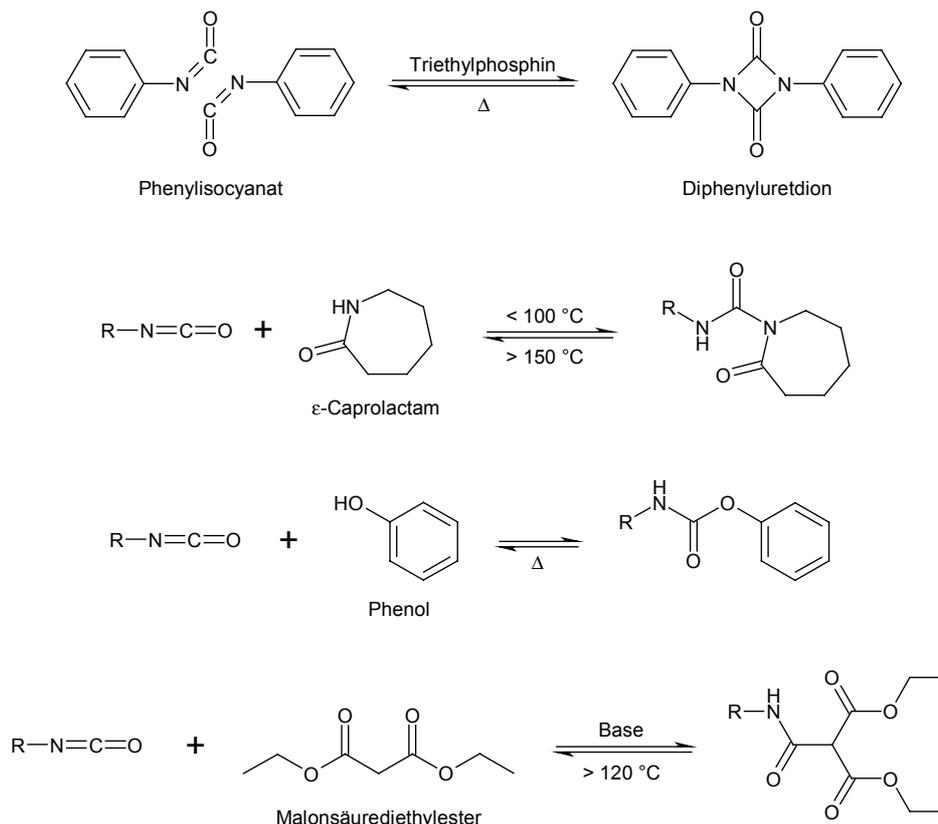


Abbildung 17: Isocyanat-Verkappung mit verschiedenen Substanzklassen.

Bereits vor der Entdeckung der Polyurethane war bekannt, dass sich das Addukt aus Isocyanat und Phenol in der Hitze spalten lässt. Jedoch wurden weitere Versuche erst in den späten 40er Jahren des 20. Jahrhunderts unternommen. Viele der damals untersuchten Verbindungsklassen werden auch heute noch verwendet, wie Phenole, Lactame (ϵ -Caprolactam), Malonester etc. Die einzelnen Spalttemperaturen wurden mittels eines Cellit-Tests* ermittelt, der von S. PETERSEN entwickelt wurde. Anzumerken ist, dass bereits unterhalb der ermittelten Spalttemperaturen Rückreaktionen† zu den Edukten auftreten und dadurch Folgereaktionen initiiert werden.

* Das Diisocyanat-Addukt wird zusammen mit sec. Celluloseacetat gelöst und auf Glas aufgegossen. Anschließend wird festgestellt, bei welcher Temperatur der Cellitfilm unlöslich wird.^[32]

† Imidazol-blockiertes Phenylisocyanat liegt in Chloroform bei 20 °C zu 16 % dissoziiert vor.^[44]

Die Klasse der verkappten Isocyanate lässt sich in zwei Gruppen unterteilen (Abbildung 17). Die erste Gruppe enthält heterocyclische Verbindungen, die Isocyanate abspalten können. Diese Verbindungen müssen jedoch nicht unbedingt aus Isocyanaten hergestellt worden sein.^[46] Die zweite Gruppe enthält die Addukte aus der Addition von Isocyanat mit einer schwach aciden Verbindung. Hierbei kann man eine weitere Unterteilung über das bindungsknüpfende Atom (N-, O-, C-Atom) vornehmen. Durch die Nucleophilie der Aminogruppe reagieren Isocyanate besonders leicht mit NH-Funktionen. Die Reihe der Verkappingsreagenzien ist sehr umfassend und reicht von Aminen über Amide, Imidazole und Pyrazole bis hin zu Triazolen.^[47, 48] Die 1994 von A. MÜHLEBACH durchgeführten Untersuchungen an Pyrazol-verkappten Isocyanaten stießen auf großes Interesse, da sie eine niedrige Entkappungstemperatur von 80 °C bis 120 °C aufwiesen.^[49] Die heterocyclischen Isocyanat-Abspalter werden durch eine Cycloadditionsreaktion gebildet. Als besonders geeignet hat sich die Addition von zwei Isocyanaten zu einem Uretdion (2,4-Dioxo-1,3-azetidin) erwiesen. Es entsteht ein sogenanntes „Isocyanat-blockiertes Isocyanat“, welches den großen Vorteil bietet, dass es bei der Deblockierung nur in Isocyanate zerfällt und somit als blockierungsmittelfrei gilt.

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, verwendet man die Dimerisierung der Isocyanate bereits zur Erniedrigung des Dampfdrucks der Isocyanat-Komponente. Man ist folglich mit der Uretdionbildung in der Lage, durch eine Reaktion zwei positive Effekte (Dampfdruckerniedrigung und Isocyanatverkappung) zu erhalten.

Obwohl die Verkappung der Isocyanate für die Polyurethanchemie eine wesentliche Rolle spielt, kann sie nicht den gesamten Bereich des sich im ständigen Wechsel befindlichen Einsatzprofils abdecken. Aus diesem Grund wird der Amin-Komponente immer größere Bedeutung beigemessen.

2.3 Blockierte Amine

Bedingt durch die leichte Reaktion zwischen einem Amin und der Isocyanatgruppe darf die NH-Funktion nicht frei neben einem ungeschützten Isocyanat im System vorhanden sein. Ihre Freisetzung muss deshalb kontrolliert und nur unter bestimmten Bedingungen ablaufen. Verbindungsklassen, die eine latente Amin-Funktion tragen, sind Oxazoline, Oxazolidine, Aldimine und Ketimine.

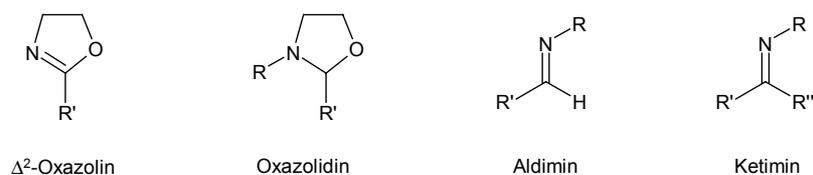


Abbildung 18: Verbindungsklassen, die latente Aminogruppen tragen und als blockierte Amine bezeichnet werden.

Oxazoline sind bereits seit 1884^[50] bekannt, wurden jedoch erst Mitte der 60er Jahre eingehender untersucht. Von den drei möglichen Isomeren ist das Δ²-Oxazolin der wichtigste Vertreter, der durch Erhitzen von N-(2-Hydroxyalkyl)-carbonsäureamiden erhalten werden kann. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die Umsetzung von Nitrilen mit Ethanolamin unter Metallsalzkatalyse.^[51]

Oxazoline stellen im basischen Milieu stabile Verbindungen dar, während sie unter sauren Bedingungen rasch hydrolysieren. Die Ringspaltung führt zu zwei unterschiedlichen Produkten, zum einen zu den 2-Aminoethylestern, zum anderen zu den 2-Hydroxyethylcarbonsäureamiden, welche in der Bildung deutlich bevorzugt sind.^[52]

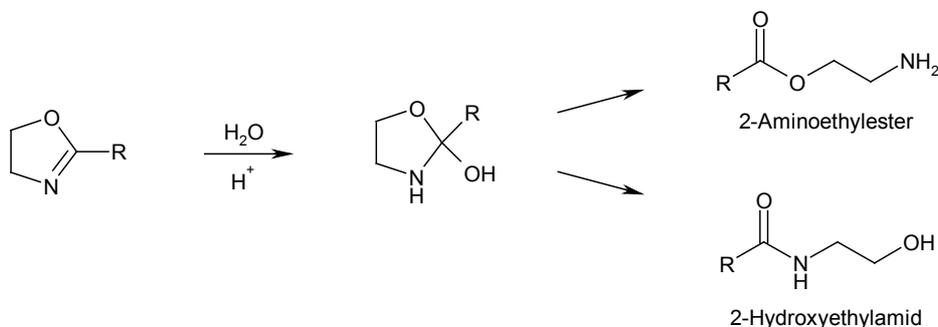


Abbildung 19: Ringöffnung von Δ²-Oxazolinen unter sauren Bedingungen.

Die unterschiedlichen Ringspaltungsbedingungen machen die Oxazoline für die Anwendung als latente Härter in Reaktivsystemen interessant. Zur Zeit werden sie in

schnelltrocknenden Autoreparaturlacken auf Basis von Polyurethan- und Epoxidharz-lacken eingesetzt.^[51]

Umsetzungen von Aldehyden bzw. Ketonen mit Ethanolamin ergeben Oxazolidine. Das entstehende Reaktionswasser wird üblicherweise mit wasserschleppenden Lösungsmitteln als Azeotrop entfernt. Der gebildete Heterocyclus besitzt zwei reaktive Zentren, von denen die 2-Position des Ringes mit Wasser oder anderen Nucleophilen reagieren kann. Bei dieser Reaktion wird unter Ringspaltung die Heterocyclus-bildende Carbonylverbindung eliminiert und die Amino- und Hydroxy-Funktionen wieder freigesetzt (Abbildung 20).

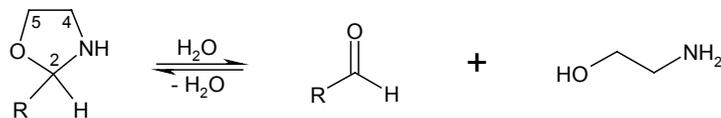


Abbildung 20: Ringspaltung durch die Einwirkung von Wasser auf ein Oxazolidin.

Im Fall eines Oxazolidins mit unsubstituiertem Stickstoffatom können Reaktionen mit Elektrophilen auftreten. So entstehen bei der Umsetzung von Oxazolidinen mit Isocyanaten Harnstoffderivate. Bei Anwesenheit von Wasserspuren erfolgt eine anschließende Ringspaltung (Abbildung 21).^[53]

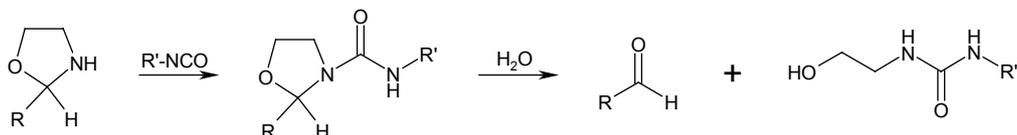


Abbildung 21: Reaktion von Oxazolidinen mit Isocyanaten.

Der Anwendungsbereich von Oxazolidinen beschränkt sich auf Beschichtungen, Lacke und Klebsysteme auf Polyurethanbasis. Diese 1K-Reaktivsysteme nutzen die feuchtigkeitsinitiierte Regenerierung der Aminogruppe aus. Da die Rückspaltung der Oxazolidine in Gegenwart von Wasser sehr schnell abläuft, reagiert das Isocyanat mit der gebildeten Aminogruppe und nicht mit dem Wasser.^[54] Die CO₂-Bildung kann dadurch effektiv unterdrückt werden. Aus diesem Grund werden Oxazolidine auch als Wasserfänger eingesetzt.

2.4 Imine

Bei der Umsetzung von primären Aminen mit Aldehyden oder Ketonen gelangt man zu einer weiteren Substanzklasse der blockierten Amine, den Iminen. Sie wurden erstmals im Jahr 1864 durch H. SCHIFF^[55] synthetisiert und beschrieben. Zur näheren Charakterisierung werden sie in Stoffunterklassen, die sich nur durch das Substitutionsmuster der drei Reste R, R' und R'' unterscheiden, unterteilt (Abbildung 22).

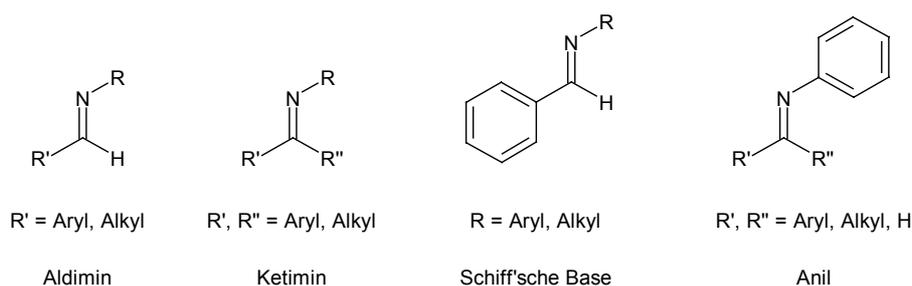


Abbildung 22: Unterteilung der Substanzklasse der Imine in Abhängigkeit der Substitution.

Die gut kristallisierenden Schiff'schen Basen als Kondensationsprodukt aus aromatischen Carbonylverbindungen und primären aromatischen oder aliphatischen Aminen werden in der Analytik häufig zum Nachweis von Carbonylgruppen verwendet.

Die Reaktion zwischen der Carbonylverbindung und dem Amin kann durch Säure katalysiert werden und verläuft über ein intermediäres Carbinolamin. Dieses ist instabil und zerfällt unter Wasserabspaltung zum Imin. Durch die Protonierung der Carbonylgruppe wird der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares der Aminogruppe erleichtert.^[56] Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist, nach einer Untersuchung von W. P. JENCKS, die Wasserabspaltung.^[57] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weiterhin abhängig von der Struktur der Ausgangsverbindungen. Die Reaktivität der Carbonyl-Komponente nimmt dabei in der folgenden Reihe ab: aromatische Aldehyde > aliphatische Aldehyde > aliphatische Ketone > aromatische Ketone. Für die Amin-Komponente kann man die Regel aufstellen: Je geringer die Basizität des Amins, desto langsamer die Reaktion mit der Carbonylverbindung.^[58]

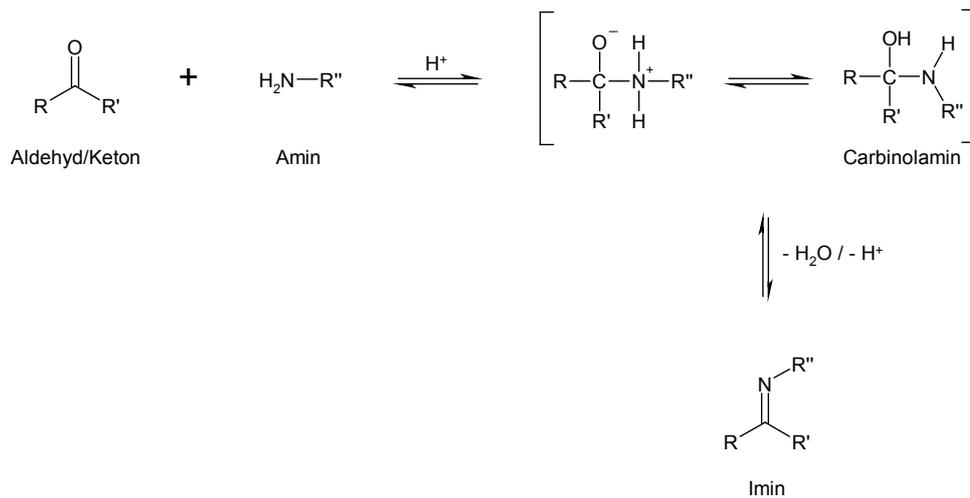


Abbildung 23: Reaktionsschema der Kondensation von Carbonylverbindungen mit primären Aminen.

Durch die sp^2 -Hybridisierung der C=N-Doppelbindung ist die Möglichkeit der E/Z-Isomerie* (siehe Kapitel 4.4) gegeben. Desweiteren tritt, wie bei den Carbonylen mit der Keto-Enol-Tautomerie, die Imin-Enamin-Tautomerie auf. In Kapitel 4.3 wird darauf näher eingegangen.

Zur Identifizierung der Imine kann neben der NMR-Spektroskopie auch die IR-Spektroskopie herangezogen werden. Bei letzterer Untersuchungsmethode ist eine charakteristische C=N-Streckschwingung im Wellenzahlbereich $1615\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

2.4.1 Aldimine

Um auf dem Lacksektor eine gute Verarbeitung und Handhabung von Heißschmelzsystemen (high solids) zu erzielen, werden Komponenten mit geringem Molgewicht (VOCs†) eingesetzt. Hierdurch wird eine verbesserte Applikation erreicht. Da allerdings eine drastische Reduzierung des Molekulargewichts der VOCs mit Qualitätseinbußen einhergeht, werden sie mehr und mehr durch sogenannte reaktive Verdünnungsmittel (reactive diluents) ersetzt.^[59, 60, 61] Zu dieser Gruppe von Co-Reaktanden gehören die Aldimine.

* Die ältere, häufig bei Carbonylderivaten benutzte *syn/anti*-Nomenklatur wird nicht berücksichtigt.

† VOC = volatile organic compound

Die bei der Härtung ablaufenden Reaktionen zwischen Aldiminen und Isocyanaten führen nach Untersuchungen von D. A. Wicks^[62, 63] zu unterschiedlichen Produkten, wobei die Bildung eines En-Harnstoffs überwiegt (Abbildung 24).

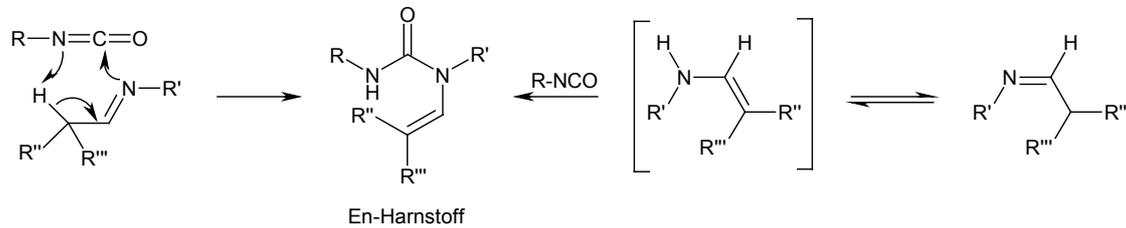


Abbildung 24: Von D. A. Wicks postulierter Mechanismus zur Bildung eines En-Harnstoffs bei der Umsetzung eines Aldimins mit einem Isocyanat.

Weitergehende Studien haben jedoch gezeigt, dass dieser Reaktionsweg von mehreren Faktoren abhängt, wie

- ❖ Struktur des verwendeten Amins,
- ❖ Katalyse durch Carbonsäuren und Alkohole,
- ❖ verwendete Lösungsmittel,
- ❖ Additive,
- ❖ Aushärtungsbedingungen

und die Hydrolyse des Aldimins zu Aldehyd und Amin eine ständige Konkurrenzreaktion ist.^[62, 63]

Die Hydrolyse als Konkurrenzreaktion zur direkten Reaktion zwischen Aldimin und Isocyanat wird in anderen 1K-Systemen zur gewollten Hauptreaktion. In diesen feuchtigkeitshärtenden Systemen wird die relativ langsame Reaktion der Isocyanate mit Wasser durch die schnelle Aldimin-Hydrolyse unterdrückt. Die störende CO₂-Blasenbildung kann somit verhindert werden.^[64]

2.4.2 Ketimine

Die Gruppe der Ketimine unterscheidet sich, wie Abbildung 18 zeigt, nur durch den Austausch des Aldehyd-H-Atoms durch einen weiteren Alkyl- oder Arylrest. Untersuchungen haben ergeben, dass dieser sterische Unterschied für die erschwerte und mit höherem Energieaufwand verbundene Darstellung der Ketimine verantwortlich ist.^[62, 63]

2.4.2.1 Synthesemethoden

Seit der Entdeckung der Imine 1864 sind immer wieder neue Synthesemöglichkeiten untersucht worden. Das zentrale Problem ist die Entfernung des Reaktionswassers. Hierfür stehen diverse Methoden zur Verfügung. Eine der ältesten Varianten ist die Wasserentfernung durch azeotrope Destillation*^[65] mit Benzol oder Toluol. In späteren Jahren wurden Molekularsiebe^[66, 67], Aluminiumoxid^[68, 69], Tonerde^[70] oder Bentonite^[71] als wasserentziehende Mittel eingesetzt. Durch den Molekularsieb-Einsatz können milde Reaktionsbedingungen eingehalten werden, die mögliche Nebenreaktionen zurückdrängen. Ausbeuten von 90 % sind möglich, und auch Produkte aus leicht flüchtigen Bestandteilen, wie Aceton oder Methylamin, sind darstellbar. Weitere Möglichkeiten stehen mit wasserfreien Salzen^[68] zur Verfügung, die das Wasser irreversibel an sich binden.

Ein weiteres Problem ist die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei stark sterisch gehinderten Edukten sehr klein ist. Jüngere Forschungen befassen sich daher häufig mit der Wahl ausgefallener Katalysatoren, die vor allem bei schwer synthetisierbaren Iminen zu kürzeren Reaktionszeiten führen sollen.

Einen anderen Weg beschritten 1968 A. F. AL-SAYYAB ET AL., die α -Aminosäuren in Gegenwart von Carbonylverbindungen umsetzten und unter decarboxylierenden Bedingungen zu den gewünschten Produkten gelangten.^[72]

Im Jahr 1913 setzten C. MOUREAU und G. MIGNONAC Aryl- und Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Arylcyaniden zu Iminen in 70%iger Ausbeute um.^[73] Bei der Umsetzung von Nitrilen

* Die Schiff'schen Basen sind mit dieser Darstellungsmethode entdeckt worden.^[55]

mit Grignard-Verbindungen addiert sich die Organometallverbindung an die Dreifachbindung und bildet das Salz eines Imins. Eine weitere Addition erfolgt nicht, da sich dabei ein doppelt negativ geladenes Stickstoffatom bilden würde.^[74] Nach saurer Hydrolyse bildet sich das Ketimin. Mit dieser Methode sind jedoch nur Ketimine mit $R = H$ (Abbildung 22) synthetisierbar.

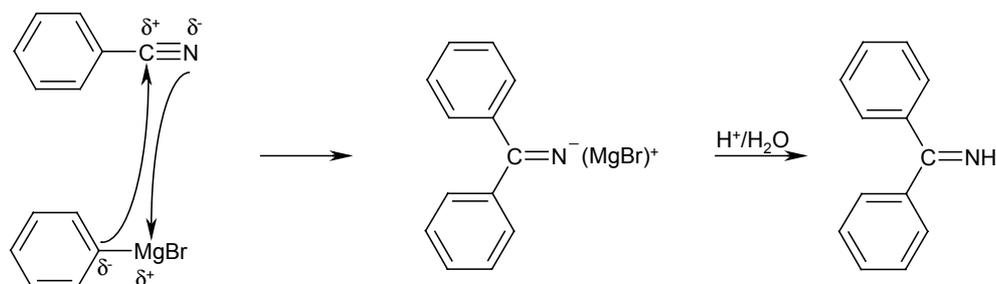


Abbildung 25: Iminarstellung durch Reaktion von Phenylcyanid mit Phenylmagnesiumbromid.

Da Grignard-Verbindungen ebenfalls mit $C=N$ -Doppelbindungen reagieren, können auch Oxime aromatischer Aldehyde^[75], Anilide^[76], N-Chlorimine^[77] und C-Halogen-N-aralkylidenamine^[78, 79] als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Hohe Ausbeuten sind nur mit letztgenannter Verbindungsklasse zu erreichen.

Ein weiterer allgemein anwendbarer Syntheseweg ist die Umiminierung (Abbildung 26).^[80] Sie ist besonders praktikabel, wenn das zugesetzte Amin bei höherer Temperatur siedet als das Amin des Imins. Durch die Entfernung des austretenden Amins mittels Destillation wird das Gleichgewicht zur Seite des Produkts verschoben. Bei der umgekehrten Variante, die ebenfalls möglich ist, wird nicht das Amin, sondern das Keton im Imin ausgetauscht.^[81]

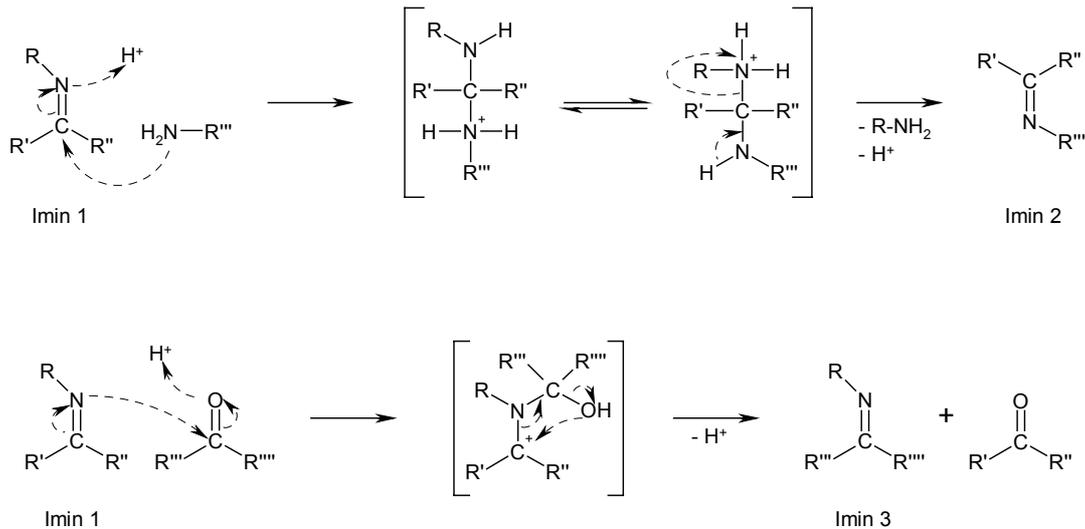


Abbildung 26: Allgemein anwendbare Uminierung durch Änderung der Aminkomponente (oben) oder der Ketonkomponente (unten).

Eine ebenfalls universell anwendbare Methode zur Imindarstellung ist die Umsetzung von Carbonylen und Aminen mit Titantrichlorid (Abbildung 27). In dieser Reaktion fungiert das TiCl_4 nicht nur als Lewis-Säure (Katalysatoreffekt), sondern auch als Wasserfänger, indem Titandioxid gebildet wird.^[82] Nachteilig wirkt sich aus, dass aus stöchiometrischen Gründen die 6-fache Menge an Amin verbraucht wird und ein Ausbeuteverlust durch anhaftendes Produkt am TiO_2 in Kauf genommen werden muss. Durch Abwandlungen in der Zugabefolge können diese Nachteile minimiert werden.^[68]



Abbildung 27: Stöchiometrische Reaktionsgleichung für die Monoketimin-Synthese mit Titantrichlorid als Katalysator und wasserentziehendes Mittel.

Die hier beschriebenen Darstellungsmethoden stellen eine kleine Auswahl dar. Eine große Anzahl an weiteren Iminsynthesen sind in der Literatur beschrieben. Viele davon sind nicht allgemeingültig, mit Nebenreaktionen behaftet oder führen zu Ausbeuten deutlich unter 50 %.

2.4.2.2 Bisherige Anwendungen

In Epoxidharz-Formulierungen werden seit längerer Zeit blockierte primäre Amine in Form von Ketiminen eingesetzt. Da die Ketimin-Funktion nicht direkt mit der Epoxygruppe reagieren kann, wird bei der Feuchtigkeitshärtung das Amin durch Wasser im System regeneriert und somit aktiv. Dieses Prinzip wird ebenfalls bei den Polyurethanen verwendet.^[83] Allerdings ist zu beachten, dass Nebenreaktionen durch direkte Umsetzung von Ketimin und Isocyanat auftreten können. Eine solche Reaktionssequenz beginnt mit der Disproportionierung zweier Ketimine. Es entstehen dabei ein En- oder α,β -unge-sättigtes Ketimin und ein primäres Amin (Abbildung 28).^[84]

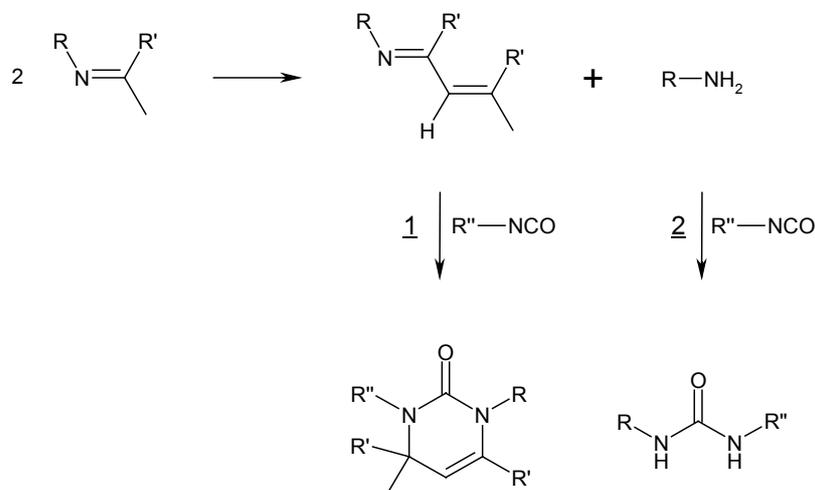


Abbildung 28: Härtingsmechanismus durch Disproportionierung zweier Ketiminmoleküle mit anschließender Isocyanat-Reaktion. Eine in Polyurethanen auftretende Nebenreaktion.

Beide Verbindungen reagieren anschließend mit einem Isocyanatmolekül, wobei cyclische En-Harnstoffe (nach Umsetzung 1) und Harnstoffderivate (nach Umsetzung 2) entstehen. Nach Untersuchungen von D. A. Wicks^[62, 63] sind diese Reaktionen in Abwesenheit von schwach sauren Katalysatoren extrem langsam.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Ketimine sind Schmelzklebstoffe (hotmelts). Bei Formulierungen mit Lithene* als kohäsiver Komponente wird seit wenigen Jahren die Beimischung von Ketiminen als Quervernetzer untersucht.^[85]

* Ein mit Maleinsäureanhydrid-Gruppen gepropftes Polybutadien.

3 Zielsetzung

Die Ende der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts durch O. BAYER entwickelten Polyurethane sind heute sowohl im Lack- als auch im Klebstoffbereich weit verbreitet. Aufgrund der großen Reaktivität der Isocyanatgruppe gegenüber nucleophilen Verbindungen, wie Alkoholen und Aminen, müssen beide Komponenten vor dem Einsatz räumlich voneinander getrennt sein. Die sogenannten 2K-Systeme sind sehr lagerstabil, besitzen jedoch den Nachteil, dass die notwendige exakte Einhaltung des Mischungsverhältnisses Isocyanat/Härter nur schwer in der Praxis zu realisieren ist. Die 1K-Klebsysteme besitzen den Vorteil der deutlich einfacheren Handhabung, weshalb auch weiterhin auf dem Gebiet der Blockierung geforscht wird und die Synthese von Verkappingsreagenzien im Vordergrund steht.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der direkten Umsetzung von Ketiminen mit Isocyanaten im Hinblick auf eine Verwendung als latenter Härter in wasserfreien 1K-Systemen. Vorstellbar ist hierbei der Einsatz als hitzeaktivierbarer Direktvernetzer oder als entsprechender Nachvernetzer in bereits anvernetzten Systemen zur Reduzierung der im Polymer verbleibenden NCO-Endgruppen.

Zu diesem Zweck werden verschiedene aliphatische, cycloaliphatische und aromatische primäre Amine mit Ketonen zu Monoketimininen umgesetzt. Die zur Synthese benötigte Energie ist bei Ketimininen deutlich größer als bei Aldimininen, welches an der stärkeren sterischen Abschirmung der entstehenden C=N-Doppelbindung liegt.^[61, 62] Ein Angriff der elektrophilen Isocyanatgruppe ist daher erschwert. Die Umsetzung der Aldimine mit Isocyanaten führt nach Literaturangaben in der Regel zu Hexahydrotriazindion-Derivaten^[86, 87, 88], jedoch werden vereinzelt auch andere Produkte^[84, 89, 90, 91] diskutiert (Abbildung 29).

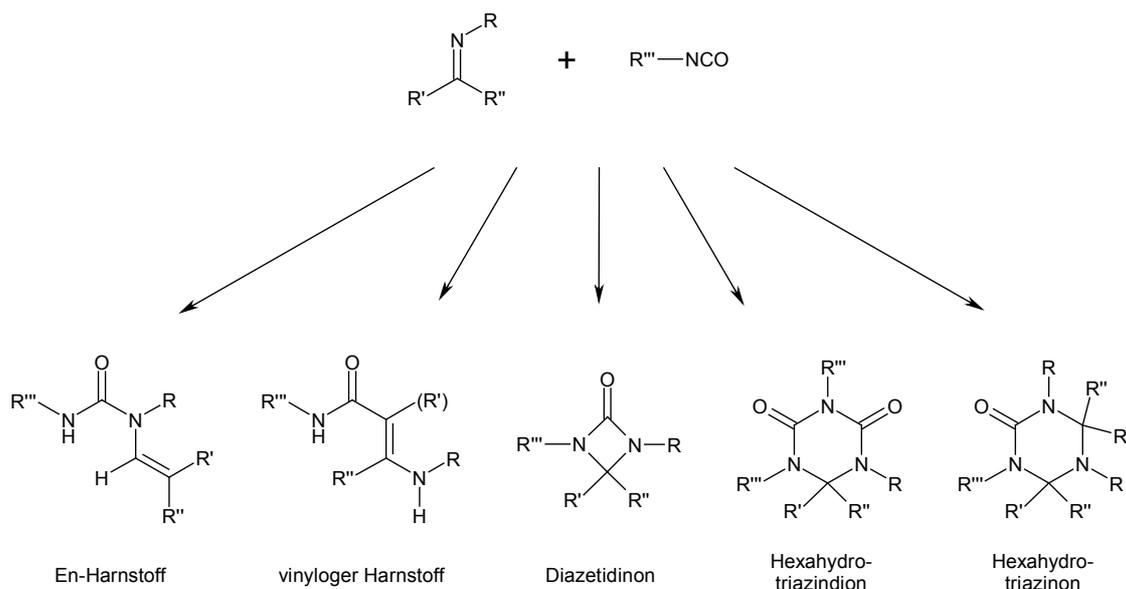


Abbildung 29: In der Literatur beschriebene Produkte der Imin-Isocyanat-Umsetzung.

Der Aldimin-Einsatz in hitzeaktivierbaren PUR-Systemen ist Gegenstand aktueller Forschungen.^[62, 63] Ketimine werden bisher nur in feuchtigkeitshärtenden 1K-PUR-Systemen eingesetzt, jedoch verbleibt die durch die Rückreaktion abgespaltene Carbonylgruppe ungenutzt im Polymer. Bei einer möglichen Direktreaktion zwischen Isocyanat und Ketimin entstehen keine störenden Spaltprodukte. In welcher Weise diese Reaktion abläuft, welche Produkte entstehen und inwiefern die Ketimin-Strukturelemente der Amin- und Ketonkomponente Einfluss auf die Struktur der Produkte haben, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Die synthetisierten Monoketimine werden deshalb, basierend auf den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ketone, in Gruppen zusammengefasst. Die Reinheit der Imine ist für die Umsetzung mit Isocyanaten entscheidend, um Nebenreaktionen aus Verunreinigungen (Nebenprodukte, Edukte aus Rückspaltung) weitgehend zu unterdrücken. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte werden analysiert und charakterisiert. Mögliche Reaktionswege und -mechanismen sollen aufgezeigt werden.

Der Reaktionsverlauf der Ketimin/Isocyanat-Umsetzung wird vor der eigentlichen Reaktion mittels DTA-Messungen untersucht. Hierdurch sollen allgemeine Tendenzen der einzelnen Monoketimin-Gruppen dargelegt und Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

Nachdem die allgemeine Reaktion zwischen Monoketimin und Isocyanat untersucht worden ist, ergibt sich als weiteres Ziel dieser Arbeit die Ausweitung der erhaltenen

Ergebnisse auf die Umsetzung von Bisketimininen mit Diisocyanaten, da in der Praxis mindestens difunktionelle Verbindungen als Klebstoffkomponenten in Klebsystemen verwendet werden. Für den Einsatz in wasserfreien 1K-PUR-Systemen werden zwei Forderungen an die Bisketimine gestellt:

- ❖ Bei Raumtemperatur darf keine Reaktion mit den Diisocyanaten stattfinden. Die damit verbundene Lagerstabilität der Bisketimin/Diisocyanat-Mischung soll möglichst hoch sein.
- ❖ In einem kleinen Temperaturintervall sollen definierte Vernetzungsreaktionen einsetzen. Die Vernetzungen sollen unter 130 °C erfolgen.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität werden Bisketimine synthetisiert. Die Auswahl der Edukte orientiert sich an den Ergebnissen des Monoketiminbereichs. Weiterhin wird eine möglichst große Variation der Amine berücksichtigt. Basierend auf der Struktur der Ketonkomponente werden die Bisketimine – analog den Monoketimininen – in Gruppen zusammengefasst und auf ihre Reaktivität gegenüber den gängigen Diisocyanaten 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2**, HDI **3**, und IPDI **4** durch Viskositätsmessungen von Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen bei unterschiedlichen Lagertemperaturen hin getestet. Hierdurch können Aussagen über Lagerstabilität, Vernetzungstemperaturen und Einsatzmöglichkeiten in PUR-Systemen gemacht werden.

4 Monoketimine

4.1 Wahl der Ausgangsverbindungen

Die Wahl der Ketone und Amine zur Monoketimin-Synthese berücksichtigt neben sterischen auch elektronische Eigenschaften der Ausgangsverbindungen. Weiterhin werden ausschließlich kostengünstige käufliche Edukte verwendet.

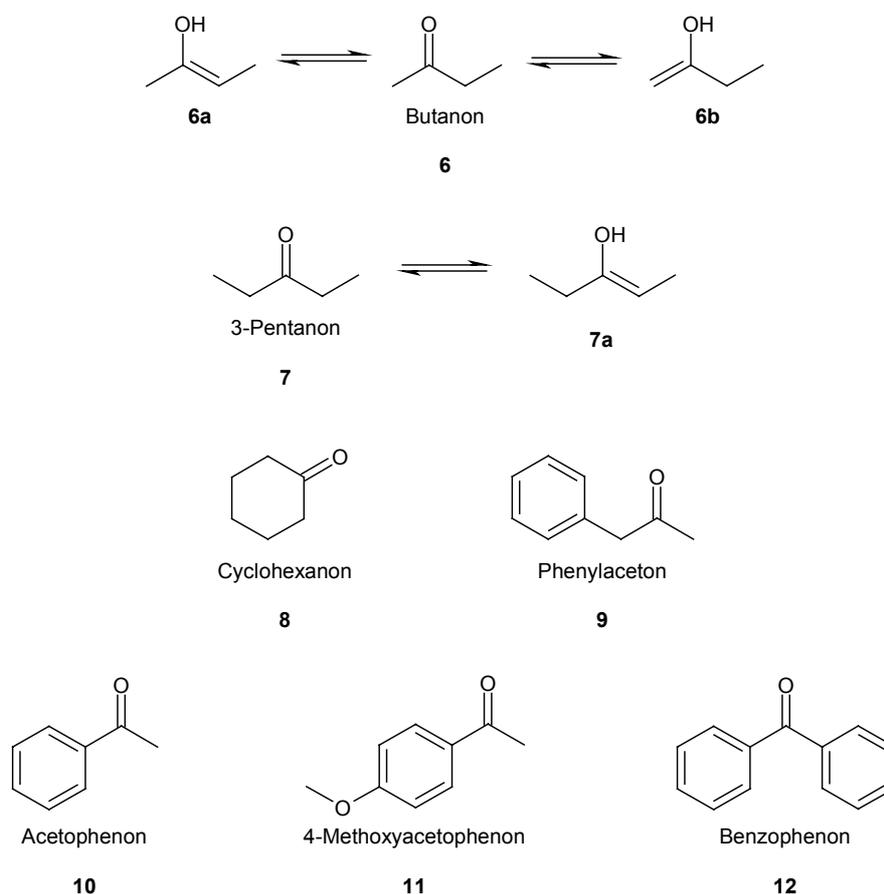


Abbildung 30: Die in dieser Arbeit für die Darstellung von Monoketimininen verwendeten Ketone.

Die Eigenschaften der Ketone variieren in einem großen Bereich. Zu den sterisch wenig gehinderten Carbonylverbindungen gehören die aliphatischen Ketone Butanon **6** und 3-Pentanon **7**. Beide unterliegen der Keto-Enol-Tautomerie, jedoch besitzt das Keton **6** zwei unterschiedliche Enolstrukturen, während die beiden Enole von **7** identisch sind

(Abbildung 30). Als cycloaliphatisches Keton wird Cyclohexanon **8** eingesetzt, welches analog 3-Pentanon zwei gleiche Enole ausbilden kann.

Das Phenylacetophenon **9** ist als Bindeglied zwischen den aliphatischen (**6**, **7**) und den aromatischen Ketonen Acetophenon **10**, 4-Methoxyacetophenon **11** und Benzophenon **12** zu betrachten. Die Verbindungen **10** und **11** besitzen nur jeweils auf einer Seite der Carbonylgruppe die Fähigkeit einer Enolisierung. Durch die p-Methoxygruppe in **11** wird die Elektronendichte der C=O-Bindung erhöht. Das Benzophenon **12** ist das sterisch anspruchsvollste und unterliegt keiner Keto-Enol-Tautomerie.

Als primäre Amine werden ebenfalls aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Verbindungen eingesetzt. Auch in dieser Gruppe sind die aliphatischen Vertreter n-Propylamin **13**, n-Butylamin **14** und n-Octylamin **15** sterisch am wenigsten gehindert. Gleichzeitig stellen sie im Bereich der Amine mittelstarke Basen dar. Vergleichbar den Ketonen wird Cyclohexylamin **16** als cycloaliphatischer Vertreter und Benzylamin **17** als Bindeglied zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen verwendet. Mit Anilin **18** findet eine schwache und mit 4-Methoxyanilin **19** eine starke aromatische Base Verwendung.

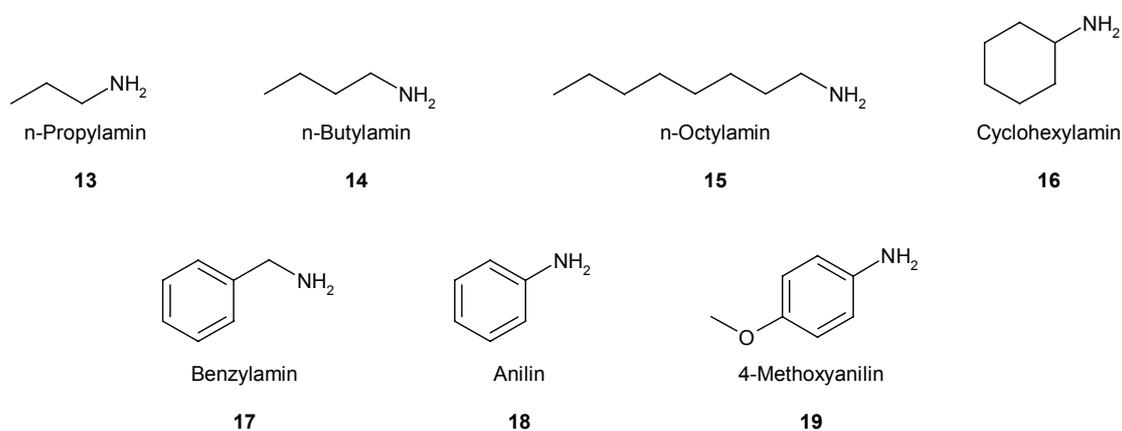


Abbildung 31: Die in dieser Arbeit für die Darstellung von Monoketimininen verwendeten Amine.

4.2 Synthesen

Im Hinblick auf eine spätere technische Herstellung und Verwendung der Ketimine werden nur einfache und allgemein durchführbare Synthesen angewendet. Als Grundsynthese dient deshalb die Kondensation am Wasserabscheider. Vorhergehende Untersuchungen^[51, 85] haben gezeigt, dass ein Zutropfen der Aminkomponente zur siedenden Lösung aus Wasserschlepper und Keton mögliche basenkatalysierte Nebenreaktionen (Aldolkondensation) weitgehend unterdrückt. Durch die langsame Aminzugabe wird eine sofortige Abreaktion und somit eine annähernd neutrale Reaktionslösung aufrechterhalten.

Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Xylol) als Wasserschlepper wird auf die jeweiligen Siedetemperaturen der Ausgangsverbindungen abgestimmt. Nach Möglichkeit wird Benzol eingesetzt, da es sich nach der Reaktion leichter entfernen lässt. Bei der Monoketimindarstellung mit Butanon **6** (79 °C), 3-Pentanon **7** (102 °C), n-Propylamin **13** (49 °C) und n-Butylamin **14** (78 °C) kann die Synthese nur mit Benzol als Wasserschlepper durchgeführt werden, da andernfalls ein Edukt aus der Lösung verdampft.

Bei einigen Umsetzungen ist die sterische Abschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms so groß, dass die Reaktion nur mit Hilfe eines Katalysators abläuft. Ob ein Katalysatorzusatz notwendig ist, wird kurz nach Beginn der Aminzugabe erkennbar. Hat nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten die Wasserabscheidung noch nicht begonnen, wird der Katalysator zugesetzt. Bei umfangreichen Voruntersuchungen^[85] hat sich p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als besonders effektiver Katalysator erwiesen.

Die synthetisierten Monoketimine werden in verschiedene Gruppen eingeteilt. Dieser Einteilung liegt die Struktur der Ketonkomponente zu Grunde, da sie zum weitaus größten Teil für die sterischen Verhältnisse der C=N-Doppelbindung verantwortlich ist. Durch spätere gruppenweise Betrachtungen können die Auswirkungen des Aminrests auf die Reaktivität und den Reaktionsverlauf mit Isocyanaten aufgezeigt werden, sowie der Einfluss einer möglichen Enamin-Struktur. Dementsprechend befinden sich in der Benzophenon-Gruppe die in Abbildung 32 aufgeführten Verbindungen. Bedingt durch die starke sterische Abschirmung des Carbonyl-C-Atoms im Benzophenon **12** müssen alle

Vertreter dieser Gruppe mit Hilfe des Katalysators p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat dargestellt werden. Das Produkt **22** ist als einziges Mitglied dieser Gruppe ein Feststoff. Die Ketimine **20**, **21** und **23** dagegen sind stark viskose Flüssigkeiten.

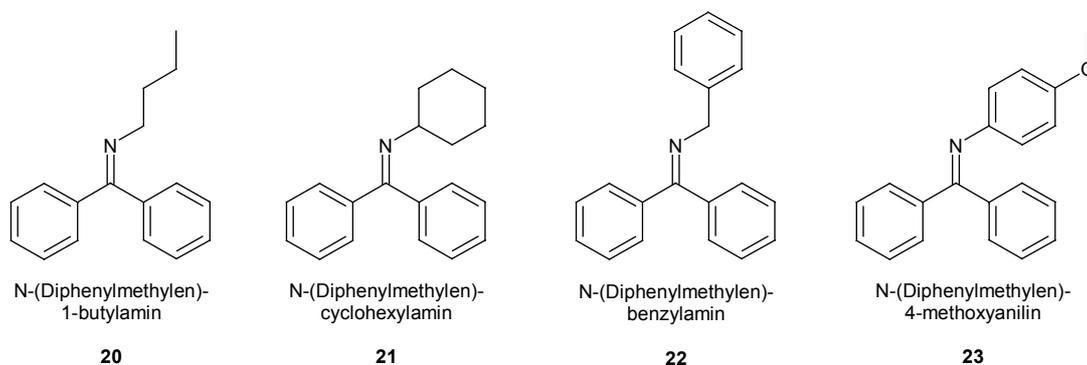


Abbildung 32: Monoketimine der Benzophenon-Gruppe.

In der Acetophenon-Gruppe sind die Ketimine **24** bis **27** (Abbildung 33). Man erhält sie als sehr zähflüssige Substanzen durch Umsetzung von Acetophenon **10** mit den entsprechenden primären Aminen.

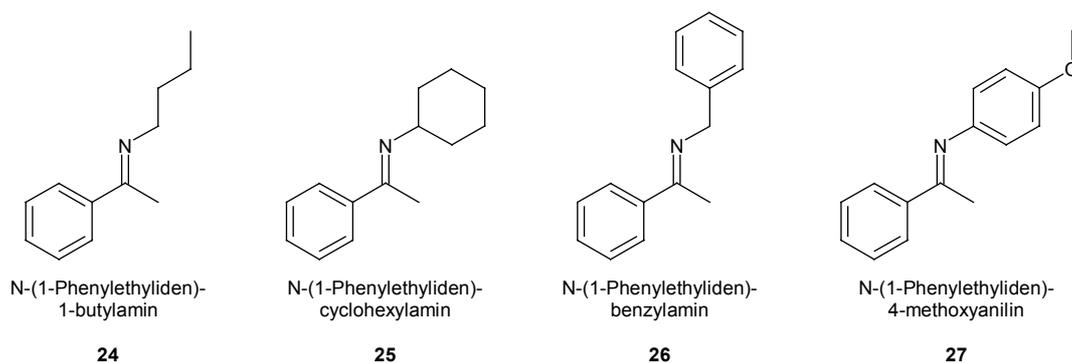


Abbildung 33: Monoketimine der Acetophenon-Gruppe.

Der Übergang zwischen flüssigen und festen Ketiminen zeigt sich beim Wechsel von der Acetophenon- zur 4-Methoxyacetophenon-Gruppe. Die Methoxygruppe in para-Stellung zur Carbonylfunktion ist verantwortlich dafür, dass die Produkte als weiße Feststoffe anfallen (Abbildung 34).

und Anilin sehr langsam verlaufen, diese jedoch durch die Zugabe von Zinkchlorid beschleunigt oder sogar erst möglich gemacht werden können.^[92] Die Darstellung der Verbindungen **27** und **35** gelingt durch Zusatz eines aus ZnCl_2^* und 4-Methoxyanilin **19** synthetisierten Zinksalzes, dem Bis-(4-methoxyanilin)zink(II)chlorid **19a**. Die hygroskopische Wirkung des Zinkchlorids ist bei dem neuen Additionssalz nicht mehr vorhanden.^[92] Dementsprechend übernimmt Untersuchungen zufolge das ZnCl_2 -Diamin die Funktion eines Aminüberträgers, nicht zuletzt weil die Reaktion nur mit einem dem Salzzusatz entsprechenden Überschuss an Amin abläuft und das Katalysatorsalz am Ende der Reaktion zurückbleibt. Ob das mit dem Keton reagierende Amin aus dem Salz stammt oder aus dem Aminüberschuss kommt, ist nicht geklärt.

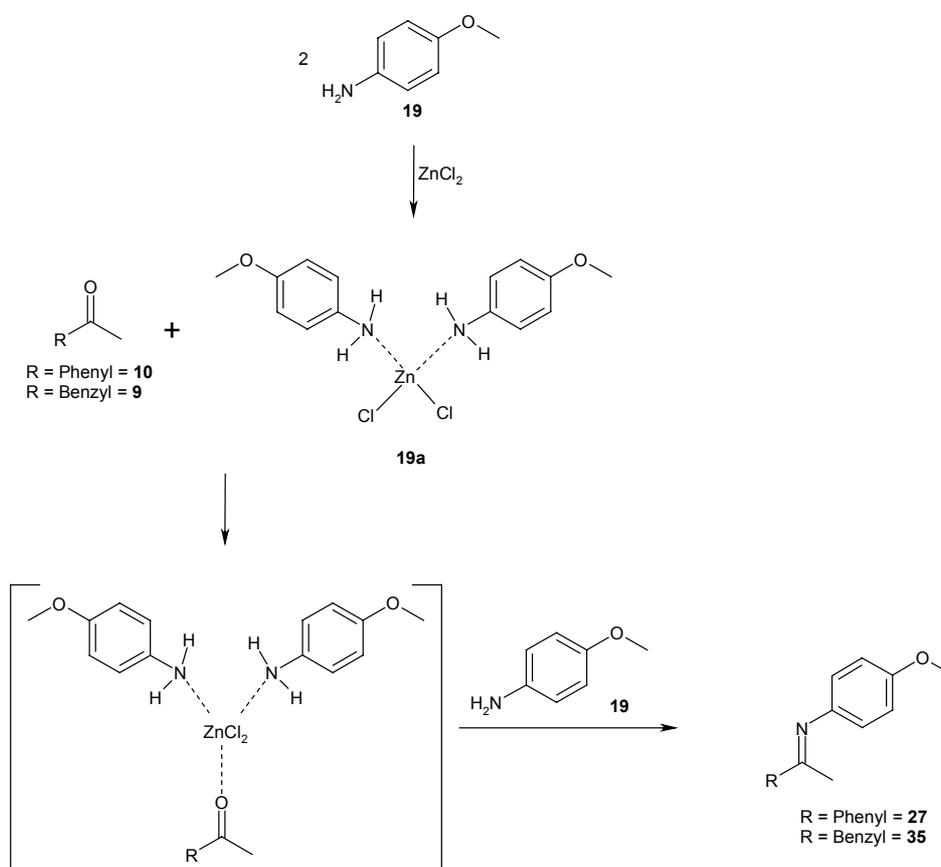


Abbildung 36: Postulierter Reaktionsverlauf der Synthese von N-(1-Phenylethyliden)-4-methoxyanilin **27** und N-(1-Benzylethyliden)-4-methoxyanilin **35**. Als Zwischenprodukt bildet sich wahrscheinlich eine Anlagerungsverbindung aus ZnCl_2 , Amin und Keton.

Frühere Annahmen, dass sich als Übergangszustand ein Salz der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2(\text{Amin})_n$ mit $n > 2$ bildet, konnten nicht bestätigt werden, da sich herausgestellt hat,

* Zinkchlorid verbindet sich auch mit Ketonen zu Additionsverbindungen der Art $\text{ZnCl}_2(\text{Keton})$. Diese sind jedoch nicht besonders stabil. Sie zersetzen sich bei Aminzugabe zu Keton und $\text{ZnCl}_2(\text{Amin})_2$.^[92]

dass bei Aminzusatz zu einer auf 160 °C erhitzten ZnCl_2 (Keton)-Verbindung sofort das Imin gebildet wird.

Die Umsetzungen des aliphatischen Ketons Butanon **6** ergeben die Verbindungen **36** bis **40**, welche zur Butanon-Gruppe gehören (Abbildung 37). Sie stellen in den meisten Fällen farblose, leicht viskose Flüssigkeiten dar, die problemlos im Vakuum destillativ gereinigt werden können.

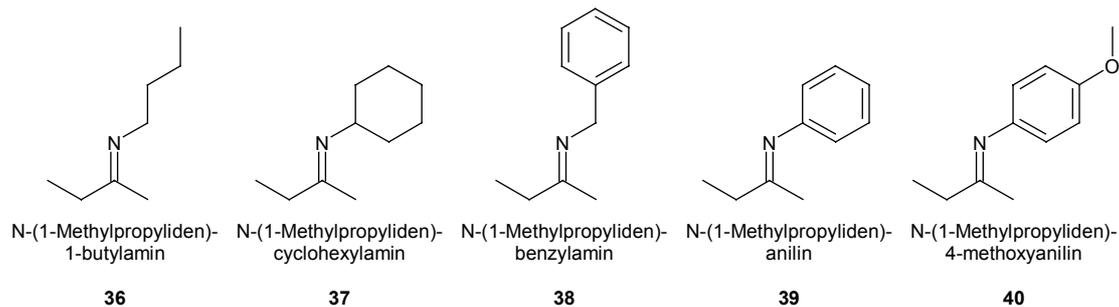


Abbildung 37: Monoketimine der Butanon-Gruppe.

Obwohl die C=N-Doppelbindung der Ketimine sterisch nicht so stark abgeschirmt ist wie bei den Produkten der vorherigen Gruppen, findet bei Lagerung ohne Schutzgasatmosphäre eine feuchtigkeitsinitiierte Rückspaltung zu den Edukten nur in geringem Umfang statt. Diese Eigenschaft besitzen auch die Verbindungen **41** bis **46** der 3-Pentanon-Gruppe (Abbildung 38). Sie können ebenfalls als farblose, leicht viskose Substanzen isoliert werden.

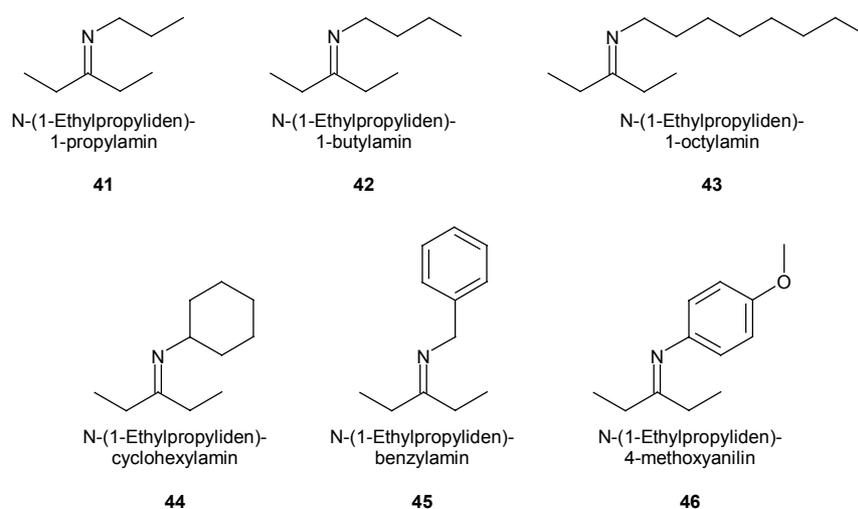


Abbildung 38: Monoketimine der 3-Pentanon-Gruppe.

Die cycloaliphatischen Vertreter entstehen durch die Umsetzung der Amine mit Cyclohexanon **8** und sind in der Cyclohexanon-Gruppe zusammengefasst (Abbildung 39). Ihr Erscheinungsbild ist mit den Ketiminen der beiden aliphatischen Gruppen identisch.

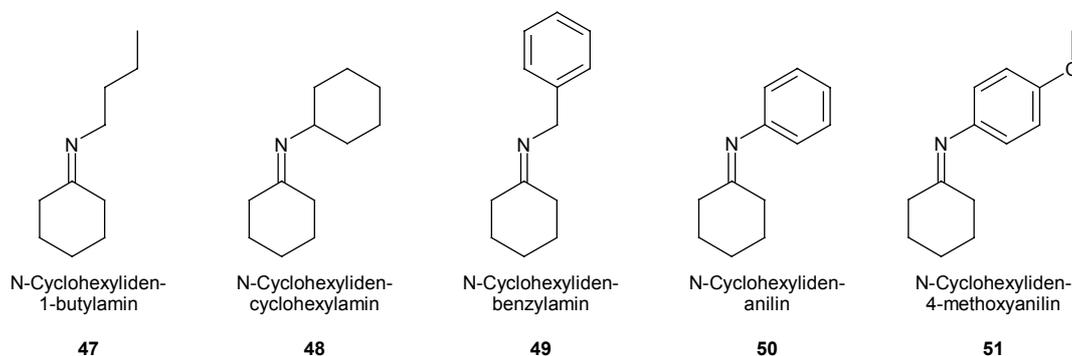


Abbildung 39: Monoketimine der Cyclohexanon-Gruppe.

Zu den Ausnahmen in der allgemeinen Darstellungsmethode gehört die Synthese von N-(1-Ethylpropyliden)-1-propylamin **41**, die ebenfalls am Wasserabscheider nicht durchführbar ist, da das n-Propylamin **13** mit 49 °C einen zu niedrigen Siedepunkt besitzt. Es destilliert bereits aus der Reaktionslösung ab, bevor das Reaktionswasser entfernt werden kann. Diese Verbindung wird deshalb mit Hilfe der TiCl_4 -Methode hergestellt. Hierbei wird in eine Lösung aus Keton, Amin und Toluol eine toluolische TiCl_4 -Lösung eingeleitet, wobei das Titan-tetrachlorid sowohl Katalysatoreigenschaften hat als auch das Reaktionswasser durch Bildung von TiO_2 aus dem Reaktionsgemisch entfernt (Abbildung 27). Durch die Adsorptionskraft des Dioxids muss das gebildete Imin durch mehrmaliges Waschen gesammelt werden. Hierdurch sind größere Ausbeuteverluste in der Aufarbeitung und Isolierung des Produkts zu verzeichnen als bei der Reaktion am Wasserabscheider.

4.3 Imin-Enamin-Tautomerie

Die Ketimine liegen – wie die Ketone – in zwei tautomeren Formen vor. Spricht man bei

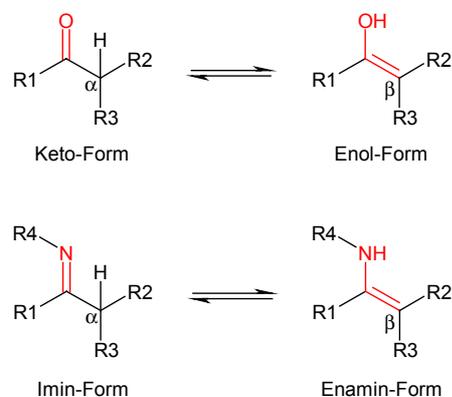


Abbildung 40: Tautomere Formen bei Ketonen und Ketiminen.

den Carbonylverbindungen von den Keto- und Enol-Formen, so heißen die entsprechenden Verbindungen der Ketimine Imin- und Enamin-Tautomer. Eine Tautomerie kann nur dann auftreten, wenn auf einer Seite der C=O- bzw. C=N-Doppelbindung mindestens ein α -H-Atom vorhanden ist. Befindet sich kein Wasserstoffatom an den beiden α -C-Atomen, so kann kein tautomeres Gleichgewicht eingestellt werden und die Verbindung liegt nur in der Keto- oder Imin-Form vor (Abbildung 40).

Die Imin-Enamin-Tautomerie wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Eine Stabilisierungsmöglichkeit des Enamins gegenüber dem Imin besteht in der Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff des Doppelbindungssystems (Abbildung 41). So sind beispielsweise alle Substituenten am β -Kohlenstoffatom* der Doppelbindung, die eine negative Ladung übernehmen können, in der Lage, das konjugierte System zu vergrößern und damit das Enamin zu stabilisieren. Jedoch hängt die Enaminstabilisierung nicht nur von der Fähigkeit des β -Substituenten ab, Elektronen anzuziehen, sondern auch von der Fähigkeit des Enamin-Stickstoffs, Elektronen zur Verfügung zu stellen.^[93]

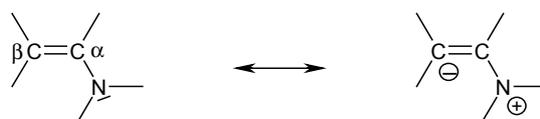


Abbildung 41: Die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in das Doppelbindungssystem führt zur Stabilisierung der Enamin-Struktur.

Der Phenylring am β -Kohlenstoffatom hat starke destabilisierende Wirkung auf das Enamin. Der Phenylring am Stickstoffatom dagegen konkurriert mit der Enamin-Doppelbindung um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (Abbildung 42). Untersuchungen haben ergeben, dass die Delokalisation in den Phenylkern überwiegt.^[93]

* Das β -C-Atom des Enamins ist identisch mit dem α -C-Atom des Imins.

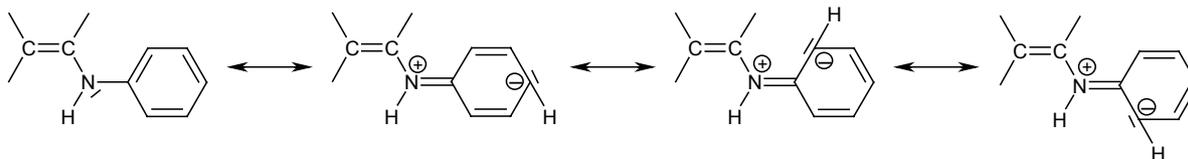


Abbildung 42: Die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in den N-Aryl-Substituenten führt zur Stabilisierung der Enamin-Struktur.

Der Anteil der Delokalisation in den Phenylkern hängt von dessen Substitution ab. Substituenten mit negativen σ -Werten*, die den Enamin-Stickstoff basischer machen, wirken destabilisierend. Je positiver der σ -Wert, desto größer ist der Energiegewinn. Da die Wechselwirkung^[94] zwischen den π -Orbitalen des aromatischen Systems und dem sp^2 -Orbital, in dem sich das freie Elektronenpaar des entsprechenden Imins befindet, gering ist, wird die Stabilisierung nur durch die σ -Werte bestimmt.^[93, 95]

4.4 E/Z-Isomerie

Durch die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs im Imin kann das Molekül in zwei isomeren Formen auftreten, in der E- und der Z-Konfiguration, wobei sich die Begriffe† E (entgegen) und Z (zusammen) auf die Lage des N-Substituenten und den größeren Alkylsubstituenten am Imino-Kohlenstoff beziehen.^[96] Die synthetisierten Monoketimine liegen folglich als Isomerengemische vor. Das IR-Spektrum enthält keine Hinweise darauf, jedoch sind sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die einzelnen Isomere unterscheidbar. Die Isomerisierungsenergie bei N-Alkyliminen liegt bei 84-126 kJ/mol.^[97] Für den Ablauf der Interkonversion werden in der Literatur^[98, 99, 100] mehrere Mechanismen diskutiert. Untersuchungen von D. WURMB-GERLICH ET AL.^[101] haben ergeben, dass eine Isomerie nur dann auftritt, wenn die Substituenten am Imino-Kohlenstoff von gleicher oder ähnlicher Raumerfüllung sind. Aus diesem Grund sind bei Aldiminen bisher keine Isomerengemische nachgewiesen worden.^[102]

* Für die Methoxy-Gruppe in Verbindung **19** ist $\sigma_p = -0,27$.

† Von der älteren, manchmal zu Konfusion führenden *syn/anti*-Nomenklatur wird abgesehen, sondern die E/Z-Nomenklatur verwendet.

Bisherige Untersuchungen haben ergeben, dass in der Regel die Signale *cis*-ständiger Protonen von Alkylgruppen bei höherem Feld liegen als die *trans*-ständiger. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **40** kann diese Aussage bestätigt werden (Abbildung 43).

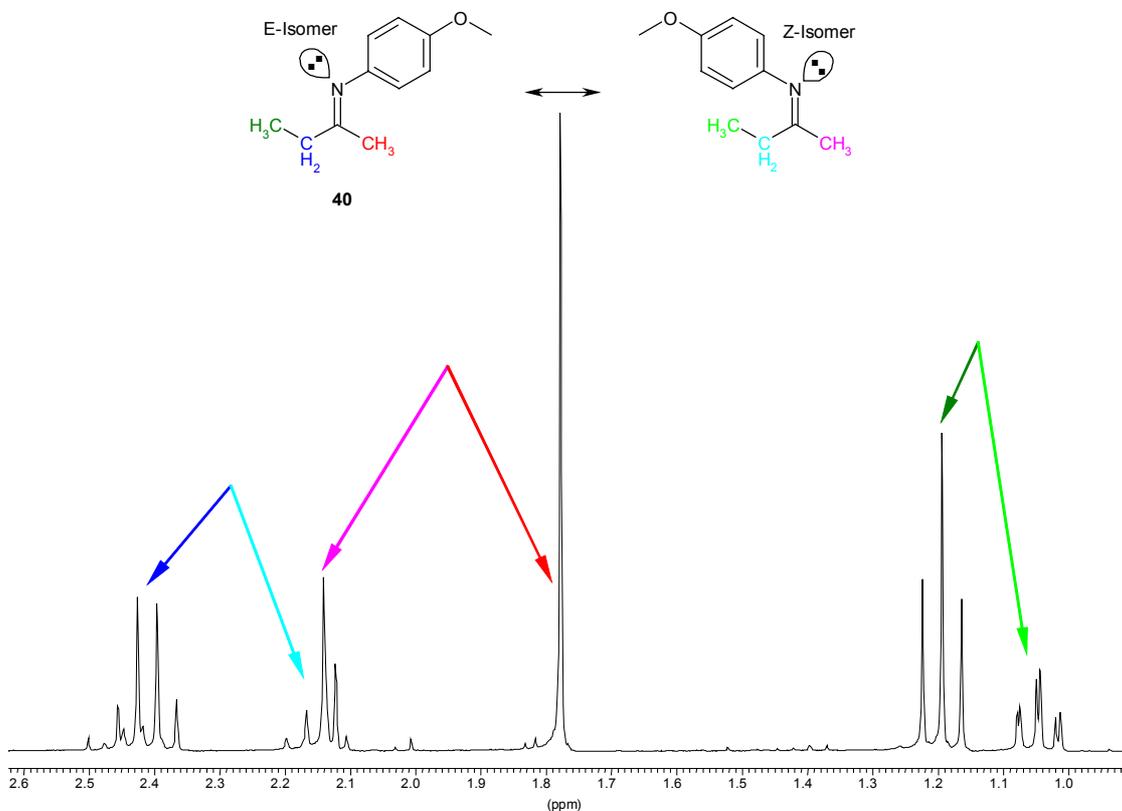


Abbildung 43: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **40**.

Die beiden Singulets der α -Methylgruppe liegen bei $\delta = 1,78$ ppm und $\delta = 2,14$ ppm. Zwei Quartetts bei $\delta = 2,15$ ppm und $\delta = 2,43$ ppm werden von der α -Methylengruppe und zwei Triplets bei $\delta = 1,04$ ppm sowie $\delta = 1,20$ ppm von der β -Methylgruppe erzeugt. Aus sterischen Betrachtungen heraus ist ein leichter Überschuss des E-Isomers im Gemisch zu erwarten. Die Auswertung der Integrale ergibt ein Mischungsverhältnis E/Z von 64:36. Dadurch kann bestätigt werden, dass die stärkeren Signale des Triplets und des Quartetts – jeweils bei tieferem Feld liegend – zur Ethylgruppe des E-Isomers gehören, denn sie stehen *trans* zum Stickstoffsubstituenten. Die α -Methylgruppe dagegen steht im E-Isomer *cis* zum N-Substituenten und ihr Signal (Singulett) liegt damit bei höherem Feld.^[93]

Eine weitere Möglichkeit der Signalzuordnung basiert auf der Größe der Fernkopplungskonstanten über die C=N-Doppelbindung. Jedoch können diese Fernkopplungen durch variierende Linienbreiten nicht immer exakt im Spektrum aufgelöst werden.

4.5 Charakterisierung und Reinheit

Die Kondensation von Amin und Keton verläuft, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, nicht mit einem vollständigen Umsatz. Trotz der Entfernung des gebildeten Reaktionswassers verbleiben in der eingeeengten Reaktionslösung bzw. dem Rohprodukt der eventuell zugesetzte Katalysator, der nicht umgesetzte Teil der Edukte und Nebenprodukte. Die Trennung dieses Stoffgemisches erfolgt durch eine fraktionierte Vakuumdestillation. Die synthetisierten Monoketimine sind thermisch so stabil, dass eine Reinigung – auch viskoser Produkte – ohne größere Probleme gelingt. Im Normalfall werden sie nach der Destillation DC-rein erhalten. Zur ersten Charakterisierung dient das IR-Spektrum, welches in drei wichtigen Bereichen Informationen zu eventuellen Edukten oder Rückspaltungsprodukten gibt.

Die strukturbestimmende C=N-Doppelbindung erzeugt eine starke Absorptionsbande* zwischen 1660 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} . Die Lage der C=N-Bande im IR-Spektrum von Ketimin **24** (Abbildung 44) ist, typisch für aromatische Imine, im unteren Wellenzahlenbereich. Eventuell ist eine Oberschwingungsbande bei ca. 3300 cm^{-1} zu verzeichnen. Entscheidend für die Reinheit des Produkts ist jedoch das Fehlen der Carbonyl-Absorptionsbande im Bereich von $1750\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, sowie der Aminbande bei ca. 3400 cm^{-1} und im Bereich von $820\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Treten Aminbanden auf, bei gleichzeitigem Fehlen einer Ketonbande, so ist dies ein Indiz dafür, dass das Imin im Gleichgewicht mit dem tautomeren Enamin vorliegt.

* Je größer der Doppelbindungscharakter der C=N-Bindung ist, desto stärker wird die Absorptionsbande zu größeren Wellenzahlen verschoben.

Im Gegensatz dazu ist im Spektrum der noch mit den Edukten verunreinigten Verbindung **24** (Abbildung 45) deutlich eine Keton-Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1689 cm^{-1} sowie – im Vergleich zur reinen Verbindung – ein minimaler Ansatz einer Bande im Bereich von 3300 cm^{-1} zu erkennen. Da die Absorptionsbande einer Carbonylgruppe sehr intensiv im Spektrum erscheint, handelt es sich im gezeigten Beispiel nur um eine sehr geringe Verunreinigung.

Ein Vergleich der FT-IR-Spektren der Verbindungen **39** (Abbildung 46) und **40** (Abbildung 47) zeigt den Einfluss der p-Methoxy-Gruppe am N-Aryl-Substituenten auf die Enaminbildung. In beiden Spektren fehlen die Ketonbanden im Bereich von 1720 cm^{-1} , so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei Aufnahme der Spektren keine Rückspaltung des Imins in die Edukte aufgetreten ist. Im Spektrum von **39** sind die Aminbanden* bei Wellenzahlen von 3453 cm^{-1} , 3346 cm^{-1} und 744 cm^{-1} zu finden, die Iminbande liegt bei 1660 cm^{-1} , wobei die 3346 -Bande etwa 20 % der Iminbanden-Intensität besitzt.

Im Spektrum von Ketimin **40** sind die Aminbanden bei Wellenzahlen von 3434 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} und 751 cm^{-1} zu erkennen, die Iminbande liegt bei 1659 cm^{-1} . Hier besitzt die 3359 -Bande nur etwa 11 % der Iminbanden-Intensität. Im Vergleich dazu tritt bei Verbindung **24** keine Tautomerie auf bzw. nur in so geringem Umfang, dass sie im IR-Spektrum (Abbildung 44) nicht beobachtet werden kann. Begründet werden kann dieser Effekt mit der schlechteren Delokalisation des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom im Enamin-Tautomer durch die N-Alkylkette. Die N-Arylsubstituenten von **39** und **40** dagegen stabilisieren die Enamin-Form durch Delokalisierung (Abbildung 42).

* Bei sekundären Aminen, wie sie in Enaminen vorkommen, ist die Bande im Fingerprint-Bereich zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

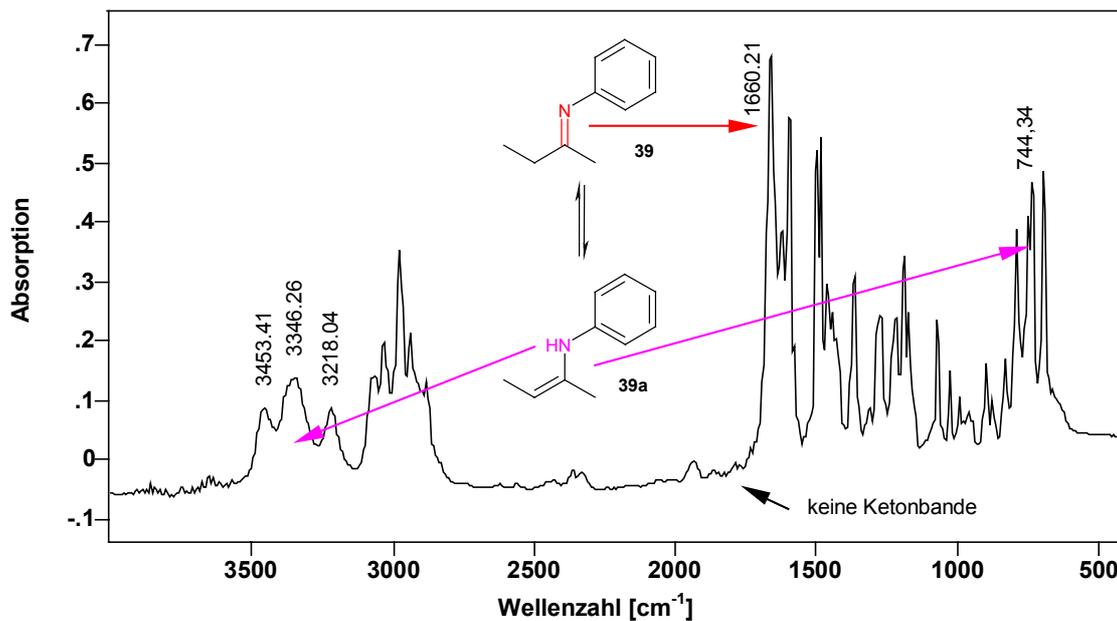


Abbildung 46: FT-IR-Spektrum von Verbindung 39.

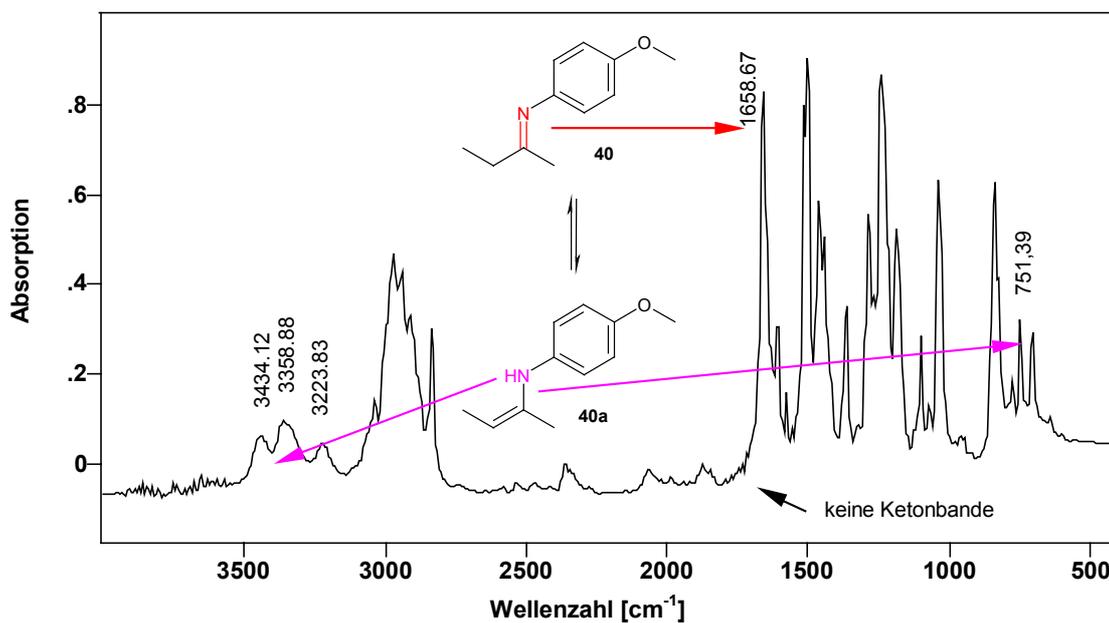


Abbildung 47: FT-IR-Spektrum von Verbindung 40.

Die zweite Methode zur Charakterisierung der Produkte ist die NMR-Spektroskopie. Das ^1H -NMR-Spektrum von **24** besitzt keinen Peak im Bereich von $\delta = 3,5-6$ ppm, der auf eine C=C-Doppelbindung in einem Enamin-Molekül hinweist. Ebenso wenig ist ein deutliches Signal für ein NH-Proton vorhanden. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindung

geben folglich nur Hinweise auf die Imin-Form. Die E/Z-Isomerie hingegen ist in diesem Spektrum erkennbar. Aus der Lage der Peaks ist zu schließen, dass es sich hauptsächlich um das E-Isomer handelt, denn einerseits liegt das intensivere Singulett der α -Methylgruppe (B) bei höherem Feld und andererseits alle übrigen intensiveren Multipletts (C bis F) jeweils bei tieferem Feld. Da sich die beiden Carbonylsubstituenten stark in der Größe unterscheiden, ist das Gleichgewicht zur Seite des E-Isomers verschoben.

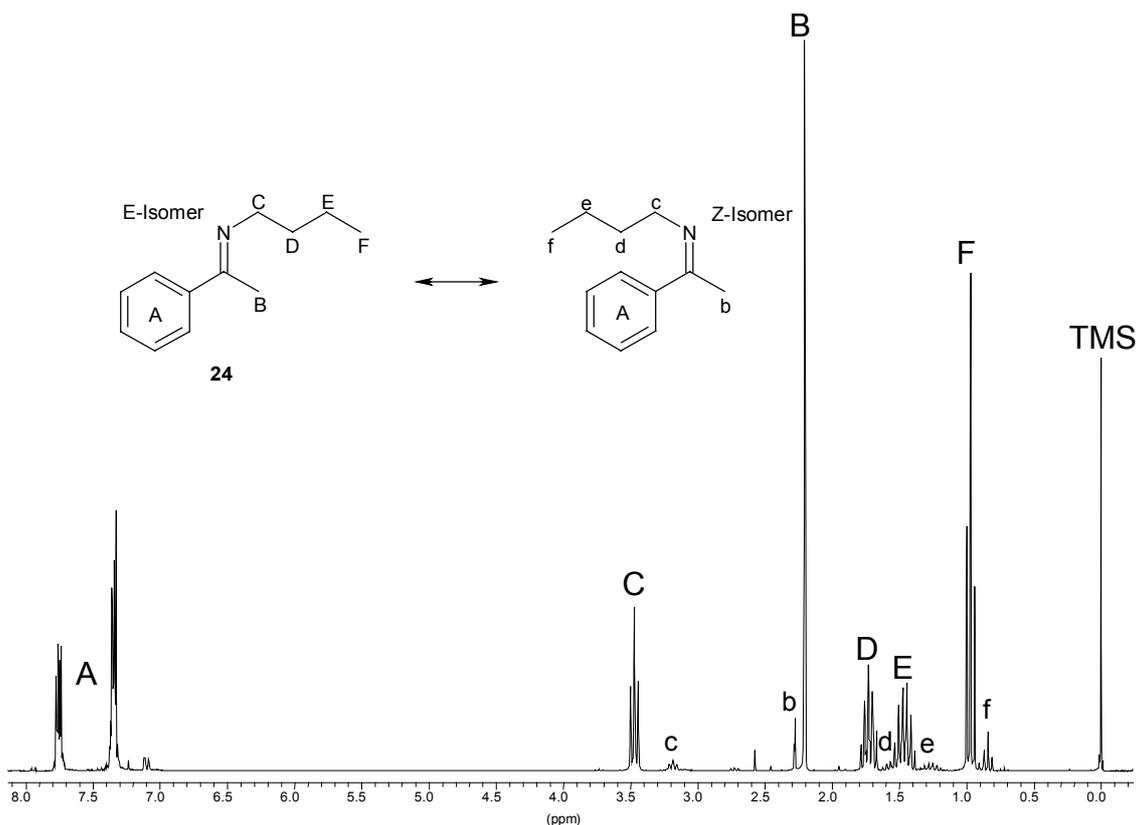


Abbildung 48: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **24**. Die Substanz wurde in CDCl₃ vermessen.

Wie bereits in den IR-Spektren von **39** (Abbildung 46) und **40** (Abbildung 47) gezeigt, sind auch in den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen Signale der NH-Protonen deutlich sichtbar. Das ¹H-Spektrum des Ketimins **39** (Abbildung 49) besitzt ein breites Singulett bei $\delta = 3,63$ ppm. Nach Auswertung der Integrale ergibt sich, dass die Signale für das NH-Proton und für das olefinische Proton zusammenfallen. Weiterhin erhält man aus Integralberechnungen ein Imin/Enamin-Verhältnis von 55:45. Desweiteren ist in diesem Spektrum die E/Z-Isomerie deutlich zu erkennen. Da sich die beiden Substituenten (Methyl- und Ethyl-Gruppe) am Carbonylkohlenstoffatom bezüglich ihrer räumlichen Ausdehnung nur sehr wenig voneinander unterscheiden, ergibt sich ein wesentlich höherer Anteil der Z-Verbindung im Isomerengemisch.

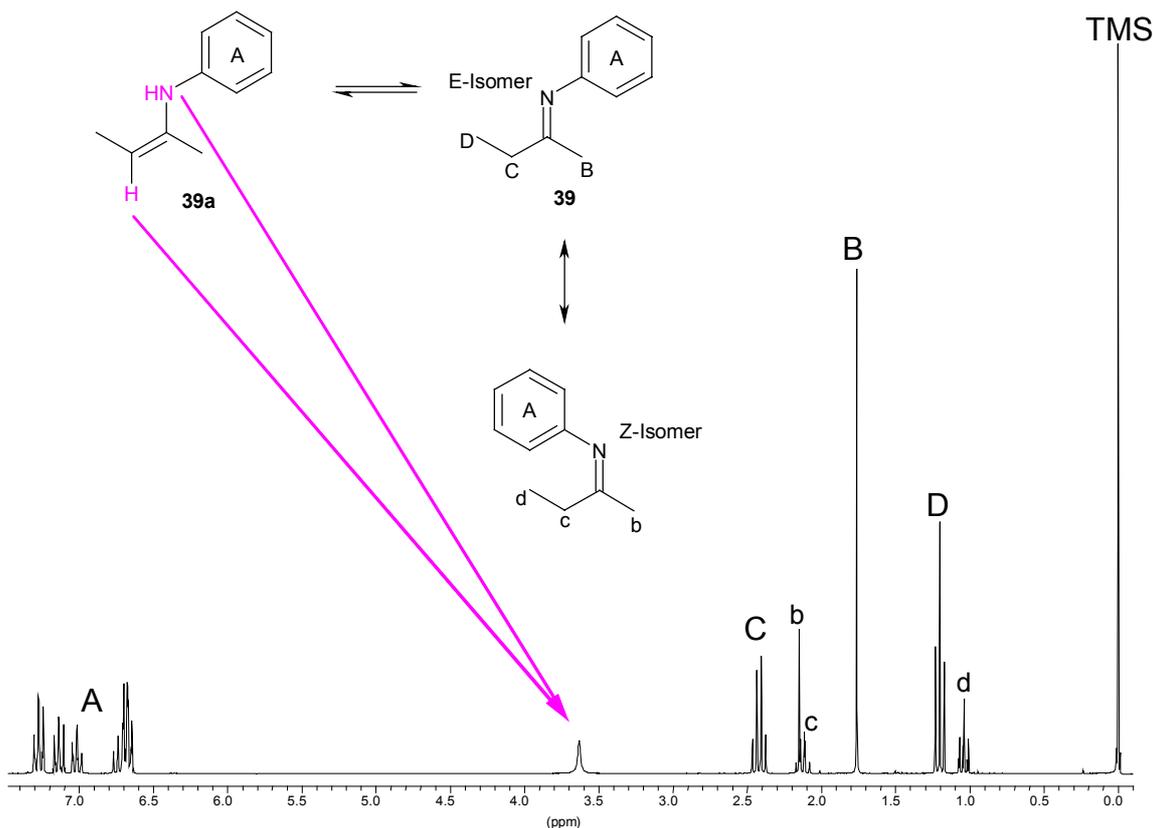


Abbildung 49: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **39**. Die Substanz wurde in CDCl₃ vermessen.

Die bereits angesprochene destabilisierende Wirkung der Methoxy-Gruppe auf die Enamin-Form **40a** zeigt sich auch im ¹H-Spektrum dieser Verbindung (Abbildung 50). Ein breites Singulett bei $\delta = 3,44$ ppm deutet auf die Anwesenheit des NH-Protons sowie des olefinischen Protons hin. Aus Integralbetrachtungen ergibt sich ein Imin/Enamin-Verhältnis von 73:27 für Ketimin **40**. Damit lassen sich die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse zwischen den Amin*- und Imin-Absorptionsbanden der IR-Spektren von **39** und **40** durch die Ermittlung der Imin/Enamin-Mischung in den ¹H-NMR-Spektren bestätigen. Die Verhältnisse der Enamine **39a** und **40a** untereinander sind mit 20:11 (IR) und 45:27 (NMR) nahezu gleich groß.

* Genauer Enamin-Absorptionsbande.

Die Betrachtung des Isomerenverhältnisses E/Z ergibt nahezu identische Werte gegenüber Verbindung **39**. Auch die Verschiebung der Signale wird durch die zusätzliche Methoxy-Gruppe nicht beeinflusst. Durch Vergleich mit den NMR-Daten des Ketimins **27** (Austausch des Ethylrests in **40** durch einen Phenylrest) ist das Singulett der Methoxygruppenprotonen im E-Isomer zu tiefem Feld verschoben.

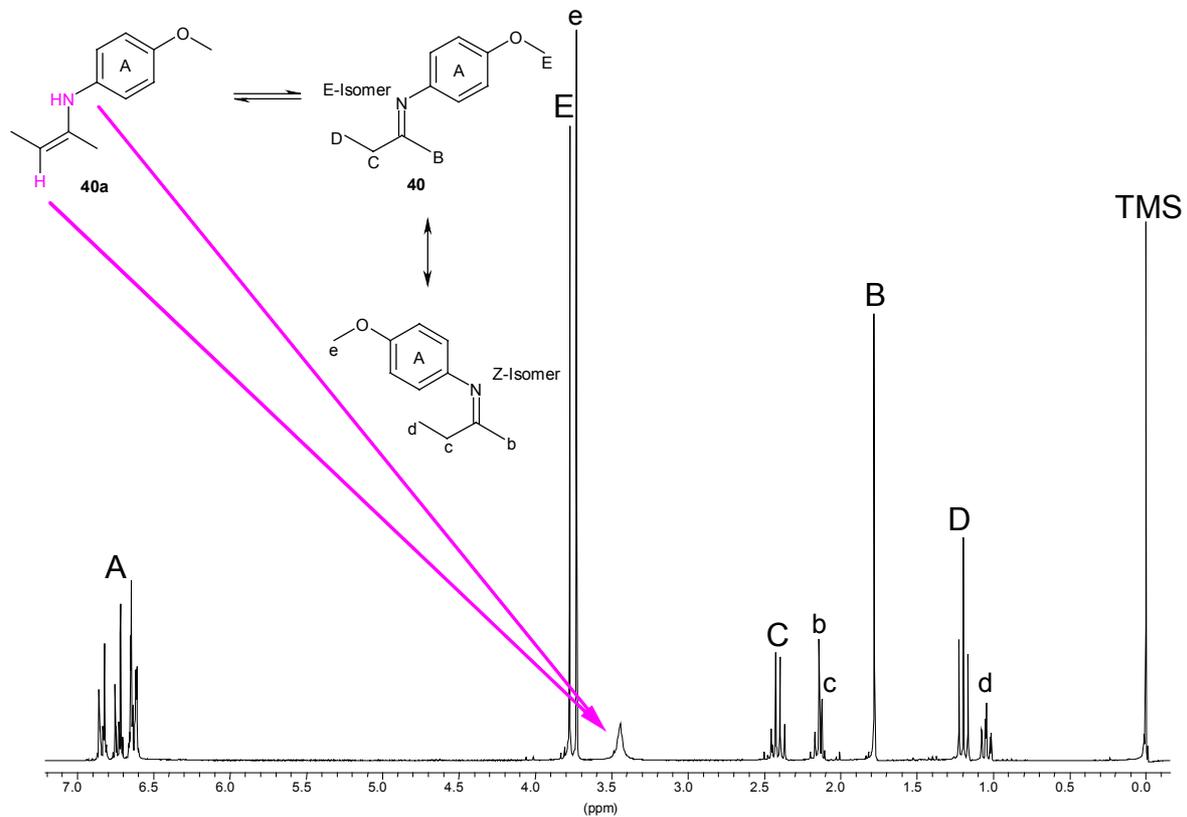


Abbildung 50: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **40**. Die Substanz wurde in CDCl₃ vermessen.

4.6 DTA-Untersuchungen der Ketimin-Isocyanat-Reaktion

Die synthetisierten und in Kapitel 4.1 aufgeführten Monoketimine werden mit Phenylisocyanat versetzt und durch Erwärmung zur Reaktion gebracht. Diese wird mittels DTA-Messung überwacht und aufgezeichnet. Die aus den Kurvenverläufen ermittelten Daten werden für die späteren Umsetzungen im Labormaßstab berücksichtigt. Untersuchungen mit Methacroloylisocyanat und verschiedenen Iminen haben zu guten Ergebnissen geführt.^[89] Daher erscheint die Verwendung von Phenylisocyanat als Reaktionspartner vielversprechend, denn es ist ähnlich reaktiv und besitzt, im Gegensatz zum Methacroloylisocyanat, nur ein reaktives Zentrum.

4.6.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Abbildung 51 zeigt den schematischen Aufbau eines modifizierten Thermoanalysegeräts nach E. WIEDERHOLT^[103] (Cromel-/Alumel-Thermoelemente, 400 W-Heizblock der Firma ERSA). Dieses von der Werkstatt der Universität Bielefeld angefertigte Messgerät wurde für die DTA-Messungen herangezogen.

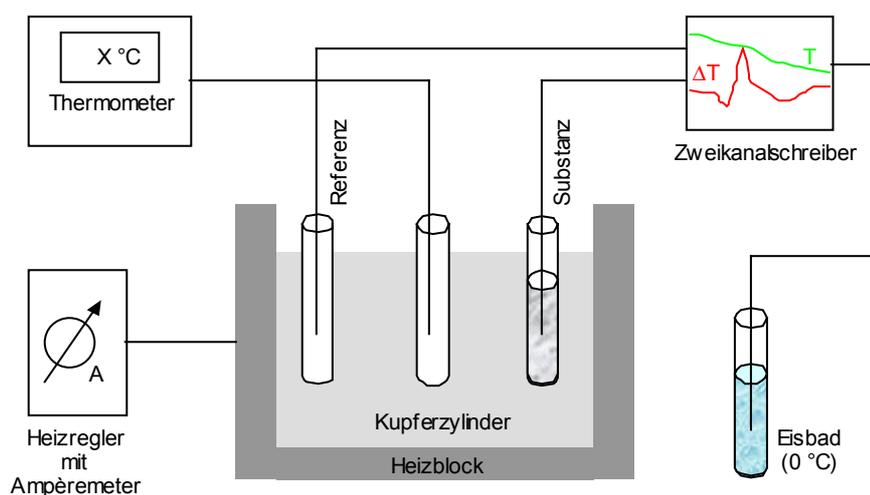


Abbildung 51: Schematischer Aufbau eines Differenzthermoanalysegeräts.

4.6.1.1 Funktionsweise

Der Wärmeumsatz einer chemischen Reaktion kann mit Hilfe einer Differenzthermoanalyse detektiert werden. Hierzu werden parallel die zu vermessende Proben- substanz sowie eine geeignete Referenzsubstanz erwärmt und die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$ gegen die Reaktionstemperatur T^* aufgezeichnet.^[104] Man bezeichnet dieses Verfahren, bei dem man die Temperaturen von endo- bzw. exothermen Vorgängen bestimmen kann, als dynamische Messung.^[105]

Entscheidend für die Aussagekraft einer DTA-Messung ist eine über den gesamten Messbereich chemisch und physikalisch inerte Referenzsubstanz, deren Wärmekapazität der der Probensubstanz weitgehend entspricht. Als geeignet für diesen Messbereich hat sich Luft erwiesen.

Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, besteht die Messapparatur aus einem beheizbaren Kupferzylinder mit jeweils einem Einlaß für die Probensubstanz, die Referenzsubstanz und den Temperaturfühler, der an ein Digitalthermometer angeschlossen ist, welches zur sofortigen manuellen Reaktionstemperaturbestimmung dient. Sowohl Probe als auch Referenz werden jeweils mit einem Einstechfühler zur Messung von ΔT versehen. Diese beiden Thermoelemente leiten die zwischen ihnen auftretenden Temperaturdifferenzen an den Zweikanalschreiber weiter. Der Messfühler des zweiten Kanals befindet sich in einem Eisbad mit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reaktionstemperatur, welche ebenfalls aufgezeichnet wird, ergibt sich aus der Temperaturdifferenz der Referenz und des Eisbads ($T_{\text{Reaktion}} = T_{\text{Referenz}} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mit Hilfe des Heizreglers kann durch den regulierbaren Heizstrom sowohl die Aufheizgeschwindigkeit als auch die Maximaltemperatur eingestellt werden.

* Eigentlich wird die Temperaturdifferenz als Funktion der Zeit $\Delta T = f(t)$ aufgetragen. Jedoch steht die Reaktionstemperatur T über die Aufheizgeschwindigkeit mit der Zeit in Abhängigkeit ($T = T_0 + t \cdot v_{\text{Heiz}}$).

4.6.1.2 Allgemeine Versuchsvorschrift

Das zu vermessende Probengemisch bestand aus 0,30 g des jeweiligen Monoketamins und Phenylisocyanat im Molverhältnis Isocyanat/Ketamin 2:1. Als Referenzsubstanz wurde Luft benutzt. Der Heizstrom betrug 1,5 A und die Schreiberempfindlichkeiten 1 mV (Temperaturdifferenz ΔT) sowie 20 mV (Temperatur T). Die Schreibergeschwindigkeit wurde auf 20 cm/h eingestellt. In Intervallen von 5 °C wurde die Reaktionstemperatur mittels Digitalthermometer registriert.

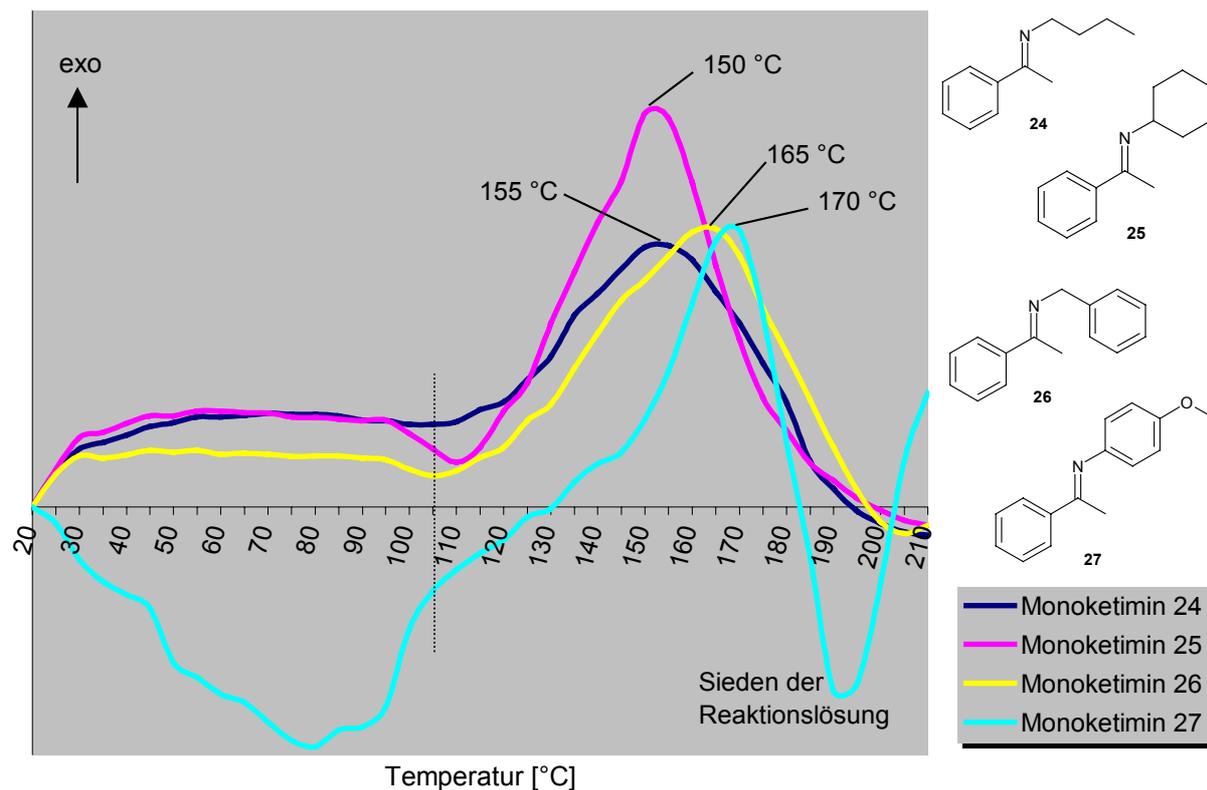
4.6.2 Das DTA-Diagramm

Bei der Auswertung der DTA-Kurven wurde eine Basislinien-Korrektur durchgeführt, um die Eigendrift des Geräteschreibers zu neutralisieren. Als Basislinie diente die DTA-Kurve von Luft gegen Luft mit identischen Geräteeinstellungen. Aufgetragen wurden im DTA-Diagramm die korrigierten relativen Geräteschreiberausschläge gegen die Reaktionstemperatur. Alle DTA-Grafiken wurden mit demselben positiven y-Achsen-Intervall erstellt, so dass grafikübergreifende Wärmetönungstendenzen sichtbar sind. Absolute Temperaturdifferenzen sind nicht ablesbar.

4.6.3 Auswertung der DTA-Diagramme

4.6.3.1 Acetophenon-Gruppe

Die DTA-Messkurven der Monoketamine **24-27** zeigen jeweils einen exothermen Ausschlag im Temperaturbereich 120-190 °C. Dabei ist die Temperatur des Maximalausschlags abhängig von der Struktur des Ketamins bzw. der im Imin enthaltenen Aminkomponente. In der Reihenfolge **25 < 24 < 26 < 27** steigt die Maximum-Temperatur an, jedoch ist allgemein bei etwa 110 °C der Beginn der exothermen Reaktionen zu beobachten. Der anfänglich endotherme Kurvenverlauf von Verbindung **27** ist mit dem Lösevorgang der Substanz in Phenylisocyanat erklärbar. Die übrigen Vertreter dieser Gruppe sind flüssig genug, um bereits beim Zusammengeben der Reaktionspartner eine homogene Mischung zu ergeben.

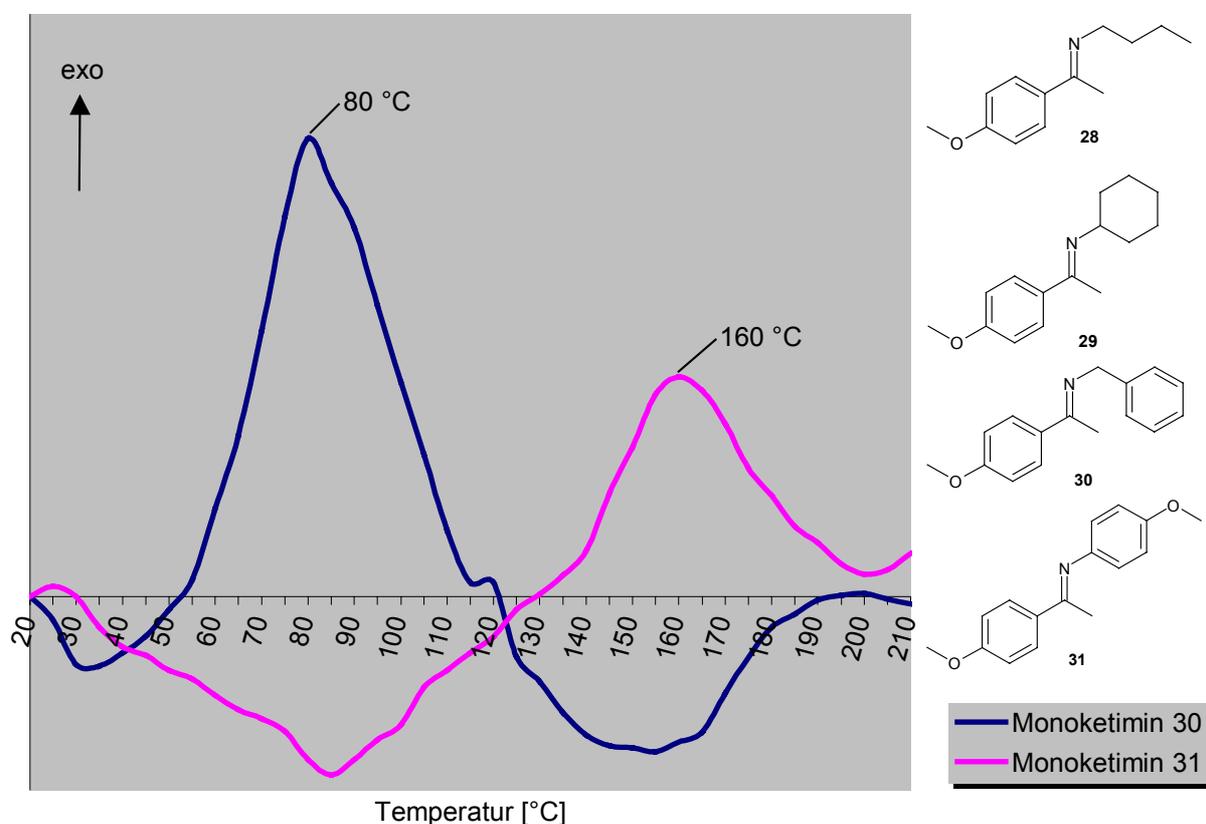


Grafik 3: DTA-Messungen der Acetophenon-Gruppe.

Da die Lage von T_{Maximum} ein Maß für die Reaktivität des verwendeten Monoketimins ist, können daraus Tendenzen abgeleitet werden, die den sterischen und elektronischen Einfluss der N-Substituenten auf die Reaktionsneigung der jeweiligen Verbindung beinhalten. Aus den IR-Spektren der Verbindungen **24-27** geht hervor, dass eine deutliche Imin-Enamin-Tautomerie nur bei **27** auftritt. Bei den übrigen drei Monoketiminen ist die Enamin-Bildung so gering, dass sie kaum im IR-Spektrum erkennbar ist. Vergleicht man die Maximum-Temperaturen in der Reihenfolge **25 < 24 < 26** mit den Strukturen der N-Substituenten Cyclohexyl < n-Butyl < Benzyl, so ergibt sich eine Kombination aus sterischer Abschirmung des Reaktionszentrums und Enamin-Stabilisierung für den Einfluss der Aminkomponente auf die Reaktivität des Ketimins. Der Cyclohexylrest ist zwar sterisch anspruchsvoller als der n-Butylrest, stabilisiert jedoch das Enamin besser. Dagegen muss 4-Methoxyphenyl als aromatischer N-Substituent getrennt von den übrigen betrachtet werden.

4.6.3.2 4-Methoxyacetophenon-Gruppe

Von den vier Ketiminen **28** bis **31** der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe reagieren **28** und **29** bereits bei Raumtemperatur mit Phenylisocyanat, so dass nur von den Umsetzungen mit **30** und **31** DTA-Kurven aufgenommen werden können. Die Lage der exothermen Kurvenmaxima ist bezüglich Ketimin **30** mit 80 °C stark zu niedrigen Temperaturen – im Vergleich zu **26** (165 °C, Grafik 3) der Acetophenon-Gruppe – verschoben. T_{Maximum} von Ketimin **31** liegt bei 160 °C. Im direkten Vergleich zur entsprechenden Verbindung **27** der Acetophenongruppe ist auch hier eine leichte Verschiebung zu niedrigerer Temperatur zu verzeichnen.

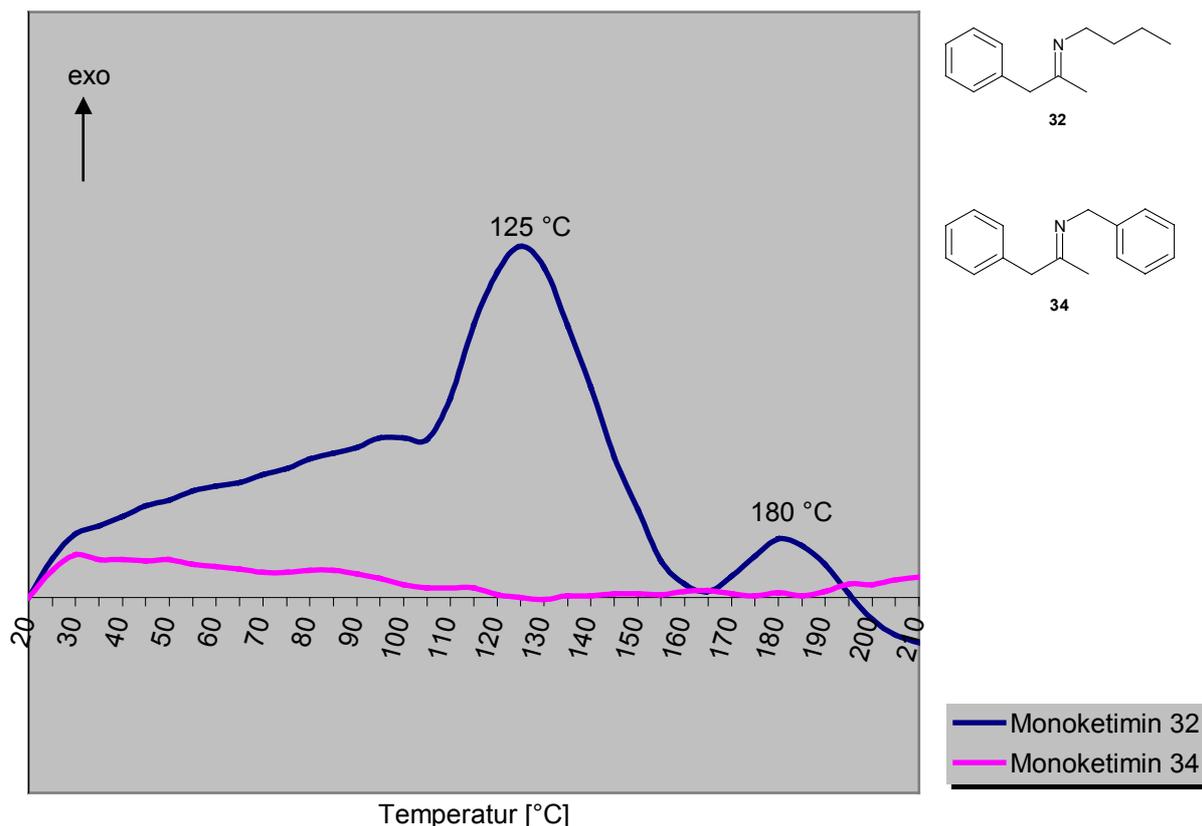


Grafik 4: DTA-Messungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe.

Ein Vergleich der T_{Maximum} -Abfolge in dieser und der Acetophenon-Gruppe zeigt, dass die relative Lage zueinander unverändert bleibt. Jedoch ist der Temperaturbereich, in dem die exothermen Maxima auftreten, deutlich verbreitert. Es wird dadurch deutlich, dass die Erhöhung der Elektronendichte der C=N-Doppelbindung, welche durch die para-Methoxy-Gruppe der Ketonkomponente bewirkt wird, zwar einen Einfluss auf die absolute, nicht aber auf die relative Reaktivität der Monoketimine gegenüber Phenylisocyanat hat.

4.6.3.3 Phenylaceton-Gruppe

Von den Verbindungen der Phenylaceton-Gruppe (Abbildung 35) ergibt nur die Phenylisocyanatumsetzung mit Ketimin **32** eine DTA-Kurve, in der zwei exotherme Maxima zu verzeichnen sind, bei 125 °C und 180 °C. Am Beispiel von **34** ist exemplarisch der Kurvenverlauf der restlichen Gruppenimine dargestellt.



Grafik 5: DTA-Messungen der Phenylaceton-Gruppe.

Betrachtet man die Struktur von N-(1-Benzylethyliden)-1-butylamin **32**, so sind zwei Enamin-Strukturen **32a** und **32b** möglich. Der Phenylring am β -C-Atom von **32a** wirkt destabilisierend auf das Enamin, so dass das Tautomer **32b** bevorzugt gebildet wird. Diese Enamin-Form ist mit denen der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe vergleichbar. Die Enamin-Stabilisierung ist zwar gering, doch wird die Reaktion nicht durch den N-Substituenten n-Butyl sterisch gehindert.

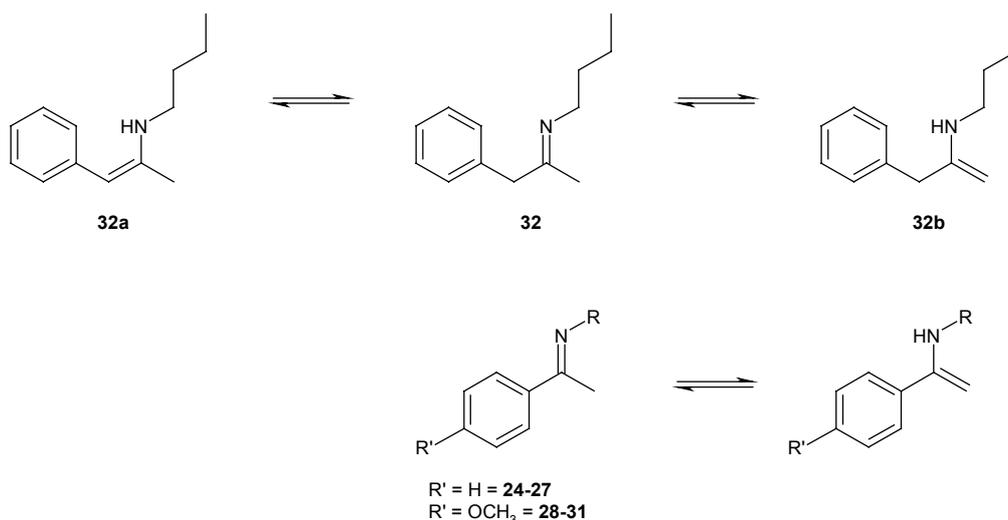
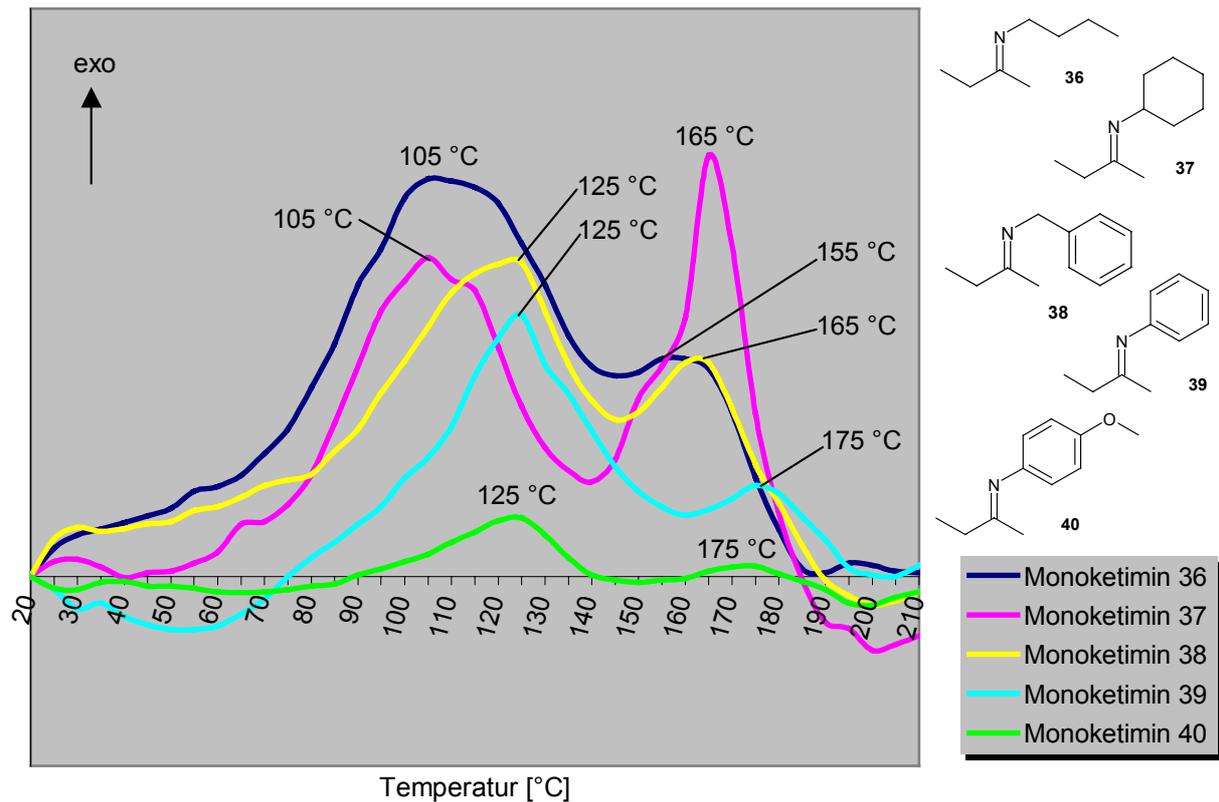


Abbildung 52: Vergleich der Enamin-Tautomere in den Gruppen Acetophenon, 4-Methoxyacetophenon und Phenylacetone.

Die Strukturanalogie zeigt sich auch darin, dass bei knapp 110 °C die exotherme Reaktion von **32** einsetzt – analog der Temperatur in der Acetophenon-Gruppe (Grafik 3). Der in jener Gruppe fehlende zweite exotherme Ausschlag lässt vermuten, dass die weitere Maximum-Temperatur von 180 °C durch die zweite mögliche Enamin-Form **32a** verursacht wird.

4.6.3.4 Butanon-Gruppe

Die DTA-Kurven der Ketimine **36** bis **40** zeigen im Gegensatz zu denen der ersten beiden Gruppen (Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe) einen doppelt exothermen Verlauf. Der erste exotherme Ausschlag ist in der Regel stärker und liegt im Temperaturbereich von 105-125 °C. Das zweite Maximum liegt bei 155-175 °C. Einzig die Kurve von Ketimin **40** zeigt – verglichen mit allen übrigen – sehr kleine Ausschläge.



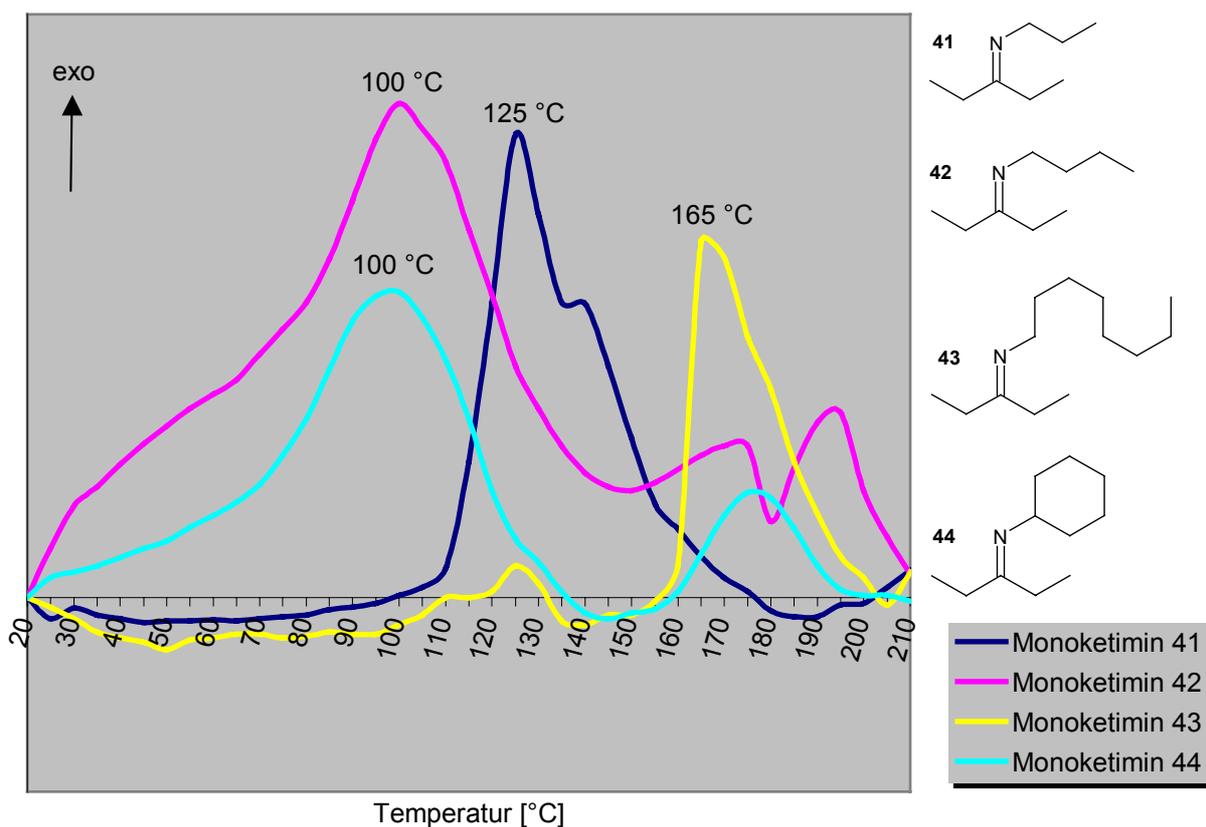
Grafik 6: DTA-Messungen der Butanon-Gruppe.

Ordnet man die Monoketimine dieser Gruppe nach aufsteigender erster Maximum-Temperatur, so ergibt sich für die aliphatisch substituierten Monoketimine die Reihenfolge $36 \leq 37 < 38$. Berücksichtigt man weiterhin die entsprechenden Aminkomponenten der Ketimine, wird deutlich, dass die Abfolge n-Butyl \leq Cyclohexyl $<$ Benzyl mit denen der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe übereinstimmt. Dementsprechend ist die Kombination aus Stabilisierung der tautomeren Enamin-Formen und sterischer Abschirmung des Reaktionszentrums wiederum ein entscheidendes Kriterium für T_{Maximum} . Beim zweiten exothermen Ausschlag in den DTA-Kurven ist ersichtlich, dass sich die bereits vorgestellte Ketimin-Abfolge wiederholt. Die einzelnen Kurven besitzen somit einen ähnlichen Verlauf, sind jedoch gegeneinander verschoben. Wie in der Acetophenon-Gruppe angedeutet, müssen die aromatisch substituierten Monoketimine separat betrachtet werden, da sie eine deutlich stärkere Enamin-Stabilisierung bewirken. Die beiden DTA-Kurven von **39** (blau) und **40** (grün) weisen zwar identische Werte für T_{Maximum} auf, doch zeigt sich durch den geringen Ausschlag in Kurve **40** die größere Enamin-Destabilisierung durch die p-Methoxy-Gruppe am N-Phenylring. Ob und inwiefern die beiden möglichen Enamin-Strukturen, die die Monoketimine dieser Gruppe ausbilden

können, verantwortlich sind für die zwei exothermen Reaktionen pro Messkurve, kann dem DTA-Diagramm nicht entnommen werden.

4.6.3.5 3-Pentanon-Gruppe

Von den sechs Monoketimininen der 3-Pentanon-Gruppe reagieren nur die aliphatisch substituierten Ketimine **41-44** mit Phenylisocyanat während der DTA-Messung. Die Kurvenverläufe sind nicht so einheitlich wie beispielsweise in der Acetophenon-Gruppe. Mit den Verbindungen **41** und **43** ergeben die Messungen bei 125 °C und 165 °C jeweils eine stark exotherme Auslenkung. Bei 100 °C besitzen die beiden Ketimine **42** und **44** ein identisches Maximum. Weitere exotherme Veränderungen sind bei Temperaturen knapp unter 200 °C zu verzeichnen.



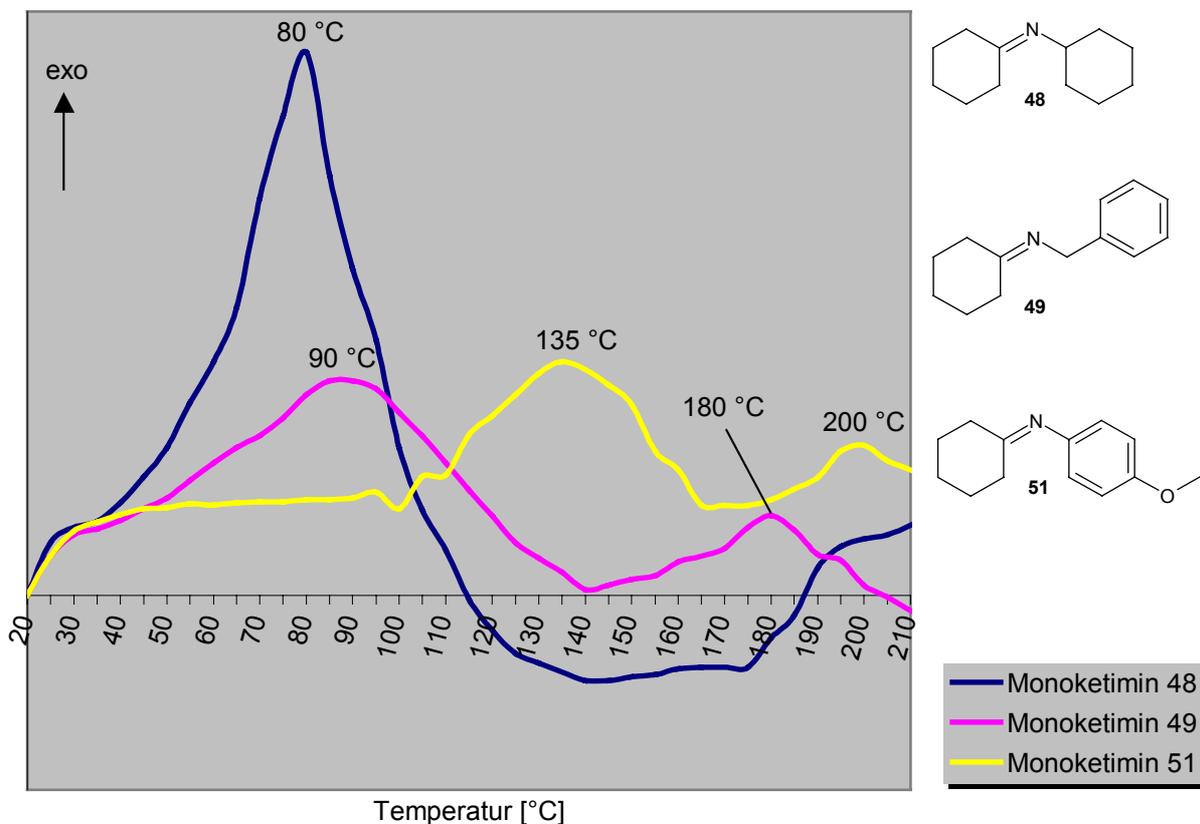
Grafik 7: DTA-Messungen der 3-Pentanon-Gruppe.

Betrachtet man die Maximum-Temperaturen der Verbindungen **41**, **42** und **43**, so zeigt sich, dass mit zunehmender Kettenlänge am Imino-Stickstoff in der Reihe Propyl (**41**) – Butyl (**42**) – Octyl (**43**) die Lage von T_{Maximum} nicht in gleicher Weise ansteigt, obwohl die

Enamin-Stabilisierungen nahezu gleich bleiben, aber die sterische Hinderung zunimmt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um unterschiedliche Reaktionen bei den einzelnen Umsetzungen handelt, denn T_{Maximum} von **42** liegt mit 100 °C nicht im vermuteten Bereich von 125-165 °C, der sich auf die Abfolge der Kettenlänge bezieht, sondern im Temperaturbereich von Verbindung **44**, wie es in den bisherigen Gruppen der Fall ist.

4.6.3.6 Cyclohexanon-Gruppe

Die Umsetzungen der Ketimine **48**, **49** und **51** mit Phenylisocyanat ergeben bei der DTA-Untersuchung auswertbare Kurven. Jedoch sind nur die Kurvenverläufe von **49** und **51** ähnlich zueinander. Sie enthalten jeweils zwei exotherme Maxima bei 90 °C und 180 °C (**49**) sowie bei 135 °C und 200 °C (**51**). Die DTA-Kurve der Verbindung **48** zeigt dagegen nur eine starke Auslenkung bei $T_{\text{Maximum}} = 80$ °C.



Grafik 8: DTA-Messungen der Cyclohexanon-Gruppe.

Der große Temperaturunterschied von einerseits 80 °C bzw. 90 °C zu 135 °C zeigt den Wechsel von aliphatisch zu aromatisch substituierten Monoketiminen an. Auch hier kann der Grund für die starke exotherme Auslenkung des Ansatzes mit Imin **48**, in Verbindung mit einem anderen Kurvenverlauf, eine abweichende Reaktion zwischen Imin und Isocyanat sein. Beim Vergleich der Molekülstrukturen der Cyclohexanon-Gruppe mit der 3-Pentanon-Gruppe zeigt sich, dass beide Verbindungsgruppen jeweils zwei gleiche Enamin-Tautomere ausbilden können.

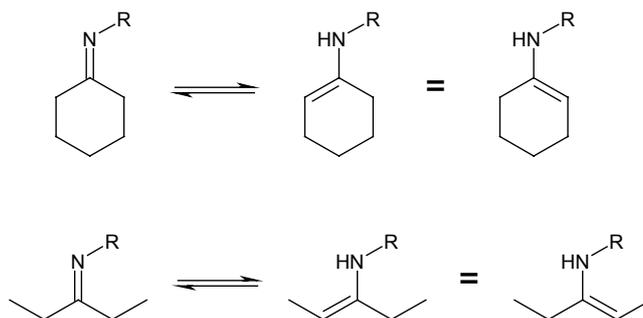


Abbildung 53: Identische tautomere Enamin-Strukturen Cyclohexanon- (oben) und 3-Pentanon-Gruppe (unten).

Eine weitere Parallele sind die Kurven der beiden analogen Verbindungen **48** und **44** (Grafik 7), die ähnliche Verläufe aufweisen. Ein bei tiefen Temperaturen (80 °C bzw. 100 °C) liegendes erstes exothermes Maximum und die Andeutung eines zweiten Maximums bei sehr hohen Temperaturen.

4.6.4 Überblick über die Gruppen

Das Ketimin-Molekül besitzt als strukturgebende Atom-Gruppierung die C=N-Doppelbindung. Dieses nucleophile Reaktionszentrum (1) ist in der Lage eine Vielzahl an Additions- und Cyclisierungsreaktionen einzugehen.^[106] Ist im Ketimin ein α -H-Atom vorhanden, so liegen die tautomeren Formen Imin und Enamin nebeneinander vor. Hierdurch werden zwei neue reaktive Stellen im Molekül erzeugt, einerseits die NH-Funktion (2) und andererseits die C=C-Doppelbindung (3). Imine, die keiner Imin-Enamin-Tautomerie unterliegen, können nur an der C=N-Doppelbindung reagieren.

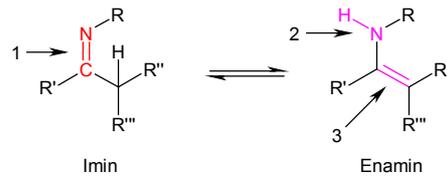


Abbildung 54: Reaktive Zentren im Ketimin-Molekül.

Aldimine auf Basis von Benzaldehyd gehören zu dieser Gruppe von Substanzen. Durch Reaktion von Phenylisocyanat mit Aldiminen – aus Benzaldehyd und Alkylaminen – erhält man die in der Literatur^[88, 107, 108] beschriebenen cyclischen Strukturen. Es treten dabei 2:1-, 1:1- und 1:2-Additionen auf.

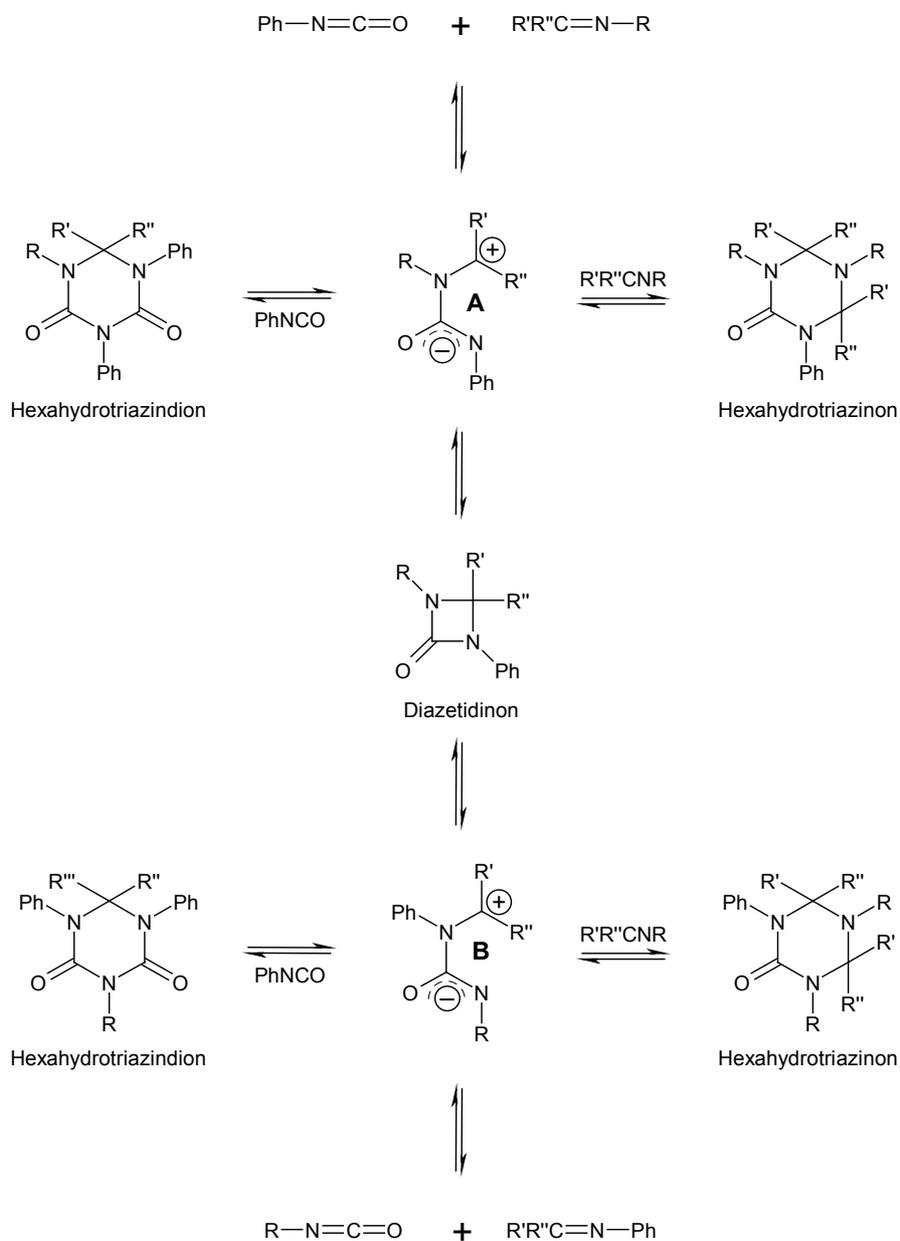


Abbildung 55: Allgemeines Reaktionsschema der 1,4-dipolaren Cycloaddition von Iminen mit Phenylisocyanat.

Analoge Umsetzungen von Phenylisocyanat mit den Ketiminen **20-23** der Benzophenon-Gruppe (Abbildung 32) ergeben bei den DTA-Messungen keine aussagekräftigen Kurven. Sie zeigen über den gesamten Messbereich von 20-210 °C weder eindeutige exo- noch endotherme Auslenkungen. Dementsprechend werden in den übrigen untersuchten Ketimin-Gruppen Reaktionen auftreten, die nicht auf der Nucleophilie der C=N-Doppelbindung beruhen. Vielmehr deuten die Kurvenverläufe darauf hin, dass die Umsetzung durch die Reaktivität der Enamin-Form gesteuert wird, welche sowohl von der Keton- als auch von der Aminkomponente des Monoketamins abhängt. Die Kombination aus Stabilisierung der Enamin-Struktur und sterischer Abschirmung des Enamins ist ein wichtiges Kriterium der Reaktion. In der Acetophenon-, 4-Methoxyacetophenon-, Butanon- und Cyclohexanon-Gruppe ist die Reaktivität der Substanz vom Imino-Substituenten in der absteigenden Reihenfolge n-Butyl \geq Cyclohexyl > Benzyl > Phenyl > 4-Methoxyphenyl abhängig. Dabei muss berücksichtigt werden, dass aliphatisch und aromatisch substituierte Monoketamine in ihrer Reaktivität zwei getrennte Gruppen bilden, denn die Enamin-Stabilisierung ist bei den aromatisch substituierten Iminen zwar größer, ihre Reaktivität aber eher geringer als die der aliphatisch substituierten Imine.

4.7 Reaktionen der Monoketimine mit Phenylisocyanat

4.7.1 Reaktionen der Acetophenon-Gruppe

Die vier Ketimine **24-27** (Grafik 3) werden entsprechend ihrer recht ähnlichen DTA-Kurvenverläufe mit der jeweils doppelt molaren Menge an Phenylisocyanat versetzt, wobei alle Ansätze eine leichte Wärmetönung zeigen, die jedoch schnell abklingt. Die gelben Reaktionsgemische verändern nach 15 h bei 110 °C ihre Farbe zu leuchtend rot. Bis auf den Ansatz mit Verbindung **27** ergeben alle übrigen bei Abkühlung auf Raumtemperatur einen Feststoff, der aus der noch flüssigen Reaktionslösung ausfällt. Dieser zum Teil farbige Feststoff liegt bereits nach Filtration und einmaliger Umkristallisation aus absolutem Ethanol als weißer Feststoff DC-rein vor. Die Ausbeuten der drei Produkte variieren sehr stark und liegen zwischen 27 % (Verbindung **24**)* und 80 % (Verbindung **25**). Der Ansatz mit Ketimin **27** zeigt zwar im DC und im IR-Spektrum eine zumindest zum Teil erfolgte Umsetzung, jedoch konnte kein Produkt isoliert werden. Durch Auswertung der Spektren (MS, IR, NMR) ergeben sich für die drei Produkte folgende Strukturen. Die Enamin-Struktur (magenta) ist in allen Verbindungen noch enthalten.

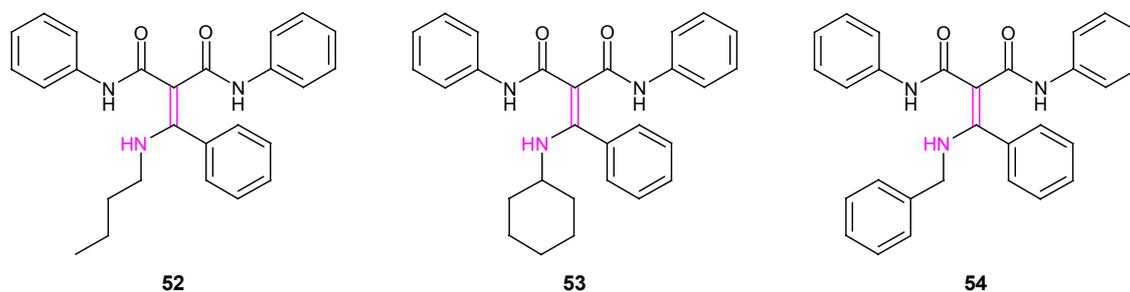


Abbildung 56: Durch Spektrenauswertung verifizierte Produkte aus den Umsetzungen der Ketimine **24-26** mit Phenylisocyanat.

Die Massenpeaks in den jeweiligen Massenspektren deuten auf eine 2:1-Umsetzung bezüglich Phenylisocyanat hin. In den FT-IR-Spektren der Produkte sind Banden im Bereich um 3335 cm^{-1} sowie 795 cm^{-1} zu erkennen, die ein Indiz für sekundäre Amine sind (Abbildung 57). Diese Banden widerlegen die Bildung eines cyclischen Triazin-Derivats (Abbildung 55), in dem keine NH-Gruppierung vorhanden ist.

* Erste Anzeichen von Zersetzungsprodukten in der Reaktionslösung sind für die niedrige Ausbeute verantwortlich.

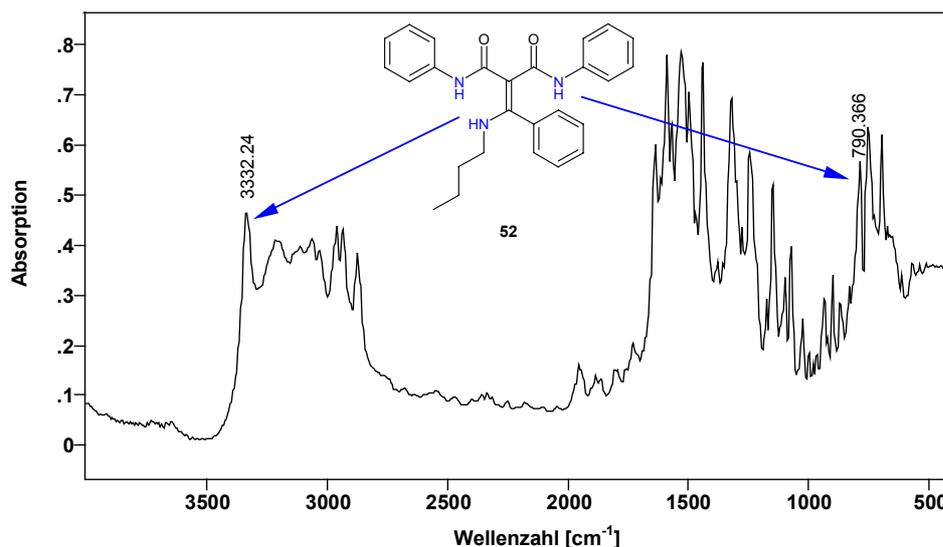


Abbildung 57: FT-IR-Spektrum von 2-(Butyl-1-amino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **52**.

Die Bildung eines Hexahydrotriazindions kann sowohl aus diesem Grund, als auch aus der Tatsache, dass sich im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal für ein quartäres C-Atom im Bereich von $\delta = 60\text{-}80$ ppm (Abbildung 58) befindet, ausgeschlossen werden. Im ^{13}C -Spektrum der Verbindung **52** können weiterhin mit Hilfe des ^{13}C -DEPT-Spektrums sieben quartäre C-Atome identifiziert und zugeordnet werden. Bei gleicher 2:1-Umsetzung zum Hexahydrotriazindion ergeben sich jedoch nur sechs quartäre C-Atome.

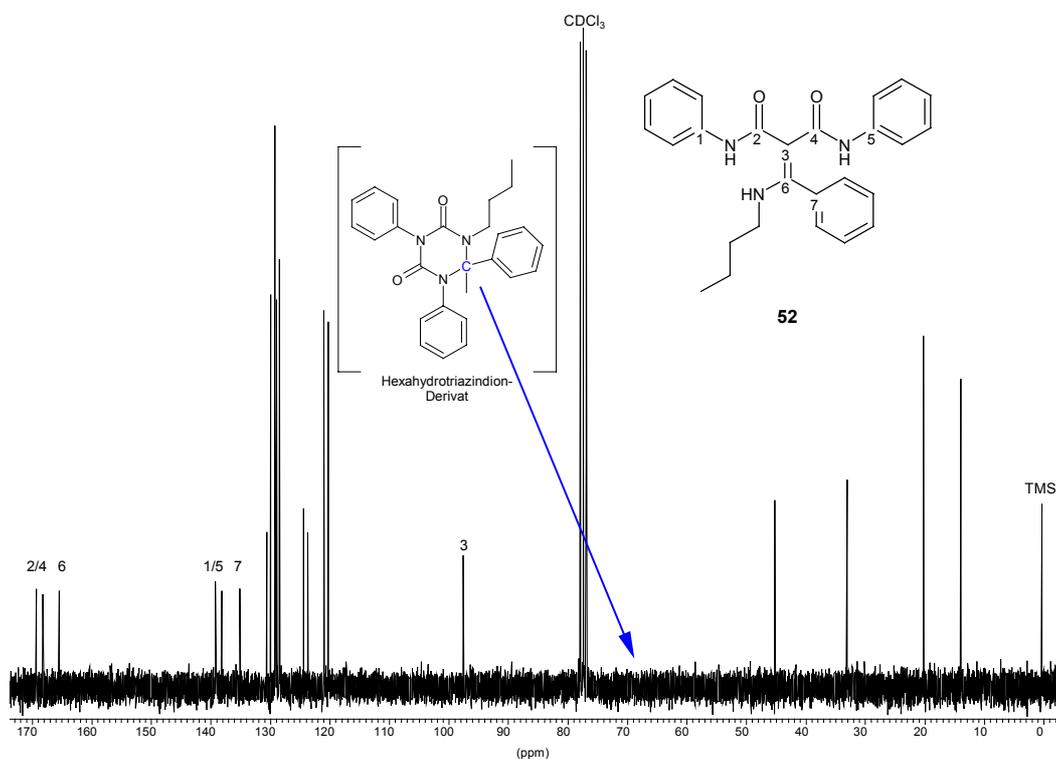


Abbildung 58: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **52**. Gemessen in CDCl_3 .

In Analogie zu den NH-Absorptionsbanden im IR-Spektrum (Abbildung 57), sind auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **52** (Abbildung 59) drei Signale bei $\delta = 6,54$ ppm, $\delta = 10,77$ ppm und $\delta = 11,00$ ppm den NH-Protonen zuzuordnen.

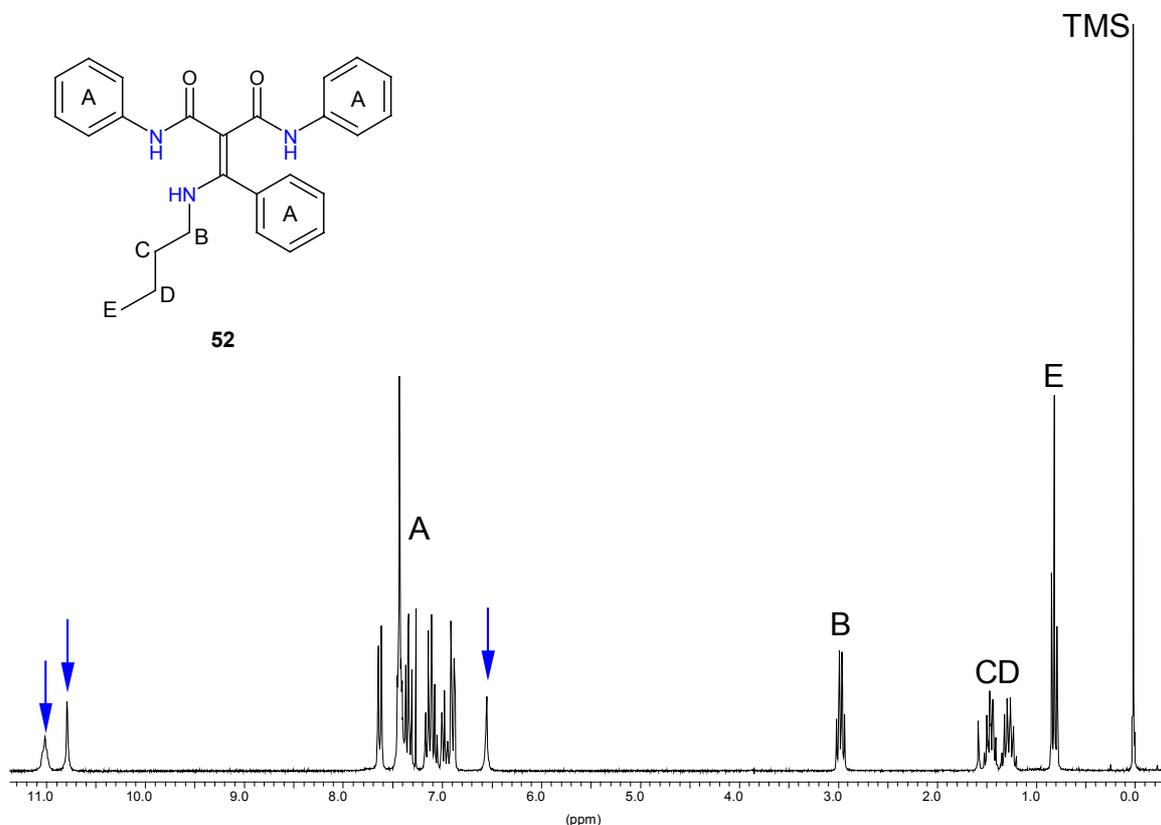


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **52**. Gemessen in CDCl_3 .

Die Reaktion unterteilt sich demnach in zwei gleiche Additionen, bei denen jeweils das Enamin die reaktive Spezies darstellt. Am Beispiel von 2-(Butyl-1-amino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **52** addiert sich das elektrophile zentrale C-Atom des Phenylisocyanats über das β -C-Atom der Enamin-Doppelbindung (**24a**) an das Ketimin **24**. Das daraus entstehende β -Imino-Amid **55** enthält noch zwei weitere α -H-Atome, so dass eine erneute Enaminisierung zu Verbindung **55a*** stattfindet. Anschließend erfolgt in Analogie zur ersten die zweite Addition (Abbildung 60).

* Das Verbleiben eines H-Atoms am β -C-Atom der Enamin-Struktur ist für weitere Reaktionsschritte entscheidend.

Das Gleichgewicht zwischen **52** und **52a** ist durch die Ausbildung des größeren π -Elektronensystems und zweier Sechsringe – durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zwischen Sauerstoff und NH-Atom – weit auf der Seite von Verbindung **52**. Dass es sich bei den tautomeren Formen **55** und **55a** um eine Zwischenstufe handelt und nicht um einen Übergangszustand, zeigten J. P. CHUPP und E. R. WEISS, die eine struktur-analoge Verbindung isolieren konnten.^[90]

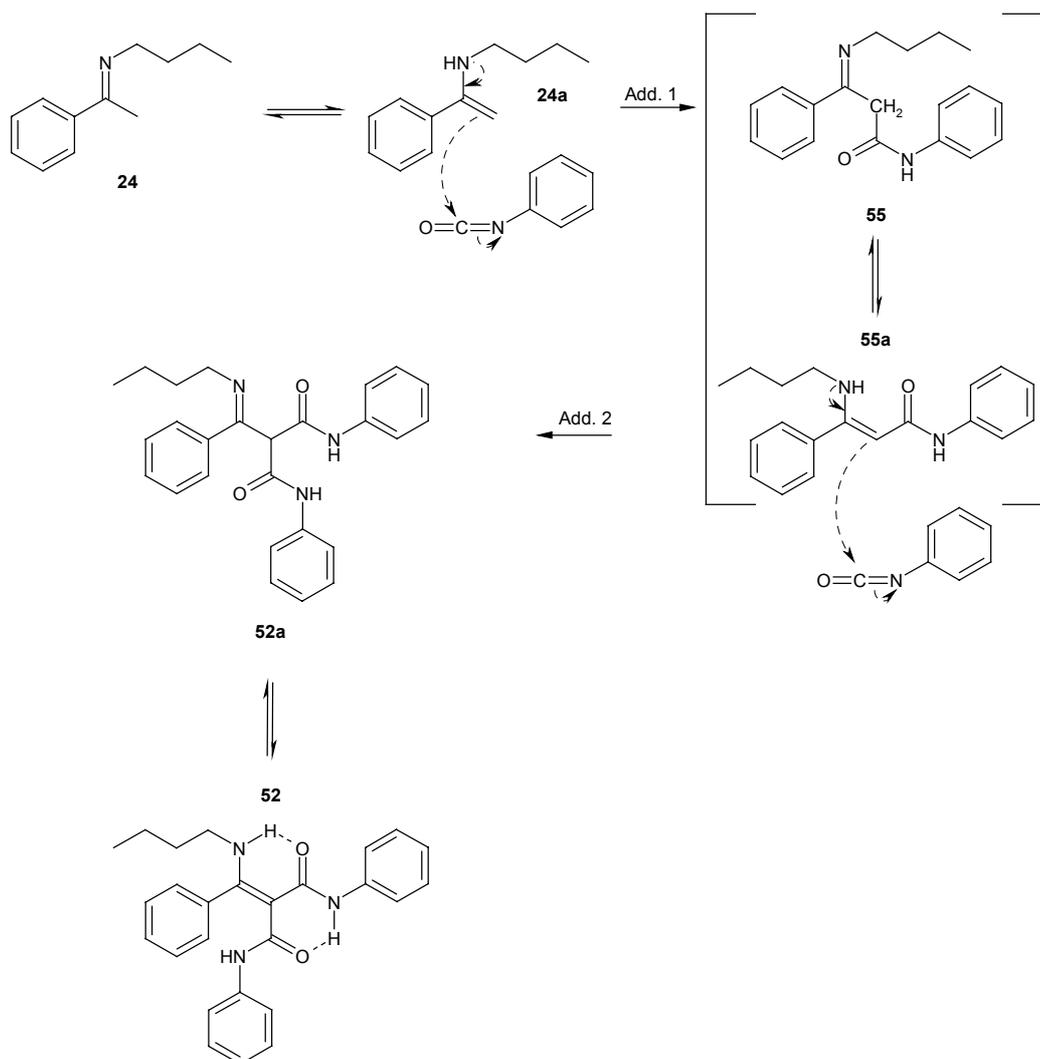


Abbildung 60: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylisocyanat mit den Monoketimininen der Acetophenon-Gruppe am Beispiel der Verbindung **24**.

Die Analogien in den FT-IR- und NMR-Spektren der Verbindungen **52-54** zeigen, dass es sich um Moleküle mit vergleichbarer Struktur handelt. Diese Struktur ist durch die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **54** bestätigt worden.

Die Verbindung 2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **54** kristallisiert in farblosen Nadeln der Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt bei einer Dichte von

$\rho_{\text{ber}} = 1,242 \text{ g/cm}^3$ acht Moleküle pro Einheitszelle. Die vermessene Probe enthielt keine Fehlorderungen. Einer von J. MOSZEW und A. INASINSKI synthetisierten, analogen Verbindung wird die Imin-Struktur zugeordnet.^[109] Die Röntgenstrukturdaten von **54** zeigen jedoch eindeutig, dass es sich um das Enamin-Tautomer handelt.

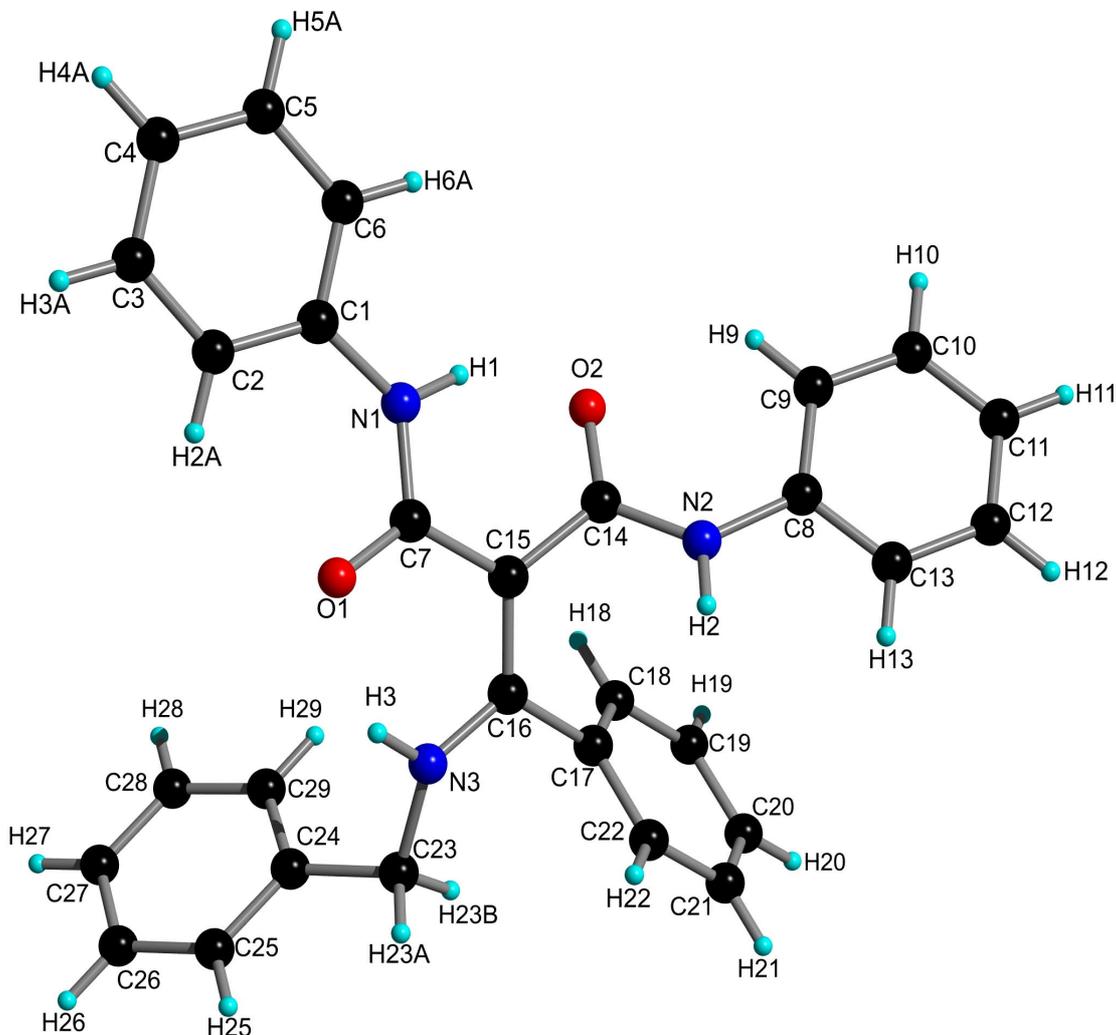


Abbildung 61: Kristallstruktur von 2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **54**. Ausgewählte Bindungslängen: C(16)-N(3) 1,34 Å, C(15)-C(16) 1,392 Å, C(14)-O(2) 1,233 Å, C(7)-O(1) 1,251 Å; ausgewählte Bindungswinkel: C(7)-C(15)-C(16) 120,0°, C(14)-C(15)-C(16) 122,1°, C(7)-C(15)-C(14) 117,8°, N(3)-C(16)-C(15) 122,1°, N(3)-C(16)-C(17) 116,2°, C(15)-C(16)-C(17) 121,6°.

Die Bindungslänge zwischen C(15) und C(16) beträgt 1,392 Å und ist damit nur wenig länger als der normale C=C-Doppelbindungsabstand von 1,34 Å. Wenn man diese Bindungslängenaufweitung einem partiellen Einfachbindungscharakter zuschreibt, ist dieser jedoch vernachlässigbar klein, da die Bindungslänge der C-C-Einfachbindung bei 1,54 Å liegt. Die Bindungswinkel am Kohlenstoffatom C(15) zeigen mit 120,0° zwischen C(7)-C(15)-C(16), 122,1° zwischen C(14)-C(15)-C(16) und 117,8° zwischen C(7)-C(15)-C(14) eine fast planare Anordnung und damit eine sp^2 -Hybridisierung des C(15)-Atoms.

Analog ist die Planarität an C(16) durch die Bindungswinkel von $122,1^\circ$ zwischen N(3)-C(16)-C(15), $116,2^\circ$ zwischen N(3)-C(16)-C(17) und $121,6^\circ$ zwischen C(15)-C(16)-C(17). Damit deuten sowohl Bindungswinkel als auch die Bindungslänge auf eine C=C-Doppelbindung und somit auf die Enamin-Struktur hin.

Optisch ist zu erkennen, dass die Atome H(1) und O(2), sowie die Atome H(3) und O(1) in dieselbe Raumrichtung zeigen und damit die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung gegeben ist. Ein Indiz dafür ist die in beiden Fällen auftretende Aufweitung der C=O-Doppelbindungslänge von $1,203 \text{ \AA}$ zu $1,233 \text{ \AA}$ bei C(14)-O(2) und zu $1,251 \text{ \AA}$ bei C(7)-O(1).

4.7.2 Reaktionen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe

Entsprechend den DTA-Messungen (Grafik 4) reagieren die Ketimine **28** und **29** der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe (Abbildung 34) bereits unter starker Wärmetönung bei Raumtemperatur mit zugesetztem Phenylisocyanat. Die beiden übrigen Verbindungen dieser Gruppe werden nach Abklingen einer leichten Wärmetönung 15 h bei 80°C (**29**) bzw. 110°C (**30**) gerührt. Wie zuvor in der Acetophenon-Gruppe fallen aus den roten Reaktionslösungen nach Abkühlen auf Raumtemperatur zum Teil farbige Verbindungen aus, die nach Kristallisieren aus absolutem Ethanol als farblose Feststoffe DC-rein isoliert werden können. Ein Spektrenvergleich zwischen den isolierten Produkten aus den Umsetzungen der Ketimine **28-31** und Phenylisocyanat mit den entsprechenden Produkten der Acetophenon-Gruppe ergibt, dass sich die Spektren nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die einzige Veränderung wird durch die p-Methoxygruppe, welche in dieser Monoketimin-Gruppe neu eingeführt wird, erzeugt. Die durch die Umsetzungen in dieser 4-Methoxyacetophenon-Gruppe entstehenden Verbindungen besitzen zu den Malonsäurediamid-Derivaten (Abbildung 56) der Acetophenon-Gruppe analoge Strukturen (Abbildung 62).

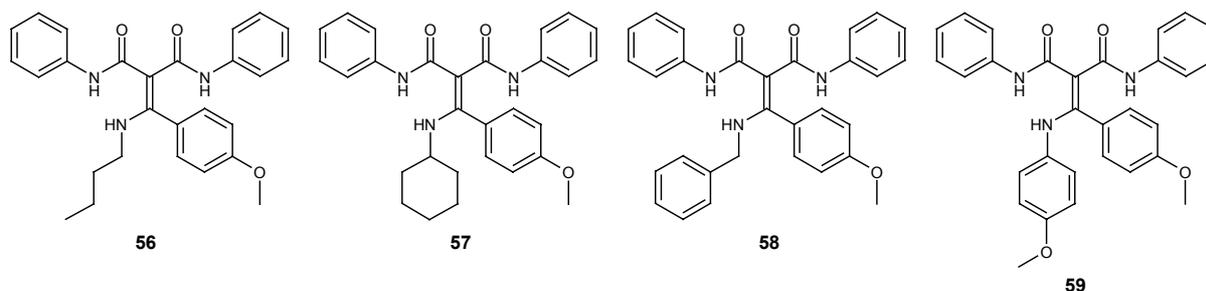


Abbildung 62: Durch Spektrenauswertung verifizierte Produkte aus den Umsetzungen der Ketimine **28-31** mit Phenylisocyanat.

Die Umsetzung der Monoketimine der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe verläuft folglich nach dem Reaktionsmechanismus, der für die Ketimine der Acetophenon-Gruppe aufgezeigt wurde (Abbildung 60).

Im IR-Spektrum der Verbindung **56** ist die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 2837 cm^{-1} der p-Methoxygruppe^[110] des Moleküls zuzuordnen. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von **52** (Abbildung 57) zeigt, dass sich beide Spektren nur durch diese Bande signifikant unterscheiden.

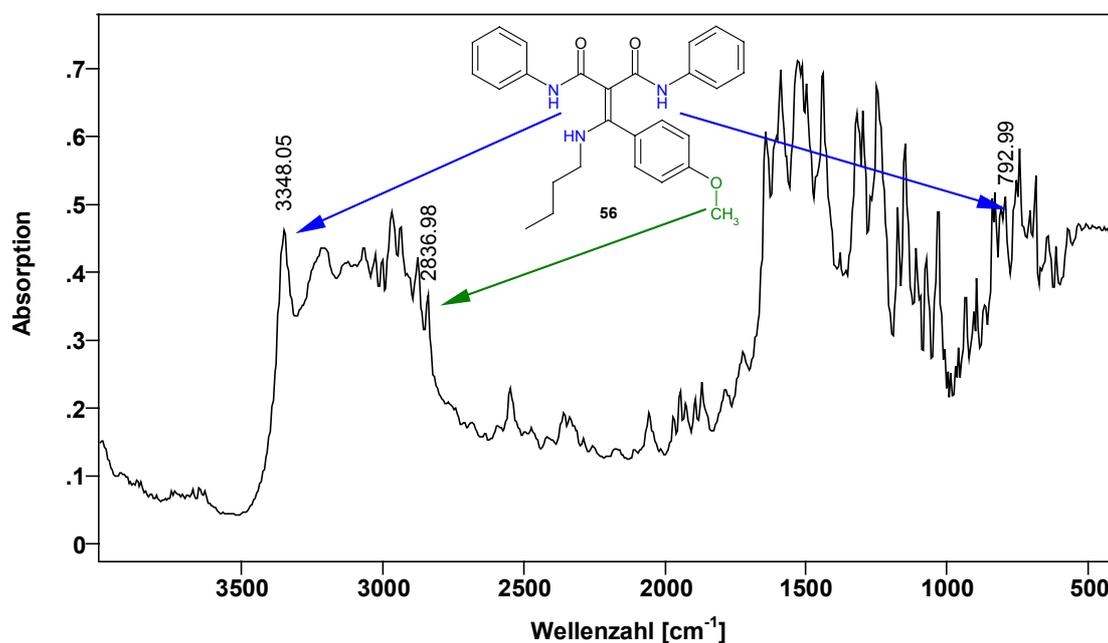


Abbildung 63: FT-IR-Spektrum von 2-(Butyl-1-amino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalon-säurediamid **56**.

Ebenso ist zu erkennen, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **56** (Abbildung 64, oben), neben den drei Signalen der NH-Protonen bei $\delta = 6,62$ ppm, $\delta = 10,81$ ppm und $\delta = 10,93$ ppm, welche auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52** (Abbildung 64, unten) vorhanden sind, das Singulett bei $\delta = 3,74$ ppm die OCH_3 -Gruppe von 2-(Butyl-1-amino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **56** anzeigt. Wie bei den IR-Spektren ist auch bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das OCH_3 -Signal der einzige Unterschied.

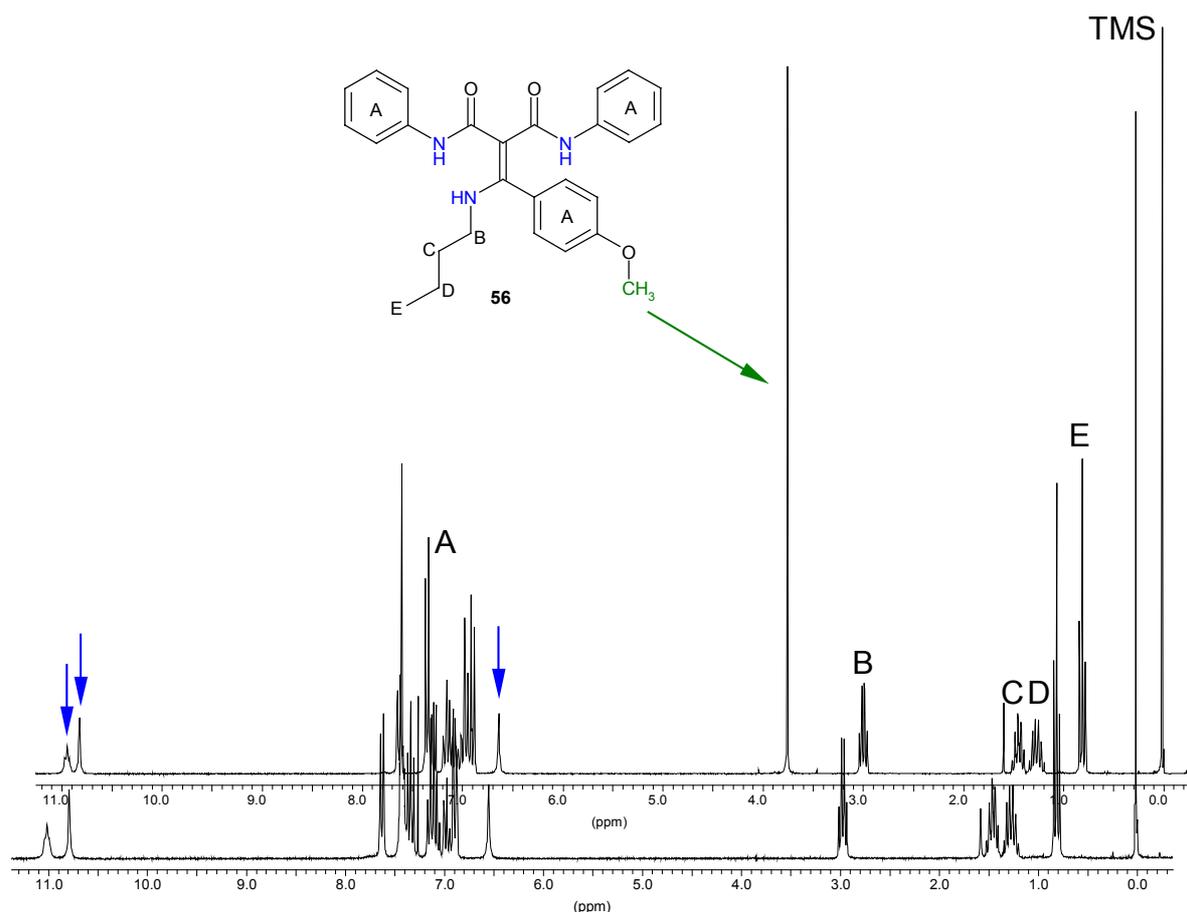


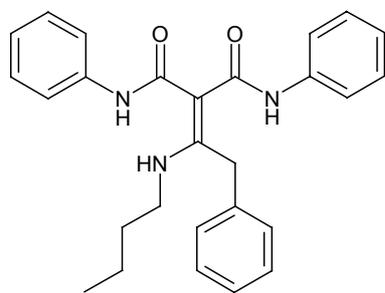
Abbildung 64: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **52** (unten) mit **56** (oben). Beide gemessen in CDCl_3 .

Die Ketimine der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe reagieren mit Phenylisocyanat zu Malonsäurediamiden. Da die Bildung dieser Produkte **52-54** (Abbildung 56) und **55-59** (Abbildung 62) durch eine doppelte Addition des Isocyanats an die Enamin-Form des Monoketamins erfolgt, besitzt die p-Methoxygruppe am C-Phenylring, die eine Erhöhung der Elektronendichte der C=N -Doppelbindung bewirkt, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Im Ketimin **31** der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe (Abbildung 34) wird durch den p-Methoxyphenylrest am Imino-Stickstoff zusätzlich zur erhöhten C=N -Elektronendichte das Enamin destabilisiert, so dass die Reaktionszentren

2 und 3 geschwächt und das Reaktionszentrum 1 verstärkt wird (Abbildung 54). Aufgrund des unveränderten Reaktionsmechanismus, der für beide Ketimin-Gruppen gilt, ist die Bildung des Enamin-Tautomers von entscheidender Bedeutung.

4.7.3 Reaktionen der Phenylaceton-Gruppe

Von den Ketiminen **32** bis **35** dieser Gruppe (Abbildung 35) reagiert nur das N-[1-Benzylethyliden]-1-butylamin **32** zu einem nach Umkristallisieren aus Ethanol weißen DC-reinen Feststoff. Alle übrigen Umsetzungen ergeben entweder den symmetrischen bzw. den unsymmetrischen Harnstoff oder zeigen keine Reaktion. Der aus Ansatz **32**



60

erhaltene Feststoff ergibt mittels Elementaranalyse eine 2:1-Umsetzung bezüglich Phenylisocyanat. Ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen der Verbindungen **52-54** (Abbildung 56) und **56-59** (Abbildung 62) zeigt, dass sich ein strukturanaloges Molekül gebildet hat, das 1-(Butyl-1-amino)-2-phenyl-ethyliden-N,N'-diphenylmalon-säurediamid **60**.

Abbildung 65: Produkt aus der Umsetzung von Verbindung **32** mit Phenylisocyanat.

Durch den Phenylring am β -C-Atom von **32** ist das Enamin **32a** gegenüber **32b** destabilisiert.^[93] So ergibt sich bezüglich der Imin-Enamin-Tautomerie ein vergleichbares Bild zu den Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppenmitgliedern und damit auch in der Reaktionsfolge (Abbildung 60).

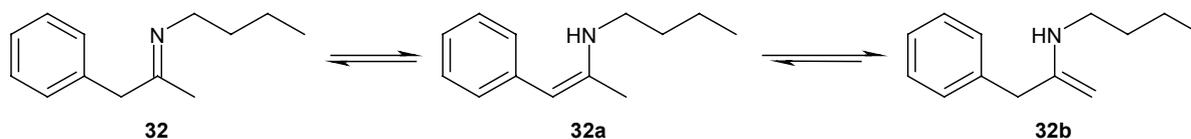


Abbildung 66: Imin-Enamin-Tautomerie der Verbindung **32**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **60** (Abbildung 67, oben) zeigt die Methylengruppe zwischen C=C-Doppelbindung und Phenylring, mit ihrem Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = 4,0$ ppm, den einzigen strukturellen Unterschied zur vergleichbaren Verbindung **52** (Abbildung 67, unten) der Acetophenongruppe. Aus Integralbetrachtungen heraus befindet sich das dritte NH-Signal unter dem Multipllett zwischen $\delta = 6,92$ ppm und $\delta = 7,56$ ppm.

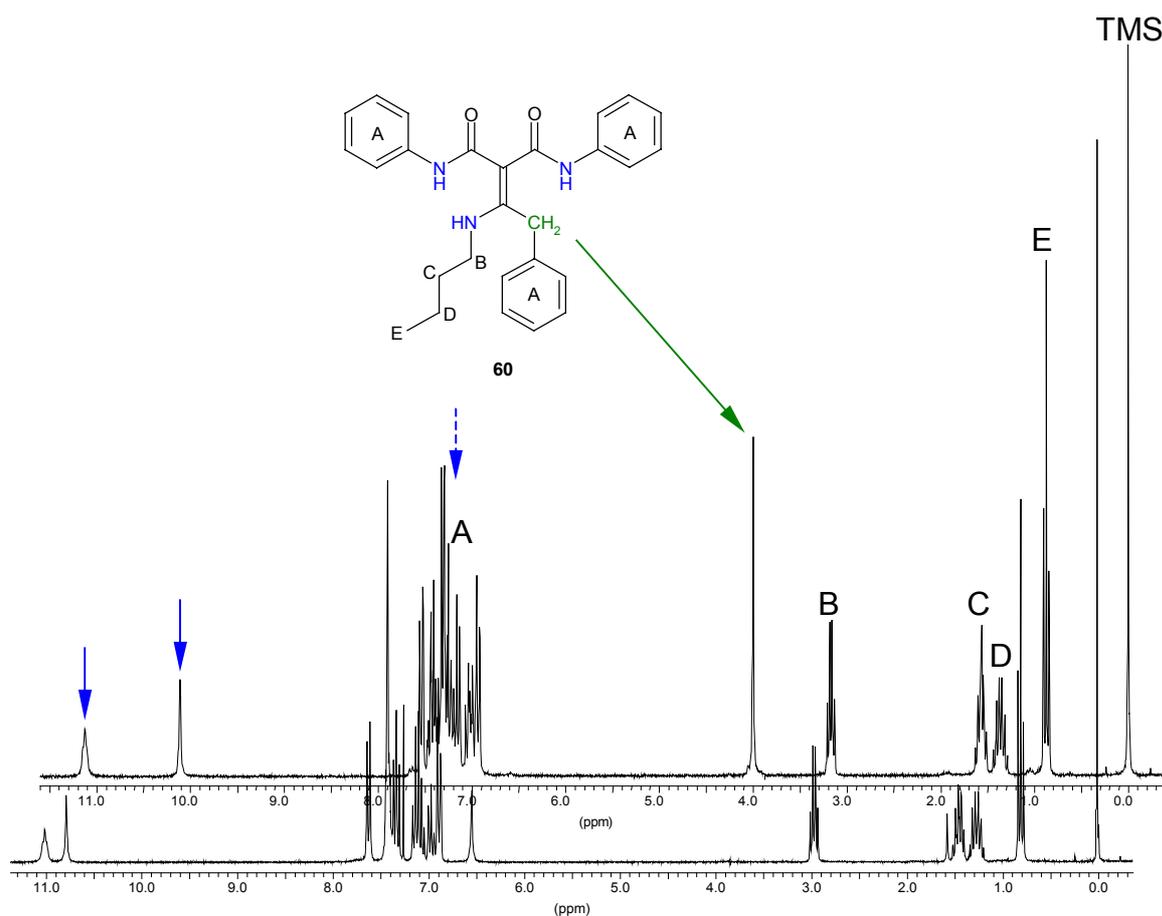


Abbildung 67: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **52** (unten) mit **60** (oben). Beide gemessen in CDCl₃.

4.7.4 Reaktionen der Butanon-Gruppe

Obwohl die DTA-Kurven der Ketimine **36-40** (Grafik 6), mit Ausnahme von **40**, stark exotherme Reaktionen zeigen, können nur aus den Ansätzen mit den Monoketimininen **37** und **39** Imin-Umsetzungsprodukte isoliert werden. Als weitere Produkte entstehen bei allen Reaktionen symmetrische und unsymmetrische Harnstoffe. Diese Nebenreaktionen sind durch leichte Amin-Verunreinigungen* der Edukte oder durch Disproportionierungen der Ketimine erklärbar (Abbildung 28). Da die Reaktionen bei 80 °C durchgeführt werden, können nur die kurzen Phasen der auftretenden Wärmetönung zu Beginn genügend hohe Temperaturen erzeugen, bei denen eine solche Nebenreaktion ablaufen kann.

* Durch Wasserspuren erfolgt eine Rückspaltung des Imins in die Edukte.

Die Umsetzungen der Ketimine N-(1-Methylpropyliden)cyclohexylamin **37** und N-(1-Methylpropyliden)anilin **39** ergeben jeweils einen Feststoff, der durch Kristallisieren aus Ethanol in farblosen Nadeln DC-rein erhalten werden kann. Ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren dieser Moleküle (Abbildung 68) zeigt, dass strukturanaloge Verbindungen entstehen. Es sind dies 4-(Cyclohexylamino-1)-5-methyl-2,6-dioxo-N-phenyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carboxanilid **61** und 4-Anilino-5-methyl-2,6-dioxo-N-phenyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carboxanilid **62**.

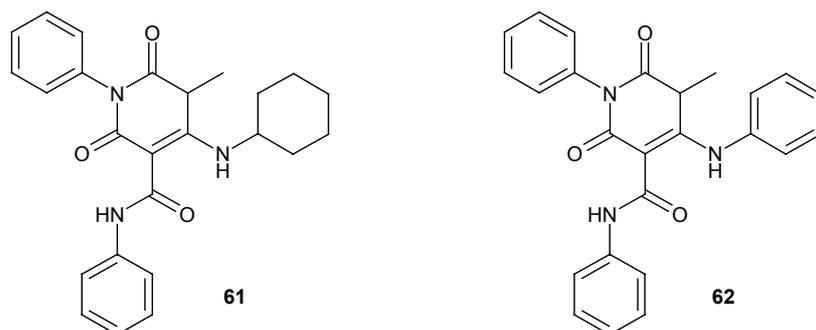


Abbildung 68: Durch Spektrenauswertung verifizierte Produkte aus den Umsetzungen der Ketimine **37** und **39** mit Phenylisocyanat.

Im Gegensatz zu den Produkten der bisherigen Gruppen verläuft die Bildung in diesen beiden Fällen über eine dreifache Addition von Phenylisocyanat an das Imin, wobei sich durch die anschließende Aminolyse und Anilinabspaltung ein durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiertes Tetrahydropyridindion-Derivat bildet (Abbildung 69). Durch die Reste am Imin-Stickstoff sind die Enamin-Strukturen **37a/b** und **39a/b** nicht zurückgedrängt. Das Phenylisocyanat addiert sich an das stabilere Tautomer **37a/39a**. Von den drei tautomeren Strukturen (**63/64**) der gebildeten Additionsverbindung besitzt die Struktur **63b/64b** zwei β -H-Atome, analog den Ketimin-Tautomeren der Acetophenongruppe. Es schließt sich eine doppelte Addition des Phenylisocyanats an die C=C-Doppelbindung des Enamins **63b/64b** an. Diese Reaktionssequenz ist mit der aus den ersten drei Gruppen identisch. Über die Zwischenverbindung **65/66** bildet sich Verbindung **67/68**. Dieses Molekül ist in der Lage über einen sechsgliedrigen Übergangszustand eine intramolekulare Umamidierung durchzuführen. Dies führt zur Anilinabspaltung und zum Ringschluß.

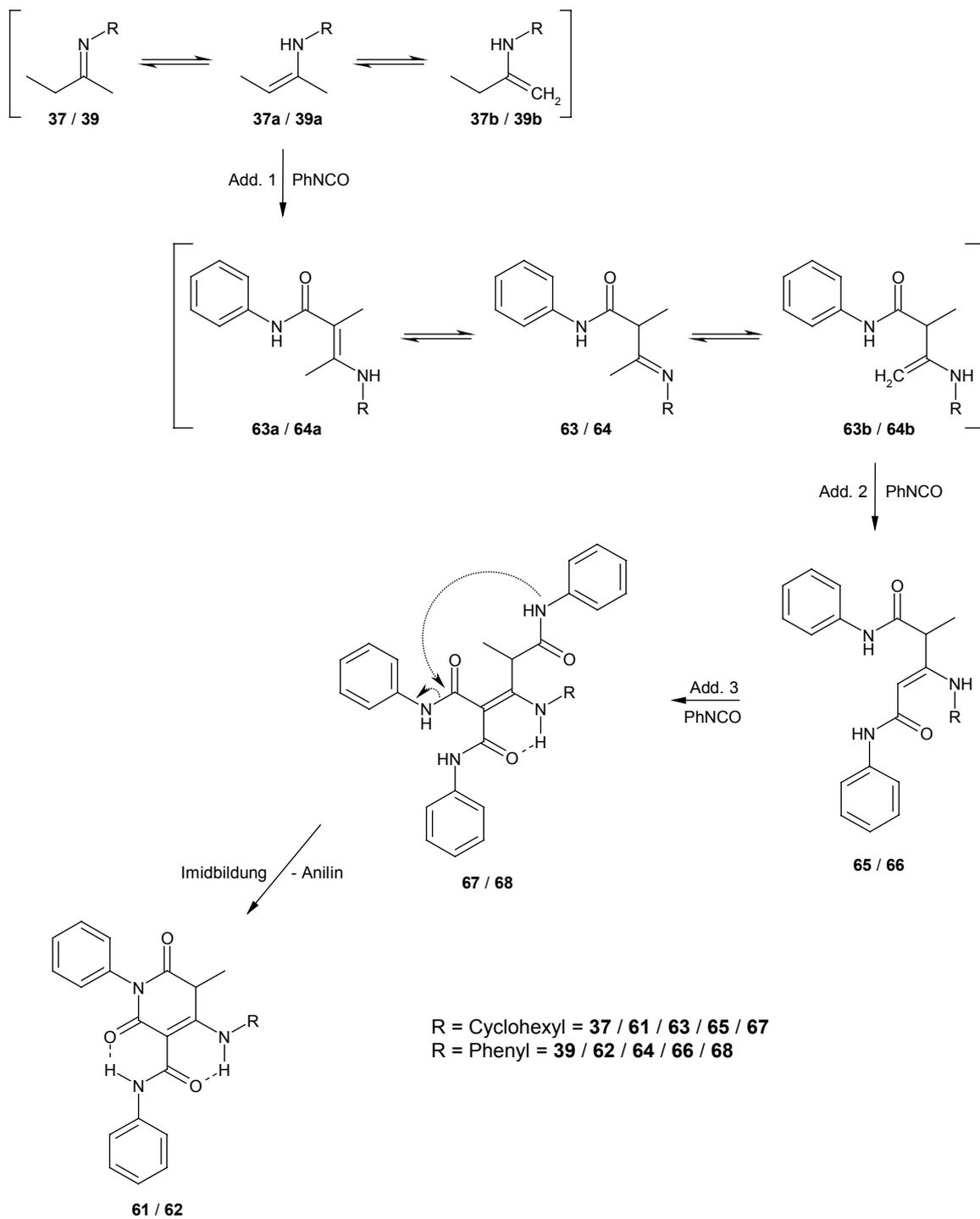


Abbildung 69: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylisocyanat mit den Monoketimininen **37** und **39**.

Das Dublett der Methylgruppe, welches im Spektrum von **61** durch die Signale des Cyclohexylrings verdeckt wird, ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **62** (Abbildung 70) bei $\delta = 1,54$ ppm zu erkennen. Die starke Tieffeldverschiebung der NH-Protonen-Signale ($\delta = 11,62$ ppm und $\delta = 13,82$ ppm) deutet auf eine Sechsringstruktur durch Wasserstoffbrückenbildung hin.^[110]

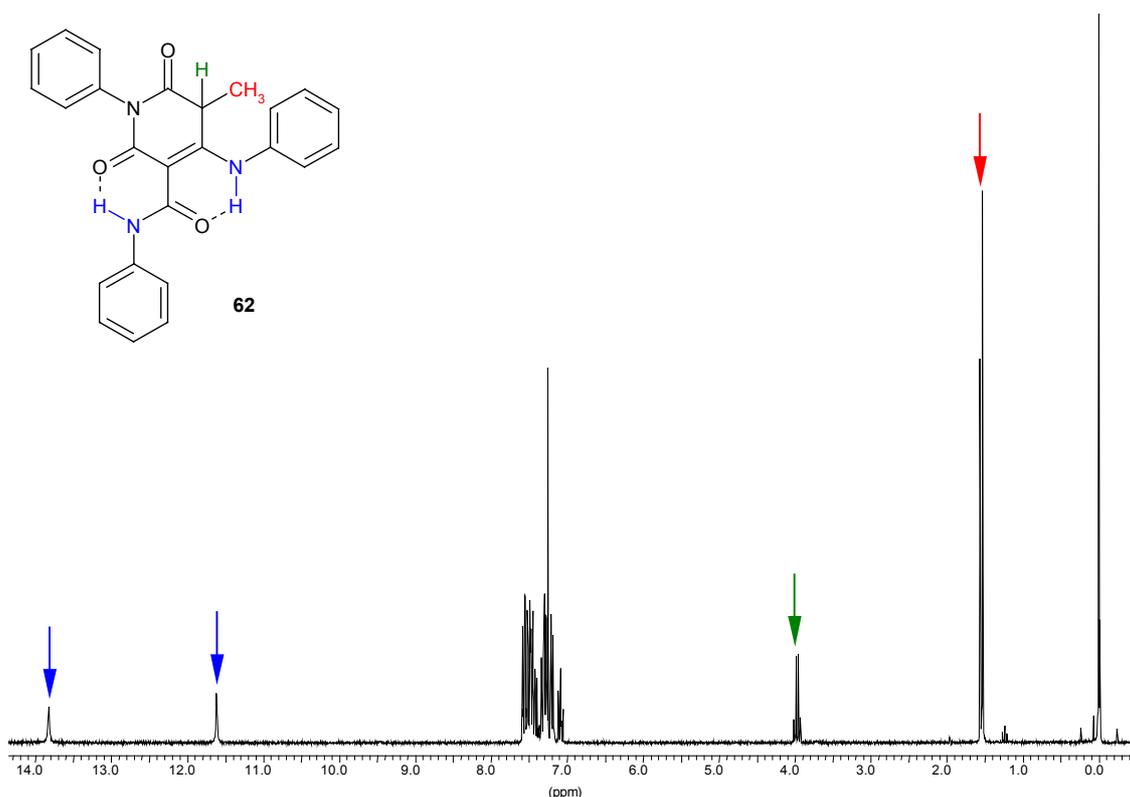


Abbildung 70: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **62**. Gemessen in CDCl_3 .

Wie bereits erwähnt, zeigt sich auch in dieser Gruppe durch den Verlauf der Monoketimin/Phenylisocyanat-Reaktion, dass die Enamin-Bildung die treibende Kraft der Umsetzung ist (Abbildung 69). Sind – wie in dieser Gruppe – zwei Enamin-Strukturen mit unterschiedlichen Stabilitäten möglich (**37a/b**, **39a/b**) so reagiert so lange die Doppelbindung des stabileren Tautomers, bis kein β -H-Atom mehr an der anfänglich reagierenden Stelle vorhanden ist (**63a/64a**). Das System weicht in diesem Fall zum instabileren Enamin (**63b/64b**) aus, welches dann weiterreagieren kann.

4.7.5 Reaktionen der 3-Pentanon-Gruppe

Um einer frühzeitigen Reaktion bereits bei Raumtemperatur entgegenzuwirken, werden die Ansätze von Phenylisocyanat mit den Ketiminen der 3-Pentanon-Gruppe (Abbildung 38) **41** bis **46** im Eisbad gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bis auf Ansatz **42** werden alle übrigen mit 10 ml absolutem Toluol versetzt, um die zum Teil hochviskosen Reaktionslösungen weiterhin durchmischen zu können. Dadurch ist jedoch eine maximale Reaktionstemperatur von 111 °C vorgegeben.

Nach einer abgewandelten Versuchsvorschrift von R. RICHTER^[86] erhält man bei der Umsetzung von Phenylisocyanat mit N-(1-Ethylpropyliden)-1-propylamin **41** einen weißen Feststoff, der nach Kristallisieren aus Ethanol in farblosen Plättchen vorliegt. Die Reaktion von Phenylisocyanat mit N-(1-Ethylpropyliden)-1-octylamin **43** basiert auf einer Vorschrift von J. P. CHUPP ET AL.^[90] Auch hierbei wird ein DC-reiner weißer Feststoff nach einmaligem Kristallisieren aus Petrolether erhalten. Auswertung und Vergleich der erhaltenen Spektren ergibt in beiden Fällen eine 2:1-Umsetzung bezüglich des Iso-cyanats. Es entstehen die strukturanalogen Verbindungen 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **69** und 3-(N-Octyl-N'-phenyl-ureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **70** (Abbildung 71).

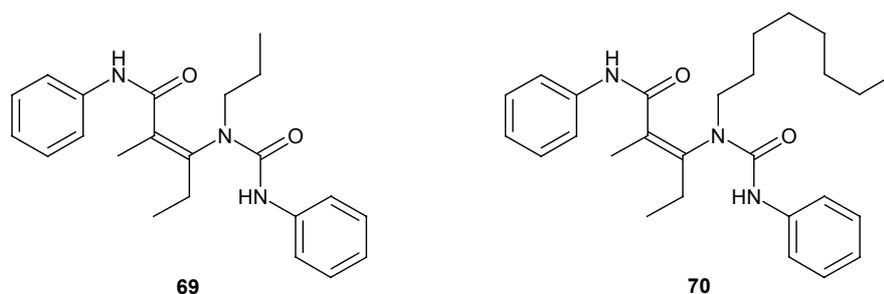


Abbildung 71: Durch Spektrenauswertung verifizierte Produkte aus den Umsetzungen der Ketimine **41** und **43** mit Phenylisocyanat.

Durch die zentrale Doppelbindung liegen die Moleküle als cis- und trans-Isomere vor. Beide Isomere werden etwa zu gleichen Teilen gebildet, wie Integralbetrachtungen im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 72) zeigen. Die cis/trans-Isomerie hat nur Auswirkungen auf die Verschiebungen der Protonen an den beiden C-Atomen C_A und C_B, wobei die δ-Werte der C_A-Protonen durch die Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe (cis-Isomer) deutlich stärker variieren als die der C_B-Protonen.

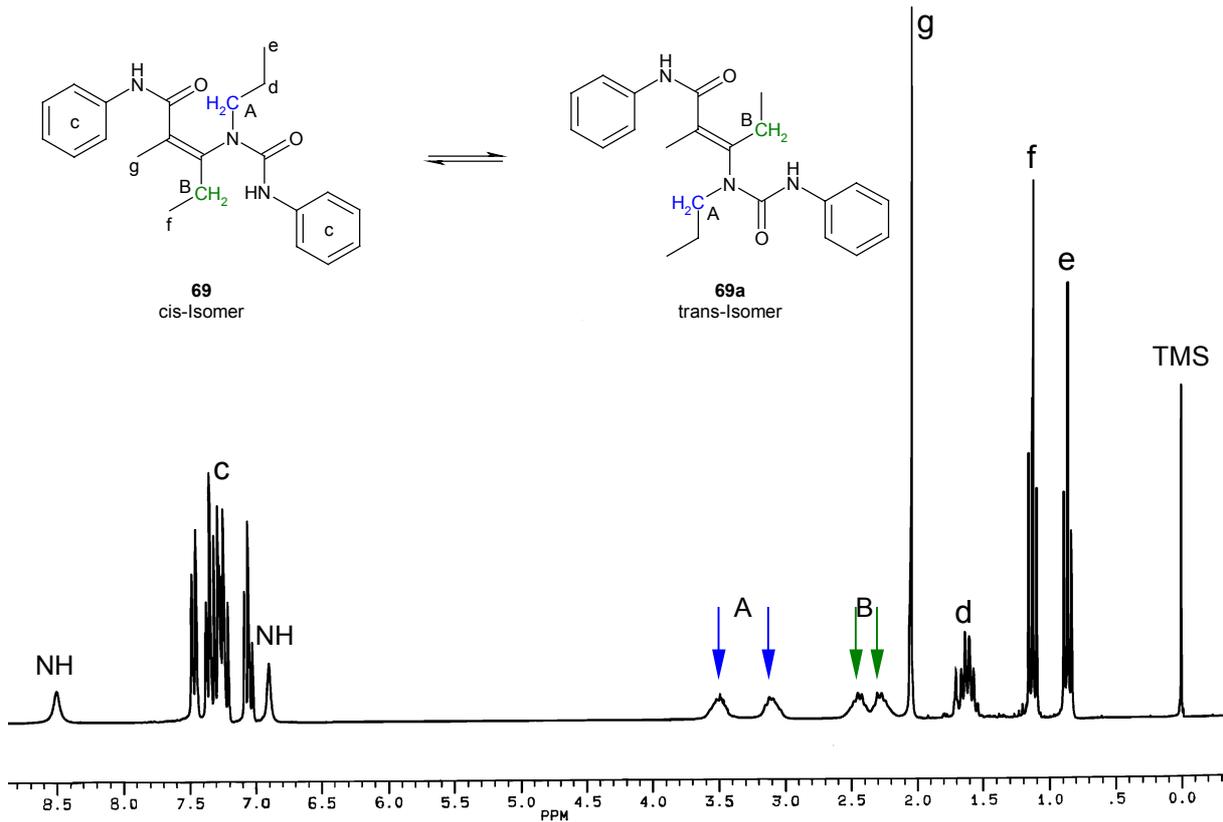
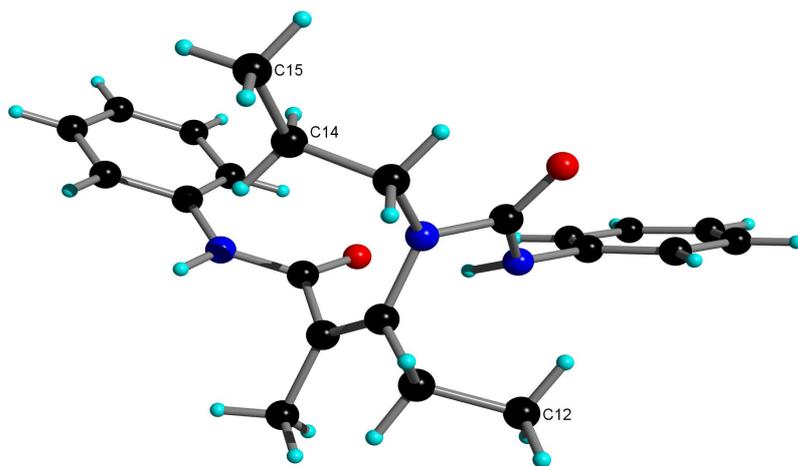


Abbildung 72: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **69**. Gemessen in CDCl_3 .

Die Struktur von Verbindung **69** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Das 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **69** kristallisiert in farblosen Plättchen der Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt bei einer Dichte von $\rho_{\text{ber}} = 1,16 \text{ g/cm}^3$ vier Moleküle pro Einheitszelle. Die vermessene Probe enthielt zwei Fehlorderungen in unterschiedlicher Größenordnung.



Das C(12)-Atom besetzt mit einer Varianz von 66:34 zwei Positionen, die Atome C(14) und C(15) zwei Positionen mit 75:25.

Abbildung 73: Kristallstruktur von 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **69**.

Die zweifache Phenylisocyanat-Addition an die Monoketimine **41** und **43** erfolgt nicht, wie in den bisherigen Gruppen, an demselben C-Atom des Enamin-Tautomers, sondern an zwei verschiedenen Reaktionszentren. Dies ist damit zu begründen, dass das Addukt **71/72**, welches erneut in zwei tautomeren Enaminen vorliegen kann, in der stabileren Form des vinylogenen Harnstoffs **71b/72b**, der kein weiteres β -H-Atom mehr enthält, weiterreagiert. Das System weicht damit zur vinylogenen NH-Gruppe als neuem Reaktionszentrum aus, an der sich ein zweites Phenylisocyanat-Molekül anlagert.

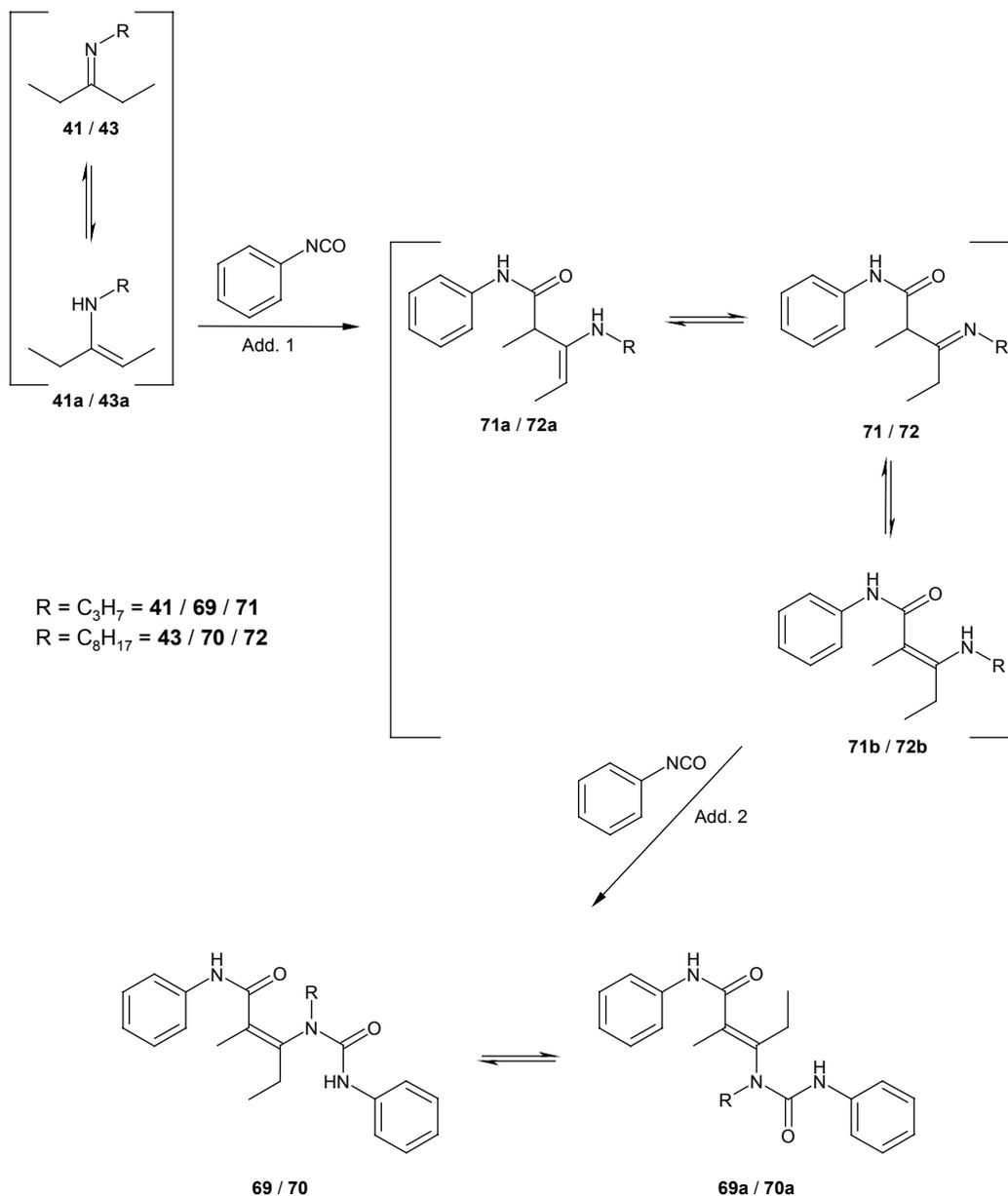


Abbildung 74: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylisocyanat mit den Monoketiminen **41** und **43**. Die gebildeten Produkte **69** und **70** liegen als cis/trans Isomerengemische vor.

Die Reaktionslösung mit Ketimin **44**, dessen exothermes Maximum im DTA-Kurvenverlauf bei 100 °C liegt und das damit eine höhere Reaktivität als die Imine **41** und **43** aufweist, ergibt nach mehreren Tagen – neben etwas Diphenylharnstoff – einen weißen Feststoff, der nur langsam aus dem viskosen Reaktionsgemisch ausfällt und durch Kristallisieren aus Ethanol DC-rein als durchsichtige Plättchen erhalten wird. Die geringe

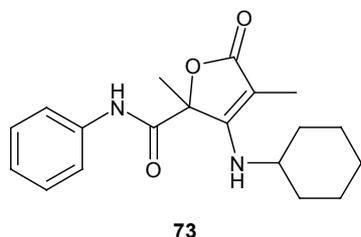


Abbildung 75: Produkt aus der Umsetzung von Monoketimin **44** mit Phenylisocyanat.

Ausbeute von 25 % ist auf die Viskosität* der Lösung und den damit verbundenen verzögerten Feststoffausfall zurückzuführen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte die aus den Spektren ermittelte Molekülstruktur bestätigt werden. Es handelt sich um die Verbindung 3-Cyclohexyl-

amino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid **73**. Sie kristallisiert in farblosen Plättchen der Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt bei einer Dichte von

$\rho_{\text{ber}} = 1,246 \text{ g/cm}^3$ vier Moleküle pro Einheitszelle. Die vermessene Probe enthielt keine Fehlorderungen.

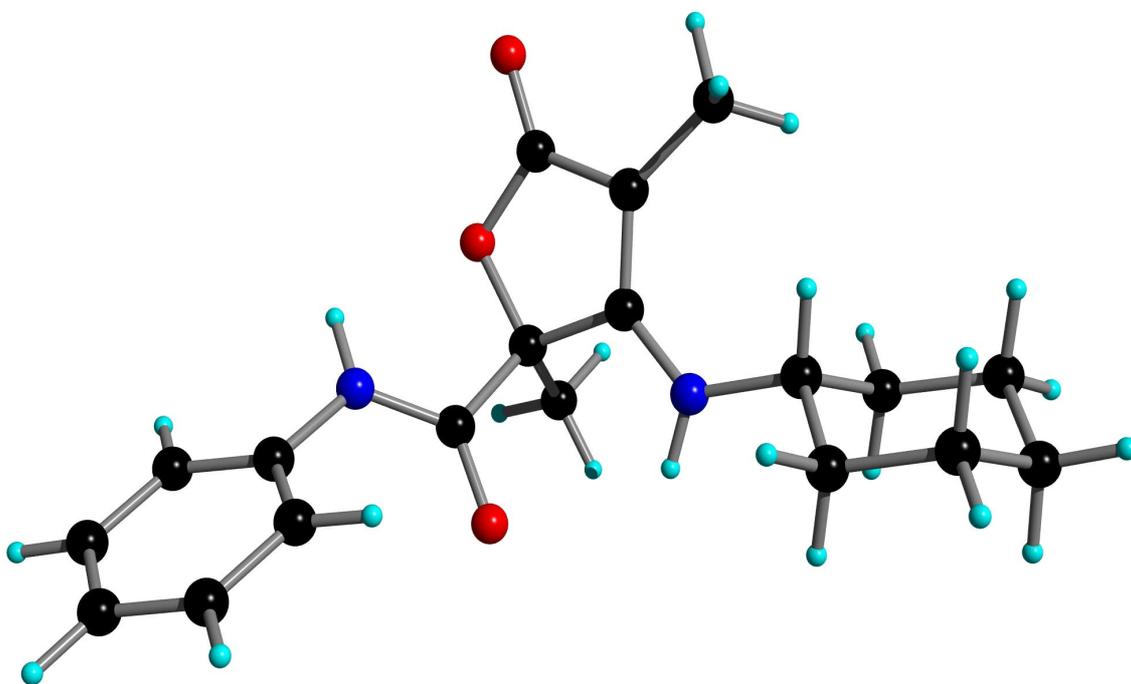


Abbildung 76: Kristallstruktur von 3-Cyclohexylamino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid **73**.

* Kristallisationsversuche aus verdünnten Lösungen sind gescheitert.

Die Bildung von Verbindung **73** erfolgt in zwei Teilschritten. Der erste Schritt wird erneut durch das Enamin **44a** eingeleitet, an welches das Phenylisocyanat addiert wird. Das entstehende β -Imino-Amid **74** kann zu **74a** und **74b** tautomerisieren, jedoch besitzt das stabilere Enamin **74a** kein β -H-Atom mehr. Entgegen den Addukten **71/72** (Abbildung 74) findet durch den Cyclohexylring in **74b** (Abbildung 77) eine so große Enamin-Stabilisierung statt, dass weitere Reaktionen an diesem Tautomer stattfinden. Der als Nebenprodukt bei dieser Umsetzung gebildete Diphenylharnstoff entsteht aus der Reaktion mit Wasserspuren. Dabei wird CO_2 frei, welches unter Bildung eines Furan-Rings in Verbindung **74b** in leicht basischer Lösung eingebaut wird.

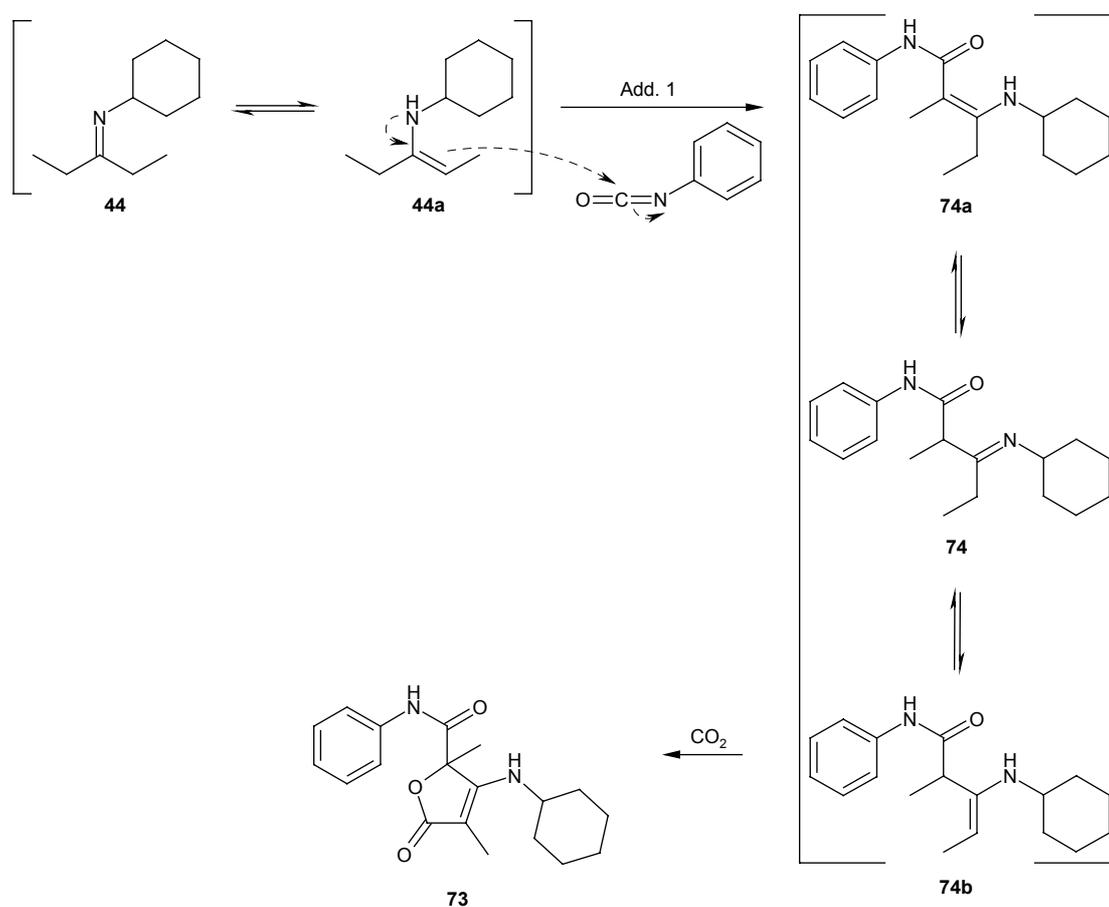


Abbildung 77: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylisocyanat mit dem Monoketimin N-(1-Ethylpropyliden)cyclohexylamin **44**.

Wie bereits in Kapitel 4.6.3.5 angesprochen, liegt die Temperatur des exothermen Maximums in der DTA-Kurve von Phenylisocyanat mit Ketimin **42** (Grafik 7) außerhalb des erwarteten Bereichs. Die Annahme, dass eine von den Umsetzungen der Verbindungen **41/43** abweichende Reaktion auftritt, wird dadurch bestätigt, dass in diesem Fall in praktisch quantitativer Ausbeute (98 %) DC-reines Phenylisocyanurat mit einem Schmelzpunkt von 272-274 °C durch Trimerisierung des Phenylisocyanats erhalten

werden konnte. Im Normalfall wird für die Trimerisierung ein Trialkylphosphin-Katalysator verwendet, jedoch kann die Reaktion auch durch die Katalyse organischer Basen beschleunigt werden.^[111]

Im Gegensatz zu den Ketiminen der ersten Gruppen, verhalten sich die Verbindungen dieser Gruppe nur bezüglich der ersten Phenylisocyanat-Addition einheitlich. Die Addition findet erwartungsgemäß an der C=C-Doppelbindung des Enamin-Tautomers statt. Das daraus entstehende 1:1-Addukt besitzt mehrere reaktive Zentren:

- ❖ NH-Gruppe des Amid-Molekülteils
- ❖ NH-Gruppe des vinylogenen Harnstoff-Molekülteils
- ❖ C=C-Doppelbindung des Enamins mit β -H-Atom

Die sich anschließenden Folgereaktionen sind abhängig von den Enamin-Stabilisierungseigenschaften und sterischen Abschirmungen der N-Substituenten der ehemaligen Ketimine sowie von den Reaktionsbedingungen bezüglich der, durch Nebenreaktionen entstandenen, Verbindungen des Reaktionsgemisches.

4.7.6 Reaktionen der Cyclohexanon-Gruppe

Von den Ketiminen der Cyclohexanon-Gruppe reagieren die Verbindungen **47** bis **49** (Abbildung 39) unter starker Wärmetönung bereits bei Raumtemperatur mit Phenylisocyanat. Die übrigen Ansätze werden bei Temperaturen von 80-110 °C 15 h gerührt. Während aus den Umsetzungen von **47-49** DC-reine farblose Feststoffe*[†] erhalten werden können, führen die Ansätze mit **50** und **51** zu keinen isolierbaren Produkten. Man findet nur geringe Mengen symmetrischer und unsymmetrischer Harnstoffe, die durch leichte Amin-Verunreinigungen oder Wasserspuren entstehen.

* Der bei 248 °C schmelzende Feststoff aus der Umsetzung von Phenylisocyanat mit Ketimin **47** konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Die Daten der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren lassen jedoch darauf schließen, dass es sich um eine einfache 1:1-Addition von Ketimin und Phenylisocyanat handelt.

† Wie Monoketimin **42** der 3-Pentanon-Gruppe katalysiert auch Verbindung **48** die Trimerisierung von Phenylisocyanat zu Phenylisocyanurat, welches in 70%iger Ausbeute erhalten werden konnte.

Die Spektrenauswertung des weißen Feststoffes der Umsetzung von Phenylisocyanat mit dem Monoketimin **49** ergibt die Verbindung 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazol-2,4-dion **75**. Die Struktur des Moleküls ist mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden. Das Chinazoldion **75** kristallisiert in farblosen Plättchen der Raumgruppe $P2_1$ und besitzt bei einer Dichte von $\rho_{\text{ber}} = 1,297 \text{ g/cm}^3$ zwei Moleküle pro Einheitszelle. Der vermessene Kristall besaß keine Fehlorderungen.

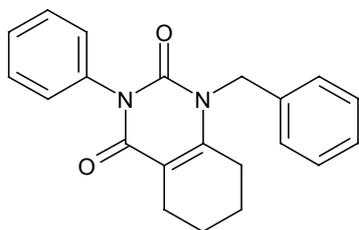
**75**

Abbildung 78: Produkt aus der Umsetzung von Phenylisocyanat mit dem Monoketimin **49**.

Wie im Röntgenstrukturbild (Abbildung 79, rechts) zu sehen ist, liegt der zentrale Sechsring des Moleküls bis auf wenige Grad Abweichung in einer Ebene und ist damit planar.

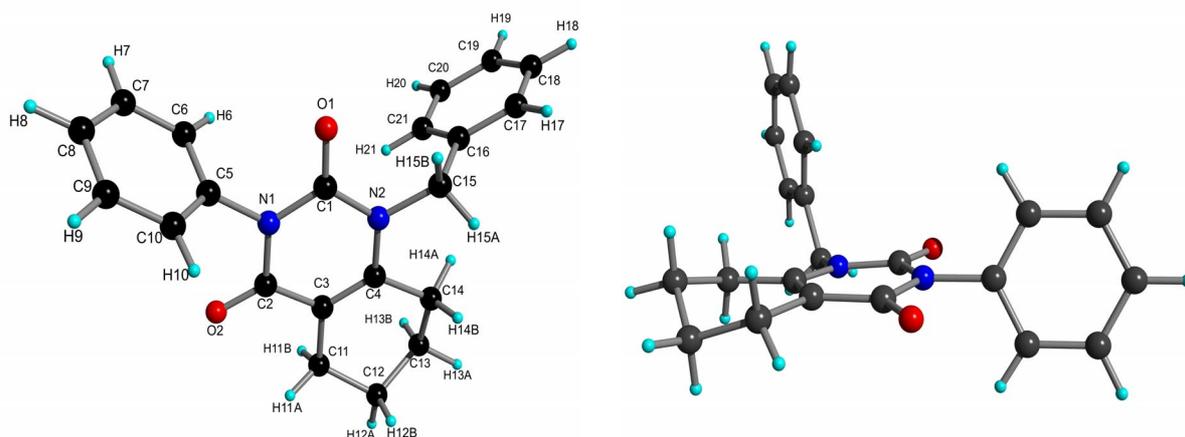


Abbildung 79: Kristallstruktur von 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazol-2,4-dion **75**. Ausgewählte Bindungslängen: N(2)-C(15) 1,4712 Å, N(1)-C(1) 1,3902 Å, N(2)-C(1) 1,3789 Å, N(2)-C(4) 1,3891 Å, N(1)-C(2) 1,4118 Å, C(1)-O(1) 1,2219 Å, C(2)-O(2) 1,223 Å, C(2)-C(3) 1,4478 Å, C(3)-C(4) 1,3526 Å.

Vergleicht man die Bindungslängen der CN-Bindungen des Zentralrings mit dem Abstand N(2)-C(15) von 1,4712 Å, so ergibt sich eine starke Bindungsverkürzung (1,3902 Å für N(1)-C(1), 1,3789 Å für N(2)-C(1), 1,3891 Å für N(2)-C(4) und 1,4118 Å für N(1)-C(2)). Diese kürzeren CN-Bindungen besitzen einen hohen Anteil an Doppelbindungscharakter und stehen damit in Verbindung zur C=O-Verlängerung von theoretischen 1,203 Å zu 1,2219 Å bei C(1)-O(1) und 1,223 Å bei C(2)-O(2). Die Bindung C(2)-C(3) ist von 1,54 Å auf 1,4478 Å verkürzt und die C=C-Doppelbindung leicht aufgeweitet. Damit besitzen alle Bindungen des zentralen Sechsrings einen Atomabstand, der zwischen Einfach- und Doppelbindung liegt und rechtfertigen eine mögliche aromatische Grenzstruktur **75a**.

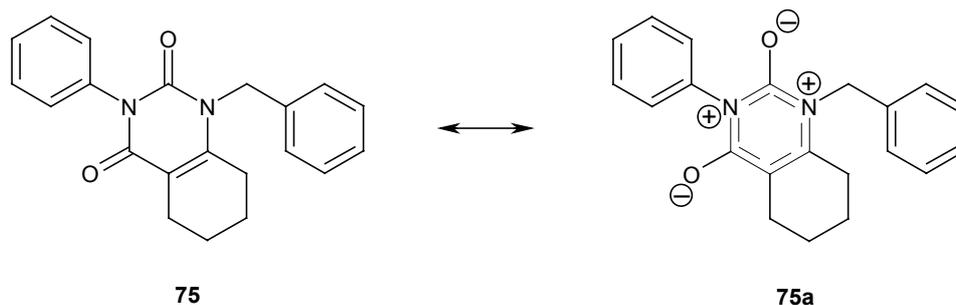


Abbildung 80: Durch die Röntgenstrukturdaten verifizierte, mögliche aromatische Grenzstruktur zur Stabilisierung des Chinazoldions.

Das 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion **75** entsteht durch eine 2:1-Umsetzung bezüglich Isocyanat mit einer abschließenden Anilin-Abspaltung. Eine mögliche Erklärung für die Triebkraft dieser En-Aminolyse liegt in der beschriebenen elektronischen Eigenschaft des zentralen Sechsrings.

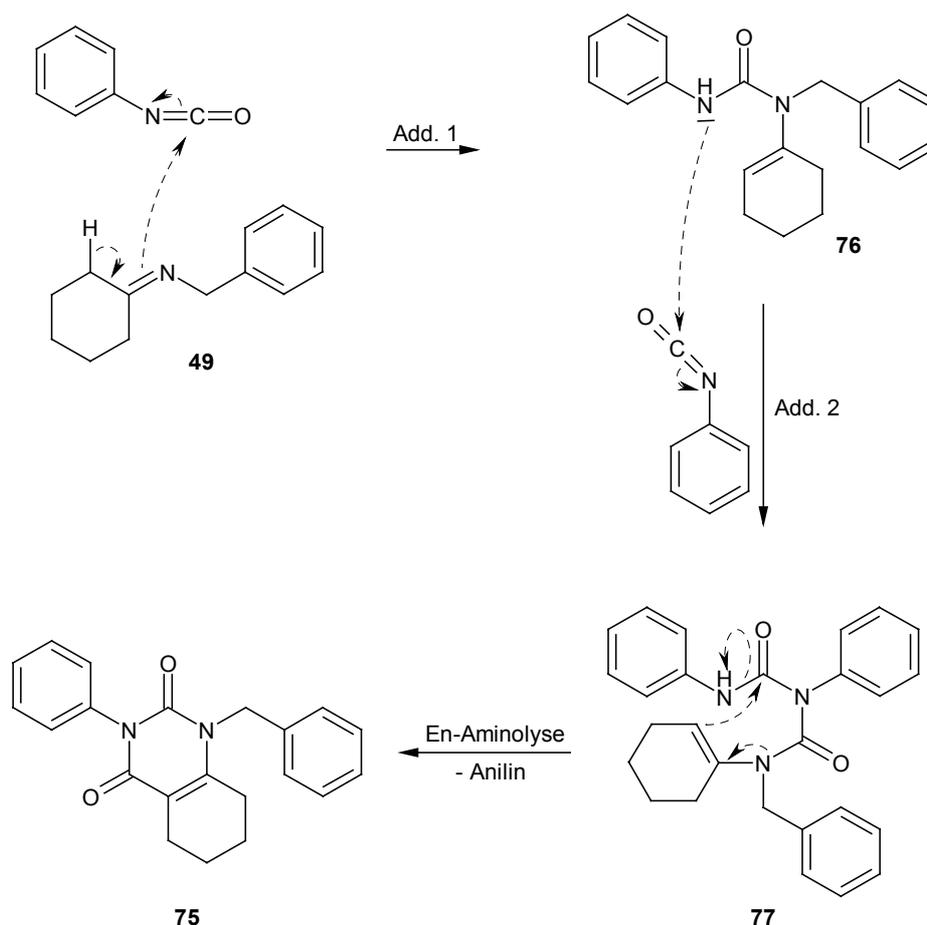


Abbildung 81: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Phenylisocyanat mit dem Monoketimin N-Cyclohexylidenbenzylamin **49**.

Anders als bei den bisherigen Ketimin-Umsetzungen reagiert Verbindung **49** nicht als Enamin, sondern es findet eine Phenylisocyanat-Addition über die C=N-Doppelbindung des Imins statt. Das daraus gebildete Addukt **76** ist ein unsymmetrischer Harnstoff mit einer Enamin-Teilstruktur. Durch eine zweite Phenylisocyanat-Addition, diesmal durch einen Angriff an der sekundären Harnstoffseite des Moleküls **76**, entsteht das Biuret **77**. Als abschließende Reaktion erfolgt die Stabilisierung durch eine En-Aminolyse, indem sich die C=C-Doppelbindung des Enamin-Molekülteils über einen cyclischen Sechsering an das Carbonyl-C-Atom addiert und somit das Chinazolingerüst aufbaut. Anilin wird dabei aus dem Molekül abgespalten.

4.8 Abschlussbetrachtung der Monoketimin-Untersuchungen

Die aus den Umsetzungen von Phenylisocyanat mit den Monoketimininen erhaltenen Produkte zeigen, dass die Reaktionen nicht nach einem einheitlichen Schema ablaufen, sondern von den Tautomerieeigenschaften der Ketimine abhängen. Weiterhin können die in der Literatur^[106] diskutierten Cyclisierungen zu Triazin-Derivaten, welche durch Aldimin-Umsetzungen entstehen, bei Verwendung von Ketimininen nicht beobachtet werden. Folglich ist die Reaktivität der C=N-Doppelbindung nicht groß genug, wie die DTA-Untersuchungen der Benzophenon-Gruppe (Kapitel 4.6.4) zeigt. Die in der Literatur angegebenen vinylogenen Harnstoffe treten, wie bei den Ketimininen **41** und **43** (Kapitel 4.7.5), gegebenenfalls als Zwischenprodukte auf.

Das Enamin-Tautomer stellt, bis auf eine Ausnahme (Ketimin **49**, Abbildung 81), die reaktive Spezies dar. Wie den DTA-Messungen entnommen werden kann, variieren die Reaktivitäten der C=C-Doppelbindung des Enamins mit den Substituenten am Imino-Stickstoffatom. Die Reaktivität des Tautomers hat jedoch keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Dieser ist vor allem dann eindeutig, wenn das Enamin zwei β -H-Atome besitzt, wie es in den Gruppen Acetophenon, 4-Methoxyacetophenon und Phenylaceton der Fall ist (Abbildung 60). Kann das Ketimin mehrere unterschiedliche Tautomere ausbilden, verläuft der erste Additionsschritt über das stabilere Enamin, welches noch ein β -H-Atom trägt. Folgereaktionen des gebildeten Addukts sind abhängig von den Moleküleigenschaften und den aktuellen Reaktionsbedingungen. Eine Vorhersage ist nicht möglich.

Den DTA-Kurven ist zu entnehmen, dass, trotz unterschiedlicher Temperaturen bei den exothermen Maxima, die eigentlichen Reaktionen bereits deutlich früher starten – teilweise bereits bei Raumtemperatur – und somit ein Einsatz des entsprechenden Ketamins als latenter, thermisch aktivierbarer Härter nur bedingt möglich ist. Eine Ausnahme bilden die beiden Monoketimine **41** und **43**, die im DTA-Diagramm (Grafik 7) steile exotherme Auslenkungen zeigen. Da es sich hierbei jedoch nur um das Auffinden von Reaktionswegen zwischen Monoketimininen und Phenylisocyanat handelt, ist keine exakte Übertragung auf vernetzende Systeme möglich.

Um als Härter fungieren zu können, bedarf es bifunktioneller Moleküle, die in Form von Bisketimininen im Folgenden synthetisiert und auf ihre Vernetzungsfähigkeiten mit Diisocyanaten hin untersucht werden.

5 Bisketimine

5.1 Wahl der Ausgangsverbindungen

Im Hinblick auf eine mögliche Quervernetzung von Isocyanatgruppen-haltigen Polymersträngen, sowie eines Netzwerkaufbaus aus Isocyanaten und Ketiminen, werden Bisketimine synthetisiert, deren Diaminkomponenten einerseits vergleichbar sind mit den Aminen der Monoketimine und andererseits in ihren elektronischen und sterischen (alkyl, cycloalkyl, aromatisch) Eigenschaften möglichst stark variieren. Die verwendeten Diamine (Abbildung 82) sind in ihrer Konfiguration ähnlich den vier Diisocyanaten, mit denen die Bisketimine umgesetzt werden.

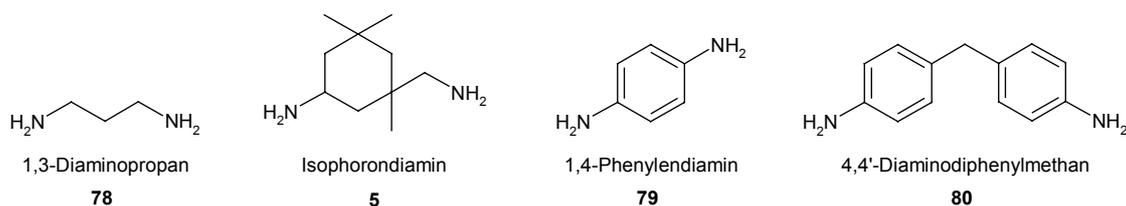


Abbildung 82: Die in dieser Arbeit für die Darstellung von Bisketiminen verwendeten Diamine.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Monoketimin/Phenylisocyanat-Umsetzungen und den DTA-Kurvenverläufen dieser Reaktionen wird neben den Ketonen Butanon **6**, Cyclohexanon **8**, Acetophenon **10**, 4-Methoxyacetophenon **11** und Benzophenon **12** auch das 2,6-Dimethylcyclohexanon **81** verwendet, da es sich hierbei um ein sterisch anspruchsvolles Keton handelt, welches nur Enamine ohne β -H-Atom ausbilden kann.

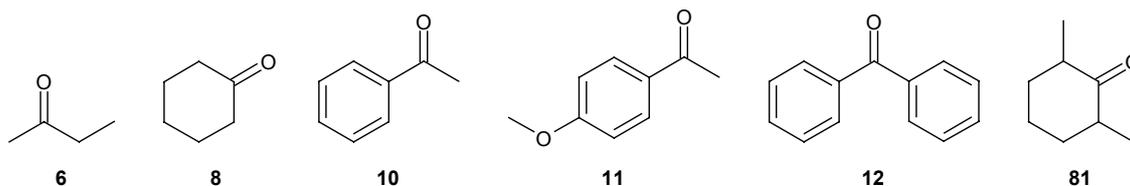


Abbildung 83: Die in dieser Arbeit für die Darstellung von Bisketiminen verwendeten Ketone.

5.2 Synthesen

Die bei den Monoketiminen verwendete Grundreaktion der Kondensation am Wasserabscheider (Kapitel 4.2) wird bei den Bisketimin-Synthesen beibehalten. Durchschnittlich ist auch die Wasserabscheidung dieser Umsetzungen nach 18 h beendet; einzige Ausnahme bilden die Bisimine des Diamins **80** – hier sind Reaktionszeiten von bis zu vier Tagen (Darstellung von Verbindung **104**) zu verzeichnen.

Die überwiegende Anzahl der Verbindungen sind hochviskose Öle oder erstarren bei Raumtemperatur zu einer klaren Schmelze. Daher sind bei der Aufarbeitung mittels Vakuumdestillation zum Teil sehr hohe Destillationstemperaturen (> 300 °C) erforderlich. Obwohl die meisten Bisketimine unter diesen Bedingungen stabil sind, verbleibt durch die hohe Viskosität ein nicht unerheblicher Rohproduktanteil im Destillationskolben, weshalb einige Ausbeuten deutlich unter 50 % liegen. Analog zu den Monoketiminen werden auch die Bisketimine nach ihren verwendeten Ketonkomponenten in Gruppen eingeteilt. So enthält die Acetophenon-Gruppe die in Abbildung 84 aufgeführten Verbindungen, von denen **82** und **83** hochviskose Flüssigkeiten, **84** und **85** dagegen Feststoffe sind.

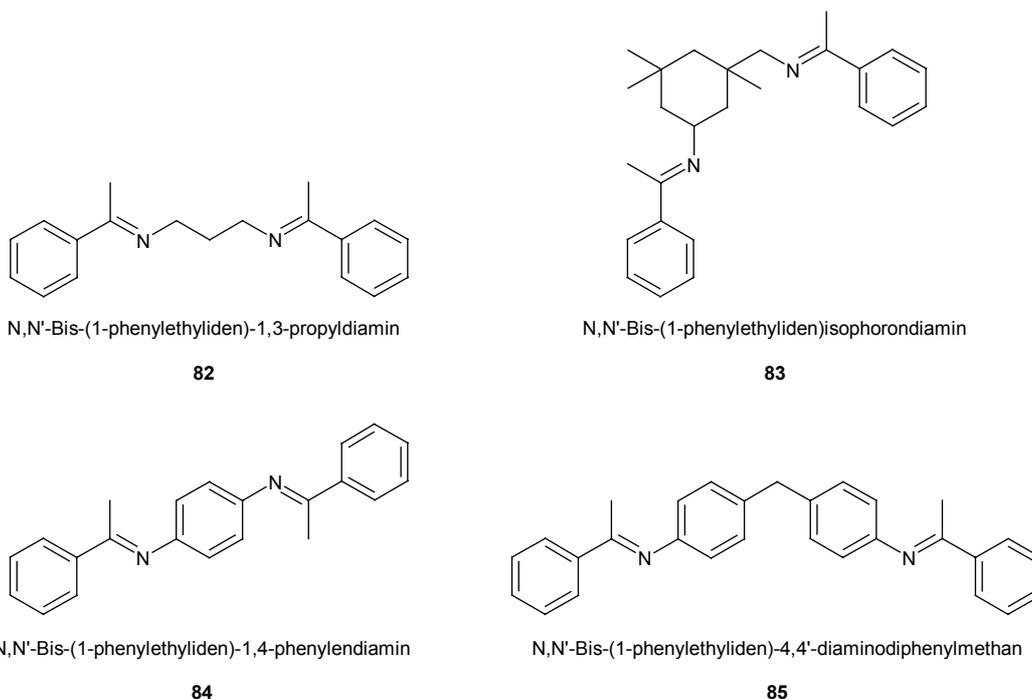


Abbildung 84: Bisketimine der Acetophenon-Gruppe.

Ein Vergleich der Aggregatzustände zwischen den Molekülen der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe zeigt – wie bei den Monoketiminen – dass die Verbindungen letzterer Gruppe (Abbildung 85) alle fest sind. Sie können, aus Ethanol umkristallisiert, in hohen Ausbeuten (bis zu 85 %) erhalten werden.

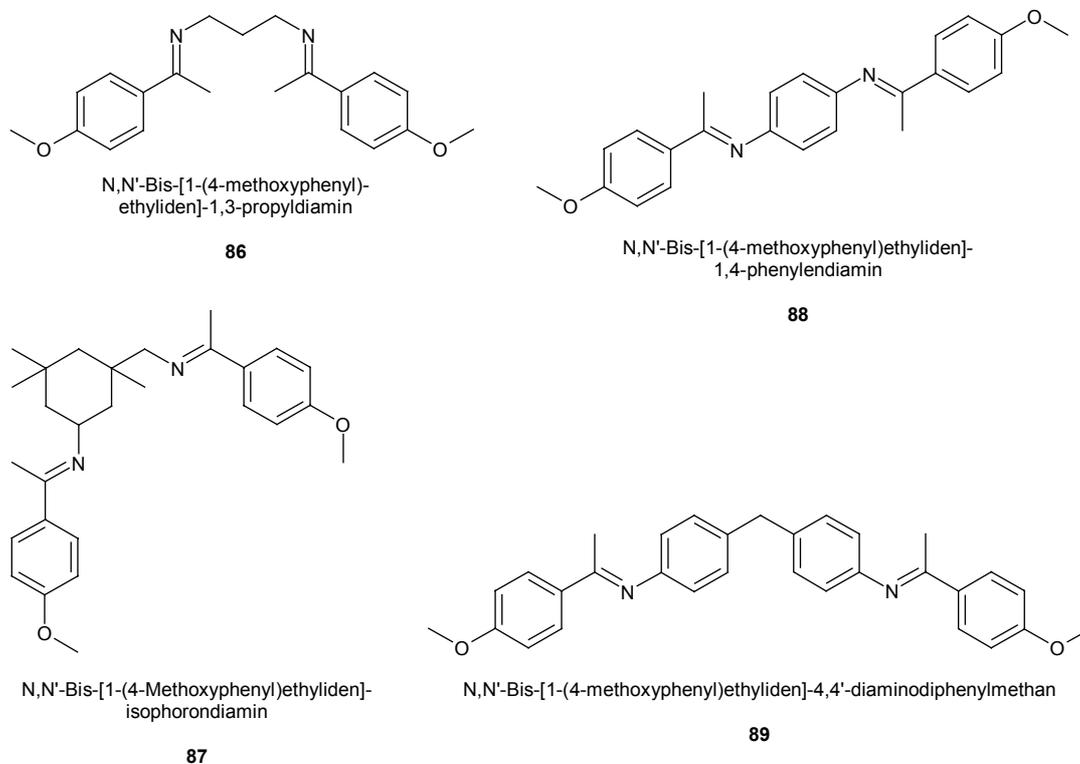


Abbildung 85: Bisketimine der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe.

Die Verbindungen mit den niedrigsten Viskositäten sind die der Butanon-Gruppe (Abbildung 86). Obwohl die Kondensation zum Teil langsam verläuft, werden Ausbeuten bis zu 82 % erreicht.

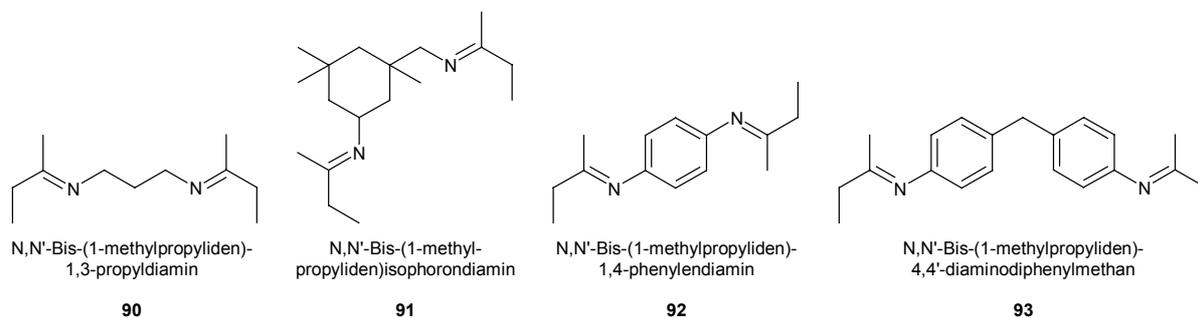


Abbildung 86: Bisketimine der Butanon-Gruppe.

Die Bisketimine der Cyclohexanon-Gruppe (Abbildung 87) sind ebenfalls nur mittelviskose Flüssigkeiten. Die Ausbeuten der Synthesen liegen mit bis zu 90 % recht hoch. Während die Verbindungen **94** und **95** bereits nach wenigen Stunden erhalten werden können, ist die Kondensation zum Imin **96**, trotz Zusatz von p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator, erst nach drei Tagen abgeschlossen.

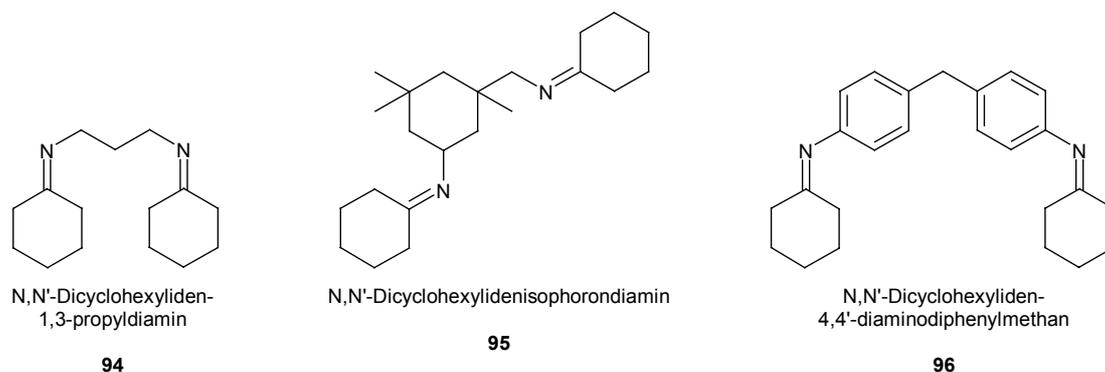


Abbildung 87: Bisketimine der Cyclohexanon-Gruppe.

Bei der Verwendung von 2,6-Dimethylcyclohexanon **81** verlaufen die Kondensationsreaktionen deutlich langsamer. Unter Verwendung eines Katalysators ist die Wasserabscheidung bei der Synthese von **100** erst nach vier Tagen beendet. Die Ausbeuten liegen in der Regel etwas niedriger als bei den vergleichbaren Iminen der Cyclohexanon-Gruppe. Die Konsistenz der Produkte (Abbildung 88) kann zum Teil nicht exakt angegeben werden, da z. B. Verbindung **100** in Form einer zähen, braunen Masse* isoliert worden ist.

Sind die Bisketimine Feststoffe, so fallen sie bereits aus der eingeeengten Reaktionslösung aus, werden abfiltriert, gewaschen und können nach Umkristallisation aus Toluol (**84**), Ethylacetat (**103**), Diethylether (**99**), Cyclohexan (**104**) oder Ethanol (**86-89**) ebenso DC-rein erhalten werden wie die Destillationsprodukte.

* Die von dieser Verbindung erhaltenen Spektren können eindeutig analysiert werden. Daher ist von einer weiteren Reinigung hinsichtlich Lösungsmitteln zur Kristallisationshilfe abgesehen worden.

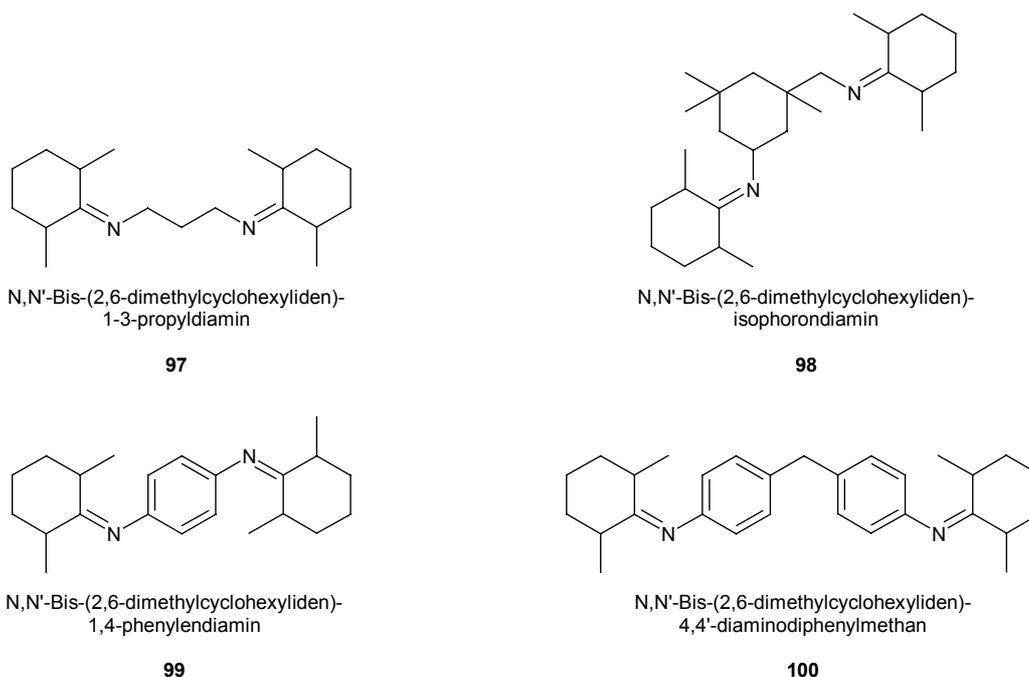


Abbildung 88: Bisketimine der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe.

Die beiden Verbindungen **101** und **102** der Benzophenon-Gruppe (Abbildung 89) sind hochviskose Öle. Aufarbeitung und Reinigung dieser Stoffe mittels Vakuumdestillation bedingen eine hohe Ausbeuteeinbuße. Dagegen sind die übrigen Bisketimine **103** und **104** gelbe Feststoffe, die in Ausbeuten bis zu 88 % erhalten werden können.

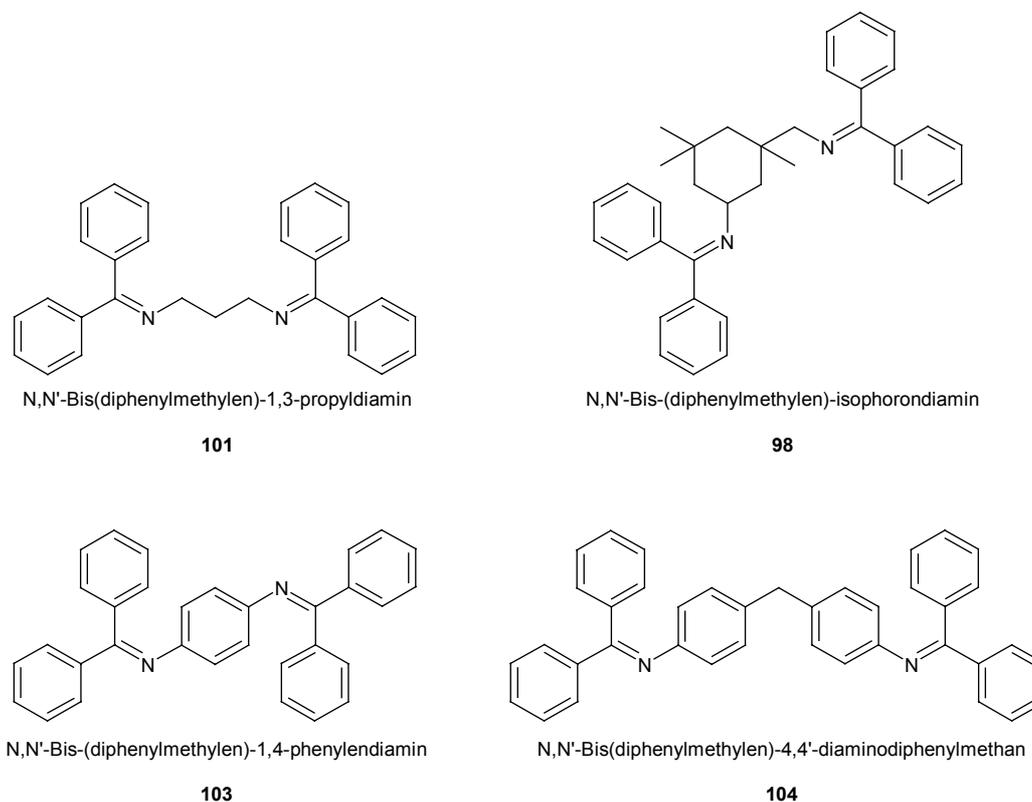


Abbildung 89: Bisketimine der Benzophenon-Gruppe.

5.3 Vernetzungsreaktionen der Bisketimine

Zur Untersuchung möglicher Vernetzungsreaktionen der synthetisierten Bisketimine mit Isocyanaten werden diese bei verschiedenen Temperaturen mit den vier gebräuchlichsten Diisocyanaten (Kapitel 2.1.1) 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2**, HDI **3** und IPDI **4** im Verhältnis Diisocyanat/Bisketimin 2:1 gemischt und zeitabhängig das Fließverhalten der Reaktionsmischungen detektiert.

Hierzu werden in einem Reagenzglas 10,0 mmol des Diisocyanats mit 5,0 mmol Bisketimin gemischt. Das Gefäß wird anschließend mit Argon geflutet und mit einem

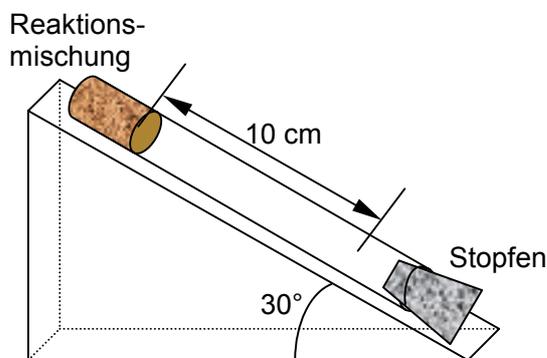


Abbildung 90: Versuchsanordnung zur Ermittlung der Laufzeit.

Stopfen verschlossen. Die Ansätze werden bei Raumtemperatur, 50 °C und 80 °C aufrecht stehend gelagert.

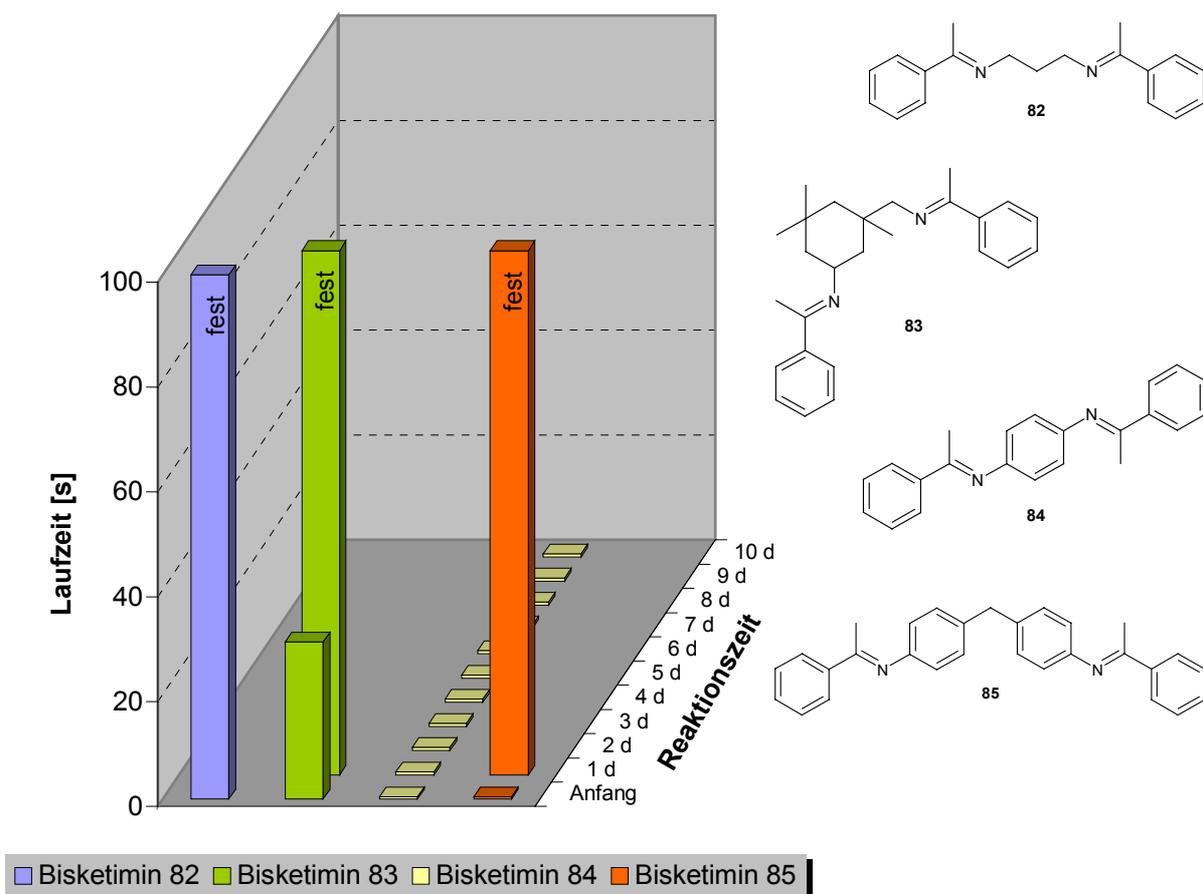
Bei den bei 20 °C gelagerten Reaktionsmischungen werden 10 Tage lang alle 24 h Viskositätsmessungen durchgeführt, indem die Reagenzgläser auf eine schiefe Ebene mit einem Gefälle von 30° gelegt werden.

Dabei wird die Zeit gemessen, die die Reaktionsmischung für die Überwindung einer Fließstrecke von 10 cm benötigt (Abbildung 90). Mit den Ansätzen bei 50 °C wird analog verfahren, jedoch werden zusätzlich nach 1 h, 2 h und 3 h weitere Messungen vorgenommen. Die Ermittlung der Fließgeschwindigkeit bei 80 °C erfolgt nach 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h und anschließend täglich.

Zur Überprüfung des Feuchtigkeitseinflusses auf die Vernetzungsreaktion sind die Ansätze der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe parallel mit Argon-Atmosphäre und Raumluft durchgeführt worden. Ein Vergleich der ermittelten Fließzeiten zeigt, dass sich keine nennenswerten Unterschiede ergeben. Daher ist davon auszugehen, dass die normale Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Vernetzungsreaktionen zwischen den verwendeten Bisketimininen und Diisocyanaten hat. In den folgenden Betrachtungen der einzelnen Gruppen werden die Messungen bei Raumluft nicht mehr berücksichtigt.

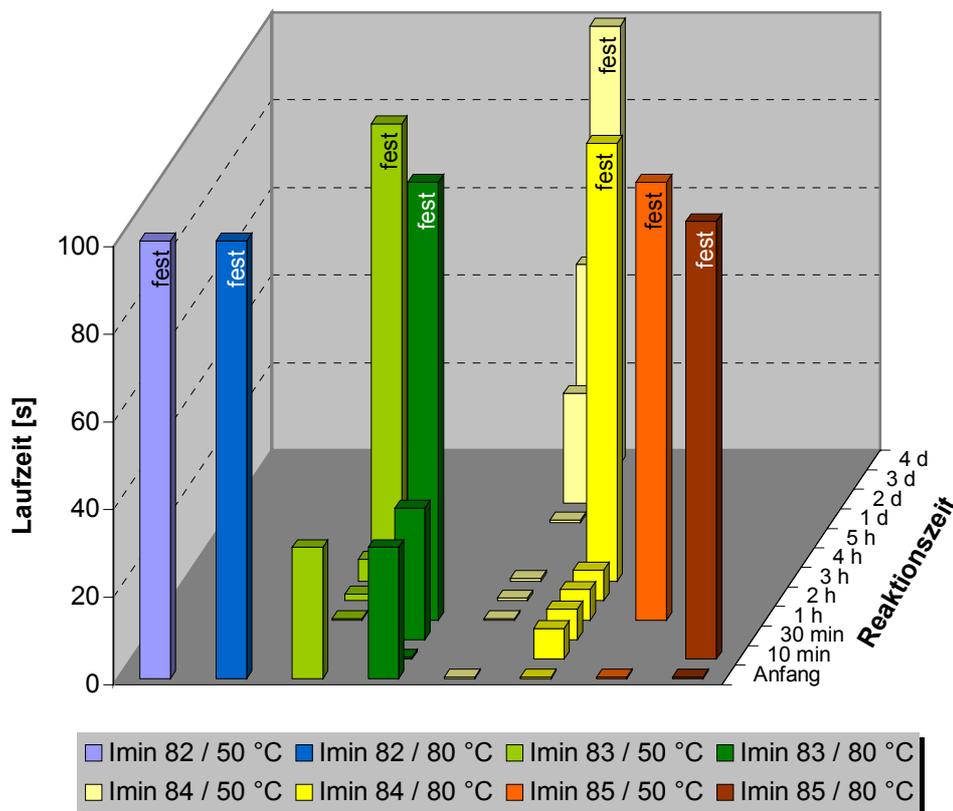
5.3.1 Viskositätsmessungen der Acetophenon-Gruppe

Aus den Fließgeschwindigkeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen bei Raumtemperatur lassen sich Rückschlüsse auf die Lagerstabilität des Systems ziehen. Die Messungen der Acetophenon-Gruppe zeigen, dass das Bisketimin **82** bereits beim Mischen mit dem Diisocyanat 2,4-TDI **1** reagiert (Grafik 9). Es bildet sich unter starker Wärmetönung innerhalb weniger Minuten eine feste, nicht mehr fließfähige Masse. Ähnlich schnell reagieren die Bisketimine **83** und **85**. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es sich bei Verbindung **85** um einen Feststoff handelt, der sich nicht vollständig in 2,4-TDI **1** löst, ist sowohl eine Vernetzung durch besonders hohe Reaktivität des Bisketimins als auch eine Verfestigung durch Nebenreaktionen diskutierbar. Die Mischung mit dem Imin **84** zeigt während des gesamten Messzeitraums von 10 Tagen keine Viskositätsänderung. Der Ansatz ist homogen und flüssig.



Grafik 9: Laufzeiten der Bisketimin/TDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur.

Für den Einsatz als Härter in einem 1K-System ist neben der Lagerstabilität weiterhin eine möglichst gut definierte Härtungstemperatur notwendig. Die Betrachtung des Viskositätsverhaltens der 2,4-TDI-Ansätze mit **84** bei Temperaturen von 50 °C und 80 °C (Grafik 10, gelb) zeigt, dass die Reaktionsmischung bei 50 °C erst nach zwei Tagen ihr Fließverhalten ändert und über einen Zeitraum von drei Tagen langsam fest wird. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Temperatur für eine Reaktionsaktivierung nicht ausreicht. Die Erhöhung auf 80 °C ergibt dagegen eine Verfestigung nach drei Stunden, wobei die eigentliche Vernetzung innerhalb einer Stunde abläuft.



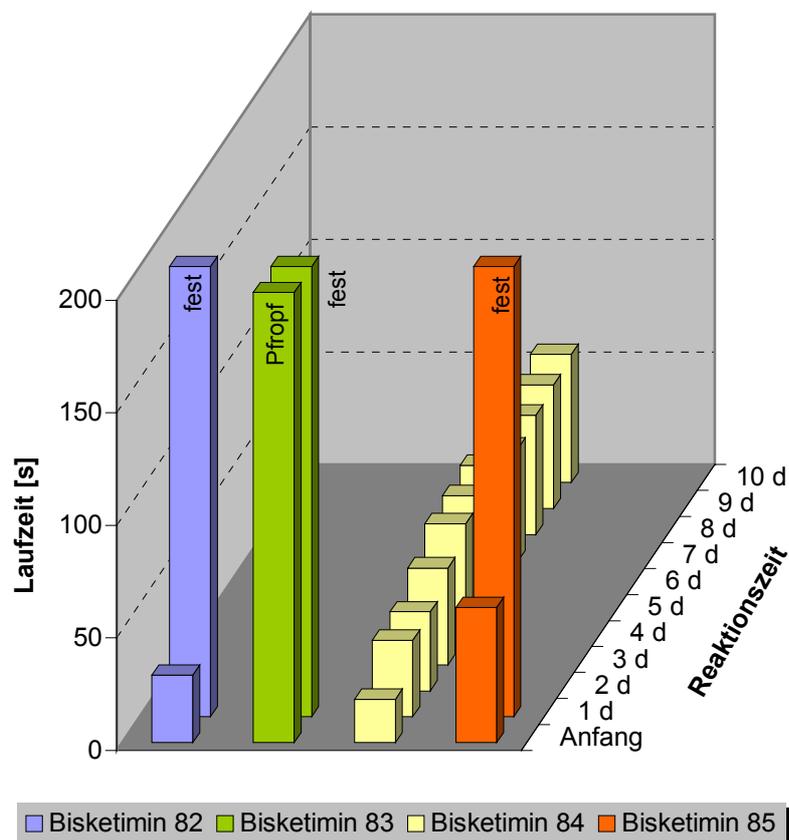
Grafik 10: Laufzeiten der Bisketimin/TDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei 50 °C und 80 °C.

Betrachtet man das Verhalten der Bisketimine **83** (grün) und **85** (rot) bei erhöhter Temperatur, so stellt man fest, dass beide Mischungen innerhalb einer kurzen Zeitspanne bei 80 °C fest werden. Dieser Effekt ist zwar erwünscht, doch ist durch die nicht vorhandene Inertheit der Bisketimine bei Raumtemperatur eine Verwendung in 1K-Systemen unmöglich.

Das in diesen Versuchen eingesetzte Diisocyanat 2,4-TDI **1** ist sehr reaktiv, ähnlich dem Phenylisocyanat, welches bei den Monoketimininen verwendet wurde. Vergleicht man die Ergebnisse entsprechender DTA-Messungen (Grafik 3) und Umsetzungen (Kapitel 4.7.1)

mit den Fließgeschwindigkeiten, so ergeben sich Parallelen. Betrachtet man die Diamin-Komponente des Bisketamins in Bezug auf die Vernetzungsgeschwindigkeit und die Enamin-Stabilisierung, so ergibt sich, dass die aliphatischen Diamine der Verbindungen **82** (1,3-Diaminopropan als Diamin) und **83** (Isophorondiamin als Diamin) das entsprechende Enamin-Tautomer stabilisieren und analog den Monoketaminen **24** (n-Butylamin als Amin) und **25** (Cyclohexylamin als Amin) eine niedrige Reaktionstemperatur bewirken. Aromatische Amine mit negativen σ -Werten der p-Substituenten (Kapitel 4.3) destabilisieren die Enamin-Form und steigern die Reaktionsträgheit. Dies trifft auf Verbindung **84** zu.

Verwendet man statt 2,4-TDI **1** das höherviskose und reaktionsträgere 4,4'-MDI **2**, so erhält man ähnliche Ergebnisse wie zuvor.

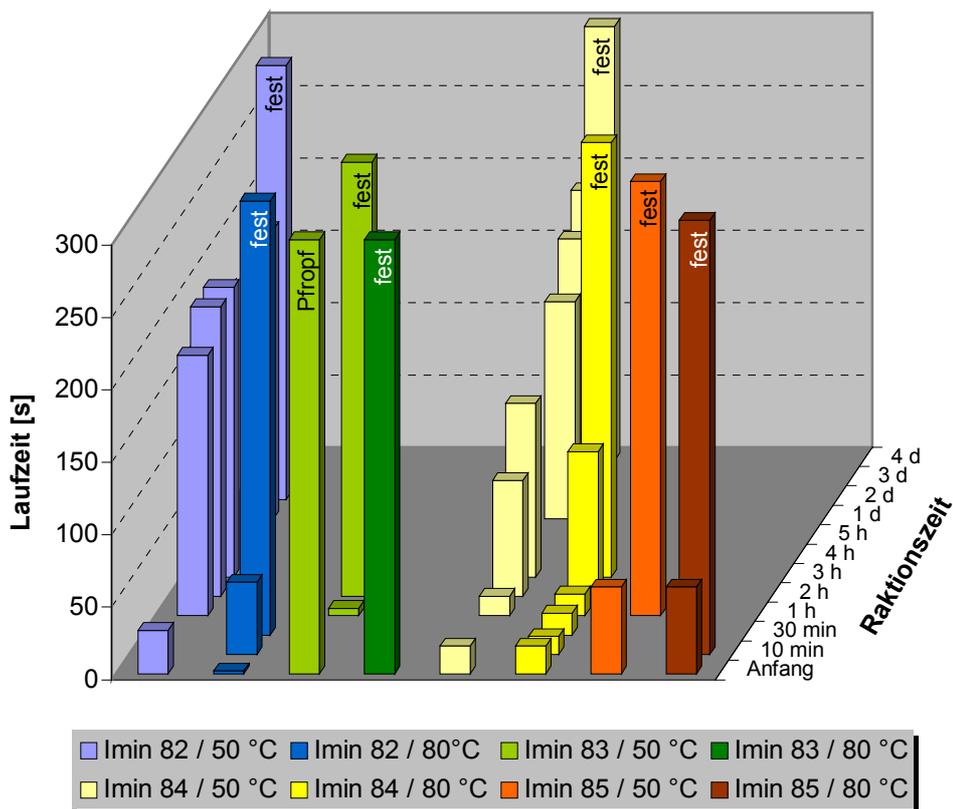


Grafik 11: Laufzeiten der Bisketimin/MDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur.

Bei Raumtemperatur zeigt sich Bisketimin **84** als deutlich reaktionsträge (Grafik 11). Es ist kein signifikanter Viskositätsanstieg zu verzeichnen. Der gegenüber dem entsprechenden TDI-Ansatz erhöhte Viskositätsgrundwert ist auf die Zähflüssigkeit des MDI **2** zurückzuführen. Die geringe Beweglichkeit bedingt auch eine langsamere Reaktion, wie am Beispiel von Verbindung **82** zu sehen ist. Wird die Reaktionsmischung **82**/TDI (Grafik

9) bereits beim Mischen fest, so erfolgt im System **82**/MDI erst nach einem Tag die Verfestigung. Auch beim MDI-Einsatz zeigt sich, dass nur Verbindung **84** zu einer lagerfähigen Mischung führt. Obwohl die Reaktivität der Isocyanatkomponente gegenüber TDI verringert ist, setzen die Vernetzungsreaktionen mit den übrigen Bisketiminien bereits bei Raumtemperatur ein. Aufgrund der hohen Eigenviskosität des MDI reicht ein leichter Vernetzungsgrad aus, um die Bisketimin/MDI-Mischung erstarren zu lassen.

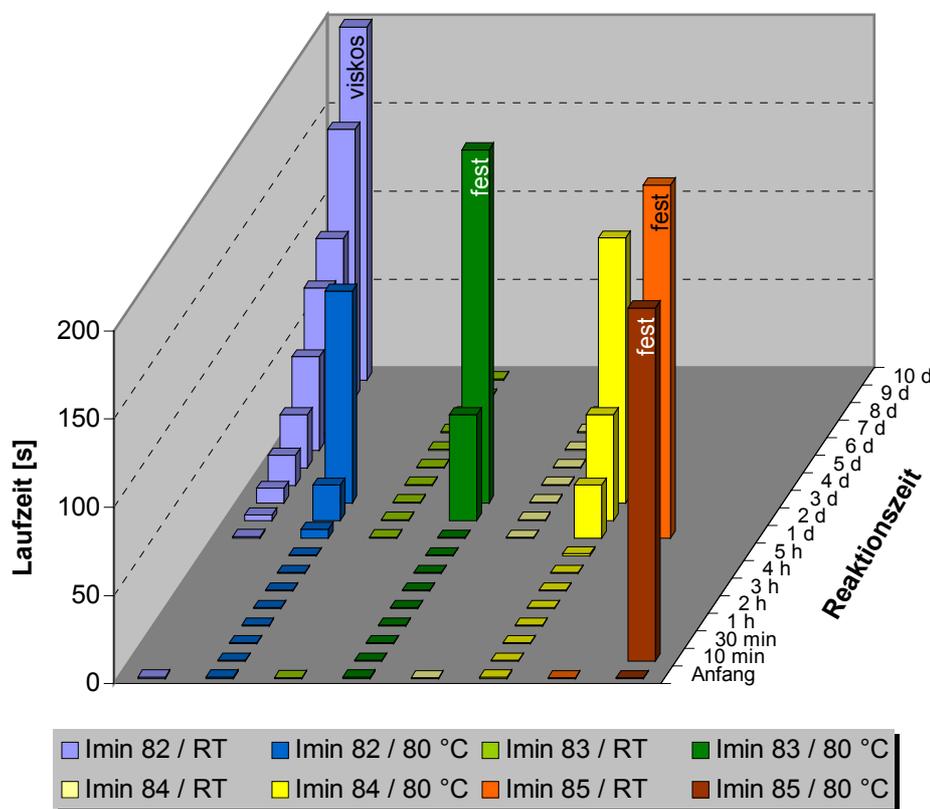
Betrachtet man die Ergebnisse bei erhöhter Temperatur, so zeigt sich bezüglich Verbindung **84** (gelb) eine Analogie zu den TDI-Viskositäten. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C nach vier Tagen, bei 80 °C nach drei Stunden fest. Dies sind identische Werte zu den Ansätzen mit 2,4-TDI **1** (Grafik 10). Spielt bei den 50 °C-Messungen die MDI-Viskosität noch eine Rolle (stetiger Viskositätsanstieg nach zwei Stunden), so ist bei den vergleichbaren 80 °C-Messungen kein Unterschied mehr zu verzeichnen.



Grafik 12: Laufzeiten der Bisketimin/MDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei 50 °C und 80 °C.

Auffällig ist der langsamere Viskositätsanstieg von Verbindung **82** bei 50 °C, im Vergleich zu den Werten bei Raumtemperatur. Es ist anzunehmen, dass die beginnende Vernetzung ausreicht, eine bei Raumtemperatur feste Masse zu bilden, die bei Energiezufuhr auf 50 °C jedoch in den viskosen Zustand zurückgeführt wird.

Verringert man die Reaktivität des Diisocyanats noch weiter, durch Verwendung von HDI **3** (Grafik 13), so zeigt sich, dass, neben der erwarteten Lagerstabilität mit Bisketimin **84** (hellgelb), auch die Reaktionsmischung **83**/HDI (hellgrün) bei Raumtemperatur homogen und stabil bleibt.

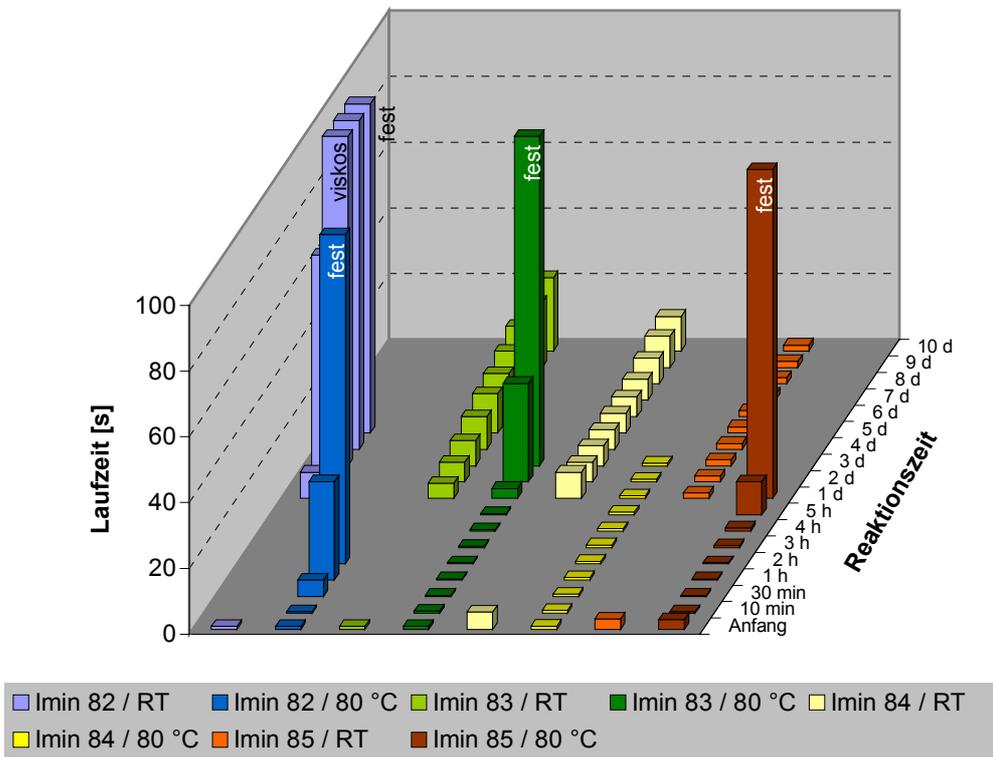


Grafik 13: Laufzeiten der Bisketimin/HDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

Das zur Synthese von **83** verwendete Isophorondiamin **5** ist sterisch recht anspruchsvoll und stabilisiert das Enamin-Tautomer, weshalb Bisketimin **83** sehr reaktiv gegenüber den Diisocyanaten **1** und **2** ist. Die Reaktivität gegenüber HDI **3** reicht jedoch nicht aus, um bei 20 °C Vernetzungsreaktionen zu starten. Dadurch wird es für einen Einsatz im 1K-System interessant. Die Raumerfüllung des Isophoron-Molekülteils beeinflusst ebenfalls die Reaktivität, da das sterisch weniger gehinderte Bisketimin **82** (hellblau) – mit 1,3-Diaminopropan **78** als Aminkomponente – in Verbindung mit HDI **3** einen stetigen Anstieg der Viskosität zeigt. Die Vernetzungstendenz ist so gering, dass nach 10 Tagen noch keine Verfestigung stattgefunden hat. Sie reicht jedoch aus, um **82** als 1K-Härter ungeeignet erscheinen zu lassen. Die Reaktionseigenschaften der Mischungen aus HDI **3** und den drei Bisketimin **82** (dunkelblau), **83** (dunkelgrün) und **84** (gelb) sind in Grafik

13 deutlich sichtbar. Sie vernetzen nahezu gleichzeitig, wobei **83** die kürzeste Vernetzungszeit besitzt. Diese Eigenschaft ist in 1K-Systemen besonders wünschenswert.

Der Übergang vom HDI **3** zum voluminöseren IPDI **4** geht einher mit einer geringen Viskositätszunahme. Das leicht zähflüssige Isophorondiisocyanat ist verantwortlich für die verringerten Fließgeschwindigkeiten der Reaktionsmischungen bei Raumtemperatur.

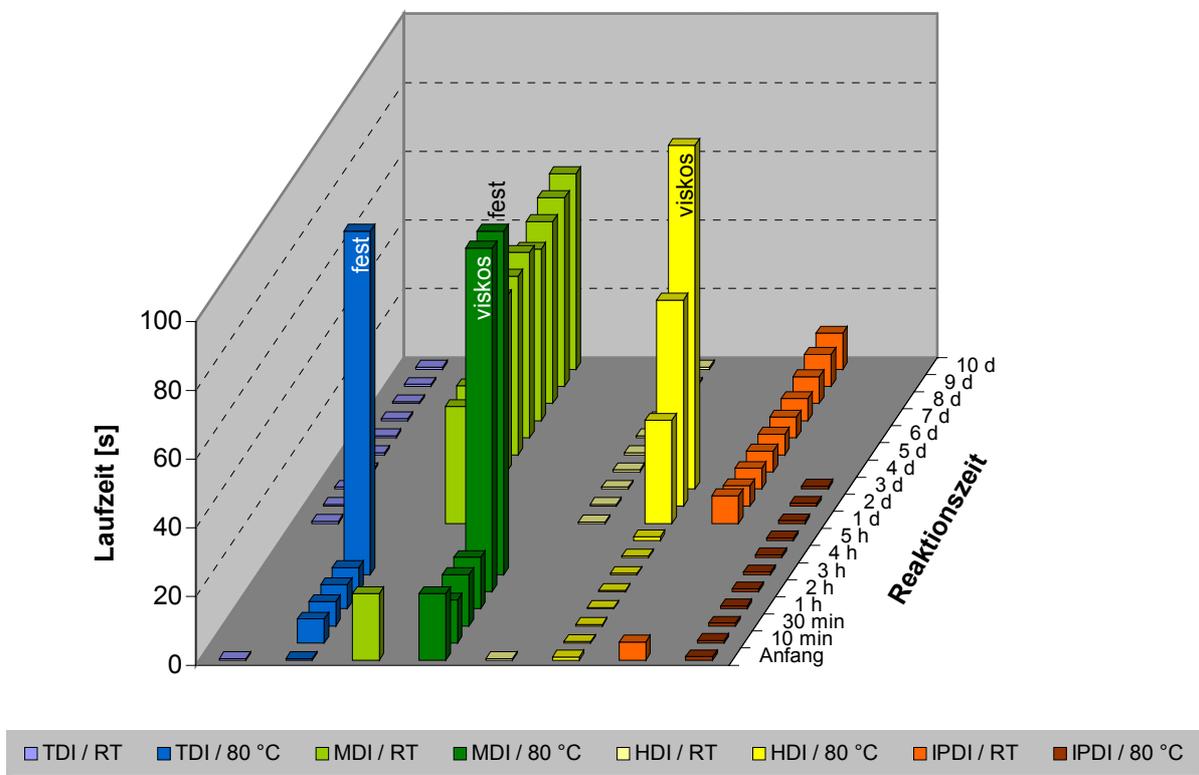


Grafik 14: Laufzeiten der Bisketimin/IPDI-Mischungen der Acetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

Die Reaktivität des IPDI **4** ist vergleichbar mit der des HDI **3**. Daher basieren die Messwerte für das Gemisch **84**/IPDI (hellgelb) in Grafik 14 nicht auf einer beginnenden Vernetzung, sondern auf der IPDI-Grundviskosität. Verbindung **84** zeigt auch hier eine gute Lagerstabilität im Gemisch; selbst bei einer Temperatursteigerung auf 80 °C (gelb) bleibt die Reaktionsmischung flüssig und stabil. Eine nochmalige Energiezufuhr auf 130 °C startet die Vernetzungsreaktion. Beim Vergleich der Mischungen **83**/HDI (Grafik 12) und **83**/IPDI zeigt sich in beiden Fällen bei Raumtemperatur keine bzw. eine kaum merkliche Viskositätsänderung. Für die zwei Mixturen ergeben sich identische Werte bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C. Das Bisketimin **82** (dunkelblau) zeigt mit IPDI eine deutliche Reaktionszeitverkürzung bei 80 °C gegenüber dem HDI-Ansatz. Innerhalb von zwei Stunden wird die Lösung fest. Abweichend vom bisherigen Verhalten des

Bisketamins **85** zeigt es in der Mischung mit IPDI **4** (hellrot) bei Raumtemperatur keine Viskositätssteigerung. Über den gesamten Messzeitraum liegt eine stabile und homogene Lösung vor. Da es sich bei beiden Komponenten **3** und **85** um sterisch anspruchsvolle bzw. starre Moleküle handelt, können sie erst bei genügend großer Energiezufuhr zur Reaktion gebracht werden.

Die für einen thermisch initiierten Härter in 1K-Systemen vorgegebenen Eigenschaften der Inertheit (Lagerstabilität) bei Raumtemperatur und definierter Aktivierungstemperatur, sowie kurzer Härtingszeit, werden in der Acetophenon-Gruppe nur annähernd von N,N'-Bis-(1-phenylethyliden)-1,4-phenylendiamin **84** erfüllt.



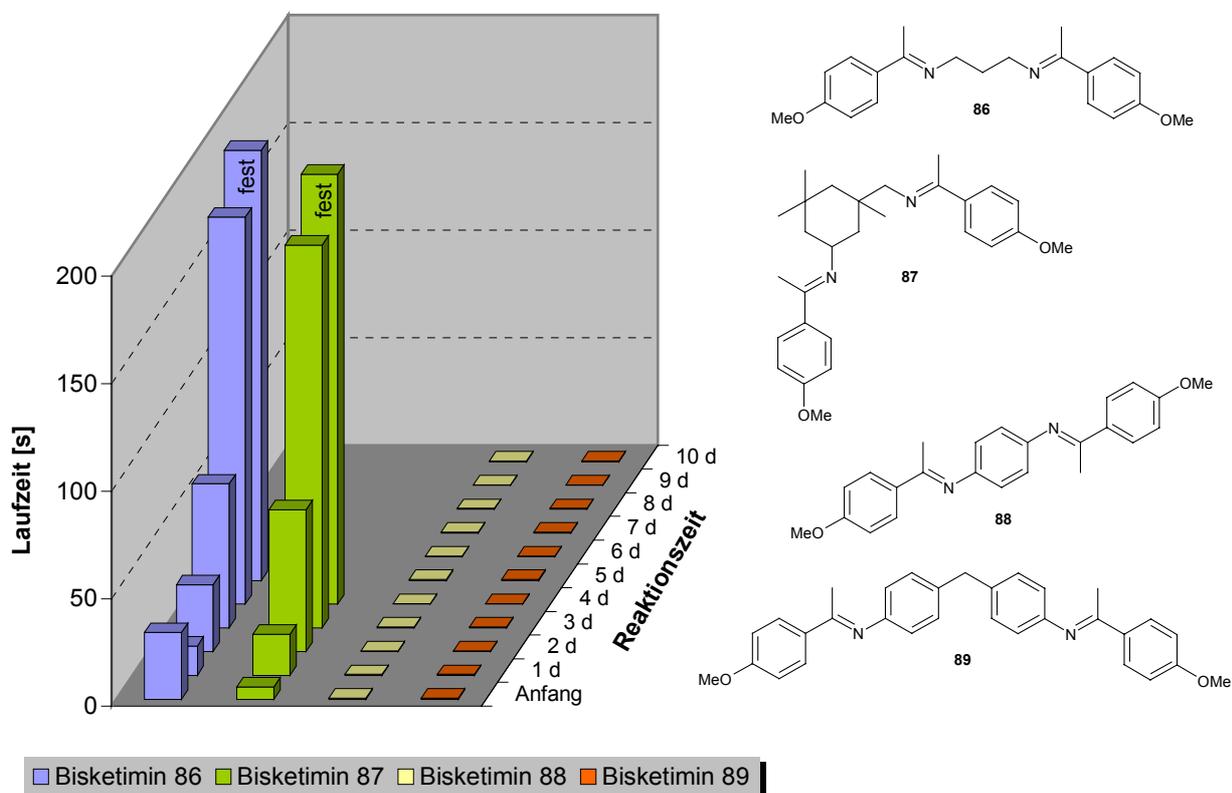
Grafik 15: Laufzeiten von Bisketimin **84** mit den Diisocyanaten 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2**, HDI **3** und IPDI **4** bei Raumtemperatur und 80 °C.

Wie die Zusammenfassung in Grafik 15 zeigt, bildet Bisketimin **84** mit allen vier Diisocyanaten bei Raumtemperatur stabile, homogene Mischungen. Die Aktivierbarkeit bei 80 °C ist nur bei 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2** und HDI **3** gegeben. Der Reaktionsansatz mit IPDI **4** reagiert nicht. Die Reaktion mit HDI **3** bei 80 °C beginnt erst nach einem Tag und dauert bis zur Verfestigung zwei Tage. Diese Werte sind zu groß und damit ungeeignet für ein 1K-System. Die Anlaufzeiten der Ansätze mit TDI und MDI dagegen sind mit drei

Stunden deutlich kürzer. Auch die Vernetzungen sind innerhalb einer Stunde so weit fortgeschritten, dass sich eine feste Masse gebildet hat. Wünschenswert sind Reaktionszeiten im Minutenbereich. Die Werte sind durch Temperaturerhöhung erreichbar. Damit kann das Bisketimin **84** als potentieller Härter in thermisch aktivierbaren 1K-PUR-Systemen angesehen werden.

5.3.2 Viskositätsmessungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe

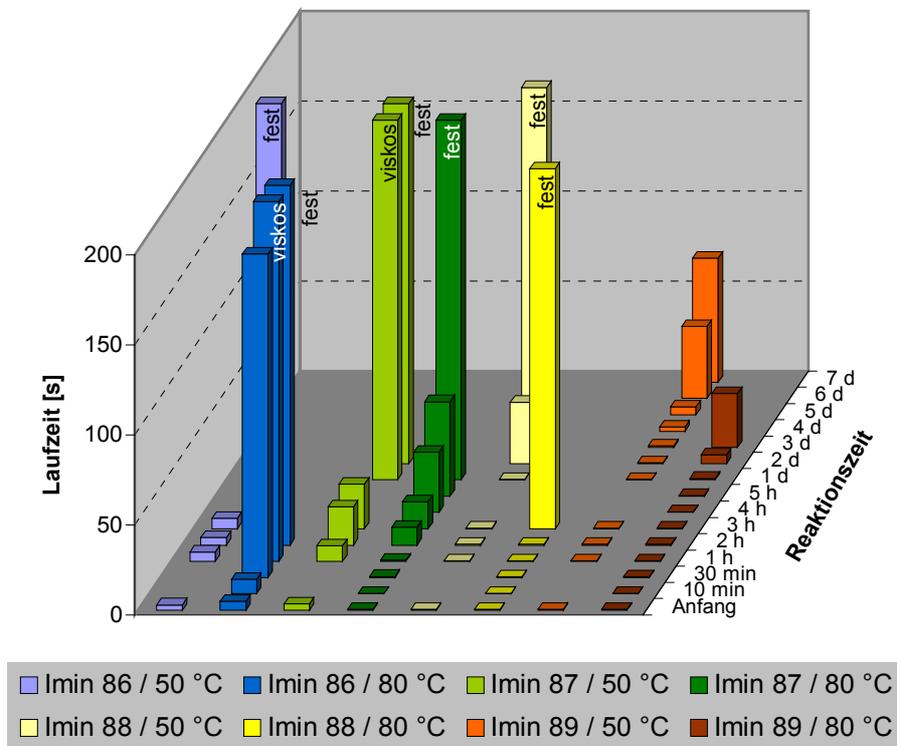
Der molekulare Unterschied zwischen den Gruppenmitgliedern der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe liegt in der größeren Elektronendichte der C=N-Doppelbindung letztgenannter Gruppe, hervorgerufen durch den p-Methoxy-Substituenten am Phenylring der Ketonkomponente. Die Auswirkungen dieser erhöhten Elektronendichte auf die Reaktivität der Bisketimine **86** bis **89** gegenüber dem Diisocyanat 2,4-TDI **1** bei Raumtemperatur zeigt Grafik 16. Ein Vergleich der Werte mit denen aus Grafik 9 ergibt, dass eine deutliche Reaktivitätserniedrigung bei allen vier Substanzen auftritt. Werden die Reaktionsmischungen mit den Iminen **86** (blau) und **87** (grün) nach fünf (**86**) bzw. vier (**87**) Tagen fest, so ergeben **88** (gelb) und **89** (rot) inerte, stabile Mixturen.



Grafik 16: Laufzeiten der Bisketimin/TDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur.

Damit ist bei Raumtemperatur in der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe eine weitere Unterteilung in die Verbindungen mit aliphatischer (**86**, **87**) und aromatischer (**88**, **89**) Diaminkomponente möglich. Diese Einteilung ist auch bei den vergleichbaren Monoketimin **28** bis **31** in den DTA-Messungen (Grafik 4) zu finden, da das Monoketimin **31** (aromatischer N-Substituent) mit Phenylisocyanat ein exothermes Maximum bei 160 °C

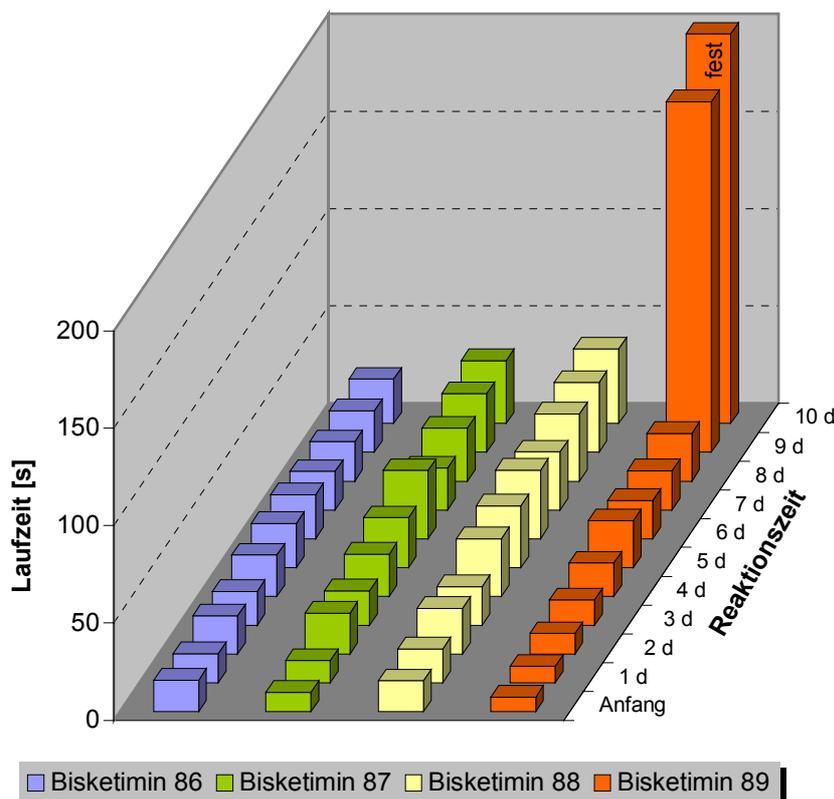
besitzt und die Imine **28** und **29** (jeweils aliphatischer N-Substituent) bereits bei Raumtemperatur reagieren. Betrachtet man das Verhalten der Bisketimine mit 2,4-TDI **1** bei höheren Temperaturen (Grafik 17), so zeigt sich, dass die zusätzliche Unterteilung nicht mehr gegeben ist.



Grafik 17: Laufzeiten der Bisketimin/TDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei 50 °C und 80 °C.

Als sehr reaktionsträge erweist sich weiterhin die Mischung mit Verbindung **89**, die bei 50 °C (hellrot) erst nach sieben Tagen und bei 80 °C (dunkelrot) nach drei Tagen eine Reaktion durch Viskositätszunahme andeutet. Dagegen wird die Mischung **88**/TDI bei 80 °C (gelb) nach drei Stunden fest, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Vernetzung innerhalb einer Stunde (von 2 h zu 3 h) erfolgt. Damit weist N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,4-phenylendiamin **88** bei Raumtemperatur eine gute Lagerstabilität mit 2,4-TDI **1**, sowie eine schnelle Reaktion und definierte Vernetzungstemperatur von 80 °C auf. Infolge weiterer Temperaturerhöhung ergibt sich eine nochmalige Reaktionszeitverkürzung. Mit Verbindung **86** erfolgt die Verfestigung der Reaktionsmischung bei 80 °C zwar erfreulich schnell (dunkelblau), nach knapp einer Stunde, doch erlaubt die schlechte Lagerstabilität dieser Mixtur (Grafik 16) keine Verwendung des Bisketimins in einem 1K-Klebsystem. Ebenso ist Verbindung **87** ungeeignet für einen Einsatz, da sowohl die Lagerstabilität schlecht ist, als auch zu langsame Vernetzungsreaktionen auftreten.

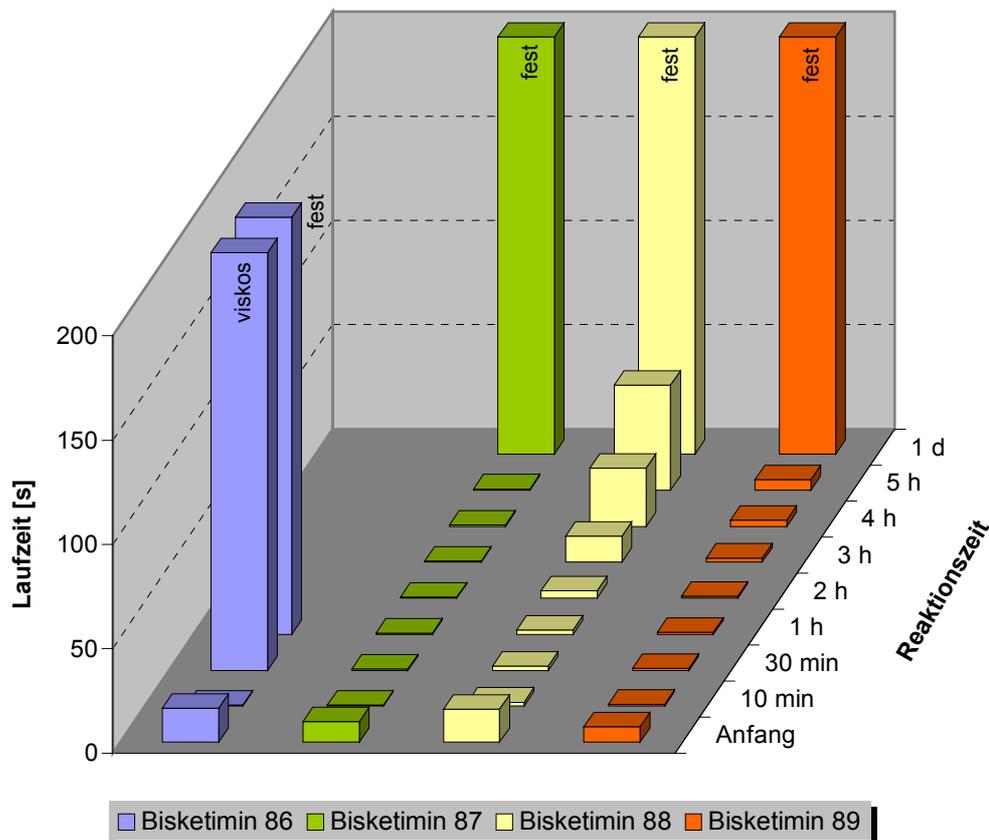
Durch die Verwendung des viskoserer und reaktionsträgeren 4,4'-MDI **2** zeigen, zusätzlich zur Verbindung **88**, die Bisketimine **86** und **87** eine gute Lagerstabilität bei Raumtemperatur (Grafik 18). Einzig Reaktionsmischung **89**/MDI (rot) wird nach zehn Tagen fest. Durch die hohe Eigenviskosität des MDI reicht bereits ein geringer Vernetzungsgrad zur Verfestigung aus.



Grafik 18: Laufzeiten der Bisketimin/MDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur.

Die drei lagerstabilen Mischungen **86**/MDI, **87**/MDI und **88**/MDI zeigen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C stark unterschiedliche Vernetzungszeiten. Ergeben die Verbindungen **87** und **88** erst nach einem Tag eine feste Masse, so ist dies bei **86** schon nach knapp einer Stunde der Fall. Hierbei zeigt sich der Einfluss des 1,3-Diaminopropans als Diaminkomponente, weil es einerseits das Enamin nicht destabilisiert und andererseits keine sterische Hinderung für einen Isocyanat-Angriff darstellt. Damit lässt sich aus der Kombination der Verbindungen 4,4'-MDI **2** und N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,3-propyldiamin **86** ein mögliches 1K-Reaktivsystem erstellen. Die wünschenswerten Eigenschaften, die Verbindung **88** mit 2,4-TDI **1** erzeugt (lagerstabil, Vernetzung nach drei Stunden bei 80 °C), werden in Kombination mit MDI **2** bzgl. Vernetzung bei hoher Temperatur nicht ganz erreicht, da Temperaturen größer 80 °C

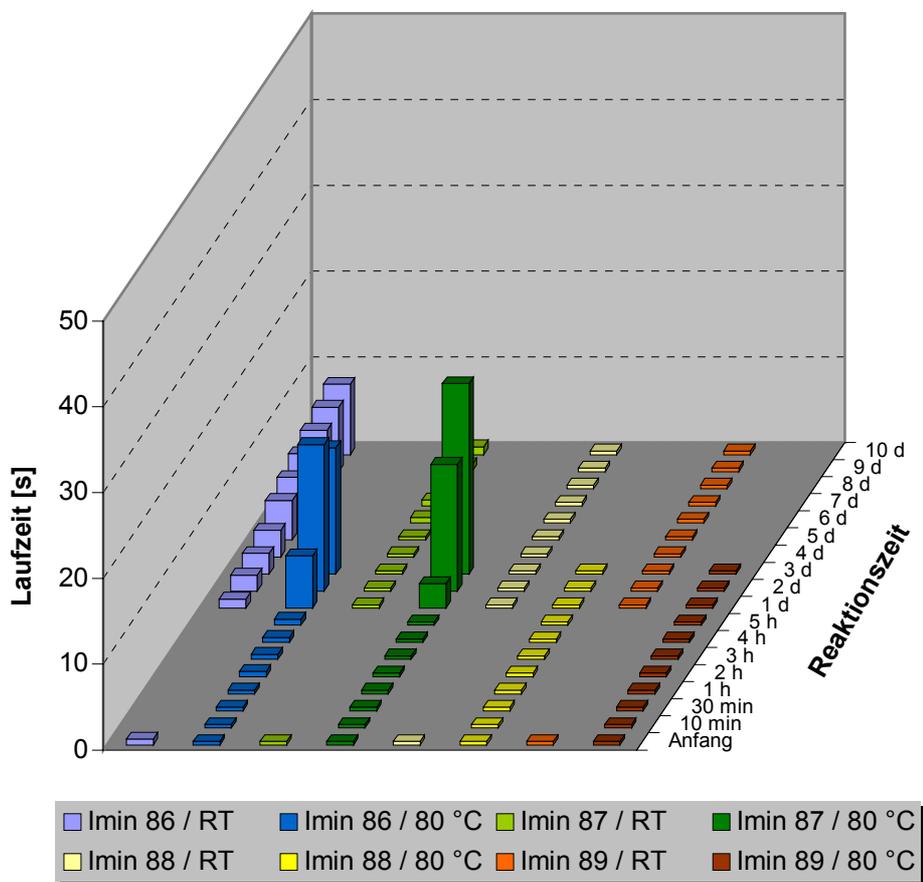
erforderlich sind, um eine vergleichbare Vernetzungsrate zu erhalten. Durch weitere Energiezufuhr zum System **87**/MDI kann die Reaktionszeit von einem Tag bei 80 °C verkürzt werden, so dass auch hier ein 1K-Reaktivsystem vorliegt.



Grafik 19: Laufzeiten der Bisketimin/MDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei 80 °C.

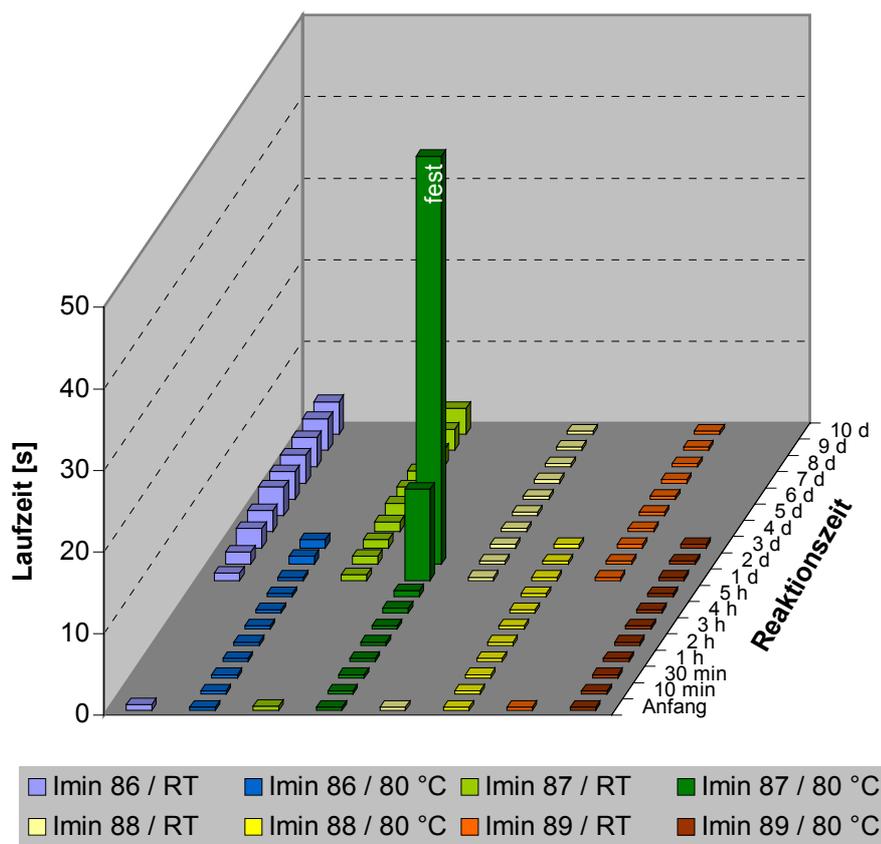
Wird in den Diisocyanat/Bisketimin-Mischungen das HDI **3** eingesetzt, gehen die gemessenen Fließzeiten bei allen Ansätzen zurück. Dieser Rückgang hängt mit der – gegenüber den aromatischen Diisocyanaten 2,4-TDI **1** und 4,4'-MDI **2** – geringeren Reaktivität des HDI **3** zusammen, denn die Eigenviskositäten der Diisocyanate **1** und **3** sind vergleichbar. Wie in Grafik 20 zu erkennen ist, bilden die Reaktionsmischungen **87**/HDI (hellgrün), **88**/HDI (hellgelb) und **89**/HDI (hellrot) bei Raumtemperatur stabile Systeme. Einzig Mischung **86**/HDI (blau) zeigt einen leichten Viskositätsanstieg. Da Verbindung **86** das aliphatische Diamin 1,3-Diaminopropan **78** (Abbildung 82) enthält, besitzt es, wie aus den Untersuchungen der Monoketimine **28** bis **31** (Kapitel 4.6.3.2) hervorgeht, eine geringe sterische Abschirmung und einen stabilisierten Enamin-Anteil, der für eine erleichterte Isocyanatreaktion verantwortlich ist. Bei einer Temperatur von 80 °C ergibt sich ein ähnliches Bild. Während die aromatischen Bisketiminmischungen **88**/HDI (gelb) und **89**/HDI (dunkelrot) weiterhin stabile Lösungen ergeben, beginnen die Mischungen

86/HDI (dunkelblau) und **87**/HDI (dunkelgrün) nach etwa einem Tag zu reagieren, ohne im Beobachtungszeitraum fest zu werden. Die Unterteilung der Bisketimine in zwei Untergruppen – wie bereits bei Verwendung von MDI bei Raumtemperatur – bzgl. einer aromatischen und aliphatischen Diaminkomponente, kann in diesem Fall aufrechterhalten werden. Damit zeigt sich, dass die bei den Monoketimininen gemachten Beobachtungen (siehe Kapitel 4.6.3) zu großen Teilen auf die Bisketimine übertragen werden können. Aufgrund der Reaktionsträgheit aller vier Verbindungen dieser Gruppe mit HDI, können keine Reaktionsmischungen für den Einsatz in 1K-Systemen herangezogen werden.



Grafik 20: Laufzeiten der Bisketimin/HDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

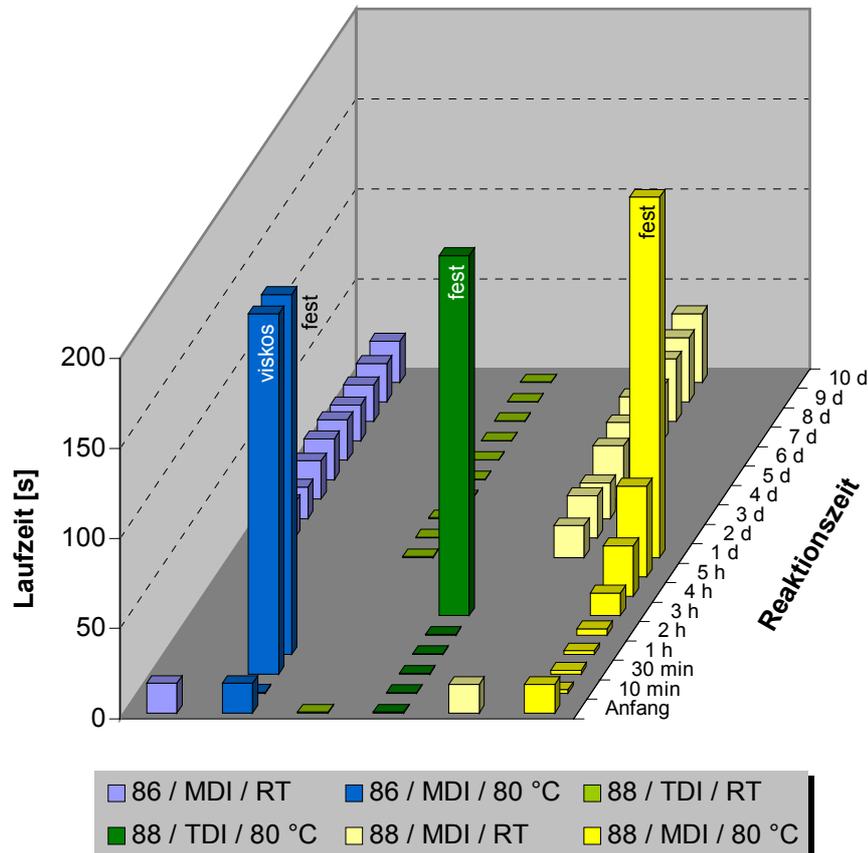
Verwendet man anstelle des HDI **3** das ebenfalls reaktionsträge, mittelviskose Diisocyanat IPDI **4**, zeigen die Ansätze **86**/IPDI (blau) und **87**/IPDI (grün), mit aliphatischen Diaminkomponenten in den Bisketiminin, eine stärkere Aktivität zur Vernetzung als die Ansätze **88**/IPDI (gelb) und **89**/IPDI (rot), welche die aromatische Diaminkomponente im Imin tragen. Ein Vergleich der Messwerte der IPDI-Ansätze (Grafik 21) mit denen der HDI-Ansätze (Grafik 20) zeigt, dass auch beim Einsatz von IPDI keine der Reaktionsmischungen, aufgrund der geringen Vernetzungstendenzen, in 1K-Systemen einsetzbar ist.



Grafik 21: Laufzeiten der Bisketimin/IPDI-Mischungen der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

Die in der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe untersuchten Ansätze aus den Bisketiminin **86** bis **89** und den vier Diisocyanaten **1** bis **4** zeigen, dass nur die Verbindungen **86** und **88** mit den aromatischen Diisocyanaten 1K-Reaktivsysteme aufbauen (Grafik 22). Bisketimin **86** ist mit Diisocyanat 4,4'-MDI **2** bei Raumtemperatur lagerstabil (hellblau) und reagiert bei 80 °C nach knapp einer Stunde (dunkelblau). Diese Reaktionszeit kann durch weitere Energiezufuhr verkürzt werden. Die gute Reaktivität beruht auf der aliphatischen Diaminkomponente (1,3-Diaminopropan **78**) des Bisimins, die einerseits

eine geringe sterische Abschirmung des Reaktionszentrums bewirkt und andererseits die Enamin-Form stabilisiert. Die Verbindung **88** kann sowohl in Mischung mit 2,4-TDI **1** (grün) als auch mit 4,4'-MDI **2** (gelb) 1K-Systeme aufbauen. Bei Raumtemperatur sind die Mixturen inert und stabil. Jedoch reicht eine Temperatur von 80 °C nicht aus, um eine Vernetzung in angemessener Zeit zu erzielen.



Grafik 22: Laufzeiten der Bisketimine **86** und **88** mit 2,4-TDI **1** und 4,4'-MDI **2** bei Raumtemperatur und 80 °C.

5.3.3 Viskositätsmessungen der Butanon-Gruppe

Die C=N-Doppelbindungen der Bisketimine **90** bis **93** (Abbildung 91) sind gegenüber allen übrigen Iminen am geringsten sterisch abgeschirmt. Weiterhin können die Verbindungen zwei Enamin-Strukturen ausbilden, die bei den Umsetzungen der entsprechenden Monoketimine (Abbildung 69) entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität haben. Die DTA-Kurven (Grafik 6) der Monoketimin/Phenylisocyanat-Umsetzungen zeigen, dass die exothermen Reaktionen teilweise bereits bei 30-40 °C beginnen.

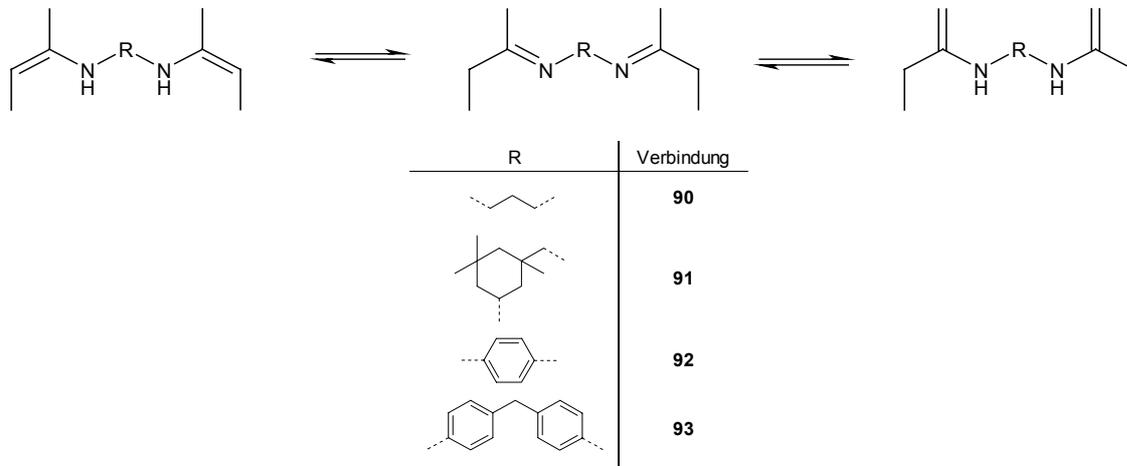
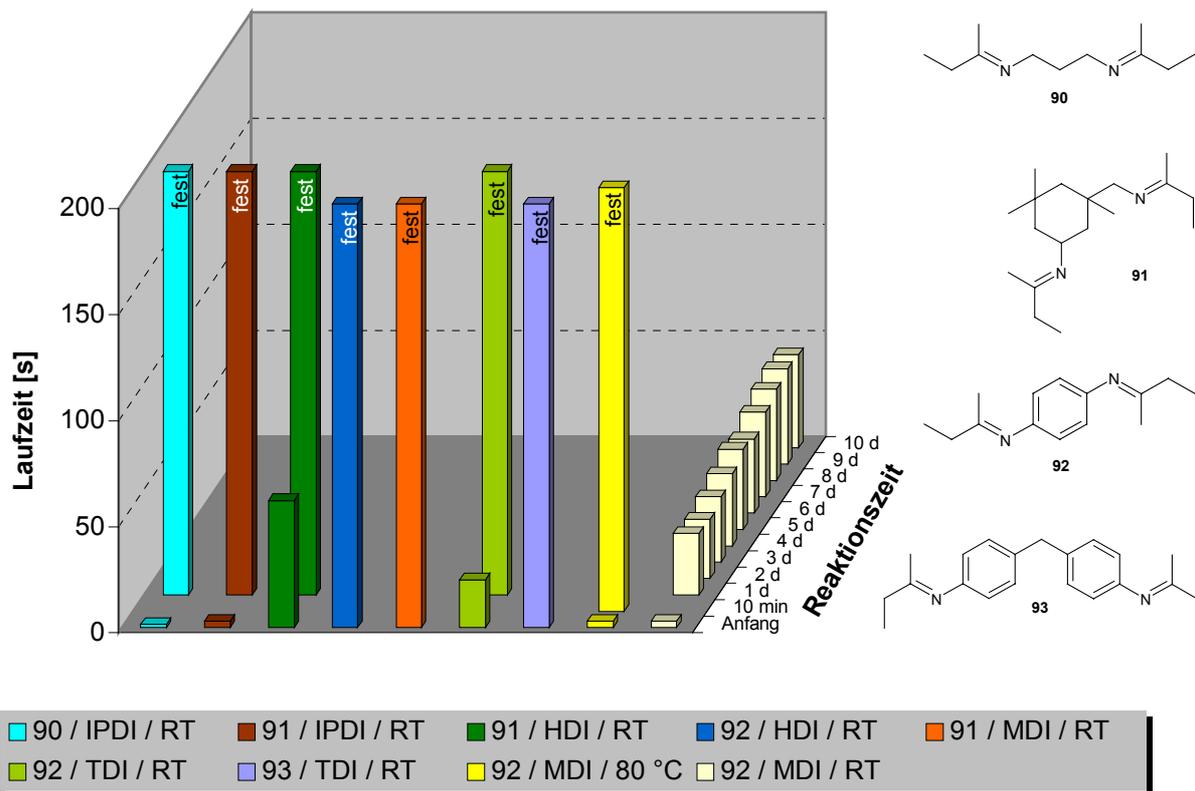


Abbildung 91: Imin-Enamin-Tautomerie in der Butanon-Gruppe.

Dass diese Ergebnisse auf die Bisketimine der Butanon-Gruppe übertragbar sind, zeigen die Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen in Grafik 23. Bis auf den Ansatz **92**/MDI, der bei Raumtemperatur (hellgelb) eine fast konstant niedrige Viskosität aufweist, werden alle übrigen Versuchsansätze sofort oder innerhalb eines Tages fest. Durch Erhitzen auf 80 °C wird die Mischung **92**/MDI (gelb) innerhalb von Minuten fest. Wie in den bisherigen Gruppen bereits aufgezeigt, besitzt auch in dieser Gruppe das Bisketimin mit 1,4-Phenylendiamin **79** (Abbildung 82) als Diaminkomponente eine geringe Reaktionstendenz bei Raumtemperatur und ergibt somit eine lagerstabile Lösung mit 4,4'-MDI **2**. Durch die gegenseitige para-Substitution der Imin-Molekülteile am zentralen Phenylring von Verbindung **92**, ergibt sich eine für aromatisch substituierte Ketimine destabilisierte Enamin-Struktur, die gleichzeitig eine gewisse sterische Abschirmung erfährt. In Kombination mit der schnellen Vernetzung bei 80 °C stellt die Mischung **92**/MDI ein gutes 1K-System dar.



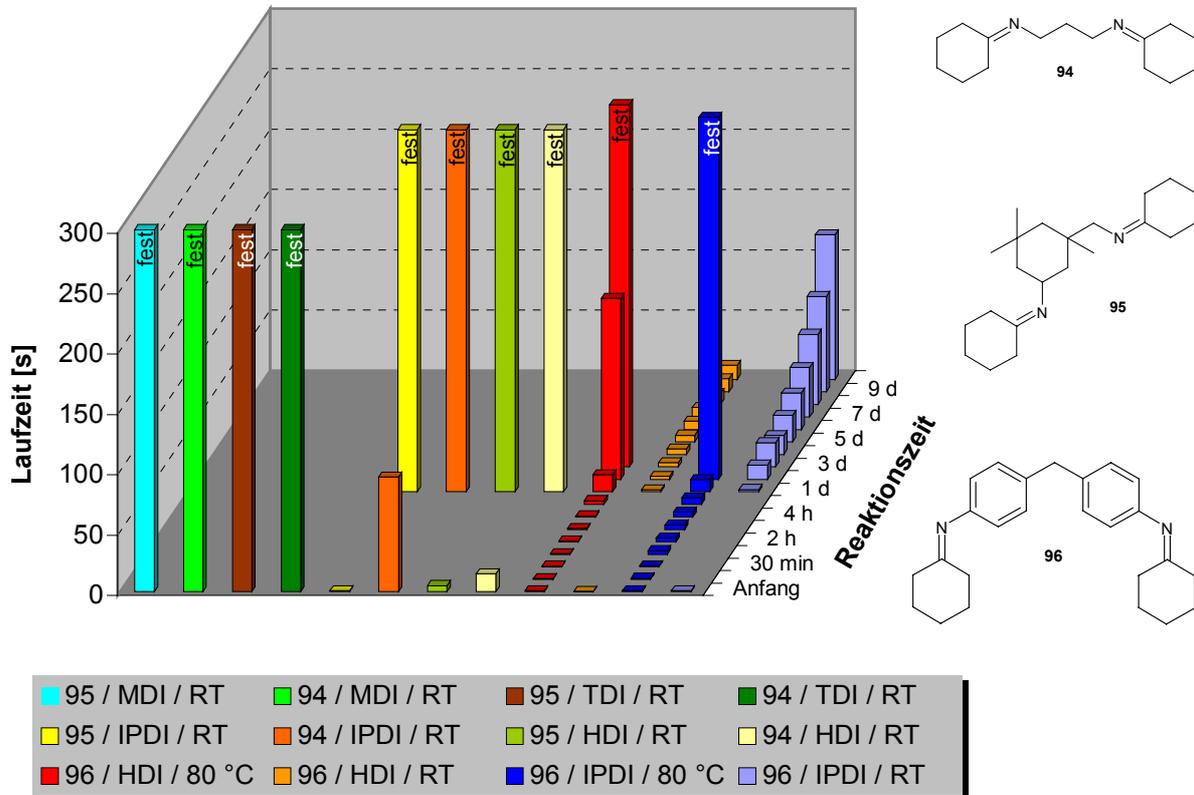
Grafik 23: Ausgewählte Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der Butanon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

5.3.4 Viskositätsmessungen der Cyclohexanon-Gruppe

In der Cyclohexanon-Gruppe werden die geforderten Eigenschaften an die Mischung Bisketimin/Diisocyanat von keiner Kombination zufrieden stellend erfüllt. Als annähernd lagerstabil bei Raumtemperatur erweisen sich nur die Mischungen **96**/HDI (orange) und **96**/IPDI (hellblau), wobei letztere bereits nach zehn Tagen stark viskos ist (Grafik 24). Die Bildung einer festen Reaktionsmischung nach einem Tag bei 80 °C (dunkelblau) lässt auf eine zu langsame Reaktion schließen. Die Untersuchungen des analogen Monoketamins **51*** mittels DTA-Messung (Grafik 8) zeigt ein erstes exothermes Maximum bei 135 °C. Berücksichtigt man, dass es sich dabei um eine Umsetzung mit dem reaktionsfähigen Phenylisocyanat handelt, ist die langsame Vernetzung mit dem reaktionsträgeren IPDI **4** verständlich. Der Ansatz **96**/HDI zeigt zwar eine bessere Lagerstabilität als der entsprechende IPDI-Ansatz, jedoch ergibt sich bei Temperaturerhöhung auf 80 °C ein

* Monoketimin **51** ist aus Cyclohexanon **8** und 4-Methoxyanilin **19** aufgebaut. Die Eigenschaften der OCH₃-Gruppe sind vergleichbar mit denen der substituierten benzyliischen Gruppe im Bisketimin **96**.

Viskositätsanstieg erst nach Tagen, so dass die Vernetzungsreaktionen zu langsam ablaufen.



Grafik 24: Ausgewählte Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der Cyclohexanon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

5.3.5 Viskositätsmessungen der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe

Die Bisketimine der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe besitzen im Gegensatz zu den Vertretern der Cyclohexanon-Gruppe nur die Möglichkeit der Enamin-Bildung ohne β -H-Atom (Abbildung 92) und sind in ihrer räumlichen Anordnung etwas sperriger. Demzufolge sind Reaktionen nur an den sterisch abgeschirmten Stellen C=N-Doppelbindung und Enamin-NH-Gruppe möglich. Trotzdem reagiert der überwiegende Teil der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen dieser Gruppe bereits bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages zu einer festen Masse. Durch die doppelte aliphatische Substitution am β -C-Atom der Enamine, findet eine gute Stabilisierung statt. Die NH-Gruppe ist nur bedingt sterisch abgeschirmt und steht damit für weitere Reaktionen zur Verfügung. Eine Umsetzung mit den reaktiven Diisocyanaten kann somit stattfinden.

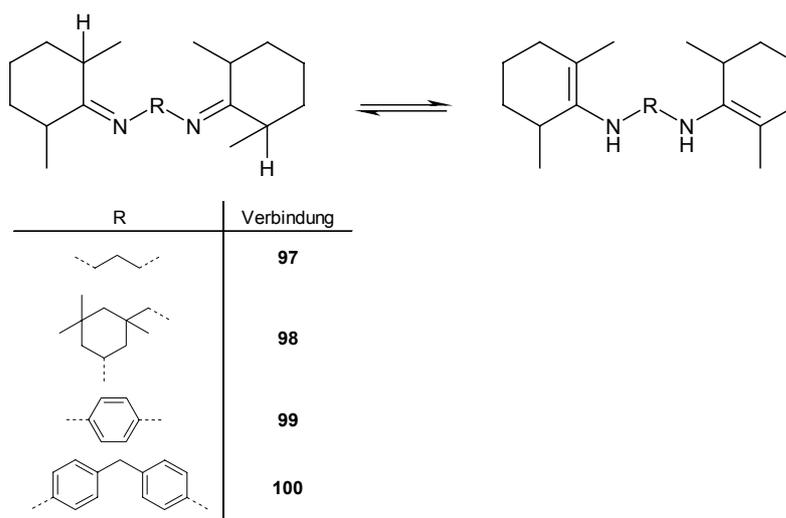
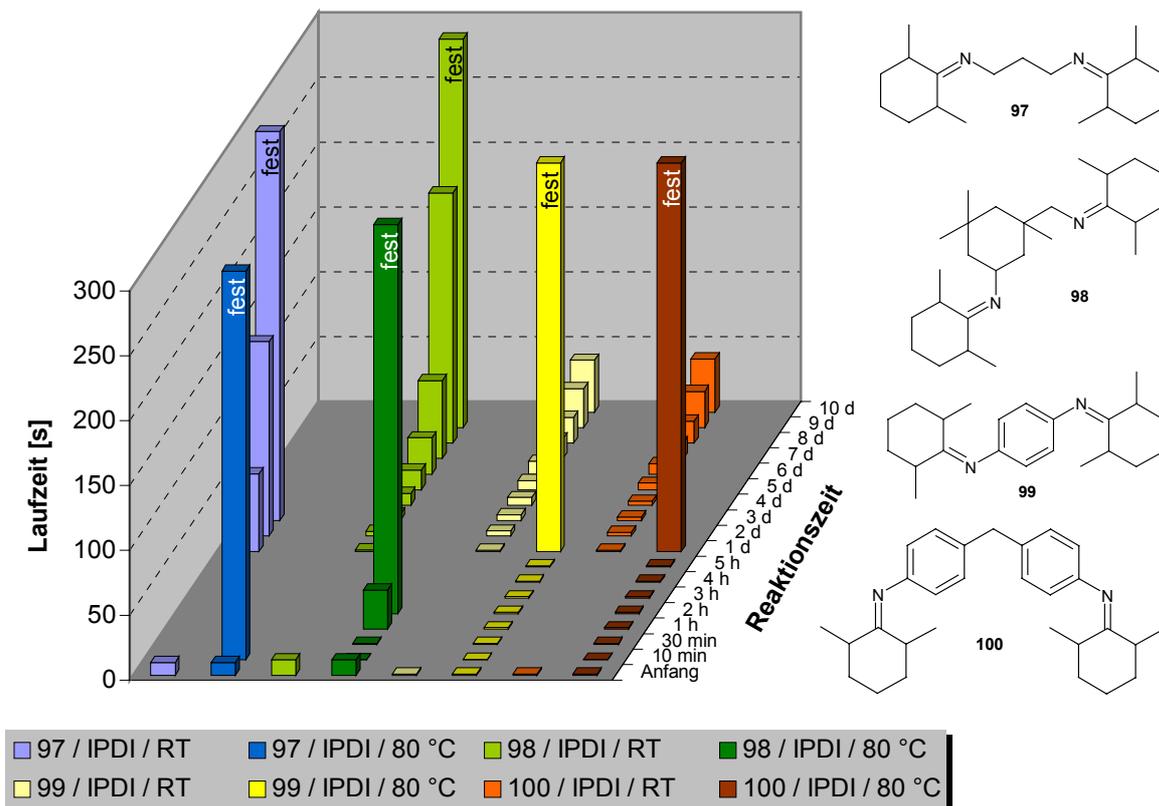


Abbildung 92: Imin-Enamin-Tautomerie in der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe.

Die Ergebnisse der übrigen Ansätze sind in Grafik 25 aufgeführt. Die Mischungen **99**/IPDI (hellgelb) und **100**/IPDI (hellrot) zeigen bei Raumtemperatur einen leichten Viskositätsanstieg innerhalb von zehn Tagen, vergleichbar mit dem des Gemisches **96**/IPDI der Cyclohexanon-Gruppe (Grafik 24). Die Lagerstabilität ist damit jedoch recht gering. Desweiteren sind beide IPDI-Mischungen der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe nicht in der Lage bei 80 °C schnell zu vernetzen. Wie die Reaktionsmischung **98**/IPDI (grün), die zwar eine recht kurze Vernetzungszeit von zwei Stunden bei 80 °C aufweist, dagegen eine Lagerstabilität von lediglich sieben Tagen besitzt, sind auch **99**/IPDI und **100**/IPDI nur bedingt in einem 1K-System verwendbar.

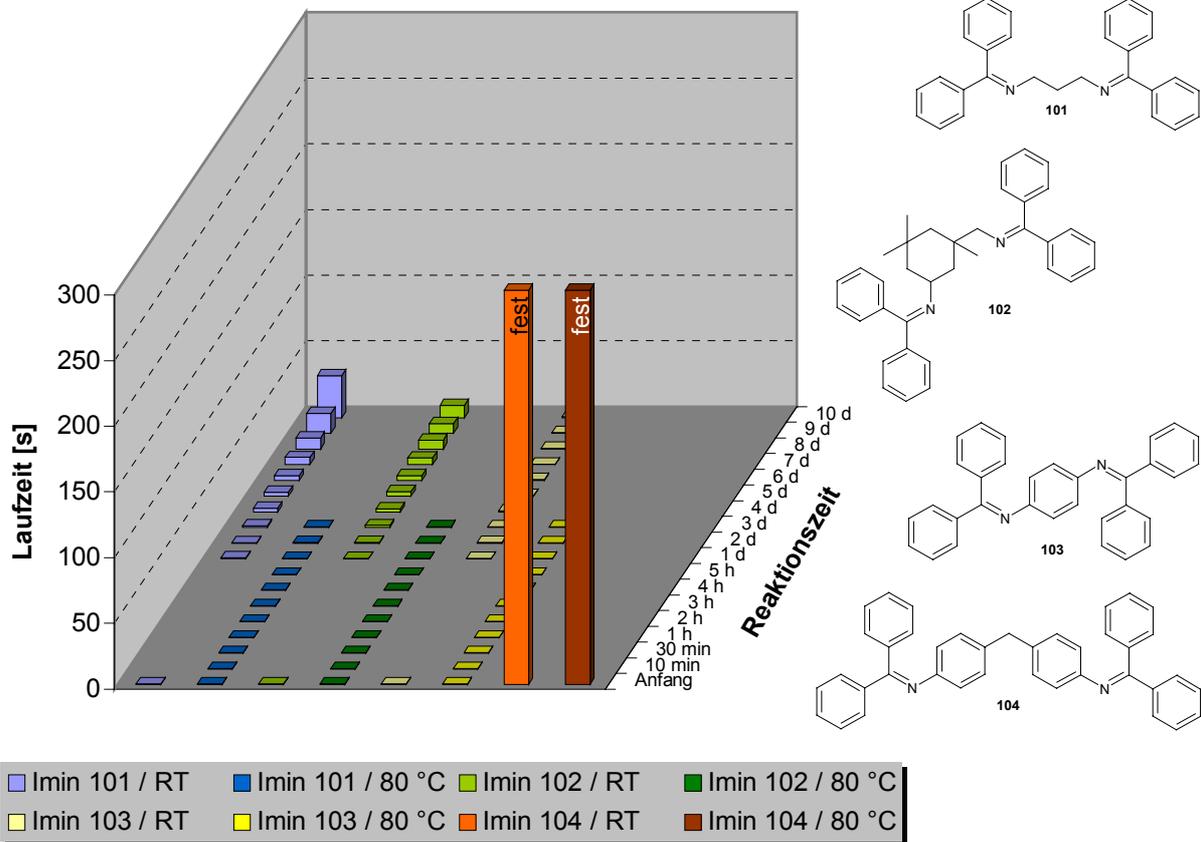


Grafik 25: Ausgewählte Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

5.3.6 Viskositätsmessungen der Benzophenon-Gruppe

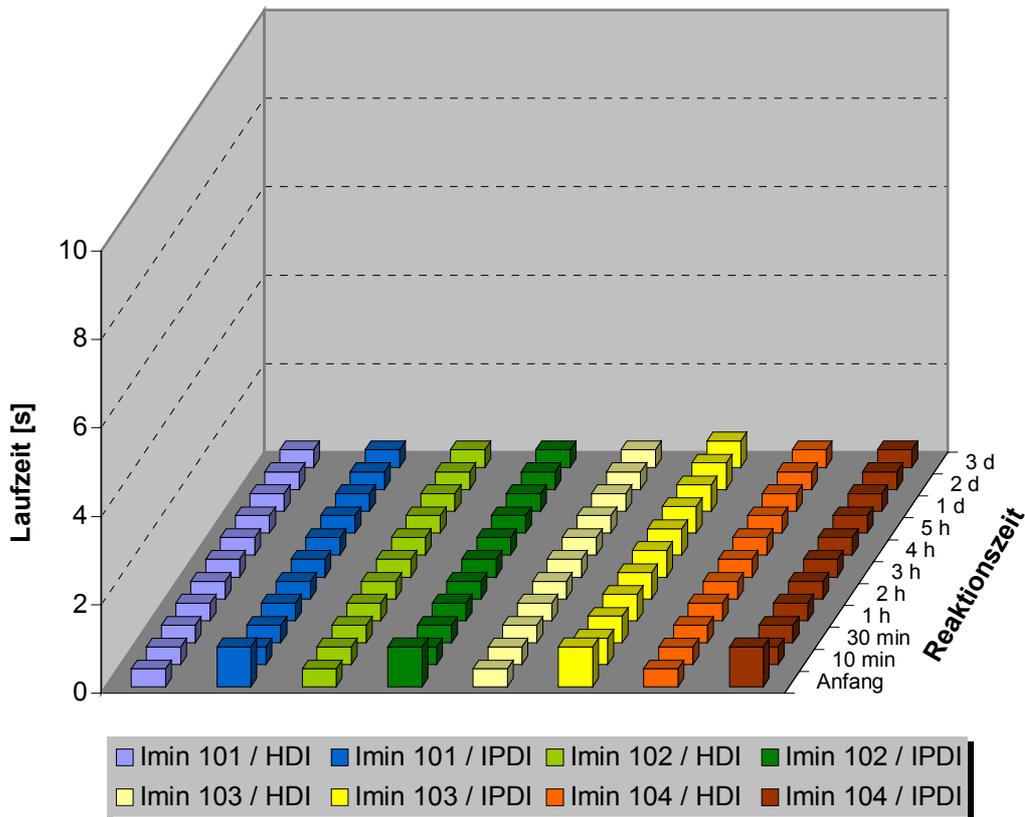
Die Monoketimine **20-23** der Benzophenon-Gruppe (Abbildung 32) zeigen in den DTA-Diagrammen keine signifikanten endo- oder exothermen Reaktionen, begründet durch die Molekülstruktur, die keiner Imin-Enamin-Tautomerie unterliegt. Eine Reaktion kann nur von der C=N-Doppelbindung ausgehen. Die geringe Reaktionsneigung setzt sich bei den Untersuchungen der analogen Bisketimine **101-104** (Abbildung 89) fort. Sowohl die Feststoffe als auch die hochviskosen Öle dieser Gruppe lösen sich – auch unter Energiezufuhr – nur sehr langsam in den Diisocyanaten, so dass eine homogene Mischung nicht vorhanden ist. Hierdurch können Reaktionen nur an den Grenzflächen stattfinden. Die Ergebnisse der Viskositätstests mit den 2,4-TDI-Mischungen der Bisketimine **101-104** sind in Grafik 26 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ansätze **101**/TDI (blau), **102**/TDI (grün) und **103**/TDI (gelb) weder bei Raumtemperatur noch bei 80 °C einen deutlichen Viskositätsanstieg zeigen, was darauf schließen lässt, dass kaum Vernetzungsreaktionen in diesem Temperaturbereich einsetzen. Eine nochmalige Temperatursteigerung auf 130 °C ergibt keine nennenswerten Veränderungen. Das stark abweichende Verhalten der Mischung **104**/TDI (rot) ist damit zu erklären, dass der gelbe

Feststoff **104** beim Zusammengeben mit dem Diisocyanat aufquillt und eine pastöse Masse ergibt. Eine Wärmetönung ist dabei nicht feststellbar, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine reaktionsbedingte Aufquellung vorliegt.



Grafik 26: Laufzeiten der Bisketimin/2,4-TDI-Mischungen der Benzophenon-Gruppe bei Raumtemperatur und 80 °C.

Die Mischungen der Bisketimine dieser Gruppe mit dem Diisocyanat 4,4'-MDI **2** ergeben ähnliche Tendenzen in den Laufzeiten wie die TDI-Ansätze. Allgemein mit einer geringeren Fließgeschwindigkeit, die auf die hohe Viskosität des MDI zurückzuführen ist. Noch deutlicher wird die Passivität der Bisketimine in Mischungen mit den aliphatischen Diisocyanaten HDI **3** und IPDI **4** (Grafik 27). Bei 80 °C Reaktionstemperatur ist bei keinem der Mischungsansätze eine Viskositätsänderung feststellbar. Während des gesamten Beobachtungszeitraums liegen stabile Systeme vor. Eine Temperaturerhöhung auf 130 °C ergibt keine Veränderungen. Damit sind die Bisketimine **101-104**, aufgrund der äußerst geringen Vernetzungstendenz bei erhöhter Temperatur, als Mischungskomponente für 1K-Klebsysteme, in Verbindung mit den vier gebräuchlichen Diisocyanaten, ungeeignet.



Grafik 27: Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der Benzophenon-Gruppe mit HDI **3** und IPDI **4** bei 80 °C.

5.4 Abschlussbetrachtungen der Bisketimin-Untersuchungen

Entscheidende Kriterien für den möglichen Einsatz der Bisketimine in einem 1K-PUR-System sind einerseits die gute Lagerstabilität des Systems bei Raumtemperatur und andererseits eine definierte Härtungstemperatur bzw. Temperaturbereich, innerhalb dessen die Vernetzungsreaktionen einsetzen. Die Ermittlung des Fließverhaltens der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur lässt Rückschlüsse auf die jeweilige Vernetzungstendenz zu, allerdings nicht auf die Art der Vernetzungsreaktion. Es zeigt sich jedoch, dass die im Bereich der Monoketimine gewonnenen Erkenntnisse, über die Ketimin-Reaktivität gegenüber Phenylisocyanat in Abhängigkeit der Keton- und Amin-Edukte, in gewissem Umfang auf die Bisketimine und deren Reaktionen mit den Diisocyanaten 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2**, HDI **3** und IPDI **4** übertragen werden können. So bildet beispielsweise N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,4-phenylendiamin **88** (Abbildung 85) der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe mit allen vier Diisocyanaten bei Raumtemperatur stabile, homogene Mischungen und reagiert bei 80 °C äußerst langsam. Durch die verwendete Diaminkomponente 1,4-

Phenylendiamin **79** (Abbildung 82) ergibt sich aufgrund der para-Substitution des zentralen Phenylrings und dem damit verbundenen negativen σ -Wert eine destabilisierende Wirkung auf das Enamin-Tautomer. Hierdurch wird die Reaktivität herabgesetzt (Kapitel 4.3). Dieser Effekt kann bereits bei den Monoketiminen beobachtet werden (Abbildung 93).

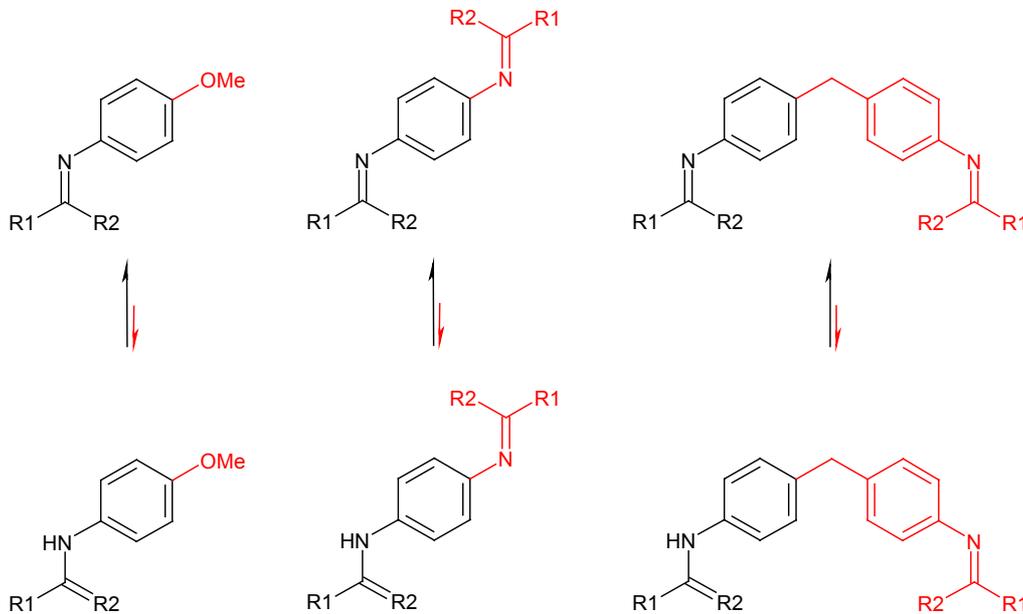


Abbildung 93: Enamin-Destabilisierung durch para-Substitution mit negativem σ -Wert am N-Phenylsubstituenten bei Mono- und Bisketiminen.

Die in vielen Monoketimin-Gruppen auftretende Reaktivitätsreihe (Kapitel 4.6.3) der Imine, basierend auf deren N-Substitution, wird zum Teil in den Bisketimin-Gruppen wieder gefunden, nämlich dann, wenn eine weitere Unterteilung in Bisketimine mit aliphatischer und aromatischer Diaminkomponente, aufgrund der ermittelten Vernetzungszeiten, vorgenommen werden kann (Grafik 16).

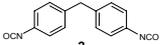
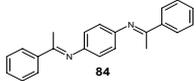
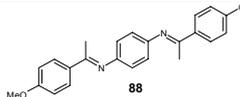
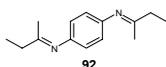
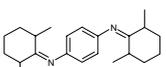
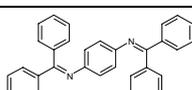
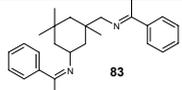
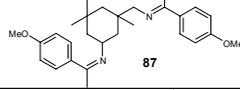
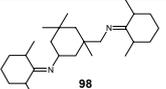
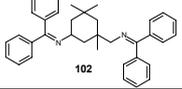
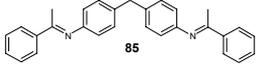
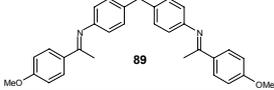
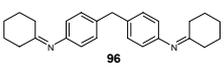
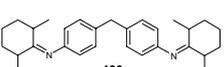
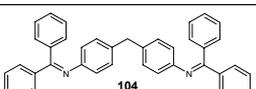
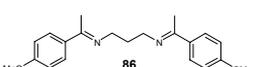
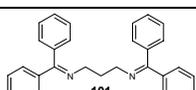
Durch die unterschiedlichen Reaktivitäten sowohl der Bisketimine als auch der Diisocyanate, erhalten einige Kombinationen temperaturabhängige Vernetzungseigenschaften, die die Voraussetzungen für ein 1K-PUR-Klebsystem erfüllen. In Tabelle 1 sind, nach der Diaminkomponente des Bisketimins geordnet, alle Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen angegeben, die bei Raumtemperatur lagerstabil sind. Es zeigt sich dabei, dass die Bisketimine mit den Diaminkomponenten 1,4-Phenylendiamin **79** bzw. 4,4'-Diaminodiphenylmethan **80** in der Kombination aus Lagerstabilität bei Raumtemperatur und Vernetzungszeit bei 80 °C gute Voraussetzungen für ein potenzielles 1K-System besitzen. Diese Tendenz kann durch die destabilisierende Wirkung der para-

Substitution des N-Substituenten im Bisketimin auf das Enamin-Tautomer erklärt werden (Abbildung 93). Hierdurch wird das Enamin, als reagierende Spezies im Tautomeriegleichgewicht, zurückgedrängt. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei Verwendung der aliphatischen Diisocyanate die Vernetzungszeiten in der Regel länger sind als beim Einsatz der aromatischen Diisocyanate. Besonders deutlich wird dies in den Reihen der Bisketimine **84** und **88**.

Kann das Molekül kein Enamin bilden, wie bei den Verbindungen **101**, **102**, **103** und **104**, finden – von wenigen Ausnahmen abgesehen – keine Reaktionen statt, weder bei Raumtemperatur noch bei 80 °C. Dieses Verhalten ist mit den entsprechenden Monoketimininen der Benzophenon-Gruppe (Abbildung 32) aufgrund der DTA-Untersuchungen (Kapitel 4.6.4) identisch. Damit sind die Moleküle der Benzophenon-Gruppe mit ihren Eigenschaften nicht geeignet für einen Einsatz in 1K-Systemen. Besitzt das Enamin-Tautomer dagegen kein β -H-Atom mehr (Verbindungen **98**, **99**, **100**), vernetzt die Mischung bereits bei Raumtemperatur spontan. Einzig das sterisch anspruchsvolle und reaktionsträge IPDI **4** zeigt in dieser Reihe eine gewisse, wenn auch schlechte, Lagerstabilität sowie eine langsame Vernetzung bei 80 °C. Als 1K-Klebmischung sind die Kombinationen aus den 2,6-Dimethylcyclohexanon-Gruppenmitgliedern und IPDI daher nur bedingt verwendbar.

Besonders geeignet für den Aufbau eines 1K-PUR-Klebsystems erscheinen bei den verwendeten Untersuchungsbedingungen die Bisketimin/Diisocyanat-Kombinationen N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)-1,4-phenylendiamin **92** mit 4,4'-MDI **2** sowie N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,3-propyldiamin **86** mit 4,4'-MDI **2**. Beide Kombinationen bilden bei Raumtemperatur stabile, homogene Mischungen und vernetzen bei einer Temperaturerhöhung auf 80 °C innerhalb von 10 min bzw. einer Stunde. Ein nicht ganz so gutes Ergebnis erzielen die drei Kombinationen **84/1**, **84/2** und **88/1**, die jeweils erst nach drei Stunden bei 80 °C vernetzen. Durch Temperaturerhöhung sind jedoch auch hier kürzere Vernetzungszeiten zu erhalten. Alle übrigen in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen erfordern leicht abgewandelte Vernetzungsbedingungen, wie Temperaturerhöhung oder Diisocyanataustausch, um für 1K-Klebsysteme interessant zu werden.

Tabelle 1: Übersicht der lagerstabilen Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen und ihrer Vernetzungszeiten bei 80 °C.

								
Bisketimine	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C
	+++	3 h	++	3 h	+++	> 3 d	++	.I.
	+++	3 h	++	1 d	+++	.I.	+++	.I.
			+++	10 min				
							+	1 d
	+++	.I.	+++	.I.	+++	.I.	+++	.I.
					+++	3 d	++	3 d
			++	1 d	++	> 3 d	++	2 d
							(+)	2 h
	+++	.I.	+++	.I.	+++	.I.	+++	.I.
							+++	1 d
	+++	> 3 d						
					++	3 d	+	2 d
							+	1 d
					(+)	.I.	+++	.I.
			+++	1 h				
	+	.I.			+++	.I.	++	.I.

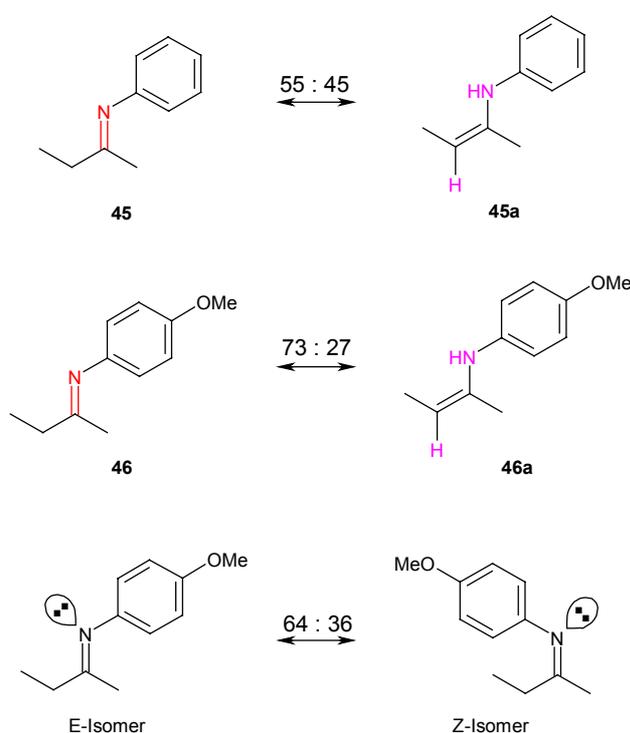
6 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Entdeckung und Ausarbeitung des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens zur Herstellung von Polyurethanen durch OTTO BAYER begann Anfang der 40er Jahre eine neue Ära der Kunst- und Klebstoffe. Den beiden bis dahin nebeneinander verwendeten Verfahren der Polymerisation und Polykondensation wurde ein drittes – das Polyadditionsverfahren – gegenübergestellt. Durch die große Variationsbreite sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Rezepturen bei der PUR-Herstellung, können die Produkteigenschaften für jeden speziellen Anwendungsfall exakt angepasst oder eingestellt werden. Von keiner anderen Polymerklasse wird diese Anpassungsfähigkeit erreicht. Trotz der scheinbar grenzenlosen Möglichkeiten, die diese Substanzklasse bietet, werden durch immer neue Auflagen seitens der Umweltschutzbestimmungen oder des Gesetzgebers ständig weitergehende Forschungen notwendig. Ein Problem bei der Herstellung und Anwendung von Klebsystemen auf Polyurethan-Basis ist die hohe Reaktivität der Isocyanatgruppe. Daher ist eine möglichst kontrollierte Reaktivität vor Einsatz genauso wünschenswert wie die anschließende vollständige Beseitigung von nicht umgesetzten und im Polymer verbleibenden Restisocyanaten. Die kontrollierte Reaktivität der Isocyanatgruppe wird in 1K-Systemen durch Verkappung einer der beiden reaktiven Spezies, Isocyanat oder Nucleophil (Amin, Alkohol, etc.), erreicht.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienen einerseits einem möglichen Einsatz blockierter Amine in 1K-Systemen bei Temperaturhärtung sowie einer temperaturinitiierten Reduzierung an Restisocyanatgruppen durch Nachvernetzung. Dazu wurden aus einer Reihe von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminen und Ketonen durch Kondensationsreaktionen am Wasserabscheider Mono- und Bisketimine synthetisiert und charakterisiert. Mit Hilfe von DTA-Messungen konnten die Reaktionsverläufe zwischen Ketimin und Isocyanat eingestuft und daraus Reaktionsbedingungen für nachfolgende Direktumsetzungen beider Substanzen ermittelt werden. Die Reaktionen zwischen den verschiedenen Ketiminen und Phenylisocyanat, welches aufgrund seiner großen Reaktivität als Modellisocyanat verwendet wurde, ergaben überwiegend

bis dato in der Literatur noch nicht beschriebene Produkte, durch die bisher unbekannt Reaktionswege aufgezeigt werden konnten. Zur Untersuchung der Reaktionen von Bisketimininen mit Diisocyanaten wurden zeit- und temperaturabhängig Viskositätsmessungen durchgeführt. Dabei ergaben sich wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der verschiedenen Amin- und Ketonkomponenten auf die jeweilige Vernetzungstendenz und Lagerstabilität der einzelnen Mischungen.

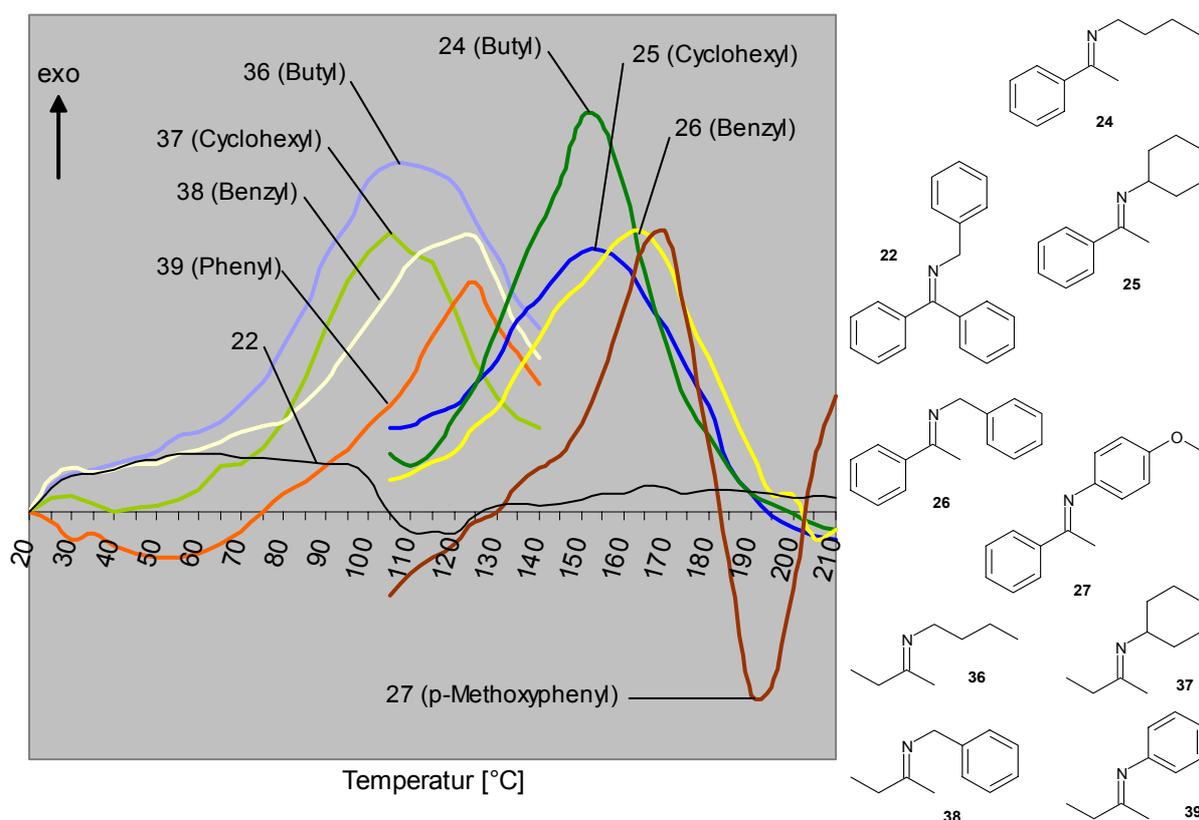
Bis auf wenige Ausnahmen konnten die Imine durch Kondensation am Wasserabscheider dargestellt werden – eine einfache Synthesemethode, die zu guten Produktausbeuten führt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgte ausnahmslos durch Destillation bei Flüssigkeiten und Umkristallisieren bei Feststoffen. Aus den spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen geht hervor, dass sowohl eine Imin-Enamin-Tautomerie als auch eine E/Z-Isomerie auftritt. Die Enamin-Bildung hängt sehr stark vom Substituenten am Imin-Stickstoffatom ab. Dabei besteht die Stabilisierung des Enamins in der Möglichkeit zur Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom. Die C=C-Doppelbindung des Enamin-Tautomers bewirkt bereits eine Elektronendelokalisierung, jedoch sind vor



allem die N-Substituenten in der Lage, zur Stabilisierung beizutragen. Bei aromatischen Stickstoff-Substituenten hängt die Güte der Stabilisierung von deren Substitution ab. Substituenten mit negativen σ -Werten, die den Enamin-Stickstoff basischer machen, wirken auf das Enamin destabilisierend. Am Beispiel der Verbindungen **39** und **40** ist der Einfluss der para-Methoxy-Gruppe am N-Phenylring auf das Imin/Enamin-Verhältnis deutlich zu erkennen.

Abbildung 94: Aus Integralberechnungen der entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **39** und **40** ermittelte Mischungsverhältnisse der Imin-Enamin-Tautomerie und der E/Z-Isomerie.

Aus den DTA-Messkurven der Monoketimin/Phenylisocyanat-Umsetzungen ergibt sich, dass bei den aliphatisch substituierten Monoketiminen die Kombination aus Enamin-Stabilisierung und sterischer Abschirmung des Reaktionszentrums die Lage der maximalen, exothermen Auslenkung beeinflusst. Bei den aromatisch substituierten Monoketiminen hängt die Lage von der Phenylsubstitution ab. In dieser Gruppe laufen die Enamin-Stabilität und die Reaktivität parallel. Ketimine, die keiner Tautomerie unterliegen, wie die Verbindungen der Benzophenon-Gruppe (Abbildung 32), zeigen in den DTA-Diagrammen keine Aktivität. Diejenigen Monoketimine, die einer Imin-Enamin-Tautomerie unterliegen – sei es mit einer oder zwei verschiedenen Enamin-Strukturen – ergeben bezüglich der exothermen Maximum-Temperatur die Reihenfolge n -Butyl \geq Cyclohexyl $>$ Benzyl \geq Phenyl $>$ 4-Methoxyphenyl der Stickstoff-Substituenten. In Grafik 28 ist diese Reihenfolge bezüglich der Butanon- (helle Farben, links) und Acetophenon-Gruppe (dunkle Farben, rechts) durch die entsprechenden DTA-Kurvenausschnitte erkennbar. Die schwarze Kurve dient als Beispiel für die nicht reagierenden Ketimin/Phenylisocyanat-Mischungen der Benzophenon-Gruppe.



Grafik 28: DTA-Kurven-Ausschnitte ausgewählter Monoketimine der Acetophenon-, Butanon- und Benzophenon-Gruppe.

Bei den Betrachtungen der DTA-Kurven zeigt sich, dass in den beiden Monoketimin-Gruppen Acetophenon und 4-Methoxyacetophenon die Kurvenverläufe sehr einheitlich sind. Diese Übereinstimmung ergibt sich auch bei der Untersuchung der entsprechenden Umsetzungsprodukte.

Die auf den DTA-Messungen basierenden Ansätze mit Phenylisocyanat und den Iminen der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe führten zu kristallinen Produkten, die bei dieser Art der Umsetzung bisher in der Literatur nicht diskutiert worden sind. Anstelle der von D. H. CLEMENS, W. D. EMMONS^[108] und N. A. LANGE^[88] erhaltenen Hexahydrotriazindion-Derivate, konnten Verbindungen des Typs N,N'-Diphenylmalonsäurediamid (Abbildung 96, links) in guten Ausbeuten isoliert und charakterisiert werden.

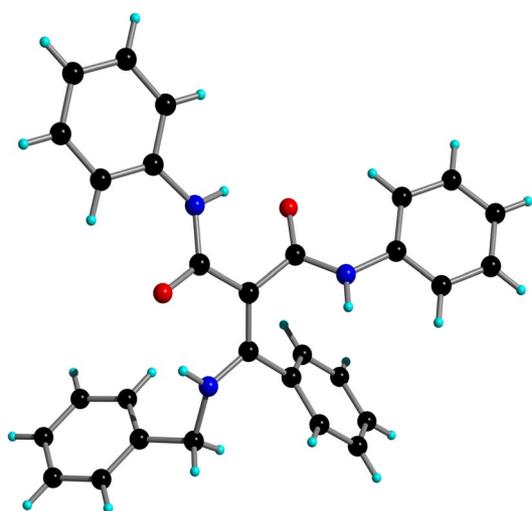


Abbildung 95: Röntgenstrukturbild der Verbindung **54**.

Einem durch andere Reaktionen erhaltenen, ähnlichen N,N'-Diphenylmalonsäurediamid-Derivat wurde von J. MOSZEW und A. INASINSKI^[109] die Imin-Struktur zugeschrieben. Aufgrund der ermittelten Röntgenstrukturdaten von Verbindung **54** (Abbildung 95) wird diese und alle übrigen dargestellten Malonsäurediamide jedoch als Enamin-Form besser beschrieben. Die Bildung dieser Produktgruppe (**52-54** und **56-59**) verläuft über eine doppelte Addition des Phenylisocyanats an das Enamin-Tautomer des entsprechenden Monoketimins. Da die Molekülstruktur der Ketimine

nur eine Enamin-Geometrie zulässt, die zwei β -H-Atome besitzt, erfolgen beide Additionen an einem C-Atom. Die Triebkraft der Malonsäurediamid-Bildung ist die Ausbildung von zwei Sechsringen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Weiterhin entsteht ein konjugiertes π -Elektronensystem, dass sich über große Teile des Moleküls erstreckt.

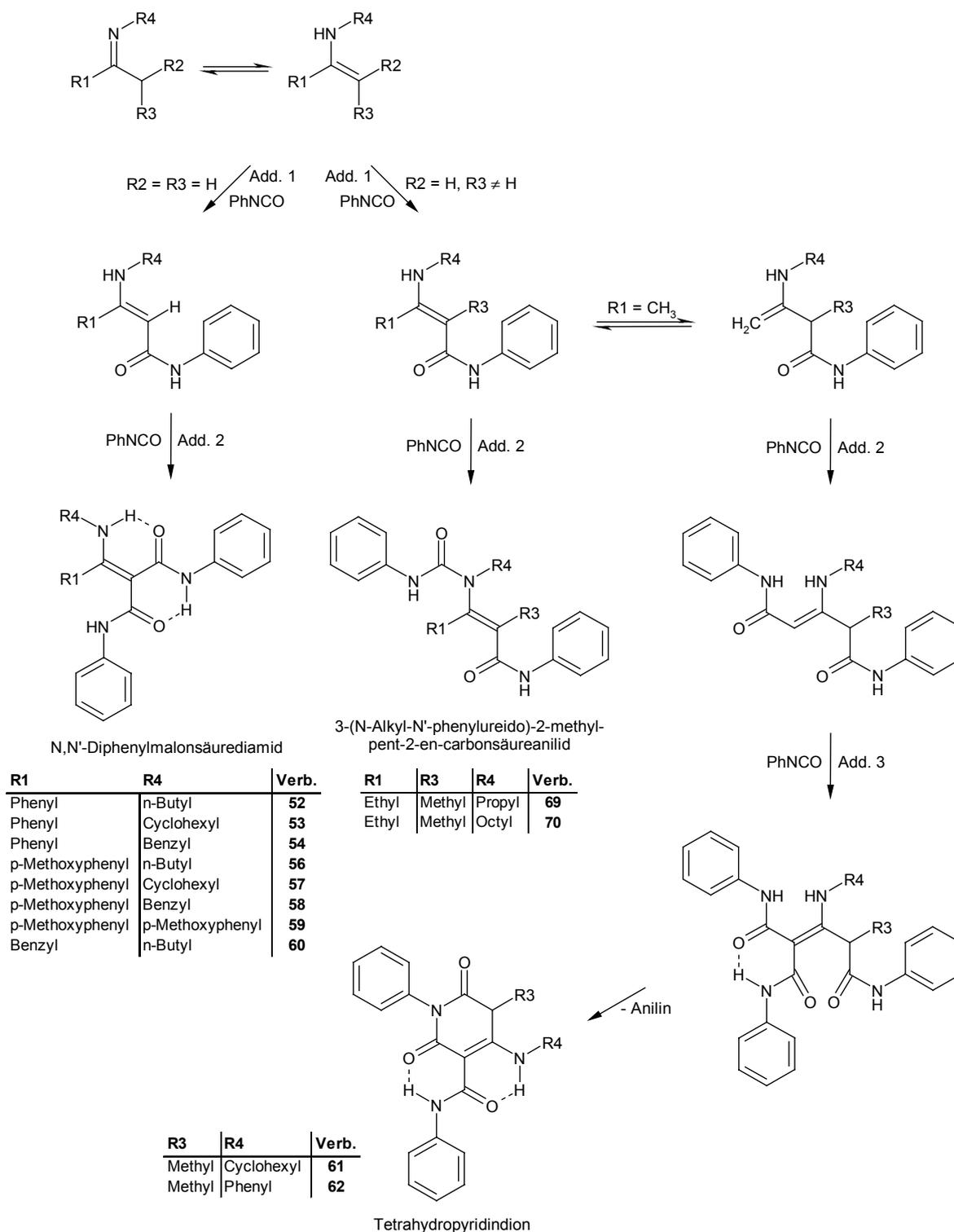
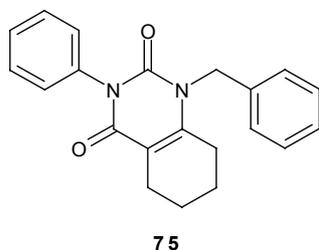
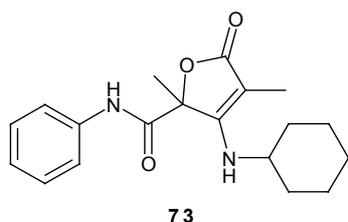


Abbildung 96: Die drei Hauptreaktionswege bei der Umsetzung von Phenylisocyanat mit Monoketiminen.

Dadurch, dass die Ketimine dieser beiden Gruppen nur eine einzige Enamin-Struktur ausbilden können, ist die Reaktionsabfolge festgelegt. Von diesem Schema weicht das System ab, wenn ein Enamin ohne β -H-Atom gebildet wird. Die Bildung der Produkte **69** und **70** (Abbildung 96, Mitte), die aus der Umsetzung zweier Monoketimine der 3-

Pentanon-Gruppe mit Phenylisocyanat entstanden sind, zeigt, dass der erste Additionsschritt mit dem der Malonsäurediamidsynthese (Abbildung 96, links) identisch ist. Da das dabei gebildete β -Imino-Amid in der Enaminform kein weiteres β -H-Atom mehr besitzt, findet die zweite Addition an der NH-Gruppe des Enamins statt. Aus der zweifachen Isocyanat-Addition entsteht in diesem Fall ein 3-(N-Alkyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die β -Imino-Amid-



Zwischenstufe ein weiteres Enamin bildet, dessen Doppelbindung nicht in Konjugation zur Carbonylgruppe steht. Hierbei entstehen durch Nebenreaktionen weitere Umsetzungsprodukte, wie die erhaltenen Verbindungen 3-Cyclohexyl-amino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid **73** und 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion **75** zeigen. Es handelt sich hierbei um Reaktionen aus der 3-Pentanon- und Cyclohexanon-Gruppe. Bei diesen Monoketimininen sind die beiden möglichen Enamin-Formen strukturidentisch.

Abbildung 97: Durch Nebenreaktionen entstandene Umsetzungsprodukte **73** und **75**.

Im Fall der Butanon-Gruppe bilden die Monoketimine jeweils zwei unterschiedliche Enamin-Strukturen aus. Da es sich bei dem stabileren Tautomer um eine Verbindung handelt, die ein β -H-Atom besitzt, findet auch in diesem dritten Reaktionsschema die erste Phenylisocyanat-Addition am β -C-Atom des Enamins statt. Wie in den vorherigen Fällen bildet sich das β -Imino-Amid, welches jedoch in dieser Ketimin-Gruppe zu einem Molekül tautomerisieren kann, das – wie die Monoketimine der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe – noch zwei Wasserstoffe am β -C-Atom enthält (Abbildung 96, rechts). Daher folgt dem vorgelagerten ersten Additionsschritt die doppelte Isocyanat-Addition, wie sie die Verbindungen der ersten beiden Gruppen (Abbildung 96, links) eingehen. Es erfolgt also eine dreifache Addition als Kombination aus den zwei bereits vorgestellten Reaktionsschemata. Die anschließende intramolekulare Anilin-Abspaltung führt zu einem N-substituierten Tetrahydropyridindion-Derivat, welches durch die Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist.

Es konnte damit gezeigt werden, dass die literaturbekannten Aldimin/Isocyanat-Reaktionen nicht auf entsprechende Ketimin-Umsetzungen übertragen werden können.

Durch die größere Anzahl verschiedener Produkte wird ersichtlich, dass die Ketimine einerseits komplexer und vielseitiger reagieren als vergleichbare Aldimine und andererseits die Imin-Enamin-Tautomerie eine entscheidende Rolle spielt.

Zur Untersuchung der Polymerisierungs- und Vernetzungseigenschaften eines Bisketimin/Diisocyanat-Gemisches wurden entsprechend den Monoketimininen eine Reihe von Bisketimininen synthetisiert, welche mit Hilfe von Fließgeschwindigkeitsmessungen auf einer 30° schiefen Ebene untersucht wurden. Dabei konnten die aus den Monoketimin-Umsetzungen erhaltenen Erkenntnisse, über die Ketimin-Reaktivität in Abhängigkeit der Keton- und Aminstruktur, zu großen Teilen auf die Bisketimin/Diisocyanat-Tests übertragen werden. Die Versuche der 4-Methoxyacetophenon-Gruppe sind parallel mit und ohne Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt worden. Da sich keine signifikanten Ergebnisveränderungen ergaben, ist davon auszugehen, dass die normale Luftfeuchtigkeit nicht ausreicht, um frühzeitige Vernetzungen auszulösen. Aus Sicherheitsgründen sind alle Fließgeschwindigkeitsmessungen bei 20 °C, 50 °C und 80 °C über einen Zeitraum von bis zu zehn Tagen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt worden. Die erhaltenen Daten der Viskositätstests lassen Aussagen über die Lagerstabilität sowie über die Vernetzungstendenzen der einzelnen Mischungen zu. Für den Einsatz eines Bisketimins in einem 1K-PUR-System ist es erforderlich, dass das aufgebaute Mischungs-system eine hohe Lagerstabilität bei Raumtemperatur gewährleistet, sowie eine gute Durchmischung und eine möglichst schnelle Vernetzungsreaktion innerhalb eines kleinen, genau definierten Temperaturbereichs.

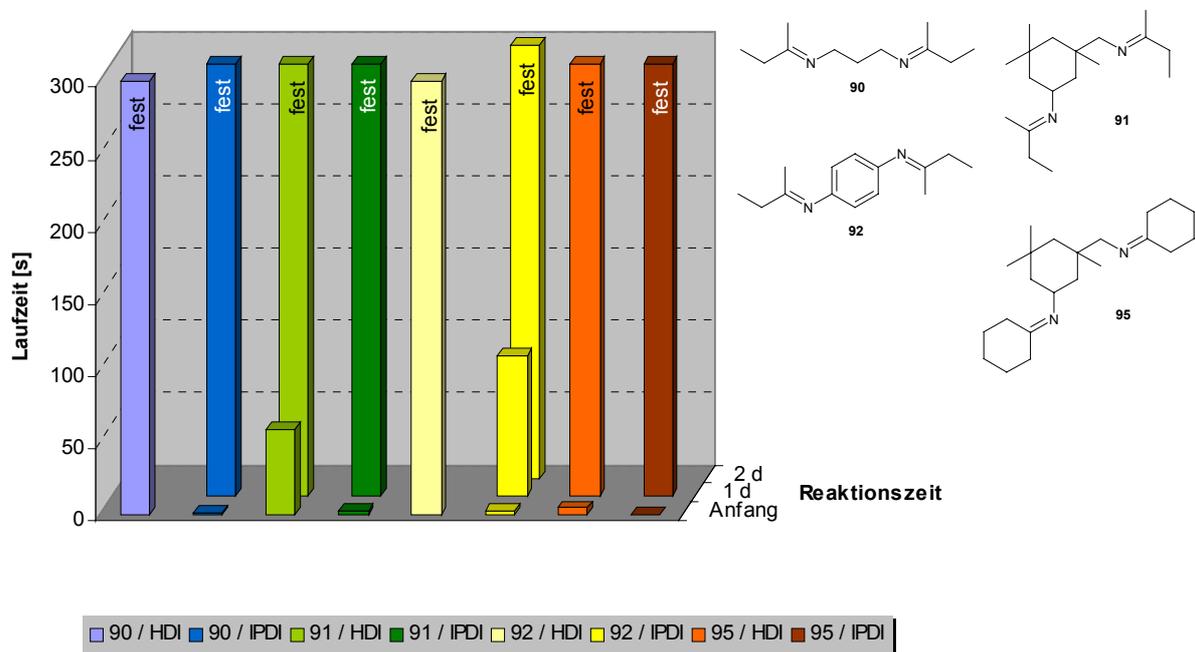
Aus den Ergebnissen der Fließgeschwindigkeitsmessungen lassen sich einige Tendenzen ableiten, die die Lagerstabilitäten und Vernetzungsreaktionen bezüglich des Bisketimin-Aufbaus betreffen.

1. Besonders reaktiv sind die Bisketimine, die einerseits eine geringe sterische Hinderung an der C=N-Doppelbindung aufweisen, andererseits durch das Vorhandensein mehrerer α -H-Atome (Imin-Form) unterschiedliche Enamin-Tautomere bilden können.
2. Bisketimine, die als Diaminkomponente das 1,4-Phenylendiamin **79** besitzen, sind in der Regel reaktionsträger gegenüber den Diisocyanaten als die Bisketimine mit den übrigen Diaminkomponenten.

- Bisketimine mit Benzophenon **12** als Ketonkomponente reagieren in der Regel nicht.
- Bei Bisketimininen, die als Ketonkomponente Acetophenon **10** oder 4-Methoxyacetophenon **11** enthalten, hängen die Fließzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen stark von den Reaktivitäten der Diisocyanate ab.

Zu Punkt 1.

Diese Eigenschaften treffen auf die Verbindungen der Butanon- und Cyclohexanon-Gruppe zu. Verglichen mit den DTA-Kurven der entsprechenden Monoketimine beider Gruppen ist zu erkennen, dass auch dort die Temperaturen der maximalen exothermen Ausschläge geringer sind als die der übrigen Gruppen. Die Reaktivität der Bisketimine ist so groß, dass selbst bei Verwendung des sterisch anspruchsvollen und viskosen Diisocyanats IPDI **4** die Vernetzungsreaktionen bei Raumtemperatur in der Regel binnen eines Tages stattfinden. Die Verbindungen dieser beiden Gruppen eignen sich daher nicht für den Einsatz in 1K-Klebsystemen.



Grafik 29: Ausgewählte Laufzeiten von Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der Butanon- und Cyclohexanon-Gruppe mit verschiedenen Diisocyanaten bei Raumtemperatur.

Zu Punkt 2.

Die Imin-Enamin-Tautomerie ist nicht nur für die Reaktionen der Monoketimine von Bedeutung, sondern die Enamin-Stabilisierungseigenschaften der N-Substituenten und deren Einfluss auf die Reaktivität des Moleküls können auf die Vernetzungstendenzen der Bisketimine mit Diisocyanaten übertragen werden. Aus den Untersuchungen der Monoketimine geht hervor, dass para-Substituenten am N-Phenylrest zur Destabilisierung des Enamin-Tautomers beitragen, wenn ihnen ein negativer σ -Wert zugeschrieben werden kann. Wie der p-Methoxyphenylrest bei den Mono-Verbindungen, so wirken die Imin-Gruppen in Bisketimininen, mit 1,4-Phenylendiamin **79** als Diamin-komponente, gegenseitig destabilisierend auf das jeweilige Enamin (Abbildung 98). Bei den übrigen Diaminen Isophorondiamin **5**, 1,3-Diaminopropan **78** und 4,4'-Diaminodiphenylmethan **80** sind diese Eigenschaften nicht so deutlich ausgeprägt.

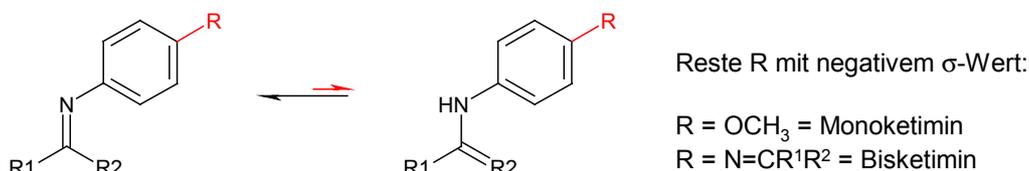


Abbildung 98: Enamin-Destabilisierung durch den para-Substituenten am N-Phenylring bei Mono- und Bisketimininen.

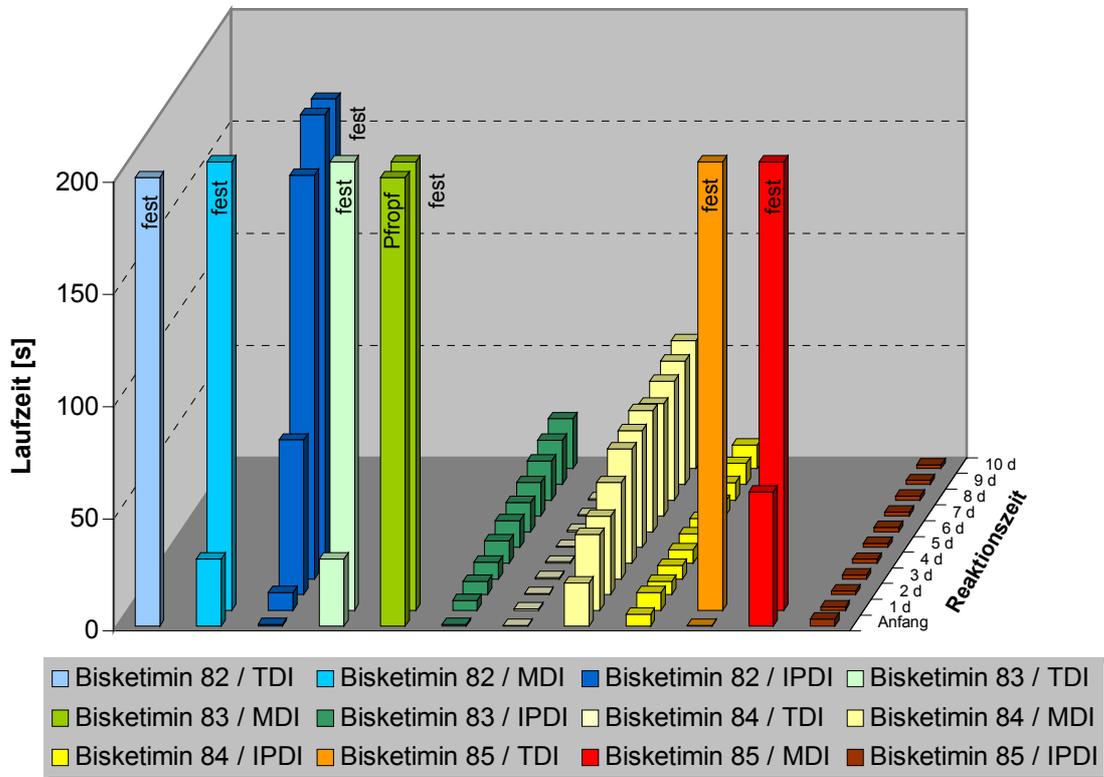
Zu Punkt 3.

Sowohl Mono- als auch Bisketimine der Benzophenon-Gruppe sind gegenüber Isocyanaten sehr reaktionsträge. In den DTA-Diagrammen der Monoketimin/Phenylisocyanat-Umsetzungen wurden weder Reaktionen detektiert, noch ergaben viele der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen eine Vernetzung. Die Verbindungen unterliegen keiner Imin-Enamin-Tautomerie und können somit das Enamin als reaktive Spezies der übrigen Gruppen nicht ausbilden. Bedingt durch diese Passivität sind die Bisketimine der Benzophenon-Gruppe für den Einsatz in 1K-Reaktivsystemen nicht geeignet.

Zu Punkt 4.

Eine Übertragung der Reaktivitätseigenschaften von den Monoketimininen der Acetophenon- und 4-Methoxyacetophenon-Gruppe auf die entsprechenden Bisketimine ist in gewissen Grenzen möglich. Durch den einheitlichen Reaktionsverlauf mit Phenylisocyanat im Bereich der Monoketimine (Abbildung 96, links), zeigen auch die Bisketimine wiederkehrende Vernetzungsverhältnisse untereinander bei Wechsel des Diisocyanats (Grafik 30). Damit ist in diesen beiden Gruppen eine Grundlage geschaffen,

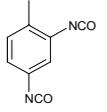
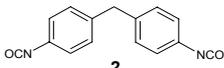
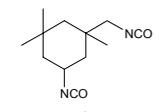
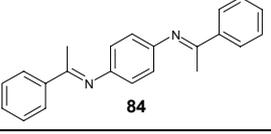
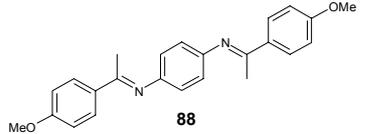
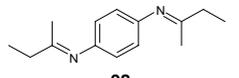
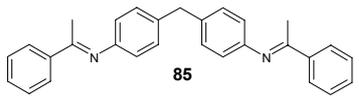
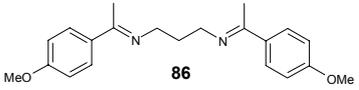
die es erlaubt, Vorhersagen über Lagerstabilität und Vernetzungszeiten bezüglich der verwendeten Diisocyanate zu treffen.



Grafik 30: Laufzeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen der Acetophenon-Gruppe mit 2,4-TDI **1**, 4,4'-MDI **2** und IPDI **4** bei Raumtemperatur.

Die vier aufgeführten Tendenzen in den Lagerstabilitäten und den Vernetzungszeiten der Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, da sich ihre einzelnen Bereiche gegenseitig überlappen. Die sechs in Tabelle 2 aufgeführten Imin/Isocyanat-Mischungen sind entsprechend Kombinationen aus den allgemeinen Tendenzen und besitzen die für den Aufbau von 1K-PUR-Klebsystemen wichtigen Eigenschaften der guten Lagerstabilität sowie einer raschen Vernetzung im definierten Temperaturbereich. Als besonders geeignet erweist sich die Zusammensetzung von N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)-1,4-phenylendiamin **92** und 4,4'-MDI **2**. Sie besitzt eine ausgesprochen gute Lagerstabilität bei Raumtemperatur und vernetzt bei 80 °C innerhalb von zehn Minuten. Die Lagerstabilität wird dabei vornehmlich durch Punkt 2 erreicht, während die schnelle Vernetzungsreaktion eher auf Punkt 1 basiert. Die Vernetzungszeiten der übrigen Systeme sind etwas länger, können jedoch durch Temperatursteigerung auf ähnlich niedrige Werte reduziert werden.

Tabelle 2: Bisketimin/Diisocyanat-Mischungen, die gute Voraussetzungen für den Einsatz in 1K-PUR-Klebsystemen besitzen.

	 1		 2		 4	
Bisketimine	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C	Lagerstabilität bei RT	Vernetzungszeit bei 80 °C
 84	+++	3 h	++	3 h		
 88	+++	3 h				
 92			+++	10 min		
 85					+++	1 d
 86			+++	1 h		

Die im Titel dieser Arbeit aufgeworfene Frage „Ketimine – Ein neuer Weg in der thermisch initiierten Polyurethanhärtung?“ ist damit zu bejahen. Es konnte gezeigt werden, dass neben der Verwendung von Ketiminen in feuchtigkeitshärtenden PUR-Klebsystemen auch die Möglichkeit besteht, Ketimine in 1K-Systemen einzusetzen, die mittels temperatur-initiiertes Direktreaktion aushärten. Auf Basis der ermittelten Ergebnisse ist es nun möglich, gezielte Veränderungen – durch Variation des Substitutionsmusters am N-Phenylring des Bisketimins oder durch Änderung der Diisocyanat-Reaktivität – am System Bisketimin/Diisocyanat vorzunehmen. Als weitere Untersuchung zur Einsatzverbesserung kommt die Ermittlung der Vernetzungsart und des Vernetzungsgrades in Betracht. Hiermit können optimierte Mischungsverhältnisse der einzelnen Systemkomponenten erarbeitet werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ALDRICH, ACROS, FLUKA und MERCK bezogen. Lösungsmittel wurden mittels Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Bei Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurde gereinigtes, wasser- und kohlendioxid-freies Argon verwendet.

Zur Bestimmung der R_f -Werte, sowie zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien (Schichtdicke 0,2 mm) mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ der Firma MERCK verwendet.

Schmelzpunkte wurden mittels einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma ELECTROTHERMAL, Mod. IA 6304, in offenen Kapillaren gemessen und sind nicht korrigiert.

Die Messungen der IR-Spektren wurden am FT-IR-Spektrometer FTS 175 der Firma BIO-RAD im DRIFT-Verfahren (Diffuse Reflectance Infrared-Spectroscopy by Fourier Transform) gemessen. Feststoffe sind als KBr-Verreibung (mit Uvasol® der Firma MERCK) und Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten (DR. KARL KORTH) als Film vermessen worden.

¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden am FT-NMR-Spektrometer AC 250 P der Firma BRUKER gemessen. Als deuterierte Lösungsmittel dienen CDCl₃ (Firma MERCK) und DMSO-d₆ (Firma DEUTERO) mit Tetramethylsilan (TMS, Firma MERCK) als internem Standard. Die in der Spektrenauswertung aufgeführten Werte sind in ppm (parts per million) angegeben und beziehen sich auf die δ -Skala. Bei mit * versehenen Verschiebungswerten ist die Zuordnung der Signale nicht gesichert. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden als ¹H-breitband-entkoppelte und DEPT-Spektren (Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer) aufgenommen.

Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten an einem Massenspektrometer Mod. VG Autospec X der Firma MICROMASS Co. UK LTD. bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV als EI-(**E**lectron **I**mpact) oder CI-Spektren (**C**hemical **I**onisation). Als Ionisierungsreagenz wurde NH₃ verwendet. Aufnahmen von ESI-Spektren (**E**lectrospray **I**onisation) wurden am Ionenfallen-Massenspektrometer Mod. Esquire 3000 der Firma BRUKER DALTONIK GMBH erstellt. MALDI-Spektren (**M**atrix **A**ssisted **L**aser **D**esorption/ **I**onisation) wurden auf dem Gerät Voyager DE der Firma PERSEPTIVE BIOSYSTEMS gemessen. Als Matrix diente DHB (2,5-Dihydroxybenzoesäure) und THAP (2,4,6-Trihydroxyacetophenon).

Die DTA-Messungen wurden mit einem modifizierten Thermoanalysegerät nach E. WIEDERHOLT durchgeführt (Cromel-/Alumel-Thermoelemente, 400 W-Heizblock der Firma ERSA), das als Nachbau von der Mechanischen Werkstatt der Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, gefertigt wurde. Zur Temperaturmessung während der DTA-Messung wurde ein NiCr-Ni Thermofühler mit einem GTH 1150 Digitalthermometer der Firma GREISINGER ELEKTRONIC eingesetzt.

7.2 Spezieller Teil

7.2.1 Allgemeine Synthesevorschriften

7.2.1.1 Monoketimine

Methode A: In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 0,50 mol Keton in einem trockenen Lösungsmittel vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Hierzu wurden langsam 0,50 mol Amin getropft. Nach beendeter Wasserabscheidung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Methode B: In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 0,50 mol Keton in einem trockenen Lösungsmittel vorgelegt. Als Katalysator wurde eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat zugegeben. Diese Mischung wurde zum Sieden erhitzt. Hierzu wurden langsam 0,50 mol Amin getropft. Nach beendeter Wasserabscheidung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Methode C: In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 0,20 mol Keton in einem trockenen Lösungsmittel vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Hierzu wurden langsam 0,20 mol Amin getropft. Nach beendeter Wasserabscheidung wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Abkühlen bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Anschließend wurde aus absolutem Ethanol umkristallisiert.

7.2.1.2 Bisketimine

Methode D: In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 0,20 mol Keton in einem trockenen Lösungsmittel vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Hierzu wurden langsam 0,10 mol Diamin getropft. Nach beendeter Wasserabscheidung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Methode E: In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Wasserabscheider wurden 0,20 mol Keton in einem trockenen Lösungsmittel vorgelegt. Dazu wurde eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator gegeben. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und 0,10 mol Diamin tropfenweise dazugegeben. Nach beendeter Wasserabscheidung wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert und aus Toluol, Ethylacetat, Diethylether oder kaltem Ethanol umkristallisiert wurde.

7.2.2 Darstellung der Monoketimine

N-(Diphenylmethylen)-1-butylamin 20

Arbeitsvorschrift: Methode B
 Ansatz: 3,65 g (50,0 mmol) n-Butylamin
 9,11 g (50,0 mmol) Benzophenon
 40 ml Xylol
 Reaktionsdauer: 48 h
 Ausbeute: 9,46 g (40,0 mmol, 80 % d. Th.)
 eines hellgelben Öls

Sdp.: 113-115 °C/0,05 hPa (Lit.^[97] 103 °C/0,15 Torr)

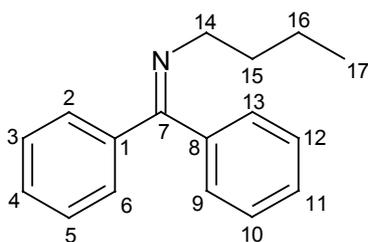
R_f [Ethylacetat] = 0,72

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3058, 3025, 2956, 2870, 1662, 1624, 1599, 1577, 1490, 1446, 1314, 1287, 1178, 1074, 1029, 1001, 779, 767, 697, 643.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,87 (t, ³J = 7,3 Hz, 3H; 17-CH₃), 1,35 (Sextett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 16-CH₂), 1,66 (Quintett, ³J = 7,1 Hz, 2H; 15-CH₂), 3,37 (t, ³J = 7,0 Hz, 2H; 14-CH₂), 7,37 (dd, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, 4H; 2-, 6-, 9-, 13-CH), 7,26-7,49 (m, 6H; 3-, 4-, 5-, 10-, 11-, 12-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 13,95 (prim, C-17), 20,64 (sek, C-16), 33,42 (sek, C-15), 53,62 (sek, C-14), 127,88*, 128,23*, 128,33*, 128,41*, 129,75*, 130,05*, (10 sek, C_{arom.}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (2) [M+H]⁺, 237 (12) [M⁺•], 236 (16), 208 (25), 203 (31), 194 (68), 160 (44), 132 (20), 104 (28), 91 (100), 77 (53), 55 (16), 51 (20), 41 (15).



C₁₇H₁₉N (237,35 g/mol)

N-(Diphenylmethylen)cyclohexylamin 21

Arbeitsvorschrift: Methode B
Ansatz: 4,96 g (50,0 mmol) Cyclohexylamin
9,11 g (50,0 mmol) Benzophenon
40 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 7,80 g (29,6 mmol, 60 % d. Th.)
einer gelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 112-120 °C/0,05 hPa

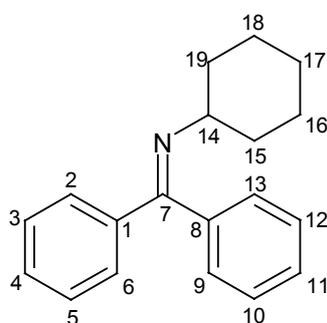
R_f [Ethylacetat] = 0,69

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 3060, 3029, 2928, 2854, 1660, 1623, 1599, 1578, 1447, 1317, 1278, 1176, 1154, 1074, 941, 919, 810, 764, 702, 639.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,05-1,76 (m, 10H; 15-, 16-, 17-, 18-, 19-CH₂), 3,22 (Quintett, ³J = 7,1 Hz, 1H; 14-CH), 7,13-7,82 (m, 10H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 24,42 (sek, C-16, -18), 25,72 (sek, C-17), 33,96 (sek, C-15, -19), 61,40 (tert, C-14), 127,71*, 127,98*, 128,11*, 128,38* (4 tert, C-2, -3, -5, -6, -9, -10, -12, -13), 132,39 (tert, C-4, -11), 137,43* u. 140,34* (2 quart, C-1, -8), 165,71 (quart, C-7).

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 265 (35), 264 (100) [M+H]⁺, 263 (19) [M+•]⁺, 220 (5), 186 (7), 183 (14).



C₁₉H₂₁N (263,39 g/mol)

N-(Diphenylmethylen)benzylamin 22

Es wurden 5,36 g (50,0 mmol) Benzylamin mit 9,11 g (50,0 mmol) Benzophenon und 40 ml Xylol am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Als Katalysator wurde eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat zugesetzt. Es bildete sich eine gelbe Reaktionslösung. Nach beendeter Wasserabscheidung (über Nacht) wurde das Xylol zuerst am Rotationsverdampfer, dann im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand, eine feste gelbe Masse, wurde mit absolutem Ethanol versetzt. Aus der entstehenden orangen Lösung fiel das Produkt als farblose Plättchen aus, welche aus Ethanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 4,82 g (17,7 mmol, 36 % d. Th.)

Smp.: 58 °C (Lit.^[112] 59-61 °C)

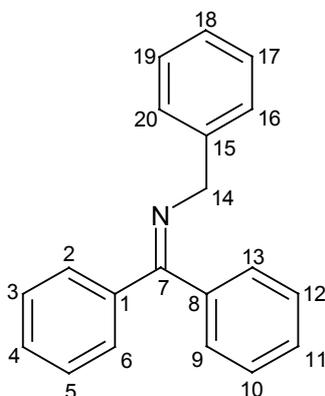
R_f [Ethylacetat] = 0,74

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, 3062, 3027, 2969, 2925, 2861, 1961, 1878, 1822, 1619, 1599, 1574, 1491, 1445, 1347, 1327, 1316, 1285, 1179, 1156, 1071, 1030, 932, 912, 849, 782, 768, 720, 696.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4,61 (s, 2H; 14-CH₂), 7,32 (dd, ³J = 6,4 Hz, ⁴J = 2,0 Hz, 4H; 2-, 6-, 9-, 13-CH), 7,18-7,49 (m, 9H; 3-, 4-, 5-, 10-, 11-, 12-, 17-, 18-, 19-CH), 7,69 (dd, ³J = 7,9 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, 2H; 16-, 20-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 57,39 (sek, C-14), 126,53*, 127,66*, 127,80*, 128,06*, 128,33*, 128,34*, 128,54*, 128,6*, 130,10* (15 tert, C_{arom.}), 136,70* (tert, C-8), 139,73 (tert, C-15), 140,63* (tert, C-1), 168,91 (quart, C-7).

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 272 (100) [M+H]⁺, 271 (17) [M+•], 270 (13).



C₂₀H₁₇N (271,37 g/mol)

N-(Diphenylmethylen)-4-methoxyanilin 23

Arbeitsvorschrift: Methode B
Ansatz: 6,16 g (50,0 mmol) 4-Methoxyanilin
9,11 g (50,0 mmol) Benzophenon
40 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 10,0 g (34,8 mmol, 70 % d. Th.)
eines gelben, hochviskosen Öls

Sdp.: 125-130 °C/0,05 hPa

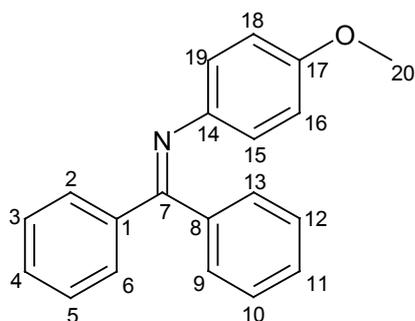
R_f [Ethylacetat] = 0,63

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm⁻¹, 3362, 3059, 3001, 2950, 2908, 2833, 1658, 1600, 1577, 1512, 1503, 1465, 1446, 1318, 1278, 1240, 1178, 1075, 1035, 942, 920, 832, 765, 704.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3,71 (s, 3H; 20-CH₃), 7,54 (AA'BB', ³J = 6,9 Hz, 4H; 15-, 16-, 18-, 19-CH), 6,61-7,82 (m, 10H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 55,31 (prim, C-20), 113,80 (tert, C-16, -18), 122,60 (tert, C-15, -19), 128,04*, 128,16*, 128,28*, 128,47*, 129,21*, 129,57*, 130,05*, 130,51* (8 tert, C-2, -3, -5, -6, -9, -10, -12, -13), 132,39 (tert, C-4, -11), 139,72* u. 140,06* (2 quart, C-1, -8), 144,37 (quart, C-14), 155,93 (quart, C-17), 167,78 (quart, C-7).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 289 (20), 288 (100) [M+H]⁺, 287 (45) [M^{+•}], 272 (11), 210 (9), 183 (49), 124 (38).



C₂₀H₁₇NO (287,36 g/mol)

N-(1-Phenylethyliden)-1-butylamin 24

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 32,91 g (0,45 mol) n-Butylamin
60,08 g (0,50 mol) Acetophenon
150 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 30,5 g (0,17 mol, 37 % d. Th.)
einer hellgelben, leicht viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 73 °C/0,04 hPa (Lit.^[97] 45 °C/2 Torr)

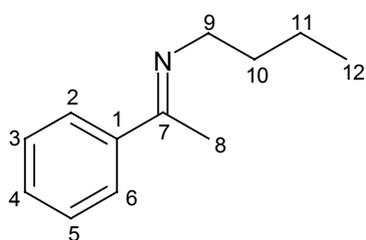
R_f [Ethylacetat] = 0,59

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 3058, 3024, 2957, 2930, 2872, 1633, 1578, 1492, 1446, 1371, 1282, 1180, 1081, 1027, 917, 761, 693.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,97 (t, ³J = 7,3 Hz, 3H; 12-CH₃), 1,46 (Sextett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 11-CH₂), 1,73 (Quintett, ³J = 7,3 Hz, 2H; 10-CH₂), 2,21 (s, 3H; 8-CH₃), 3,47 (t, ³J = 7,1 Hz, 2H; 9-CH₂), 7,33-7,37 und 7,74-7,77 (m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 14,06 (prim, C-12), 15,34 (prim, C-8), 20,85 (sek, C-11), 33,15 (sek, C-10), 51,97 (sek, C-9), 126,57 (tert, C-3, -5), 128,17 (tert, C-2, -6), 129,23 (tert, C-4), 141,58 (quart, C-1), 164,63 (quart, C-7).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 176 (1) [M+H]⁺, 175 (2) [M⁺•], 174 (8), 160 (61), 146 (30), 132 (93), 104 (63), 91 (100), 77 (29).



C₁₂H₁₇N (175,28 g/mol)

N-(1-Phenylethyliden)cyclohexylamin 25

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 44,63 g (0,45 mol) Cyclohexylamin
60,08 g (0,50 mol) Acetophenon
150 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 60,5 g (0,30 mol, 67 % d. Th.)
einer farblosen, leicht viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 85-90 °C/0,05 hPa

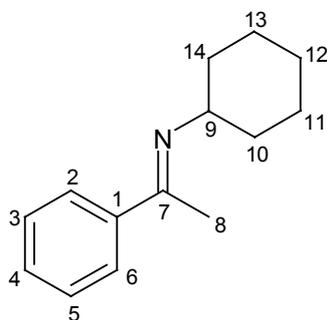
R_f [Ethylacetat] = 0,61

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 3058, 3026, 2927, 2854, 1687, 1633, 1578, 1446, 1358, 1280, 1092, 1026, 761, 693.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,21-1,87 (m, 10H; 10-, 11-, 12-, 13-, 14-CH₂), 2,22 (s, 3H; 8-CH₃), 3,48 (Quintett, ³J = 4,8 Hz, 1H; 9-CH), 7,32-7,36 und 7,72-7,76 (m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 15,20 (prim, C-8), 24,91 (sek, C-11, -13), 25,87 (sek, C-12), 33,63 (sek, C-10, -14), 59,90 (tert, C-9), 126,69 (tert, C-2, C-6), 128,14 (tert, C-3, -5), 129,10 (tert, C-4), 141,95 (quart, C-1), 162,30 (quart, C-7).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 202 (6) [M+H]⁺, 201 (32) [M+•], 200 (53), 186 (94), 172 (23), 158 (60), 146 (29), 144 (23), 130 (26), 120 (81), 104 (100).



C₁₄H₁₉N (201,31 g/mol)

N-(1-Phenylethyliden)benzylamin 26

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 48,22 g (0,45 mol) Benzylamin
60,08 g (0,50 mol) Acetophenon
150 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 68,2 g (0,33 mol, 72 % d. Th.)
einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 117 °C/0,05 hPa

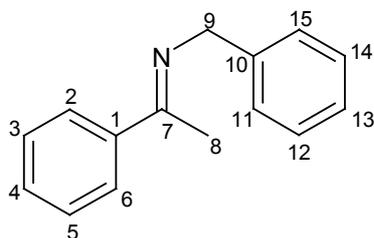
R_f [Ethylacetat] = 0,66

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹, 3061, 3027, 2866, 1685, 1633, 1604, 1578, 1494, 1447, 1370, 1281, 1028, 761, 733, 695.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,29 (s, 3H; 8-CH₃), 4,72 (s, 2H; 9-CH₂), 7,25-7,43 und 7,83-7,87 (m, 10H, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 15,74 (prim, C-8), 55,68 (sek, C-9), 126,52 (tert, C-13), 126,73 (tert, C-11, -15), 127,71 (tert, C-12, -14), 128,18 (tert, C-3, -5), 128,54 (tert, C-2, -6), 129,56 (tert, C-4), 140,57 (quart, C-10), 141,10 (quart, C-1), 165,86 (quart, C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (14) [M+H]⁺, 209 (84) [M⁺•], 208 (100), 194 (12).



C₁₅H₁₅N (209,29 g/mol)

Bis-(4-methoxyanilin)zink(II)chlorid 19a

13,63 g (0,10 mol) Zink(II)chlorid wurden in Wasser gelöst, so dass die Lösung einen pH-Wert von 6 aufwies. Anschließend wurden 12,32 g (0,20 mol) 4-Methoxyanilin zugegeben und eine Stunde auf 50 °C erwärmt. Es entstand ein hellbeige gefärbter Niederschlag. Danach wurde die Reaktionslösung auf 90 °C erwärmt, wobei sich fast der gesamte Niederschlag löste. Hiernach wurde heiß filtriert und aus der braunen Lösung fielen beim Abkühlen kleine graubraune Nadeln aus, die anschließend abgenutscht und getrocknet wurden.

Ausbeute: 13,06 g (50,3 mmol, 34 % d. Th.)

Smp.: 236 °C

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3269 cm⁻¹, 3227, 3138, 3064, 3022, 2960, 2933, 2913, 2833, 2355, 2243, 2061, 1976, 1860, 1621, 1582, 1513, 1467, 1440, 1328, 1301, 1250, 1220, 1177, 1112, 1034, 938, 826, 729, 672, 633.

MS (ESI, pos. Ionen): m/z ($\cdot 10^6$) = 124 (5,07).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	43,95 %	44,14 %
H	4,74 %	4,74 %
N	7,32 %	7,30 %

(NH₂C₆H₄OCH₃)₂ZnCl₂ (382,62 g/mol)

N-(Phenylethyliden)-4-methoxyanilin 27

Es wurden 6,16 g (50,0 mmol) 4-Methoxyanilin und 6,01 g (50,0 mmol) Acetophenon zusammengegeben und auf 165 °C erwärmt. Dieser heißen Reaktionslösung wurden 0,30 g (11,5 mmol) Bis-(4-methoxyanilin)zink(II)chlorid **19a** als Katalysator zugesetzt. Es bildete sich eine schwarze Schmelze, die mit Chloroform einige Stunden ausgekocht wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück destilliert. Man erhielt das Produkt als eine gelbe hochviskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter Normaldruck sofort erstarrte.

Ausbeute: 4,21 g (18,72 mmol, 37 % d. Th.)

Smp.: 82 °C

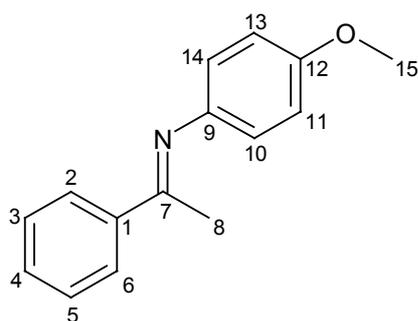
R_f [Ethylacetat] = 0,70

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3217 cm⁻¹, 3111, 3068, 3032, 2997, 2955, 2929, 2908, 2835, 1659, 1619, 1577, 1502, 1449, 1366, 1284, 1242, 1211, 1182, 1106, 1033, 935, 846, 772, 752, 710, 700.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,24 (s, 3H; 8-CH₃), 3,80 (s, 3H; 15-CH₃), 6,83 (AA'BB', ³J = 8,8 Hz, 4H; 10-, 11-, 13-, 14-CH), 7,41-7,44 und 7,94-7,98 (2 m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,27 (prim, C-8), 55,50 (prim, C-15), 114,30 (tert, C-11, -13), 120,76 (tert, C-10, -14), 127,14 (tert, C-2, -6), 128,57 (tert, C-3, -5), 130,32 (tert, C-4), 139,81 (quart, C-1), 144,84 (quart, C-9), 156,02 (quart, C-12), 165,71 (quart, C-7).

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 227 (32), 226 (100) [M+H]⁺, 225 (16) [M^{+•}], 210 (10).



C₁₅H₁₅NO (225,29 g/mol)

N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]-1-butylamin 28

Arbeitsvorschrift: Methode B
Ansatz: 14,63 g (0,20 mol) n-Butylamin
30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 21,37 g (0,10 mol, 52 % d. Th.)
eines weißen Feststoffs

Smp.: 91-94 °C

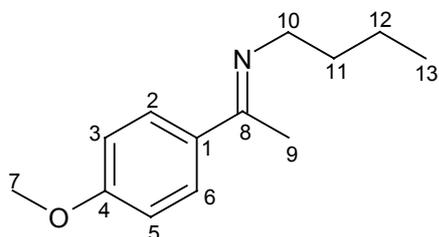
R_f [Ethylacetat] = 0,60

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹, 2954, 2869, 2701, 2551, 1678, 1632, 1603, 1576, 1511, 1462, 1376, 1306, 1250, 1177, 1125, 1034, 1009, 911, 816, 737, 685.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,97 (t, ³J = 7,4 Hz, 3H; 13-CH₃), 1,45 (Sextett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 12-CH₂), 1,71 (Quintett, ³J = 7,3 Hz, 2H; 11-CH₂), 2,19 (s, 3H; 9-CH₃), 3,45 (t, ³J = 7,1 Hz, 2H; 10-CH₂), 3,81 (s, 3H; 7-CH₃), 7,3 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 14,06 (prim, C-13), 20,84 (sek, C-12), 33,18 (C-11), 51,79 (sek, C-10), 55,30 (prim, C-7), 113,46 (tert, C-3, -5), 128,12 (tert, C-2, -6), 134,20 (quart, C-1), 160,67 (quart, C-4), 164,07 (quart, C-8).

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 207 (12), 206 (86) [M+H]⁺, 190 (9), 162 (9), 151 (100), 135 (18), 121 (6).



C₁₃H₁₉NO (205,30 g/mol)

N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]cyclohexylamin 29

Arbeitsvorschrift: Methode C
 Ansatz: 19,84 g (0,20 mol) Cyclohexylamin
 30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 18 h
 Ausbeute: 14,5 g (62,7 mmol, 31 % d. Th.)
 eines weißen Feststoffs

Smp.: 29-32 °C

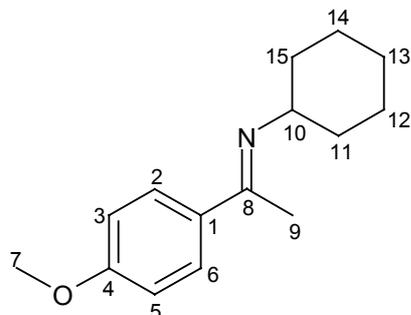
R_f [Ethylacetat] = 0,62

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 cm⁻¹, 3002, 2927, 2851, 2045, 1900, 1678, 1632, 1603, 1578, 1509, 1449, 1414, 1358, 1306, 1250, 1173, 1115, 1092, 1026, 990, 965, 887, 833, 805, 727, 702, 637.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,08-1,73 (m, 10H; 11-, 12-, 13-, 14-, 15-CH₂), 2,20 (s, 3H; 9-CH₃), 3,45 (Quintett, ³J = 4,9 Hz, 1H; 10-CH), 3,79 (s, 3H; 7-CH₃), 7,29 (AA'BB', ³J = 8,8 Hz, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 14,92 (prim, C-9), 24,96 (sek, C-12, -14), 25,88 (sek, C-13), 33,74 (sek, C-11, -15), 55,28 (prim, C-7), 59,70 (tert, C-10), 113,40 (tert, C-3, -5), 128,12 (tert, C-2, -6), 134,60 (quart, C-1), 160,55 (quart, C-8), 163,50 (quart, C-4).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 233 (23), 232 (100) [M+H]⁺, 216 (15), 188 (6), 151 (15), 134 (4).



C₁₅H₂₁NO (231,34 g/mol)

N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]benzylamin 30

Arbeitsvorschrift: Methode C
Ansatz: 21,43 g (0,20 mol) Benzylamin
30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 18,2 g (76,0 mmol, 38 % d. Th.)
eines weißen, voluminösen Feststoffs

Smp.: 57 °C

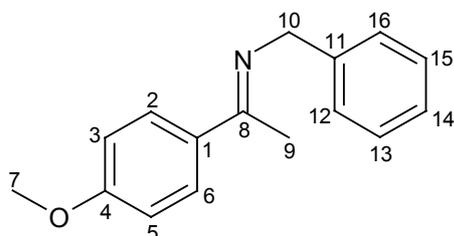
R_f [Ethylacetat] = 0,63

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹, 3029, 3007, 2957, 2936, 2911, 2884, 2837, 2051, 1915, 1817, 1659, 1630, 1602, 1510, 1495, 1466, 1449, 1413, 1369, 1351, 1304, 1257, 1174, 1117, 1047, 1029, 969, 897, 836, 803, 733, 697.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,29 (s, 3H; 9-CH₃), 3,82 (s, 3H; 7-CH₃), 4,72 (s, 2H; 10-CH₂), 7,34 (t, ³J = 7,3 Hz, 1H; 14-CH), 7,37 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH), 7,21-7,44 (m, 4H; 12-, 13-, 15-, 16-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 15,50 (prim, C-9), 55,32 (prim, C-7), 55,49 (sek, C-10), 113,47 (tert, C-3, -5), 126,47 (tert, C-14), 127,67 (tert, C-12, -16), 128,25 (tert, C-13, -15), 128,35 (tert, C-2, -6), 133,77 (quart, C-1), 140,77 (quart, C-11), 160,91 (quart, C-4), 165,12 (quart, C-8).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 239 (1) [M⁺], 211 (5), 174 (15), 160 (33), 144 (11), 136 (100), 120 (44), 108 (7).



C₁₆H₁₇NO (239,32 g/mol)

N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]-4-methoxyanilin 31

Arbeitsvorschrift: Methode C

Ansatz: 24,63 g (0,20 mol) 4-Methoxyanilin
30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 35,2 g (0,14 mol, 69 % d. Th.)
eines gelben Feststoffs

Smp.: 124 °C

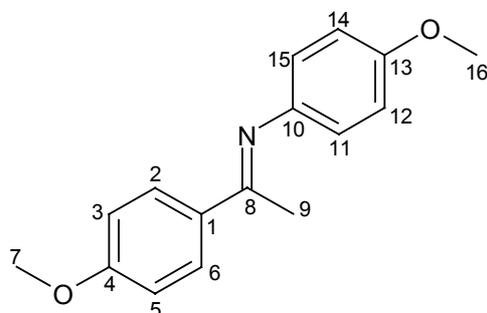
R_f [Ethylacetat] = 0,68

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3073 cm⁻¹, 3035, 3007, 2960, 2911, 2837, 2049, 1909, 1872, 1627, 1602, 1575, 1502, 1464, 1442, 1415, 1370, 1311, 1286, 1240, 1207, 1172, 1105, 1028, 834, 804, 758, 728.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,22 (s, 3H; 9-CH₃), 3,81 (s, 3H; 16-CH₃), 3,86 (s, 3H; 7-CH₃), 6,83 (AA'BB', ³J = 8,8 Hz, 4H; 11-, 12-, 14-, 15-CH), 7,44 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,13 (prim, C-9), 55,39* (prim, C-7), 55,50* (prim, C-16), 113,62 (tert, C-3, -5), 114,25 (tert, C-12, -14), 121,00 (tert, C-11, -15), 128,84 (tert, C-2, -6), 132,31 (quart, C-1), 144,74 (quart, C-10), 155,74 (quart, C-13), 161,54 (quart, C-4), 165,05 (quart, C-8).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 257 (17), 256 (100) [M+H]⁺, 255 (18) [M^{+•}], 240 (13).



C₁₆H₁₇NO₂ (255,32 g/mol)

N-(1-Benzylethyliden)-1-butylamin 32

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 14,63 g (0,20 mol) n-Butylamin
26,84 g (0,20 mol) Phenylaceton
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 2 h
Ausbeute: 23,9 g (0,13 mol, 64 % d. Th.)
einer gelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 74 °C/0,05 hPa

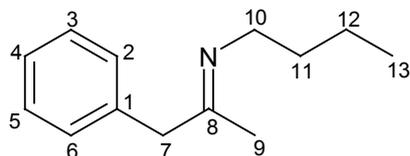
R_f [Ethylacetat] = 0,76

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹, 3062, 3028, 2957, 2930, 2872, 1659, 1601, 1495, 1454, 1435, 1367, 1238, 1080, 1030, 736, 700.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,95 (t, ³J = 7,5 Hz, 3H; 13-CH₃), 1,39 (Sextett, ³J = 7,2 Hz, 2H; 12-CH₂), 1,65 (Quintett, ³J = 7,5 Hz, 2H; 11-CH₂), 2,14 (s, 3H; 9-CH₃), 3,27 (t, ³J = 7,1 Hz, 2H; 10-CH₂), 3,55 (s, 2H; 7-CH₂), 7,18-7,37 (m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 14,00 (prim, C-13), 16,44 (prim, C-9), 20,78 (sek, C-12), 33,00 (sek, C-11), 35,58 (sek, C-7), 51,37 (sek, C-10), 126,49 (tert, C-4), 128,78* u. 129,40* (2 tert, C-2, -3, -5, -6), 137,82 (quart, C-1), 168,11 (quart, C-8).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 190 (1) [M+H]⁺, 189 (3) [M⁺⁺], 174 (1), 160 (6), 146 (5), 132 (8), 118 (13), 105 (7), 91 (64), 77 (10), 42 (100).



C₁₃H₁₉N (189,30 g/mol)

N-(1-Benzylethyliden)cyclohexylamin 33

Arbeitsvorschrift:	Methode A
Ansatz:	19,81 g (0,20 mol) Cyclohexylamin 26,84 g (0,20 mol) Phenylaceton 60 ml Toluol
Reaktionszeit:	18 h
Ausbeute:	12,1 g (56,4 mmol, 28 % d. Th.) einer gelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 103 °C/0,05 hPa

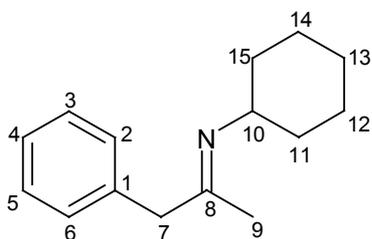
R_f [Ethylacetat] = 0,75

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3086 cm⁻¹, 3062, 3028, 2928, 2854, 1658, 1601, 1494, 1451, 1360, 1229, 1030, 890, 740, 700.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,06-1,82 (m, 10H; 11-, 12-, 13-, 14-, 15-CH₂), 1,83 (s, 3H; 9-CH₃), 3,25 (Quintett, ³J = 5,1 Hz, 1H; 10-CH), 3,53 (s, 2H; 7-CH₂), 7,20-7,31 (m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 16,13 (prim, C-9), 25,05 (sek, C-12, -14), 25,70 (sek, C-13), 33,66 (sek, C-11, -15), 36,46 (sek, C-7), 59,54 (tert, C-10), 126,46 (tert, C-4), 128,50 (tert, C-2, -6), 128,71 (tert, C-3, -5), 137,96 (quart, C-1), 165,72 (quart, C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (2) [M+H]⁺, 215 (6) [M+•]⁺, 186 (7), 172 (9), 158 (7), 124 (100).



C₁₅H₂₁N (215,34 g/mol)

N-(1-Benzylethyliden)benzylamin 34

Arbeitsvorschrift: Methode A
Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 12,86 g (0,12 mol) Benzylamin
16,0 g (0,20 mol) Phenylacetone
60 ml Toluol

Reaktionsdauer: 2 h

Ausbeute: 11,0 g (49,3 mmol, 41 % d. Th.)
eines gelben Öls

Sdp.: 135-140 °C/0,05 hPa

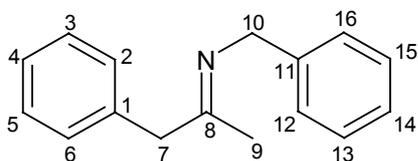
R_f [Ethylacetat] = 0,72

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, 3061, 3026, 2954, 2922, 2870, 1658, 1601, 1494, 1452, 1073, 1030, 912, 734, 700.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,75 (s, 3H; 9-CH₃), 2,28 (s, 2H; 7-CH₂), 4,53 (s, 2H; 10-CH₂), 7,10-7,45 (m, 10H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,67 (prim, C-9), 39,25 (sek, C-7), 54,89 (sek, C-10), 128,28 (tert, C-12, -16), 128,35 (tert, C-2, -6), 128,38 (tert, C-13, -15), 129,21 (tert, C-3, -5), 140,80 (quart, C-1), 141,40 (quart, C-11), 170,49 (quart, C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (22) [M+H]⁺, 195 (12), 181 (100), 166 (16), 161 (52).



C₁₆H₁₇N (223,32 g/mol)

N-(1-Benzylethyliden)-4-methoxyanilin 35

6,16 g (50,0 mmol) 4-Methoxyanilin wurden mit 6,71 g (50,0 mmol) Benzylmethylketon auf 165 °C erwärmt. Dieser heißen Reaktionslösung wurden 0,30 g (11,5 mmol) Bis-(4-methoxyanilin)zink(II)chlorid **19a** als Katalysator zugesetzt. Die Reaktionszeit betrug 30 min. Während dieser Zeit bildete sich eine braune Schmelze, die mit Chloroform einige Stunden gekocht wurde. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über ein Umfüllstück im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhielt das Produkt als hochviskoses gelbes Öl.

Ausbeute: 10,3 g (43,0 mmol, 86 % d. Th.)

Sdp.: 150-155 °C/0,05 hPa (Lit.^[93] 151-160 °C/0,05 Torr)

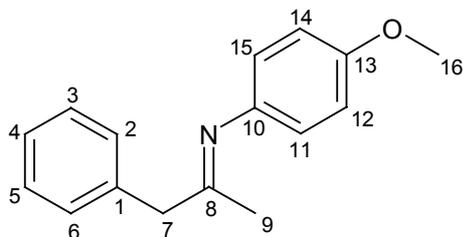
R_f [Ethylacetat] = 0,64

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹, 3027, 2998, 2948, 2909, 2832, 1657, 1642, 1510, 1502, 1463, 1453, 1444, 1287, 1242, 1179, 1034, 839, 741, 700.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,13 (s, 3H; 9-CH₃), 3,72 (s, 3H; 16-CH₃), 3,79 (s, 2H; 7-CH₂), 6,69 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H; 11-, 12-, 14-, 15-CH), 6,77-7,55 (m, 5H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 29,23 (prim, C-9), 51,04 (sek, C-7), 55,76 (prim, C-16), 114,26 (tert, C-12, -14), 116,58 (tert, C-11, -15), 128,34*, 128,74*, 129,18*, 129,99* (4 tert, C-2, -3, -5, -6), 133,09 (tert, C-4), 134,06 (quart, C-1), 139,81 (quart, C-10), 152,98 (quart, C-13), 169,69 (quart, C-8).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 241 (17), 240 (85) [M+H]⁺, 239 (16) [M^{+•}], 228 (29), 166 (100), 159 (61), 148 (66), 124 (50).



C₁₆H₁₇NO (239,32 g/mol)

N-(1-Methylpropyliden)-1-butylamin 36

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 18,29 g (0,25 mol) n-Butylamin
18,03 g (0,25 mol) Butanon
60 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 8,94 g (70,2 mmol, 28 % d. Th.)
einer farblosen, leicht viskosen Flüssigkeit

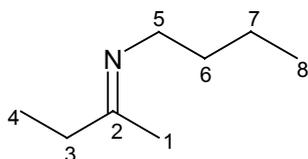
Sdp.: 43 °C/32 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2932, 2874, 1665, 1459, 1435, 1369, 1195, 767, 678.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,93 (t, 3J = 7,3 Hz, 3H; 4- CH_3), 1,08 (t, 3J = 7,5 Hz, 3H; 8- CH_3), 1,37 (Sextett, 3J = 7,4 Hz, 2H; 7- CH_2), 1,60 (Quintett, 3J = 7,4 Hz, 2H; 6- CH_2), 1,80 (s, 3H; 1- CH_3), 2,24 (Quartett, 3J = 7,5 Hz, 2H; 3- CH_2), 3,23 (t, 3J = 7,1 Hz, 2H; 5- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 11,06 (prim, C-4), 14,03 (prim, C-8), 16,56 (prim, C-1), 20,78 (sek, C-7), 33,11 (sek, C-6), 35,77 (sek, C-3), 51,22 (sek, C-5), 170,39 (quart, C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 128 (1) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 127 (2) $[\text{M}^{\bullet+}]$, 112 (7), 98 (59), 84 (40), 70 (13), 56 (58), 42 (100).



$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ (127,23 g/mol)

N-(1-Methylpropyliden)cyclohexylamin 37

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Destillation im Wasserstrahlvakuum

Ansatz: 24,8 g (0,25 mol) Cyclohexylamin
 18,03 g (0,25 mol) Butanon
 150 ml Benzol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 29,77 g (0,20 mol, 78 % d. Th.)
 einer farblosen, leicht viskosen Flüssigkeit

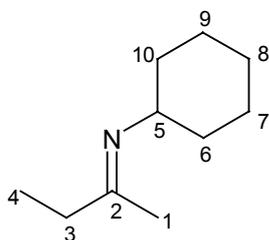
Sdp.: 53 °C/32 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} , 2928, 2855, 1661, 1449, 1376, 890, 730.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1,07 (t, 3J = 7,6 Hz, 3H; 4- CH_3), 1,13-1,84 (m, 10H; 6, 7-, 8-, 9-, 10- CH_2), 1,81 (s, 3H; 1- CH_3), 2,20 (Quartett, 3J = 7,6 Hz, 2H; 3- CH_2), 3,15-3,31 (m, 1H; 5- CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 11,43 (prim, C-4), 16,00 (prim, C-1), 25,12 (sek, C-7, -9), 25,72 (sek, C-8), 33,67 (sek, C-6, -10), 36,81 (sek, C-3), 59,17 (tert, C-5), 168,19 (quart, C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (4) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 153 (22) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 138 (14), 124 (51), 110 (31), 98 (13), 96 (11), 91 (44), 83 (100), 72 (75), 55 (79), 41 (37).



$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ (153,27 g/mol)

N-(1-Methylpropyliden)benzylamin 38

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 26,79 g (0,25 mol) Benzylamin
18,03 g (0,25 mol) Butanon
60 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 11,7 g (72,5 mmol, 30 % d. Th.)
einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 63 °C/0,1 hPa (Lit.^[113] 81 °C/1,5 Torr)

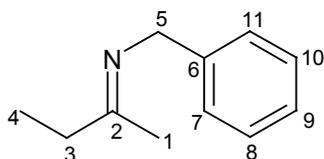
R_f [Ethylacetat] = 0,1

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3091 cm⁻¹, 3064, 3027, 2971, 2934, 2877, 1661, 1495, 1455, 1368, 1349, 1032, 733, 698.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,09 (dt, ³J = 7,4 Hz, 3H; 4-CH₃), 1,89 (s, 3H; 1-CH₃), 2,38 (d-Quartett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 3-CH₂), 4,48 (s, 2H; 5-CH₂), 7,21-7,32 (m, 5H; 7-, 8-, 9-, 10-, 11-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,88 (prim, C-4), 17,31 (prim, C-1), 35,75 (sek, C-3), 55,04 (sek, C-5), 126,44 (tert, C-9), 127,09 (tert, C-7, -10), 127,92 (tert, C-8, -10), 140,64 (quart, C-6), 172,03 (quart, C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 162 (13) [M+H]⁺, 161 (100) [M+•]⁺, 146 (10), 132 (33).



C₁₁H₁₅N (161,25 g/mol)

N-(1-Methylpropyliden)anilin 39

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Ansatz: 18,67 g (0,20 mol) Anilin
 14,42 g (0,20 mol) Butanon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 18 h
 Ausbeute: 22,9 g (0,16 mol, 78 % d. Th.)
 einer farblosen Flüssigkeit

Sdp.: 40-43 °C/0,07 hPa (Lit.^[113] 63 °C/1,4 Torr)

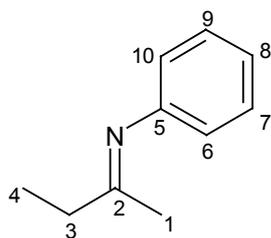
R_f [Ethylacetat] = 0,65

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3456 cm⁻¹, 3346, 3215, 3062, 3030, 2974, 2936, 2878, 1660, 1624, 1595, 1500, 1461, 1366, 1280, 1226, 1190, 1072, 794, 750, 735, 698.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,20 (t, ³J = 7,5 Hz, 3H; 4-CH₃), 1,76 (s, 3H; 1-CH₃), 2,43 (Quartett, ³J = 7,5 Hz, 2H; 3-CH₂), 6,98-7,31 (m, 5H; 6-, 7-, 8-, 9-,10-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,56 (prim, C-4), 19,20 (prim, C-1), 34,65 (sek, C-3), 115,09 (tert, C-6, -10), 119,52 (tert, C-8), 128,86 (tert, C-7, -9), 151,76 (quart, C-5), 172,71 (quart, C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 148 (4) [M+H]⁺, 147 (35) [M⁺⁺], 146 (10), 132 (29), 118 (100), 93 (32), 77 (83), 66 (13), 51 (25), 39 (9).



C₁₀H₁₃N (147,22 g/mol)

N-(1-Methylpropyliden)-4-methoxyanilin 40

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 26,03 g (0,25 mol) 4-Methoxyanilin
13,79 g (0,25 mol) Butanon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 31,45 g (0,18 mol, 71 % d. Th.)
einer hellgelben Flüssigkeit

Sdp.: 65-69 °C/0,05 hPa

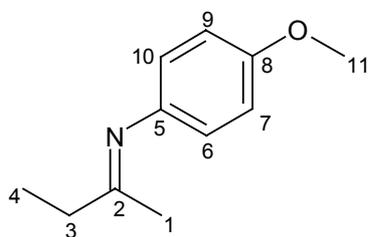
R_f [Ethylacetat] = 0,49

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm⁻¹, 3359, 3219, 3035, 2972, 2937, 2909, 2833, 1659, 1608, 1512, 1499, 1463, 1444, 1365, 1288, 1240, 1188, 1103, 1036, 840, 751, 705.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,20 (t, ³J = 7,5 Hz, 3H; 4-CH₃), 1,78 (s, 3H; 1-CH₃), 2,43 (Quartett, ³J = 7,5 Hz, 2H; 3-CH₂), 3,73 (s, 3H; 11-CH₃), 6,74 (AA'BB', ³J = 8,8 Hz, 4H; 6-, 7-, 9-, 10-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,64 (prim, C-4), 19,07 (prim, C-1), 34,75 (sek, C-3), 55,44 (prim, C-11), 114,20 (tert, C-6, -10), 120,68 (tert, C-7, -9), 144,90 (quart, C-8), 155,73 (quart, C-5), 173,10 (quart, C-2).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 178 (5) [M+H]⁺, 177 (40) [M⁺•], 176 (5), 162 (36), 148 (100), 108 (24), 92 (14), 77 (24).



C₁₁H₁₅NO (177,25 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)-1-propylamin 41

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührwerk, Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 70,92 g (1,20 mol) n-Propylamin und 34,45 g (0,40 mol) 3-Pentanon in 300 ml trockenes Toluol gegeben und mittels Eisbad auf eine Temperatur von 0-10 °C gekühlt. Hierzu wurden 37,94 g (0,20 mol) TiCl₄ in 300 ml trockenem Toluol so langsam zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung unter 10 °C blieb. Die rötliche Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend fünf Stunden bei 80-90 °C gerührt. Das ausgefallene TiO₂ wurde heiß abfiltriert und mit warmem Toluol zweimal gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Man erhielt das Produkt als eine klare, fast farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 32,55 g (0,26 mol, 65 % d. Th.)

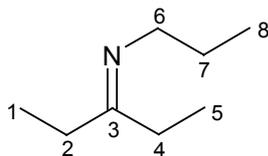
Sdp.: 39-41 °C/31 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm⁻¹, 2970, 2934, 2876, 1662, 1462, 1377, 1353, 1188, 1115, 1087, 1023, 956, 938, 894.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,93 (t, ³J = 7,4 Hz, 3H; 8-CH₃), 1,05* (t, ³J = 7,7 Hz, 3H; 1-CH₃), 1,08* (t, ³J = 7,6 Hz, 3H; 5-CH₃), 1,63 (Sextett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 7-CH₂), 2,22* (Quartett, ³J = 7,7 Hz, 2H; 2-CH₂), 2,25* (Quartett, ³J = 7,6 Hz, 2H; 4-CH₂), 3,26 (t, ³J = 7,2 Hz, 2H; 6-CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,96* (prim, C-1), 11,22* (prim, C-5), 12,04 (prim, C-8), 23,70* (sek, C-2), 24,44* (sek, C-4), 32,76 (sek, C-7), 52,40 (sek, C-6), 174,81 (quart, C-3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 127 (26) [M^{+•}], 112 (11), 100 (93), 98 (38), 86 (29), 56 (100), 43 (45), 41 (41).



C₈H₁₇N (127,23 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)-1-butylamin 42

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 14,63 g (0,20 mol) Benzylamin
17,23 g (0,20 mol) 3-Pentanon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 4 h
Ausbeute: 13,27 g (93,9 mmol, 47 % d. Th.)
einer hellgelben Flüssigkeit

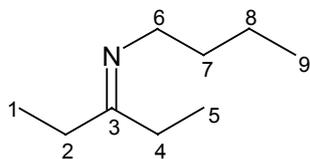
Sdp.: 29 °C/0,07 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm^{-1} , 2933, 2875, 1662, 1462, 1377, 1355, 1186, 1114, 1022, 933, 798.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,93 (t, 3J = 7,3 Hz, 3H; 9- CH_3), 1,05* (t, 3J = 7,7 Hz, 3H; 1- CH_3), 1,08* (t, 3J = 7,6 Hz, 3H; 5- CH_3), 1,36 (Sextett, 3J = 7,4 Hz, 2H; 8- CH_2), 1,59 (Quintett, 3J = 7,5 Hz, 2H; 7- CH_2), 2,22* (Quartett, 3J = 7,8 Hz, 2H; 2- CH_2), 2,25* (Quartett, 3J = 7,7 Hz, 2H; 4- CH_2), 3,29 (t, 3J = 7,2 Hz, 2H; 6- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 10,98* (prim, C-1), 11,22* (prim, C-5), 14,05 (prim, C-9), 20,77 (sek, C-8), 23,66* (sek, C-2), 32,75* (sek, C-4), 33,46 (sek, C-7), 50,36 (sek, C-6), 174,78 (quart, C-3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 142 (0,4) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 141 (2) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 126 (1), 112 (31), 98 (14), 70 (13), 56 (100), 41 (18).



$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ (141,26 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)-1-octylamin 43

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Ansatz: 64,63 g (0,50 mol) n-Octylamin
 47,33 g (0,50 mol) 3-Pentanon
 150 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 12 h
 Ausbeute: 95,10 g (0,48 mol, 96 % d. Th.)
 eines leicht gelblichen Öls

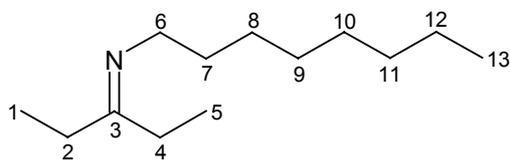
Sdp.: 63 °C/0,03 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2966 cm^{-1} , 2856, 1660, 1462, 1377, 1352, 1260, 1189, 1111, 1089, 1022, 959, 936, 799, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,86 (t, 3J = 6,7 Hz, 3H; 13- CH_3), 1,04* (t, 3J = 7,9 Hz, 3H; 1- CH_3), 1,07* (t, 3J = 7,8 Hz, 3H; 5- CH_3), 1,28-1,31 (m, 10H; 8-, 9-, 10-, 11-, 12- CH_2), 1,60 (Quintett, 3J = 7,1 Hz, 2H; 7- CH_2), 2,22* (Quartett, 3J = 7,8 Hz, 2H; 2- CH_2), 2,25* (Quartett, 3J = 7,8 Hz, 2H; 4- CH_2), 3,28 (t, 3J = 7,3 Hz, 2H; 6- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 10,99* u. 11,21* (2 prim, C-1, -5), 14,11 (prim, C-13), 22,74 (sek, C-12), 23,69* (sek, C-2), 27,71 (sek, C-8), 29,39 (sek, C-9), 29,63 (sek, C-10), 31,35 (sek, C-7), 31,96 (sek, C-11), 32,77* (sek, C-4), 50,71 (sek, C-6), 174,59 (quart, C-3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 197 (19) [$\text{M}^{+\bullet}$], 182 (8), 170 (93), 168 (49), 156 (19), 154 (27), 140 (17), 113 (8), 98 (18), 84 (9), 71 (70), 57 (100), 43 (79), 41 (62).



$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}$ (197,37 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)cyclohexylamin 44

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 19,84 g (0,20 mol) Cyclohexylamin
17,23 g (0,20 mol) 3-Pentanon
60 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 27,43 g (0,16 mol, 82 % d. Th.)
einer gelben Flüssigkeit

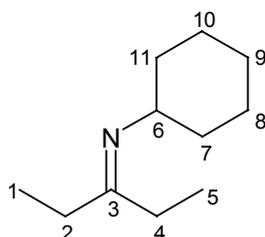
Sdp.: 55 °C/0,07 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} , 2929, 2855, 1660, 1461, 1450, 1376, 1181, 957, 889, 803.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1,06 (t, 3J = 7,7 Hz, 3H; 1- CH_3), 1,07 (t, 3J = 7,6 Hz, 3H; 5- CH_3), 1,24-1,80 (m, 10H; 7-, 8-, 9-, 10-, 11- CH_2), 2,21 (Quartett, 3J = 7,7 Hz, 2H; 2- CH_2), 2,23 (Quartett, 3J = 7,6 Hz, 2H; 4- CH_2), 3,29 (Quintett, 3J = 5,0 Hz, 1H; 6- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 11,72 (prim, C-1), 11,91 (prim, C-5), 23,29 (sek, C-9), 25,09 (sek, C-8, -10), 25,79* (sek, C-2), 32,92* (sek, C-4), 34,19 (sek, C-7, -11), 58,57 (tert, C-6), 172,77 (quart, C-3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 167 (24) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 152 (5), 138 (37), 124 (19), 110 (5), 96 (6), 86 (36), 83 (85), 67 (7), 56 (100), 41 (32).



$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ (167,3 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)benzylamin 45

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Ansatz: 21,43 g (0,20 mol) Benzylamin
 17,23 g (0,20 mol) 3-Pentanon
 60 ml Toluol
 Reaktionsdauer: 18 h
 Ausbeute: 29,6 g (0,17 mol, 84 % d. Th.)
 einer gelben, leicht viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 70-72 °C/0,05 hPa

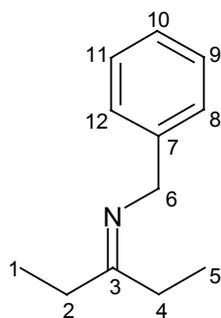
R_f [Ethylacetat] = 0,04

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3086 cm⁻¹, 3063, 3028, 2971, 2934, 2878, 1660, 1605, 1495, 1453, 1351, 1029, 730, 697.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,07 (t, ³J = 7,7 Hz, 3H; 1-CH₃), 1,14 (t, ³J = 7,5 Hz, 3H; 5-CH₃), 2,31 (Quartett, ³J = 7,7 Hz, 2H; 2-CH₂), 2,37 (Quartett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 4-CH₂), 4,56 (s, 2H; 6-CH₂), 7,17-7,32 (m, 5H; 8-, 9-, 10-, 11-, 12-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,88* (prim, C-1), 10,99* (prim, C-5), 24,32* (sek, C-2), 32,74* (sek, C-4), 54,06 (sek, C-6), 126,39 (tert, C-10), 127,55 (tert, C-8, -12), 128,31 (tert, C-9, -11), 140,89 (quart, C-7), 176,24 (quart, C-3).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 176 (2) [M+H]⁺, 175 (16) [M⁺], 146 (8), 91 (100), 65 (10), 57 (8).



C₁₂H₁₇N (175,28 g/mol)

N-(1-Ethylpropyliden)-4-methoxyanilin 46

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 6,16 g (50,0 mmol) 4-Methoxyanilin
4,31 g (50,0 mmol) 3-Pentanon
150 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 7,10 g (37,1 mmol, 74 % d. Th.)
einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 65 °C/0,05 hPa

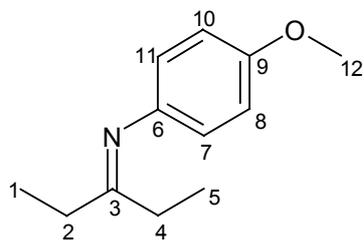
R_f [Ethylacetat] = 0,65

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3043 cm⁻¹, 2973, 2938, 2906, 2878, 2832, 1657, 1610, 1502, 1462, 1441, 1377, 1287, 1240, 1218, 1183, 1102, 1037, 946, 839, 802, 740, 697.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,02* (t, ³J = 7,7 Hz, 3H; 1-CH₃), 1,19* (t, ³J = 7,4 Hz, 3H; 5-CH₃), 2,16* (Quartett, ³J = 7,7 Hz, 2H; 2-CH₂), 2,43* (Quartett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 4-CH₂), 3,77 (s, 3H; 12-CH₃), 6,72 (AA'BB', ³J = 8,8 Hz, 4H; 7-, 8-, 10-, 11-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,69* (prim, C-1), 11,69* (prim, C-5), 25,91* (sek, C-2), 31,17* (sek, C-4), 55,44 (prim, C-12), 114,19* (tert, C-8, -10), 120,45 (tert, C-7, -11), 144,71 (quart, C-6), 155,58 (quart, C-9), 177,62 (quart, C-3).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 193 (14), 192 (100) [M+H]⁺, 191 (61) [M⁺], 162 (67).



C₁₂H₁₇NO (191,28 g/mol)

N-Cyclohexyliden-1-butylamin 47

Arbeitsvorschrift: Methode A

Ansatz: 18,29 g (0,25 mol) n-Butylamin
24,54 g (0,25 mol) Cyclohexanon
60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 3 h

Ausbeute: 30,5 g (0,20 mol, 80 % d. Th.)
einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit

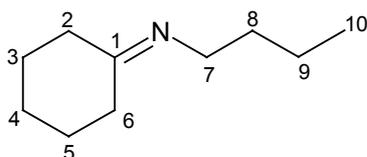
Sdp.: 41-44 °C/0,06 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2956 cm^{-1} , 2930, 2858, 2667, 1661, 1449, 1345, 1234.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,93 (t, 3J = 7,2 Hz, 3H; 10- CH_3), 1,36 (Sextett, 3J = 7,3 Hz, 2H; 9- CH_2), 1,58 (Quintett, 3J = 7,5 Hz, 2H; 8- CH_2), 1,61-1,89* (m, 6H; 2-, 4-, 6- CH_2), 2,26-2,36* (m, 4H; 3-, 5- CH_2), 3,29 (t, 3J = 7,2 Hz, 2H; 7- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 13,99 (prim, C-10), 20,70 (sek, C-9), 26,15 (sek, C-3, -5), 27,05 (sek, C-4), 33,28 (sek, C-8), 40,03 (sek, C-2), 42,00 (sek, C-6), 49,96 (sek, C-7), 172,77 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 153 (16) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 124 (23), 110 (100), 97 (28), 83 (25), 69 (12), 54 (42), 41 (35).



$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ (153,27 g/mol)

N-Cyclohexyliden-1-cyclohexylamin 48

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 24,80 g (0,25 mol) Cyclohexylamin
24,54 g (0,25 mol) Cyclohexanon
60 ml Toluol
Reaktionsdauer: 3 h
Ausbeute: 34,0 g (0,19 mol, 76 % d. Th.)
eines farblosen Feststoffs

Smp.: 33 °C

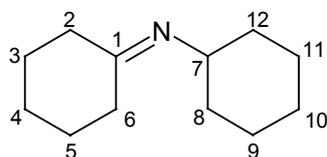
Sdp.: 65 °C/0,05 hPa

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927 cm^{-1} , 2854, 2667, 1659, 1446, 1366, 1344, 1311, 1226, 1127, 1074, 995, 954, 888.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1,21-1,48* (m, 6H; 8-, 10-, 12- CH_2), 1,58-1,79* (m, 10H; 2-, 4-, 6-, 9-, 11- CH_2), 2,23-2,29* (m, 4H; 3-, 5- CH_2), 3,30 (Quintett, 3J = 5,0 Hz, 1H; 7- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 25,17 (sek, C-9, -11), 25,75 (sek, C-10), 26,30* (sek, C-3), 27,68* (sek, C-5), 29,16 (sek, C-2), 34,36 (sek, C-8, -12), 40,34 (sek, C-6), 57,97 (tert, C-7), 170,81 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (5) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 179 (37) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 178 (10), 164 (7), 150 (14), 136 (59), 98 (100), 83 (29), 69 (20), 55 (73), 44 (48).



$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$ (179,31 g/mol)

N-Cyclohexylidenbenzylamin 49

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Ansatz: 26,79 g (0,25 mol) Benzylamin
 24,54 g (0,25 mol) Cyclohexanon
 60 ml Toluol
 Reaktionsdauer: 3 h
 Ausbeute: 35,55 g (0,19 mol, 76 % d. Th.)
 einer gelben, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 110 °C/0,05 hPa

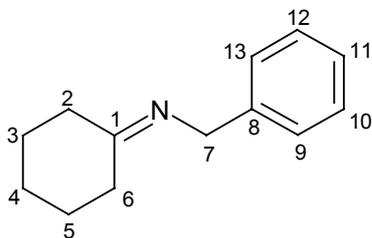
R_f [Ethylacetat] = 0,46

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹, 3062, 3028, 2930, 2857, 1658, 1604, 1494, 1450, 1346, 1226, 1129, 1073, 1029, 732, 697.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,63-1,78* (m, 6H; 2-, 4-, 6-CH₂), 2,29-2,39* (m, 4H; 3-, 5-CH₂), 4,54 (s, 2H; 7-CH₂), 7,17-7,34 (m, 5H; 10-, 11-, 12-, 13-, 14-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 26,07 (sek, C-4), 26,98* (sek, C-3), 27,76* (sek, C-5), 29,19 (sek, C-2), 40,11 (sek, C-6), 54,12 (sek, C-7), 126,49 (tert, C-11), 127,78 (tert, C-9, -13), 128,41 (tert, C-10, -12), 140,63 (quart, C-8), 174,10 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 (3) [M+H]⁺, 187 (21) [M]⁺, 186 (8), 172 (3), 158 (6), 144 (3), 130 (5), 91 (100), 65 (9).



C₁₃H₁₇N (187,29 g/mol)

N-Cyclohexylidenanilin 50

Arbeitsvorschrift: Methode A
Ansatz: 18,63 g (0,20 mol) Anilin
19,63 g (0,20 mol) Cyclohexanon
60 ml Toluol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 27,4 g (0,16 mol, 79 % d. Th.) (Lit.^[114] 45 % d. Th.)
einer gelben, leicht viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 75 °C/0,05 hPa (Lit.^[114] 95 °C/1 Torr)

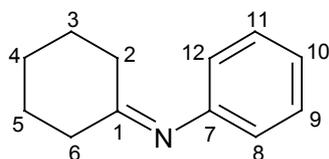
R_f [Ethylacetat] = 0,6

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3075 cm⁻¹, 3059, 3028, 2932, 2857, 1661, 1593, 1484, 1448, 1235, 1196, 1130, 1070, 908, 784, 734, 698.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,58-2,12 (m, 6H; 3-, 4-, 5-CH₂), 2,31* u. 2,46* (2 t, ³J = 6,3 Hz u. ³J = 6,6 Hz, 4H; 2-, 6-CH₂), 6,99-7,31 (m, 5H; 8-, 9-, 10-, 11-, 12-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 25,51 (sek, C-4), 27,64* (sek, C-3), 27,86* (sek, C-5), 31,31 (sek, C-6), 39,34 (sek, C-2), 115,07 (tert, C-8, -12), 123,07 (tert, C-10), 129,25 (tert, C-9, -11), 150,63 (quart, C-7), 175,26 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 174 (4) [M+H]⁺, 173 (31) [M⁺•], 172 (8), 144 (9), 130 (53), 117 (15), 98 (12), 93 (100), 77 (29), 69 (8), 66 (38), 55 (28), 51 (14), 42 (20).



C₁₂H₁₅N (173,26 g/mol)

N-Cyclohexyliden-4-methoxyanilin 51

Arbeitsvorschrift: Methode A
 Ansatz: 15,4 g (0,13 mol) 4-Methoxyanilin
 17,8 g (0,18 mol) Cyclohexanon
 60 ml Toluol
 Reaktionsdauer: 18 h
 Ausbeute: 22,1 g (0,11 mol, 82 % d. Th.) (Lit.^[114] 34 % d. Th.)
 einer gelblichen Flüssigkeit

Sdp.: 105-110 °C/0,05 hPa (Lit.^[114] 105 °C/1 Torr)

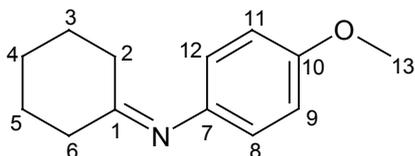
R_f [Ethylacetat] = 0,5

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3033 cm⁻¹, 2996, 2932, 2856, 1658, 1607, 1502, 1463, 1448, 1288, 1240, 1195, 1181, 1103, 1036, 840 768, 745, 708.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,57-1,87 (m, 6H; 3-, 4-, 5-CH₂), 2,21* u. 2,44* (2 t, ³J = 6,3 Hz, 2H; 2-, 6-CH₂), 3,77 (s, 3H; 13-CH₃), 6,74 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 4H; 8-, 9-, 11-, 12-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 25,02 (sek, C-4), 27,63* (sek, C-3), 27,88* (sek, C-5), 31,12 (sek, C-6), 39,53 (sek, C-2), 55,44 (prim, C-13), 114,15 (tert, C-8, -12), 120,99 (tert, C-9, -11), 144,06 (quart, C-10), 155,77 (quart, C-7), 175,25 (quart, C-1).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 204 (7) [M+H]⁺, 203 (44) [M⁺•], 188 (13), 173 (18), 160 (48), 144 (7), 130 (29), 123 (38), 108 (57), 98 (43), 93 (54), 91 (52), 80 (32), 77 (36), 69 (29), 55 (100), 42 (72).



C₁₃H₁₇NO (203,29 g/mol)

7.2.3 Umsetzung von Monoketimininen mit Phenylisocyanat

2-(Butyl-1-amino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **52**

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat mit 7,01 g (40,0 mmol) N-(1-Phenylethyliden)-1-butylamin **24** sowie 10 ml absolutem Toluol zusammengegeben. Nach Abklingen der leichten Wärmetönung wurde 15 h bei 110 °C gerührt. Aus der fast schwarzen Reaktionslösung fiel nach Abkühlen auf Raumtemperatur ein roter Feststoff aus, der abgenutscht und anschließend aus absolutem Ethanol umgefällt wurde. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 4,50 g (10,9 mmol, 27 % d. Th.)

Smp.: 160 °C

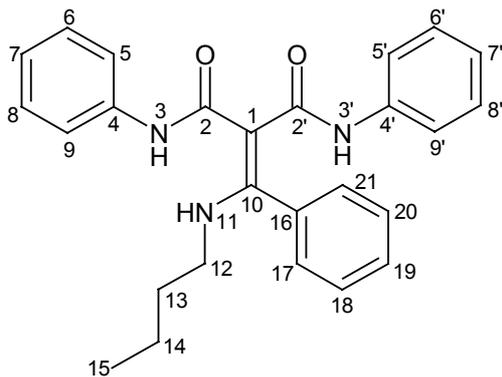
R_f [Ethylacetat] = 0,72

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332 cm⁻¹, 3212, 3110, 3061, 3030, 2960, 2934, 2875, 1639, 1588, 1568, 1530, 1500, 1442, 1321, 1245, 1150, 1100, 1074, 1027, 937, 901, 871, 790, 755, 693.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,80 (t, ³J = 7,2 Hz, 3H; 15-CH₃), 1,26 (Sextett, ³J = 7,3 Hz, 2H; 14-CH₂), 1,45 (Quintett, ³J = 7,3 Hz, 2H; 13-CH₂), 2,96 (Quartett, ³J = 6,7 Hz, 2H; 12-CH₂), 6,54* u. 10,77* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 6,86-7,63 (m, 15H; 5-, 5'-, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 8-, 8'-, 9-, 9'-, 17-, 18-, 19-, 20-, 21-CH), 11,00 (t, ³J = 5,2 Hz, 1H; 11-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 13,60 (prim, C-15), 19,85 (sek, C-14), 32,71 (sek, C-13), 44,82 (sek, C-12), 97,18 (quart, C-1), 119,89* u. 120,60* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,30* u. 124,06* (2 tert, C-7, -7'), 128,08* u. 128,56* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 128,81 (tert, C-17, -21), 129,55 (tert, C-18, -20), 130,21 (tert, C-19), 134,77 (quart, C-16), 137,74* u. 138,84* (2 quart, C-4, -4'), 165,11 (quart, C-10), 167,86* u. 168,96* (2 quart, C-2, -2').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 414 (1) [M+H]⁺, 295 (100), 202 (32), 176 (3), 146 (1).



$C_{26}H_{27}N_3O_2$ (413,52 g/mol)

2-(ω -Cyclohexylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid 53

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat mit 8,01 g (40,0 mmol) N-(1-Phenylethyliden)cyclohexylamin **25** sowie 10 ml absolutem Toluol zusammengegeben und 15 h bei 110 °C gerührt. Die gelbe Reaktionslösung nahm in dieser Zeit eine rote Farbe an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein Feststoff aus, der abgenutscht, mit Toluol gewaschen und anschließend aus absolutem Ethanol umgefällt wurde. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 14,12 g (32,1 mmol, 80 % d. Th.)

Smp.: 189-191 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,72

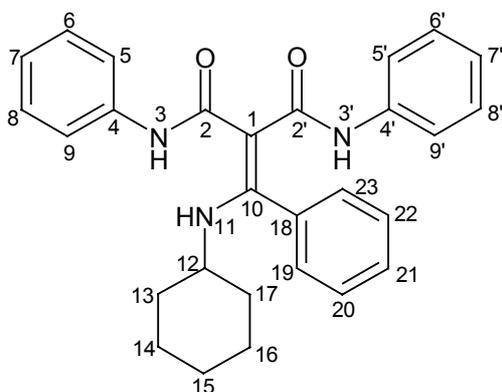
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3335 cm⁻¹, 3201, 3124, 3055, 2934, 2856, 1642, 1587, 1543, 1498, 1442, 1347, 1317, 1244, 1151, 1109, 1080, 1027, 977, 944, 895, 869, 796, 757, 694.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,01-1,74 (m, 10H; 13-, 14-, 15-, 16-, 17-CH₂), 2,89-3,01 (m, 1H; 12-CH), 6,58* u. 10,73* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 6,88-7,63 (m, 15H; 5-, 5', 6-, 6', 7-, 7', 8-, 8', 9-, 9', 19-, 20-, 21-, 22-, 23-CH), 11,00 (d, ³J = 9,7 Hz, 1H; 11-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 24,56 (sek, C-14, -16), 25,15 (sek, C-15), 34,20 (sek, C-13, -17), 53,43 (tert, C-12), 97,42 (quart, C-1), 119,86* u. 120,60* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,27* u. 124,03* (2 tert, C-7, -7'), 127,93 (tert, C-19, -23), 128,55* u. 128,82* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 129,48 (tert, C-20, -22), 130,15 (tert,

C-21), 134,99 (quart, C-18), 137,79* u. 138,86* (2 quart, C-4, -4'), 164,04 (quart, C-10), 167,77* u. 169,06* (2 quart, C-2, -2').

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 440 (1) [M+H]⁺, 347 (5), 321 (100), 228 (30), 202 (2), 146 (4), 119 (11).



C₂₈H₂₉N₃O₂ (439,56 g/mol)

2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid 54

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat mit 8,37 g (40,0 mmol) N-(1-Phenyl-ethyliden)benzylamin **26** sowie 10 ml absolutem Toluol zusammengegeben. Nach Abklingen der leichten Wärmetönung wurde die gelbe Reaktionslösung 15 h bei 110 °C gerührt. Aus der nunmehr roten Lösung fiel nach Abkühlen auf Raumtemperatur ein Feststoff aus, der mit Toluol gewaschen und anschließend aus absolutem Ethanol kristallisiert wurde. Man erhielt das Produkt als durchsichtige, leicht rosafarbene Kristalle.

Ausbeute: 9,50 g (21,2 mmol, 53 % d. Th.)

Smp.: 168-169 °C

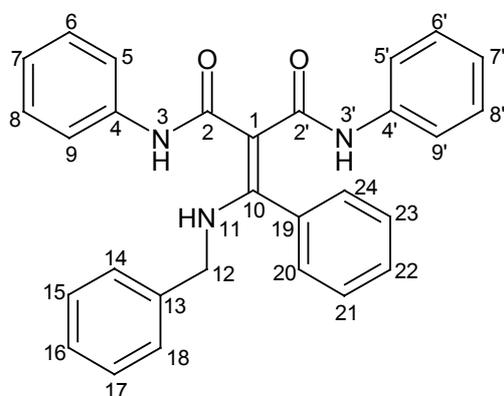
R_f [Ethylacetat] = 0,72

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3349 cm⁻¹, 3217, 3127, 3065, 3031, 2960, 2919, 2874, 1643, 1588, 1535, 1494, 1443, 1325, 1268, 1243, 1177, 1149, 1107, 1080, 1029, 1000, 938, 911, 867, 794, 759, 723, 694, 643.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4,18 (d, ³J = 6,2 Hz, 2H; 12-CH₂), 6,52* u. 10,71* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 6,84-7,62 (m, 20H; 5-, 5', 6-, 6', 7-, 7', 8-, 8', 9-, 9', 14-, 15-, 16-, 17-, 18-, 20-, 21-, 22-, 23-, 24-CH), 11,38 (br. s, 1H; 11-NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): $\delta = 48,65$ (sek, C-12), 98,39 (quart, C-1), 119,96* u. 120,62* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,44* u. 124,20* (2 tert, C-7, -7'), 126,97 (tert, C-14, -18), 127,42 (tert, C-22), 128,15* u. 128,58* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 128,71* u. 128,81* (2 tert, C-15, -17, -21, -23), 129,58 (tert, C-20, -24), 130,36 (tert, C-16), 134,34 (quart, C-19), 137,57* u. 138,21* (2 quart, C-4, -4'), 138,67 (quart, C-13), 164,81 (quart, C-10), 167,60* u. 168,77 (2 quart, C-2, -2').

MS (CI, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 448 (1) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 419 (1), 329 (100), 236 (59), 210 (35), 146 (1).



$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (447,54 g/mol)

2-(Butyl-1-amino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **56**

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat mit 8,21 g (40,0 mmol) N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]-1-butylamin **28** zusammengegeben. Nach Abklingen der sehr starken Wärmetönung wurde die rote Reaktionslösung 15 h bei 80 °C gerührt. Die nach beendeter Reaktion schwarze Lösung wurde mit 50 ml absolutem Ethanol versetzt. Der nach kurzer Zeit ausgefallene gelbe Feststoff wurde abgesaugt und aus trockenem Ethanol kristallisiert. Man erhielt das Produkt als weiße Kristalle.

Ausbeute: 5,40 g (12,2 mmol, 31 % d. Th.)

Smp.: 170-171 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,73

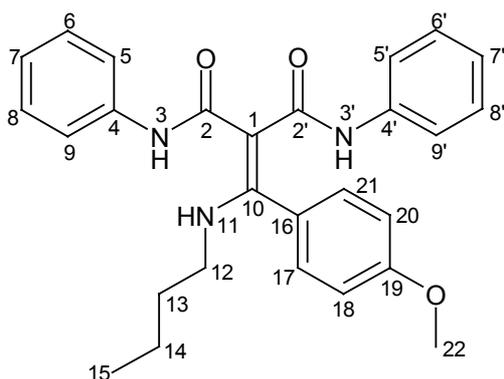
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3348 cm^{-1} , 3212, 3065, 3026, 3001, 2963, 2935, 2876, 2837, 1640, 1587, 1528, 1496, 1442, 1318, 1298, 1249, 1176, 1149, 1111, 1074, 1033, 937, 897, 832, 793, 747, 686.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,80 (t, 3J = 7,3 Hz, 3H; 15- CH_3), 1,25 (Sextett, 3J = 7,1 Hz, 2H; 14- CH_2), 1,44 (Quintett, 3J = 7,1 Hz, 2H; 13- CH_2), 2,98 (quartett, 3J = 6,6 Hz, 2H; 12- CH_2), 3,74 (s, 3H; 22- CH_3), 6,62* u. 10,81* (2 s, 2H; 3-, 3'- NH), 7,14 (AA'BB', 3J = 8,6 Hz, 4H; 17-, 18-, 20-, 21- CH), 6,87-7,63 (m, 10H; 5-, 5'-, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 8-, 8'-, 9-, 9'- CH), 10,93 (t, 3J = 5,5 Hz, 1H; 11- NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 13,62 (prim, C-15), 19,87 (sek, C-14), 32,73 (sek, C-13), 44,86 (sek, C-12), 55,44 (prim, C-22), 114,93 (tert, C-18, -20), 119,85* u. 120,56* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,21* u. 123,92* (2 tert, C-7, -7'), 126,70 (quart, C-16), 128,55* u. 128,80* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 129,73 (tert, C-17, -21), 138,01* u. 138,94* (2 quart, C-4, -4'), 161,02 (quart, C-10), 165,16 (quart, C-19), 167,85* u. 169,33* (2 quart, C-2, -2').

MS (CI, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 444 (2) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 325 (100), 232 (43), 206 (5), 119 (56), 94 (41).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	73,11 %	73,08 %
H	6,59 %	6,62 %
N	9,47 %	9,54 %



$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$ (443,55 g/mol)

2-(ω -Cyclohexylamino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid 57

Es wurden 1,19 g (10,0 mmol) Phenylisocyanat mit 1,16 g (5,00 mmol) N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]cyclohexylamin **29** zusammengegeben. Nach wenigen Minuten entstand ein gelber Feststoff. Anschließend wurden 10 ml absolutes Toluol hinzugegeben und 15 h bei 80 °C gerührt. Es entstand eine rote Reaktionslösung, in der sich kleine durchsichtige Kristalle bildeten. Diese wurden abgesaugt und aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als feine, farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,50 g (3,20 mmol, 64 % d. Th.)

Smp.: 192-195 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,73

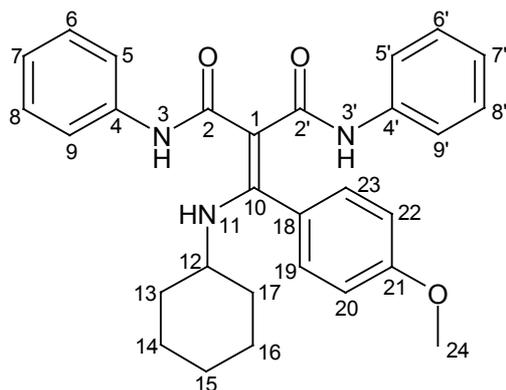
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3329 cm⁻¹, 3200, 3126, 3061, 2939, 2927, 2853, 1642, 1607, 1587, 1529, 1499, 1441, 1320, 1255, 1176, 1151, 1113, 1079, 1031, 950, 898, 870, 841, 799, 754, 692.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,05-1,74 (m, 10H; 13-, 14-, 15-, 16-, 17-CH₂), 2,94-2,99 (m, 1H; 12-CH), 3,74 (s, 3H; 24-CH₃), 6,69* u. 10,77* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 7,10 (AA'BB', ³J = 8,7 Hz, 4H; 19-, 20-, 22-, 23-CH), 6,94-7,64 (m, 10H; 5-, 5'-, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 8-, 8'-, 9-, 9'-CH), 10,90 (d, ³J = 9,4 Hz, 1H; 11-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 24,58 (sek, C-14, -16), 25,13 (sek, C-15), 34,15 (sek, C-13, -17), 53,42 (tert, C-12), 55,37 (prim, C-24), 97,51 (quart, C-1), 114,76 (tert, C-20, -22), 119,73* u. 120,50* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,16* u. 123,80* (2 tert, C-7, -7'), 126,96 (quart, C-18), 128,52* u. 128,81* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 129,58 (tert, C-19, -23), 138,20* u. 139,03* (2 quart, C-4, -4'), 160,88 (quart, C-21), 164,18 (quart, C-10), 167,78* u. 169,49* (2 quart, C-2, -2').

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 351 (100), 258 (60), 240 (4), 232 (7), 176 (5), 149 (2), 133 (3), 119 (23), 94 (11).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	74,18 %	74,02 %
H	6,65 %	6,60 %
N	8,95 %	8,95 %



$C_{29}H_{31}N_3O_3$ (469,59 g/mol)

2-(Benzylamino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **58**

Es wurden 4,77 g (40,0 mmol) Phenylisocyanat mit 4,79 g (20,0 mmol) N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]benzylamin **30** zusammengegeben. Nach wenigen Minuten entstand ein gelber Feststoff. Anschließend wurden 10 ml absolutes Toluol hinzugegeben und 15 h bei 80 °C gerührt. Es entstand eine rote Reaktionslösung, in der sich durchsichtige Kristalle bildeten. Diese wurden abgesaugt und aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als feine, farblose Kristalle.

Ausbeute: 7,10 g (14,9 mmol, 74 % d. Th.)

Smp.: 162-163 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,72

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3506 cm^{-1} , 3327, 3226, 3127, 3062, 3032, 2961, 2935, 2872, 2839, 1643, 1607, 1589, 1528, 1500, 1440, 1315, 1300, 1251, 1178, 1149, 1112, 1077, 1031, 900, 841, 791, 753, 693.

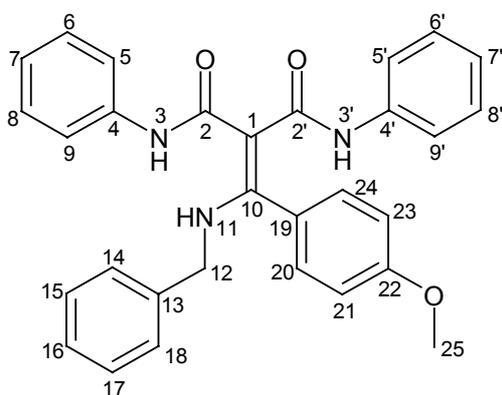
1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 3,74 (s, 3H; 25- CH_3), 4,22 (d, 3J = 6,4 Hz, 2H; 12- CH_2), 6,55* u. 10,73* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 7,10 (AA'BB', 3J = 8,6 Hz, 4H; 20-, 21-, 23-, 24-CH), 6,93-7,61 (m, 15H; 5-, 5'-, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 8-, 8'-, 9-, 9', 14-, 15-, 16-, 17-, 18-CH), 11,34 (t, 3J = 6,1 Hz, 1H; 11-NH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 62,9 MHz): δ = 48,65 (sek, C-12), 55,47 (prim, C-25), 98,34 (quart, C-1), 115,02 (tert, C-21, -23), 119,96* u. 120,61* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,36* u. 124,11* (2 tert, C-7, -7'), 126,27 (quart, C-19), 126,93 (tert, C-14, -18), 127,37 (tert, C-16), 128,58* u. 128,79* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 128,70 (tert, C-15, -17), 129,79 (tert, C-20, -24), 137,80 (quart, C-13), 138,39* u.

138,75* (2 quart, C-4, -4'), 161,17 (quart, C-22), 164,87 (quart, C-10), 167,60* u. 169,12* (2 quart, C-2, -2').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 359 (100), 266 (72), 240 (42), 119 (57), 108 (6), 91 (35).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	75,45 %	75,46 %
H	5,70 %	5,77 %
N	8,80 %	8,71 %



C₃₀H₂₇N₃O₃ (477,57 g/mol)

2-(4-Methoxyanilino)-4-methoxybenzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **59**

Es wurden 7,15 g (60,0 mmol) Phenylisocyanat mit 7,66 g (30,0 mmol) N-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyliden]-4-methoxyanilin **31** sowie 20 ml absolutem Toluol zusammengegeben und 15 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich langsam ein gelber Feststoff, der abgenutscht und anschließend aus absolutem Ethanol umgefällt wurde. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 7,0 g (14,2 mmol, 47 % d. Th.)

Smp.: 185-186 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,71

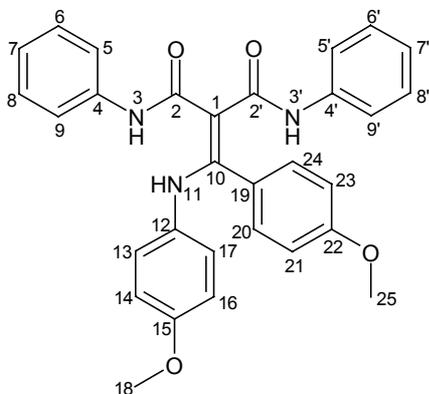
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3357 cm⁻¹, 3219, 3131, 3068, 3030, 2999, 2948, 2931, 2909, 2831, 1642, 1607, 1589, 1512, 1467, 1441, 1207, 1176, 1138, 1113, 1095, 1071, 1031, 960, 903, 889, 843, 809, 793, 754, 729, 692.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3,68* u. 3,69* (2 s, 6H; 18-, 25-CH₃), 6,65* u. 10,74* (2 s, 2H; 3-, 3'-NH), 6,58-7,64 (m, 18H; 5-, 5'-, 6-, 6'-, 7-, 7'-, 8-, 8'-, 9-, 9'-, 13-, 14-, 16-, 17-, 20-, 21-, 23-, 24-CH), 17,21 (s, 1H; 11-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 55,32* u. 55,36 (2 prim, C-18, -25), 99,75 (quart, C-1), 113,99 (tert, C-14, -16), 114,74 (tert, C-21, -23), 120,06* u. 120,64 (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,61* u. 124,29* (2 tert, C-13, -17), 125,47 (tert, C-7, -7'), 126,23 (quart, C-19), 128,63* u. 128,84* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 131,00 (tert, C-20, -24), 132,62 (quart, C-12), 137,71* u. 138,56* (2 quart, C-4, -4'), 156,45 (quart, C-15), 160,37* u. 160,97* (2 quart, C-2, -2'), 167,28 (quart, C-22), 169,00 (quart, C-10).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 375 (100), 298 (21), 282 (43), 267 (5), 256 (37), 240 (11), 136 (5), 124 (16), 119 (56), 108 (5).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	73,01 %	73,07 %
H	5,51 %	5,51 %
N	8,51 %	8,48 %



C₃₀H₂₇N₃O₄ (493,57 g/mol)

1-(Butyl-1-amino)-2-phenylethyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid 60

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat und 7,57 g (40,0 mmol) N-(1-Benzyl-ethyliden)-1-butylamin **32** zusammengegeben. Nach Abklingen der starken Wärmetönung wurden dem festen Reaktionsansatz 10 ml absolutes Toluol zugesetzt und 15 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion fiel aus der erkalteten Lösung ein grauer Feststoff aus, der abfiltriert und aus absolutem Ethanol umgefällt wurde. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 2,0 g (4,68 mmol, 12 % d. Th.)

Smp.: 158 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,7

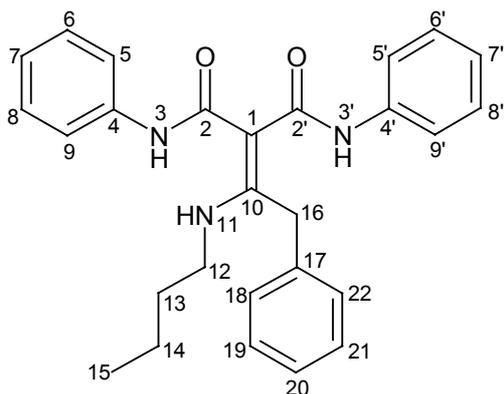
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3358 cm⁻¹, 3276, 3245, 3185, 3125, 3055, 2964, 2928, 2869, 2846, 1960, 1857, 1662, 1610, 1600, 1591, 1548, 1531, 1498, 1442, 1377, 1324, 1246, 1221, 1192, 1154, 1104, 1078, 1029, 899, 800, 750, 727, 691, 614.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,87 (t, ³J = 7,2 Hz, 3H; 15-CH₂), 1,36 (Sextett, ³J = 7,4 Hz, 2H; 14-CH₂), 1,57 (Quintett, ³J = 7,2 Hz, 2H; 13-CH₂), 3,17 (Quartett, ³J = 6,5 Hz, 2H; 12-CH₂), 4,00 (s, 2H; 16-CH₂), 6,92-7,63 (m, 15H; 5-, 5', 6-, 6', 7-, 7', 8-, 8', 9-, 9', 18-, 19-, 20-, 21-, 22-CH), 10,11* (s, 1H; 3- oder 3'-NH), 11,13 (br. s, 1H; 11-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 13,67 (prim, C-15), 20,04 (sek, C-14), 32,02 (sek, C-13), 36,42 (sek, C-16), 43,29 (sek, C-12), 97,34 (quart, C-1), 119,19* u. 120,63* (2 tert, C-5, -5', -9, -9'), 123,29* u. 123,99* (2 tert, C-7, -7'), 127,22* u. 128,86* (2 tert, C-6, -6', -8, -8'), 127,58 (tert, C-20), 128,79 (tert, C-18, 22), 129,80 (tert, C-19, -21), 135,79 (quart, C-17), 137,78* u. 138,70* (2 quart, C-4, -4'), 161, 52 (quart, C-10), 167,88* u. 169,07* (2 quart, C-2, -2').

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 405 (0,1), 324 (1), 309 (100), 216 (24), 119 (10).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	75,85 %	75,89 %
H	6,84 %	6,78 %
N	9,83 %	9,79 %



$C_{27}H_{29}N_3O_2$ (427,55 g/mol)

4-(Cyclohexylamino-1)-5-methyl-2,6-dioxo-N-phenyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carboxanilid **61**

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat und 6,10 g (40,0 mmol) N-(1-Methylpropyliden)cyclohexylamin **37** zusammengegeben. Durch starke Wärmetönung bildete sich eine orangefarbene Reaktionslösung, die mit 10 ml Toluol versetzt und anschließend 15 h bei 80 °C gerührt wurde. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein Feststoff aus, der abgenutscht und aus Ethanol kristallisiert wurde. Man erhielt das Produkt als weiße Nadeln.

Ausbeute: 4,50 g (10,8 mmol, 40 % d. Th.)

Smp.: 209 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,65

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3540 cm^{-1} , 3268, 3201, 3047, 2968, 2931, 2846, 1940, 1871, 1796, 1708, 1650, 1595, 1548, 1499, 1448, 1406, 1313, 1277, 1245, 1208, 1155, 1135, 1107, 1055, 891, 857, 835, 784, 755, 722, 693, 648.

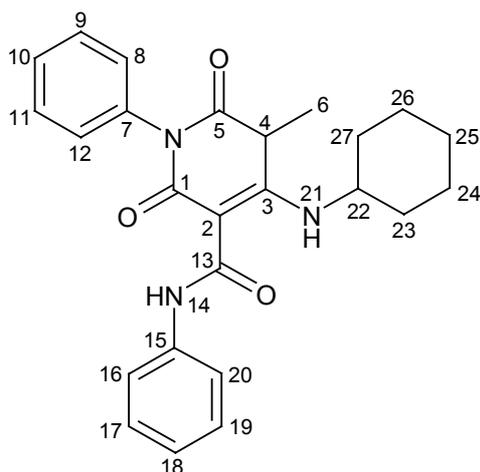
¹H-NMR (DMSO, 250 MHz): δ = 1,04-1,92 (m, 10H; 23-, 24-, 25-, 26-, 27-CH₂), 1,65 (d, ³J = 7,3 Hz, 3H; 6-CH₃), 3,41-3,46 (m, 1H; 22-CH), 3,97 (Quartett, ³J = 7,3 Hz, 1H; 4-CH), 6,84-7,56 (m, 10H; 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 16-, 17-, 18-, 19-, 20-CH), 11,76 (s, 1H; 21-NH), 12,16 (d, ³J = 9,9 Hz, 1H; 14-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 22,07 (prim, C-6), 23,70* u. 24,59* (2 sek, C-24, -26), 25,16 (sek, C-25), 32,56* u. 33,64* (2 sek, C-23, -27), 39,13 (tert, C-4), 50,96 (tert, C-22), 85,81 (quart, C-2), 118,12 (tert, C-16, -20), 119,95* u. 121,72* (2 tert, C-10, -18), 128,59 (tert, C-8, -12), 123,17*, 127,78*, 128,74*,

129,11* (4 tert, C-9, -11, -17, -19), 135,81* u. 139,63* (2 quart, C-7, -15),
166,68 (quart, C-5), 167, 60 (quart, C-3), 169,48* u. 170,57* (2 quart, C-1, -13).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 440 [M+Na]^+$, 235.

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	71,92 %	71,97 %
H	6,52 %	6,421 %
N	10,06 %	11,66 %



$C_{25}H_{27}N_3O_3$ (417,51 g/mol)

4-Anilino-5-methyl-2,6-dioxo-N-phenyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carboxanilid **62**

Es wurden 9,53 g (80,0 mmol) Phenylisocyanat und 5,89 g (40,0 mmol) N-(1-Methylpropyliden)anilin **39** zusammengegeben. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Aus der festen Masse fiel nach Zugabe von 10 ml Toluol beim Abkühlen auf Raumtemperatur etwas Harnstoff aus, der abgesaugt wurde. Das Produkt fiel langsam innerhalb mehrerer Tage aus dem Filtrat aus, wurde mit Toluol gewaschen und aus Ethanol umgefällt. Man erhielt einen weißen, watteähnlichen Feststoff.

Ausbeute: 1,80 g (4,38 mmol, 16 % d. Th.)

Smp.: 205 °C (Zersetzung)

R_f [Ethylacetat]: 0,63

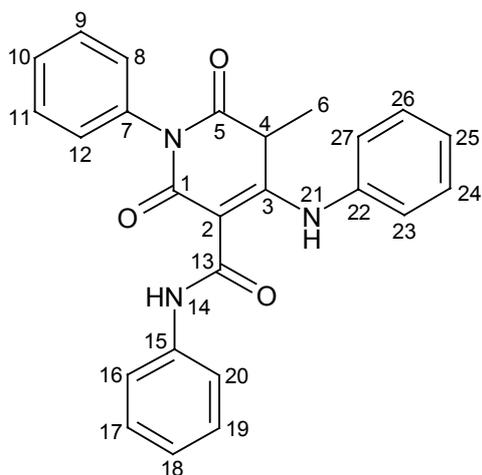
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3538 \text{ cm}^{-1}$, 3257, 3209, 3151, 3060, 2940, 1708, 1655, 1610, 1578, 1535, 1498, 1446, 1398, 1311, 1276, 1247, 1211, 1132, 1073, 1027, 959, 896, 825, 788, 771, 749, 718, 690.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,55 (d, ³J = 7,4 Hz, 3H; 6-CH₃), 3,97 (Quartett, ³J = 7,3 Hz, 1H; 4-CH), 7,06-7,59 (m, 15H; 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 15-, 16-, 17-, 18-, 19-, 20-, 22-, 23-, 24-, 25-, 26-, 27-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 21,85 (prim. C-6), 39,70 (tert, C-4), 89,14 (quart, C-2), 121,12 (tert, C-16, -20), 124,14 (tert, C-18), 126,41* u. 128,86* (2 tert, C-8, -12, -23, -27), 128,25* u. 128,82* (2 tert, C-10, -25), 128,63 (tert, C-17, -19), 129,27* u. 130,03* (2 tert, C-9, -11, -24, -26), 135,00*, 136,28*, 137,96* (3 quart, C-7, -15-, -22), 167,20 (quart, C-5), 167,56 (quart, C-3), 169,52* u. 171,01* (2 quart, C-1, -13).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 412 (17) [M+H]⁺, 293 (11), 255 (4), 119 (7), 94 (100).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	72,98 %	72,62 %
H	5,14 %	5,112 %
N	10,21 %	10,26 %



C₂₅H₂₁N₃O₃ (411,46 g/mol)

3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid 69

In einer Argon-Atmosphäre wurden 11,9 g (0,10 mol) Phenylisocyanat und 6,36 g (0,05 mol) N-(1-Ethylpropyliden)-1-propylamin **41** zusammengegeben und bei 110 °C gerührt. Nach 45 min wurde die sirupöse Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml absolutem Diethylether versetzt. Über Nacht bildete sich eine gelbe Lösung und ein weißer Feststoff, der abgesaugt und mit Diethylether gewaschen wurde. Man erhielt das Produkt durch Kristallisieren aus absolutem Ethanol als farblose Kristalle.

Ausbeute: 6,42 g (17,5 mmol, 35 % d. Th.)

Smp.: 139 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,58

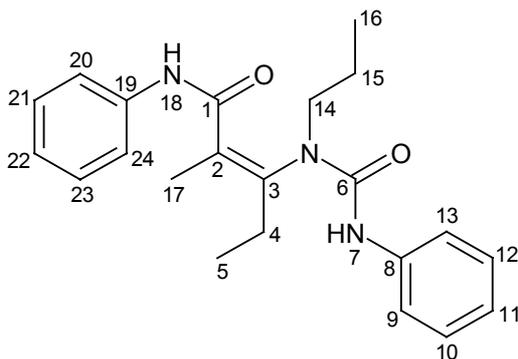
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3321 cm⁻¹, 3239, 3184, 3124, 3037, 2970, 2933, 2873, 1672, 1642, 1599, 1544, 1537, 1500, 1443, 1378, 1336, 1251, 1138, 1096, 1057, 1030, 850, 752.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,86 (t, ³J = 7,4 Hz, 3H; 16-CH₃), 1,12 (t, ³J = 7,6 Hz, 3H; 5-CH₃), 1,61 (Sextett, ³J = 7,6 Hz, 2H; 15-CH₂), 2,05 (s, 3H; 17-CH₃), 2,27-2,45 (m, 2H; 4-CH₂), 3,11-3,49 (m, 2H; 14-CH₂), 6,90 (s, 1H; 7-NH), 7,02-7,47 (m, 10H; 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 20-, 21-, 22-, 23-, 24-CH), 8,50 (s, 1H; 18-NH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 11,46 (prim, C-5, -16), 16,04 (prim, C-17), 22,08 (sek, C-15), 24,37 (sek, C-4), 50,03 (sek, C-14), 119,87* u. 120,36* (2 tert, C-9, -13, -20, -24), 123,53* u. 124,31* (2 tert, C-11, -22), 128,89* u. 128,97* (2 tert, C-10, -12, -21, -23), 132,66 (quart, C-2), 137,81* u. 138,54* (2 quart, C-8, -19), 139,55 (quart, C-3), 155,48 (quart, C-1), 168,32 (quart, C-6).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365 (1) [M⁺], 346 (1), 336 (1), 245 (66), 230 (8), 202 (4), 175 (3), 154 (100), 138 (9), 127 (84), 119 (69), 112 (28), 98 (55), 91 (45), 77 (37), 65 (28), 56 (87), 41 (49), 27 (26).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	72,30 %	72,26 %
H	7,45 %	7,47 %
N	11,50 %	11,51 %



$C_{22}H_{27}N_3O_2$ (365,48 g/mol)

3-(N-Octyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid 70

Es wurden 11,9 g (0,10 mol) Phenylisocyanat in 50 ml absolutem Diethylether vorgelegt. Hierzu wurden 9,86 g (0,05 mol) N-(1-Ethylpropyliden)-1-octylamin **43**, in 50 ml Diethylether, bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildete sich eine klare gelbe Lösung, die anschließend über Nacht unter Rückfluß gerührt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 100 ml Petrolether versetzt. Nach mehreren Tagen bei 4 °C bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt wurde. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 10,1 g (23,2 mmol, 46 % d. Th.)

Smp.: 260-262 °C

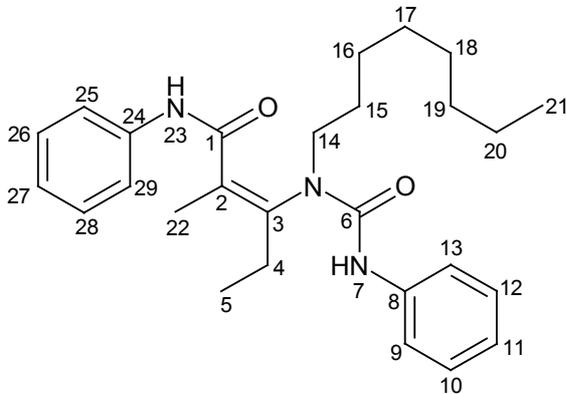
R_f [Ethylacetat] = 0,65

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3315 cm^{-1} , 3186, 3144, 3103, 3058, 2970, 2932, 2856, 1709, 1693, 1658, 1640, 1597, 1547, 1531, 1500, 1442, 1330, 1244, 1184, 1158, 1137, 1097, 1073, 1029, 901, 753, 692.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1,06-1,58 (m, 12H; 15-, 16-, 17-, 18-, 19-, 20- CH_2), 1,12 (t, 3J = 7,6 Hz, 3H; 21- CH_3), 1,20 (t, 3J = 6,9 Hz, 3H; 5- CH_3), 2,05 (s, 3H; 22- CH_3), 2,27-2,45 (m, 2H; 4- CH_2), 3,14-3,52 (m, 2H; 14- CH_2), 6,84 (s, 1H; 7-NH), 7,01-7,62 (m, 10H; 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 25-, 26-, 27-, 28-, 29-CH), 8,91 (s, 1H; 23-NH).

^{13}C { 1H }-NMR ($CDCl_3$, 62,9 MHz): δ = 11,47 (prim, C-5), 14,06 (prim, C-21), 16,03 (prim, C-22), 22,59 (sek, C-20), 24,41 (sek, C-4), 27,21*, 28,91*, 29,15*, 29,29* (4 sek, C-15, -16, -17, -18), 31,74 (sek, C-19), 48,43 (sek, C-14), 119,75* u. 120,29* (2 tert, C-9, -13, -25, -29), 123,51* u. 124,27* (2 tert, C-11, -27),

128,90* u. 128,96* (2 tert, C-10, -12, -26, -28), 132,61 (quart, C-2), 137,83* u. 138,55* (2 quart, C-8, -24), 139,69 (quart, C-3), 155,40 (quart, C-1), 168,22 (quart, C-6).



$C_{27}H_{37}N_3O_2$ (435,61 g/mol)

3-Cyclohexylamino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid 73

Es wurden 8,36 g (0,05 mol) N-(1-Ethylpropyliden)cyclohexylamin **44** mit 50 ml absolutem Toluol auf 80 °C erwärmt. Hierzu wurden 11,9 g (0,10 mol) Phenylisocyanat, gelöst in 50 ml Toluol, langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel aus der orangefarbenen Lösung ein weißer Feststoff aus, der erst aus Diethylether/Toluol, anschließend aus Ethanol kristallisiert wurde. Man erhielt das Produkt als klare durchsichtige Plättchen.

Ausbeute: 4,10 g (12,5 mmol, 25 % d. Th.)

Smp.: 143 °C

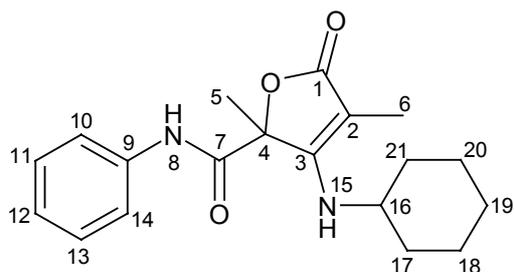
R_f [Ethylacetat] = 0,61

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332 cm^{-1} , 3285, 3199, 3135, 3059, 3023, 2987, 2938, 2856, 1730, 1672, 1621, 1602, 1533, 1494, 1446, 1392, 1332, 1301, 1256, 1170, 1127, 1051, 1021, 959, 911, 890, 841, 760, 731, 696.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1,24-1,94 (m, 10H; 17-, 18-, 19-, 20-, 21- CH_2), 1,73 (s, 3H; 6- CH_3), 1,89 (s, 3H; 5- CH_3), 3,55-3,59 (m, 1H; 16- CH), 5,57 (d, 3J = 8,7 Hz, 1H; 15-NH), 7,16 (t, 3J = 7,4 Hz, 1H; 12- CH), 7,34 (t, 3J = 7,8 Hz, 2H; 11-, 13- CH), 7,51 (d, 3J = 7,5 Hz, 2H; 10-, 14- CH), 8,37 (s, 1H; 8-NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): $\delta = 8,71$ (prim, C-6), 24,21* u. 24,35* (2 sek, C-18, -20), 25,33 (sek, C-19), 25,35 (prim, C-5), 34,05* u. 34,24 (2 sek, C-17, -21), 52,07 (tert, C-16), 80,39 (quart, C-4), 86,01 (quart, C-2), 120,28 (tert, C-10, -14), 125,32 (tert, C-12), 129,15 (tert, C-11, -13), 136,41 (quart, C-9), 162,31 (quart, C-3), 168,51 (quart, C-7), 173,90 (quart, C-1).

MS (MALDI-TOF, 70 eV, THAP): 367 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 351 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 329 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (328,41 g/mol)

1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion 75

Es wurden 9,53 g (0,08 mol) Phenylisocyanat und 7,49 g (0,04 mol) N-Cyclohexylidenbenzylamin **49** zusammengegeben. Nach Abklingen der Wärmetönung bildete sich eine feste Schmelze, die mit 10 ml absolutem Toluol versetzt wurde. Anschließend wurde der Ansatz 15 h bei 80 °C gerührt. Der nach Ende der Reaktion ausfallende weiße Feststoff wurde abgesaugt. Nach einigen Tagen des Stehenlassens wurde das viskose Filtrat mittels einer Vakuumdestillation eingeeengt. Der Destillationsrückstand wurde mit Toluol versetzt, wodurch langsam ein weißer Feststoff ausfiel, der abgesaugt und aus absolutem Ethanol kristallisiert wurde. Man erhielt das Produkt als kleine farblose Kristalle.

Ausbeute: 3,50 g (10,5 mmol, 27 % d. Th.)

Smp.: 185 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,6

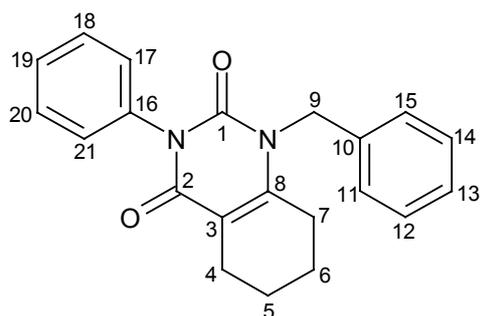
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3329 \text{ cm}^{-1}$, 3063, 3032, 2939, 2910, 2875, 2843, 1705, 1687, 1649, 1604, 1493, 1458, 1421, 1382, 1362, 1330, 1292, 1243, 1199, 1176, 1157, 1074, 1027, 999, 950, 921, 906, 888, 820, 777, 766, 738, 721, 697, 679.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1,57\text{-}1,77$ (m, 4H; 5-, 6- CH_2), 2,44-2,54 (m, 4H; 4-, 7- CH_2), 5,15 (s, 2H; 9- CH_2), 7,20-7,51 (m, 10H; 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 17-, 18-, 19-, 20-, 21-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 62,9 MHz): $\delta = 21,02$ (sek, C-5), 22,20 (sek, C-4), 22,29 (sek, C-6), 26,42 (sek, C-7), 47,06 (sek, C-9), 110,08 (quart, C-3), 126,35*, 128,33*, 128,99*, 129,25* (4 tert, C-11, -12, -14, -15, -17, -18, -20, -21), 127,67 (tert, C-19), 128,45 (tert, C-13), 135,72 (quart, C-10), 136,67 (quart, C-16), 148,78 (quart, C-1), 152,33 (quart, C-2), 162,85 (quart, C-8).

MS (CI, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 332 (61) [$\text{M}^{+\bullet}$], 241 (49), 213 (7), 184 (21), 150 (6), 122 (35), 91 (100), 77 (7), 65 (12), 40 (12).

Elementaranalyse:	berechnet	gefunden
C	75,88 %	75,77 %
H	6,06 %	6,23 %
N	8,43 %	8,39 %



$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (332,41 g/mol)

7.2.4 Darstellung der Bisketimine

N,N'-Bis-(1-phenylethyliden)-1,3-propyldiamin **82**

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan
 24,03 g (0,20 mol) Acetophenon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 30 h
 Ausbeute: 15,0 g (53,8 mmol, 54 % d. Th.)
 einer farblosen, viskosen Flüssigkeit

Sdp.: 150 °C/0,05 hPa

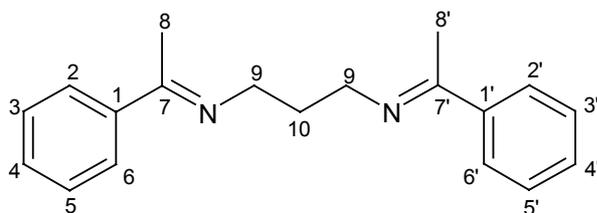
R_f [Ethylacetat] = 0,64

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 3056, 3029, 2928, 2867, 1633, 1576, 1493, 1446, 1369, 1282, 1181, 1086, 1024, 918, 761, 694.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,21 (Quintett, ³J = 6,8 Hz, 2H; 10-CH₂), 2,24 (s, 6H; 8-, 8'-CH₃), 3,65 (t, ³J = 6,7 Hz, 4H; 9-CH₂), 7,31-7,42 (m, 10H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 4-, 4'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 15,53 (prim, C-8, -8'), 32,21 (sek, C-10), 50,04 (sek, C-9), 126,56 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 128,19 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 129,29 (tert, C-4, -4'), 141,48 (quart, C-1, -1'), 165,12 (quart, C-7, -7').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 280 (39) [M+H]⁺, 279 (100) [M⁺⁺], 177 (17), 158 (12), 146 (7), 132 (6), 120 (11).



C₁₉H₂₂N₂ (278,40 g/mol)

N,N'-Bis-(1-phenylethyliden)isophorondiamin 83

Arbeitsvorschrift: Methode D
Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 16,53 g (97,0 mmol) Isophorondiamin
24,03 g (200 mmol) Acetophenon
60 ml Toluol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 15,8 g (42,2 mmol, 43 % d. Th.)
eines braunen, hochviskosen Öls

Sdp.: 230 °C/0,07 hPa

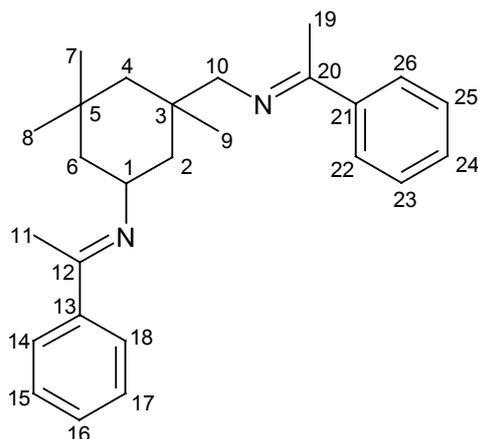
R_f [Ethylacetat] = 0,7

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, 3064, 3029, 2950, 2923, 2869, 1634, 1602, 1574, 1493, 1449, 1377, 1366, 1282, 1181, 1073, 1028, 905, 760, 702.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,99*, 1,05*, 1,14* (3 s, 9H; 7-, 8-, 9-CH₃), 0,97*, 1,06*, 1,26* (3 s, 6H; 2-, 4-, 6-CH₂), 1,29* u. 1,32* (2 s, 6H; 11-, 19-CH₃), 2,45 (s, 2H; 10-CH₂), 7,14-7,74 (m, 10H; 14-, 15-, 16-, 17-, 18, 22-, 23-, 24-, 25-, 26-CH), 3,11-3,17 (m, 1H; 1-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 21,76* u. 37,35* (2 prim, C-11, -19), 28,96*, 30,39*, 34,19* (3 prim, C-7, -8, -9), 30,39 (quart, C-5), 30,74 (tert, C-1), 32,98 (quart, C-3), 43,24*, 48,80*, 49,58* (3 sek, C-2, -4, -6), 61,36 (sek, C-10), 126,81* u. 128,54* (2 tert, C-14, -15, -17, -18, -22, -23, -25, -26), 130,17 (tert, C-16, -24), 146,08 (quart, C-13, -21), 176,28 (quart, C-12, -20).

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 376 (60), 375 (31) [M+H]⁺, 374 (63) [M⁺•], 358 (100), 342 (42), 326 (53), 308 (59), 297 (16), 284 (34), 270 (18), 254 (44), 238 (36), 224 (82), 208 (39), 194 (5), 180 (6), 165 (5), 152 (25), 138 (10).



$C_{26}H_{34}N_2$ (374,57 g/mol)

N,N'-Bis-(1-phenylethyliden)-1,4-phenyldiamin 84

Arbeitsvorschrift: Methode E

Aus Toluol kristallisieren.

Ansatz: 10,81 g (0,10 mol) p-Phenyldiamin

24,02 g (0,20 mol) Acetophenon

60 ml Toluol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 10,44 g (33,4 mmol, 33 % d. Th.)

als gelb-grüne Plättchen

Smp.: 206-207 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,68

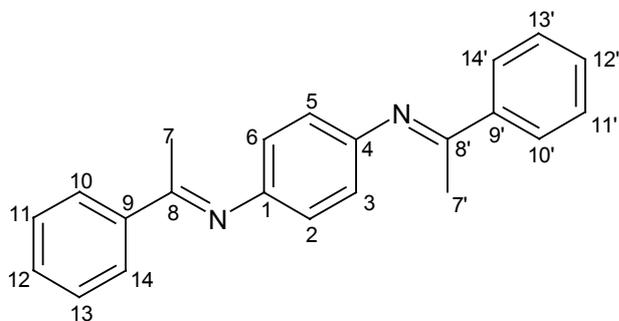
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3248 cm^{-1} , 3083, 3055, 3025, 2990, 2963, 2059, 1960, 1906, 1632, 1576, 1497, 1445, 1366, 1289, 1215, 1102, 1080, 1026, 920, 860, 785, 762, 741, 963.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2,29 (s, 6H, 7-, 7'- CH_3), 6,82 (s, 4H, 2-, 3-, 5-, 6- CH), 7,42-7,46* u. 7,97-8,01* (2 m, 10H; 10-, 10'-, 11-, 11'-, 12-, 12'-, 13-, 13'-, 14-, 14'- CH).

^{13}C { 1H }-NMR ($CDCl_3$, 62,9 MHz): δ = 17,38 (prim, C-7, -7'), 120,24 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127,18 (tert, C-10, -10', -14, -14'), 128,57 (tert, C-11, -11', -13, -13'), 130,41

(tert, C-12, -12'), 139,66 (quart, C-9, -9'), 147,24 (quart, C-1, -4), 165,76 (quart, C-8, -8').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 315 (4), 314 (28), 313 (100) [M+H]⁺, 297 (19), 179 (2), 152 (3), 141 (3).



C₂₂H₂₀N₂ (312,42 g/mol)

N,N'-Bis-(1-phenylethyliden)-4,4'-diaminodiphenylmethan 85

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan
 24,02 g (0,20 mol) Acetophenon
 60 ml Toluol
 Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionsdauer: 24 h

Ausbeute: 14,5 g (36,0 mmol, 36 % d. Th.)
 als brauner Feststoff

Smp.: 80 °C

Sdp.: 200 °C/0,05 hPa

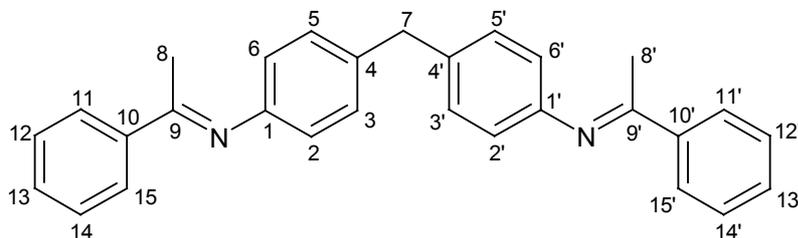
R_f [Ethylacetat] = 0,43

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3445 cm⁻¹, 3416, 3339, 3212, 3212, 3033, 2902, 2887, 2827, 1881, 1630, 1595, 1514, 1437, 1316, 1289, 1276, 1179, 1127, 812, 762, 696.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,22 (s, 6H; 8-, 8'-CH₃), 3,76 (s, 2H; 7-CH₂), 6,77 (AA'BB', ³J = 8,3 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH), 7,13-7,97 (m, 10H; 11-, 11'-, 12-, 12'-, 13-, 13'-, 14-, 14'-, 15-, 15'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,42 (prim, C-8, -8'), 40,21 (sek, C-7), 115,30 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 119,49 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 128,34* u. 129,63* (2 tert, C-11, -11', -12, -12', -14, -14', -15, -15'), 130,35 (tert, C-13, -13'), 132,06 (quart, C-4, -4'), 141,21* u. 142,39* (2 quart, C-10, -10'), 144,32 (quart, C-1, -1'), 165,30 (quart, C-9, -9').

MS (CI, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 405 (14), 404 (13), 403 (36) [M+H]⁺, 387 (8), 363 (19), 301 (13), 258 (5), 225 (6), 207 (6), 199 (100), 182 (30), 167 (34).



C₂₉H₂₆N₂ (402,54 g/mol)

N,N'-Bis[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,3-propyldiamin 86

Arbeitsvorschrift: Methode E

Aus Ethanol umfällen.

Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan
30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 4 h

Ausbeute: 20,9 g (61,8 mmol, 62 % d. Th.)
als weißer Feststoff

Smp.: 40 °C

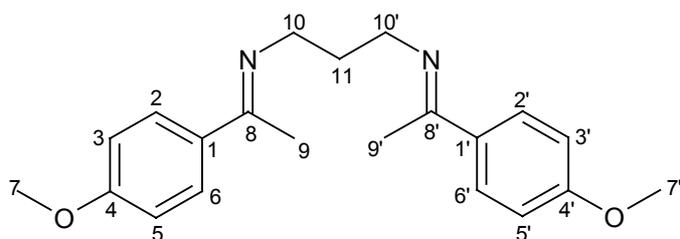
R_f [Ethylacetat] = 0,56

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 cm^{-1} , 3007, 2936, 2837, 2060, 1902, 1676, 1626, 1604, 1574, 1512, 1463, 1443, 1415, 1376, 1301, 1259, 1171, 1117, 1029, 830, 808, 715, 684.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2,17 (Quintett, 3J = 6,3 Hz, 2H; 11- CH_2), 2,22 (s, 6H; 9-, 9'- CH_3), 3,62 (t, 3J = 6,7 Hz, 4H; 10-, 10'- CH_2), 3,83 (s, 6H; 7-, 7'- CH_3), 7,32 (AA'BB', 3J = 8,8 Hz, 8H; 2-2', 3-, 3', 5-, 5', 6-, 6'-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 15,24 (prim, C-9, -9'), 32,36 (sek, C-11), 49,90 (sek, C-10, -10'), 55,32 (prim, C-7, -7'), 113,45 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 128,01 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 134,18 (quart, C-1, -1'), 160,67 (quart, C-4, -4'), 164,27 (quart, C-8, -8').

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 340 (14) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 339 (57) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 207 (100), 176 (6), 162 (6), 150 (98), 135 (5), 75 (29).



$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (338,45 g/mol)

N,N'-Bis[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]isophorondiamin 87

Arbeitsvorschrift: Methode E
Aus Ethanol umfällen.

Ansatz: 17,03 g (0,10 mol) Isophorondiamin
30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute 25,6 g (59,0 mmol, 59 % d. Th.)
als weißer Feststoff

Smp.: 65 °C

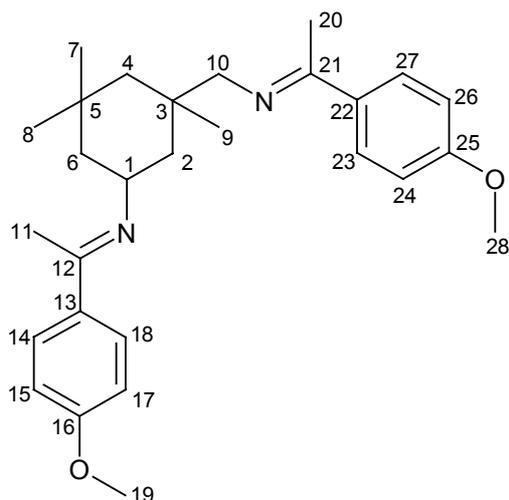
R_f [Ethylacetat] = 0,62

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹, 2992, 2954, 2919, 2840, 2555, 2056, 1899, 1679, 1629, 1603, 1577, 1510, 1462, 1443, 1415, 1376, 1363, 1302, 1257, 1174, 1118, 1032, 959, 836, 809, 681.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,99* (s, 3H; 8-CH₃), 1,17* (s, 3H; 7-CH₃), 1,26 (s, 3H; 9-CH₃), 0,83-1,57 (m, 6H; 2-, 4-, 6-CH₂), 2,15 (s, 3H; 20-CH₃), 2,25 (s, 3H; 11-CH₃), 3,14 (s, 2H; 10-CH₂), 3,29-3,72 (m, 1H; 1-CH), 3,80*, 3,81* (2 s, 6H; 11-, 28-CH₃), 7,28 (AA'BB', ³J = 8,1 Hz, 4H; 14-, 15-, 17-, 18-CH), 7,35 (AA'BB', ³J = 7,7 Hz, 4H; 23-, 24-, 26-, 27-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 14,95*, 15,24* (2 prim, C-7, -8), 24,95 (prim, C-9), 28,30* (prim, C-11), 31,59 (quart, C-5), 35,46* (prim, C-20), 36,54 (quart, C-3), 43,06 (sek, C-6), 46,87 (sek, C-4), 48,30 (sek, C-2), 53,48 (tert, C-1), 55,30 (prim, C-19, -28), 66,78 (sek, C-10), 113,35*, 113,40* (2 tert, C-15, -17, -24, -26), 128,33 (tert, C-14, -18, -23, -27), 134,21 (quart, C-22), 134,67 (quart, C-13), 160,60 (quart, C-16, -25), 162,16*, 162,94* (2 quart, C-12, -21).

MS (CI, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 436 (31), 435 (100) [M+H]⁺, 303 (41), 285 (18), 270 (5), 228 (3), 202 (3), 171 (11), 162 (7), 150 (12), 138 (3), 121 (6).



C₂₈H₃₈N₂O₂ (434,63 g/mol)

N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1,4-phenyldiamin 88

Arbeitsvorschrift: Methode E
 Aus Ethanol umfällen.

Ansatz: 10,81 g (0,10 mol) p-Phenyldiamin
 30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
 60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 36,7 g (85,0 mmol, 85 % d. Th.)
 als gelber Feststoff

Smp.: 199-200 °C

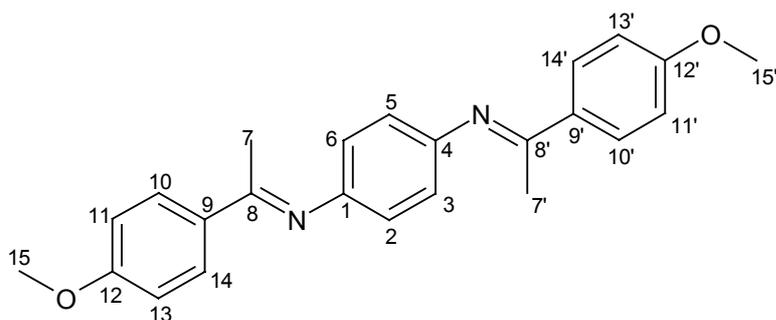
R_f [Ethylacetat] = 0,67

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, 3023, 3001, 2991, 2940, 2909, 2837, 2559, 2422, 2058, 1969, 1904, 1696, 1626, 1600, 1573, 1509, 1468, 1444, 1417, 1362, 1309, 1292, 1248, 1216, 1176, 1117, 1030, 971, 858, 830, 816, 761.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,26 (s, 6H; 7-, 7'-,CH₃), 3,87 (s, 6H; 15-, 15'-CH₃), 6,80 (s, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH), 7,46 (AA'BB', ³J = 8,9 Hz, 8H; 10-, 10'-, 11, 11'-, 13-, 13'-, 14-, 14'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,19 (prim, C-7, -7'), 55,40 (prim, C-15, -15'), 113,62 (tert, C-11, -11', -13, -13'), 120,44 (tert, C-2, -3, -5, -6), 128,85 (tert, C-10, -10', -14, -14'), 132,31 (quart, C-9, -9'), 147,16 (quart, C-1, -4), 161,55 (quart, C-12, -12'), 164,92 (quart, C-8, -8').

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 374 (26), 373 (100) [M+H]⁺, 372 (26) [M+•]⁺, 357 (9), 241 (9), 150 (4).



C₂₄H₂₄N₂O₂ (372,47 g/mol)

N,N'-Bis-[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-4,4'-diaminodiphenylmethan 89

Arbeitsvorschrift: Methode E
 Aus Ethanol umfällen.

Ansatz: 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan
 30,04 g (0,20 mol) 4-Methoxyacetophenon
 60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 20,5 g (47,4 mmol, 47 % d. Th.)
 als weißer Feststoff

Smp.: 150 °C

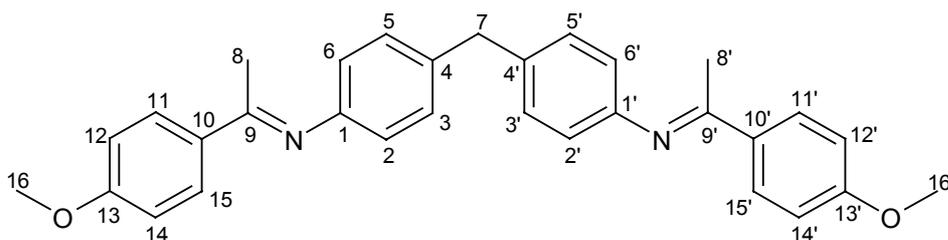
R_f [Ethylacetat] = 0,69

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079 cm⁻¹, 3011, 2968, 2935, 2909, 2844, 2045, 1889, 1779, 1626, 1598, 1573, 1512, 1498, 1462, 1443, 1415, 1367, 1309, 1289, 1261, 1214, 1174, 1110, 1028, 868, 837, 807, 776, 732.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,22 (s, 6H; 8- 8'-CH₃), 3,86 (s, 6H; 16-, 16'-CH₃), 3,97 (s, 2H; 7-CH₂), 6,96 (AA'BB', ³J = 8,0 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH), 7,44 (AA'BB', ³J = 8,6 Hz, 8H; 11-, 11'-, 12-, 12'-, 14-, 14'-, 15-, 15'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 17,19 (prim, C-8, -8'), 40,82 (sek, C-7), 55,38 (prim, C-16, -16'), 113,60 (tert, C-12, -12', -14, -14'), 119,79 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 128,85 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 129,42 (tert, C-11, -11', -15, -15'), 132,22 (quart, C-10, -10'), 136,14 (quart, C-4, -4'), 149,63 (quart, C-1, -1'), 161,57 (quart, C-13, -13'), 164,63 (quart, C-9, -9').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 464 (24), 463 (69) [M+H]⁺, 462 (11) [M⁺⁺], 331 (100), 315 (8), 226 (7), 199 (4), 150 (25), 135 (14), 106 (6).



C₃₁H₃₀N₂O₂ (462,60 g/mol)

N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)-1,3-propyldiamin 90

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan
 14,42 g (0,20 mol) Butanon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 3 h
 Ausbeute: 9,91 g (54,3 mmol, 54 % d. Th.)
 einer farblosen Flüssigkeit

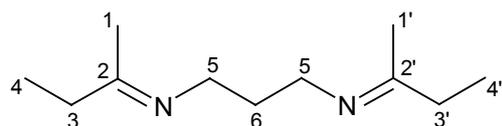
Sdp.: 56 °C/0,05 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 2934, 2878, 1660, 1460, 1445, 1427, 1369, 1220, 1197, 1109.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,06*, 1,08* (2 t, ³J = 7,7 Hz u. ³J = 7,5 Hz, 6H; 4-, 4'-CH₃), 1,80 (s, 6H; 1-, 1'-CH₃), 1,88-1,99 (m, 2H; 6-CH₂), 2,24 (Quartett, ³J = 7,5 Hz, 4H; 3-, 3'-CH₂), 3,31 (t, ³J = 7,1 Hz, 4H; 5-CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 11,00 (prim, C-4, -4'), 16,72 (prim, C-1, -1'), 31,99 (sek, C-6), 35,70 (sek, C-3, -3'), 49,20 (sek, C-5), 170,80 (quart, C-2, -2').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 184 (29), 183 (100) [M+H]⁺, 129 (12), 112 (18).



C₁₁H₂₂N₂ (182,31 g/mol)

N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)isophorondiamin 91

Arbeitsvorschrift: Methode D
Ansatz: 16,53 g (97,0 mmol) Isophorondiamin
14,42 g (200 mmol) Butanon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 18 h
Ausbeute: 6,21 g (22,3 mmol, 23 % d. Th.)
eines gelblichen Öls

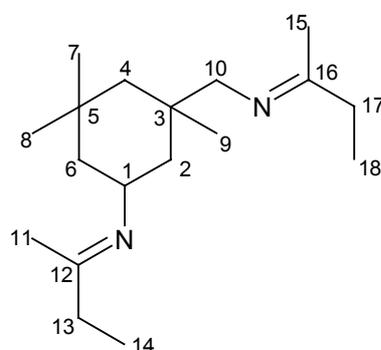
Sdp.: 90-96 °C/0,04 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2968 cm^{-1} , 2950, 2914, 1659, 1461, 1377, 1363, 1263, 1216, 1190, 1109, 1036.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,91-1,50 (m, 12H; 2-, 4-, 6- CH_2 u. 14-, 18- CH_3), 0,94*, 1,09*, 1,13* (3 s, 9H; 7-, 8-, 9- CH_3), 1,75* u. 1,84* (2 s, 6H; 11-, 15- CH_3), 2,20-2,28 (m, 4H; 13-, 17- CH_2), 2,91 (s, 2H; 10- CH_2), 3,57-3,69 (m, 1H; 1- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 10,73* u. 11,39* (2 prim, C-14, -18), 16,20* u. 17,12* (2 prim, C-11, -15), 24,62 (prim, C-9), 26,65 (quart, C-5), 28,18* u. 35,42* (2 prim, C-7, -8), 31,48 (quart, C-3), 35,63* u. 36,03* (2 sek, C-13, -17), 42,87*, 46,84*, 48,12* (3 sek, C-2, -4, -6), 52,57 (tert, C-1), 66,27 (sek, C-10), 168,61* u. 169,45* (2 quart, C-12, -16).

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 280 (30), 279 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 225 (36), 207 (41), 192 (18), 178 (21), 150 (10), 138 (6), 124 (8).



$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (278,49 g/mol)

N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)-1,4-phenyldiamin 92

Arbeitsvorschrift: Methode D

Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 10,81 g (0,10 mol) p-Phenyldiamin

14,42 g (0,20 mol) Butanon

60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 8,46 g (39,1 mmol, 39 % d. Th.)

eines gelb-orangen Öls

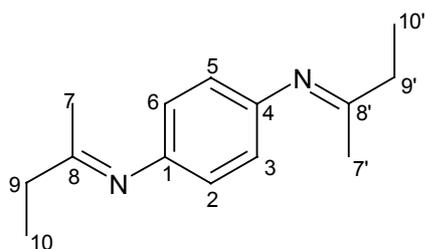
Sdp.: 115 °C/0,04 hPa**R_f** [Ethylacetat] = 0,22

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹, 3332, 3218, 3071, 3029, 2975, 2934, 2880, 1659, 1650, 1504, 1495, 1460, 1366, 1273, 1217, 1188, 1098, 1072, 855, 836, 741.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,19* u. 1,20* (2 t, ³J = 7,5 Hz u. ³J = 7,4 Hz, 6H; 10-, 10'-CH₃), 1,79* u. 1,80 (2 s, 6H; 7-, 7'-CH₃), 2,40* u. 2,41* (2 Quartetts, ³J = 7,5 Hz u. ³J = 7,4 Hz, 4H; 9-, 9'-CH₂), 6,63* u. 6,64* (2 s, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,56* u. 10,71* (2 prim, C-10, -10'), 18,98* u. 19,20* (2 prim, C-7, -7'), 34,67* u. 34,81* (2 sek, C-9, -9'), 115,78*, 116,73 120,11*, 120,80* (4 tert, C-2, -3, -5, -6), 141,99* u. 147,02* (2 quart, C-1, -4), 172,88 (quart, C-8, -8').

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 218 (18), 217 (89) [M+H]⁺, 216 (39) [M⁺•], 201 (9), 187 (27), 163 (100), 162 (45), 147 (11), 133 (32).

C₁₄H₂₀N₂ (216,33 g/mol)

N,N'-Bis-(1-methylpropyliden)-4,4'-diaminodiphenylmethan 93

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan
 14,42 g (0,20 mol) Butanon
 60 ml Benzol
 Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 25,0 g (81,6 mmol, 82 % d. Th.)
 eines gelben Öls

Sdp.: 220 °C/0,05 hPa

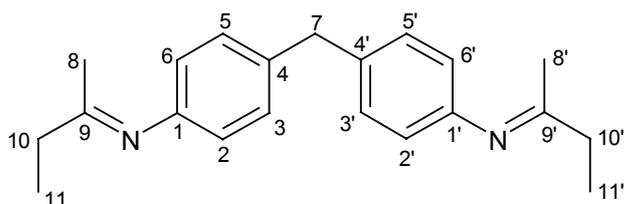
R_f [Ethylacetat] = 0,51

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3453 cm⁻¹, 3345, 3218, 3023, 2977, 2936, 2911, 1661, 1623, 1515, 1501, 1460, 1435, 1364, 1273, 1216, 1190, 1173, 1102, 837, 760.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,19 (t, ³J = 7,5 Hz, 6H; 11-, 11'-CH₃), 1,77* u. 1,78* (2 s, 6H; 8-, 8'-CH₃), 2,42 (Quartett, ³J = 7,4 Hz, 4H; 10-, 10'-CH₂), 7,02 (AA'BB', ³J = 8,1 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 10,59* u. 11,62* (2 prim, C-11, -11'), 19,18* u. 19,21* (2 prim, C-8, -8'), 34,65* u. 36,88* (2 sek, C-10, -10'), 40,49 (sek, C-7), 115,27 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 119,62 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 135,99* u. 136,44* (2 quart, C-4, -4'), 144,34* u. 144,46* (2 quart, C-1, -1'), 172,88 (quart, C-9, 9').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 308 (21), 307 (92) [M+H]⁺, 291 (8), 277 (17), 253 (100), 237 (9), 223 (20), 207 (5), 199 (23), 182 (5), 165 (5).



C₂₁H₂₆N₂ (306,45 g/mol)

N,N'-Dicyclohexylden-1,3-propyldiamin 94

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan
 19,63 g (0,20 mol) Cyclohexanon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 3 h
 Ausbeute: 13,15 g (56,1 mmol, 56 % d. Th.)
 eines farblosen Öls

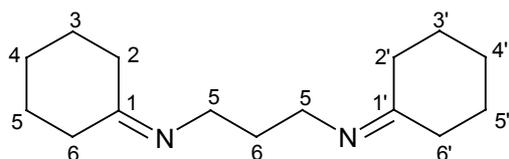
Sdp.: 110 °C/0,05 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2928 cm^{-1} , 2856, 1659, 1448, 1345, 1313, 1235, 1130, 858.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1,42-2,36 (m, 20H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 4-, 4'-, 5-, 5'-, 6-, 6'- CH_2), 1,89 (Quintett, 3J = 7,1 Hz, 4H; 6- CH_2), 3,37 (t, 3J = 7,1 Hz, 4H; 5- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 26,13 (sek, C-4, -4'), 27,04*, 27,79* (2 sek, C-3, -3', -5, -5'), 28,86*, 40,03* (2 sek, C-2, -2', -6, -6'), 32,48 (sek, C-6), 48,14 (sek, C-5), 172, 98 (quart, C-1, -1').

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 236 (18), 235 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 159 (3), 155 (9), 137 (5), 124 (16).



$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (234,39 g/mol)

N,N'-Dicyclohexylidenisophorondiamin 95

Arbeitsvorschrift: Methode D
Ansatz: 16,53 g (97,0 mmol) Isophorondiamin
19,63 g (200 mmol) Cyclohexanon
60 ml Benzol
Reaktionsdauer: 5 h
Ausbeute: 28,9 g (87,4 mmol, 90 % d. Th.)
eines hellgelben Öls

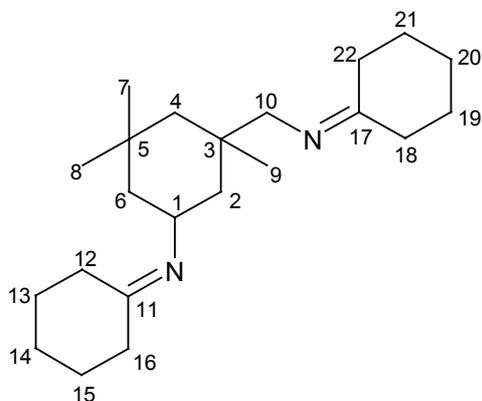
Sdp.: 118 °C/0,04 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2926 cm^{-1} , 2857, 1660, 1460, 1448, 1454, 1377, 1362, 1346, 1313, 1233, 1129, 1072, 1022, 900, 858, 770.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,93-1,91 (m, 18H; 2-, 4-, 6-, 13-, 14-, 15-, 19-, 20-, 21- CH_2), 0,94*, 1,09*, 1,12* (3 s, 9H; 7-, 8-, 9- CH_3), 2,27-2,34 (m, 8H; 12-, 16-, 18-, 22- CH_2), 3,02 (s, 2H; 10- CH_2), 3,61-3,75 (m, 1H; 1- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 24,61*, 28,16*, 35,40* (3 prim, C-7, -8, -9), 26,23 (sek, C-13, -15, -19, -21), 31,54 (quart, C-5), 36,22 (quart, C-3), 26,98*, 27,51*, 27,86*, 28,70*, 29,33*, 40,28* (6 sek, C-12, -14, -16, -18, -20, -22), 43,47*, 47,36*, 48,11* (3 sek, C-2, -4, -6), 51,29 (tert, C-1), 65,29 (sek, C-10), 171,27* u. 172,02* (2 quart, C-11, -17).

MS (CI, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 332 (29), 331 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 251 (6), 234 (13), 233 (32), 220 (8), 218 (10), 190 (4), 176 (4), 162 (2).



$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2$ (330,56 g/mol)

N,N'-Bis-(cyclohexyliden)-4,4'-diaminodiphenylmethan 96

Arbeitsvorschrift: Methode D

Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan

19,63 g (0,20 mol) Cyclohexanon

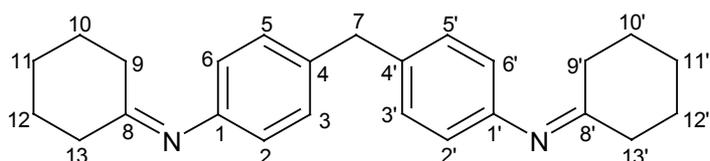
60 ml Toluol

Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionszeit: 3 d

Ausbeute: 23,1 g (64,4 mmol, 64 % d. Th.)

eines hellgelben Öls

Sdp.: 230 °C/0,05 hPa**R_f** [Ethylacetat] = 0,43**FT-IR** (Film): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹, 3352, 3215, 3085, 3016, 3000, 2923, 2854, 1621, 1513, 1478, 1460, 1315, 1273, 1177, 1126, 910, 815, 748, 693.**¹H-NMR** (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,12-2,38 (m, 20H; 9-, 9'-, 10-, 10'-, 11-, 11'-, 12-, 12'-, 13-, 13'-CH₂), 3,75 (s, 2H; 7-CH₂), 6,77 (AA'BB', ³J = 8,4 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH).**¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 21,18 (sek, C-11, -11'), 22,46*, 23,13*, 24,86*, 25,28* (4 sek, C-10, -10', -12, -12'), 32,46 (sek, C-9, -9', -13, -13'), 40,21 (sek, C-7), 115,29 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 129,63 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 132,04 (quart, C-4, -4'), 135,84* u. 142,05* (2 quart, C-1, -1'), 144,32 (quart, C-8, -8').**MS** (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 360 (27), 359 (100) [M+H]⁺, 258 (25) [M⁺•], 315 (27), 281 (3), 199 (1), 157 (2).**C₂₅H₃₀N₂** (358,53 g/mol)

N,N'-Bis-(2,6-dimethylcyclohexyliden)-1,3-propyldiamin 97

Arbeitsvorschrift: Methode D
 Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan
 25,24 g (0,20 mol) 2,6-Dimethylcyclohexanon
 60 ml Benzol
 Reaktionsdauer: 18 h
 Ausbeute: 10,6 g (36,5 mmol, 37 % d. Th.)
 eines gelblichen Öls

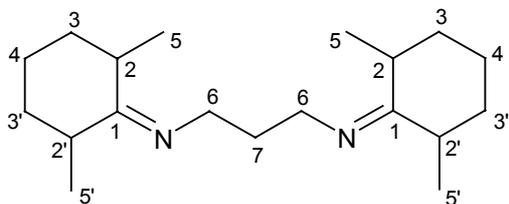
Sdp.: 125 °C/0,05 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2925, 2860, 1656, 1651, 1455, 1373, 1229, 1190, 1142, 1083, 1041, 980, 945, 858.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1,01* u. 1,08* (2 d, ^3J = 6,4 Hz u. ^3J = 7,2 Hz, 12H; 5-, 5'- CH_3), 0,94-1,98 (m, 14H; 3-, 3'-, 4-, 7- CH_2), 2,36-2,48* u. 3,13-3,18* (2 m, 2H; 2-, 2'- CH), 3,42 (t, ^3J = 7,0 Hz, 4H; 6- CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 17,29* u. 17,40* (2 prim, C-5, -5'), 21,05 (sek, C-4), 30,68 (tert, C-2), 32,96* u. 32,99* (2 sek, C-3, -3'), 36,47 (tert, C-2'), 36,91 (sek, C-7), 47,51* u. 47,59* (2 sek, C-6), 177,82 (quart, C-1).

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 307 (17) [$\text{M}^{++} + \text{NH}_3$], 292 (31), 291 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 290 (17) [M^{++}], 197 (27), 183 (6), 166 (6), 152 (29), 139 (29), 124 (7).



$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (290,50 g/mol)

N,N'-Bis-(2,6-dimethylcyclohexyliden)isophorondiamin 98

Arbeitsvorschrift: Methode D
Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 16,53 g (97,0 mmol) Isophorondiamin
25,24 g (200 mmol) 2,6-Dimethylcyclohexanon
60 ml Toluol
Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionsdauer: 5 d

Ausbeute: 15,4 g (53,7 mmol, 55 % d. Th.)
eines gelben Öls

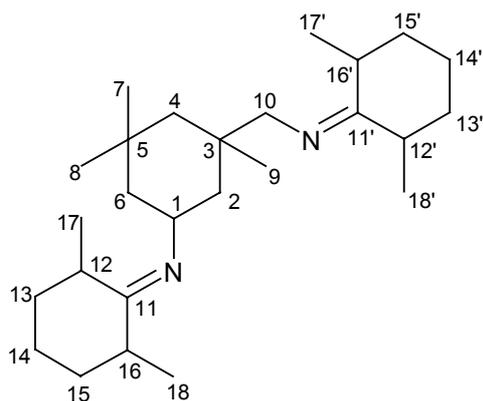
Sdp.: 190 °C/0,04 hPa

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2939 cm^{-1} , 2907, 2862, 2723, 2669, 1657, 1650, 1461, 1457, 1374, 1315, 1225, 1189, 1142, 1098, 1042, 980, 945, 895, 859.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0,94*, 1,00*, 1,03* (3 s, 9H; 7-, 8-, 9- CH_3), 0,98*, 1,06*, 1,14* (3 s, 6H; 2-, 4-, 6- CH_2), 1,10* u. 1,11* (2 d, ^3J = 6,8 Hz u. ^3J = 7,9 Hz, 12H; 17-, 17', 18-, 18'- CH_3), 1,17-1,98 (m, 12H; 13-, 13', 14-, 14', 15-, 15'- CH_2), 2,87-3,18 (m, 4H; 12-, 12', 16-, 16'- CH), 2,98 (s, 2H; 10- CH_2), 3,74-3,81 (m, 1H; 1- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): δ = 17,12*, 17,28*, 17,30*, 17,44* (4 prim, C-17, -17', -18, -18'), 20,65*, 20,69* (2 sek, C-14, -14'), 24,64*, 28,35*, 35,49* (3 prim, C-7, -8, -9), 31,52 (quart, C-5), 33,15*, 33,76*, 36,18*, 37,02* (4 sek, C-13, -13', -15, -15'), 36,20* u. 36,79* (2 tert, C-12, -12', -16, -16'), 42,70 (quart, C-3), 43,76*, 47,86*, 48,28* (3 sek, C-2, -4, -6), 50,95 (tert, C-1), 64,31 (sek, C-10), 176,10* u. 176,13* (2 quart, C-11, -11').

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 388 (16), 387 (52) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 293 (10), 279 (100), 262 (16), 246 (16), 171 (19), 152 (13), 138 (44), 124 (12), 109 (9).



$C_{26}H_{46}N_2$ (386,67 g/mol)

N,N'-Bis-(2,6-dimethylcyclohexyliden)-1,4-phenyldiamin 99

Arbeitsvorschrift: Methode E

Aus Diethylether umfällen.

Ansatz: 16,23 g (0,15 mol) p-Phenyldiamin

37,80 g (0,30 mol) 2,6-Dimethylcyclohexanon

60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 19,95 g (61,5 mmol, 62 % d. Th.)

als grau-beiger Feststoff

Smp.: 110-112 °C

R_f [Ethylacetat] = 0,47

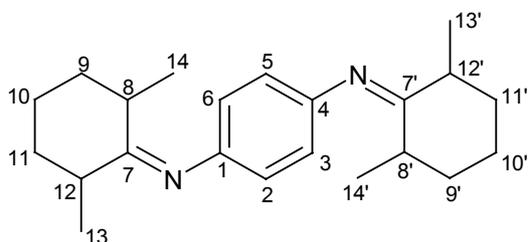
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3381 cm^{-1} , 3304, 3207, 3068, 3026, 2976, 2933, 2895, 2852, 1648, 1517, 1494, 1455, 1374, 1262, 1208, 1139, 1092, 1038, 965, 942, 872, 830, 699.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1,07-1,14 (m, 12H; 13-, 13'-, 14-, 14'- CH_3), 1,25-2,04 (m, 12H; 9-, 9'-, 10-, 10'-, 11-, 11'- CH_2), 2,54-2,68* u. 2,86-2,88* (2 m, 4H; 8-, 8'-, 12-, 12'-CH), 6,50-6,65 (m, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 62,9 MHz): δ = 17,08 (prim, C-14, -14'), 18,13 (prim, C-13, -13'), 20,58 (sek, C-3, -20), 33,92* u. 37,42* (2 sek, C-9, -9', -11, -11'), 37,37 (tert, C-8, -8'), 42,70 (tert, C-12, -12'), 115,91*, 116,72*, 119,58*, 120,13* (4

tert, C-2, -3, -5, -6), 138,62*, 141,50*, 143,56*, 146,66* (4 quart, C-1, -4), 180,52* u. 180,55* (2 quart, C-7, -7').

MS (Cl, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 326 (24), 325 (100) [M+H]⁺, 324 (45) [M+•], 267 (5), 214 (5), 109 (14).



C₂₂H₃₂N₂ (324,51 g/mol)

N,N'-Bis-(2,6-dimethylcyclohexyliden)-4,4'-diaminodiphenylmethan 100

Arbeitsvorschrift: Methode D

Verunreinigungen im Ölpumpenvakuum entfernen,
keine Destillation.

Ansatz: 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan

25,24 g (0,20 mol) 2,6-Dimethylcyclohexanon

60 ml Toluol

Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionsdauer: 4 d

Ausbeute: 30,5 g (73,6 mmol, 74 % d. Th.)

eines braunen, pastösen Feststoffs

Sdp.: > 200 °C/0,05 hPa

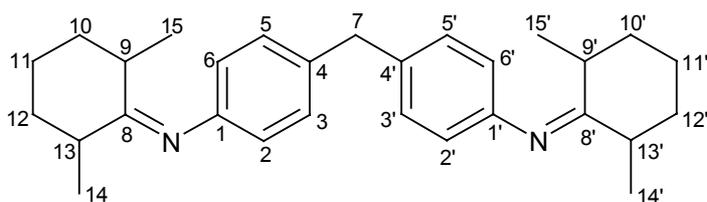
R_f [Ethylacetat] = 0,43

FT-IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, 3021, 2966, 2928, 2862, 1658, 1650, 1610, 1513, 1502, 1454, 1375, 1210, 1171, 1105, 1037, 946, 872, 819, 730.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,09* u. 1,12* (2 d, ³J = 7,3 Hz u. ³J = 6,5 Hz, 12H; 14-, 14'-, 15-, 15'-CH₃), 1,21-2,04 (m, 12H; 10-, 10'-, 11-, 11'-, 12-, 12'-CH₂), 2,53-2,70* u. 2,80-2,86* (2 m, 4H; 9-, 9'-, 13-, 13'-CH), 3,89 (s, 2H; 7-CH₂), 6,82 (AA'BB', ³J = 8,3 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): $\delta = 16,99^*$ u. $18,17^*$ (2 prim, C-14, -14', -15, -15'), 20,57 (sek, C-11, -11'), 33,52* u. 36,45* (2 tert, C-9, -9', -13, -13'), 33,97* u. 37,38* (2 sek, C-10, -10', -12, -12'), 40,70 (sek, C-7), 119,08 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 129,24 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 135,82 (quart, C-4, -4'), 149,66 (quart, C-1, -1'), 180,08 (quart, C-8, -8').

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 416 (30), 415 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 414 (39) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 357 (5), 307 (16), 214 (5).



$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2$ (414,64 g/mol)

N,N'-Bis(diphenylmetylen)-1,3-propyldiamin 101

Arbeitsvorschrift: Methode D

Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 7,41 g (0,10 mol) 1,3-Diaminopropan

36,33 g (0,20 mol) Benzophenon

60 ml Benzol

Reaktionsdauer: 18 h

Ausbeute: 23,0 g (57,1 mmol, 57 % d. Th.)

eines gelb-braunen, hochviskosen Öls

Sdp.: 190-200 °C/0,05 hPa

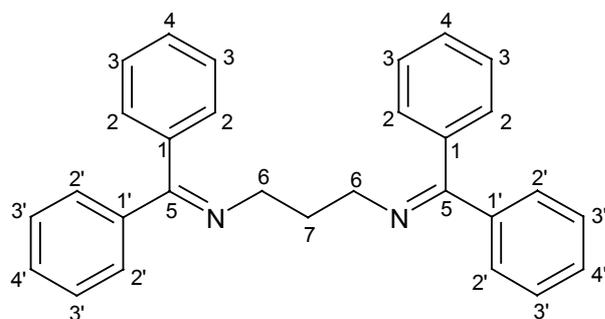
R_f [Ethylacetat] = 0,66

FT-IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 3058, 3026, 2924, 2856, 1957, 1621, 1598, 1575, 1491, 1446, 1363, 1314, 1289, 1195, 1079, 1029, 892, 780, 762, 699, 643.

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2,04$ (Quintett, $^3\text{J} = 6,9 \text{ Hz}$, 2H; 7- CH_2), 3,45 (t, $^3\text{J} = 6,9 \text{ Hz}$, 4H; 6- CH_2), 7,07-7,90 (m, 20H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 4-, 4'-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62,9 MHz): $\delta = 32,84$ (sek, C-7), 51,87 (sek, C-6), 126,91* u. 129,70* (2 tert, C-4, -4'), 127,84*, 127,94*, 128,34*, 128,42* (4 tert, C-2, -2', -3, -3'), 137,06 (quart, C-1), 140,02 (quart, C-1'), 167,98 (quart, C-5).

MS (Cl, NH_3 , 70 eV): m/z (%) = 404 (32), 403 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 402 (9) $[\text{M}^+ \cdot]$, 208 (22), 194 (14), 182 (4), 167 (4).



$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (402,54 g/mol)

N,N'-Bis(diphenylmethylene)isophorondiamin 102

Arbeitsvorschrift: Methode E

Destillation im Ölpumpenvakuum über ein Umfüllstück.

Ansatz: 16,53 g (97,0 mmol) Isophorondiamin

36,44 g (200 mmol) Benzophenon

60 ml Toluol

Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

Reaktionsdauer: 48 h

Ausbeute: 15,3 g (30,7 mmol, 32 % d. Th.)

einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit

Sdp.: 150 °C/0,05 hPa

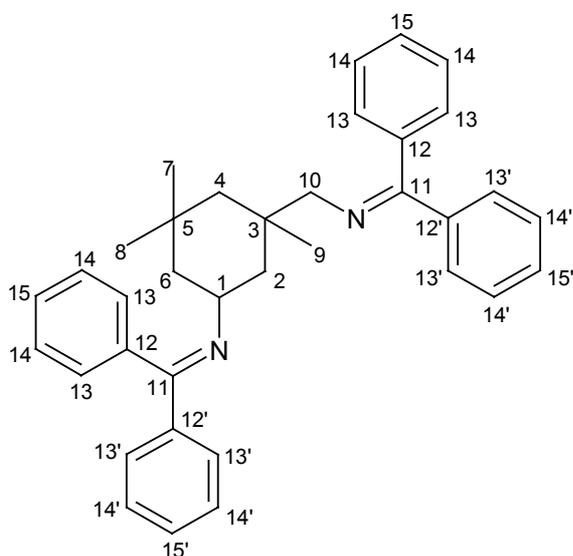
R_f [Ethylacetat] = 0,77

FT-IR (Film): $\tilde{\nu} = 3082 \text{ cm}^{-1}$, 3067, 3028, 2949, 2902, 2844, 1657, 1599, 1577, 1447, 1314, 1277, 1177, 1151, 1074, 1028, 1000, 941, 918, 810, 762, 702, 639.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,77*, 0,84*, 0,91* (3 s, 9H; 7-, 8-, 9-CH₃), 0,98-1,69 (m, 6H; 2-, 4-, 6-CH₂), 3,04 (s, 2H; 10-CH₂), 3,61-3,70 (m, 1H; 1-CH), 7,41-7,83 (m, 20H; 13-, 13'-, 14-, 14'-, 15-, 15'-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 24,65*, 27,94*, 36,61* (3 prim, C-7, -8, -9), 31,36 (quart, C-5), 35,31 (quart, C-3), 43,24*, 47,01*, 48,21* (3 sek, C-2, -4, -6), 55,50 (tert, C-1), 68,39 (sek, C-10), 128,39* u. 130,05* (2 tert, C-13, -13', -14, -14'), 132,39 (tert, C-15, -15'), 137,67 (quart, C-12, 12'), 167,44 (quart, C-11).

MS (CI, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 500 (11), 499 (100) [M+H]⁺, 317 (44), 304 (9), 260 (5), 233 (4), 194 (8), 182 (12), 167 (5).



C₃₆H₃₈N₂ (498,72 g/mol)

N,N'-Bis(diphenylmethyl)-1,4-phenyldiamin 103

Arbeitsvorschrift: Methode E

Aus Ethylacetat kristallisieren.

Ansatz: 10,81 g (0,10 mol) p-Phenyldiamin

36,44 g (0,20 mol) Benzophenon

60 ml Toluol

Reaktionsdauer: 10 h

Ausbeute: 23,74 g (54,4 mmol, 54 % d. Th.)

als gelbe Kristalle

Smp.: 168 °C (Lit.^[115] 176-179 °C)

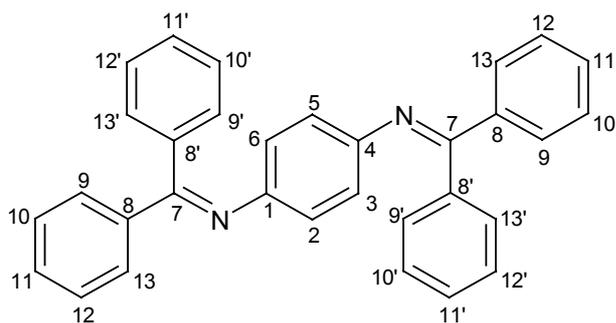
R_f [Ethylacetat] = 0,77

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3052, 3025, 2998, 1621, 1614, 1572, 1491, 1443, 1400, 1320, 1293, 1233, 1220, 1146, 1104, 1075, 959, 911, 841, 798, 781, 760, 713, 698, 637.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6,52 (s, 4H; 2-, 3-, 5-, 6-CH), 7,03-7,72 (m, 20H; 9-, 9'-, 10-, 10'-, 11-, 11'-, 12-, 12'-, 13-, 13'-CH).

¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 121,48 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127,94*, 128,15*, 128,50*, 129,30*, 129,57*, 130,65* (6 tert, C-9, -9', -10, -10', -11, -11', -12, -12', -13, -13'), 136,31 (quart, C-8'), 139,71 (quart, C-8), 146,80 (quart, C-1, -4), 168,20 (quart, C-7).

MS (CI, NH₃, 70 eV): m/z (%) = 439 (12), 438 (35), 437 (100) [M+H]⁺, 359 (5), 271 (4), 254 (2), 218 (2), 165 (2), 152 (2), 141 (2).



C₃₂H₂₄N₂ (436,56 g/mol)

N,N'-Bis(diphenylmethylene)-4,4'-diaminodiphenylmethan 104

Es wurden 19,83 g (0,10 mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 36,44 g (0,20 mol) Benzophenon mit 100 ml Toluol am Wasserabscheider erhitzt. Als Katalysator wurde eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat zugesetzt. Es bildete sich eine bräunlich trübe Reaktionslösung. Nach Ende der Wasserabscheidung (48 h) wurde das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bei 150 °C/0,05 hPa ein gelbes Öl abdestilliert. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Cyclohexan aufgenommen und hieraus umgefällt. Man erhielt das Produkt als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 46,0 g (87,3 mmol, 88 % d. Th.)

Smp.: 79-83 °C

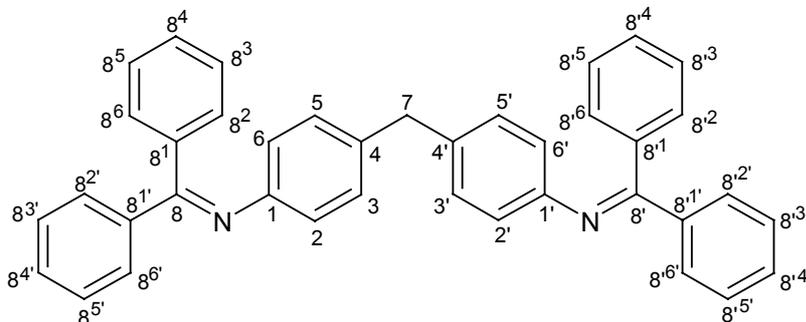
R_f [Ethylacetat] = 0,76

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3056, 3023, 2993, 2902, 1619, 1594, 1570, 1501, 1447, 1318, 1291, 1223, 1140, 961, 914, 826, 783, 696.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3,74 (s, 2H; 7-CH₂), 6,74 (AA'BB', ³J = 8,3 Hz, 8H; 2-, 2'-, 3-, 3'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-CH), 7,08-7,75 (m, 20H; 8²-8⁶-, 8^{2'}-8^{6'}-, 8²-8⁶-, 8^{2'}-8^{6'}-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62,9 MHz): δ = 40,60 (sek, C-7), 121,14 (tert, C-2, -2', -6, -6'), 127,90 (tert, C-8³, -8⁵, -8^{3'}, -8^{5'}), 128,18 (tert, C-3, -3', -5, -5'), 128,59 (tert, C-8⁴, -8^{4'}, -8⁴, -8^{4'}), 128,99*, 129,36*, 129,61* (3 tert, C-8², -8³, -8⁵, -8⁶, -8^{2'}, -8^{3'}, -8^{5'}, -8^{6'}, -8², -8⁶, -8^{2'}, -8^{6'}), 136,27 (quart, C-4, -4'), 136,35 (quart, C-8¹, -8^{1'}), 139,73 (quart, C-8¹, -8^{1'}), 148,97 (quart, C-1, -1'), 168,21 (quart, C-8, -8').

MS (CI, NH₃, 70 eV): *m/z* (%) = 528 (6), 527 (12) [M+H]⁺, 363 (100), 285 (5), 199 (2), 182 (7), 167 (16).

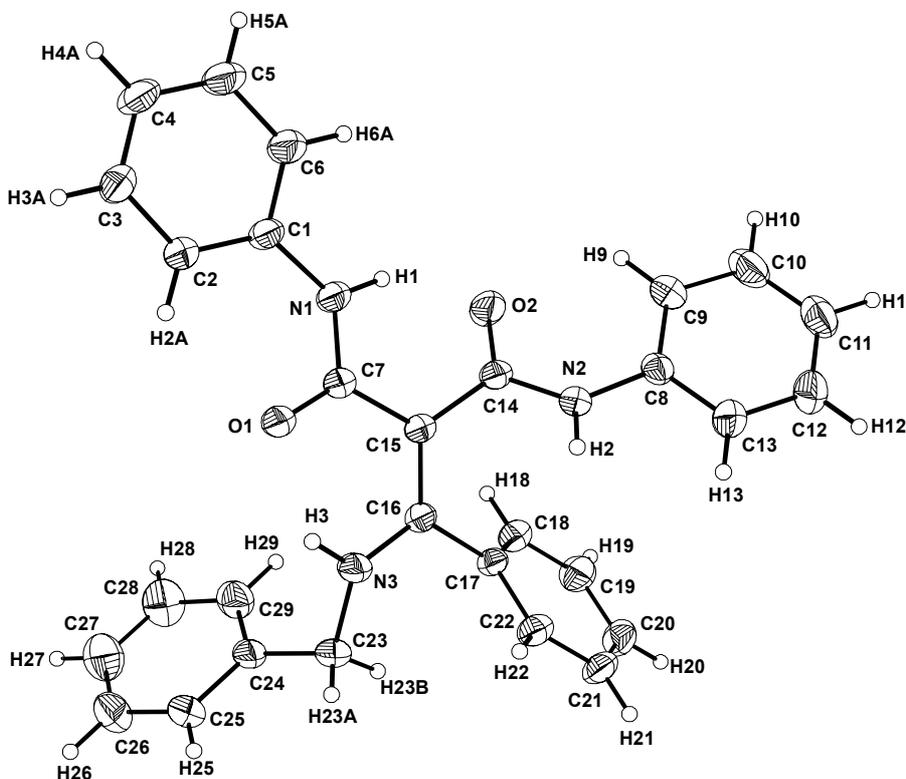


C₃₉H₃₀N₂ (526,69 g/mol)

8 Anhang

8.1 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäure-diamid **54**

Röntgenstrukturanalyse von 2-(Benzylamino)-benzyliden-N,N'-diphenylmalonsäurediamid **54** ($C_{29}H_{25}N_3O_2$; $M = 447,52$ g/mol; farblose Nadeln, Abmessungen: $0,36 \times 0,16 \times 0,14$ mm³): $P2_1/c$; $a = 12,0790(2)$ Å, $b = 18,0610(3)$ Å, $c = 21,9580(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,8610(11)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4787,80(14)$ Å³; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber}} = 1,242$ g/cm³; Datensammlung mit einem Siemens $P2_1$ -Diffraktometer ($MoK\alpha = 0,71073$ Å); $T = 293(2)$ K; 14502 gemessene Reflexe, 8265 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0294$), 603 Parameter für 8265 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0,0627$ und $wR2 = 0,1550$; Fehlordnung der Atome N(6), C(52)-C(58) auf zwei Positionen (55:45).



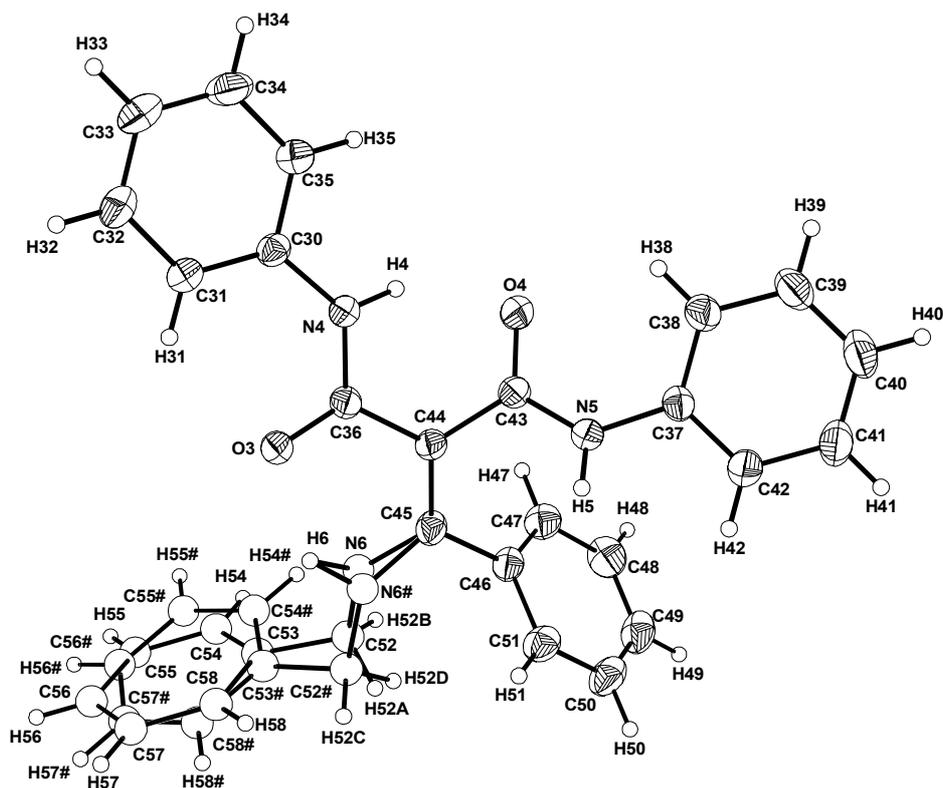


Tabelle 3: Bindungslängen in Verbindung 54.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(7)	1,251(3)	C(5)-C(6)	1,382(4)	C(36)-C(44)	1,475(3)
O(2)-C(14)	1,233(3)	C(7)-C(15)	1,473(3)	C(37)-C(42)	1,378(4)
O(3)-C(36)	1,248(3)	C(8)-C(13)	1,374(4)	C(37)-C(38)	1,386(4)
O(4)-C(43)	1,242(3)	C(8)-C(9)	1,382(4)	C(38)-C(39)	1,381(4)
N(1)-C(7)	1,356(3)	C(9)-C(10)	1,382(4)	C(39)-C(40)	1,369(5)
N(1)-C(1)	1,411(3)	C(10)-C(11)	1,357(5)	C(40)-C(41)	1,361(5)
N(1)-H(1)	0,90(3)	C(11)-C(12)	1,364(5)	C(41)-C(42)	1,382(4)
N(2)-C(14)	1,352(3)	C(12)-C(13)	1,382(4)	C(43)-C(44)	1,482(3)
N(2)-C(8)	1,422(3)	C(14)-C(15)	1,485(3)	C(44)-C(45)	1,386(3)
N(2)-H(2)	0,86(3)	C(15)-C(16)	1,392(3)	C(45)-C(46)	1,496(3)
N(3)-C(16)	1,340(3)	C(16)-C(17)	1,497(3)	C(46)-C(47)	1,385(4)
N(3)-C(23)	1,462(3)	C(17)-C(18)	1,382(4)	C(46)-C(51)	1,388(4)
N(3)-H(3)	0,86(3)	C(17)-C(22)	1,385(3)	C(47)-C(48)	1,389(4)
N(4)-C(36)	1,350(3)	C(18)-C(19)	1,380(4)	C(48)-C(49)	1,365(5)
N(4)-C(30)	1,409(3)	C(19)-C(20)	1,370(4)	C(49)-C(50)	1,367(5)
N(4)-H(4)	0,87(3)	C(20)-C(21)	1,377(4)	C(50)-C(51)	1,378(4)
N(5)-C(43)	1,344(3)	C(21)-C(22)	1,385(4)	C(52)-C(53)	1,486(6)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
N(5)-C(37)	1,419(3)	C(23)-C(24)	1,503(4)	C(53)-C(54)	1,3900
N(5)-H(5)	0,84(3)	C(24)-C(25)	1,377(4)	C(53)-C(58)	1,3900
N(6)-C(45)	1,318(5)	C(24)-C(29)	1,385(4)	C(54)-C(55)	1,3900
N(6)-C(52)	1,453(7)	C(25)-C(26)	1,392(5)	C(55)-C(56)	1,3900
N(6)-H(6)	1,01(3)	C(26)-C(27)	1,365(5)	C(56)-C(57)	1,3900
N(6#)-C(45)	1,425(6)	C(27)-C(28)	1,353(5)	C(57)-C(58)	1,3900
N(6#)-C(52#)	1,431(7)	C(28)-C(29)	1,373(5)	C(52#)-C(53#)	1,542(5)
N(6#)-H(6)	0,92(3)	C(30)-C(31)	1,380(4)	C(53#)-C(54#)	1,3900
C(1)-C(2)	1,368(4)	C(30)-C(35)	1,387(4)	C(53#)-C(58#)	1,3900
C(1)-C(6)	1,376(4)	C(31)-C(32)	1,385(4)	C(54#)-C(55#)	1,3900
C(2)-C(3)	1,386(4)	C(32)-C(33)	1,366(4)	C(55#)-C(56#)	1,3900
C(3)-C(4)	1,355(4)	C(33)-C(34)	1,365(4)	C(56#)-C(57#)	1,3900
C(4)-C(5)	1,356(4)	C(34)-C(35)	1,380(4)	C(57#)-C(58#)	1,3900

Tabelle 4: Bindungswinkel in Verbindung 54.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(7)-N(1)-C(1)	129,7(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120,6(4)
C(7)-N(1)-H(1)	111,9(19)	C(28)-C(27)-C(26)	119,5(4)
C(1)-N(1)-H(1)	118,2(19)	C(27)-C(28)-C(29)	120,8(4)
C(14)-N(2)-C(8)	128,1(2)	C(28)-C(29)-C(24)	120,8(3)
C(14)-N(2)-H(2)	116,4(17)	C(31)-C(30)-C(35)	118,8(2)
C(8)-N(2)-H(2)	115,3(17)	C(31)-C(30)-N(4)	124,8(2)
C(16)-N(3)-C(23)	127,9(2)	C(35)-C(30)-N(4)	116,3(2)
C(16)-N(3)-H(3)	115(2)	C(30)-C(31)-C(32)	119,7(3)
C(23)-N(3)-H(3)	114(2)	C(33)-C(32)-C(31)	121,1(3)
C(36)-N(4)-C(30)	130,1(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119,5(3)
C(36)-N(4)-H(4)	112,1(16)	C(33)-C(34)-C(35)	120,4(3)
C(30)-N(4)-H(4)	117,8(16)	C(34)-C(35)-C(30)	120,5(3)
C(43)-N(5)-C(37)	128,8(2)	O(3)-C(36)-N(4)	121,4(2)
C(43)-N(5)-H(5)	118,5(18)	O(3)-C(36)-C(44)	121,8(2)
C(37)-N(5)-H(5)	112,6(17)	N(4)-C(36)-C(44)	116,8(2)
C(45)-N(6)-C(52)	126,7(4)	C(42)-C(37)-C(38)	119,4(2)
C(45)-N(6)-H(6)	113,7(17)	C(42)-C(37)-N(5)	117,1(2)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(52)-N(6)-H(6)	118,2(18)	C(38)-C(37)-N(5)	123,5(2)
C(45)-N(6#)-C(52#)	129,7(4)	C(39)-C(38)-C(37)	119,1(3)
C(45)-N(6#)-H(6)	111(2)	C(40)-C(39)-C(38)	121,2(3)
C(52#)-N(6#)-H(6)	111(2)	C(41)-C(40)-C(39)	119,7(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118,7(2)	C(40)-C(41)-C(42)	120,2(3)
C(2)-C(1)-N(1)	125,1(2)	C(37)-C(42)-C(41)	120,4(3)
C(6)-C(1)-N(1)	116,1(2)	O(4)-C(43)-N(5)	121,5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119,4(3)	O(4)-C(43)-C(44)	121,7(2)
C(4)-C(3)-C(2)	121,7(3)	N(5)-C(43)-C(44)	116,7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119,1(3)	C(45)-C(44)-C(36)	120,4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120,1(3)	C(45)-C(44)-C(43)	121,4(2)
C(1)-C(6)-C(5)	120,9(3)	C(36)-C(44)-C(43)	118,2(2)
O(1)-C(7)-N(1)	121,1(2)	N(6)-C(45)-C(44)	121,3(3)
O(1)-C(7)-C(15)	122,3(2)	N(6)-C(45)-C(46)	114,4(3)
N(1)-C(7)-C(15)	116,6(2)	N(6)-C(45)-N(6#)	23,7(3)
C(13)-C(8)-C(9)	118,8(3)	C(44)-C(45)-N(6#)	121,2(3)
C(13)-C(8)-N(2)	117,0(2)	C(44)-C(45)-C(46)	122,6(2)
C(9)-C(8)-N(2)	124,2(2)	C(47)-C(46)-C(51)	119,1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119,5(3)	N(6#)-C(45)-C(46)	115,2(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121,5(3)	C(47)-C(46)-C(45)	120,5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119,2(3)	C(51)-C(46)-C(45)	120,4(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120,4(3)	C(46)-C(47)-C(48)	119,6(3)
C(8)-C(13)-C(12)	120,6(3)	C(49)-C(48)-C(47)	120,9(3)
O(2)-C(14)-N(2)	121,1(2)	C(48)-C(49)-C(50)	119,6(3)
O(2)-C(14)-C(15)	122,1(2)	C(49)-C(50)-C(51)	120,7(3)
N(2)-C(14)-C(15)	116,7(2)	C(50)-C(51)-C(46)	120,1(3)
C(16)-C(15)-C(7)	120,0(2)	N(6)-C(52)-C(53)	111,9(4)
C(16)-C(15)-C(14)	122,1(2)	C(54)-C(53)-C(58)	120,0
C(7)-C(15)-C(14)	117,8(2)	C(54)-C(53)-C(52)	126,9(3)
N(3)-C(16)-C(15)	122,1(2)	C(58)-C(53)-C(52)	113,0(3)
N(3)-C(16)-C(17)	116,2(2)	C(53)-C(54)-C(55)	120,0
C(15)-C(16)-C(17)	121,6(2)	C(56)-C(55)-C(54)	120,0
C(18)-C(17)-C(22)	119,4(2)	C(57)-C(56)-C(55)	120,0

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(18)-C(17)-C(16)	119,8(2)	C(56)-C(57)-C(58)	120,0
C(22)-C(17)-C(16)	120,8(2)	C(57)-C(58)-C(53)	120,0
C(19)-C(18)-C(17)	120,4(3)	N(6#)-C(52#)-C(53#)	111,4(4)
C(20)-C(19)-C(18)	120,1(3)	N(6#)-C(52#)-H(52C)	109,3
C(19)-C(20)-C(21)	120,1(3)	C(54#)-C(53#)-C(58#)	120,0
C(20)-C(21)-C(22)	120,1(3)	C(54#)-C(53#)-C(52#)	121,1(3)
C(21)-C(22)-C(17)	119,9(3)	C(58#)-C(53#)-C(52#)	118,9(3)
N(3)-C(23)-C(24)	112,1(2)	C(53#)-C(54#)-C(55#)	120,0
C(25)-C(24)-C(29)	118,2(3)	C(54#)-C(55#)-C(56#)	120,0
C(25)-C(24)-C(23)	120,6(3)	C(57#)-C(56#)-C(55#)	120,0
C(29)-C(24)-C(23)	121,2(3)	C(56#)-C(57#)-C(58#)	120,0
C(24)-C(25)-C(26)	120,1(3)	C(57#)-C(58#)-C(53#)	120,0

8.2 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **69**

Röntgenstrukturanalyse von 3-(N-Propyl-N'-phenylureido)-2-methyl-pent-2-en-carbonsäureanilid **69** ($C_{22}H_{27}N_3O_2$; $M = 365,47$ g/mol; farblose Plättchen, Abmessungen: $0,30 \times 0,30 \times 0,17$ mm³): $P2_1/c$; $a = 15,0950(2)$ Å, $b = 9,4410(2)$ Å, $c = 15,5900(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109,6940(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2091,80(6)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1,160$ g/cm³; Datensammlung mit einem Siemens P2₁-Diffraktometer ($MoK\alpha = 0,71073$ Å); $T = 220(2)$ K; 8996 gemessene Reflexe, 4757 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0145$), 272 Parameter für 4757 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0,0460$ und $wR2 = 0,1181$; Fehlordnung des Atoms C(12) auf zwei Positionen (66:34), Fehlordnung der Atome C(14) und C(15) auf zwei Positionen (75:25).

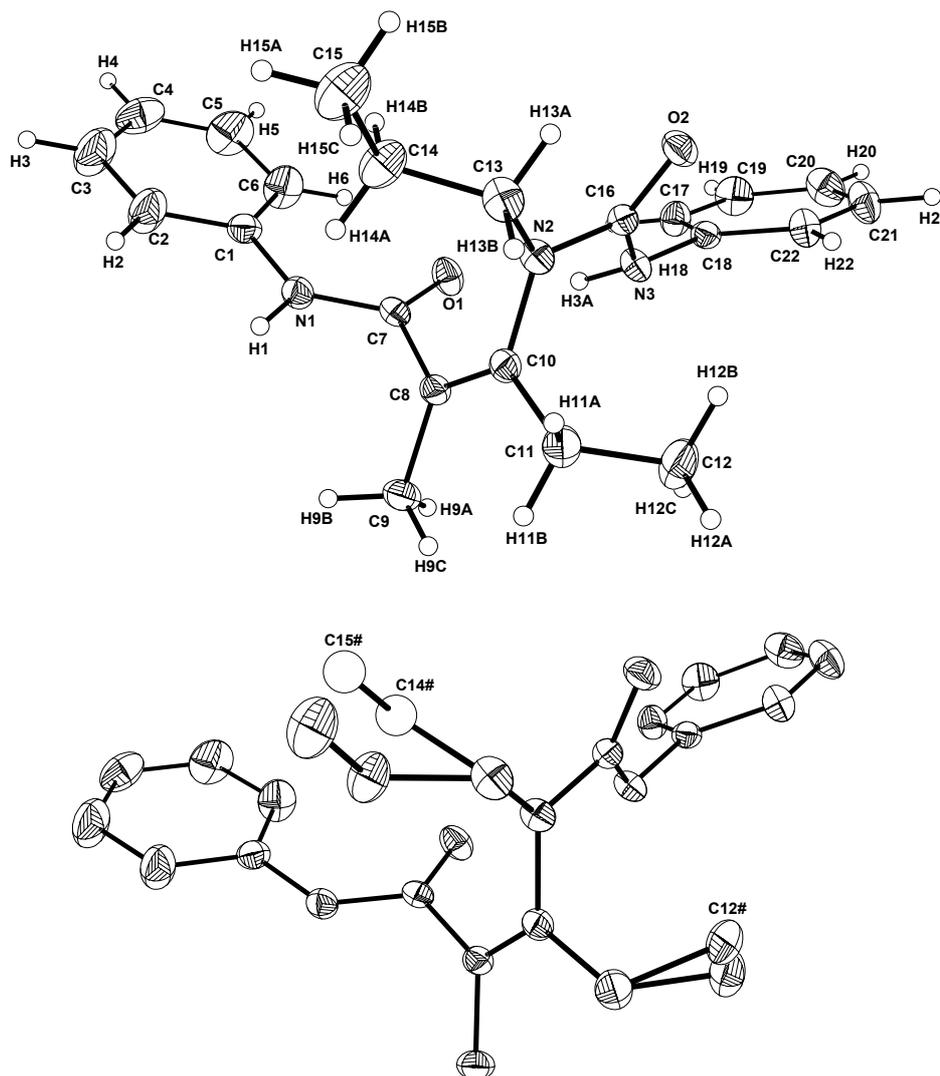


Tabelle 5: Bindungslängen in Verbindung **69**.

Bindung	Abstand[Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(7)	1,2319(14)	N(3)-H(3A)	0,888(16)	C(10)-C(11)	1,5095(18)
O(2)-C(16)	1,2262(14)	C(1)-C(2)	1,369(2)	C(11)-C(12)	1,477(5)
N(1)-C(7)	1,3413(16)	C(1)-C(6)	1,373(2)	C(13)-C(14)	1,516(3)
N(1)-C(1)	1,4222(16)	C(2)-C(3)	1,385(2)	C(14)-C(15)	1,528(3)
N(1)-H(1)	0,861(17)	C(3)-C(4)	1,357(3)	C(17)-C(18)	1,3824(19)
N(2)-C(16)	1,3817(15)	C(4)-C(5)	1,352(3)	C(17)-C(22)	1,3858(17)
N(2)-C(10)	1,4501(15)	C(5)-C(6)	1,387(2)	C(18)-C(19)	1,382(2)
N(2)-C(13)	1,4705(17)	C(7)-C(8)	1,5051(17)	C(19)-C(20)	1,381(2)
N(2)-C(16)	1,3670(16)	C(8)-C(10)	1,3323(17)	C(20)-C(21)	1,368(2)
N(3)-C(17)	1,4132(15)	C(8)-C(9)	1,5110(16)	C(21)-C(22)	1,3799(19)

Tabelle 6: Bindungswinkel in Verbindung **69**.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(7)-N(1)-C(1)	128,69(11)	C(10)-C(8)-C(7)	120,86(10)
C(7)-N(1)-H(1)	118,3(10)	C(10)-C(8)-C(9)	125,03(12)
C(1)-N(1)-H(1)	112,9(10)	C(7)-C(8)-C(9)	113,87(11)
C(16)-N(2)-C(10)	120,67(10)	C(8)-C(10)-N(2)	121,07(11)
C(16)-N(2)-C(13)	117,74(10)	C(8)-C(10)-C(11)	124,63(12)
C(10)-N(2)-C(13)	116,69(10)	N(2)-C(10)-C(11)	114,30(11)
C(16)-N(3)-C(17)	122,59(10)	C(12)-C(11)-C(10)	116,6(3)
C(16)-N(3)-H(3A)	113,0(10)	N(2)-C(13)-C(14)	112,49(13)
C(17)-N(3)-H(3A)	113,5(10)	C(13)-C(14)-C(15)	111,7(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119,12(14)	O(2)-C(16)-N(3)	123,27(11)
C(2)-C(1)-N(1)	116,77(13)	O(2)-C(16)-N(2)	122,23(11)
C(6)-C(1)-N(1)	124,11(13)	N(3)-C(16)-N(2)	114,48(10)
C(1)-C(2)-C(3)	120,61(18)	C(18)-C(17)-C(22)	119,18(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120,40(19)	C(18)-C(17)-N(3)	119,24(11)
C(5)-C(4)-C(3)	118,88(16)	C(22)-C(17)-N(3)	121,50(12)
C(4)-C(5)-C(6)	122,03(18)	C(19)-C(18)-C(17)	120,42(13)
C(1)-C(6)-C(5)	118,96(17)	C(20)-C(19)-C(18)	120,14(14)
O(1)-C(7)-N(1)	123,94(11)	C(21)-C(20)-C(19)	119,36(13)
O(1)-C(7)-C(8)	120,60(11)	C(20)-C(21)-C(22)	121,08(14)
N(1)-C(7)-C(8)	115,37(10)	C(21)-C(22)-C(17)	119,80(13)

8.3 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 3-Cyclohexylamino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid **73**

Röntgenstrukturanalyse von 3-Cyclohexylamino-2,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäureanilid **73** ($C_{19}H_{24}N_2O_3$; $M = 328,40$ g/mol; farblose Plättchen, Abmessungen: $0,30 \times 0,25 \times 0,25$ mm³): $P2_1/c$; $a = 12,03900(10)$ Å, $b = 10,52400(10)$ Å, $c = 16,7220(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 124,2560(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1751,13(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1,246$ g/cm³; Datensammlung mit einem Siemens $P2_1$ -Diffraktometer ($MoK\alpha = 0,71073$ Å); $T = 100(2)$ K; 41944 gemessene Reflexe, 5075 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,035$), 313 Parameter für 5075 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0,0368$ und $wR2 = 0,0949$.

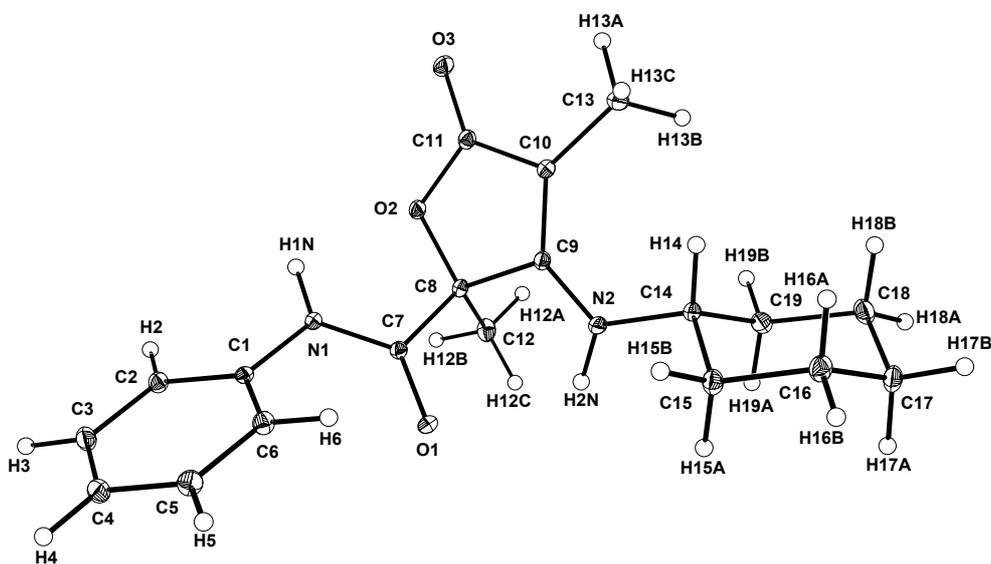


Tabelle 7: Bindungslängen in Verbindung 73.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(7)	1,2289(10)	C(4)-H(4)	0,996(14)	C(14)-C(19)	1,5283(13)
O(2)-C(11)	1,3861(10)	C(5)-C(6)	1,3905(13)	C(14)-H(14)	1,008(12)
O(2)-C(8)	1,4338(9)	C(5)-H(5)	0,998(14)	C(15)-C(16)	1,5293(12)
O(3)-C(11)	1,2173(10)	C(6)-H(6)	0,974(13)	C(15)-H(15A)	0,999(12)
N(1)-C(7)	1,3454(10)	C(7)-C(8)	1,5331(11)	C(15)-H(15B)	1,021(15)
N(1)-C(1)	1,4262(10)	C(8)-C(9)	1,5263(11)	C(16)-C(17)	1,5217(14)
N(1)-H(1N)	0,929(14)	C(8)-C(12)	1,5294(12)	C(16)-H(16A)	0,999(13)
N(2)-C(9)	1,3354(10)	C(9)-C(10)	1,3696(11)	C(16)-H(16B)	0,983(14)
N(2)-C(14)	1,4649(10)	C(10)-C(11)	1,4411(11)	C(17)-C(18)	1,5235(14)
N(2)-H(2N)	0,890(13)	C(10)-C(13)	1,5006(12)	C(17)-H(17A)	1,006(13)
C(1)-C(2)	1,3915(11)	C(12)-H(12A)	0,988(13)	C(17)-H(17B)	1,005(14)
C(1)-C(6)	1,3937(11)	C(12)-H(12B)	1,010(14)	C(18)-C(19)	1,5308(12)
C(2)-C(3)	1,3905(12)	C(12)-H(12C)	0,993(13)	C(18)-H(18A)	0,997(14)
C(2)-H(2)	0,975(13)	C(13)-H(13A)	0,995(13)	C(18)-H(18B)	1,003(13)
C(3)-C(4)	1,3872(13)	C(13)-H(13B)	1,026(13)	C(19)-H(19A)	1,003(12)
C(3)-H(3)	0,994(14)	C(13)-H(13C)	1,004(13)	C(19)-H(19B)	1,007(13)
C(4)-C(5)	1,3875(13)	C(14)-C(15)	1,5255(12)		

Tabelle 8: Bindungswinkel in Verbindung 73.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(11)-O(2)-C(8)	108,64(6)	C(8)-C(12)-H(12C)	110,3(8)
C(7)-N(1)-C(1)	121,80(7)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109,5(11)
C(7)-N(1)-H(1N)	120,0(9)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109,7(10)
C(1)-N(1)-H(1N)	118,1(9)	C(10)-C(13)-H(13A)	108,6(8)
C(9)-N(2)-C(14)	125,70(7)	C(10)-C(13)-H(13B)	113,1(7)
C(9)-N(2)-H(2N)	117,9(8)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107,6(11)
C(14)-N(2)-H(2N)	116,0(8)	C(10)-C(13)-H(13C)	112,9(8)
C(2)-C(1)-C(6)	120,18(8)	H(13A)-C(13)-H(13C)	107,0(11)
C(2)-C(1)-N(1)	119,27(7)	H(13B)-C(13)-H(13B)	107,3(10)
C(6)-C(1)-N(1)	120,55(7)	N(2)-C(14)-C(15)	110,18(7)
C(3)-C(2)-C(1)	119,63(8)	N(2)-C(14)-C(19)	110,93(7)
C(3)-C(2)-H(2)	121,5(8)	C(15)-C(14)-C(19)	110,99(7)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(1)-C(2)-H(2)	118,9(8)	N(2)-C(14)-H(14)	107,5(7)
C(4)-C(3)-C(2)	120,40(8)	C(15)-C(14)-H(14)	108,6(7)
C(4)-C(3)-H(3)	118,6(8)	C(19)-C(14)-H(14)	108,6(7)
C(2)-C(3)-H(3)	121,0(8)	C(14)-C(15)-C(16)	110,53(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119,79(8)	C(14)-C(15)-H(15A)	108,1(7)
C(3)-C(4)-H(4)	119,9(8)	C(16)-C(15)-H(15A)	110,6(7)
C(5)-C(4)-H(4)	120,3(8)	C(14)-C(15)-H(15B)	108,1(8)
C(4)-C(5)-C(6)	120,38(8)	C(16)-C(15)-H(15B)	110,6(8)
C(4)-C(5)-H(5)	120,1(8)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108,9(11)
C(6)-C(5)-H(5)	119,5(8)	C(17)-C(16)-C(15)	110,99(8)
C(5)-C(6)-C(1)	119,59(8)	C(17)-C(16)-H(16A)	109,6(8)
C(5)-C(6)-H(6)	119,6(8)	C(15)-C(16)-H(16A)	108,4(7)
C(1)-C(6)-H(6)	120,8(8)	C(17)-C(16)-H(16B)	111,5(8)
O(1)-C(7)-N(1)	124,67(8)	C(15)-C(16)-H(16B)	110,0(8)
O(1)-C(7)-C(8)	118,43(7)	H(16A)-C(16)-H(16B)	106,1(11)
N(1)-C(7)-C(8)	116,90(7)	C(16)-C(17)-C(18)	111,32(8)
O(2)-C(8)-C(9)	104,56(6)	C(16)-C(17)-H(17A)	108,4(8)
O(2)-C(8)-C(12)	109,46(7)	C(18)-C(17)-H(17A)	109,2(8)
C(9)-C(8)-C(12)	110,91(7)	C(16)-C(17)-H(17B)	109,6(8)
O(2)-C(8)-C(7)	110,87(6)	C(18)-C(17)-H(17B)	109,8(8)
C(9)-C(8)-C(7)	111,06(7)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108,5(11)
C(12)-C(8)-C(7)	109,86(7)	C(17)-C(18)-C(19)	111,79(8)
N(2)-C(9)-C(10)	133,11(8)	C(17)-C(18)-H(18A)	110,1(8)
N(2)-C(9)-C(8)	118,48(7)	C(19)-C(18)-H(18A)	110,8(8)
C(10)-C(9)-C(8)	108,40(7)	C(17)-C(18)-H(18B)	108,5(8)
C(9)-C(10)-C(11)	107,62(7)	C(19)-C(18)-H(18B)	108,3(7)
C(9)-C(10)-C(13)	131,98(8)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107,2(11)
C(11)-C(10)-C(13)	12,40(7)	C(14)-C(19)-C(18)	111,15(7)
O(3)-C(11)-O(2)	119,75(7)	C(14)-C(19)-H(19A)	108,1(7)
O(3)-C(11)-C(10)	129,71(8)	C(18)-C(19)-H(19A)	109,9(7)
O(2)-C(11)-C(10)	110,54(7)	C(14)-C(19)-H(19B)	109,4(8)
C(8)-C(12)-H(12A)	109,0(7)	C(18)-C(19)-H(19B)	110,2(7)
C(8)-C(12)-H(12B)	108,9(8)	H(19A)-C(19)-H(19B)	108,0(10)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
H(12A)-C(12)-H(12B)	109,5(11)		

8.4 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse von 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion 75

Röntgenstrukturanalyse von 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazol-2,4-dion 75 ($C_{21}H_{20}N_2O_2$; $M = 332,39$ g/mol; farblose Plättchen, Abmessungen: $0,25 \times 0,13 \times 0,06$ mm³): $P2_1$; $a = 9,2950(2)$ Å, $b = 8,30900(10)$ Å, $c = 11,8340(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 111,3780(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 851,08(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 1,297$ g/cm³; Datensammlung mit einem Siemens $P2_1$ -Diffraktometer ($MoK\alpha = 0,71073$ Å); $T = 100(2)$ K; 4963 gemessene Reflexe, 4963 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0$), 603 Parameter für 4963 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0,0386$ und $wR2 = 0,0811$.

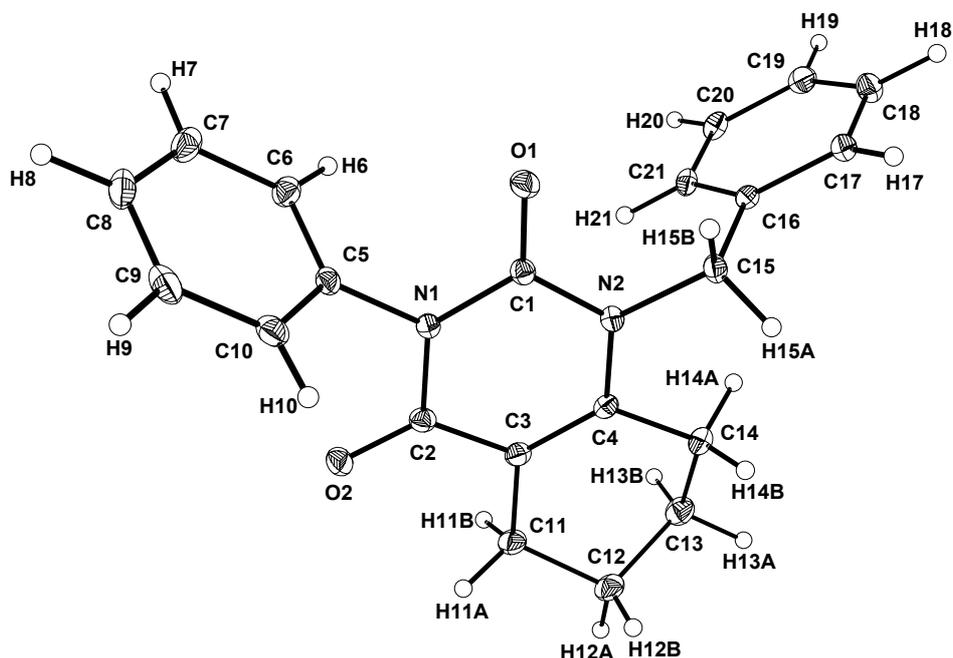


Tabelle 9: Bindungslängen in Verbindung 75.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(1)	1,2219(16)	C(7)-C(8)	1,386(3)	C(14)-H(14A)	1,010(17)
O(2)-C(2)	1,2230(16)	C(7)-H(7)	0,967(18)	C(14)-H(14B)	0,977(17)
N(1)-C(1)	1,3902(16)	C(8)-C(9)	1,382(3)	C(15)-C(16)	1,5158(18)
N(1)-C(2)	1,4118(16)	C(8)-H(8)	1,01(2)	C(15)-H(15A)	1,025(18)
N(1)-C(5)	1,4452(17)	C(9)-C(10)	1,391(2)	C(15)-H(15B)	0,971(16)
N(2)-C(1)	1,3789(16)	C(9)-H(9)	0,975(19)	C(16)-C(21)	1,3887(18)
N(2)-C(4)	1,3891(16)	C(10)-H(10)	0,954(17)	C(16)-C(17)	1,3964(18)
N(2)-C(15)	1,4712(16)	C(11)-C(12)	1,520(2)	C(17)-C(18)	1,392(2)
C(2)-C(3)	1,4478(18)	C(11)-H(11A)	0,983(19)	C(17)-H(17)	0,984(18)
C(3)-C(4)	1,3526(18)	C(11)-H(11B)	1,028(17)	C(18)-C(19)	1,387(2)
C(3)-C(11)	1,5102(18)	C(12)-C(13)	1,515(2)	C(18)-H(18)	0,990(18)
C(4)-C(14)	1,5056(18)	C(12)-H(12A)	0,995(19)	C(19)-C(20)	1,384(2)
C(5)-C(10)	1,382(2)	C(12)-H(12B)	1,011(16)	C(19)-H(19)	1,003(17)
C(5)-C(6)	1,385(2)	C(13)-C(14)	1,523(2)	C(20)-C(21)	1,389(2)
C(6)-C(7)	1,388(2)	C(13)-H(13A)	1,055(19)	C(20)-H(20)	0,934(16)
C(6)-H(6)	0,986(17)	C(13)-H(13B)	0,99(2)	C(21)-H(21)	0,968(15)

Tabelle 10: Bindungswinkel in Verbindung 75.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(1)-N(1)-C(2)	125,05(10)	C(13)-C(12)-C(11)	109,89(12)
C(1)-N(1)-C(5)	116,78(10)	C(13)-C(12)-H(12A)	111,7(10)
C(2)-N(1)-C(5)	118,02(10)	C(11)-C(12)-H(12A)	108,4(10)
C(1)-N(2)-C(4)	122,26(10)	C(13)-C(12)-H(12B)	109,6(9)
C(1)-N(2)-C(15)	115,88(10)	C(11)-C(12)-H(12B)	108,8(9)
C(4)-N(2)-C(15)	121,77(10)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108,4(13)
O(1)-C(1)-N(2)	122,67(11)	C(12)-C(13)-C(14)	110,85(12)
O(1)-C(1)-N(1)	121,48(11)	C(12)-C(13)-H(13A)	111,3(10)
N(2)-C(1)-N(1)	115,84(10)	C(14)-C(13)-H(13A)	108,2(10)
O(2)-C(2)-N(1)	119,87(11)	C(12)-C(13)-H(13B)	109,0(11)
O(2)-C(2)-C(3)	125,04(11)	C(14)-C(13)-H(13B)	110,3(12)
N(1)-C(2)-C(3)	115,08(11)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107,2(14)
C(4)-C(3)-C(2)	120,08(11)	C(4)-C(14)-C(13)	113,10(12)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(4)-C(3)-C(11)	123,13(12)	C(4)-C(14)-H(14A)	108,6(9)
C(2)-C(3)-C(11)	116,72(11)	C(13)-C(14)-H(14A)	109,7(9)
C(3)-C(4)-N(2)	121,42(11)	C(4)-C(14)-H(14B)	106,0(9)
C(3)-C(4)-C(14)	121,74(12)	C(13)-C(14)-H(14B)	111,0(10)
N(2)-C(4)-C(14)	116,84(11)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108,2(13)
C(10)-C(5)-C(6)	120,95(13)	N(2)-C(15)-C(16)	114,07(10)
C(10)-C(5)-N(1)	119,23(12)	N(2)-C(15)-H(15A)	108,2(9)
C(6)-C(5)-N(1)	119,82(12)	C(16)-C(15)-H(15A)	110,9(9)
C(5)-C(6)-C(7)	119,52(14)	N(2)-C(15)-H(15B)	106,6(9)
C(5)-C(6)-H(6)	117,5(10)	C(16)-C(15)-H(15B)	110,0(9)
C(7)-C(6)-H(6)	122,9(10)	H(15A)-C(15)-H(15B)	106,7(13)
C(8)-C(7)-C(6)	119,96(15)	C(21)-C(16)-C(17)	118,55(12)
C(8)-C(7)-H(7)	121,2(11)	C(21)-C(16)-C(15)	122,97(11)
C(6)-C(7)-H(7)	118,8(11)	C(17)-C(16)-C(15)	118,48(11)
C(9)-C(8)-C(7)	120,07(14)	C(18)-C(17)-C(16)	120,52(13)
C(9)-C(8)-H(8)	120,2(11)	C(18)-C(17)-H(17)	120,6(10)
C(7)-C(8)-H(8)	119,7(11)	C(16)-C(17)-H(17)	118,9(10)
C(8)-C(9)-C(10)	120,37(15)	C(19)-C(18)-C(17)	120,20(13)
C(8)-C(9)-H(9)	121,8(11)	C(19)-C(18)-H(18)	120,6(10)
C(10)-C(9)-H(9)	117,8(11)	C(17)-C(18)-H(18)	119,2(10)
C(5)-C(10)-C(9)	119,11(15)	C(20)-C(19)-C(18)	119,61(13)
C(5)-C(10)-H(10)	117,1(10)	C(20)-C(19)-H(19)	120,8(9)
C(9)-C(10)-H(10)	123,8(10)	C(18)-C(19)-H(19)	119,6(9)
C(3)-C(11)-C(12)	112,17(12)	C(19)-C(20)-C(21)	120,15(13)
C(3)-C(11)-H(11A)	107,2(11)	C(19)-C(20)-H(20)	121,4(10)
C(12)-C(11)-H(11A)	112,7(11)	C(21)-C(20)-H(20)	118,4(10)
C(3)-C(11)-H(11B)	109,5(9)	C(16)-C(21)-C(20)	120,97(13)
C(12)-C(11)-H(11B)	110,8(9)	C(16)-C(21)-H(21)	117,8(9)
H(11A)-C(11)-H(11B)	104,2(14)	C(20)-C(21)-H(21)	121,2(9)

9 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wistuba, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 14, 124-133.
- [2] E. Schindel-Bidinelli, *Strukturelles Kleben und Dichten*, Band 1, 1. Aufl., S. 9, Hinterwaldner Verlag, München **1988**.
- [3] Siehe [2], S. 136.
- [4] D. Urban, E. Wistuba, Anwendungen in der Klebstoffindustrie in *BASF – Our Best for Adhesives 1980-2000*, S. 10, BASF AG, Ludwigshafen **2000**.
- [5] *Kosmos* **1982**, 78 (3), 36-47.
- [6] M. Weiner, *Peter Moosleitners interessantes Magazin* **1996**, 19 (11), 80.
- [7] O. Bayer, H. Rinke, W. Stiefken, L. Orthner, L. Schild, *DRP 728 981*, **1937**.
- [8] Gebr. De Trey AG (P. Castan), *CH 211 166*, **1938**.
- [9] R. Faust, G. Knaus, A. Maelicke, U. Siemeling, *Chemie Rekorde*, 2. Aufl., S. 184 ff, Wiley-VCH, **1999**.
- [10] Verband Kunststoffherzeugender Industrie e.V., *Jahresbericht 1998*, **1999**.
- [11] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Paperback-Ausgabe, Band 3, S. 2251, Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- [12] Siehe [11], S. 2252.
- [13] Siehe [2], S. 13.
- [14] Siehe [2], S. 41 ff.
- [15] Siehe [2], S. 86.
- [16] M. Staudt, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [17] Siehe [2], S. 124 f.
- [18] Siehe [2], S. 126 f.
- [19] D. Stoye, W. Freitag, *Lackharze*, S. 184, Carl Hanser Verlag, München **1996**.
- [20] O. Bayer, E. Müller, *Angew. Chem.* **1960**, 72 (24), 934-939.
- [21] J. Berger, F. Huntjens, *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, 76/77, 109-122 (Nr. 1116).
- [22] D. Dieterich, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. **1952-1986**, Vol. E 20, S. 1659-1689.

- [23] G. Festel, A. Proß, H. Stepanski, H. Blankenheim, R. Witkowski, *Adhäsion* **1997**, *41* (5), 16-20.
- [24] Siehe [2], S. 15.
- [25] S. Barwich, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1999**.
- [26] B. Meyer-Roscher, J. Barwich, U. Duesterwald, A. Zosel, Radiation curable acrylic systems in *BASF – Our Best for Adhesives 1980-2000*, S. 304, BASF AG, Ludwigshafen **2000**.
- [27] W. Brockmann, *Adhäsion* **1969**, *13*, 335-342, 448-460.
- [28] W. Brockmann, *Adhäsion* **1970**, *14*, 52-68, 250-252.
- [29] W. Brockmann, *Adhäsion* **1975**, *19*, 34-39.
- [30] Siehe [2], S. 21.
- [31] Siehe [2], S. 205 f.
- [32] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59* (9), 257-272.
- [33] A. Wurtz, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *71*, 326-342.
- [34] A. W. Hofmann, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *74*, 1-33.
- [35] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *J. Chem. Educ.* **1957**, *34* (4), 158-165.
- [36] B. Meyer-Roscher, A. Burghardt, U. Licht, E. Wistuba, Storage-stable aqueous polyurethane dispersions in *BASF – Our Best for Adhesives 1980-2000*, S. 186, BASF AG, Ludwigshafen **2000**.
- [37] Siehe [19], S. 186 ff.
- [38] G. Festel, A. Proß, H. Stepanski, H. Blankenheim, R. Witkowski, *Adhäsion kleben & dichten* **1997**, *41* (5), 16-20.
- [39] H. Stadlinger, *Chem.-Ztg.* **1943**, *67*, 171-177.
- [40] D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, *76/77*, 79-107 (Nr. 1114).
- [41] C. Nägeli, A. Tyabji, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 931-957.
- [42] C. Nägeli, A. Tyabji, *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 142-160.
- [43] Siehe [19], S. 228.
- [44] J. O. Schulenburg, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1999**.
- [45] H. Lloyd Snape, *J. Chem. Soc.* **1886**, *49*, 254-260.
- [46] M. Koch, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- [47] Z. W. Wicks Jr., *Prog. in Org. Coat.* **1975**, *3*, 73.
- [48] Z. W. Wicks Jr., *Prog. in Org. Coat.* **1981**, *9*, 3.
- [49] A. Mühlebach, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 753-765.
- [50] J. A. Frump, *Chem. Rev.* **1971**, *71*(5), 483-505.

- [51] K. Glattfeld, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1996**.
- [52] Siehe [51], S. 24 und hierin zitierte Literatur.
- [53] K. Glattfeld, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1993**.
- [54] K.-H. Hentschel, E. Jürgens, *Coating* **1992**, 317.
- [55] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, 131, 118-119.
- [56] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie I*, 2. überarbeitete Auflage, S. 362 f, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1986**.
- [57] W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 475-481.
- [58] R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489-510.
- [59] T. L. Johnson, *J. Coat. Technol.* **1995**, 67 (849), 41-47.
- [60] T. L. Johnson, *Eur. Coat. J.* **1996**, 3, 258-262.
- [61] M. D. Hoffman, M. J. Hourani, T. L. Johnson, *Waterborne, Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium* **1996**, 516-527.
- [62] D. A. Wicks, S. M. Lee, A. D. Meltzer, L. D. Venham, P. E. Yeske, *Waterborne, Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium* **1995**, 69-77.
- [63] D. A. Wicks, P. E. Yeske, *ACS Symposium Series* **1996**, 640, 234-246.
- [64] M. Aoki, M. Kamiyama, T. Nagata, H. Sakaguche, R. Ichii, *Proceedings of the Polyurethanes World Congress* **1993**, 341-346.
- [65] G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1967**, A1 (7), 1251-1258.
- [66] K. Taguchi, F. H. Westheimer, *J. Org. Chem.* **1971**, 36 (11), 1570-1572.
- [67] E. P. Kyba, *Org. Prep. Proc.* **1970**, 2, 149-156.
- [68] R. Carlson, U. Larsson, L. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 1211-1214.
- [69] F. Texier-Boullet, *Synthesis* **1985**, 6-7, 679-681.
- [70] A. Reitz, M. Verlander, M. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 751-752.
- [71] A. Saoudi, A. Benguedach, H. Benhaoua, *Synth. Commun.* **1995**, 25 (16), 2349-2354.
- [72] A. F. Al-Sayyab, A. Lawson, J. O. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 411-415.
- [73] C. Moureau, G. Mignonac, *Compt. rend.* **1913**, 156, 1801-1806.
- [74] A. Streitwieser jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, 2. Nachdruck der 1. Auflage, S. 583, VCH, Weinheim **1990**.
- [75] P. Grammaticakis, *Compt. rend.* **1940**, 210, 716-718.
- [76] M. Montagne, G. Rousseau, *Compt. rend.* **1933**, 196, 1165-1167.
- [77] J. W. LeMaistre, A. E. Rainsford, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1939**, 4, 106-110.

- [78] M. Busch, F. Falco, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2557.
- [79] M. Busch, M. Fleischmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2553-2564.
- [80] G. Reddelien, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53 B, 355-358.
- [81] V. E. Haury, U. S. Patent 2,692,284; *C. A.* **1955**, 49, 15946.
- [82] W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 213-214.
- [83] C. Zwiener, L. Schmalstieg, M. Sonntag, K. Nachtkamp, J. Pedain, *Farbe + Lack* **1991**, 97 (12), 1052-1057.
- [84] M. Bock, R. Halpaap, *Farbe + Lack* **1987**, 93 (4), 264-267.
- [85] C. Wilhelmi, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1996**.
- [86] R. Richter, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 938-944.
- [87] H. Ulrich, R. Richter, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry Volume VI*, S. 280-315, Academic Press, New York **1971**.
- [88] N. A. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2440-2444.
- [89] O. Tsuge, T. Hatta, M. Kuwata, T. Yamashita, A. Kakehi, *Heterocycles* **1996**, 43 (19), 2083-2090.
- [90] J. P. Chupp, E. R. Weiss, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2357-2364.
- [91] K. Harada, Y. Mizoe, J. Furukawa, S. Yamashita, *Die Makrom. Chem.* **1970**, 132, 295-304.
- [92] G. Reddelien, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 388, 165-199.
- [93] H. Ahlbrecht, S. Fischer, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2837-2848.
- [94] H. Saitô, K. Nukada, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3313-3320.
- [95] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie*, 9. Aufl. S. 428, VCH, Weinheim **1988**.
- [96] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., S. 533, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1988**.
- [97] A. Ariza-Castolo, M. Angeles Paz-Sandoval, R. Contreras, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 520-526.
- [98] H. O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* **1973**, 7, 295-383.
- [99] J. Bjorgo, D. R. Boyd, C. Watson, W. B. Jennings and D. M. Jerina, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1974**, 2, 1081-1084.
- [100] D. R. Boyd, W. B. Jennings, L. C. Waring, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 992-995.
- [101] D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 36-50.
- [102] H. A. Staab, F. Vögtle, A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 697-702.

- [103] E. Wiederholt, *Differenzthermoanalyse (DTA) im Chemieunterricht*, Aulis Verlag, Deubner & Co., Köln **1981**.
- [104] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin **1989**.
- [105] G. Menges, *Werkstoffkunde der Kunststoffe*, 2. Aufl., S. 116, Carl Hauser Verlag, München, Wien **1985**.
- [106] R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489-510.
- [107] H. Ulrich, *Accounts Chem. Res.* **1969**, 2, 186-192.
- [108] D. H. Clemens und W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 767-769.
- [109] J. Moszew, A. Inasinski, *Roczniki chemii* **1960**, 34, 1173-1176.
- [110] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., S. 42, Thieme Verlag, Stuttgart **1991**.
- [111] W. J. Broda, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1984**.
- [112] D. Armesto, M. J. Ortiz, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1986**, 1, 2024.
- [113] Eun-Jeong Seo, Kye-Young Kim, Sueg-Geun Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, 15(10), 911-913.
- [114] L. A. Kayukova, K. B. Erzhanov, Z. N. Umarova, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* (Engl. Transl.) **1988**, 24(1), 127-135.
- [115] D. J. Sikkema, E. Molenaar, D. B. van Guldener, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1976**, 95(6), 154-156.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Wilhelmi
Geburtsdatum: 25.07.1968
Geburtsort: Bielefeld
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975 – 1979 Grundschule in Bielefeld
1979 – 1988 Max-Planck-Gymnasium in Bielefeld
06/1988 Abitur

Wehrdienst

07/1988 – 09/1989 Grundwehrdienst in Hamburg

Hochschulausbildung

10/1989 – 07/1996 Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Bielefeld
11/1991 Diplom-Chemiker-Vorexamen
11/1995 Diplom-Chemiker-Hauptexamen
01/1996 – 06/1996 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema:
*Syntheseoptimierung zur Herstellung von Bisketiminen im
technischen Maßstab*
unter Anleitung von Prof. Dr. H. Brockmann
anschließend Aufnahme des Promotionsvorhabens
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Brockmann

Berufstätigkeit

11/1996 – 04/1998 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Bielefeld
04/1998 – 09/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bielefeld