

**Modellreaktionen zur
Modifizierung aromatischer Polyamide**

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

vorgelegt von
Thomas Hanhörster
aus Gütersloh

Bielefeld 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Brockmann
2. Gutachter: Prof. Dr. N. Sewald

Eingereicht am: 21.05.2001

Tag der mündl. Prüfung: 29.06.2001

Damit das Mögliche entsteht, muss
immer wieder das Unmögliche
versucht werden.

Hermann Hesse (1877 – 1962)

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis Mai 2001 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Brockmann angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Brockmann, danke ich für die interessante, praxisbezogene Themenstellung. Die vielen persönlichen Diskussionen und Anregungen aber auch die Möglichkeit zur freien Umsetzung eigener Forschungsideen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Darüber hinaus richtet sich mein herzlicher Dank an

- die Firma DuPont de Nemours & Co, insbesondere Herrn Dr. S. Rebouillat für die großzügige finanzielle und materielle Unterstützung sowie die sachlichen und informativen Diskussionen,
- Herrn G. Lipinski und Herrn P. Mester für die Messung der NMR-Spektren,
- Herrn Dr. M. Letzel und Herrn E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen,
- Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen,
- Frau B. Michel für die Anfertigung der Elementaranalysen,
- Herrn J. Krümborg und Herrn D. Meyer für die interessierte und hilfreiche Mitarbeit im Rahmen von Blockpraktika.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC II danke ich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Faserverbundwerkstoffe	3
2.1 Einführung	3
2.2 Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen	4
3 Fasermaterialien	6
3.1 Einführung	6
3.2 Aromatische Polyamidfasern	8
3.2.1 Allgemeines	8
3.2.2 Polymersynthese und Herstellung von Aramidfasern	9
3.2.3 Struktur von PPD-T-Fasern	12
3.2.4 Eigenschaften und Anwendungen von Aramidfasern	14
4 Matrixwerkstoffe	16
4.1 Einführung	16
4.2 Epoxidharze	17
4.3 Polyimidharze	20
5 Faser-Matrix-Adhäsion	22
5.1 Einführung	22
5.2 Adhäsionsmechanismen	24
5.2.1 Benetzbarkeit und Adsorption	24
5.2.2 Interdiffusion	24
5.2.3 Mikromechanische Verklammerung	25
5.2.4 Chemische Bindungen	25
5.3 Haftung an Glas- und Kohlenstofffasern	26
5.4 Haftung an Aramidfaseroberflächen	27
5.5 Oberflächenmodifizierung aromatischer Polyamide	29
5.5.1 Plasmabehandlung	29
5.5.2 Organisch-chemische Methoden	30

6 Zielsetzung	33
7 Die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz	35
7.1 Einführung	35
7.2 Aromatische Tetraamide als Modellsubstanzen	37
7.3 Syntheseplanung und Durchführung	38
7.4 Die spektroskopische Untersuchung der Modellsubstanzen	41
7.4.1 Einführung	41
7.4.2 Die ¹ H-NMR-Spektroskopie der modifizierten Modellsubstanzen	42
7.5 Konsequenz für die ¹ H-NMR-Spektren von modifiziertem PPD-T	45
7.6 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)-amino]-phenyl}-terephthalamid	46
8 Modifizierung mit Oxalylchlorid	50
8.1 Einführung	50
8.2 Zielsetzung und Syntheseplanung	51
8.3 Die Reaktion von Amiden mit Oxalylchlorid	52
8.3.1 Allgemeines	52
8.4 Modifikationsreaktionen von 4,4'-Dimethylbenzanilid	53
8.4.1 Umsetzung von 4,4'-Dimethylbenzanilid mit Oxalylchlorid	53
8.5 Modellreaktionen mit dem Oxazolidinium-4,5-dion-chlorid	57
8.5.1 Umsetzungen mit Alkoholen	57
8.5.2 Umsetzungen mit Aminen	61
8.6 Abschließende Beurteilung der Modifizierung mit Oxalylchlorid	63
9 Modifizierung über Imidsäurechloride	65
9.1 Imidsäurechloride zur Modifizierung aromatischer Polyamide	65
9.2 Darstellung von Imidsäurechloriden	65
9.3 Reaktivität der Imidsäurechloride	66
9.4 Die verwendeten Modellsubstanzen	68
9.5 Modifizierung der Modellsubstanzen über Imidsäurechloride	70
9.6 Syntheseplanung	73
9.6.1 Syntheseplan für Imide	73
9.6.2 Syntheseplan für funktionalisierte Alkyldiene	73

9.6.3 Synthesepfad für N-aryl-substituierte Amide	73
9.6.4 Synthesepfad für Amidine	74
9.7 Synthese der aktivierten Modellsubstanzen	75
9.8 Funktionalisierung der aktivierten Modellsubstanzen	76
9.8.1 Umsetzung mit Carbonsäuresalzen	76
9.8.2 Umsetzung mit Malonestern	78
9.9 Darstellung von N-arylsubstituierten Amidinen	82
9.9.1 Einführung	82
9.9.2 Spektroskopie der Imidsäureester	84
9.9.3 Darstellung tertiärer Amide mit freier phenolischer OH-Gruppe	88
9.9.4 Darstellung eines tertiären Amids mit benzylicchen OH-Gruppen	96
9.9.5 Darstellung tertiärer Amide mit freien Carboxyfunktionen	98
9.10 Darstellung von disubstituierten N ¹ ,N ^{1'} -1,4-Phenylen-bis-benzamidinen	99
9.10.1 Einführung	99
9.10.2 Die NMR-Spektroskopie der Amidine	100
9.10.3 Röntgenstrukturanalyse von N ² ,N ^{2'} -Dimethyl-N ² ,N ^{2'} - diphenyl-N ¹ ,N ^{1'} -1,4-phenylen-bis-benzamidin	107
9.10.4 Darstellung von Amidinen mit freien Hydroxyfunktionen	109
9.10.5 Darstellung von Amidinen mit freien Carboxyfunktionen	114
9.10.6 Darstellung von Amidinen mit freien Aminofunktionen	116
9.10.7 Synthese eines Amidins mit verkappter Isocyanatfunktion	122
10 Zusammenfassung und Ausblick	126
11 Experimenteller Teil - Allgemeines	133
12 Spezieller Teil	134
12.1 Synthese der modifizierten Modell-Tetraamide	135
12.2 Modifizierungen von 4,4'-Dimethylbenzanilid mit Oxalylchlorid	141
12.3 Darstellung der Modelldiamide	150
12.4 Darstellung der Bis-benzimidisäurechloride	152
12.5 Umsetzung mit Natriumbenzoat	153
12.6 Umsetzung mit Diethylnatriummalonat	154
12.7 Synthese von Imidsäureestern	157

12.8 Synthese N-arylsubstituierter Amide via Imidsäureester und Chapman-Umlagerung	159
12.9 Umsetzungen des Bis-benzimid säurechlorides mit aromatischen Amin en	175
12.10 Umsetzungen des Bis-benzimid säurechlorides mit aliphatischen Amin en	186
12.11 Umsetzungen des Bis-benzimid säurechlorides mit aliphatischen Aminoalkoholen	188
12.12 Umsetzungen des Bis-benzimid säurechlorides mit aliphatischen Diaminen	190
13 Anhang	194
Abkürzungsverzeichnis	194
Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen	195
14 Literaturverzeichnis	202

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

„Die Zukunft hat einen Namen: Das Zeitalter der Polymere“. Dieser Titel einer Broschüre des Verbandes der kunststofferzeugenden Industrie e.V. ist möglicherweise stark pointiert, doch zeigt sich hierin der große Einfluss, der bestimmten Werkstoffen dem technologischen Fortschritt beigemessen wird^[1]. Unbestreitbar ist, dass polymere Werkstoffe auch in Zukunft immer stärker an Bedeutung gewinnen werden. Unter den polymeren Werkstoffen sind vor allem Verbundwerkstoffe geeignet, Einsatzbereiche zu erschließen und weiterzuentwickeln, in denen bisher metallische Werkstoffe eingesetzt wurden.

Verbundwerkstoffe sind Materialien, die aus mehreren Phasen mit meist stark verschiedenen Eigenschaften zusammengesetzt sind und dadurch ein völlig neues Eigenschaftsprofil erhalten. Geht man von dieser allgemeinen Definition aus, so finden sich viele Beispiele für Verbundwerkstoffe in der Natur, so z. B. in Pflanzenstängeln, in Holz oder Knochen. Die mengenmäßig bedeutsamsten vom Menschen hergestellten Verbundwerkstoffe dürften stahlarmierter Beton und verstärkte Elastomere im Reifensektor sein^[2].

Unter Verbundwerkstoffen werden im folgenden in einer engeren Definition polymere Werkstoffe aus einer Polymermatrix und eingelagerten Verstärkungsfasern verstanden. Durch die gezielte Kombination von verschiedenen Materialien werden Eigenschaften erreicht, die mit keiner der Komponenten allein zu erzielen wären. Der Begriff der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe bezieht sich auf die Verwendung von endlosen, hochfesten Fasermaterialien wie Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Aramidfasern in hochfesten und thermisch stabilen Polymermatrices wie Epoxidharzen.

Der Hauptgrund für das starke Interesse an Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen ist ihr außergewöhnliches Eigenschaftsprofil, welches sich durch hohe mechanische Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte auszeichnet. Des weiteren können Bauteile durch die gezielte Wahl von Matrixpolymer und Verstärkungsfaser auf ihre Anwendung hin optimiert werden, d. h. die Bauteile werden „maßgeschneidert“.

Die ersten faserverstärkten Kunststoffe gehen auf das Jahr 1907 zurück, als es *L. H. Baekeland* gelang, Phenol-Formaldehyd-Harze gezielt herzustellen und mit Asbestfasern oder Holzmehl zu verstärken. Diese Produkte wurden abgelöst durch die Entwicklung von Glasfasern und ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harze) zwischen 1930 und 1935, die zum entscheidenden Durchbruch der faserverstärkten Kunststoffe führten. Im Jahr 2000 schließlich überschritt die Gesamtproduktionsmenge glasfaserverstärkter Kunststoffe in Europa erstmals

1 Million Tonnen^[3]. Relativ neue Industriezweige, wie die Herstellung von Windkraftanlagen mit ihrem Marktwachstum von derzeit 50 %, sorgen für eine starke Nachfrage nach Glasfasern als preiswertem Verstärkungsmaterial. Die 1938 patentierten Epoxidharze stellen heute aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und der Möglichkeit zur gezielten Einstellung der Werkstoffeigenschaften das wichtigste polymere Matrixmaterial dar. Mit der Entwicklung und Produktion der Kohlenstofffasern (Union Carbide, 1959) und der Aramidfasern (DuPont, 1971) sind die Grenzen der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe weiter verschoben worden.

Die Luft- und Raumfahrtindustrie hat in besonderer Weise von der Entwicklung der Faserverbundwerkstoffe profitiert und ihr gleichzeitig Impulse gegeben. In der ersten Entwicklungsphase lag der Schwerpunkt zunächst bei Anwendungen in Militärflugzeugen und in Raumfahrtgeräten. Seit Ende der siebziger Jahre werden Faserverbundbauteile in zunehmendem Maße auch in zivilen Flugzeugen eingesetzt, wobei allerdings Aluminium auch in naher Zukunft dominierend sein dürfte. Das Passagierflugzeug Boeing 767 enthält zum Beispiel Faserverbundbauteile mit einem Gesamtgewicht von 920 kg, davon 426 kg aus kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK), rund 250 kg aus Aramid-FK und etwa 240 kg Hybridbauten^[4].

Mit dem ersten Segelflugzeug in Faserverbundbauweise, dem 1957 erbauten Phönix, setzte die Entwicklung der Hochleistungssegelflugzeuge ein. Die heute serienmäßig gebauten Spannweiten von über 20 m bei geringer Flügeldicke sind erst durch die Verwendung von Faserverbundwerkstoffen möglich.

Ein wichtiger Industriezweig hat allerdings bisher von der Entwicklung der Faserverbundwerkstoffe wenig profitiert: Die Automobilindustrie. Zwar entfallen 10 – 15 % des Fahrzeuggewichtes auf Kunststoffe, doch findet man größere Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen lediglich in Kleinserien oder im Motorsport. Dies ist u. a. auf das Fehlen von Fertigungsanlagen und von sinnvollen Recyclingverfahren zurückzuführen.

Da in naher Zukunft nicht mit der Entwicklung vollkommen neuer Fasermaterialien zu rechnen ist, besteht ein Ziel der heutigen Forschung darin, die Eigenschaften der bekannten Fasermaterialien zu variieren und zu verbessern. Dies geschieht zum Beispiel durch Veränderungen im Herstellungsprozess. Da ein wichtiger Aspekt bei der Auslegung von Faserverbundwerkstoffen das Zusammenspiel von Faser- und Matrixmaterial ist, kommt der Untersuchung der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen besondere Bedeutung zu. In der Beeinflussung der Faser-Matrix-Grenzschicht liegt ein möglicher Weg zu einer weiteren Steigerung der Leistungsfähigkeit von modernen Faserverbundwerkstoffen.

2 Faserverbundwerkstoffe

2.1 Einführung

Als Faserverbundwerkstoffe bezeichnet man allgemein Werkstoffe, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen, von denen eine in Faserform vorliegt und in die umgebende Komponente - die Matrix - eingebettet ist^[5]. Der Grundgedanke bei der Entwicklung von Faserverbundwerkstoffen ist die Schaffung von Materialien, die in der Summe der Eigenschaften denen der Einzelkomponenten überlegen sind und die an den jeweiligen spezifischen Anwendungsbereich genau angepasst sind. Je nach verwendetem Matrixmaterial unterscheidet man Keramik-, Metall- und Polymermatrixverbunde. Im folgenden sollen lediglich Faserverbundwerkstoffe mit Polymermatrix betrachtet werden.

Grundsätzlich teilt man polymere Faserverbundwerkstoffe in zwei Haupttypen ein. Zum einen sind dies kurzfaser- und wirrfaserverstärkte Werkstoffe und zum anderen Faserverbundwerkstoffe, deren Fasern endlos und gerichtet vorliegen. Man bezeichnet Verbundwerkstoffe, deren Faserkomponente aus endlosen, hochfesten und gerichteten Fasern besteht und deren Matrix thermisch und mechanisch hoch belastbar ist, auch als Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe.

Die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden aromatischen Polyamidfasern (Aramidfasern) gehören heute neben Kohlenstofffasern, Glasfasern und Polyethylenfasern zu den wichtigsten Fasermaterialien der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe.

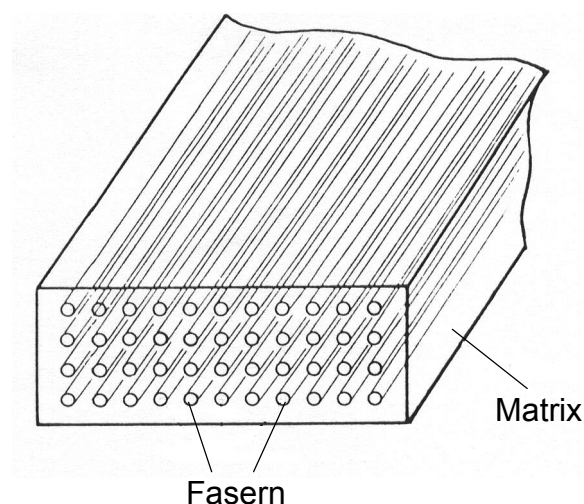


Abb. 2-1: Grundaufbau von faserverstärkten Polymeren.

2.2 Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen

Das Werkstoffverhalten der Faserverbundwerkstoffe wird wesentlich bestimmt durch die anisotrope (gerichtete) Anordnung der in der Matrix eingebetteten Fasern. Die mechanischen Eigenschaften in Faserlängsrichtung sind wesentlich abhängig von der Art, Anordnung und Menge der im Verbundwerkstoff vorhandenen Fasern. Hingegen wird die Zugfestigkeit senkrecht zu den Fasern fast ausschließlich durch die Matrix und deren Haftung auf der Faseroberfläche bestimmt. Diese Anisotropie ist gerade bei aramidfaserverstärkten Kunststoffen (AFK) im Vergleich zu glasfaser- und kohlefaserverstärkten Kunststoffen sehr stark ausgeprägt^[6]. Bei der Konstruktion von Faserverbundwerkstoffen bietet sich die Möglichkeit, die Anisotropie gezielt hinsichtlich der geforderten Eigenschaften zu nutzen, d. h. den Faserverbund in der zu erwartenden Belastungsrichtung auszulegen.

Bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen ergibt sich als einfachste Anordnung die Unidirektionalschicht (UD-Laminat). Hier sind die von der Matrix umgebenden Fasern geradlinig und parallel zueinander angeordnet. Das UD-Laminat weist den größten Grad an Anisotropie auf, d. h. hier ist die Festigkeit in Faserrichtung maximal, während sie quer dazu relativ gering ist. Dagegen weist das multidirektionale (quasiisotrope) Laminat eine fast richtungsunabhängige Festigkeit auf, die allerdings nur bei einem Drittel des Wertes für das UD-Laminat liegt.

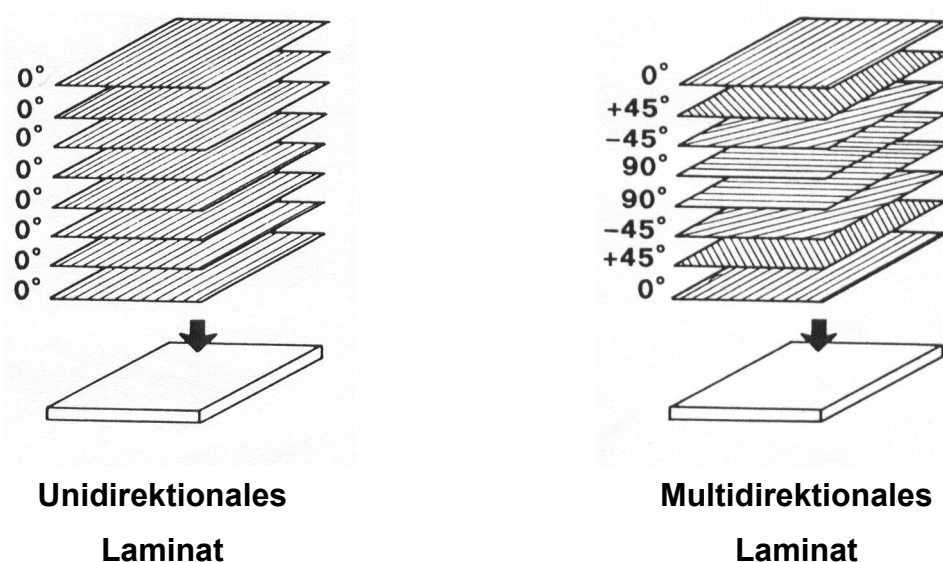


Abb. 2-2: Schematischer Aufbau von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen.

Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe konkurrieren aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in vielen Einsatzgebieten in zunehmendem Maße mit metallischen Werkstoffen. Als wesentliche Vorteile von Faserverbundwerkstoffen gegenüber metallischen Werkstoffen sind zu nennen^[7]:

- Höhere spezifische Festigkeit und Steifigkeit
- Bessere Ermüdungseigenschaften
- Höhere Korrosionsresistenz
- Höhere Schadenstoleranz
- Größere Flexibilität beim Design der Werkstücke

Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe werden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils insbesondere dort eingesetzt, wo eine große Festigkeit bei geringem Strukturgewicht erreicht werden soll. Daher ist die Luftfahrt einer der Bereiche, der stark von der Entwicklung der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe profitiert hat und auch wesentliche Impulse zu ihrer Weiterentwicklung gegeben hat. Im Bereich der Großraum-Passagierflugzeuge erfolgt aufgrund der langen Entwicklungszyklen und der hohen Anforderungen an Gebrauchstüchtigkeit und Lebensdauer allerdings nur ein langsamer Einzug der faserverstärkten Kunststoffe als strukturgebende Teile (Rumpf, Tragflügel usw.). Ein bekanntes Beispiel ist das aus kohlefaserverstärktem Kunststoff (CFK) hergestellte Seitenleitwerk des Airbus A 310 – 300. Beim Airbus A 320 werden darüber hinaus das Höhenleitwerk und bewegliche Teile des Tragflügels aus Faserverbundwerkstoffen gefertigt^[8]. Hybridverbundwerkstoffe aus Aramid- und Kohlefasern werden aufgrund ihres hervorragenden Eigenschaftsprofils von Boeing in den Modellreihen 767, 757 und 737 eingesetzt. Im Bereich der Sport- und Geschäftsflugzeuge sind Konstruktionen, bei denen auch Rumpf und Tragflügel aus faserverstärkten Kunststoffen bestehen, keine Seltenheit.

Ein weiterer Bereich, der wesentlich von der Entwicklung der Faserverbundwerkstoffe geprägt wurde, ist die Sportartikelindustrie. Hier sind es nicht nur spezielle Anwendungen bei Hochleistungssportgeräten, sondern auch bei Massensportartikeln. So reicht ihr Einsatzgebiet von der Hochseesegeljacht über Ski bis zu Angelruten.

Auf die speziellen Anwendungsgebiete der aromatischen Polyamidfasern wird später detailliert eingegangen.

3 Fasermaterialien

3.1 Einführung

Die in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen eingesetzten Fasermaterialien müssen hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften spezielle Anforderungen erfüllen. In erster Linie sind dies eine hohe Zugfestigkeit und hohe Steifigkeit bei geringem spezifischem Gewicht, um hohe gewichtsbezogene mechanische Eigenschaftswerte zu erreichen. Fasermaterialien mit einer größeren Dehnfähigkeit als 5 % (d. h. Längenänderung bis zum Bruch > 5 % der ursprünglichen Länge) sind als verstärkende Elemente ungeeignet, weil sie sich bei Beanspruchung zu sehr verformen und wegen Kriechens die notwendige Maßbeständigkeit eines Bauteils gefährden. Diejenigen Fasertypen, die in hohem Maße diesen Ansprüchen genügen, sind auf eine recht kleine Anzahl beschränkt. Unter den anorganischen Fasertypen sind dies die Glasfasern und Kohlenstofffasern. Obwohl es eine große Vielzahl organischer Synthesefasern gibt, werden aufgrund mangelnder Zugfestigkeit und zu hoher Dehnfähigkeit nur wenige organische Synthesefasern den Ansprüchen als Verstärkungselement für Polymere gerecht. Neben den Aramidfasern sind hier nur Polyethylenfasern geeignet. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich von gebräuchlichen Fasermaterialien (Aramidfasern grau unterlegt).

Tabelle 1: Mechanische Kenndaten von verschiedenen Fasermaterialien^[9, 10].

Material	Dichte [g / cm ³]	Zugfestigkeit		E - Modul		Bruch- dehnung [%]
		absolut [N / mm ²]	spezif. [Nm / g]	absolut [kN / mm ²]	spezif. [kNm / g]	
Kohlefasern HM	1.87	2000	1100	350	185	0.5
S-Glasfasern	2.48	4800	1900	85	35	5
PPD-T-Fasern „Kevlar“	1.45	2700	1900	125	85	2
MPD-I-Fasern „Nomex“	1.38	600	450	10	8	22
HM- Polyethylenfasern	0.94	5000	5300	140	150	5
Konventionelle Polyesterfasern	1.38	700	500	10	7	15
Stahlfäden	7.85	1500	200	200	25	2

Der Vergleich der spezifischen (d. h. auf die Dichte bezogenen) Zugfestigkeiten und Elastizitätsmodul¹ zeigt die herausragende Stellung von PPD-T-Fasern („Kevlar“), sowie der Hochmodul-Polyethylenfasern innerhalb der organischen Synthesefasern. Lediglich Kohlenstofffasern können diese Eigenschaftswerte noch übertreffen.

Betrachtet man die spezifischen Eigenschaften der entsprechenden Epoxidharzverbunde verschiedener Faserarten, so werden die hervorragenden spezifischen Eigenschaften der Verbunde gegenüber metallischen Werkstoffen deutlich. Abbildung 3-1 gibt einen Überblick über die spezifischen Kennwerte verschiedener Hochleistungsverbunde^[5].

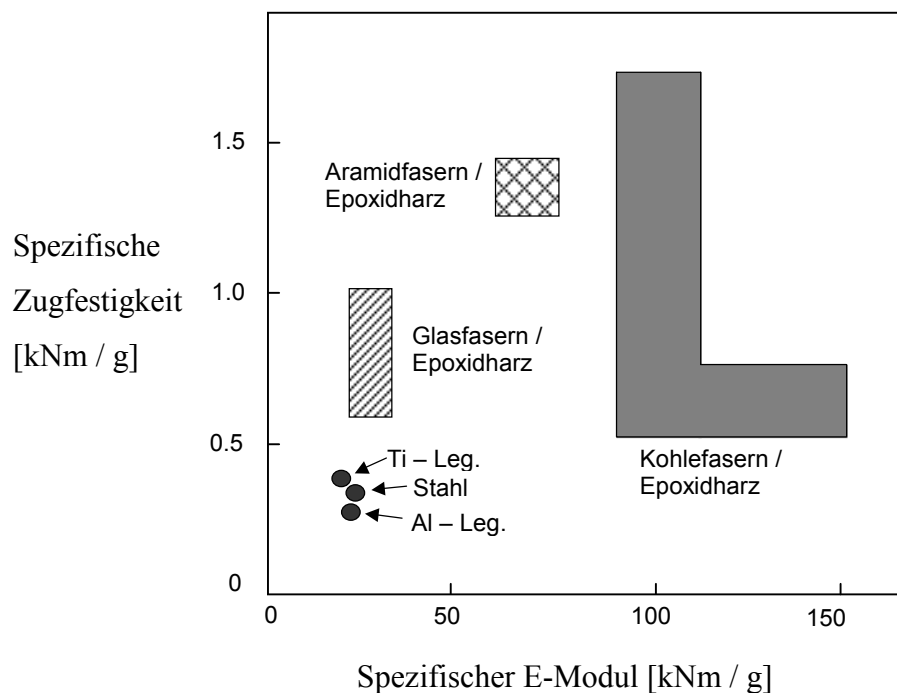


Abb. 3-1: Vergleich spezifischer Eigenschaftskennwerte unidirektionaler polymerer Hochleistungsverbundwerkstoffe mit hochfesten metallischen Werkstoffen.

Die Abbildung zeigt, dass die Hochleistungsverbundwerkstoffe aufgrund ihrer geringen Dichte den metallischen Werkstoffen deutlich überlegen sind. Unter den anorganischen Fasermaterialien nehmen die Kohlenstofffasern eine Spitzenstellung ein, während unter den organischen Synthesefasern die Aramidfasern - hier speziell Fasern aus Poly-(*p*-phenylen-terephthalamid), PPD-T 2 - herausragende Eigenschaften haben. Trotz ihrer geringeren Festigkeiten und Steifigkeiten runden Glasfasern das Eigenschaftsspektrum ab und sind vor allem wegen ihres relativ niedrigen Preises von großem technischen Interesse. Im folgenden wird auf die aromatischen Polyamidfasern näher eingegangen.

¹ Elastizitätsmodul: Quotient aus mechanischer Spannung [N/mm²] und auftretender Dehnung $\epsilon = \Delta l/l_0$.

3.2 Aromatische Polyamidfasern

3.2.1 Allgemeines

Aromatische Polyamide bilden aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften eine eigene Polymerklasse. Man bezeichnet sie in Abgrenzung von aliphatischen Polyamiden wie Nylon auch als Aramide. Es handelt sich dabei um lineare Polymere, deren aromatische Einheiten über Amidbindungen verknüpft sind.

Die allgemeine Definition der Aramide lässt eine Vielzahl möglicher Polymere zu. Aufgrund der vielversprechenden Möglichkeiten der aromatischem Polyamide ist durch die Wahl unterschiedlich substituierter Monomere eine große Zahl verschiedener aromatischer Polyamide untersucht worden^[11]. Allerdings werden nur zwei Typen kommerziell produziert und technisch eingesetzt. Es sind dies Poly(*m*-phenylenisophthalamid) **1** und Poly(*p*-phenylenterephthalamid) **2**.

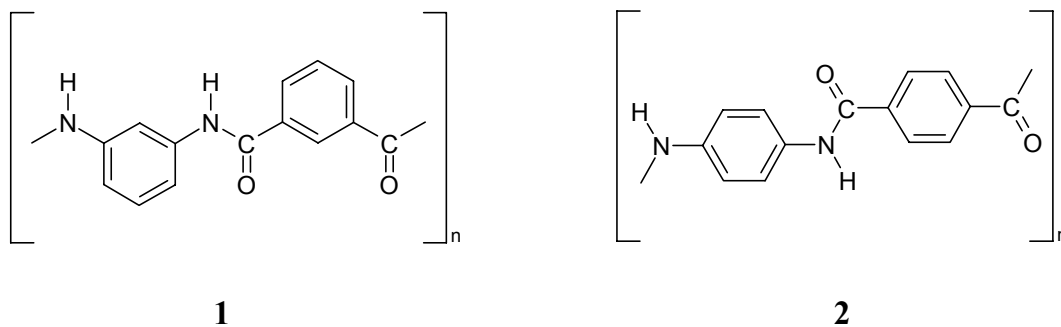


Abb. 3-2: Poly(*m*-phenylenisophthalamid) **1** und Poly(*p*-phenylenterephthalamid) **2**.

Poly(*m*-phenylenisophthalamid) **1**, nach den Monomeren *m*-Phenylendiamin **3** und Isophthalsäuredichlorid **4** kurz MPD-I, ist die erste, seit 1961 kommerziell produzierte, Aramidfaser. Sie wird von DuPont unter der Bezeichnung *Nomex* vertrieben und weist ausgezeichnete thermische und flammenresistente Eigenschaften auf.

Dem *meta*-verknüpften Polyamid folgte die Entwicklung und Kommerzialisierung des *para*-verknüpften Aramids Poly(*p*-phenylenterephthalamid) **2**, kurz PPD-T, welches unter den Bezeichnungen *Kevlar* (DuPont) oder *Twaron* (früher Akzo, heute Teijin) seit 1972 im Handel ist. Die hieraus hergestellten Fasern sind nicht nur besonders flammen- und hitzebeständig, sondern weisen auch außergewöhnlich gute Zugfestigkeiten und Elastizitätsmoduln bei gleichzeitig geringer Dichte auf. Auf die Anwendungsgebiete der Aramidfasern wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen.

3.2.2 Polymersynthese und Herstellung von Aramidfasern

Da die aromatischen Polyamide entweder nicht oder nur bei hohen Temperaturen unter Zersetzung schmelzen, ist die Herstellung durch Hochtemperatur-Polykondensation in der Schmelze nicht möglich. Deswegen macht man von Polykondensation in Lösungsmitteln Gebrauch.

MPD-I **1** wird nach dieser Methode durch die Polymerisation von *m*-Phenylendiamin **3** und Isophthalsäuredichlorid **4** hergestellt.

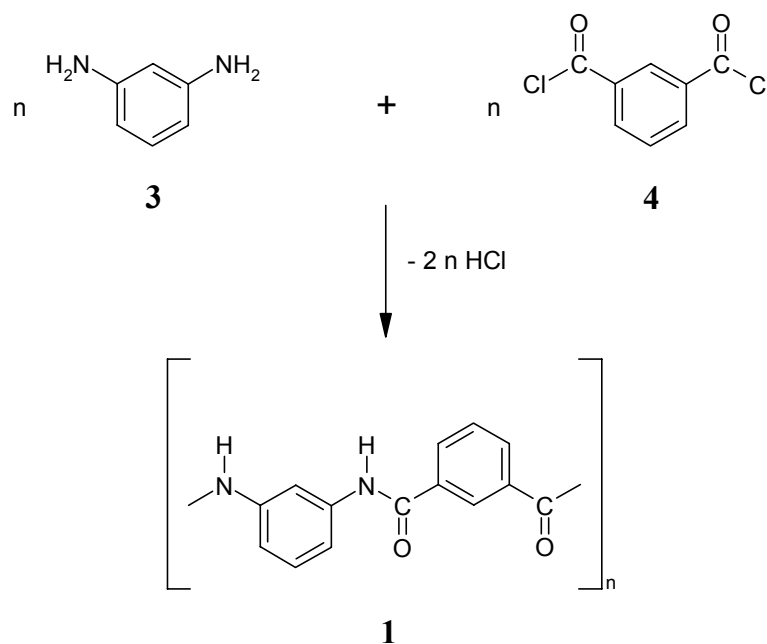


Abb. 3-3: Synthese von Poly(*m*-phenylenisophthalamid), MPD-I **1**.

Als Lösungsmittel zur Polykondensation aromatischer Polyamide werden bevorzugt aprotisch-polare, amidische Lösungsmittel wie Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) verwendet. Diese Lösungsmittel weisen sehr gute solvatisierende Eigenschaften auf. Darüber hinaus fungieren sie gleichzeitig als Basen und neutralisieren die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure. In vielen Fällen werden die Lösungseigenschaften durch den Zusatz von Salzen wie Lithiumchlorid oder Calciumchlorid verbessert^[12].

Die Darstellung der *para*-verknüpften aromatischen Polyamide erfordert wegen der äußerst geringen Löslichkeit besondere Bedingungen. Nur wenige Lösungsmittelsysteme sind geeignet, Polymere mit einem für die Faserverarbeitung ausreichend hohen Molekulargewicht zu solvatisieren. Das zunächst als Lösungsmittel verwendete HMPA wurde aufgrund seiner Toxizität durch ein NMP / CaCl₂ - Lösungsmittelgemisch ersetzt.

PPD-T **2** wird durch Lösungspolymerisation in einer typischen AA-BB-Polykondensation aus *p*-Phenylendiamin **5** und Terephthalsäuredichlorid **6** hergestellt.

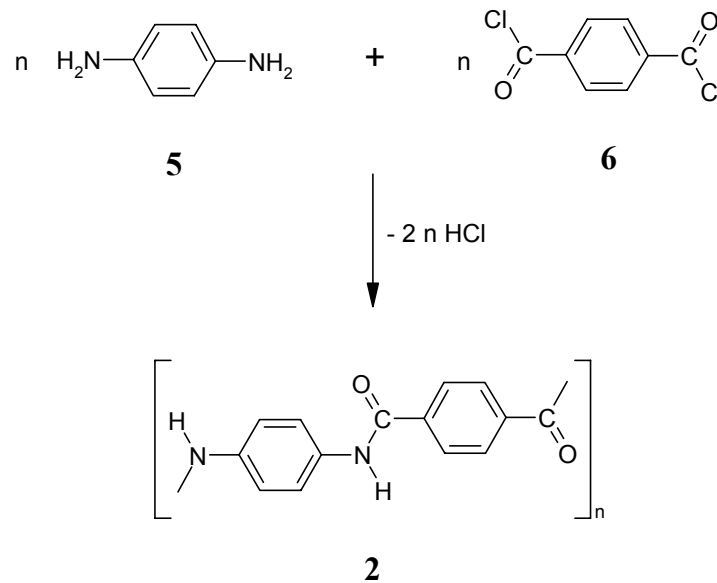


Abb. 3-4: Synthese von Poly(*p*-phenylterephthalamid), PPD-T **2**.

Das in Lösung vorliegende PPD-T **2** wird durch Zugabe von Wasser vollständig ausgefällt, abgetrennt und getrocknet. Zur Herstellung der PPD-T-Fasern wird das erhaltene Rohpolymer in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösungen verhalten sich oberhalb einer bestimmten Konzentration anisotrop. Dadurch verringert sich zum einen die Viskosität der Spinnlösung bei hohen Konzentrationen. Zum anderen erhöht sich die Vororientierung der Makromoleküle in diesem flüssigkristallinen Zustand weiter und wird in den festen Zustand übernommen^[13].

H. Blades fand, dass PPD-T **2** und Schwefelsäure einen kristallinen Komplex mit einer Polymerkonzentration von 20 % bilden. Dieser Komplex schmilzt bei etwa 70 °C und wird nach dem sogenannten Air-Gap-Verfahren versponnen^[14, 15].

Hierbei liegen die aufgrund der *para*-Anordnung der Monomeren und des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidbindung stäbchenförmigen Polymermoleküle zunächst in dem geschmolzenen PPD-T / H₂SO₄ - Komplex in flüssigkristallinen Domänen vor. Beim Verspinnen werden diese Domänen in der Spinndüse in Richtung der Faserachse vororientiert.

Obwohl nach dem Austritt aus der Spinndüse eine partielle Desorientierung zu beobachten ist, führen zusätzliche Scherkräfte im Luftspalt zu einer hohen Orientierung und kristallinen Anordnung der Polymerstränge in Richtung der Faserachse. Ein Wasserbad nimmt die

überschüssige Schwefelsäure auf. Erst durch dieses Spinnverfahren ist die Herstellung der Hochmodul-Aramidfasern möglich^[16, 17]. Durch Temperaturbehandlungen der Faser nach dem Verspinnen können die Fasereigenschaften weiter modifiziert werden.

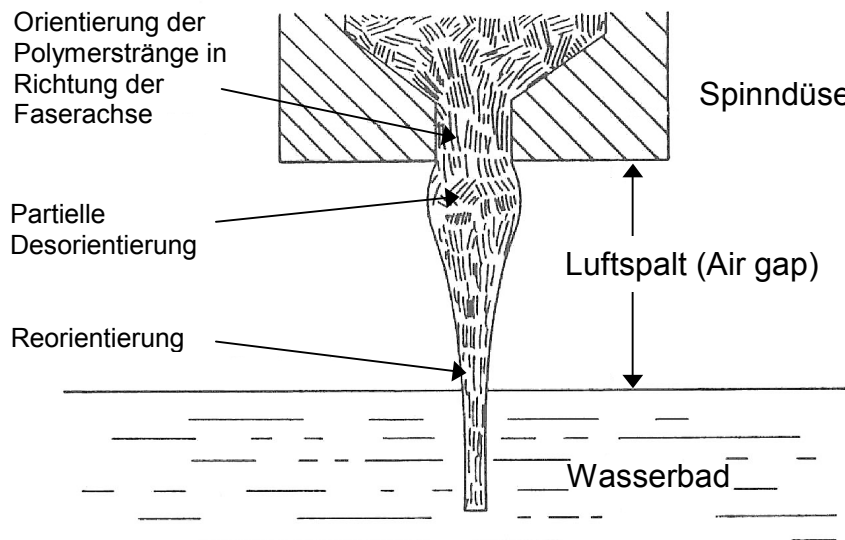


Abb. 3-5: Erzeugung der PPD-T-Faser nach dem Air-Gap-Verfahren.

Die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel für Poly(*p*-phenylenterephthalamid) **2** ist hinsichtlich ihrer Handhabung und Wiederaufarbeitung nicht unproblematisch. Daher wurden erhebliche Forschungsanstrengungen unternommen, die PPD-T-Fasern direkt aus der Reaktionslösung zu verspinnen, bzw. modifizierte Aramide zu synthetisieren, die in organischen Lösungsmitteln leichter löslich sind^[18, 13]. Die so gewonnenen Fasern weisen allerdings nicht die nach dem herkömmlichen Verfahren erzielbaren Festigkeiten auf.

3.2.3 Struktur von PPD-T-Fasern^[19, 20]

Die hervorragenden Eigenschaften der PPD-T-Fasern ergeben sich direkt aus dem beim Spinnprozess erhaltenen hochkristallinen und hochgeordneten Aufbau der Fasern, der im Bereich der organischen Synthesefasern - mit Ausnahme der Hochmodul-Polyethylenfasern - einmalig ist.

Northolt und *van Aartsen* haben auf der Basis von Röntgenbeugungsuntersuchungen der PPD-T-Faser und anhand der Kristallstrukturen von Modellsubstanzen ein Strukturmodell für die PPD-T-Faser vorgeschlagen. Danach beträgt der charakteristische Abstand zwischen den Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen der Amidgruppen benachbarter Polymerstränge 300 pm. Der Winkel $\text{NH}\cdots\text{O}$ beträgt 160° .

Als wesentlich für den hohen Orientierungsgrad wird daher das Auftreten von $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen angesehen, die die Moleküle in gestreckter Form in Richtung der Faserachse fixieren.

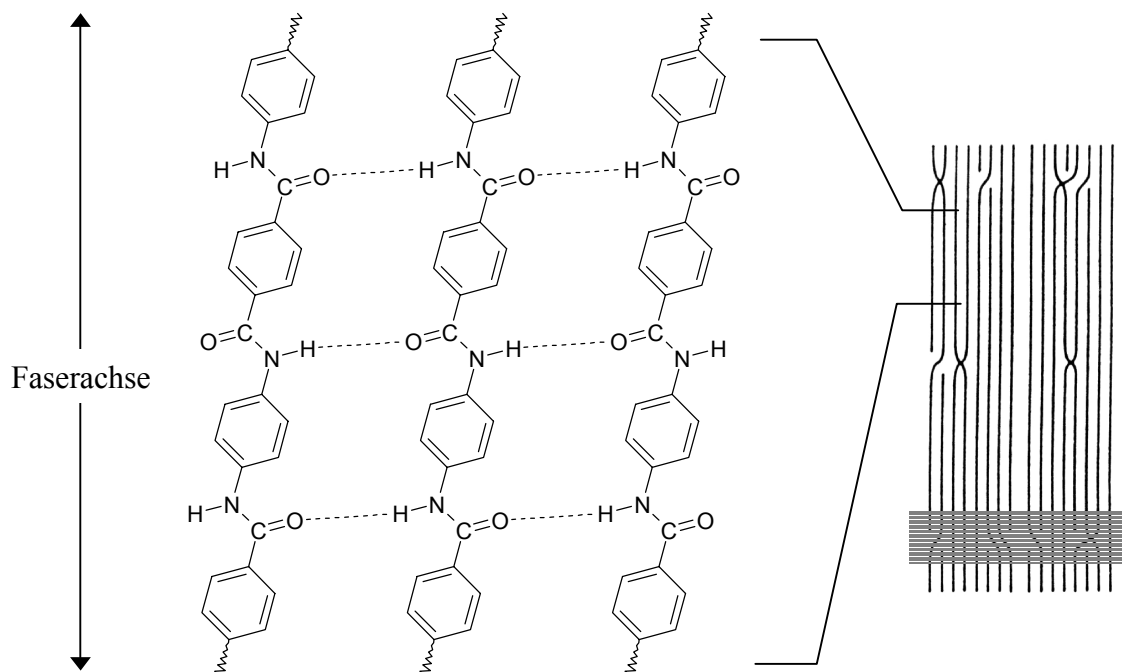


Abb. 3-6: Anordnung der über Wasserstoffbrücken fixierten Polymerstränge in Richtung der Faserachse und Strukturmodell mit Defektstruktur (grau unterlegt).

Anhand von Untersuchungen mit Transmissions-Elektronenmikroskopen konnte festgestellt werden, dass diese kristalline Ordnung in Richtung der Faserachse durch äquidistante Bänder im Abstand von 30 – 40 nm unterbrochen ist. Diese Bänder werden im Kristallstrukturmodell

der PPD-T-Faser als Defektstrukturen interpretiert, die senkrecht zur Faserachse verlaufen. Die Defektstrukturen werden allerdings von intakten Polymersträngen überbrückt, so dass die Festigkeit der Faser nicht stark beeinflusst wird. Die alternierend geordneten und fehlgeordneten flächenartigen Strukturen wiederum bilden Fibrillen mit einem Durchmesser von etwa 600 nm, welche sich in mikroskopischen Untersuchungen von gebrochenen Fasern zeigen^[21].

Diese Fibrillen bilden in einer übergeordneten radialen Anordnung eine sogenannte Faltblattstruktur („pleated sheets“), aus der die makroskopische Struktur der PPD-T-Faser hervorgeht. Das bedeutet, dass die kristallinen Flächen zwei alternierende, jeweils 250 nm lange Bänder in Richtung der Faserachse bilden. Diese Bänder sind in einem etwa gleichen jedoch entgegengesetzten Winkel in Bezug auf die Faserachse angeordnet und bilden so die Faltblattstruktur.

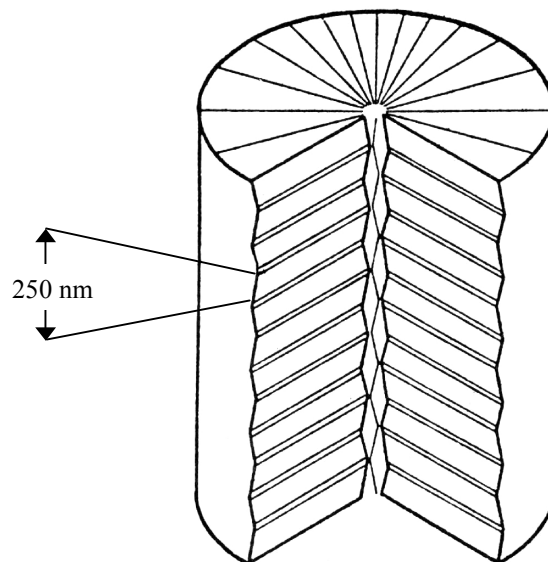


Abb. 3-7: Faltblattstruktur-Modell der PPD-T-Aramidfaser.

Darüber hinaus zeigen PPD-T-Fasern nach einem von *Morgan et al.* vorgeschlagenen Modell einen Unterschied in der Morphologie zwischen Kern und Außenschichten der Faser („Skin-Core-Struktur“). Hiernach sind die Fibrillen in den Außenschichten höher geordnet als in den Kernbereichen. Dieses Modell konnte durch neuere Untersuchungen bestätigt werden^[22]. Das Auftreten dieser Skin-Core-Struktur beeinflusst das Bruchverhalten und die Versagensmechanismen der PPD-T-Fasern und kann demnach bei der Untersuchung von Faser-Matrix-Haftungsmechanismen eine wichtige Rolle spielen (siehe Kapitel 5-4).

3.2.4 Eigenschaften und Anwendungen von Aramidfasern

Die Eigenschaften der Aramidfasern stehen in direktem Zusammenhang mit dem vorher besprochenen kristallinen und geordneten Aufbau der Faserstruktur. Die wichtigsten Eigenschaften, die die Verwendung von Aramidfasern in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen ermöglichen sind^[16]:

- Hohe Zersetzungstemperatur (550 °C, in N₂-Atmosphäre)
- Hohe Glasübergangstemperatur (> 375 °C)
- Relativ hohe thermische Stabilität
- Schwere Entflammbarkeit
- Geringe Dichte (ca. 1.45 g/cm³)
- Hohe spezifische Festigkeit und hoher Elastizitätsmodul
- Hohe Schlagzähigkeit
- Hohe chemische Beständigkeit
- Hohe Dimensionsstabilität über einen weiten Temperaturbereich

Demgegenüber stehen nachteilige Eigenschaften wie:

- Geringe Biege- und Druckfestigkeit
- Geringe UV-Beständigkeit
- Geringe Haftfähigkeit an organischen Polymermatrices

Über den Einsatz der Aramidfasern in Faserverbundwerkstoffen wurde oben bereits berichtet. Darüber hinaus sind für die PPD-T-Faser (*Kevlar*) drei weitere wichtige Einsatzgebiete zu nennen: Antibalistische Anwendungen, faserverstärkte Elastomere sowie Seile und Kabel.

Eine der bekanntesten Anwendungen der Kevlar-Aramidfaser ist sicherlich schussichere Kleidung. Durch die extrem hohe Schlagzähigkeit der Aramidfasergewebe sind Projektilen nicht in der Lage, die Gewebeschichten zu durchschlagen. Als weitere antibalistische Anwendung ist auch der Schutz von Raumfahrzeugen vor einschlagenden Partikeln zu nennen. So besteht die Hülle der internationalen Raumstation ISS aus einer inneren (druckerhaltenden) und äußeren Aluminiumhülle zwischen denen eine Kevlar-/Keramikfaserschicht eingebettet ist^[23].

Aramidfaserverstärkte Elastomere erfüllen eine Vielzahl von Anwendungen. Dabei ist die Anwendung als Verstärkungselement von Autoreifen dominierend. Aber auch in Keil- bzw. Zahnriemen und in Schläuchen dienen Aramidfasern als verstärkendes Element.

Die hohe Zugfestigkeit gepaart mit der geringen Dichte machen PPD-T-Fasern zu einem idealen Verstärkungselement von Seilen und Kabeln. In Glasfaserkabeln dienen Aramidfasern nicht nur im Kern des Kabels als kraftaufnehmendes Element, sondern ebenfalls als peripheres Verstärkungselement als Schutz gegen mögliche mechanische oder sonstige Beschädigungen.

Neben den bisher genannten Einsatzgebieten, die sich auf die Verwendung der endlosen Aramidfasern bezogen, kommt auch wirres kurzfaseriges Material zum Einsatz. Diese sogenannte Pulpe findet Anwendung in Brems- und Kupplungsbelägen sowie in hochtemperaturbeständigen Dichtungen. Hier konnte das gesundheitsschädliche Asbest weitgehend ersetzt werden.

Die MPD-I-Fasern (*Nomex*) weisen aufgrund ihres wenig kristallinen Aufbaus geringere Festigkeitswerte auf als PPD-T-Fasern. Bei Raumtemperatur liegen die Reißfestigkeit und Zähigkeit auf dem Niveau von Nylon- oder Polyesterfasern, bei höheren Temperaturen sind sie jedoch deutlich besser. So büßen die Fasern nichts an Festigkeit ein, wenn sie 3000 Stunden auf 180 °C erhitzt werden. Bei Erhöhung der Temperatur auf über 400 °C schmilzt die Faser nicht, sondern verformt sich und verkohlt^[13].

Die hohe Temperaturbeständigkeit macht die MPD-I-Fasern für viele Anwendungen interessant. So werden sie als Verstärkungsmaterial für Papiere mit Phenolharzen verwendet. Diese Papiere dienen unter anderem in Wabenform als Kernmaterial von Sandwich-Verbunden. Diese sehr stabilen, dabei leichten und schwer entflammbar Verbunde werden zum Beispiel für Fußböden in Flugzeugen verwendet.

Die guten textilen Eigenschaften von MPD-I-Fasern und die relativ gute Anfärbbarkeit ermöglichen zudem die Anwendung von MPD-I-Geweben in feuerfester Kleidung.

4 Matrixwerkstoffe

4.1 Einführung

Die Matrix macht in einem faserverstärkten Kunststoff etwa 30 bis 40 % der Masse aus und hat vielfältige Aufgaben zu erfüllen. So muss sie als Schubüberträger zwischen den Verstärkungsfasern wirken und die auf das Laminat einwirkenden Lasten aufnehmen und verteilen können. Wichtig ist weiterhin, dass die Matrix als formgebendes Element das Fasermaterial ausrichtet, stabilisiert und vor mechanischer Beschädigung schützt. Um die Matrixfestigkeit voll ausschöpfen zu können, muss zwischen Faseroberfläche und dem Matrixharz eine gute Haftung erzielt werden. Anzustreben ist, dass die Faser-Matrix-Adhäsion größer ist als die Kohäsion von Faser bzw. Matrix. Dies wird gegebenenfalls durch eine geeignete Oberflächenvorbehandlung der Fasern erreicht^[24].

Bei der Wahl eines Matrixharzes ist weiterhin wichtig, dass die Bruchdehnung der Matrix größer ist als die der Fasern, anderenfalls würde der Verbund vor Erreichen der Faserzugbruchspannung durch Harzbruch zerstört werden. Natürlich ist auch das thermische Verhalten eines Laminates wesentlich abhängig vom Matrixmaterial, d. h. für hochtemperaturbeständige Faserverbundwerkstoffe müssen Matrixpolymere mit hoher Glasübergangstemperatur gewählt werden.

Im Bereich der organischen Polymermatrices unterscheidet man generell zwischen zwei Harztypen. Es sind dies Duromere und Thermoplaste.

Duromere (Thermosets) zeichnen sich durch ein stark vernetztes, polymeres Netzwerk aus und zeigen eine wesentlich geringere Kriechneigung und ein günstigeres Verhalten bei dynamischer Beanspruchung als unvernetzte Polymere, die den Thermoplasten zuzurechnen sind. Zu den wichtigsten Duromeren, die bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen verwendet werden, zählen die Epoxidharze, Phenolharze, ungesättigte Polyesterharze und auch Polyimide.

Thermoplastische Harzsysteme sind wegen ihrer vergleichsweise höheren Zähigkeit attraktiv. Ihre Anwendbarkeit ist aufgrund der hohen Anforderungen an die thermische Stabilität von modernen Verbundwerkstoffen auf wenige hochtemperaturbeständige Thermoplaste beschränkt. Jedoch wurden auf dem Gebiet der wärmebeständigen Thermoplaste in den letzten Jahren eine Reihe von neuen Produkten entwickelt, die zunehmend an Bedeutung

gewinnen. Generell gesehen handelt es sich um linearkettige Polymere mit hohem Aromatenanteil und Carbonyl-, Sulfon- oder Ethergruppen als verknüpfende Elemente. Zu den wichtigsten thermoplastischen Harzen zählen die Poly(ether-ether-ketone), PEEK, die Poly(ether-ke-ton-ketone), PEKK und die thermoplastischen Polyimide. Die Herstellung thermoplastischer Verbundbauteile besitzt allerdings den Nachteil, dass meistens höhere Temperaturen und Drücke als bei Reaktionsharzen notwendig sind^[7, 25].

Im Bereich der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe werden hauptsächlich Duomere als Matrixharze verwendet, wobei Epoxidharze dominierend sind. In Hochtemperaturanwendungen werden allerdings auch Polyimide als Matrixwerkstoffe eingesetzt.

Im folgenden soll kurz auf die Chemie und die grundlegenden Eigenschaften von Epoxid- und Imidharzen eingegangen werden.

4.2 Epoxidharze

Vernetzte Epoxidharze haben sich als Matrixwerkstoffe für faserverstärkte Kunststoffe in breitem Umfang bewährt. Sie werden aus entsprechend reaktiven, meist niedermolekularen Ausgangsstoffen - allgemein als Harz und Härter bezeichnet - aufgebaut und weisen eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften auf:

- Sehr gute mechanische Eigenschaften
- Chemische Resistenz
- Hohe Dimensionsstabilität (auch beim Aushärtungsvorgang)
- Gute Haftung an den meisten Verstärkungsfasern
- Geringe Kosten

Durch die zahlreichen Strukturkombinationsmöglichkeiten der verwendbaren Edukte eignen sich diese Systeme darüber hinaus sehr gut zur gezielten Einstellung der Werkstoffeigenschaften.

Mit 85 % der gesamten produzierten Epoxidharzmenge sind Epoxide auf der Basis von Bisphenol A-diglycidylether **9** technisch am bedeutsamsten, doch lassen sich eine Vielzahl weiterer Bis- und Polyphenole sowie anderer H-aktiver Verbindungen wie Amine oder Carbonsäuren in Glycidylether überführen.

Die Synthese des niedermolekularen Bisphenol A-diglycidylethers **9** erfolgt durch Umsetzung von Bisphenol A **7** (IUPAC: 2,2-Bis-[4-hydroxyphenyl]-propan) mit Epichlorhydrin **8** und anschließendem basisch initiiertem Ringschluss der Chlorhydrin-Funktionen.

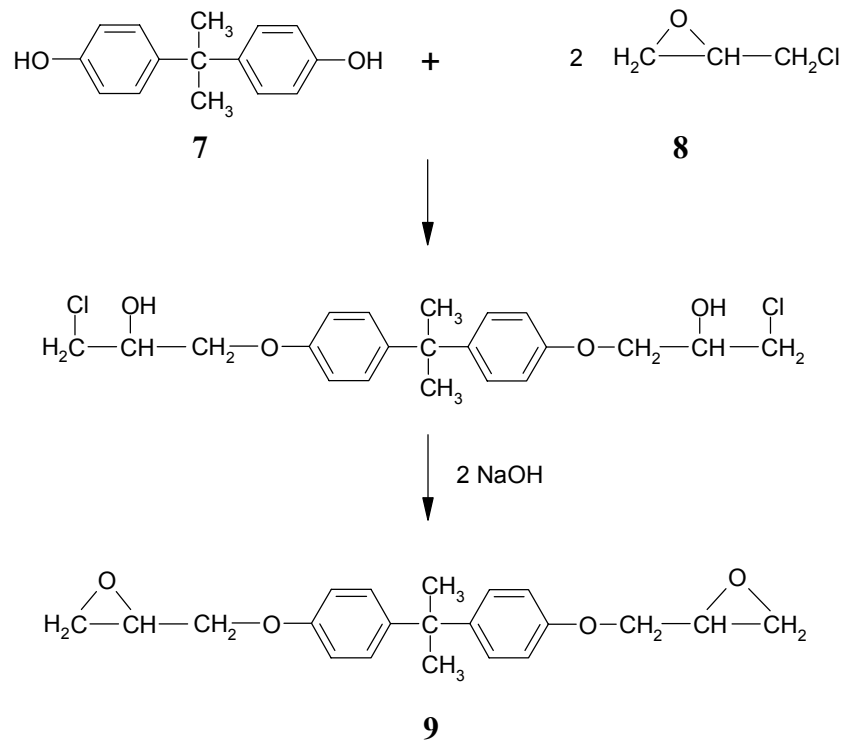


Abb. 4-1: Darstellung von Bisphenol A-diglycidylether **9**.

Abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem Molverhältnis der Reaktionskomponenten entsteht nicht nur der Bisphenol A-diglycidylether **9** ($n = 0$), sondern auch oligomere Produkte mit $n = 1, 2, 3...$

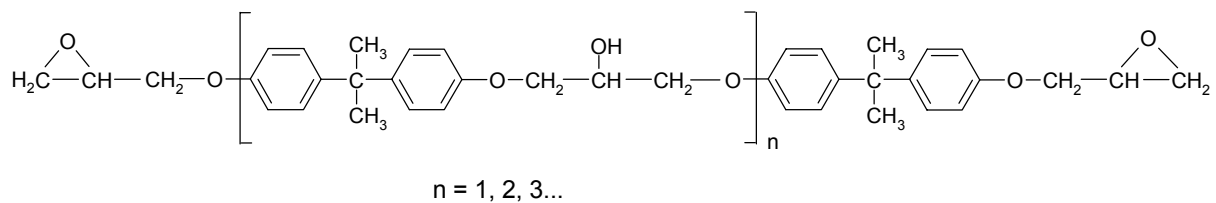


Abb. 4-2: Oligomere Produkte der Reaktion von Bisphenol A **7** mit Epichlorhydrin **8**.

Die Herstellung vorverlängerter Epoxidharze, die generell bei Bisphenolen übersichtlich verläuft, wird technisch beim Bisphenol A **7** für eine gezielte Einstellung der mittleren Molmasse benutzt. Der Wert von n bestimmt die Viskosität des Harzes und die Dichte der Netzwerkstruktur nach der Aushärtung.

Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol A **7** können bei Raumtemperatur mit Polyaminen oder Polymercaptanen ausgehärtet werden. Mit Polycarbonsäuren, Polyanhydriden und Polyphenolen härten Epoxidharze lediglich in der Wärme aus. In allen Fällen erfolgt die Reaktion frei von Spaltprodukten als Polyadditionsreaktion. Abbildung 4-3 gibt einen Überblick über die Additionsreaktionen von Glycidylverbindungen mit wichtigen Härterbestandteilen.

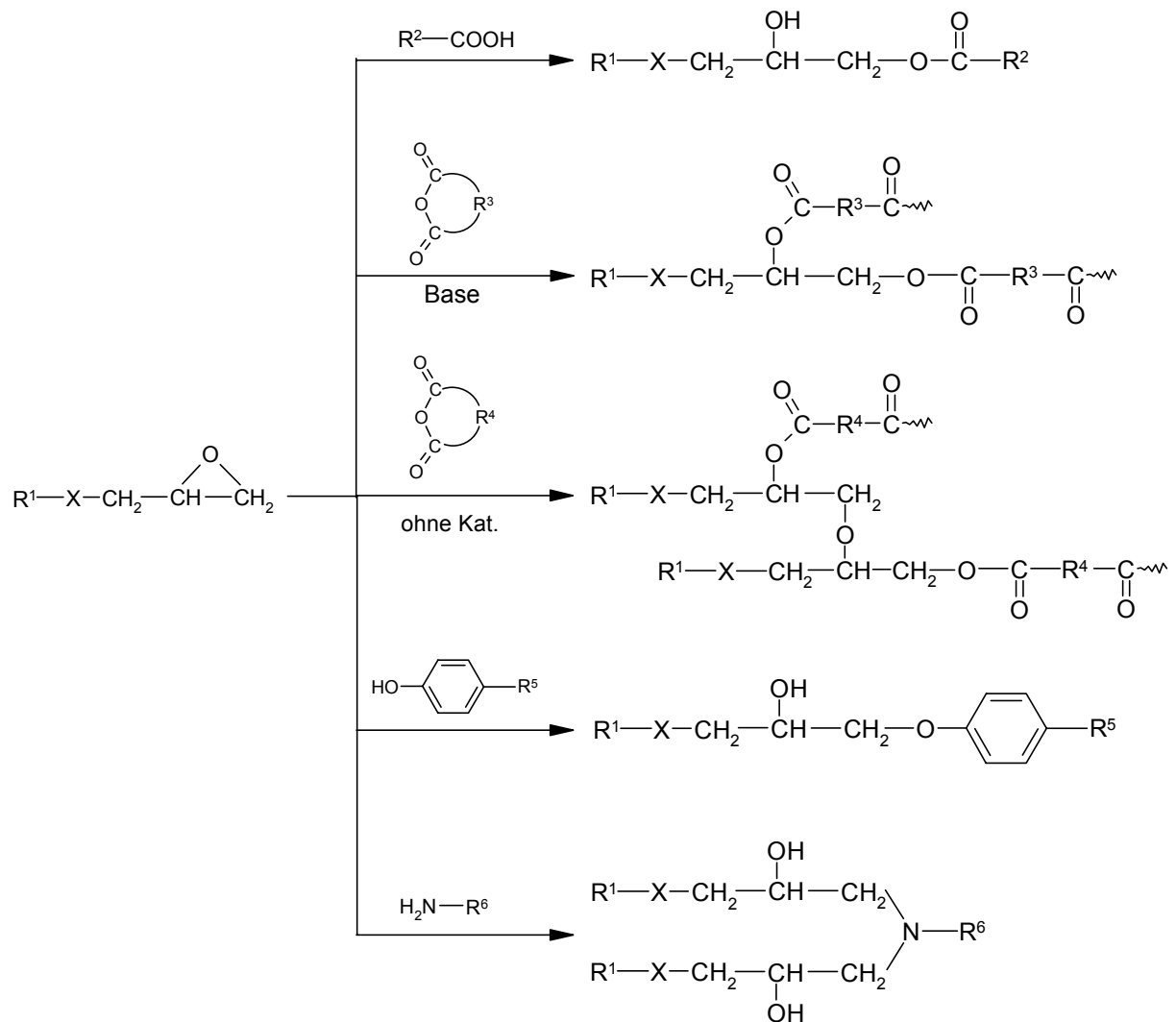


Abb. 4-3: Überblick über die wichtigsten Additionsreaktionen an Glycidylverbindungen^[26].

Besonders geeignet für die Härtung bei Raumtemperatur sind aliphatische, diprimäre Amine wie Diethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, die im Temperaturbereich von 10 bis 30 °C soweit aushärten, dass die Polymere ausreichend mechanisch und chemisch stabil sind. Aromatische Di- und Polyamine (z. B. Diaminodiphenylmethan **12**) benötigen Wärmezufuhr, um Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol A **7** auszuhärten.

Auch Anhydride, Carbonsäuren und phenolische OH-Gruppen vernetzen Epoxidharze lediglich in der Wärme. Durch Zusatz von Basen kann die Bildung der Netzwerkstruktur bei der Aushärtung mit Anhydriden beeinflusst werden (siehe Abb. 4-3). Im Gegensatz zu den Phenolen reagieren aliphatische Alkohole nur beschränkt und haben daher für die Epoxidhärtung keine Bedeutung.

Für die Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen mit Epoxidharzmatrix werden als Härter meistens 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS) **10** oder Dicyandiamid (Dicy) **11** eingesetzt. Gerade für Prepreg-Systeme, bei denen das harzgetränkte Fasermaterial lagerstabil sein muss, werden wenig reaktive aromatische Amine eingesetzt.

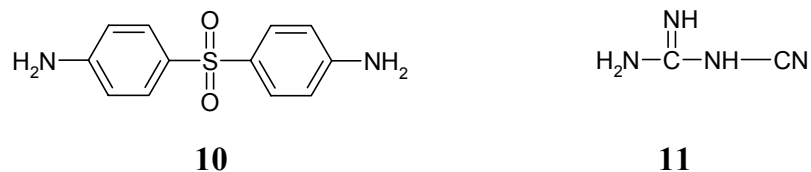


Abb. 4-4: 4,4'-Diaminodiphenylsulfon **10** und Dicyandiamid **11** als Härter von Epoxidharzen für Hochleistungsfaserverbunde.

4.3 Polyimide

Die duroplastischen Polyimide sind als hochtemperaturbeständige Harze in der Lage, Temperaturbereiche zu erschließen, die von Epoxidharzen nicht abgedeckt werden. Die thermische Beständigkeit genügt für Daueranwendungstemperaturen von 150 – 250 °C und für kurzzeitige Anwendungen bis 400 °C. Die ersten duromeren Polyimidharze, deren Verarbeitungstechnologien hinsichtlich der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen denen der Epoxidharze weitgehend analog waren, basierten auf Bismaleinimiden. Die Attraktivität dieser Harze liegt in ihrer kostengünstigen Synthese, in ihrer Copolymerisierbarkeit und der daraus erzielbaren Variabilität der Harzeigenschaften begründet. Bismaleinimide weisen allgemein hohe Glasübergangstemperaturen, gute Alterungsbeständigkeiten sowie gutes Brandverhalten auf. Ein Nachteil ist allerdings ihre Sprödigkeit^[27].

Die Synthese der Bismaleinimide erfolgt in einem zweistufigen Verfahren durch Umsetzung eines aromatischen Amins (z. B. 4,4'-Diaminodiphenylmethan **12**) mit Maleinsäureanhydrid **13**. Die intermediär gebildete Bismaleinimidocarbonsäure wird cyclodehydratisiert, wobei das Bismaleinimid gewonnen wird. Die Doppelbindungen der terminalen Maleinimidgruppen können anschließend durch Copolymerisation mit geeigneten

Monomeren, z. B. durch Michael-Addition von Aminen, Phenolen oder Säuren weiter umgesetzt werden.

Bei der Aminhärtung bleibt die Reaktion bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C zunächst auf der Stufe des sekundären Amins stehen. Diese Präpolymere werden in polaren Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon gelöst und die Fasern mit dieser Lösung imprägniert. Anschließend wird das Lösungsmittel weitgehend verdampft und das Harz bei Temperaturen bis 250 °C durch Vernetzung mit den sekundären Aminogruppen und den Doppelbindungen gehärtet^[5, 27].

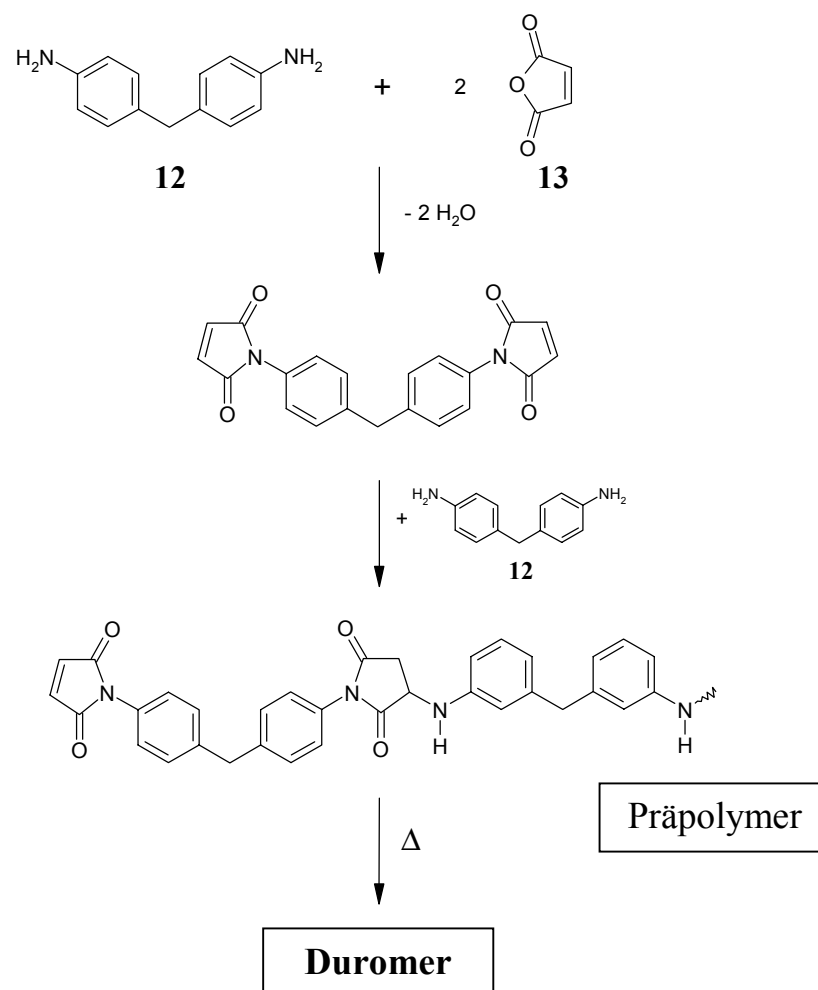


Abb. 4-5: Bildungsreaktion der Bismaleinimidharze.

Auf die Beschreibung der Chemie der sogenannten PMR-Harze (*Polymerisation of Monomeric Reactants*), bei denen man auf die Verwendung der polaren, hochsiedenden Lösungsmittel verzichten kann und die Beschreibung der ethinylterminierten oder norbornenterminierten Polyimidharze soll an dieser Stelle verzichtet werden. Es sei auf die weiterführende Literatur verwiesen^[5, 27, 28].

5 Faser-Matrix-Adhäsion

5.1 Einführung

In Faserverbundwerkstoffen behalten die Faser- und Matrixkomponente ihre chemische und physikalische Identität, erzeugen jedoch ein Material, welches in seinen Eigenschaften denen der Einzelkomponenten überlegen ist. Dies wird erst möglich durch die Adhäsion der beiden Komponenten aneinander, welche die gegenseitige Kraftübertragung ermöglicht.

Die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix ist im Idealfall ein zweidimensionaler Übergang mit adhäsivem Charakter. Dieses Konzept der Grenzfläche ist allerdings abgelöst worden von der Vorstellung einer Grenzschicht. Diese Grenzschicht beinhaltet sowohl die Fläche des Faser-Matrix-Kontaktes als auch die zur Matrix anschließende Schicht, in der die chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften der Matrix von denen des Gesamtmaterials unterschiedlich sind.

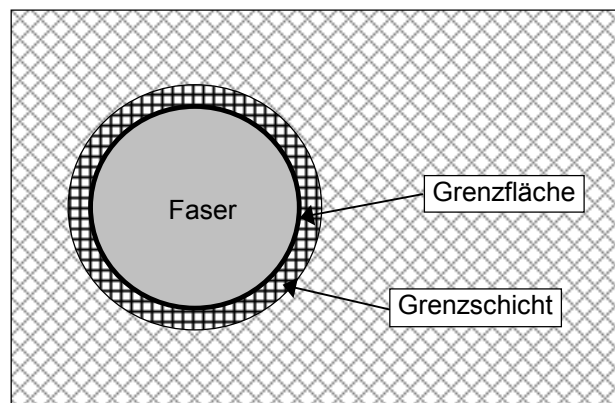


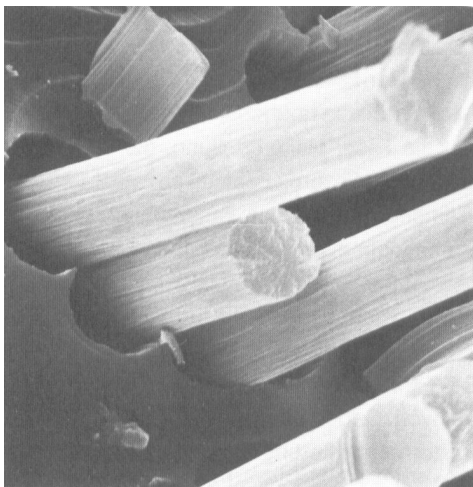
Abb. 5-1: Schematischer Querschnitt eines Faserverbundwerkstoffes.

Durch die sehr dünnen Fasern und die hohen Fasergehalte nimmt die Größe der Grenzfläche beachtliche Werte an. Ein Verbundwerkstoffwürfel von 1 cm^3 Volumen mit einem Faseranteil von 60 Vol.-% und 7 mm Filamentdurchmesser hat eine innere Grenzfläche von 3400 cm^2 . Dies ist nur die geometrische Oberfläche, die realen Verhältnisse dürften aufgrund der Rauigkeit der Faseroberfläche noch größer sein.

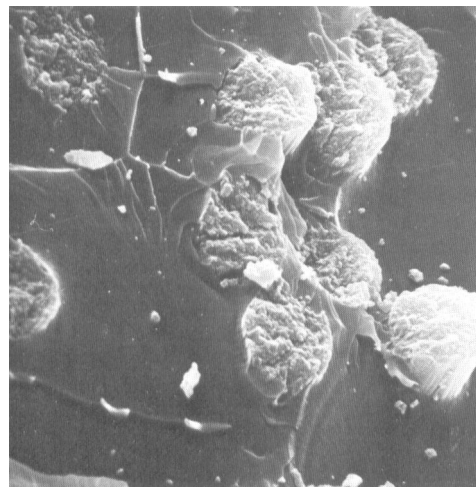
Die Qualität der Adhäsion der Faser an der Matrix hängt im wesentlichen von drei Kriterien ab^[24]:

- Große Affinität der Matrix zur Faser
- Geringe Schrumpfung der Matrix beim Härten in der festen Phase
- Überschreiten des Gelpunktes der Matrix während des Härten bei möglichst niedriger Temperatur, um den Einfluss des unterschiedlichen Wärmedehnverhaltens von Faser und Matrix gering zu halten.

Die beiden letztgenannten Kriterien lassen sich im wesentlichen mit einem auf das Fasermaterial abgestimmten Matrixharz beeinflussen. Dagegen ist die Affinität zwischen Faser und Matrix von den chemischen und physikalischen Eigenschaften *beider* Komponenten abhängig. Die Qualität der Faser-Matrix-Haftung kann zum Beispiel durch optische Prüfung mittels Rasterelektronenmikroskopie von Bruchflächen bzw. Schnittflächen untersucht werden. Abbildung 5-2 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen eines Faserverbundwerkstoffes mit schlechter (5-2a) und guter (5-2b) Faser-Matrix-Haftung.



a



b

Abb. 5-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen eines Faserverbundwerkstoffes mit schlechter (a) und guter (b) Faser-Matrix-Adhäsion.

Bei Verbundwerkstoffen wird sehr häufig die Betrachtung von Bruchflächen durchgeführt, da sie eine Beurteilung der Haftung zwischen Faser und Matrix, des Faseraussehens selbst und von Matriceigenschaften anhand des Bruchbildes gestattet.

Die für die Adhäsion maßgeblichen Mechanismen sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

5.2 Adhäsionsmechanismen

5.2.1 Benetzbarkeit und Adsorption

Voraussetzung für eine hinreichende Adhäsion zwischen Faser und Matrix ist eine gute Benetzung der Faser mit dem flüssigen bzw. viskosen Matrixharz. Erst durch gute Adsorption der Harzbestandteile an der Faseroberfläche können sich durch Interaktion der Faser- und Matrixbestandteile adhäsive Kräfte aufbauen. Die Benetzbarkeit wird durch Randwinkelmessungen bestimmt. Dabei wird der Winkel θ , der sich zwischen einer Oberfläche und der am Tropfen anliegenden Tangente ausbildet, gemessen.

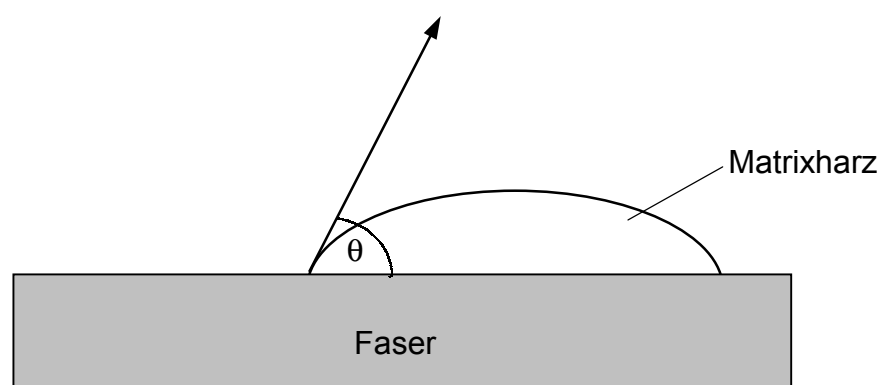


Abb. 5-3: Randwinkelmessung zur Bestimmung der Benetzbarkeit.

Bei einem Randwinkel von $\theta = 0^\circ$ ist eine vollständige Benetzung erreicht, während im Fall eines Randwinkels von $\theta = 180^\circ$ keine Benetzung stattfindet. Randwinkel unter 30° bedeuten in der Praxis recht gute Benetzungsverhältnisse. Bei guter Benetzung kommen sich Faser- und Matrixbestandteile so nahe, dass es dann aufgrund von physikalischen, zwischenmolekularen Anziehungskräften zur Adhäsion kommt (van-der-Waals-Kraft, Physisorption). Allerdings tragen diese Kräfte nur zu einem geringen Teil zur Gesamthaftung bei. Dominierend sind im wesentlichen die folgenden Phänomene.

5.2.2 Interdiffusion

Durch die Wanderung von Harzbestandteilen durch die Grenzschicht in die Faseroberfläche und umgekehrt (Interdiffusion) kommt es zur Ausbildung adhäsiver Kräfte. Dies ist vorstellbar durch ein „Verhaken“ der Moleküle bzw. Polymere miteinander. Die Stärke der Adhäsion durch Interdiffusion hängt von der Zahl der beteiligten Moleküle, der Stärke der Verzahnung und der Bindungsstärke der Moleküle untereinander ab. Lösungsmittel können den Prozess der Interdiffusion erleichtern^[29].

5.2.3 Mikromechanische Verklammerung

Beim Modell der mechanischen Adhäsion dringt das flüssige Matrixharz bzw. der flüssige Klebstoff in die Poren und Unebenheiten der Oberfläche ein und verzahnt mit dieser beim Aushärtungsvorgang. Gerade bei Materialien mit rauer Oberflächenstruktur wie Holz oder Papier liefert die mikromechanische Verklammerung einen großen Beitrag zur Gesamthaftung. Bei den sehr glatten Oberflächen der Aramidfasern spielt sie daher keine wesentliche Rolle.

5.2.4 Chemische Bindungen

Erst durch den Beitrag chemischer Bindungen wird eine deutliche Verstärkung der Adhäsion erreicht. Dabei sind im wesentlichen drei Bindungsarten wichtig:

- Kovalente Bindungen
- Ionische Bindungen (auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)
- Wasserstoffbrückenbindungen

Gerade kovalente Bindungen sind aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie zur Erzielung einer hohen Adhäsion anzustreben. Dies erfordert allerdings das Vorhandensein reaktiver Gruppen im Harz wie in der Faseroberfläche. Die kovalente Bindung zwischen Faser und Matrixharz muss nicht direkt zwischen reaktiven Gruppen von Faser und Matrix gebildet werden, sondern kann durch Kupplungsreagenzien erzielt werden. Es handelt sich hierbei um di- oder polyfunktionelle Substanzen, die sowohl mit reaktiven Gruppen der Matrix als auch der Faser reagieren können und so eine kovalente Bindung zwischen beiden herbeiführen. Reagenzien, welche lediglich über ionische Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen eine Verbesserung der Adhäsion erreichen, werden Haftvermittler genannt, allerdings ist die exakte Unterscheidung zwischen Kupplungsreagenz und Haftvermittler oft schwierig.

5.3 Haftung an Glas- und Kohlenstofffasern

Bevor detailliert auf die Haftung an Aramidfasern eingegangen wird, soll ein kurzer Überblick über die Haftungsmechanismen und Oberflächenvorbehandlungen von Glas- und Kohlenstofffasern gegeben werden.

Der technische Durchbruch der glasfaserverstärkten Kunststoffe gelang erst, als das Problem der mangelnden Benetzung und Haftung zwischen Faser und Matrix durch die Entwicklung von Haftvermittlern gelöst wurde^[30]. Hier haben sich funktionelle Silane als wirksamste Haftvermittler erwiesen. Zwei dieser Verbindungen sind γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan **14** und γ -Aminopropyltriethoxysilan **15**.

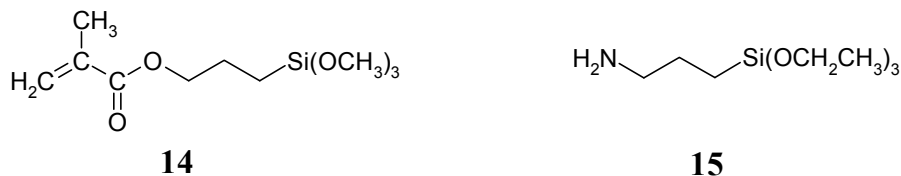


Abb. 5-4: Handelsübliche Haftvermittler für Glasfasern.

Allen Silan-Haftvermittlern ist die allgemeine Struktur R-SiX₃ mit einem organischen Rest R und hydrolysierbaren Gruppen X gemeinsam. Letztere werden unter Applikationsbedingungen zum Silantriol hydrolysiert, das in Folgereaktionen zu oligomeren und polymeren Silanolen kondensiert. Auf der Glasfaseroberfläche bilden sich 5 bis 20 nm dicke Überzüge aus wasserunlöslichen Polysilanolen. Der reaktionsfähige Rest R sorgt im weiteren für die chemische Anbindung des Harzes an die modifizierte Oberfläche^[6].

Kohlenstofffasern werden, ebenso wie Glasfasern, mit einer Schlichte versehen, die die Faser vor mechanischer Beschädigung schützen soll. In der Regel besteht die Schlichte aus einem härterfreien Epoxidharz, im Gegensatz zu Glasfaser-Schichten enthält sie jedoch keinen Haftvermittler. Für eine gute Faser-Matrix-Haftung wird die Kohlenstofffaser nach der Herstellung und noch vor dem Auftragen der Schlichte einer oxidativen Oberflächenvorbehandlung unterzogen. Als Methoden sind beispielsweise die anodische Oxidation mit wässriger Natronlauge, Oxidation mit Sauerstoff oder die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure zu nennen. Sie erzeugen auf der Oberfläche der Kohlenstofffaser kovalent gebundene, reaktionsfähige Carboxyl-, Hydroxy- und Carbonylgruppen, die mit der Schlichte und den Komponenten der duromeren Harzsysteme reagieren und eine dauerhafte kovalente Bindung zur Polymermatrix sicherstellen^[6].

5.4 Haftung an Aramidfaseroberflächen

Bei Glasfasern und Kohlenstofffasern ist die Faser-Matrix-Haftung durch den Einsatz von Haftvermittlern bzw. geeigneten Oberflächenvorbehandlungen gut beeinflussbar. Dagegen ist das Problem einer unzureichenden Faser-Matrix-Haftung bei Aramidfasern immer noch Gegenstand aktueller Forschung, ohne dass es bisher zu einer allgemeingültigen und zufriedenstellenden Lösung gekommen ist. Auch finden sich in der Literatur die unterschiedlichsten, teilweise widersprüchlichen Aussagen zur Problematik der Faser-Matrix-Haftung. Während die Haftung von Aramidfasern zu Matrixharzen zumal in früherer Literatur als gut und unproblematisch bezeichnet wird^[31, 32], wird sie in neueren Beiträgen überwiegend als unzureichend bezeichnet^[33, 34]. Auch wird die geringe Faser-Matrix-Haftung als Vorteil ausgelegt. Danach wird *„für aramidfaserverstärkte Verbundwerkstoffe eine schwache Adhäsion an der Matrix bevorzugt, um ein gewisses Maß an Delamination vor dem Versagen des Bauteils zu erreichen“*^[35].

Zwar genügt die Faser-Matrix-Haftung in vielen Anwendungen, doch ist in Aramidfaser-Epoxidharzverbunden die interlaminare Scherfestigkeit und die Zugfestigkeit quer zur Faserrichtung etwa halb so groß wie die entsprechenden Werte bei Glas- oder Kohlenstofffasern^[29]. Dagegen ist die mangelnde Druckfestigkeit von Aramidfaserverbundwerkstoffen nicht auf die geringe Matrixadhäsion zurückzuführen, sondern auf die geringe inhärente Druckfestigkeit der Fasern selbst^[36].

Drei wesentliche Gründe werden für die geringe Adhäsionstendenz von Aramidfasern an Matrixharzen genannt:

- Hohe Kristallinität (Mechanische Inertheit, d. h. glatte Oberfläche)
- Unterschiedliche Morphologie von Oberfläche und Kernmaterial („Skin-Core-Inhomogenität“)
- Geringe Reaktivität der Polymere (Chemische Inertheit)

Der hohe Kristallisationsgrad des Fasermaterials bedingt einerseits eine mechanisch glatte Oberfläche, was die mikromechanische Verklammerung verhindert. Zum anderen wird hierdurch die Interdiffusion zwischen Faser- und Matrixmaterial eingeschränkt.

Wie bereits erwähnt, kommt es bei der Herstellung der PPD-T-Fasern zu einer Differenzierung in eine Oberflächenschicht und eine Kernregion. In dem sogenannten Skin-Core-Modell sind die Fibrillen hochorientiert und streng in Faserachse ausgerichtet. Im Gegensatz dazu sind die Fibrillen im Faserkern weniger geordnet und weniger dicht

gepackt^[10, 11]. Aus diesem Skin-Core-Modell ergibt sich eine Vorstellung für den Bruch der Faser. Danach wird der Faserbruch durch das Splintern der hochorientierten Fibrillen der Oberflächenschicht in Faserrichtung initiiert und longitudinal im Faserkern fortgesetzt.

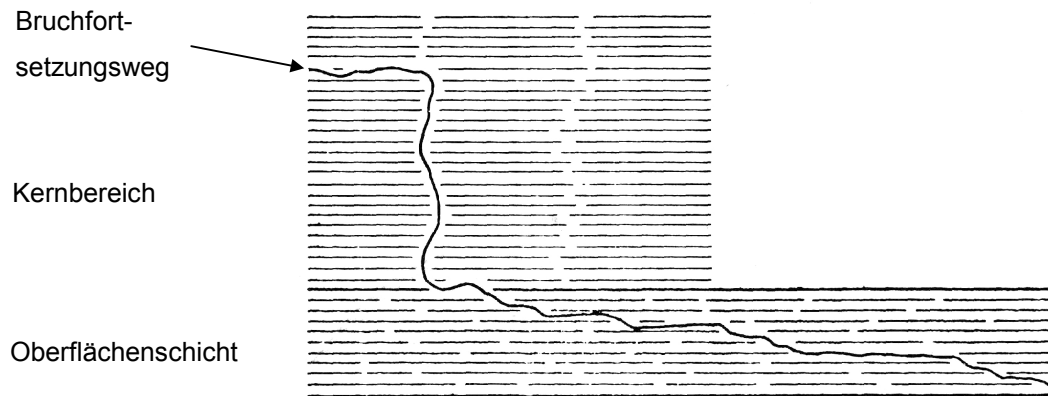


Abb. 5-5: Skin-Core-Modell der PPD-T-Faser nach *Morgan, Pruneda, Steele*^[37].

Eine Verbesserung der Haftung des Matrixharzes an der Faseroberfläche kann nach diesem Modell dazu führen, dass beim Versagen kein Adhäsionsbruch stattfindet, sondern ein Kohäsionsbruch in der Oberflächenschicht und schließlich im Kernbereich. Von verschiedenen Autoren wird die Skin-Core-Inhomogenität tatsächlich als der limitierende Faktor bei der Erhöhung der Faser-Matrix-Haftung gesehen^[38, 39, 40]. Bei der Beurteilung von Versagensmechanismen von aramidfaserverstärkten Verbundwerkstoffen muss demnach das Skin-Core-Modell berücksichtigt werden.

Die geringe Reaktivität der aromatischen Polyamide ist sicherlich mitbestimmend für die schwach ausgeprägte Haftung an polymeren Matrixharzen, da hier chemische Bindungen nur beschränkt möglich sind (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen an den Amidbindungen). Eine Vielzahl von Untersuchungen zielt darauf ab, die aromatischen Polyamide durch Einführung von funktionellen Gruppen zu aktivieren und möglichst eine kovalente Verknüpfung der Faser mit Matrixbestandteilen zu erreichen. Einige der vorgeschlagenen Methoden zur Modifizierung aromatischer Polyamide sollen im folgenden vorgestellt werden.

5.5 Oberflächenmodifizierung aromatischer Polyamide

Die bisher bekannten Methoden zur Oberflächenmodifizierung (Aktivierung) von Aramidfasern lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zum einen sind dies Modifizierungen durch Plasmabehandlung und zum anderen Modifizierungen durch chemische Verfahren. Grundvoraussetzung beider Verfahren ist eine auf die Faseroberfläche beschränkte Modifizierung, ohne die Faser zu schädigen und in ihrer Festigkeit zu beeinträchtigen.

5.5.1 Plasmabehandlung

Bei der Plasmabehandlung wird die Wirkung hochreaktiver Plasmen auf die Faseroberfläche zur Modifizierung genutzt. Die dabei auftretenden Veränderungen an der Oberfläche erfolgen einerseits durch die Einführung funktioneller Gruppen und andererseits durch ein mechanisches Aufrauen aufgrund der Kollision mit hochenergetischen Teilchen. Gerade die Wahl des Plasmagases hat einen großen Einfluss auf die Art der Oberflächenmodifizierung. Bei der Verwendung von inerten Gasen wie Argon zeigt sich nur eine geringe Verbesserung der Faser-Matrix-Adhäsion. Dies wird im wesentlichen durch ein einfaches mechanisches Aufrauen der Faseroberfläche erklärt^[41, 42].

Die Verwendung von Plasmen reaktiver Gase (O_2 , NH_3 , H_2O) hat einen weitaus größeren Effekt auf die Grenzflächenadhäsion. Neben der Aufrauung der Faseroberfläche findet hier eine chemische Modifizierung durch Einführung funktioneller Gruppen auf der Faseroberfläche statt. Gerade mit Ammoniak als reaktivem Gas sollen Aminogruppen auf der Faseroberfläche erzeugt werden, die im weiteren mit reaktiven Bestandteilen (Epoxidgruppen) des Matrixharzes reagieren sollen. Dieses Verfahren ist als Plasmaaminierung bekannt. Es zeigen sich durch die Plasmaaminierung beträchtliche Steigerungen der Adhäsion zu Epoxidharzen und Phenolharzen^[42, 43, 44].

Neben Niederdruck-Plasmabehandlungen wird auch an Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen mit Luft als reaktivem Gas gearbeitet^[45].

Problematisch bei Plasmabehandlungen ist die Vorhersage der genauen Art der erzielten Oberflächenmodifizierung und des Mechanismus der Haftungsverbesserung (mechanische Verklammerung oder chemische Bindung). Trotzdem ist die Plasmabehandlung aufgrund der möglichen Effizienz und Wirtschaftlichkeit eine der vielversprechendsten Methoden der Oberflächenmodifizierung aromatischer Polyamide.

5.5.2 Organisch-chemische Methoden zur Oberflächenmodifizierung

Die chemische Modifizierung aromatischer Polyamide mit dem Ziel der Einführung von reaktiven funktionellen Gruppen kann einerseits durch Reaktionen an den aromatischen Ringen erfolgen und andererseits durch Reaktionen an den Amidbindungen. Einige der Verfahren, die entweder an Modellsubstanzen oder an PPD-T 2 entwickelt wurden, sollen hier kurz vorgestellt werden.

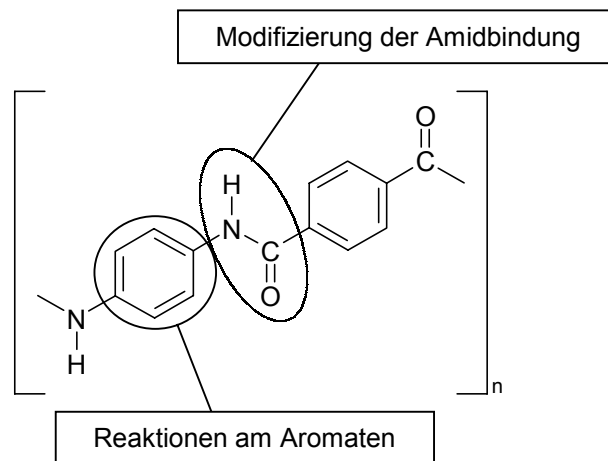


Abb. 5-6: Möglichkeiten zur Funktionalisierung von aromatischen Polyamiden.

Betrachtet man die Reaktionen am aromatischen Ring, so stehen Modifizierungen durch elektrophile aromatische Substitution im Vordergrund. Die Reaktionen verlaufen dabei im wesentlichen am aktivierten Aromaten der Phenylendiamin-Komponente.

Eine der am intensivsten untersuchten Methoden ist hierbei die Nitrierung mit anschließender Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen (Nitrierungs-Reduktions-Sequenz). Diese sollen als reaktive polymerspezifische Gruppen die kovalente Verknüpfung von Faser und Matrix ermöglichen. Auf die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

Die Chlorsulfonierung der aromatischen Ringe mit dem Ziel der Einführung von reaktiven SO_2Cl -Gruppen auf der Faser Oberfläche ist ebenfalls untersucht worden^[46, 47, 48]. Hierbei wird die Faser mit flüssiger oder gasförmiger Chlorsulfonsäure behandelt und die entstandenen freien SO_2Cl -Gruppen entweder hydrolysiert oder weiter mit di- oder multifunktionellen Aminen umgesetzt. Zwar nimmt die Zugfestigkeit der Aramidfasern mit zunehmender Chlorsulfonsäure-Exposition ab, doch kann insgesamt eine Erhöhung der Faser-Matrix-Adhäsion ohne Verlust an Zugfestigkeit erreicht werden.

Neben der elektrophilen aromatischen Substitution ist die Oxidation der aromatischen Ringe möglich. Durch Untersuchungen an Modellsubstanzen wurde festgestellt, dass der aktivierte Aromat der Phenylendiamin-Komponente durch Bleitetraacetat zum Chinon oxidiert werden kann^[49]. Weiterführende Untersuchungen zeigen, dass sich das chinoide System durch katalytische Reduktion zum Hydrochinon reduzieren lässt^[50].

Auch zu Reaktionen an der Amidbindung aromatischer Polyamide ist eine Reihe von Arbeiten erschienen. So haben *M. Takayanagi et al.* sowie *D. Fischer* die Substitution am Amidstickstoff durch N-Metallierung und anschließende N-Alkylierung an Modellsubstanzen und an PPD-T **2** detailliert untersucht^[51, 52]. Es gelingt mit dieser Reaktionssequenz, eine Vielzahl von Resten R mit polymerspezifischen Gruppen einzuführen.

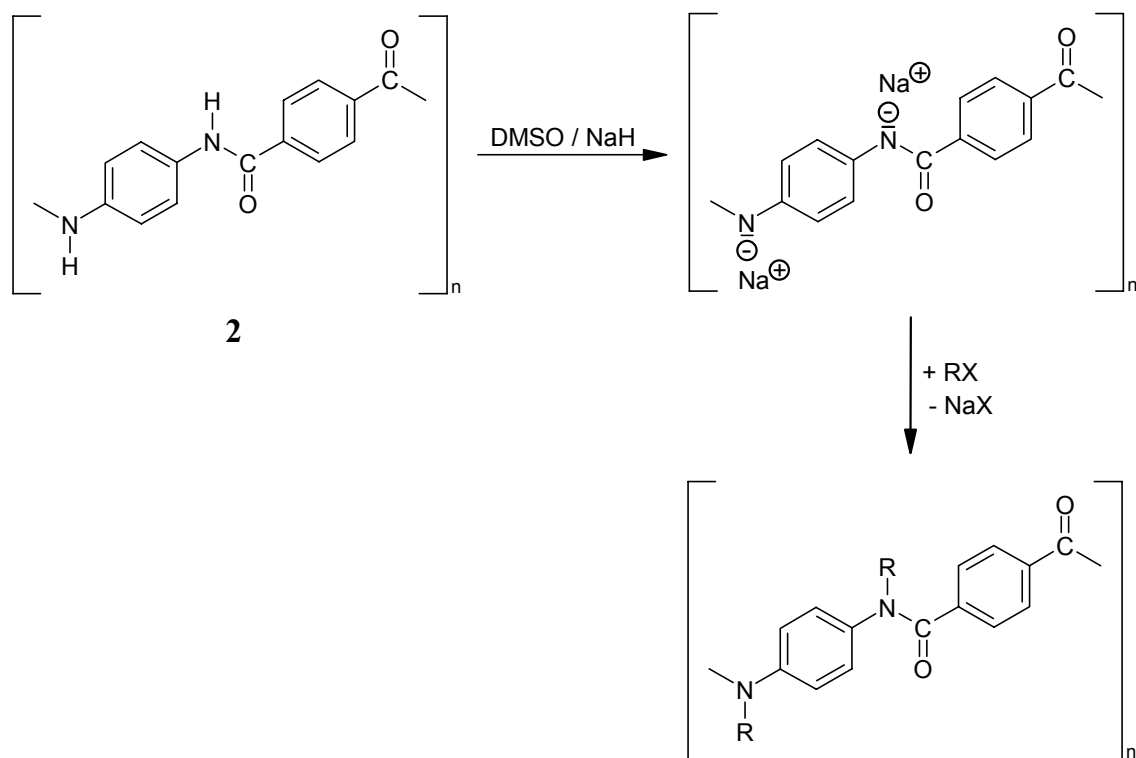


Abb. 5-7: N-Metallierung und anschließende N-Alkylierung von PPD-T **2**.

F. P. M. Mercx und *P. J. Lemstra* haben Aramidfasern mit Oxalylchlorid aktiviert und anschließend mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt. Über diese N-Acylierung mit Oxalylchlorid wird in Kapitel 8 ausführlich berichtet.

L. S. Penn *et al.* beschreiben in ihren Arbeiten die Umsetzung von Aramidfasern mit Diisocyanaten (z. B. Hexamethyldiisocyanat **16**, Toluylen-2,4-diisocyanat). Diese sollen einseitig mit den Amidfunktionen der Faser reagieren. Die verbliebenen Isocyanatfunktionen werden hydrolysiert, wobei Aminogruppen entstehen^[53, 54].

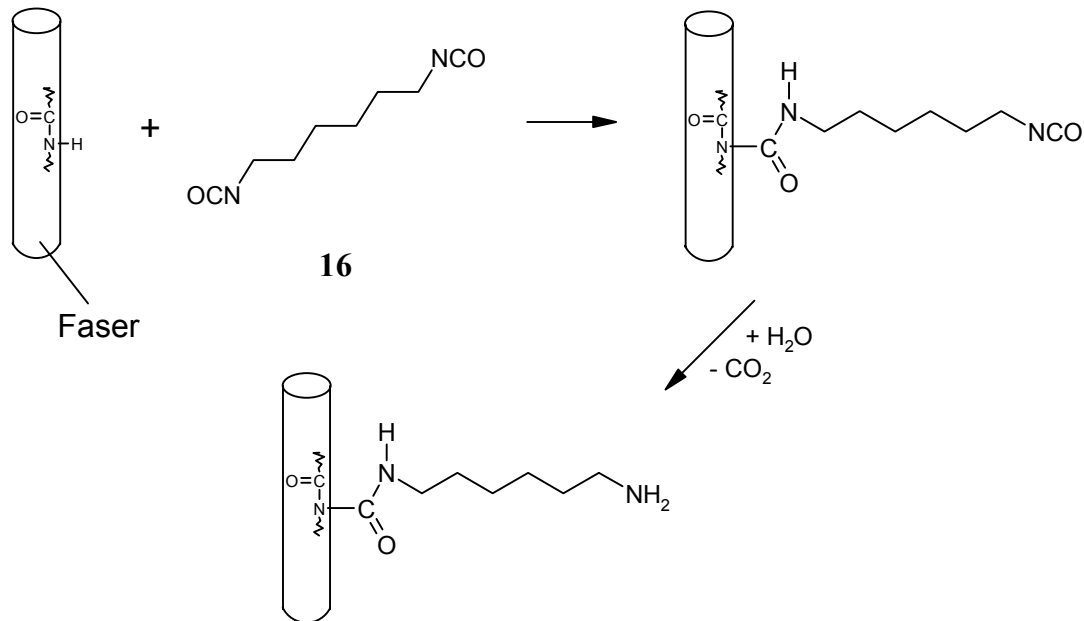


Abb. 5-8: Schematische Darstellung zur Modifizierung von Aramidfasern mit Diisocyanaten.

Ebenso ist über eine Plasmabehandlung mit Methylamin als reaktivem Gas (Einführung von Aminogruppen) und anschließende Behandlung der aktivierten Faser mit Diisocyanaten berichtet worden^[55].

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Modifizierung der Oberfläche von Aramidfasern möglich ist und eine Verbesserung der Grenzflächenadhäsion erreicht wird. Allerdings ist eine eindeutige Beurteilung der Mechanismen der Adhäsionsverbesserung nur schwer möglich, da viele Faktoren zu berücksichtigen sind. Da der Nachweis an der Faseroberfläche selbst oft schwierig und nicht eindeutig ist (wie z. B. bei XPS-Messungen oder REM-Aufnahmen), gehen meistens Arbeiten an Modellsubstanzen den Untersuchungen an der Faser voraus. Hier kann zunächst die grundlegende Reaktivität an einfachen Modellen erprobt werden.

6 Zielsetzung

Aramidfasern gehören neben Kohlenstoff-, Glas- und Polyethylenfasern zu den wichtigsten Verstärkungsfasern von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen. Allerdings liegt bei Aramidfasern im Gegensatz zu anderen Fasertypen kein allgemein brauchbares Konzept der Oberflächenmodifizierung vor. Diese Oberflächenmodifizierungen verfolgen das Ziel, die verschiedenen Eigenschaften von Faser- und Matrixmaterial aufeinander abzustimmen und die Faser-Matrix-Adhäsion zu optimieren. Um das günstige Eigenschaftsprofil der Aramidfasern zu erweitern, ist eine Reihe von verschiedenen Verfahren zur Oberflächenmodifizierung aromatischer Polyamidfasern entwickelt worden, von denen allerdings bisher keinem praktische Bedeutung zugekommen ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Reaktionen an Modellsubstanzen bereits bekannte Verfahren zur Oberflächenmodifizierung zu untersuchen und weiterzuentwickeln. Darüber hinaus soll ein neues, bisher nicht bekanntes Verfahren zur Oberflächenmodifizierung aromatischer Polyamide anhand von Modelluntersuchungen entwickelt werden.

Der vorliegenden Arbeit liegen drei Themenschwerpunkte zugrunde:

- a) Weiterentwicklung des Nitrierungs-Reduktions-Konzeptes anhand komplexerer Modellsubstanzen.
- b) Detaillierte Untersuchungen der Modifizierung mit Oxalylchlorid anhand von einfachen Modellsubstanzen.
- c) Entwicklung eines neuen Konzeptes zur organisch-chemischen Modifizierung aromatischer Polyamide via Imidoylchloride.

a)

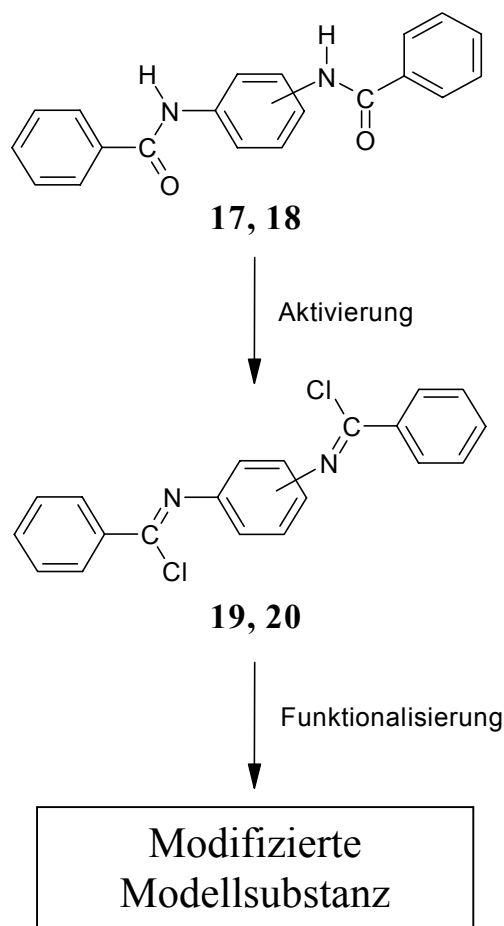
Durch eine Reihe von Arbeiten ist das Konzept der Nitrierung und der anschließenden Reduktion recht weit entwickelt. Neben Untersuchungen an Modellsubstanzen sind Modifizierungsreaktionen an PPD-T 2 durchgeführt worden. Hierbei stellt sich die Frage nach der Analytik der modifizierten Polymere und dem Nachweis der erfolgreichen Einführung von Nitrogruppen bzw. Aminogruppen. Das in einer früheren Arbeit bereits vorgestellte Konzept der erweiterten Modellsubstanzen soll speziell auf die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz angewendet werden^[56]. Dabei steht die Entwicklung eines Synthesepfades und die Analytik der erhaltenen Substanzen im Vordergrund. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten der Modellsubstanzen mit denen modifizierter Polymere soll die Leistungsfähigkeit des Konzeptes überprüft werden.

b)

Das von *F. P. M. Mercx* und *P. J. Lemstra* vorgestellte Konzept zur Aktivierung aromatischer Polyamide mit Oxalylchlorid **29** und der weiteren Funktionalisierung ist im wesentlichen an der PPD-T-Faser selbst erprobt worden. Das Verfahren ist allerdings an Modellschubstanzen nur unzureichend untersucht, so dass Aussagen über die genaue Art der Oberflächenmodifizierung der PPD-T-Fasern nur bedingt möglich sind. Um das Konzept zu überprüfen und einer Beurteilung zugänglich zu machen, sollen hierzu Modellreaktionen an geeigneten Modellschubstanzen durchgeführt werden

c)

Auf der Basis von Reaktionen an Modellschubstanzen für MPD-I **1** und PPD-T **2** soll ein neues Verfahren zur organisch-chemischen Modifizierung aromatischer Polyamide entwickelt werden.



Die Modellschubstanzen N,N' -(1,3- bzw. 1,4-Phenylen)dibenzamid **17** bzw. **18** sollen durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in ihre Diimidsäurechloride **19** und **20** überführt werden (Aktivierung). Diese aktivierten Modellschubstanzen können nun mit einer Vielzahl von verschiedenen funktionellen Gruppen umgesetzt werden und bieten somit die Möglichkeit der Einführung polymerspezifischer Gruppen (Funktionalisierung). Ein wesentlicher Aspekt ist die Untersuchung der Bandbreite der möglichen Reaktionen der Diimidsäurechloride **19** und **20** mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen. Des Weiteren ist unter dem Aspekt der Reaktionseffizienz die Frage nach der Notwendigkeit von Schutzgruppen bei der Umsetzung von **19** bzw. **20** mit difunktionellen Substanzen zu klären.

Abb. 6-1: Neues Verfahren zur Modifizierung von aromatischen Polyamiden.

7 Die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz

7.1 Einführung

Unter den bisher bekannten Methoden zur chemischen Modifizierung aromatischer Polyamide ist die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz eine der am besten untersuchten. Das Ziel dieser Modifizierung ist die Einführung von Aminogruppen auf der Faseroberfläche. Dies geschieht über die Einführung von Nitrogruppen über eine klassische Nitrierung und die anschließende Reduktion der Nitro- zu Aminofunktionen. Diese können in einer nachfolgenden Reaktion mit Bestandteilen des Matrixharzes (z. B. Epoxidfunktionen) reagieren und ermöglichen so eine kovalente Verknüpfung von Faser und Matrixharz (siehe Abbildung 7-1). Intensive Untersuchungen wurden von *Y. Wu* und *G. C. Tesoro*^[57, 58], *R. Benrashid*^[48] sowie *M. Otte*^[49, 59] hierzu durchgeführt.

Zunächst wurden die Reaktionen und die Reaktionsbedingungen an Modellsubstanzen (N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** als Modellsubstanz für PPD-T **2**) erprobt und nachfolgend am Polymer bzw. an der PPD-T-Faser angewendet. Wichtigstes Ziel der Untersuchungen war es, die Möglichkeit für eine heterogene Reaktionsführung zu erproben. Hierbei sollten die Bedingungen so schonend sein, dass es nicht zur Zerstörung des Polymers und der Mikrostruktur der Faser kommt und somit die physikalischen Eigenschaften der modifizierten Faser nicht beeinträchtigt werden.

Insbesondere die Arbeiten von *M. Otte* haben gezeigt, dass eine kontrollierte Modifizierung durch eine Nitrierungs-Reduktions-Sequenz unter heterogenen und sehr schonenden Bedingungen möglich ist. Als problematisch bei der Übertragung der gewonnenen Ergebnisse von Modellsubstanzen auf das Polymer bzw. die Faser erweist sich die Analytik der erhaltenen modifizierten Polymere. Ein erfolgversprechender Ansatz ist die NMR-Spektroskopie, bei der das modifizierte Polymer in DMSO unter Zusatz von deuteriertem Kaliumhydroxid (KOD) als Polyanion in Lösung gebracht und vermessen wird. Zur Interpretation der so von *M. Otte* erhaltenen NMR-Spektren dient unter anderem der Vergleich mit Spektren der nitrierten bzw. aminierten Modellsubstanz N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18**. Allerdings ist ein Vergleich der Spektren des Modell-Diamides mit denen des Polyamides aufgrund des recht großen Unterschiedes in der Komplexität der Systeme problematisch. Spektren höhermolekularer Modellsubstanzen sind hier für eine bessere Vergleichbarkeit mit den NMR-Daten der Polymere wünschenswert.

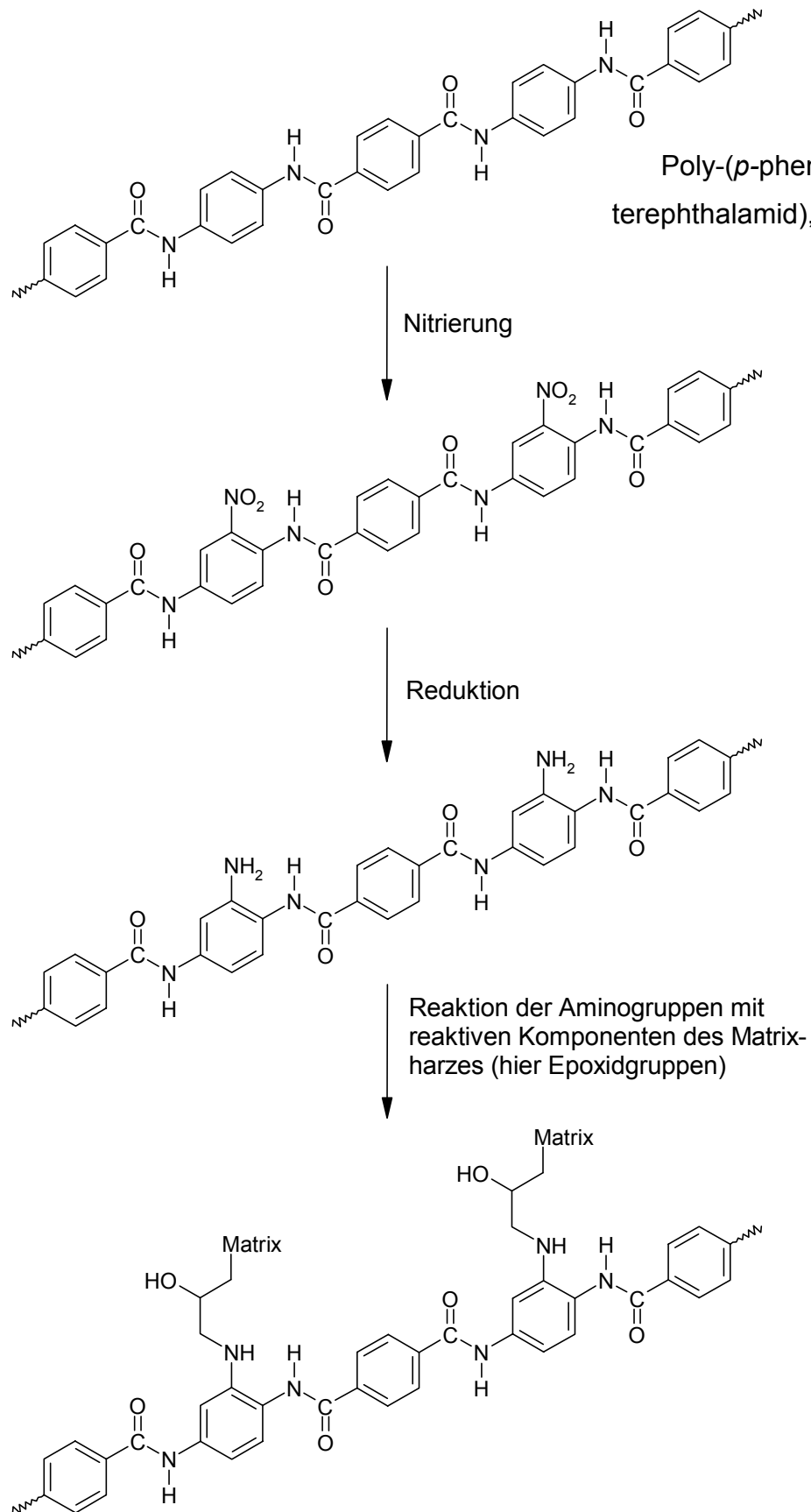


Abb. 7-1: Die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz zur kovalenten Verknüpfung von Faser und Matrix.

7.2 Aromatische Tetraamide als Modellsubstanzen

Um die am Polymer erhaltenen analytischen Daten besser mit denen von Modellsubstanzen vergleichen zu können, soll versucht werden, die Komplexität der Modellsubstanzen zu erhöhen. Es sollen hierzu modifizierte Tetraamide als neue Modellsubstanzen synthetisiert werden. Zunächst werden die am Aromaten der Phenylendiamin-Komponente nitrierten Modellsubstanzen N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)-amino]phenyl}-terephthalamid **21** bzw. N,N'-Bis{3-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)-amino]phenyl}-terephthalamid **22** synthetisiert.

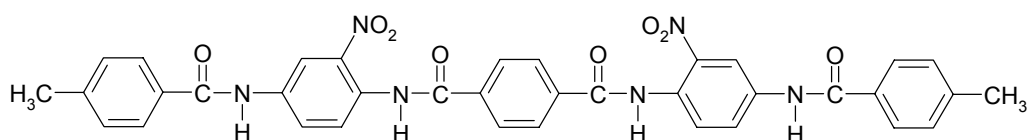
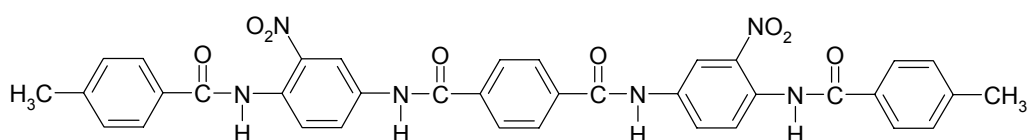
**21****22**

Abb. 7-2: Modifizierte aromatische Tetraamide **21** und **22** als Modellsubstanzen für nitriertes PPD-T **2**.

Des Weiteren sind die dementsprechenden aminierten Modellsubstanzen N,N'-Bis{2-amino-4-[(4-methylbenzoyl)-amino]phenyl}-terephthalamid **23** bzw. N,N'-Bis{3-amino-4-[(4-methylbenzoyl)-amino]phenyl}-terephthalamid **24** von Interesse.

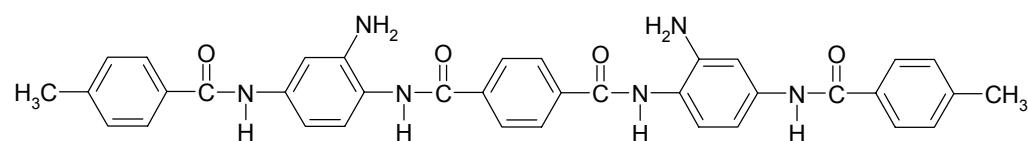
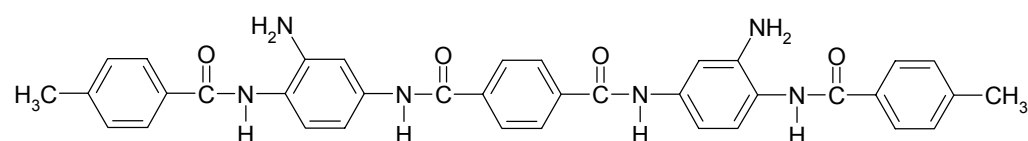
**23****24**

Abb. 7-3: Modifizierte aromatische Tetraamide **23** und **24** als Modellsubstanzen für aminiertes PPD-T **2**.

7.3 Syntheseplanung und Durchführung

Die Synthese der nitrierten Modellsubstanzen **21** und **22** erfolgt jeweils in einer dreistufigen Synthese unter Ausnutzung der signifikant unterschiedlichen Basizität der Aminogruppen im als Edukt verwendeten 2-Nitro-1,4-phenylendiamin **26**. So ergibt sich für die Synthese der Modellverbindung **21** mit „innenliegenden“ Nitrogruppen folgender Syntheseplan.

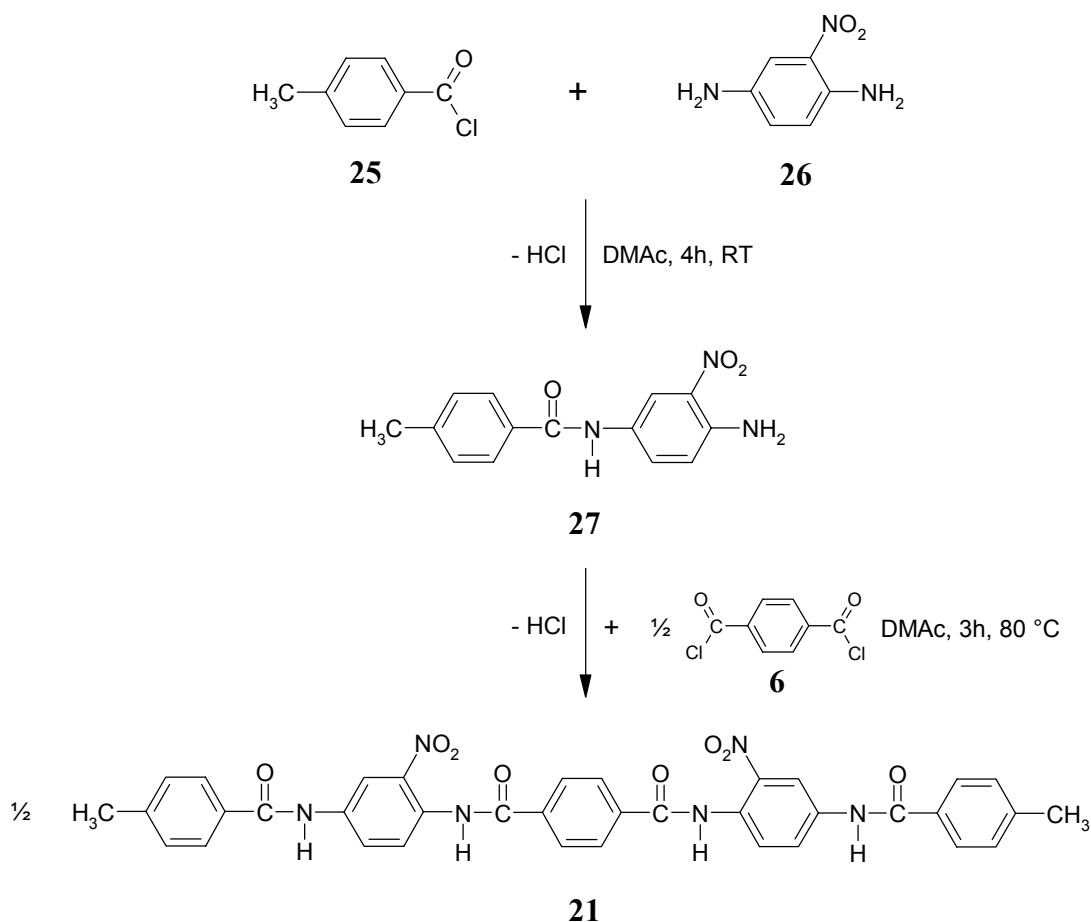


Abb. 7-4: Syntheseplan zur Darstellung der nitrierten Modellsubstanz **21**.

Die Synthese gelingt, indem man zunächst das 4-Methylbenzoylchlorid **25** bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen an 2-Nitro-1,4-phenylendiamin **26** umsetzt. Die Reaktion erfolgt hierbei ausschließlich an der zum Nitrosubstituenten *meta*-ständigen basischeren Aminogruppe. Die Darstellung des Produktes **21** erfolgt dann durch Umsetzung von **27** mit Terephthalsäuredichlorid **6**, welches mit den *ortho*-ständigen Aminogruppen bei 80 °C reagiert.

Die Modellsubstanz **21** ist ein gelber, kristalliner Feststoff, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln erwartungsgemäß unlöslich ist. Lediglich in polaren Lösungsmitteln wie

Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) und N-Methylpyrrolidon (NMP) ist die Substanz bei Raumtemperatur wenig, unter Erwärmung mäßig löslich.

Für die Darstellung der Modellverbindung **22** mit „außenliegenden“ Nitrogruppen ergibt sich ein analoger Synthesepfad. Allerdings erfolgt hier zunächst die Umsetzung des 2-Nitro-1,4-phenylendiamins **26** mit Terephthalsäuredichlorid **6** zum N,N'-Bis(4-amino-3-nitrophenyl)-terephthalsäurediamid **28**. Die anschließende Umsetzung mit 4-Methylbenzoylchlorid **25** bei 80 °C ergibt das gewünschte Produkt **22**.

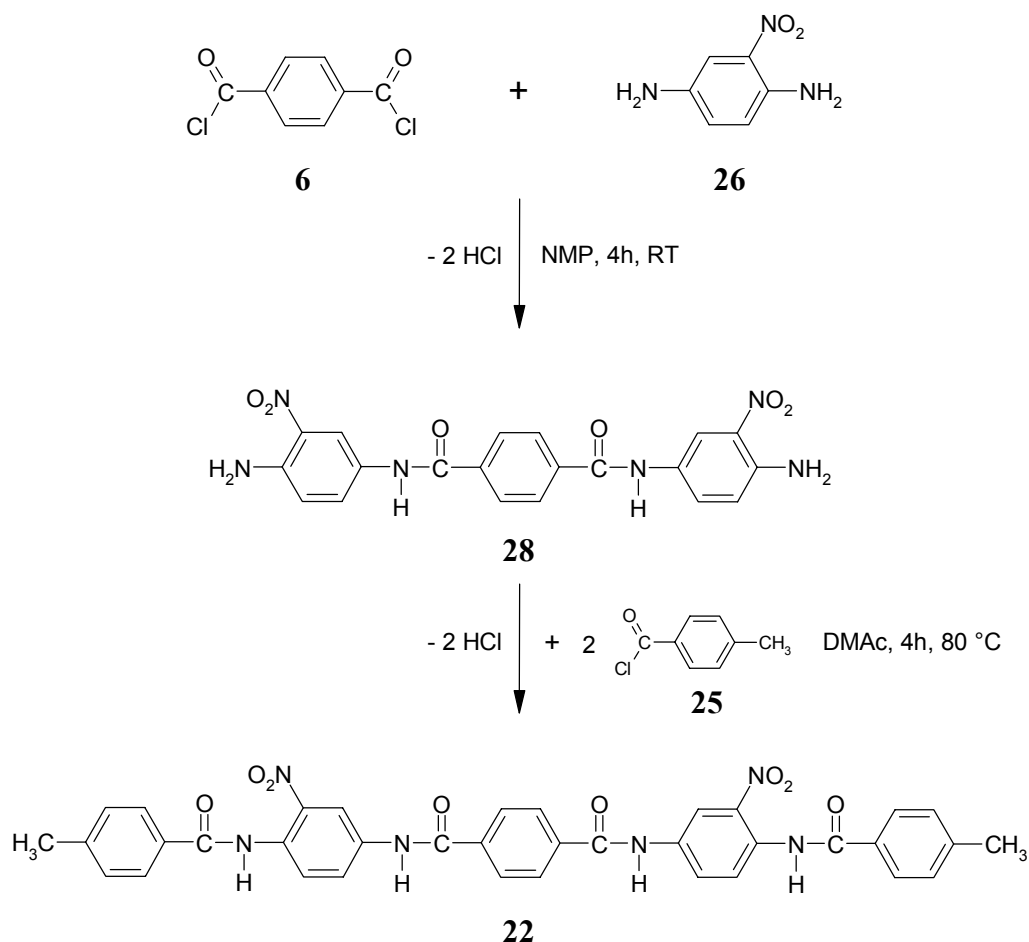


Abb. 7-5: Synthesepfad zur Darstellung der nitrierten Modellsubstanz **22**.

Die so erhaltene nitrierte Modellverbindung **22** ist wie **21** ein gelber Feststoff. Allerdings ist die Löslichkeit von **22** signifikant schlechter als die der Modellverbindung **21** mit innenliegenden Nitrogruppen. Das bedeutet, dass sich diese Modellsubstanz auch unter Erwärmung nicht merklich in den genannten polaren amidischen Lösungsmittel bzw. DMSO löst.

Die analogen aminierten Modellsbstanz **23** und **24** erhält man durch Reduktion der Nitrogruppen in **21** und **22**.

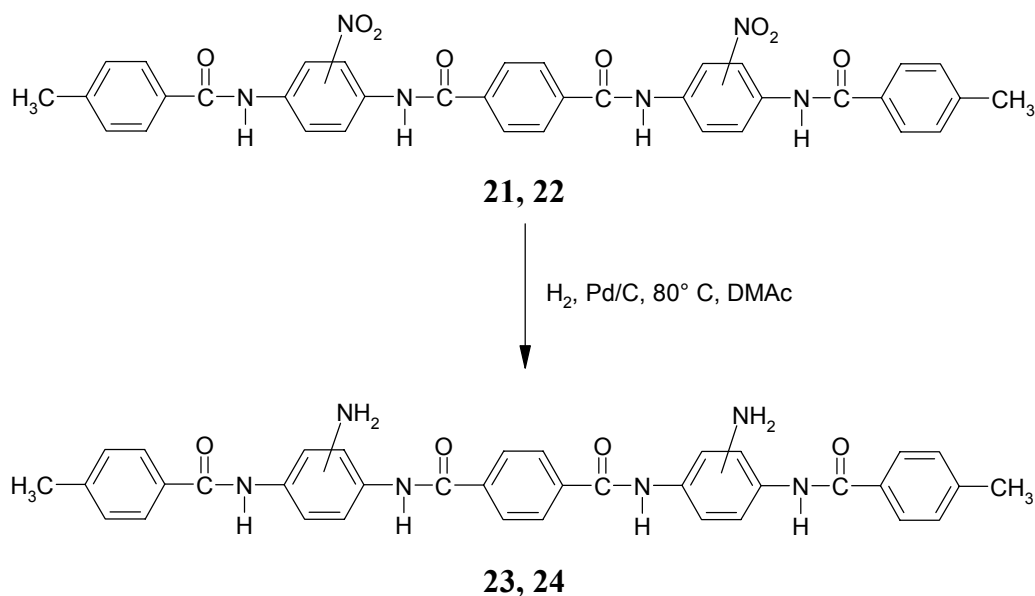


Abb. 7-6: Darstellung der aminierten Modellsbstanz **23** und **24** durch Reduktion der Nitrogruppen in **21** bzw. **22**.

Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgt katalytisch in einer Druckapparatur mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator. Die Lösungen werden hierbei auf $80^\circ C$ erhitzt, um die Löslichkeit der Verbindungen zu erhöhen. Zusätzlich wird bei der Reduktion der Modellsbstanz **22** (außenliegende Nitrogruppen) etwas LiCl zugefügt, was die Löslichkeit der Verbindung in Dimethylacetamid deutlich erhöht. Wie bereits erwähnt, spielt LiCl oder $CaCl_2$ auch beim Produktionsprozess zur industriellen Herstellung von PPD-T **2** eine wichtige Rolle als Lösungsvermittler.

Die erhaltenen Diamine weisen insgesamt eine deutlich bessere Löslichkeit auf als die Nitroverbindungen. Es handelt sich um amorphe, schwach beige gefärbte Feststoffe mit geringer Kristallisationstendenz. Zur Untersuchung kommen die mit Wasser aus DMAc ausgefällten und aus DMSO kristallisierten Produkte, die durch NMR-Spektroskopie als weitgehend rein identifiziert wurden.

7.4 Die spektroskopische Untersuchung der Modellsubstanzen

7.4.1 Einführung

Die dargestellten modifizierten Modell-Tetraamide **21** – **24** dienen zum einen zur Untersuchung der Synthese neuartiger Modellsubstanzen für modifizierte aromatische Polyamide. Zum anderen können die spektroskopischen Eigenschaften dieser Modellsubstanzen wichtige Hinweise zur Analytik modifizierter aromatischer Polyamide geben.

Nachdem die Nitrierungs-Reduktions-Sequenz auf PPD-T-Fasern angewandt wurde, stellt sich die Frage nach dem Nachweis der Modifizierung, das heißt, ob sich die an der Modellsubstanz erprobten Reaktionen auf das Polymer übertragen lassen. Die in diesem Zusammenhang bisher verwendeten Nachweise einer Modifizierung wie Randwinkel-messungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie, Anfärbung der Aminogruppen mittels einer Ionen-Austausch-Färbemethode oder Pull-Out-Tests besitzen den Nachteil, dass sie zwar eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit anzeigen, die genaue Art der Änderung jedoch vielfach ungeklärt bleibt. So kann ein Ansprechen der Ionen-Austausch-Färbemethode auch auf die teilweise Hydrolyse der Amidbindungen und die damit einhergehende Bildung freier Aminogruppen zurückzuführen sein.

Ein sehr erfolgversprechender Ansatz ist mit der Lösungs-NMR-Spektroskopie gemacht worden. Hierbei macht man es sich zunutze, dass die weitgehend unlöslichen PPD-T-Polymere unter stark basischen Bedingungen in ihre Polyanionen übergehen und so in DMSO gelöst werden können. *M. Otte* konnte unter diesen Bedingungen ^1H -NMR-Spektren von nitrierter und aminierter Kevlar-Pulpe² erhalten^[59]. Um die so gewonnenen Ergebnisse zu beurteilen, sollen die mit den modifizierten Modellsubstanzen **21** – **24** gemessenen ^1H -NMR-spektroskopischen Daten vorgestellt und diskutiert werden.

² Kevlar-Pulpe ist kurzfasriges, anisotropes PPD-T-Fasermaterial

7.4.2 Die ^1H -NMR-Spektroskopie der modifizierten Modellspezies

7.4.2.1 Die nitrierten Modellspezies **21** und **22**

Wie oben erwähnt, sind die dargestellten Nitroverbindungen in organischen Solventien schwer löslich. Zur Messung von NMR-Spektren müssen die Modellverbindungen zunächst in Lösung gebracht werden. Dazu werden 20 mg der Substanz in DMSO-d_6 suspendiert und ein Tropfen einer 20 %igen KOD / D_2O -Lösung zugefügt. Hierbei bildet sich eine klare, tiefrote Lösung, von der angenommen werden kann, dass partiell deprotonierte und vollständig deprotonierte Tetraamide miteinander im Gleichgewicht stehen. Abbildung 7-7 zeigt die Deprotonierungsreaktion von **21** und das entstehende Tetraalkalisalz **21a** als maximal deprotonierte Spezies.

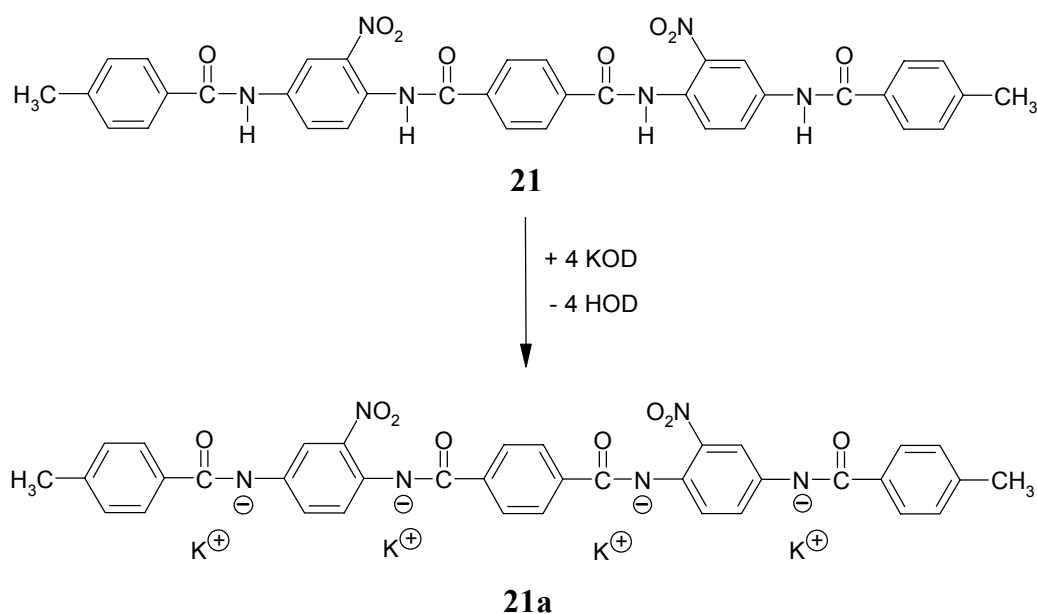


Abb. 7-7: Die Deprotonierungsreaktion der Modellspezies **21** in DMSO / KOD .

Das Deprotonierungs-Protonierungs-Gleichgewicht ist so schnell, dass die Symmetrie der Systeme auch bei den partiell deprotonierten Spezies auf der NMR-Zeitskala erhalten bleibt. Es zeigt sich, dass die Spektren der Substanzen **21** und **22** in $\text{DMSO-d}_6 / \text{KOD} / \text{D}_2\text{O}$ eine identische, charakteristische und einfache Aufspaltung zeigen, wobei allerdings die Lage der Signale geringfügig unterschiedlich ist.

Abbildung 7-8 zeigt beispielhaft den Bereich der Absorption der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der nitrierten Modellverbindung **22**. So ergibt sich für das Singulett der Protonen des zentralen Aromaten der Terephthaloyl-Komponente (H^1) eine chemische Verschiebung von 8.04 ppm (bei „ausenliegenden“ Nitrogruppen) bzw. $\delta = 7.91$ ppm (bei

„innenliegenden“ Nitrogruppen). Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die vergleichbaren Signale der nichtnitrierten Modellverbindungen dieses Typs bei $\delta = 7.93$ ppm erscheinen^[56]. Die Nitrierung der benachbarten Phenylendiamin-Komponente hat also nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen der Terephthaloyl-Komponente.

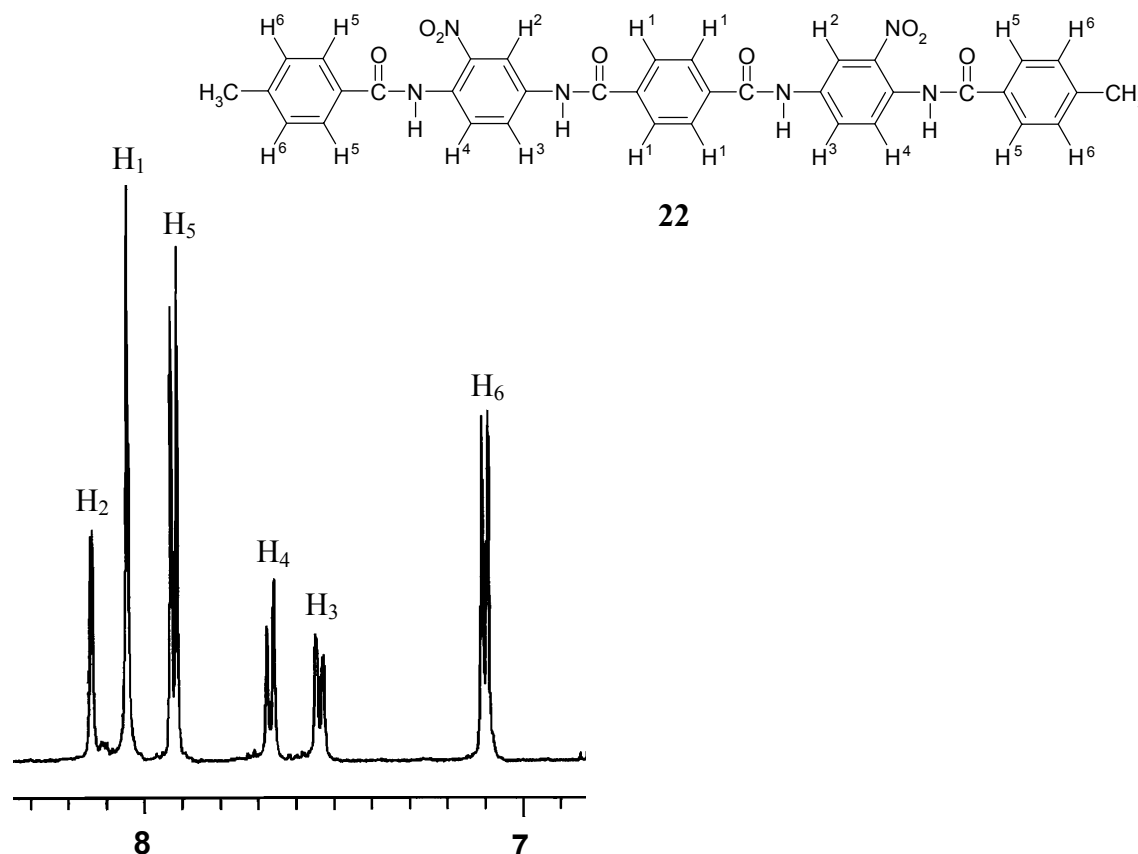


Abb. 7-8: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der nitrierten Modellsubstanz **22** gemessen in DMSO-d_6 / KOD / D_2O , 500 MHz.

Analytisch wichtig sind nun die Signale der modifizierten Phenylendiamin-Komponente. Das zugehörige ABX-System zeigt für die zur Nitrogruppe *ortho*-ständigen Protonen (H^2) ein Dublett bei $\delta = 8.14$ (für **22**) bzw. 8.02 ppm (für **21**). Die zur Nitrogruppe *meta*-ständigen Protonen (H^4) erscheinen als Dubletts bei 7.66 ppm bzw. $\delta = 7.48$ ppm und die *para*-ständigen Protonen (H^3) als Doppeldubletts bei 7.53 ppm bzw. $\delta = 7.39$ ppm.

Eine Eigenart der verwendeten Modellsubstanzen sind die Protonen (H^5 , H^6) der endständigen Aromaten der Methylbenzoylkomponente. Sie bilden AA'BB'-Systeme, sind aber für die Analytik des Polymers ohne Belang.

7.4.2.2 Die aminierten Modellsubstanzen 23 und 24

Abbildung 7-9 zeigt einen Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der aminierten Modellsubstanz **24** gemessen als N-Alkalisalz in $\text{DMSO-d}_6 / \text{KOD}$.

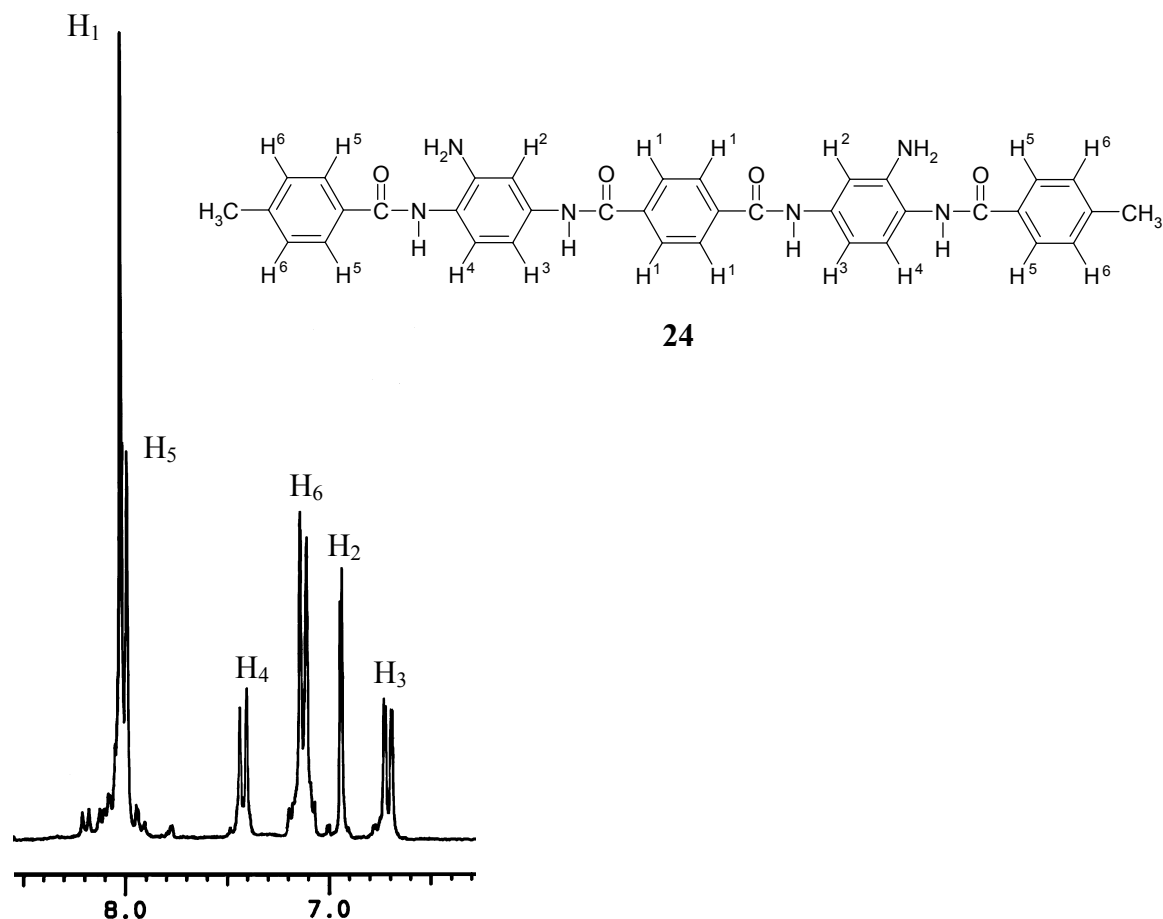


Abb. 7-9: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **24** in $\text{DMSO-d}_6 / \text{KOD} / \text{D}_2\text{O}$, 250 MHz.

Auch hier zeigen sich neben den Signalen der Protonen des zentralen Terephthaloylaromaten (H^1) bei $\delta = 7.99$ ppm und dem AA'BB'-System der endständigen Methylbenzoyl-Protonen (H^5 , H^6) charakteristische Signale für den aminierten Aromaten. Die Signale sind im Vergleich zu den analogen Signalen der nitrierten Aromaten erwartungsgemäß deutlich zu hohem Feld verschoben. So erscheint das Signal des zur Aminogruppe *ortho*-ständigen Protons (H^2) als Dublett bei $\delta = 6.91$ ppm und das des *para*-ständigen Protons (H^3) als Doppeldublett bei $\delta = 6.68$ ppm. Die chemische Verschiebung des zur Aminogruppe *meta*-ständigen Protons (H^4) ändert sich nur geringfügig. Es erscheint ein Dublett bei $\delta = 7.39$ ppm.

7.5 Konsequenz für die ^1H -NMR-Spektren von modifiziertem PPD-T (2)

Die an den Modellsubstanzen erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten können nun mit den von *M. Otte* erhaltenen Daten der modifizierten Kevlar-Pulpe verglichen werden. Im Falle der Nitrierung der Kevlar-Pulpe zeigte sich in den ^1H -NMR-Spektren tatsächlich das Auftreten von zwei etwas verbreiterten Dubletts zwischen $\delta = 7.2$ und 7.5 ppm. Die Zuordnung dieser Signale zu den der Nitrogruppe *para*- und *meta*-ständigen Protonen kann durch die hier durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden. Das Signal der zur Nitrogruppe *ortho*-ständigen Protonen bei etwa 8.1 ppm ist von geringerem analytischen Wert, da es sehr nahe an dem Signal der Terephthaloyl-Komponente bei $\delta = 7.9$ liegt. Berücksichtigt man die bei Polymerspektren auftretende größere Linienbreite, so ist zu erwarten, dass die Signalgruppen des *ortho*-ständigen Protons und der Protonen der Terephthaloyl-Komponente nicht aufgelöst werden.

Auch die Spektren der aminierten Modellsubstanzen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse, die an modifizierter Kevlar-Pulpe erhalten wurden. *M. Otte* zeigte, dass im ^1H -NMR-Spektrum neben den verbreiterten Signalen der Terephthaloyl-Komponente bei etwa 8.0 ppm und der unmodifizierten Phenylendiamin-Komponente bei etwa 7.5 ppm drei schwächere, leicht verbreiterte Signale bei $\delta = 6.5$, 6.8 und 7.0 ppm erscheinen. Diese werden den Protonen der aminierten Phenylendiamin-Komponente zugeordnet. Durch Vergleich mit den Spektren der aminierten Modell-Tetraamide kann zumindest die Zuordnung der Signale bei $\delta = 6.8$ und 7.0 ppm zu den der Aminogruppe *para*- und *ortho*-ständigen Protonen bestätigt werden. Die zur Aminogruppe *meta*-ständigen Protonen werden wie oben gezeigt bei einer chemischen Verschiebung von etwa 7.4 ppm erwartet. Die Zuordnung eines Signals bei $\delta = 6.5$ ppm im Spektrum der modifizierten PPD-T-Pulpe zu den *meta*-ständigen Protonen des aminierten Aromaten ist also eher unwahrscheinlich. Das Signal der *meta*-ständigen Protonen im Polymerspektrum ist aufgrund des Vergleichs mit den Spektren der Modellsubstanzen vielmehr unter dem intensiven Signal der unmodifizierten Phenylendiamin-Komponente bei $\delta = 7.5$ ppm zu vermuten.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der neuen Modell-Tetraamide **21** – **24** und den Polymerspektren zeigt, dass die leicht zugänglichen Modellsubstanzen wertvolle Hinweise zur Analytik der modifizierten Polymere liefern. Dies gilt nicht nur für die gut untersuchte Nitrierungs-Reduktions-Sequenz, sondern möglicherweise auch für weitere Modifikationsreaktionen an der PPD-T-Faser.

7.6 Röntgenstrukturanalyse von N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]phenyl} terephthalamid (**21**)

Durch Kristallisation aus DMSO konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch vermessen wurden. Die hieraus gewonnenen Daten über die Struktur, die Bindungslängen und -winkel des Modell-Tetraamides **21** sollen diskutiert und mit Daten literaturbekannter, röntgenkristallographisch vermessener Verbindungen verglichen werden.

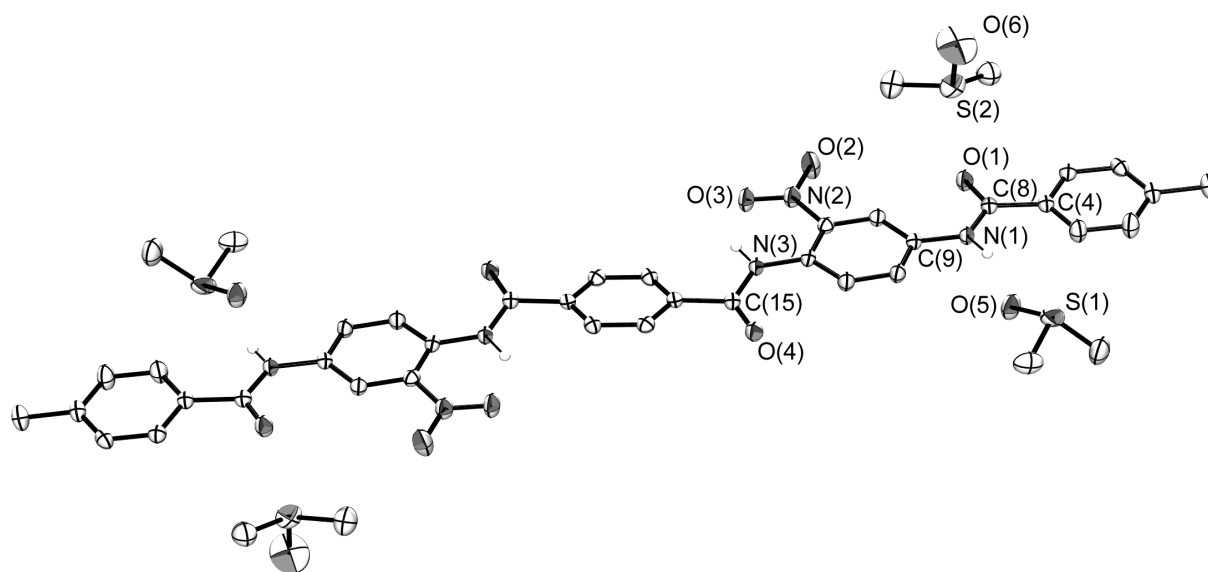


Abb. 7-10: Kristallstruktur von N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]phenyl}-terephthalamid **21** mit vier umgebenden DMSO-Molekülen. Es sind nur die NH-Protonen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C(4)-C(8) 149.8, C(8)-O(1) 122.5, C(8)-N(1) 136.3, N(1)-C(9) 140.9, N(2)-O(2) 122.8; Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)-C(8)-N(1) 122.5, O(3)-N(2)-O(2) 121.1.

Das N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]phenyl}-terephthalamid **21** kristallisiert in orangefarbenen, stäbchenförmigen Nadeln der Raumgruppe P-1. Jedes Molekül des Tetraamides ist im Kristall von vier DMSO-Molekülen umgeben.

Das Molekül liegt wie erwartet in einer linearen, stäbchenförmigen Struktur vor. Die aromatischen Ringe sind nahezu coplanar und liegen in einer Ebene mit den Amidbindungen, so dass das gesamte Molekül planar vorliegt. Lediglich der zentrale Aromat der Terephthaloyl-Komponente ist mit etwa 21° etwas aus der durch die benachbarten Amidbindungen aufgespannten Ebene herausgedreht. Auch die Nitrogruppen liegen mit ihren Sauerstoffatomen in der Ebene des Gesamtmoleküls. Dies ist zum einen auf die Mesomerie der Nitrogruppe mit dem aromatischen Ring zurückzuführen, was der C-N-Bindung einen

teilweisen Doppelbindungscharakter zukommen lässt. Zum anderen aber ist ein Sauerstoffatom O(3) jeder Nitrogruppe offensichtlich über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Stickstoff N(3) der benachbarten Amidbindung verbunden und somit fixiert.

Die gefundenen Bindungslängen im Molekül entsprechen den Erwartungen. So findet man für die C=O-Abstände Werte von 121.6 pm bei den „inneren“ und 122.5 pm bei den „äußeren“ Amidbindungen sowie Amid-C-N-Bindungslängen von 136.7 bzw. 136.3 pm. Untersuchungen verschiedener Autoren an N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** ergeben hiermit gut übereinstimmende Werte^[60, 61].

Bemerkenswert ist, dass alle Amidbindungen des Moleküls an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Wie oben beschrieben bilden die „inneren“ NH-Protonen intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Stickstoff N(3) der Amidbindung und dem Sauerstoff O(3) der Nitrogruppen. Die NH-Protonen der zwei „äußeren“ Amidbindungen bilden Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen von zwei der umgebenden vier DMSO-Moleküle. Der Abstand zwischen dem Stickstoff N(1) der Amidbindung und dem Sauerstoff O(5) im DMSO beträgt 291.8 pm und ist somit geringfügig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff und Stickstoff mit 297 pm.

Die dipolare Struktur des Dimethylsulfoxides zeigt sich bei den beiden etwas außerhalb der Molekülebene angeordneten DMSO-Molekülen. Hier kann man aufgrund der Geometrie der Anordnung der Moleküle und anhand des S...O-Abstandes von 352 pm annehmen, dass das positiv polarisierte Schwefelatom über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an den sp²-Sauerstoff der „äußeren“ Amidbindung gebunden ist.

L. A. Terekhina et al.^[62] beschreiben die Röntgenstruktur von N,N'-Bis(4-aminophenyl)-terephthalamid, welches aus N,N-Dimethylacetamid als 1:2-Solvatkomplex kristallisiert. Auch hier sind die umgebenden Solvatmoleküle über Wasserstoffbrücken der Amid-NH-Protonen an das Molekül gebunden. Der Abstand zwischen dem Sauerstoff des N,N-Dimethylacetamids und dem Stickstoff der Amidbindung wird mit 277 pm angegeben und ist somit 15 pm kürzer als die Wasserstoffbrückenbindung von **21** zum DMSO.

Dass aromatische Diamide bevorzugt unter Einbau von Solvatmolekülen kristallisieren, zeigte auch *E. Krendlinger* bei seinen Röntgenstrukturuntersuchungen an N,N'-Bis(4-nitrophenyl)-

terephthalamid. Das Molekül kristallisiert in weitgehend planarer Form unter Einbau von zwei NMP- bzw. DMAc-Molekülen pro Formeleinheit^[63].

Vergleicht man die gefundene Struktur des Modell-Tetraamides **21** mit den Strukturen der oben erwähnten Diamide N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18**, N,N'-Bis(4-aminophenyl)-terephthalamid und N,N'-Bis(4-nitrophenyl)-terephthalamid, so wird deutlich, dass die Amidbindungen stets an Wasserstoffbrücken beteiligt sind und dass die Art der Verbrückung entscheidend für die Struktur des Gesamtmoleküls ist. Werden keine Wasserstoffbrücken zu Solvatmolekülen gebildet, wie bei N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** oder N,N'-Bis(4-aminophenyl)-terephthalamid, so beobachtet man die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vom Amid-NH zu Amid-C=O eines benachbarten Amides, wie es *S. Harkema* und *R. J. Gaymans*^[60] zeigten. In Abbildung 7-11 ist die Anordnung von N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** im Kristall ersichtlich.

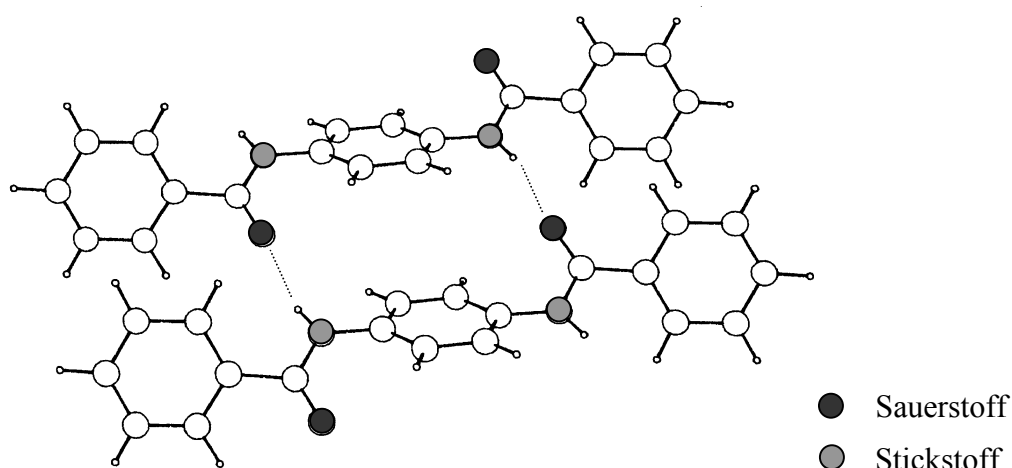


Abb. 7-11: Die Anordnung von N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** im Kristall als über Wasserstoffbrücken assoziierte Dimere nach *Harkema* und *Gaymans*^[60].

Hier zeigt sich, dass die zentralen Aromaten deutlich aus der durch die Amidbindungen aufgespannten Ebene herausgedreht sind (ca. 36°). Auch die äußeren Aromaten liegen nicht in dieser Ebene, sondern sind um 29° gedreht. Diese „verdrehte“ Struktur wird von *W.W. Adams* bestätigt^[61]. Als Grund geben die Autoren die intramolekulare sterische Abstoßung zwischen den *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen des Benzoylaromaten und dem Wasserstoffatom bzw. dem Sauerstoffatom der Amidbindung an. Im Gegensatz dazu sind die Strukturen von N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]phenyl}-terephthalamid **21** und die des N,N'-Bis(4-aminophenyl)-terephthalamids, die im Kristall Wasserstoffbrücken zu Solvensmolekülen aufweisen, weitgehend planar.

Neben intramolekularen Wechselwirkungen ist demnach auch die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen strukturbestimmend. Können Wasserstoffbrücken zu räumlich wenig anspruchsvollen Molekülen wie dem Solvens aufgebaut werden, so wird eine eher planare Struktur bevorzugt. Bilden sie sich dagegen zwischen den aromatischen Amiden selbst, so geht dies einher mit dem „Wegdrehen“ der Aromaten, wodurch die Annäherung der Amidbindungen erst ermöglicht wird.

Auch Röntgenstrukturanalysen an der kristallinen PPD-T-Faser ergaben, dass die Phenylringe der Terephthaloyl-Komponente um etwa -30° und die der Phenylendiamin-Komponente um etwa $+38^\circ$ aus der Ebene der Amidgruppen herausgedreht sind. Hierdurch wird erst die vorne beschriebene parallele Anordnung der Polymerketten und deren Fixierung über Wasserstoffbrücken möglich^[64].

8 Modifizierung mit Oxalylchlorid

8.1 Einführung

1990 beschrieben *F.P.M. Mercx* und *P.J. Lemstra* in einer Veröffentlichung eine Methode zur Oberflächenmodifizierung von Aramidfasern durch Oxalylchlorid **29**^[65]. Hierbei soll die bekannte Reaktivität von Oxalylchlorid **29** in einem ersten Schritt zur Aktivierung der aromatischen Polyamide durch Acylierung der Amidbindungen genutzt werden.

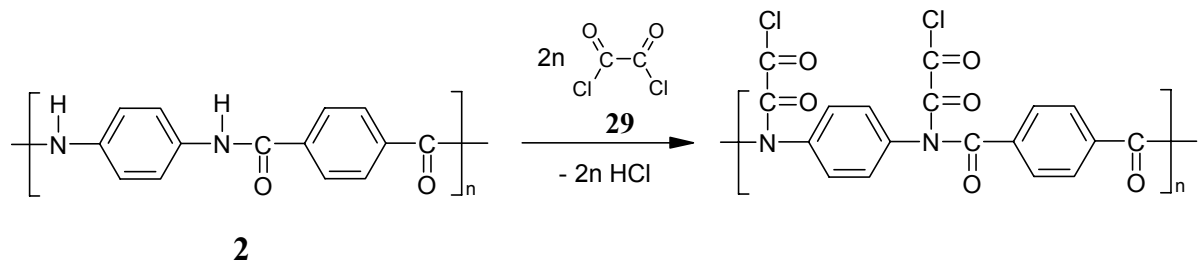


Abb. 8-1: Aktivierung von PPD-T **2** mit Oxalylchlorid **29** nach *Mercx* und *Lemstra*.

In einem nachfolgenden Schritt sollen durch Reaktion mit Wasser, Ethylendiamin **30** oder Glycidol polymerspezifische Gruppen eingeführt werden. Beispielhaft ist hier die Reaktion mit Ethylendiamin **30** abgebildet, die zu aliphatischen Aminogruppen als polymerspezifische Gruppen führen soll.

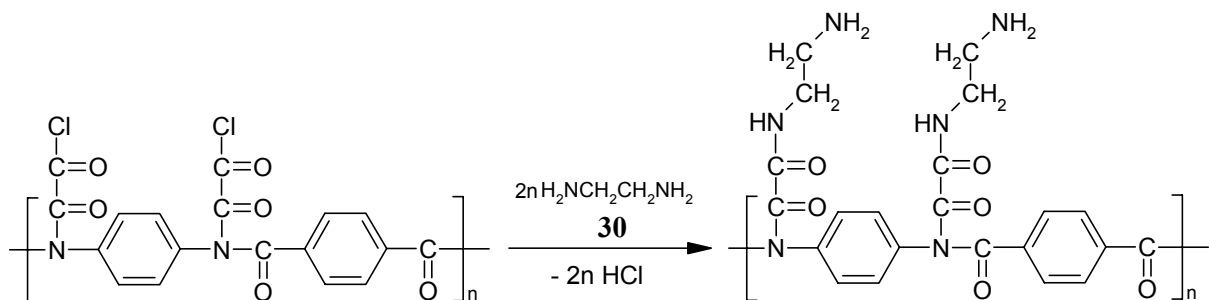


Abb. 8-2: Die Reaktion des aktivierten Polymers mit Ethylendiamin **30** führt zu aliphatischen Aminofunktionen als polymerspezifische Gruppen.

Bestandteile des Matrixharzes wie Epoxidgruppen können nun mit den polymerspezifischen Gruppen reagieren und so eine kovalente Verknüpfung von Faser und Matrix ermöglichen. Die Autoren haben ihre durch ein Patent^[66] abgesicherte Methode an Twaron-Aramidfasern erprobt. Dabei konnten sie unter weitgehender Beibehaltung der Faserzugfestigkeit Verbesserungen im Pull-Out-Test, d. h. der Adhäsion der Fasern am Matrixharz, von bis zu

70 % erreichen. Neben Pull-Out-Tests werden von *Mercx* und *Lemstra* XPS-Messungen vorgestellt, die eine Modifizierung der Fasern in der oben beschriebenen Weise belegen sollen. Überprüfungen der in der Literatur angegebenen Werte konnten allerdings die Steigerungen der Adhäsion von Faser und Matrix nicht bestätigen^[67].

Darüber hinaus sind zunächst keine Untersuchungen an Modellsubstanzen durchgeführt worden, um die Struktur der gebildeten modifizierten Polymere abzusichern. Erst in der Dissertation von *F. P. M. Mercx* aus dem Jahr 1996 sind Untersuchungen an Benzanilid **32** veröffentlicht, die die am Polymer vorausgesagten Strukturen zu bestätigen scheinen^[68].

8.2 Zielsetzung und Syntheseplanung

Das von *Mercx* und *Lemstra* vorgeschlagene Konzept zur Modifizierung aromatischer Polyamide mit Oxalylchlorid **29** soll an Modellverbindungen untersucht werden und die entstandenen Produkte charakterisiert werden. Das sonst als Modellverbindung etablierte N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** erweist sich für die Untersuchungen als wenig geeignet, da alle Versuche zur Aktivierung von **18** mit Oxalylchlorid **29** und weiterer Umsetzungen zu unlöslichen Produkten führten, die keine Rückschlüsse auf die Struktur zuließen. Erst unter Verwendung von 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** gelingt es, zu löslichen, definierten Produkten zu kommen.

Die Verwendung der einfachen Modellsubstanz **31** bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Ergebnisse mit denen von *Mercx* zu vergleichen, der Benzanilid **32** als Modellsubstanz verwendet hat. Die Methylgruppen der hier verwendeten Substanz **31** haben demgegenüber den Vorteil, dass sie in der NMR-Spektroskopie wertvolle „Marker“ für die Reinheit der Produkte sind, da, wie später gezeigt wird, die Aromatensignale sehr eng beieinander liegen und analytisch schwer zugänglich sind.

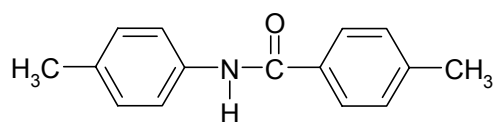


Abb. 8-3: Modellsubstanz 4,4'-Dimethylbenzanilid **31**.

8.3 Die Reaktion von Amiden mit Oxalylchlorid (29)

8.3.1 Allgemeines

Die Reaktion von Amiden mit Oxalylchlorid **29** ist schon lange bekannt^[69]. *A. J. Speziale et al.* zeigten systematisch die Reaktivität von Amiden gegenüber Oxalylchlorid **29**^[70]. So reagieren primäre Amide unter HCl- und CO-Verlust zu den korrespondierenden Acylisocyanaten. N-Monosubstituierte Amide geben je nach Reaktionsbedingungen Oxamoylchloride oder 2-Alkylidenoxazolidin-4,5-dione. Oxamoylchloride sind durch Oxalylchlorid **29** einfach am Amidstickstoff acylierte Verbindungen mit einer freien Oxalsäurechlorid-Funktion. Die Alkylidenoxazolidin-4,5-dione bilden sich aus den Oxamoylchloriden unter HCl-Abspaltung.

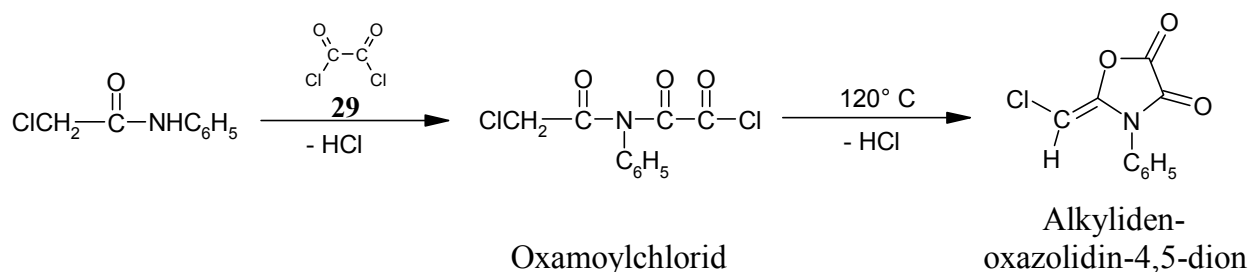


Abb. 8-4: Die Reaktion eines sekundären Amides mit Oxalylchlorid **29** nach *Speziale et al.*

N,N-Disubstituierte Amide liefern schließlich Aminofuranone:

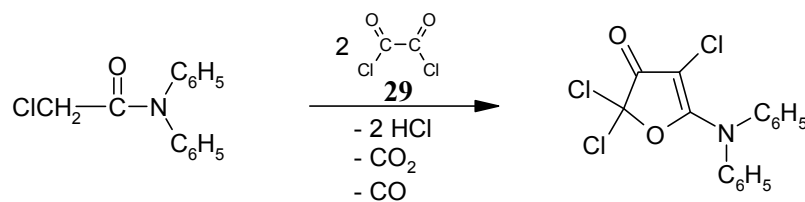


Abb. 8-5: Umsetzung tertiärer Amide mit Oxalylchlorid **29**.

Auch neuere Arbeiten nutzen die Reaktion von Amiden mit Oxalylchlorid **29** zur Darstellung verschiedener heterozyklischer Systeme wie 3,5-Dihydroisochinoline^[71] oder Imidazo[4,5-b]pyridine^[72]. Die Synthesen beinhalten jeweils die Acylierung einer Amidbindung durch Oxalylchlorid **29** und die intermediäre Bildung von substituierten Oxazolidin-4,5-dionen. Aus diesen entstehen unter CO_2 - und CO -Verlust die genannten Heterozyklen.

Wenig untersucht ist bisher die Umsetzung von N-monosubstituierten, aromatischen Amiden wie Benzanilid **32** mit Oxalylchlorid **29**. *M. J. Bornwater* beschreibt zwar schon 1912 die

Synthese von N,N'-Dibenzoyl-N,N'-diphenyl-oxalsäurediamid **34** durch Umsetzung von Benzanilid **32** mit Oxalylchlorid **29**^[69], doch sind bis zu den Arbeiten von *Mercx* keine weiteren Untersuchungen zur Umsetzung aromatischer Amide veröffentlicht worden.

8.4 Modifizierungsreaktionen von 4,4'-Dimethylbenzanilid (**31**)

8.4.1 Umsetzung von **31** mit Oxalylchlorid (**29**)

Zur Umsetzung der Modellsubstanz 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** mit Oxalylchlorid **29** wird die Modellsubstanz zu einer Lösung von Oxalylchlorid **29** in Chloroform gegeben und die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid **29** im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der für alle weiteren Umsetzungen als Rohprodukt eingesetzt wird. Hier stellt sich zunächst die Frage nach der Struktur der erhaltenen Substanz. *Mercx* gibt bei seinen Untersuchungen an Benzanilid **32** die Struktur eines Oxamoylchlorides **33** an^[68].

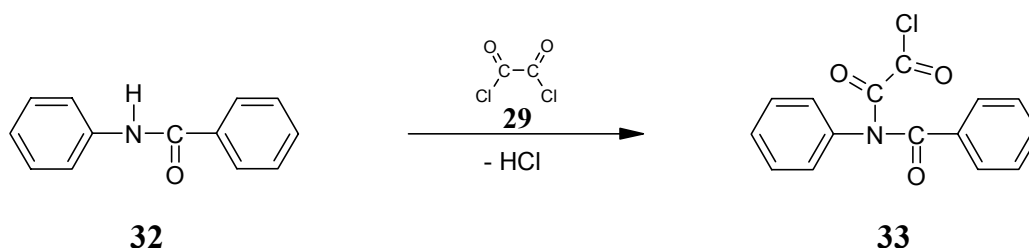


Abb. 8-6: Die Umsetzung von Benzanilid **32** mit Oxalylchlorid **29** zum N-Benzoyl-N-phenyloxamoylchlorid **33** nach *Mercx*.

Diese Struktur ist sicherlich auch ein Zwischenprodukt bei der oben erwähnten Synthese des N,N'-Dibenzoyl-N,N'-diphenyl-oxalsäurediamids **34**.

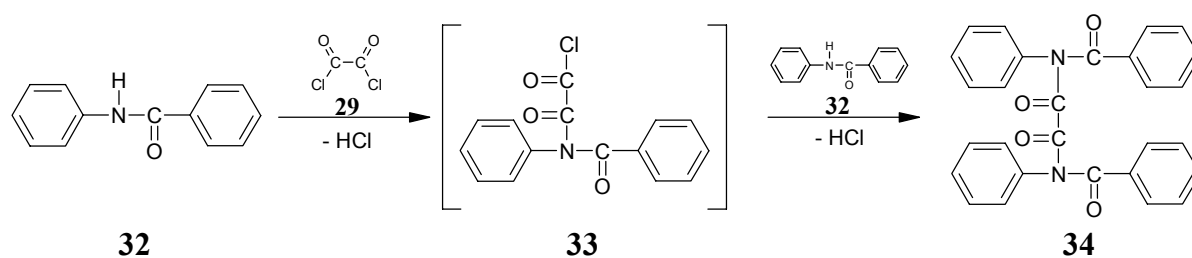


Abb. 8-7: Synthese von N,N'-Dibenzoyl-N,N'-diphenyl-oxalsäurediamid **34** gemäß *Bornwater*^[69].

In der Literatur werden jedoch bei Untersuchungen an aliphatisch-aliphatisch und aliphatisch-aromatisch substituierten Amiden noch weitere mögliche Strukturen diskutiert.

T. Sasaki et al. geben bei ihren Untersuchungen zur Reaktion von Adamantan-1-carboxamiden mit Oxalylchlorid **29** verschiedene Spezies an. Nach ihren Angaben erfolgt zunächst die O-Acylierung des Amides **35** zu **36a**, welches mit dem zyklischen Oxazolidiniumsalz **36b** im Gleichgewicht steht. Hieraus bildet sich wiederum in einer Gleichgewichtsreaktion das N-acylierte Produkt **36c**^[73].

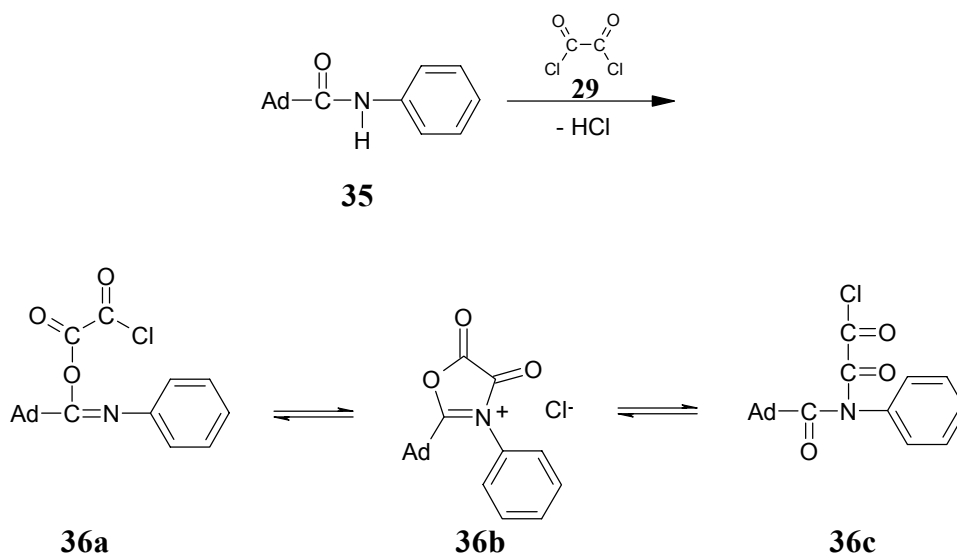


Abb. 8-8: Umsetzung von Adamantancarbonsäurephenylamid **35** mit Oxalylchlorid **29** gemäß *Sasaki et al.*^[73] (Ad = Adamantylrest).

Ein vergleichbarer Mechanismus wird von *J. Sraga et al.* für die Umsetzung eines Essigsäure-cyclopropylamides angegeben. Auch hier bildet sich über eine O-Acylierung ein zyklisches Oxazolidinium-Salz^[72]. Es werden anstelle des Oxazolidinium-Salzes allerdings auch kovalente Strukturen diskutiert. Bei der Umsetzung von N-(1,2-Diphenylethyl)acetamid **37** mit Oxalylchlorid **29** wird ein chloriertes Oxazolidin-4,5-dion **38** als Produkt isoliert. Durch Umsetzung mit FeCl_3 erhält man nach *D. Larsen et al.* hieraus aber auch die entsprechende ionische Struktur **39** als reaktive Spezies^[71].

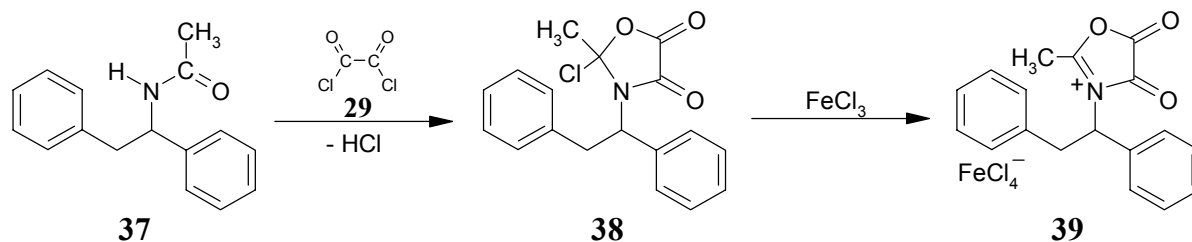


Abb. 8-9: Umsetzung von N-(1,2-Diphenylethyl)acetamid **37** mit Oxalylchlorid **29** gemäß *R. D. Larsen et al.*

Alle oben genannten Umsetzungsprodukte von Amiden mit Oxalylchlorid **29** haben die Gemeinsamkeit, dass sie mit Nucleophilen zu substituierten Oxazolidin-4,5-dionen reagieren. Das bedeutet, dass die für die Reaktion entscheidende Spezies sehr wahrscheinlich ein Oxazolidin-4,5-dion-Gerüst enthält.

Für das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** mit Oxalylchlorid **29** bedeutet das, dass auch hier nicht die Struktur eines Oxamoylchlorides **40** vorliegt, sondern wahrscheinlich eine zyklische Struktur. Ob es sich hierbei um das 2,3-Bis(4-methylphenyl)-oxazolidinium-4,5-dion-chlorid **41a** handelt oder ob das Chloratom wie in **41b** kovalent gebunden ist, geht aus den spektroskopischen Daten nicht eindeutig hervor. Die Bildung des Oxazolidinium-Salzes **41a** kann man sich durch den intramolekularen Angriff des Carbonylsauerstoffs auf die freie Carbonsäurechloridfunktion des intermediär entstehenden Oxamoylchlorides **40** verdeutlichen. Hierbei wird das Chloratom substituiert und als Anion frei.

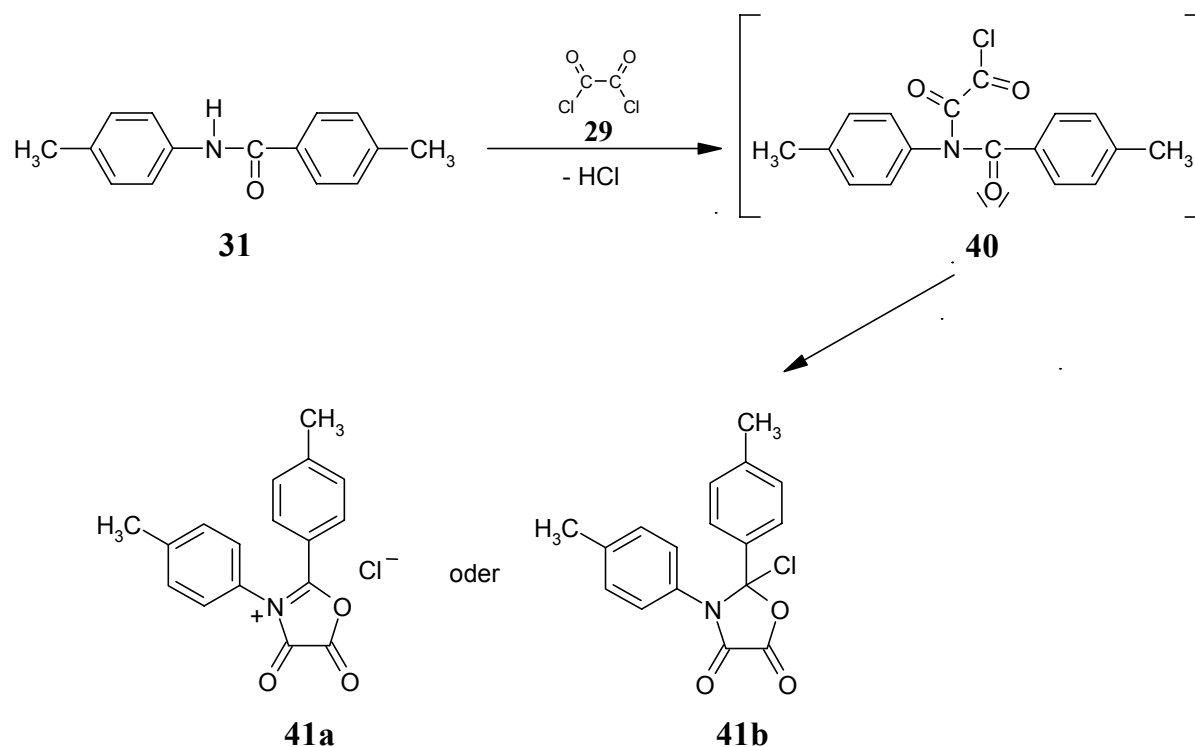


Abb. 8-10: Die Bildung von 2,3-Bis(4-methylphenyl)-oxazolidinium-4,5-dion-chlorid **41a** bzw. 2,3-Bis(4-methylphenyl)-2-chlor-oxazolidin-4,5-dion **41b** über das Oxamoylchlorid **40**.

Ob dem Ganzen, wie in Abbildung 8-8 gezeigt, eine N- oder eine O-Acylierung vorangeht ist ungeklärt aber für den weiteren Verlauf der Reaktion nicht erheblich.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass das Produkt **41a/b** in Lösung einheitlich vorliegt. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum neben den zwei Methylsignalen die zwei

AA'BB'-Systeme der 1,4-disubstituierten Aromaten. Darüber hinaus ist erwartungsgemäß kein NH-Signal mehr nachweisbar.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist darauf hin, dass das Produkt die Struktur eines Oxazolidin-4,5-dions hat. Der Vergleich mit den Spektren der im folgenden synthetisierten Oxazolidin-4,5-dione zeigt z. B. für die Lage der C=O-Kohlenstoffsignale eine gute Übereinstimmung. Die Zuordnung des Signals bei $\delta = 152.26$ ppm zum „Lactam-C=O“ und bei $\delta = 156.72$ ppm zum „Lacton-C=O“ erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten einer ähnlichen Verbindung^[71].

Das FT-IR-Spektrum zeigt für die Carbonylgruppen im Oxazolidinium-4,5-dion-chlorid **41a/b** scharfe Banden bei 1831 und 1761 cm^{-1} , was mit den für Oxazolidin-4,5-dione gefundenen Werten für die C=O-Absorption gut übereinstimmt.

Im Massenspektrum schließlich erscheint der Molekülion-Peak bei $m/z = 316$, es lässt aber keine weiteren Rückschlüsse auf die Struktur zu. Das Auftreten des Molekülion-Peaks deutet allerdings darauf hin, dass die Bindung des Chloratoms zum Kohlenstoff einen kovalenten Charakter besitzt. Ob das Chlor kovalent am Kohlenstoffatom C-2 des Oxazolidinringes gebunden ist oder eher eine ionische Struktur vorliegt, kann hier jedoch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Möglicherweise spielen dabei auch Solvateinflüsse verschiedener Lösungsmittel eine Rolle.

Da die ionische Struktur **41a** aus dem oben genannten, möglichen Mechanismus plausibel erscheint und sie zudem in der Literatur als reaktive Spezies der kovalenten Struktur bevorzugt wird, soll sie aus Gründen der Übersichtlichkeit im weiteren Verlauf als Diskussionsgrundlage verwendet werden.

8.5 Modellreaktionen mit dem Oxazolidinium-4,5-dion-chlorid (41a)

8.5.1 Umsetzungen mit Alkoholen

8.5.1.1 Ethanol (42) und 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol) (46)

Die acylierte Modellsubstanz **41a** soll im folgenden mit aliphatischen Alkoholen derivatisiert werden. Hierbei soll zunächst die Reaktion mit Ethanol **42** die generelle Reaktivität und die Struktur der möglichen Produkte klären. Im weiteren wird versucht, durch die einseitige Umsetzung des Ethylenglykols **46** eine modifizierte Modellsubstanz mit freier OH-Funktion als polymerspezifische Gruppe zu erhalten.

Zur Umsetzung mit Ethanol **42** wird das Oxazolidinium-4,5-dion-chlorid **41a** in wasserfreiem Ethanol gerührt. Arbeitet man ständig unter Eiskühlung, so zeigt das DC die Umsetzung zu einem Produkt. Dieses fällt als Feststoff aus der Lösung aus und kann durch Absaugen isoliert werden.

Die spektroskopischen Daten des erhaltenen kristallinen, farblosen Produktes charakterisieren dieses als 2-Ethoxy-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dion **43**.

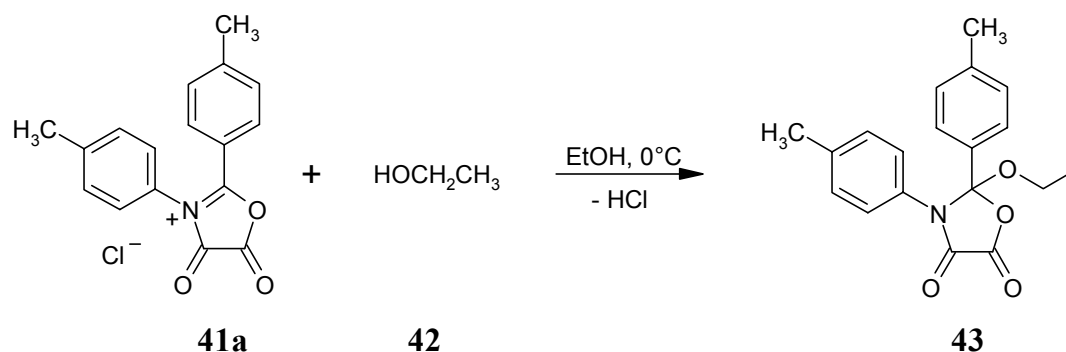


Abb. 8-11: Umsetzung von **41a** mit Ethanol **42** zum 2-Ethoxy-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dion **43**.

Im FT-IR-Spektrum sind die charakteristischen C=O-Schwingungsbanden bei 1819 und 1747 cm⁻¹ zu sehen. Das ¹³C-NMR zeigt die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe wie für die Struktur erwartet bei etwa δ = 152 ppm für das amidische Carbonyl-Kohlenstoff sowie bei etwa 157 ppm für das Lacton-C=O. Charakteristisch für die Oxazolidin-4,5-dione ist darüber hinaus das Signal für das Kohlenstoffatom C-2 des Oxazolidinringes mit einer chemischen Verschiebung von etwa 109 ppm.

Die Nähe der Ethoxymethylen-Protonen zum Chiralitätszentrums C-2 des Oxazolidins **43** führt aufgrund der Diastereotopie im ¹H-NMR-Spektrum zu einer Aufspaltung der Signale in zwei nebeneinanderliegende Multipletts.

F. P. M. Mercx setzte das mit Oxalylchlorid acylierte Benzanilid **33** mit Methanol **44** um und gibt für das Produkt die Struktur eines N-Benzoyl-N-phenyl-oxalamidsäure-methylesters **45** an^[68].

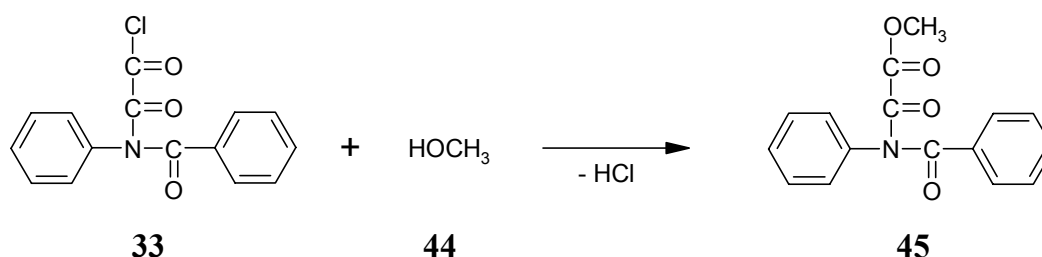


Abb. 8-12: Umsetzung des acylierten Benzanilids **33** mit Methanol **44** zum N-Benzoyl-N-phenyl-oxalamidsäure-methylester **45** nach *Mercx*.

Abgesehen davon, dass - wie oben erwähnt - schon das acylierte Benzanilid **33** wahrscheinlich nicht in der offenkettigen Struktur eines Oxamoylchlorides vorliegt, ist auch der Strukturvorschlag des N-Benzoyl-N-phenyl-oxalamidsäure-methylesters **45** kritisch zu betrachten. Zwar sind hier die analytischen Hilfsmittel oft wenig nützlich (¹H-NMR, Massenspektrometrie, CHN-Analyse), da es sich bei **45** und dem wahrscheinlich gebildeten 2-Methoxy-2,3-diphenyl-oxazolidin-4,5-dion um Isomere handelt. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **43** mit den von *Mercx* angegebenen Daten für **45** lässt aber den Schluss zu, dass auch *Mercx* die Struktur eines substituierten Oxazolidin-4,5-dions, also 2-Methoxy-2,3-diphenyl-oxazolidin-4,5-dion, erhalten hat. So ordnet *Mercx* ein schwaches Signal bei etwa $\delta = 205$ ppm (gemessen in DMF-d₇) dem phenylsubstituierten Carbonyl-Kohlenstoffatom zu³. Dies ist im Hinblick auf vergleichbare Daten schwer haltbar^[74, 75]. Auch wird ein Signal bei etwa 110 ppm, was typischerweise dem C-2 des Oxazolidinringes zugeordnet werden kann, nicht berücksichtigt.

Analog der Umsetzung mit Ethanol **42** sollte sich bei der Umsetzung von **41a** mit einem Überschuss Ethylenglykol **46** ein 2-(2-Hydroxyethoxy)-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dion **47** bilden. Die Umsetzung erfolgt in THF mit einem 10fachen Überschuss an Ethylenglykol **46** um die einseitige Umsetzung zu erreichen. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach zeigt das Dünnschichtchromatogramm die Bildung von drei Produkten, von denen zwei anhand des Vergleichs der R_f-Werte identifiziert werden können. Es handelt sich hierbei um 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** und N-(4-Methylphenyl)-

³ *F. P. M. Mercx* bildet in seiner eher praktisch orientierten Arbeit die Spektren ab, gibt aber die Werte der chemischen Verschiebung nicht explizit an.

oxalamidsäure-(2-hydroxyethyl)ester **48**. Letzterer konnte bei der Umsetzung von **41a** mit Ethylenglykol **46** in Chloroform als Lösungsmittel isoliert und charakterisiert werden. Die dritte Substanz wird aus dem Rohprodukt durch Säulenchromatographie abgetrennt und als 2-Hydroxyethyl-4-methylbenzoat **49** identifiziert. Das bedeutet, dass man bei der Umsetzung von **41a** mit Ethylenglykol **46** nur Zersetzungsprodukte erhält.

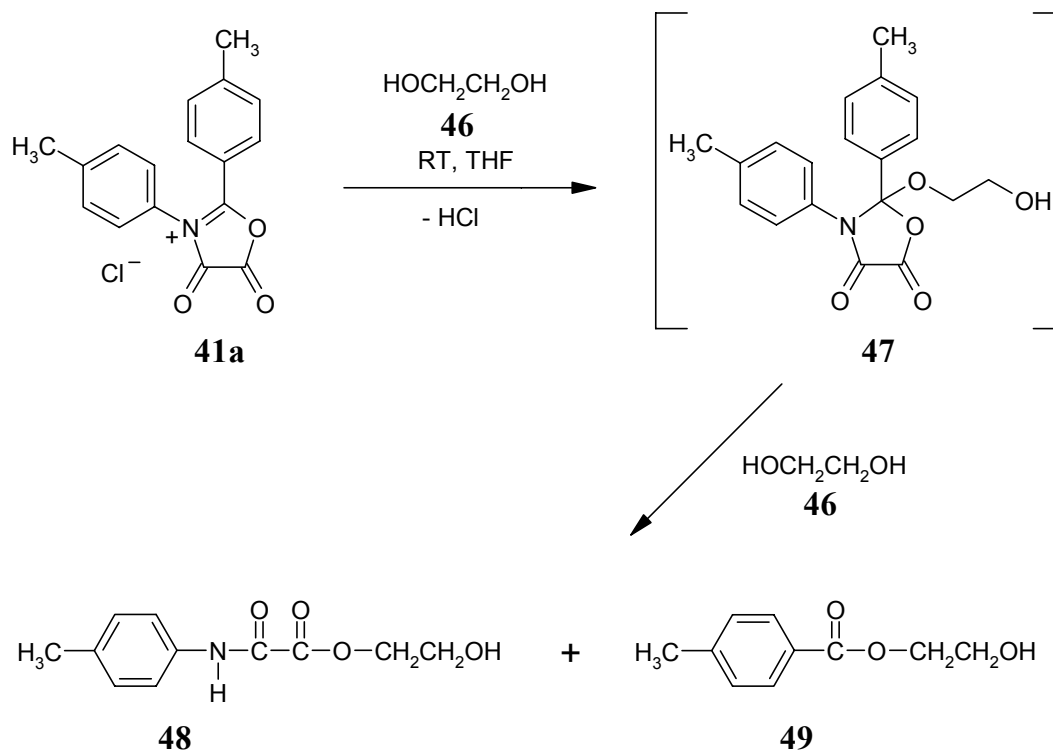


Abb. 8-13: Die Umsetzung von **41a** mit Ethylenglykol **46** in THF bei Raumtemperatur führt zu Zersetzungsprodukten **48** und **49**.

Man kann vermuten, dass sich intermediär zunächst das substituierte Oxazolidin-4,5-dion **47** bildet, welches im weiteren wiederum mit Ethylenglykol **46** zu den beobachteten Produkten reagiert. Möglicherweise ist die freie OH-Gruppe des eingeführten Hydroxyethylrestes dabei intramolekular an der Zersetzungsreaktion beteiligt.

Der entscheidende Schwachpunkt der gebildeten Oxazolidin-4,5-dione dürfte das elektrophile Kohlenstoffatom C-2 mit seinen benachbarten Sauerstoff- und Stickstoffatomen sein. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen scheint hier ein Angriff durch Nucleophile leicht möglich, was zur Zersetzung der Modellsubstanz führt. Es zeigte sich schon bei der Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Ethanol **42**, dass die Reaktion unter Eiskühlung durchgeführt werden muss, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden.

8.5.1.2 Phenol (50) und Hydrochinon (51)

Im folgenden soll die Möglichkeit zur Einführung einer aromatischen Hydroxy-Funktion als polymerspezifische Gruppe untersucht werden. Zunächst wird wieder die Umsetzung am unsubstituierten Phenol **50** durchgeführt und anschließend auf Hydrochinon **51** übertragen.

Die Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Phenol **50** erfolgt in THF. Man erhält das erwartete 2,3-Bis(4-methylphenyl)-2-phenoxy-oxazolidin-4,5-dion **52** in 75 %iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle. Die analytischen Daten zeigen alle oben beschriebenen Charakteristika der Oxazolidin-4,5-dione.

Die Umsetzung von **41a** mit Hydrochinon **51** erfolgt in THF mit einem einfachen Überschuss an Hydrochinon **51**. Dabei wird die Reaktionslösung 2 h bei 0 °C gerührt. Man isoliert das 2-(4-Hydroxyphenoxy)-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dion **53** nach zweimaliger Umkristallisation aus Xylol in 45 %iger Ausbeute als farblosen, kristallinen Feststoff.

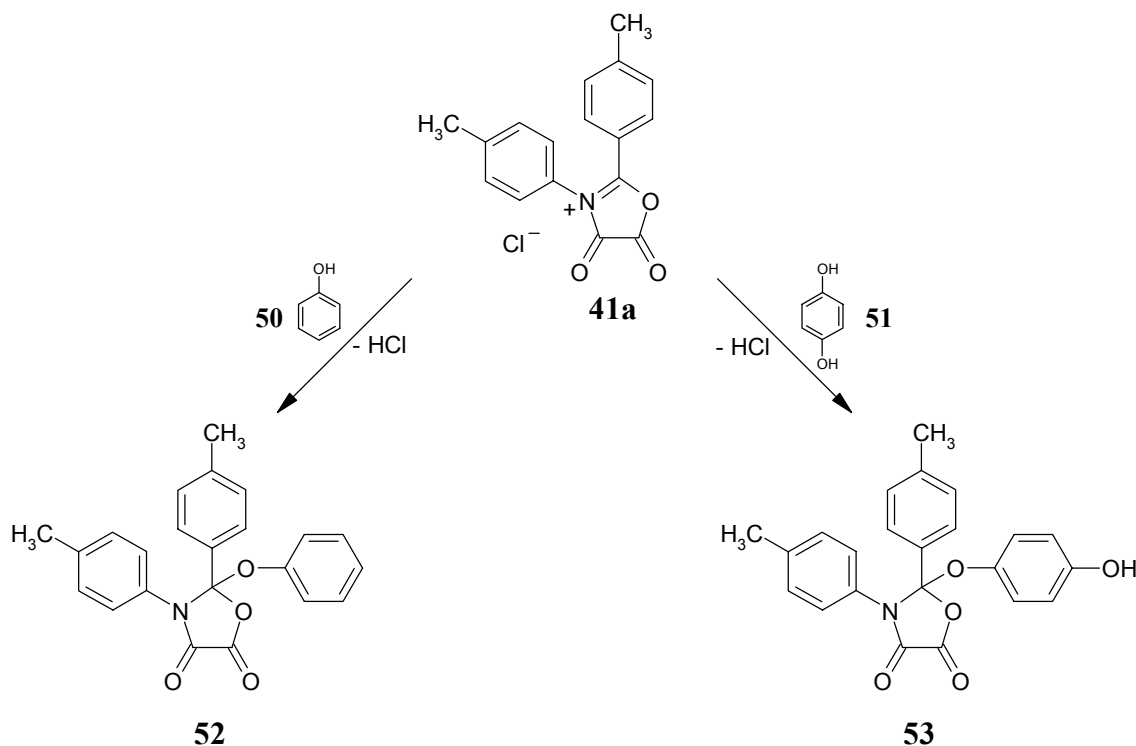


Abb. 8-14: Die Umsetzung von **41a** mit Phenol **50** und Hydrochinon **51** zu den Oxazolidin-4,5-dion-Derivaten **52** und **53**.

Die relativ geringe Ausbeute von **53** ist auf die etwas aufwendige Abtrennung des überschüssigen Hydrochinons **51** zurückzuführen, die zu Ausbeuteverlusten führt. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung zeigt aber neben dem Hydrochinon **51** und etwas gebildetem 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** nur ein Produkt. Die Synthese zeigt, dass es möglich ist, eine freie phenolische OH-Funktion als polymerspezifische Gruppe einzuführen.

Zwar sind die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von **41a** mit Ethylenglykol **46** (Umsetzung 24 h bei Raumtemperatur) und Hydrochinon **51** (2 Stunden, Eiskühlung) schlecht vergleichbar. Man kann jedoch vermuten, dass der starre Phenylring des eingeführten 4-Hydroxyphenoxy-Restes die mögliche intramolekulare Reaktion der OH-Funktion verhindert und somit keine Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Auch ist hier das reaktive Kohlenstoffatom C-2 des Oxazolidin-4,5-dionringes in **53** sterisch gut abgeschirmt, was Folgereaktionen erschwert.

8.5.2 Umsetzungen mit Aminen

8.5.2.1 Propylamin (**54**) und Ethylendiamin (**30**)

Zur Einführung von freien aliphatischen NH₂-Funktionen als polymerspezifische Gruppen soll das Oxazolidinium-4,5-dion-chlorid **41a** mit Ethylendiamin **30** einseitig umgesetzt werden. Zunächst wird jedoch die Umsetzung am monofunktionellen Propylamin **54** durchgeführt, um die allgemeine Reaktivität von **41a** gegenüber aliphatischen Aminen zu erproben und die möglichen Produkte zu charakterisieren.

Die Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Propylamin **54** erfolgt in Chloroform bei Raumtemperatur durch Zutropfen einer Lösung des Propylamins **54** zu der Lösung von **41a**. In einer Ausbeute von 53 % erhält man dabei das 2,3-Bis(4-methylphenyl)-2-propylamino-oxazolidin-4,5-dion **55** als farblosen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in DMSO-d₆) zeigen die diastereotopen Methylenprotonen des Propylamin-Substituenten erwartungsgemäß eine typische Aufspaltung.

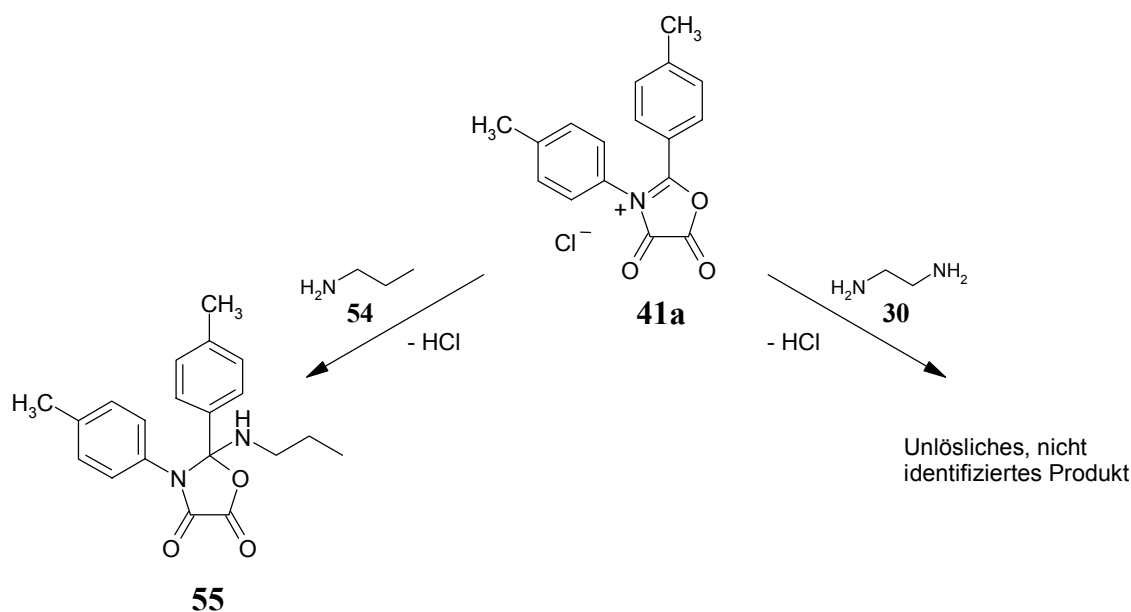


Abb. 8-15: Umsetzung von **41a** mit Propylamin **54** und Ethylendiamin **30**.

Bei der Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Ethylendiamin **30** muss gewährleistet werden, dass nur eine einseitige Umsetzung des Diamins erfolgt. Deswegen wird das Ethylendiamin **30** im 10fachen Überschuß eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt in Chloroform, wobei eine Lösung des Ethylendiamins **30** vorgelegt und eine Lösung des Oxazolidinium-Chlorides **41a** bei 0 °C zugetropft wird. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt neben einem intensiven Fleck für 4,4'-Dimethylbenzanilid **31**, welches trotz wasserfreier Reagenzien oft als Nebenprodukt auftritt, ein recht komplexes Produktgemisch.

Es gelingt hier nicht, aus diesem Produktgemisch das substituierte Oxazolidin-4,5-dion oder ein anderes Produkt zu isolieren und zu identifizieren. Der nach der Aufarbeitung erhaltene farblose Feststoff ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Obwohl das Ethylendiamin **30** im Überschuss eingesetzt wurde, kam es möglicherweise unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu einer unkontrollierten Weiterreaktion des zunächst entstandenen 2-(2-Aminoethylamino)-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dions.

8.5.2.2 Umsetzung mit Anilin (**56**) und 1,4-Phenylendiamin (**5**)

Der Umsetzung des difunktionellen 1,4-Phenylendiamins **5** zum Oxazolidin-4,5-dion-Derivat mit freier Aminofunktion ist zunächst wieder die Umsetzung mit der monofunktionellen Verbindung - also Anilin **56** - vorangestellt.

Die Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Anilin **56** erfolgt in THF und liefert laut Dünnschichtchromatogramm ein Produktgemisch, welches aus überschüssigem Anilin **56**, 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** sowie dem möglichen Produkt besteht. Durch Säulenchromatographie des Rohproduktes erhält man das 2-Anilino-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dion **57** in einer Ausbeute von nur 7 %.

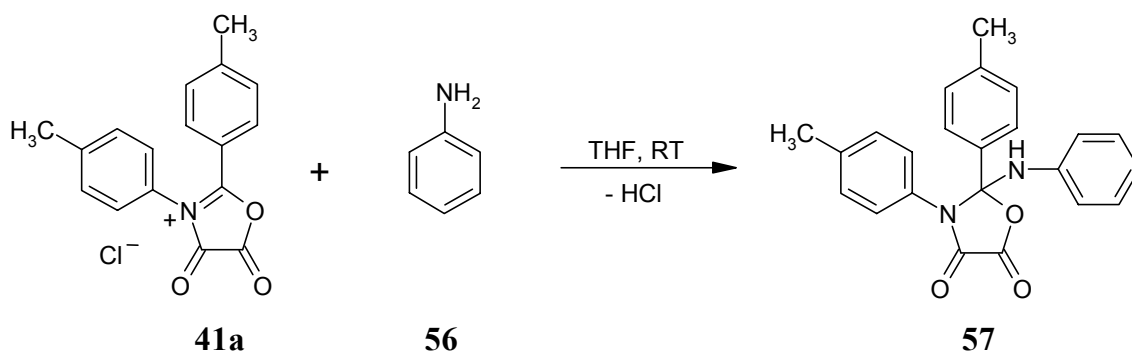


Abb. 8-16: Darstellung des 2-Anilino-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dions **57** durch Umsetzung von **41a** mit Anilin **56**.

Man beobachtet bei der Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit überschüssigem 1,4-Phenylendiamin **5** in THF auch die Bildung von 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** sowie nicht näher identifizierbarem Nebenprodukt, welches als Feststoff aus der Lösung ausfällt. Daneben zeigt das Dünnschichtchromatogramm durch einen schwachen Fleck die Bildung eines Produktes, welches mit dem Sprühreagenz Ninhydrin eine Farbreaktion hervorruft. Beim Versuch, das Produkt durch Säulenchromatographie aufzureinigen konnte es aber nicht isoliert werden. Möglicherweise haben sich die schon im Rohprodukt vorhandenen geringen Produktmengen auf der Säule zersetzt. Da das Prinzip der Bildung von Oxazolidin-4,5-dion-Derivaten an den genannten Beispielen hinreichend dargestellt ist, wurden keine weiteren Versuche zur Synthese des 2-(4-Aminoanilino)-2,3-bis(4-methylphenyl)-oxazolidin-4,5-dions mehr durchgeführt.

8.6 Abschließende Beurteilung der Modifizierung mit Oxalylchlorid (29)

Die an der Modellsubstanz **31** durchgeführten Reaktionen zeigen, dass die Modifizierung eines aromatischen Amides über die Acylierung mit Oxalylchlorid **29** und die nachfolgenden Reaktionen mit Aminen oder Alkoholen möglich ist. Es wird allerdings deutlich, dass die in der Literatur vorgeschlagene Methode zur Modifizierung aromatischer Polyamide nicht zu den von Merck angegebenen offenkettigen - d. h. über Oxalsäureeinheiten verbrückten - Produkten führt. Durch die Reaktionen am Modellamid **31** konnten derartige Substanzen nicht nachgewiesen werden. Vielmehr bildeten sich in allen Fällen zyklische Oxazolidin-4,5-dion-Derivate.

Zwar wurden keine detaillierten Untersuchungen zur Stabilität der gebildeten Produkte z. B. gegenüber Wasser, Säuren und Laugen durchgeführt, doch zeigten sich gerade bei der Umsetzung mit difunktionellen Verbindungen wie Ethylenglykol **46** oder Ethylendiamin **30** Hinweise auf eine nur begrenzte Stabilität der Oxazolidin-4,5-dione. Im Falle der Reaktion des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Ethylenglykol **46** konnten die entstandenen Produkte isoliert und identifiziert werden. Hier zeigt sich, dass die Sequenz aus Acylierung und Umsetzung mit Ethylenglykol **46** geeignet ist, das ursprüngliche Modellamid zu spalten.

Darüber hinaus ist bekannt, dass sich Oxazolidin-Derivate als verkappte Aminoalkohole einsetzen lassen. Hierbei nutzt man die Tatsache, dass die Oxazolidine bei der Hydrolyse Aminoalkohole freisetzen, die im weiteren mit Polyisocyanaten reagieren können (siehe Abbildung 8-17, folgende Seite).

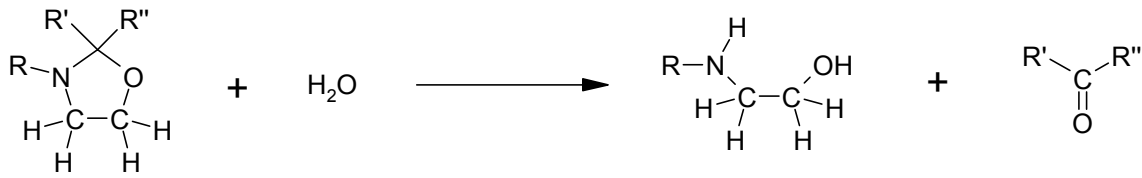


Abb. 8-17: Hydrolysereaktion von Oxazolidinen.

So sind Mischungen aus Polyisocyanaten und Oxazolidinen unter Ausschluss von Feuchte lagerstabil und härten erst nach der Applikation unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit aus^[76].

Die oben dargestellte Hydrolysereaktion findet sich in ähnlicher Weise bei der beschriebenen Umsetzung des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41a** mit Ethylenglykol **46**. Das bedeutet, dass selbst eine erfolgreiche Modifizierung mit einer difunktionellen Verbindung - wie z. B. bei **53** - zu Produkten führt, die möglicherweise nur unter Feuchteausschluss stabil sind. Da aromatische Polyamide immer einen gewissen Wasseranteil besitzen, würde die einmal aufgebrachte Modifizierung selbst nach dem Einbetten der Faser in das Matrixmaterial langsam hydrolysiert, die Polymere gespalten und das Fasermaterial geschwächt werden.

Fraglich ist jedoch, ob die an der einfachen Modellsubstanz durchgeführten Reaktionen ebenso am Polymer bzw. an der Faseroberfläche ablaufen und ob sich auch hier Oxazolidin-dion-Ringe bilden. Möglicherweise verhindert die Starrheit der Polymere die Bildung des zyklischen Systems.

Die an höheren Modellsubstanzen wie dem N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** durchgeführten Modifikationsreaktionen führten wie schon erwähnt zu unlöslichen, nicht identifizierbaren (polymeren ?) Produkten. Dies zeigt, dass schon bei etwas komplexeren Systemen unkontrollierte Reaktionen zu unbekanntem Produkten ablaufen.

Abgesehen davon, dass die von *Mercx* und *Lemstra* publizierten Festigkeiten im Pull-Out-Test nicht reproduzierbar waren, stellt auch der technische Einsatz des toxischen Oxalylchlorides **29** einen Schwachpunkt der Modifizierungsreaktion dar.

9 Modifizierung über Imidsäurechloride

9.1 Imidsäurechloride zur Modifizierung aromatischer Polyamide

Die möglichen Reaktionen zur Modifizierung von aromatischen Polyamiden sind oben schon erläutert worden (siehe Kapitel 5.5). Neben der Modifizierung des elektronenreichen Aromaten der Phenylendiamin-Komponente durch elektrophile aromatische Substitution sind Reaktionen der Amidbindung möglich. Diese besitzen den Vorteil, dass durch sie eine große Vielfalt möglicher Substituenten eingeführt werden kann. *D. Fischer* zeigte dieses durch Umsetzung der N-metallierten Amide mit Alkylhalogeniden zu N-alkylierten aromatischen Amiden in besonderer Weise^[52].

Im folgenden soll eine neuartige - im Zusammenhang mit aromatischen Polyamiden noch nicht publizierte - Methode zur Modifizierung der Amidbindung von aromatischen Polyamiden vorgestellt werden. Die angewendeten Reaktionen sind zwar schon seit langem bekannt, doch bisher nicht unter dem Aspekt der Einführung von polymerspezifischen Gruppen in aromatische Polyamide untersucht worden.

Es handelt sich um die Umsetzung von aromatischen Amiden mit Phosphorpentachlorid (PCl_5) zu sogenannten Imidsäurechloriden (die auch Imidoylchloride genannt werden). Diese wiederum können ähnlich wie Carbonsäurechloride mit einer Vielzahl von Reagenzien umgesetzt werden.

Ziel der Untersuchungen ist die Einführung polymerspezifischer Gruppen durch die Reaktion geeignet funktionalisierter Reagenzien mit dem Imidsäurechlorid. Dabei muss gewährleistet sein, dass es nicht zur Zerstörung der ursprünglichen Amidbindung kommt, was eine Zerstörung der Polymerstruktur zur Folge hätte.

Zunächst soll ein kurzer Überblick über die Chemie der Imidsäurechloride gegeben werden.

9.2 Darstellung von Imidsäurechloriden^[77]

Die Synthese der Imidsäurechloride erfolgt im allgemeinen durch Umsetzen der Amide mit anorganischen Halogenverbindungen wie Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Phosgen. Auch Dichlortriphenylphosphoran wird als Reagenz zur Umsetzung aromatischer Amide erwähnt. Dieses reagiert schon bei -40 °C mit Benzanilid **32** zu dem entsprechenden Imidsäurechlorid^[78].

Im Fall des PCl_5 (wie auch bei Thionylchlorid und Phosgen) erfolgt die Reaktion wahrscheinlich durch den Angriff des PCl_5 am Sauerstoff. Unter HCl -Verlust bildet sich ein Intermediat, welches wiederum unter POCl_3 -Verlust zum entsprechenden Imidsäurechlorid reagiert.

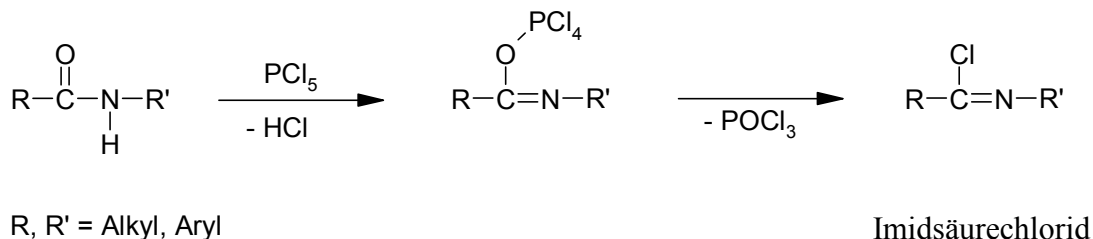


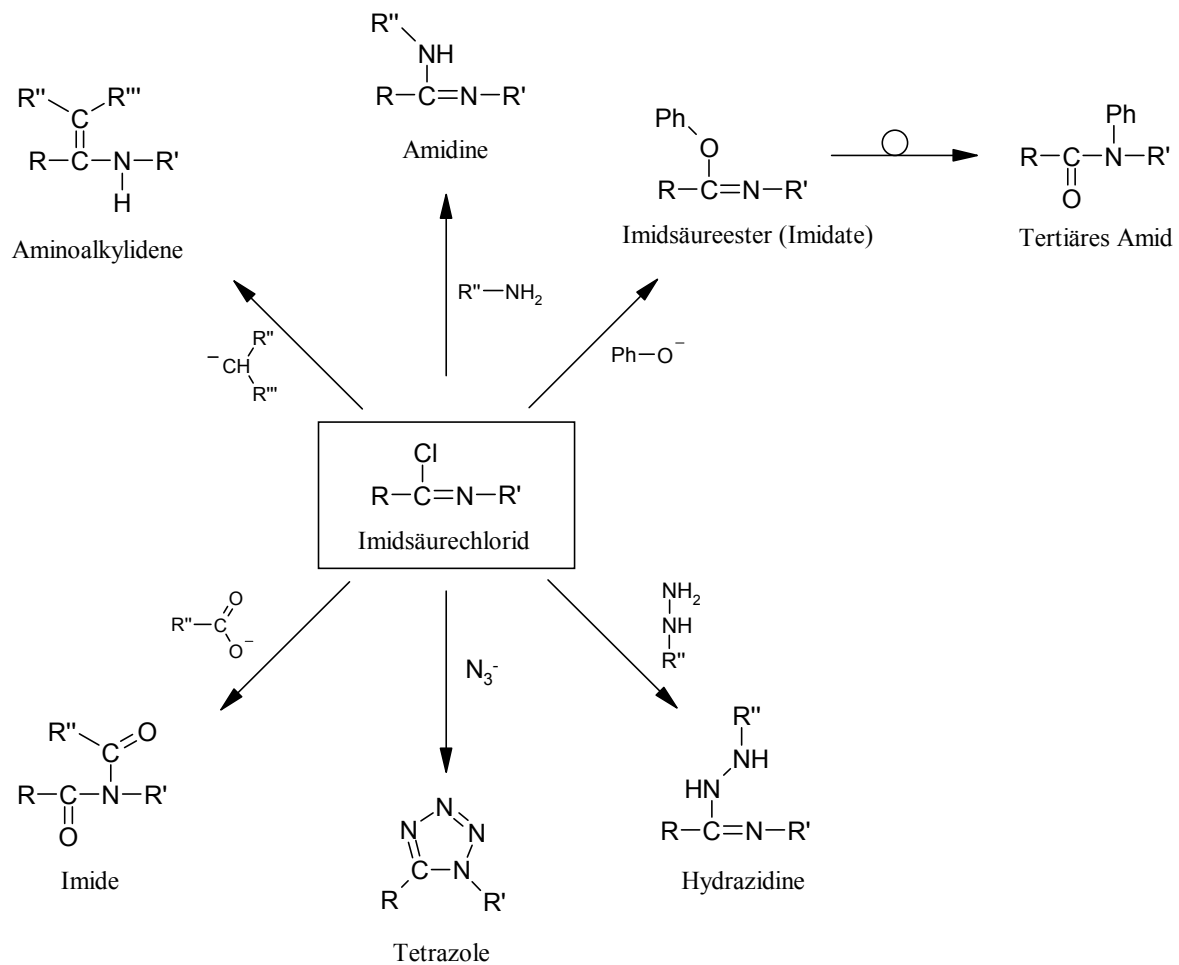
Abb. 9-1: Umsetzung von Amiden mit PCl_5 zu Imidsäurechloriden.

Dieser Mechanismus gilt für sekundäre Amide, d. h. er sollte für die hier betrachteten aromatischen Amide Gültigkeit haben. Primäre und tertiäre Amide geben andere Produkte, was an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden soll. Es sei auf die Literatur verwiesen^[77].

9.3 Reaktivität der Imidsäurechloride

Die Reaktivität der Imidsäurechloride ist mit der von Carbonsäurechloriden vergleichbar. Das heißt, sie reagieren unter nukleophiler Substitution des Chlorides an der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. Als Nucleophile eignen sich insbesondere Alkohole, Amine und Hydrazinderivate, Carbanionen und Carbonsäuresalze. Auch die Umsetzung mit anorganischen Nucleophilen wie dem Azid-Ion oder dem Cyanid-Ion sind möglich. Abbildung 9-2 gibt einen Überblick über Reaktionen der Imidsäurechloride.

Der Mechanismus dieser Substitutionsreaktionen muss kein reiner $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozess sein. Die Untersuchungen von *Z. Rappoport et al.* zur Umsetzung von Diarylimidsäurechloriden mit Aminen zeigen, dass der Mechanismus von verschiedenen Parametern, wie dem Lösungsmittel, der Art der Substitution am Imidsäurechlorid sowie der Art des Nucleophils abhängt^[79]. Gegebenenfalls wird der Mechanismus der verschiedenen Substitutionsreaktionen an gegebener Stelle erwähnt.



R, R', R'', R''' = Alkyl, Aryl
Ph = Phenyl

Abb. 9-2: Übersichtsschema über die möglichen Umsetzungen der Imidsäurechloride.

Die Übersicht zeigt, dass die Chemie der Imidsäurechloride sehr vielfältig ist und ein breites Spektrum möglicher Umsetzungen zulässt. Welche der Reaktionen sich für die Modifizierung aromatischer Polyamide nutzen lassen, wird in einem späteren Kapitel diskutiert. Zunächst sollen die verwendeten Modellsubstanzen vorgestellt werden.

9.4 Die verwendeten Modellsubstanzen

In den vorhergehenden Kapiteln sind mit den Tetraamiden **21** – **24** und 4,4'-Dimethylbenz-anilid **31** schon einige Modellsubstanzen vorgestellt worden. Das Konzept der Modellsubstanzen geht auf die Schwierigkeiten bei der Handhabung und der Analytik von Polymeren zurück. Bei der Verwendung von Polymeren bei Modifizierungsreaktionen kann oft keine konkrete Aussage über die gebildeten Produkte gegeben werden, da die Analytik aufgrund der polymeren Struktur problematisch ist. Darüber hinaus treten bei der Untersuchung von aromatischen Polyamiden Probleme bei der Löslichkeit auf, die sowohl die Umsetzungen als auch die Analytik durch NMR-Spektroskopie erschweren. Um bei Modifizierungsreaktionen zu definierten, analytisch leichter zugänglichen Produkten zu gelangen, werden Modellsubstanzen eingesetzt.

Als „Standardmodellsubstanzen“ haben sich N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** als Modellsubstanz für PPD-T **2** und N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid **17** für MPD-I **1** schon in vielen Untersuchungen bewährt^[52, 58, 59]. Sie sind „Ausschnitte“ aus dem Polymer und sollen dieses hinsichtlich der Reaktivität und Analytik repräsentieren.

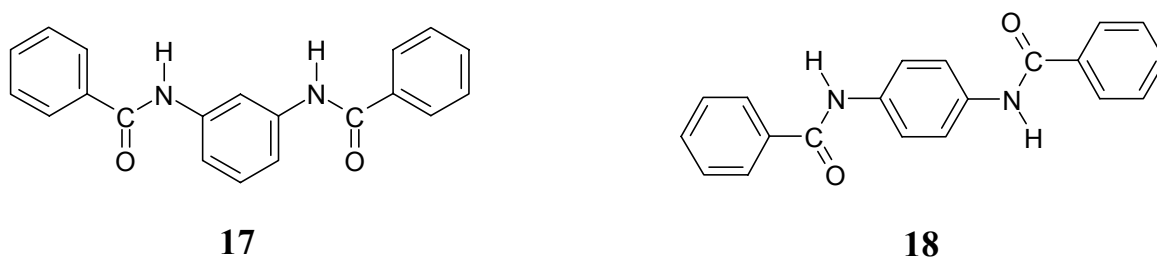


Abb. 9-3: Modellsubstanzen N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid **17** und N,N'-(1,4-Phenylen)-dibenzamid **18**.

Die im Vergleich zu den entsprechenden Polymeren PPD-T **2** und MPD-I **1** gute Löslichkeit der Modellsubstanzen ermöglicht es, die folgenden Umsetzungen in einem geeigneten Lösungsmittel unter *homogenen* Bedingungen durchzuführen. Ob sich die Modellreaktionen an einem Fasersystem unter *heterogenen* Bedingungen an der Grenzfläche zwischen fester Phase (Polymerfaser) und flüssiger Phase (Reaktionsmedium) durchführen lassen, bleibt Gegenstand der Diskussion.

N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid **17** und N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** sind leicht und in guter Ausbeute zugänglich durch Umsetzung der entsprechenden aromatischen Diamine mit Benzoylchlorid **58** im Molverhältnis 1:2.

Die Umsetzung wird in einem Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid durchgeführt, welches gleichzeitig als Säurefänger fungiert. Die Produkte fallen in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose, amorphe Feststoffe an. Für die weiteren Umsetzungen können die sorgfältig getrockneten Rohprodukte verwendet werden.

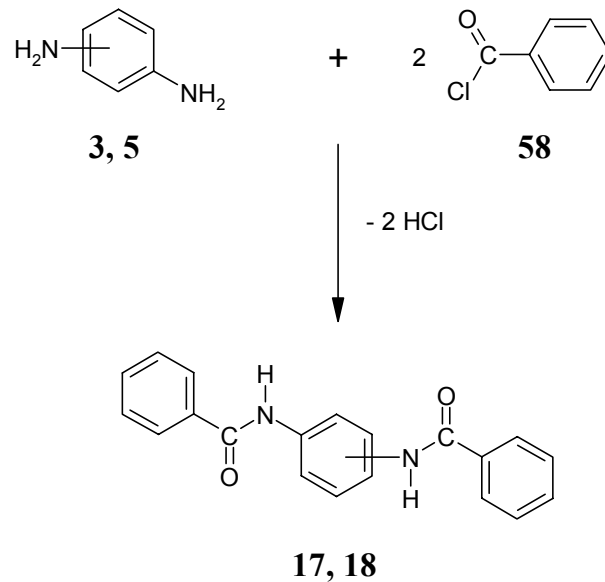


Abb. 9-4: Synthese der Modellsubstanzen N,N'-(1,3-Phenylene)dibenzamid **17** bzw. N,N'-(1,4-Phenylene)dibenzamid **18**.

Das N,N'-(1,4-Phenylene)dibenzamid **18** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich, lediglich in polaren, amidischen Lösungsmitteln und DMSO ist eine mäßige Löslichkeit gegeben. Etwas besser löslich ist das N,N'-(1,3-Phenylene)dibenzamid **17**, welches sich z. B. aus Methanol umkristallisieren lässt.

9.5 Modifizierung der Modellsubstanzen über Imidsäurechloride

Zur Untersuchung der Modifizierungsreaktionen sollen die Modellsubstanzen zunächst in die Diimidsäurechloride überführt und dann mit geeignet funktionalisierten Reagenzien umgesetzt werden. Abbildung 9-5 zeigt die Modellsubstanz **18** als Ausschnitt des Polymers und die Sequenz zur Modifizierung über das Diimidsäurechlorid **20**.

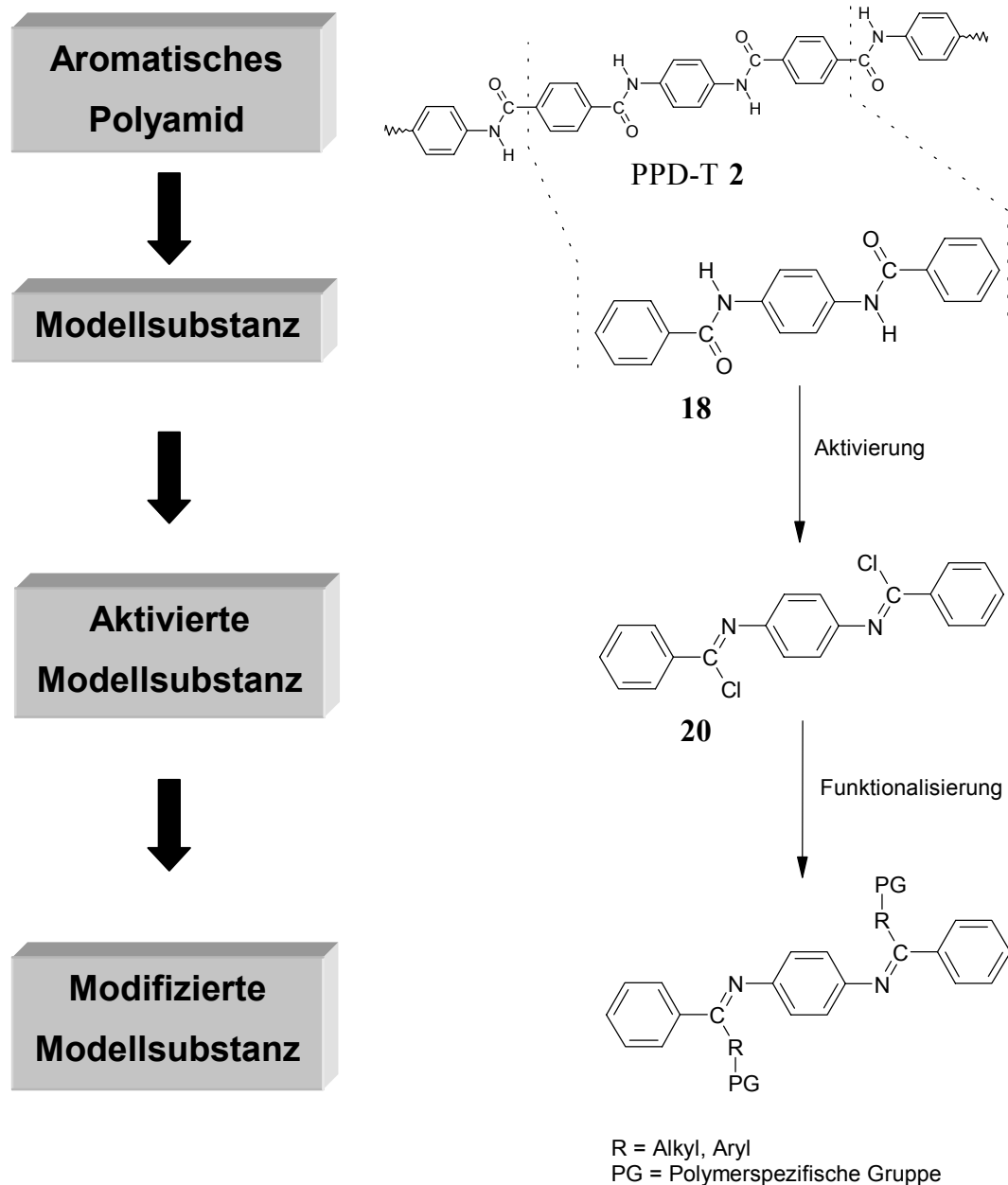


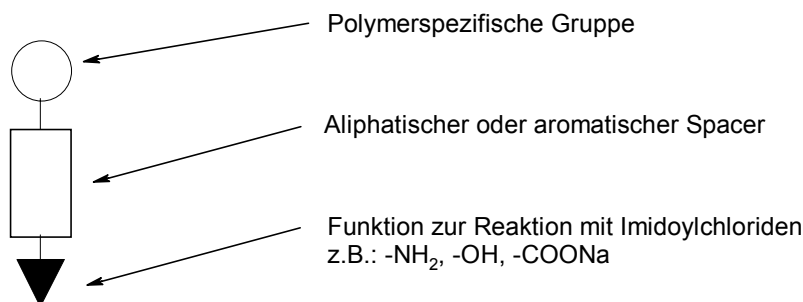
Abb. 9-5: Schema der Funktionalisierung von aromatischen Amidinen über Imidsäurechloride am Beispiel des N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamids **18** als Ausschnitt aus dem Polymer PPD-T 2.

Die Einführung funktioneller Gruppen durch Reaktion mit der aktivierten Modellsubstanz geschieht vor dem Hintergrund, eine möglichst kovalente Bindung der Aramidfaser an das umgebende Matrixharz zu erreichen. Es müssen also solche funktionellen Gruppen eingeführt werden, die mit Bestandteilen des jeweiligen verwendeten Harzes reagieren können. Tabelle 2 zeigt eine Zuordnung von reaktiven Gruppen zu gängigen Harzsystemen^[5].

Tabelle 2: Zuordnung der Harze zu polymerspezifischen Haftgruppen

Haftgruppe Harz	Amine	Alkohole / Phenole	Carbonsäuren	Isocyanate	Alkine	Vinyloge Systeme
Epoxidharze	+	+	+	+		
Phenolharze		+		+		+
Polyimide	+			+	+	
Ungesättigte Polyesterharze						+

Da gerade Epoxidharze eine große Verbreitung als Matrixsysteme besitzen, wird der Einführung freier NH_2 -, OH - und COOH -Funktionen besondere Bedeutung zukommen. Die zur Umsetzung mit den Imidsäurechloriden geeigneten Substanzen müssen also zwei Funktionalitäten aufweisen. Die eine dient zur Reaktion mit dem Imidsäurechlorid selbst und die andere soll der späteren Reaktion mit dem Matrixharz zur Verfügung stehen. Dabei soll die polymerspezifische Gruppe über eine aliphatische oder aromatische Brücke (den sogenannten „Spacer“) mit dem Polymer verbunden werden.



Kupplungsreagenz

Abb. 9-6: Schematische Darstellung eines Kupplungsreagenzes zur Funktionalisierung von Imidsäurechloriden.

Da die Imidsäurechloride mit einer Reihe verschiedener Nukleophile reagieren, besteht eine große Zahl möglicher Synthesewege zur Einführung der genannten polymerspezifischen Gruppen. Folgende Reaktionen erscheinen insbesondere für die Umsetzungen mit den Diimidsäurechloriden **19** und **20** zu modifizierten Modells-substanzen gut geeignet.

- Reaktionen mit Aminen zu Amidinen.
- Reaktionen mit Phenolaten zu Imidsäureestern und weiterhin zu N-aryl-substituierten Amiden.
- Reaktionen mit Carbonsäuresalzen zu acylierten Amiden bzw. Imiden.
- Reaktionen mit Carbanionen zu Aminoalkylidenen.

In diesen Fällen scheint die chemische und physikalische Stabilität der gebildeten Produkte (N-arylsubstituierte Amide, Amidine, Imide) hinreichend groß, so dass sie den Ansprüchen an eine dauerhaft stabile Modifizierung von aromatischen Polyamiden gerecht werden können.

Auch wenn keine kovalente Bindung der Faser zur polymeren Matrix ausgebildet wird, so kann die Funktionalisierung dennoch zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung führen. Diese kann sich z. B. aus ionischen Wechselwirkungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ergeben. Auch kann durch die Modifizierung die Oberflächenenergie der Faser verändert werden, was ebenfalls zur Verbesserung des Adhäsionsverhalten am Matrixharz führen kann.

Aber nicht nur vor dem Hintergrund der Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung macht eine Funktionalisierung Sinn. Durch die Aktivierung und Funktionalisierung aromatischer Polyamide sind neuartige Polymere denkbar. Der erste Schritt ist hier die Bildung des Polyimidsäurechlorides aus dem entsprechenden aromatischem Polyamid durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid. Die Umsetzung dieses aktivierten Polymers z. B. mit Aminen würde Polyamidine ergeben. So könnte die Funktionalisierung der aromatischen Polyamide zu völlig neuen Polymeren mit neuartigen Eigenschaften führen.

9.6 Syntheseplanung

9.6.1 Syntheseplan für Imide

Die Reaktion von Carbonsäuresalzen mit Imidsäurechloriden führt zu Imiden. Als mögliche Reagenzien kommen hier substituierte aliphatische und aromatische Carbonsäuresalze in Frage. So soll durch die einseitige Reaktion der aktivierten Modellsubstanzen **19** und **20** mit Terephthalsäure-Dinatriumsalz ein carboxyterminiertes Imid erhalten werden.

9.6.2 Syntheseplan für funktionalisierte Alkylidene

Hier steht die Umsetzung der Imidsäurechloride mit CH-aciden Substanzen wie Malonsäurediethylester und anderen substituierten Malonestern im Vordergrund. Dabei soll auch die Frage geklärt werden, ob sich die durch Umsetzung mit Malonsäurediethylester gebildeten Aminoalkylidene durch Esterspaltung oder Reduktion weiter funktionalisieren lassen.

9.6.3 Syntheseplan für N-arylsubstituierte Amide

Durch Reaktion der Imidsäurechloride mit funktionalisierten Phenolaten zu Imidsäureestern und deren thermischer Umlagerung gelangt man zu N-arylsubstituierten Amiden. Hierbei ist der Einsatz von Schutzgruppen für die polymerspezifische Gruppe notwendig. Zur Einführung von Carboxyfunktionen soll das 4-Hydroxy-ethylbenzoat **59** mit Imidsäurechloriden umgesetzt werden. Analog dazu eignet sich das Monoacetylhydrochinon **60** zur Generierung von Hydroxyfunktionen als polymerspezifische Gruppen.

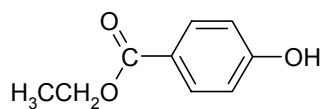
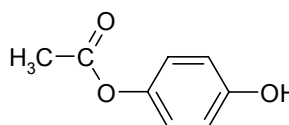
**59****60**

Abb. 9-7: 4-Hydroxy-ethylbenzoat **59** und Monoacetylhydrochinon **60** als Beispiele für Phenole mit geschützten polymerspezifischen Gruppen.

Die verwendeten Schutzgruppen müssen thermostabil sein, um die thermische Umlagerungsreaktion der Imidsäureester zu den tertiären Amiden zu überstehen.

Die analoge Reaktion mit aliphatischen Alkoholaten führt zwar auch zu den Imidsäureestern, jedoch ist hier die Umlagerungsreaktion zu den tertiären Amiden nicht möglich. Die O-Alkyl-Imidsäureester sind gegenüber Säuren und Basen wenig beständig und somit zur dauerhaften Funktionalisierung aromatischer Polyamide nicht gut geeignet.

9.6.4 Syntheseplan für Amidine

Das wahrscheinlich größte Synthesepotential besteht in der Umsetzung der Imidsäurechloride mit aliphatischen und aromatischen Aminen zu Amidinen. Durch die gegenüber Phenolen oder Carboxygruppen deutlich höhere Basizität der Aminofunktion ist hier eine schnelle und selektive Reaktion zu Amidinen zu erwarten, auch wenn mehrere funktionelle Gruppen ungeschützt im Kupplungsreagenz vorliegen. Als Kupplungsreagenzien mit aromatischem Spacer dienen unter anderem funktionalisierte Aniline wie 4-Aminophenol **61**, 4-Aminobenzoessäure **62** oder 1,4-Phenylendiamin **5**. Auch Aniline mit verkappten Isocyanatfunktionen sollen untersucht werden.

Analog dazu werden aliphatische, difunktionelle Amine eingesetzt. Hier scheinen Ethylendiamin **30**, 3-Aminopropanol **63** und β -Alanin **64** geeignete Reagenzien zu sein.

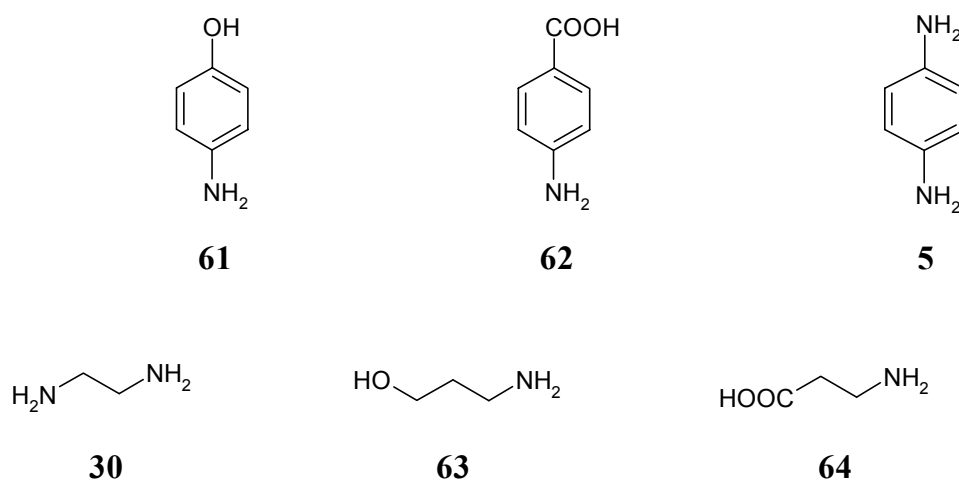


Abb. 9-8: Aromatische und aliphatische Amine zur Darstellung funktionalisierter Amidine aus Imidsäurechloriden.

9.7 Synthese der aktivierten Modellsubstanzen

Die Darstellung der Diimidsäurechloride **19** und **20** erfolgt analog einer literaturbekannten Synthese durch Umsetzung der Diamide **17** und **18** mit Phosphorpentachlorid bei 75 °C in Thionylchlorid als Lösungsmittel^[80]. Dabei werden pro Mol Diamid zwei Mol PCl_5 eingesetzt. Die Reaktion erfolgt unter homogenen Bedingungen, das heißt es bildet sich eine klare Lösung der Komponenten. Schon beim Aufheizen der Reaktionslösung ist anhand des freiwerdenden HCl-Gases (Blasenzähler) eine lebhaftere Reaktion feststellbar. Diese scheint schon nach etwa 15 min bei 75 °C abgeschlossen, da kein HCl mehr frei wird. Zur sicheren Vervollständigung der Reaktion wird allerdings 1 h weiter erhitzt. Danach werden das Thionylchlorid und entstandenes POCl_3 im Vakuum abdestilliert und man erhält die Diimidsäurechloride N,N' -(1,3-Phenylen)-bis-benzimidäurechlorid **19** und N,N' -(1,4-Phenylen)-bis-benzimidäurechlorid **20** als farblose Feststoffe.

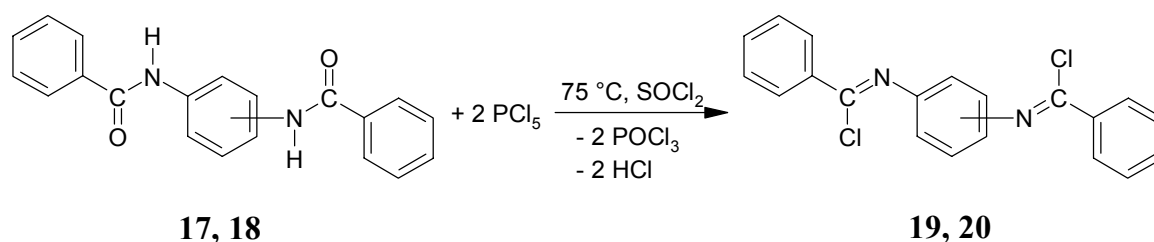


Abb. 9-9: Darstellung der Diimidsäurechloride aus den Diamiden.

Die Umsetzungen erfolgen quantitativ, und schon die Rohprodukte sind analytisch rein. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen das typische Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen und keine NH-Protonen mehr. Hinweise auf Zersetzungsreaktionen gibt es nicht. Die FT-IR-Spektren der Diimidsäurechloride **19** und **20** zeigen für die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungsschwingung eine starke Bande bei 1649 bzw. 1659 cm^{-1} . Die Rohprodukte werden für alle Folgeumsetzungen wie erhalten eingesetzt.

9.8 Funktionalisierung der aktivierten Modellsbstanzanzen

9.8.1 Umsetzung mit Carbonsäuresalzen

Die Funktionalisierung der Imidsäurechloride durch Carbonsäuresalze führt im allgemeinen zu imidähnlichen Systemen, die man auch als acylierte Amide bezeichnen kann. Die eintretende Carbonsäure ist über eine Carbonylgruppe an das Amid gebunden. Im ersten Reaktionsschritt bildet sich hierbei ein Isoimid, welches sich spontan zum Endprodukt umlagert.

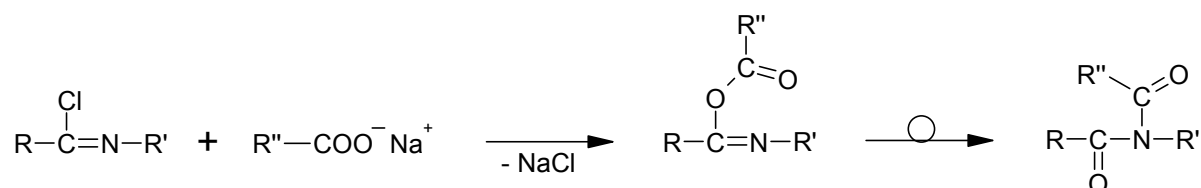


Abb. 9-10: Schema zur Umsetzung von Imidsäurechloriden mit Carbonsäuresalzen.

Der Einsatz von Carbonsäuresalzen ist wichtig, da bei der Umsetzung von Imidsäurechloriden mit freien Carbonsäuren als Nebenreaktion die Bildung des Amides und des entsprechenden Carbonsäurechlorides möglich ist^[77].

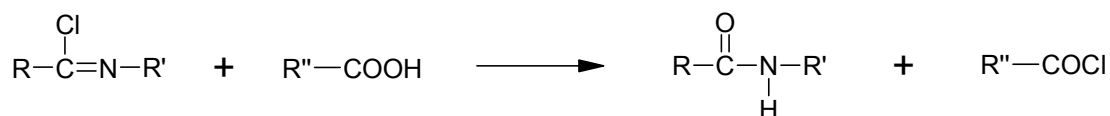


Abb. 9-11: Reaktion von Imidsäurechloriden mit Carbonsäuren.

Bevor die Umsetzung der aktivierten Modellsbstanzanzen mit difunktionellen Verbindungen durchgeführt wird, soll zunächst Natriumbenzoat **65** als Reagenz dienen.

Die Umsetzung erfolgt bei 60 °C in DMF, wobei das Natriumbenzoat **65** als Suspension vorliegt. Nach Rühren über Nacht zeigt das Dünnschichtchromatogramm die Bildung mehrerer Produkte, doch erhält man nach der Aufarbeitung das N,N,N',N'-Tetrabenzoyl-1,4-phenylendiamin **66** in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 53 % (siehe Abbildung 9-12, folgende Seite).

Es zeigt sich aber schon bei dieser Umsetzung, dass sich Nebenprodukte bilden. Problematisch ist weiterhin, dass die Löslichkeit der Carbonsäuresalze in wasserfreien organischen Lösungsmitteln begrenzt ist. Da immer nur ein Teil des Reagenzes in Lösung zur Verfügung steht, sind die Reaktionszeiten relativ lang. Der Einsatz wässriger

Lösungsmittelsysteme schließt sich aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Diimidsäurechloride aus.

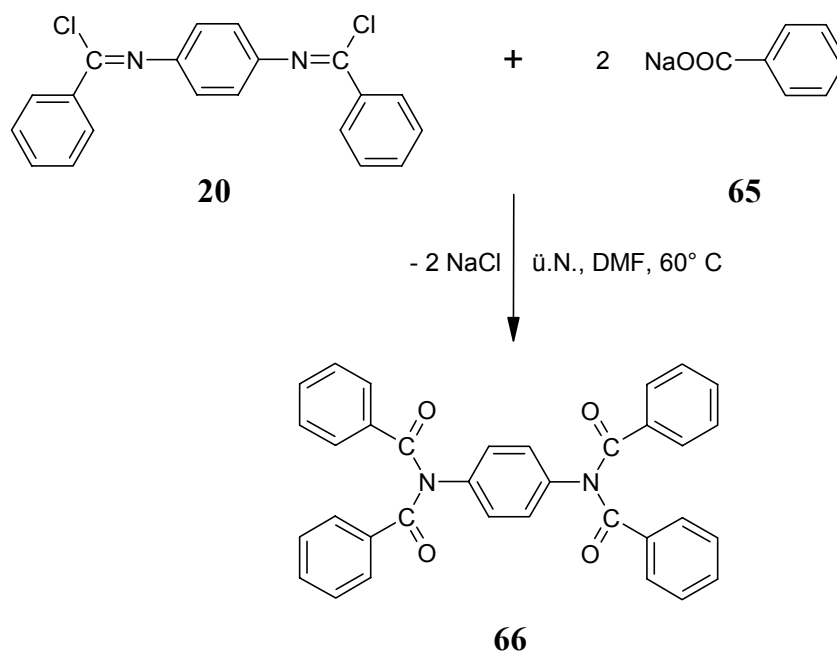


Abb. 9-12: Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit Natriumbenzoat **65** zum N,N,N',N'-Tetrabenzoyl-1,4-phenyldiamin **66**.

Zur Einführung polymerspezifischer Gruppen wurden Versuche durchgeführt, das Diimidsäurechlorid **20** mit Terephthalsäure-Dinatriumsalz und mit 4-Hydroxynatriumbenzoat umzusetzen. Die Umsetzung der gut gemörserten Komponenten in DMF bei 60° C führt aber laut Dünnschichtchromatogramm zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte.

Da diese Synthesestrategie aufgrund der Löslichkeitsprobleme der Carbonsäuresalze und der Möglichkeit von Nebenreaktionen für eine mögliche Modifizierung von aktivierten Polymeren nicht erfolgversprechend erscheint, wurden keine weiteren Untersuchungen z. B. mit geschützten Carbonsäuresalz-Derivaten mehr unternommen.

9.8.2 Umsetzung mit Malonestern

Wie schon *H. K. S. Rao* und *T. S. Wheeler* zeigten, bildet sich bei der Umsetzung des N,N' -(1,4-Phenylen)-bis-benzimidäurechlorides **20** mit Diethyl-natriummalonat **67** das N,N' -Bis[(2,2-bis-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamin **68**^[81].

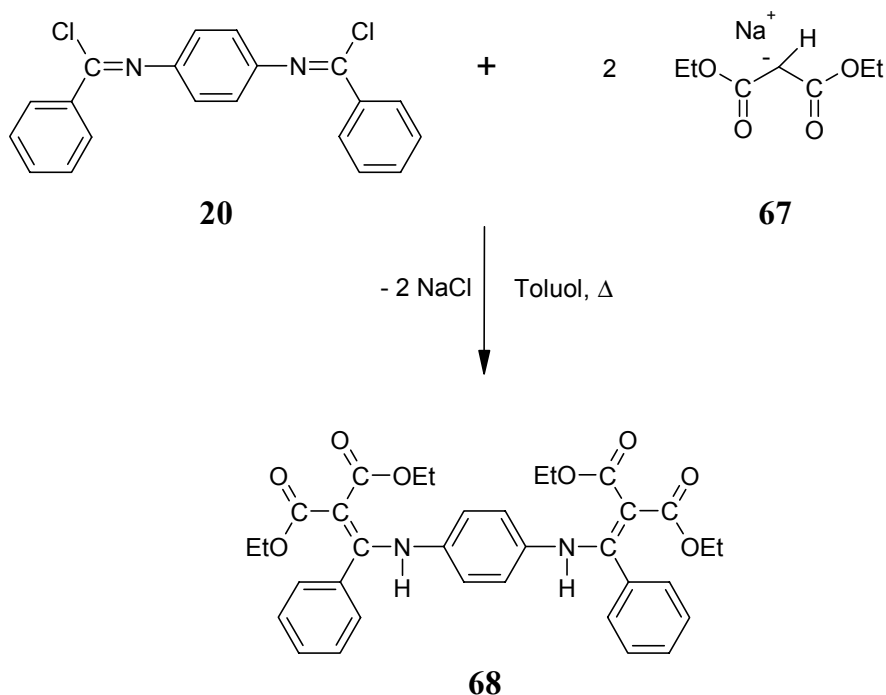


Abb. 9-13: Umsetzung des Diimidäurechlorides **20** mit Diethyl-natriummalonat **67**.

Die Synthese der Verbindung konnte erfolgreich reproduziert werden. Die mäßige Ausbeute von 55 % ist dabei auf die geringe Kristallisationstendenz von **68** zurückzuführen. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung lässt auf eine fast vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt schließen. Aus den zum Umkristallisieren geeigneten Lösungsmitteln wie Ethanol oder Isopropanol kristallisiert das Produkt bei Raumtemperatur langsam aus, allerdings verbleibt in der Mutterlauge noch Produkt, welches beim Einengen als rote, viskose Flüssigkeit zurückbleibt.

Bereits die so entstandene modifizierte Modellsubstanz ist im Hinblick auf eine Modifizierung von aromatischen Polyamidfasern interessant. Zwar bietet sie keine Möglichkeit zur kovalenten Bindung, doch könnten die Ethoxycarbonyl-Gruppen die Adhäsion am Matrixharz durch die Ausbildung von Nebenvalenz-Bindungen erhöhen.

Um eine kovalente Bindung des Matrixharzes zu ermöglichen, soll versucht werden, die Verbindung **68** weiter zu funktionalisieren. Denkbar sind hier die Reduktion der Esterfunktionen und die Esterspaltung.

9.8.2.1 Reduktionsversuch der Esterfunktionen von **68**

Zur Reduktion der Esterfunktionen wird die Verbindung **68** mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt. Um eine Reduktion zu **69** zu erreichen werden pro Mol der Esterfunktion 0.5 mol LiAlH_4 eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgen in THF. Da hier bei Raumtemperatur keine Umsetzung feststellbar ist (DC-Kontrolle), wird die Suspension 48 h unter Rückfluss gekocht. Auch danach ist kein merklicher Umsatz feststellbar. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene gelbe Feststoff erweist sich laut FT-IR-Spektrum als Edukt.

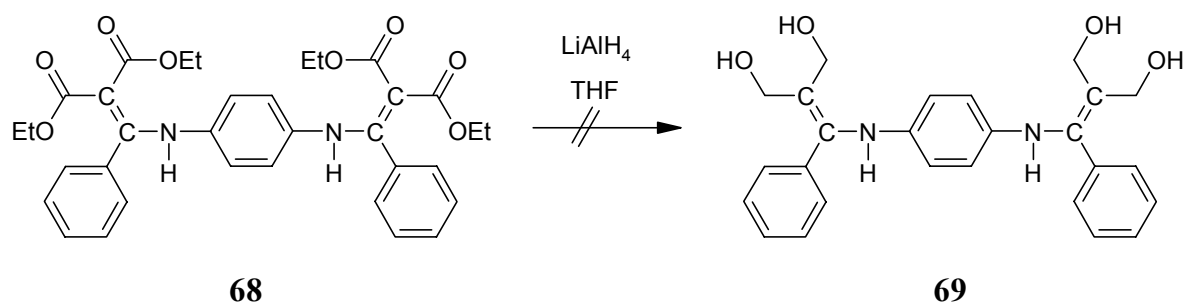


Abb. 9-14: Versuch zur Reduktion der Malonesterfunktionen von **68**.

Möglicherweise könnte durch die Wahl anderer Reaktionsbedingungen, spezieller Reagenzien und anderer Lösungsmittel diese Reduktion durchführbar sein. Unter der Maßgabe einer eventuellen technischen Nutzbarkeit der Modellreaktionen, die eine möglichst rasche und vollständige Umsetzung erfordert, scheint diese Reduktionsreaktion allerdings nicht erfolgversprechend. Weitere Versuche zur Reduktion wurden daher nicht unternommen.

9.8.2.2 Versuche zur Esterspaltung der Malonesterfunktionen von **68**

Die Esterspaltung der Malonsäurediethylesterfunktionen von **68** zu freien Carboxygruppen bietet eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der Modellverbindung. Eine hierbei möglicherweise auftretende Decarboxylierung kann in Kauf genommen werden, wenn pro Molekül zwei Carboxygruppen erhalten bleiben.

Versuche zur alkalischen Esterverseifung zeigen allerdings auch hier die oben erwähnte Stabilität der Verbindung. So zeigen sich im Dünnschichtchromatogramm noch nach 6 h in einer siedenden ethanolschen KOH-Lösung Eduktreste. Aufarbeitungsversuche der Reaktionsansätze führte nicht zu identifizierbaren Produkten.

Da die alkalische Esterverseifung nicht erfolversprechend erscheint, wurde eine andere Methode eingesetzt. Es handelt sich um die von *E. Taschner* und *B. Liberek* beschriebene Methode zur Esterspaltung mit Lithiumhalogeniden in Pyridin^[82]. Diese Methode wurde von *D. Fischer* erfolgreich zur Spaltung von Carbonsäuremethylestern in N,N-disubstituierten Amiden angewendet^[52]. Als effektivstes Reaktionsmedium erwies sich hier eine Kombination von Lithiumiodid und 2,4,6-Collidin.

Die Verbindung **68** wird 2 h in einer Mischung aus LiI (wasserfrei) und 2,4,6-Collidin bei 180 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung kann ein gelbes Rohprodukt isoliert werden. Dieses wird aus Ethanol umkristallisiert und als N,N'-Bis[(2-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamin **70** identifiziert. Demnach hat eine zweifache Decarbalkoxylierung stattgefunden.

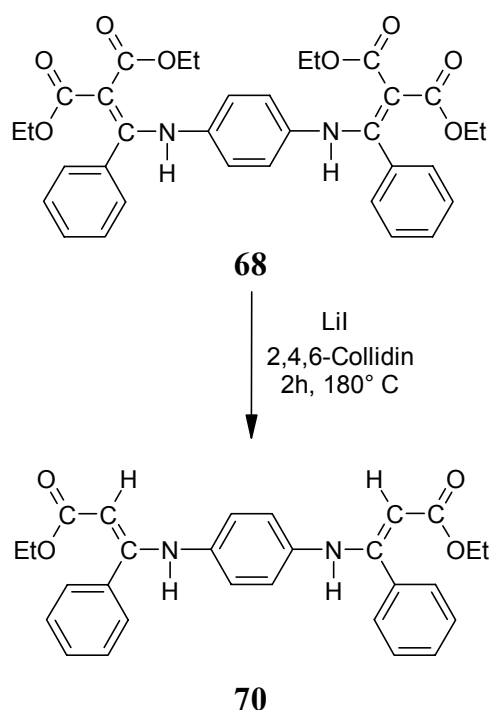


Abb. 9-15: Decarbalkoxylierung von **68** durch LiI in 2,4,6-Collidin.

Die NMR-spektroskopischen Daten - und hier insbesondere die einfache Signalaufspaltung im ¹³C-NMR-Spektrum - sprechen dafür, dass die beiden Ethenyl-Doppelbindungen des Produktes einen nur schwach ausgeprägten Doppelbindungsanteil besitzen. Durch die somit mögliche schnelle Rotation um die C=C-Bindung sind keine getrennten E/Z-Isomeren nachweisbar. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Mesomerie des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der Carbonylgruppe zurückzuführen.

Das Massenspektrum bestätigt mit dem Molekülion-Peak $[M+H]^+$ bei $m/z = 457$ und der Fragmentierung unter Verlust der Ethoxy-Gruppen die Bildung des Produktes **70**.

Die hier gefundene Reaktion ist als Synthesemethode für Ester aus substituierten Malonestern literaturbekannt^[83]. Als Lösungsmittel werden Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid angewendet. Die Salzkomponente bilden LiCl, NaCl und NaCN bzw. KCN. Als möglicher Mechanismus wird der Angriff der nukleophilen Salzkomponente (CN^- , Cl^-) auf das Carbonylkohlenstoffatom der Estergruppen diskutiert.

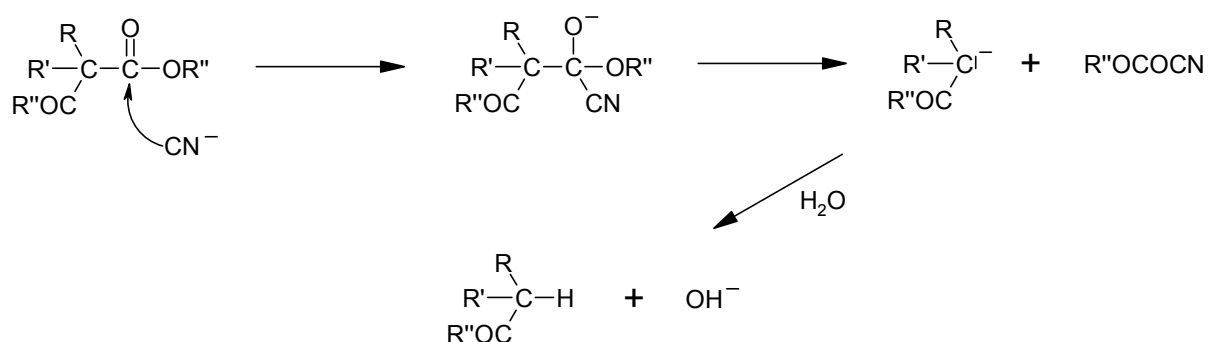


Abb. 9-16: Möglicher Mechanismus der Decarbalkoxylierung von substituierten Malonestern.

Es zeigt sich, dass eine weitere Modifizierung des N,N' -Bis[(2,2-bis-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamins **68** nur bedingt möglich ist. Die durchgeführten Untersuchungen an **68** lassen auf eine recht große Stabilität der Verbindung schließen. Für eine dauerhaft stabile Modifizierung des Polymers PPD-T **2** durch die Aktivierung mit PCl_5 und die nachfolgende Umsetzung mit Diethylnatriummalonat **67** könnte dieses aber von Vorteil sein.

9.9 Darstellung von N-arylsubstituierten Amiden

9.9.1 Einführung

Das allgemeine Schema zur Darstellung von N-arylsubstituierten Amiden ist, ausgehend von der aktivierten Modellschubstanz **20**, nachfolgend abgebildet. Nach der Umsetzung mit substituierten Phenolaten zu Imidsäureestern erfolgt die thermische Umlagerung zum N-arylierten Amid. Die freie polymerspezifische Gruppe wird durch die Abspaltung der Schutzgruppen erhalten.

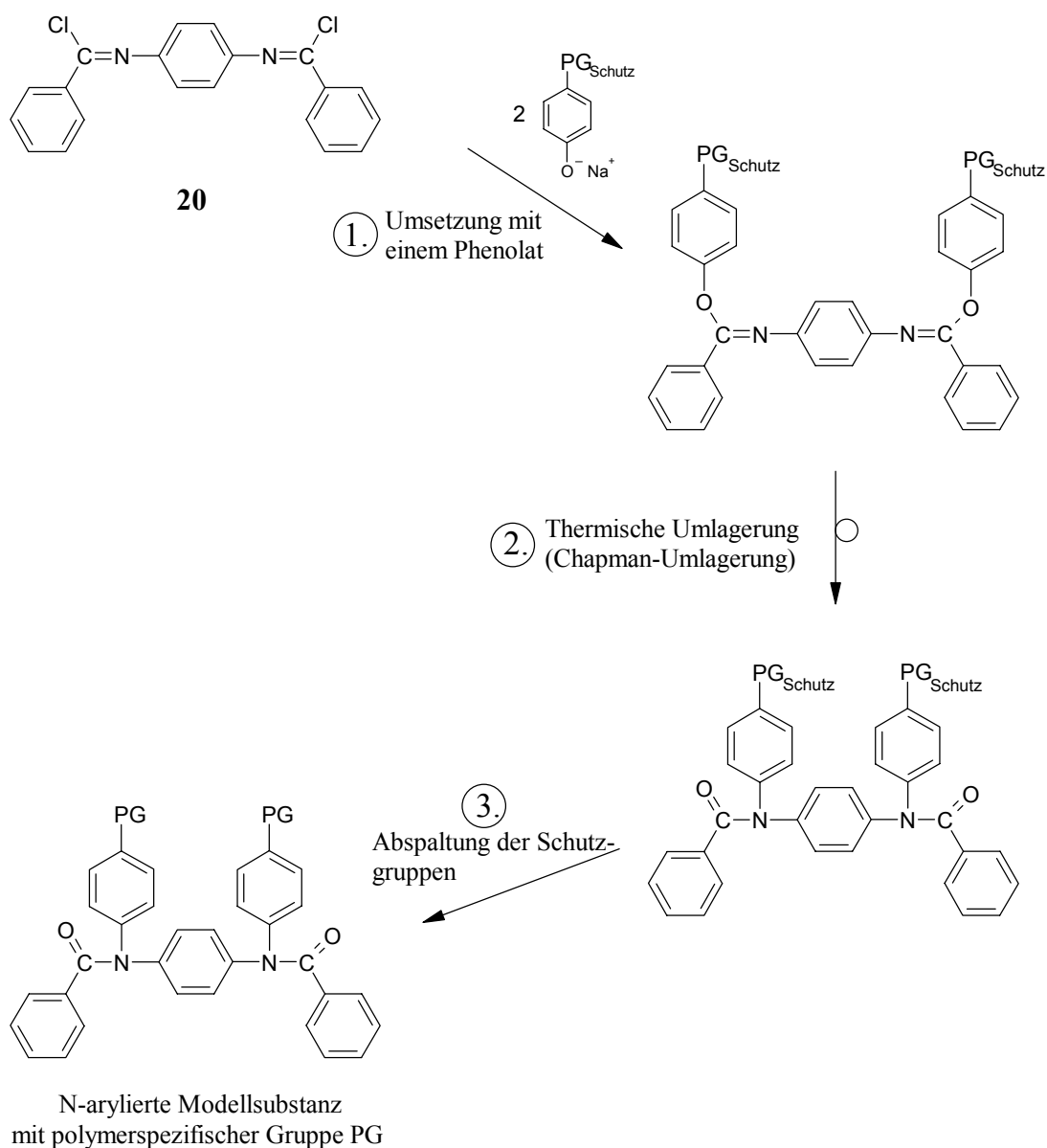
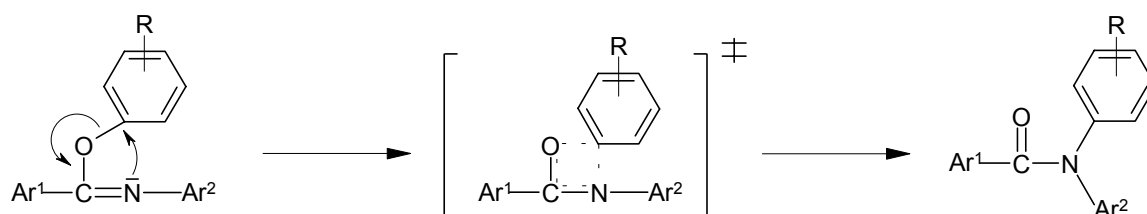


Abb. 9-17: Syntheschema zur Darstellung N-arylierter Amide aus der aktivierten Modellschubstanz **20**.

Die einleitende Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** erfolgt vorzugsweise mit dem Phenolat und nicht mit dem freien Phenol. Dies würde zur Freisetzung von HCl führen, welches wiederum zur Zersetzung des entstehenden Imidsäureesters führen kann. Die am Phenolat gebundene polymerspezifische Gruppe muss geschützt vorliegen, da sich sonst bei der Bildung des Phenolats und bei der nachfolgenden thermischen Umlagerung Probleme durch Nebenreaktionen ergeben.

Im zweiten Schritt erfolgt die thermische Umlagerung der Imidsäureesterfunktionen zu den N-arylierten Amiden, die auch als Chapman-Umlagerung bezeichnet wird. Diese Umlagerung ist notwendig, um aus den chemisch wenig beständigen Imidsäureestern die stabilen tertiären Amide zu bilden. Der Mechanismus dieser intramolekularen 1,3-O,N-Umlagerung ist gut untersucht. Es handelt sich um den nukleophilen Angriff des Stickstoffs auf den wandernden Phenylring. Über einen viergliedrigen Übergangszustand bildet sich das aromatische Amid^[84].



für R = p-OMe: $k = 1.60 \cdot 10^5$ (jew. bei 255° C in Diphenylether)
 für R = p-Cl : $k = 13.8 \cdot 10^5$

Abb. 9-18: Mechanismus der Chapman-Umlagerung.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist abhängig von den Substituenten der Aromaten, insbesondere des wandernden Aromaten und von Ar². Allgemein gilt, dass elektronenziehende Substituenten am wandernden Ring die Umlagerung erleichtern. So findet man in Arylbenzimidäureestern für *para*-chlorsubstituierte Aromaten eine fast zehnmal höhere Umsatzrate als für *para*-OMe-substituierte^[84]. Typische Umlagerungstemperaturen liegen bei etwa 250 °C. Die Umlagerungen erfolgen entweder in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Diphenylether oder Tetraglyme.

Im letzten Schritt der Synthese der N-arylierten Amide erfolgt die Abspaltung der Schutzgruppen. Zwar ist beschrieben, dass die Amide unter Einwirkung alkoholischer KOH-Lösung hydrolysiert werden, doch kann man eine hinreichende Stabilität zugrundelegen, so dass ein Abspalten der Schutzgruppen ohne Zersetzung des Amides möglich sein sollte. Dies ist an N-alkylsubstituierten Amiden gezeigt worden^[52].

9.9.2 Spektroskopie der Imidsäureester

Bevor auf die Synthesen der N-arylierten Amide eingegangen wird, sollen zunächst grundlegende Probleme der Analytik der Imidsäureester - kurz auch als Imidate bezeichnet - dargestellt werden. Insbesondere erweist sich die NMR-Analytik der Imidsäureester durch deren innere Dynamik als problematisch.

Aufgrund der Anwesenheit der C=N-Doppelbindung und des partiellen Doppelbindungscharakters der C-O-Bindung besitzen nicht-zyklische Imidate vier mögliche planare Konfigurationen. Es sind jeweils zwei E- und zwei Z-Konfigurationen möglich, wobei E und Z die Konfiguration der C=N-Doppelbindung bezeichnet. Darüber hinaus werden cis- und trans-Konfigurationen unterschieden, abhängig von der jeweiligen Stellung der R¹ und der OR²-Gruppen.

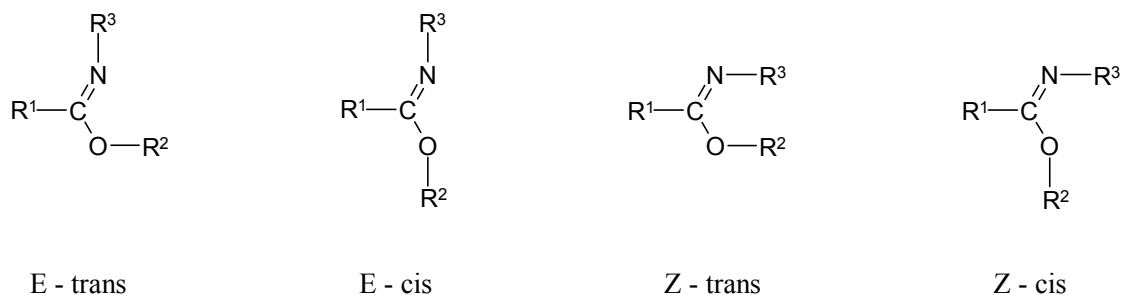


Abb. 9-19: Mögliche Konfigurationen nicht-zyklischer Imidate^[85].

Für Arylimidate (R¹ = Aryl) findet man eine starke Bevorzugung der E-Konfiguration bzw. nur E-Konfiguration. Als wichtiger Faktor für die bevorzugte E-Konfiguration wird die hierbei mögliche Dipol-Dipol-Assoziation der polaren OR²-Bindung und des freien Elektronenpaares des Stickstoffes diskutiert. Allerdings beobachtet man für sterisch anspruchsvolle Substituenten R³ (z. B. *tert*-Butyl) ein merkliches Auftreten der Z-Form. So zeigt zum Beispiel der N-*tert*-Butyl-benzimid säuremethylesters (R¹ = Ph, R² = Me, R³ = *tert*-Butyl) eine rasche Isomerisierung der Konfigurationen bei Raumtemperatur, und erst bei -67 °C erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der E- und Z-Formen^[86].

Für den hier auftretenden Fall der Bis-benzimid säureester ergeben sich aufgrund der zwei im Molekül vorhandenen Imidsäureester-Einheiten mehrere mögliche Konfigurationen. Betrachtet man nur die Konfiguration der C=N-Doppelbindung, so ergeben sich drei verschiedene Konfigurationsisomere. Beide C=N-Doppelbindungen können E-konfiguriert sein (E, E-Form) oder beide Z-konfiguriert (Z, Z-Form). Darüber hinaus ist eine gemischte Form (E, Z-Form) denkbar.

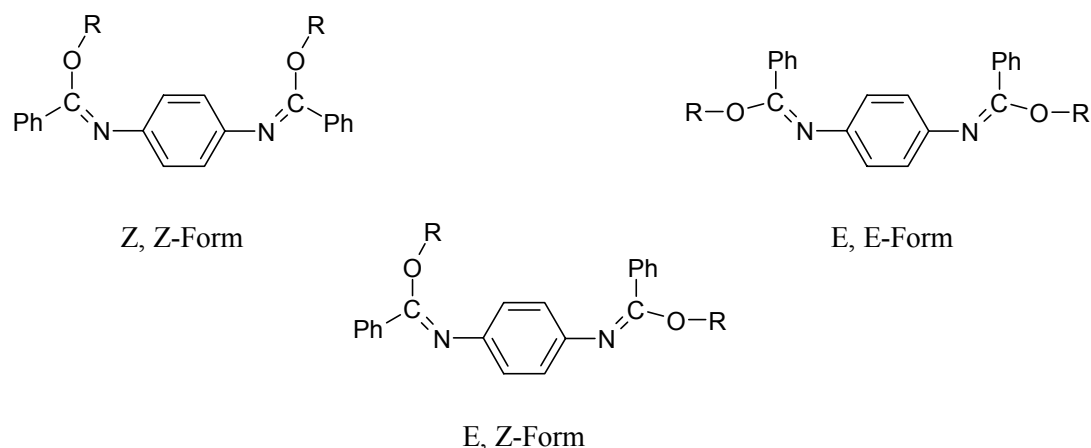


Abb. 9-20: Die möglichen Konfigurationen von Bis-benzimidazolestern.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der hier dargestellten Bis-benzimidazole-*arylester* findet man in allen Fällen breite Signale für die aromatischen Protonenresonanzen. Das bedeutet, dass die Isomerisierung der beteiligten Spezies auf der NMR-Zeitskala zwischen „langsamer“ und „schneller“ Rotation liegt und nicht aufgelöst wird. Dass die Koaleszenztemperatur nahe an der Messtemperatur liegt, zeigt sich im Falle des N,N'-1,4-Phenylen-bis(benzimidazole-4-methylphenylesters) **71**. Abbildung 9-21 (folgende Seite) zeigt die ^1H -NMR-Spektren gemessen bei 30 °C und einer Messfrequenz von 250 MHz (unteres Spektrum) sowie 500 MHz (oberes Spektrum).

Es zeigt sich die starke Verbreiterung der Signale im Bereich der aromatischen Protonen, was typisch für alle hier untersuchten Bis-benzimidazole-*arylester* ist. Interessanterweise zeigt sich aber für das Signal der Methylgruppen mit dem Wechsel der Messfrequenz von 250 MHz zu 500 MHz ein Übergang von einem breiten Singulett zu zwei breiten Singulett. Da die Koaleszenztemperatur mit der Messfrequenz zunimmt^[87], genügt hier also schon die Änderung der Messfrequenz zur Überschreitung⁴ der Koaleszenztemperatur für die Methylsignale.

Neben den Bis-benzimidazole-*arylestern* wurde zum Vergleich der NMR-Spektren auch ein aliphatisch substituierter Bis-benzimidazole-*ester* synthetisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des N,N'-Bis-1,4-Phenylen-bis(benzimidazolepropylesters) zeigt keinerlei Anzeichen von Signalverbreiterungen durch Isomerisierungsvorgänge. Das Spektrum zeigt bei hohem Feld jeweils Triplets für die CH_3 -Protonen (1.04 ppm) und die OCH_2 -Protonen (4.27 ppm) sowie

⁴ Hier müsste man genauer „Unterschreiten“ sagen, da man sich beim Wechsel von 250 MHz zu 500 MHz zu scheinbar tieferen Temperaturen (demnach höheren Koaleszenztemperaturen) bewegt.

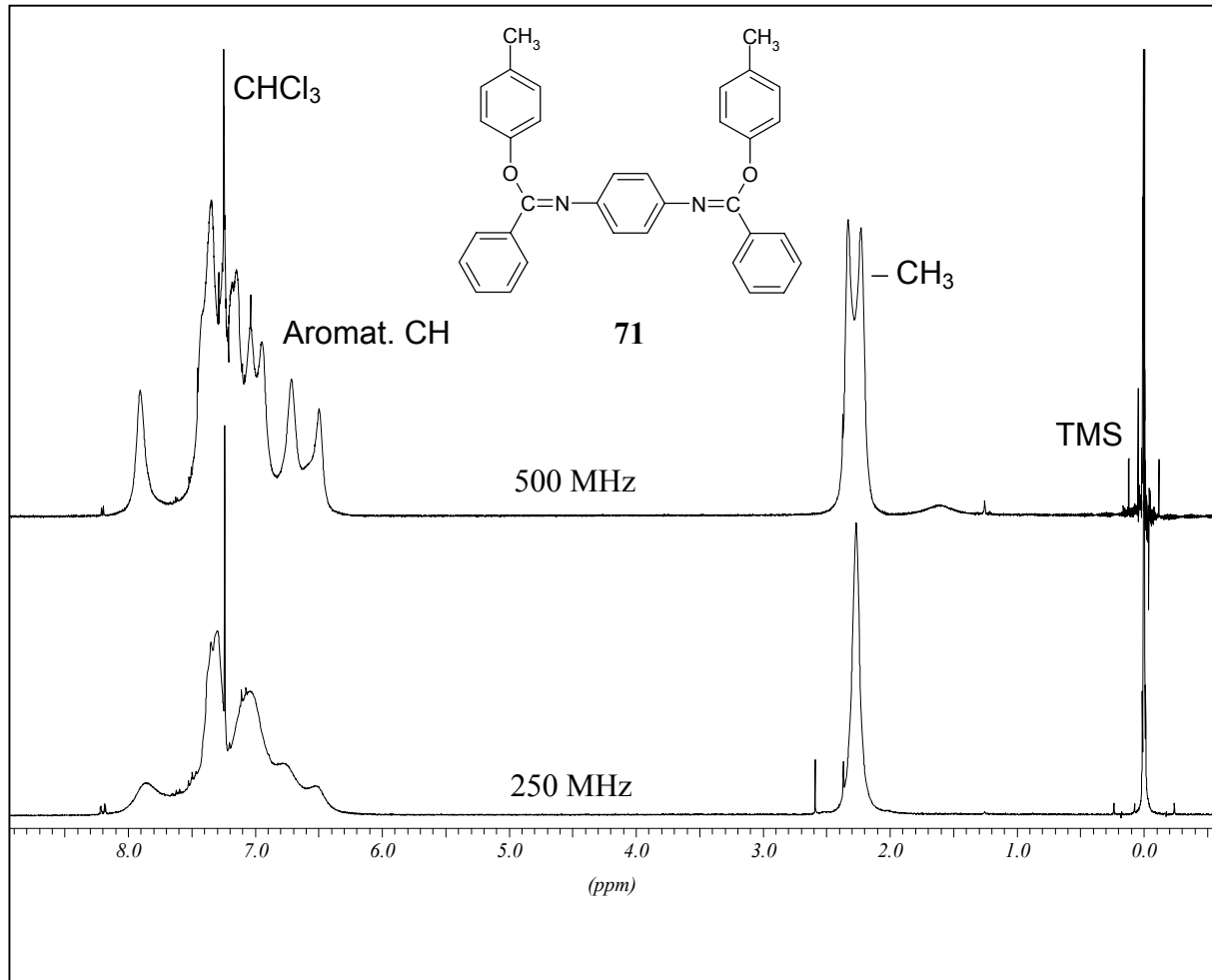


Abb. 9-21: ¹H-NMR-Spektren von N,N'-1,4-Phenylen-bis-(benzimidazole-4-methylphenylester) **71** gemessen bei 500 MHz (oben) und 250 MHz (unten) in CDCl₃.

ein Multiplett für die mittlere Methylengruppe der Propylreste (1.82 ppm). Bei hohem Feld erscheint ein Singulett für die Protonen des zentralen Aromaten (6.54 ppm) und ein Multiplett mit scharfen Signalen (7.16 – 7.31 ppm) für die Protonen der äußeren Phenylringe (siehe Abbildung 9-22, folgende Seite).

Warum sich hier scharfe Signale ergeben, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden. Möglicherweise unterliegt das Molekül bei Raumtemperatur einer derart schnellen Isomerisierung, dass im NMR-Spektrum scharfe Signale auftreten. Eine weitere Erklärung kann das Vorliegen nur eines Konfigurationsisomeren sein, welches keiner merklichen Isomerisierung unterliegt. Beide Möglichkeiten werden in der Literatur an zwar einfacheren, doch vergleichbaren Systemen diskutiert und die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlich.

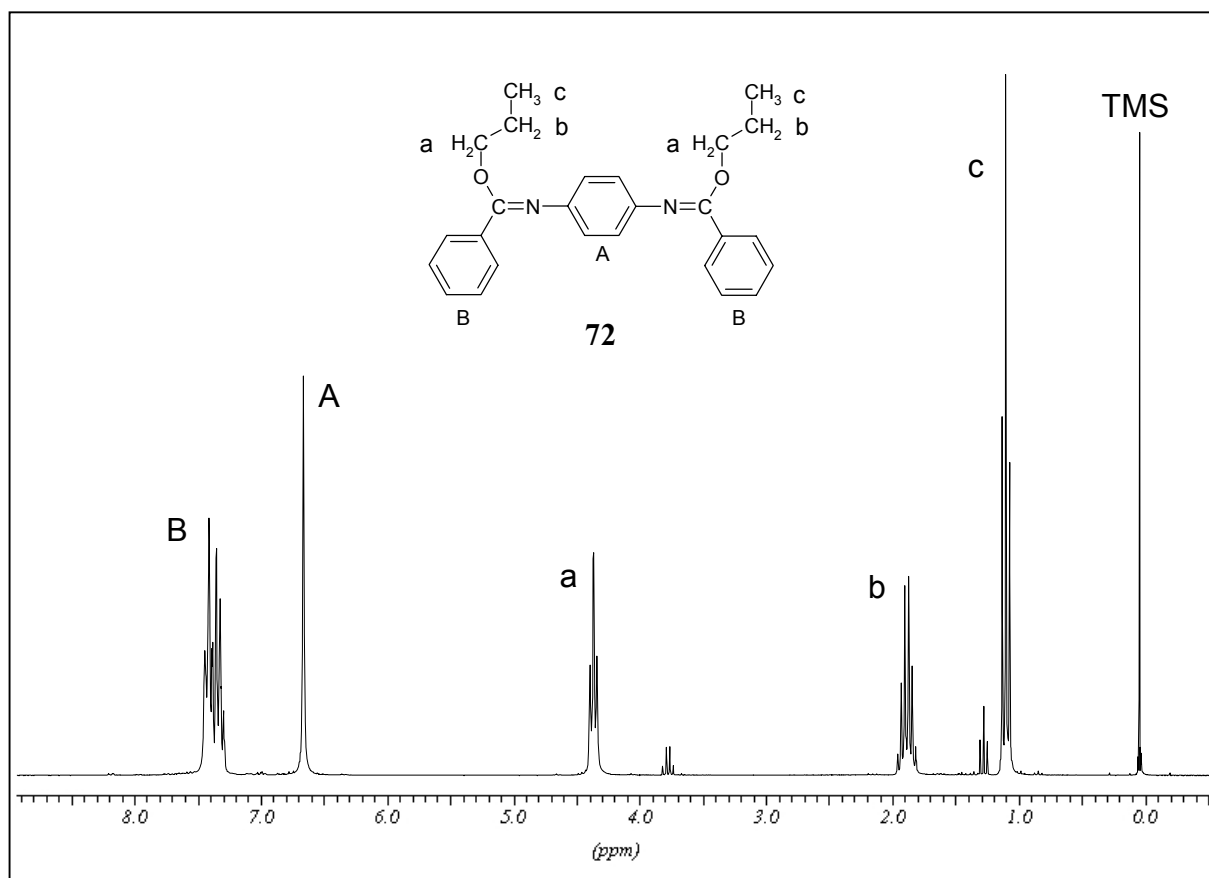


Abb. 9-22: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von $\text{N,N}'$ -Bis-1,4-Phenylene-bis(benzimidazolepropylester) **72**.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Signalverbreiterung im ^1H -NMR und damit die Isomerisierungsrate nicht wesentlich von den Substituenten des über den Sauerstoff gebundenen Aromaten abhängt. So zeigt der zum Vergleich synthetisierte $\text{N,N}'$ -1,4-Phenylene-bis(benzimidazole-4-nitrophenylester) im ^1H -NMR-Spektrum eine genauso ausgeprägte Linienverbreiterung wie der in Abbildung 9-21 gezeigte 4-methylphenylsubstituierte Imidsäureester **71**.

In noch geringerer Weise als die ^1H -NMR-Spektren sind die ^{13}C -NMR-Spektren analytisch brauchbar. Die Isomerisierungsvorgänge führen auch hier zu breiten Signalen, die nur schwach hervortreten. So zeigt das ^{13}C -NMR des $\text{N,N}'$ -1,4-Phenylene-bis(benzimidazole-4-methylphenylesters) **71** zwar ein Signal bei $\delta = 20.71$ ppm für die Methyl-Kohlenstoffatome, doch treten für die aromatischen CH-Kohlenstoffe neben wenigen schwachen und breiten Signalen, nur drei starke Signale hervor. Die quartären Kohlenstoffatome, wie zum Beispiel das $\text{C}=\text{N}$ -Kohlenstoff der Imidsäureeinheit, welches bei etwa $\delta = 160$ ppm erscheinen sollte, werden überhaupt nicht erfasst.

9.9.3 Darstellung tertiärer Amide mit freier phenolischer OH-Gruppe

Zur Reaktion der funktionalisierten Phenole (bzw. Phenolate) mit der als Diimidsäurechlorid aktivierten Modellsubstanz muss die später frei vorliegende polymerspezifische OH-Gruppe geschützt vorliegen. Bei den Phenolen handelt es sich demnach um einseitig geschützte Hydrochinone. Die Reaktion des freien Hydrochinons führt schon bei der Deprotonierung mit NaH zu unkontrollierten Nebenreaktionen, so dass derartige Versuche nicht zum Erfolg führen. Die Auswahl an einseitig geschützten, leicht zugänglichen Hydrochinonen ist recht begrenzt. Die literaturbekannte Synthese von Monoacetylhydrochinon durch einseitige Acetylierung von Hydrochinon führte zwar zum gewünschten Produkt, doch konnte es nur in geringen Mengen rein gewonnen werden^[88].

Die Reaktion der Phenole mit dem Diimidsäurechlorid erfolgt im allgemeinen in wasserfreiem THF oder DMF. Die Phenole werden zunächst durch Zugabe äquimolarer Mengen Natriumhydrid in die Phenolate überführt und dann mit dem Diimidsäurechlorid **19** bzw. **20**, welches als Feststoff zugegeben wird, umgesetzt.

Als käufliches, einseitig geschütztes Hydrochinon wird zunächst der Hydrochinonmonomethylether verwendet. Schon vorab sind hier Nachteile der Schutzgruppe abzusehen. Zum einen ist dies die Beständigkeit der Methylether (die aus diesem Blickwinkel betrachtet gar keine Schutzgruppen sind), was Probleme bei der nachfolgenden Abspaltung mit sich bringen kann. Zum anderen sollte durch den +M-Effekt der Methoxy-Gruppe die Chapman-Umlagerung relativ langsam ablaufen.

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit zwei Äquivalenten Hydrochinonmonomethylether **73** zum N,N'-1,4-Phenylen-bis(benzimid Säure-4-methoxyphenylester) **74** erfolgt bei 60 °C in THF. Die Ausbeute ist mit 98 % nahezu quantitativ.

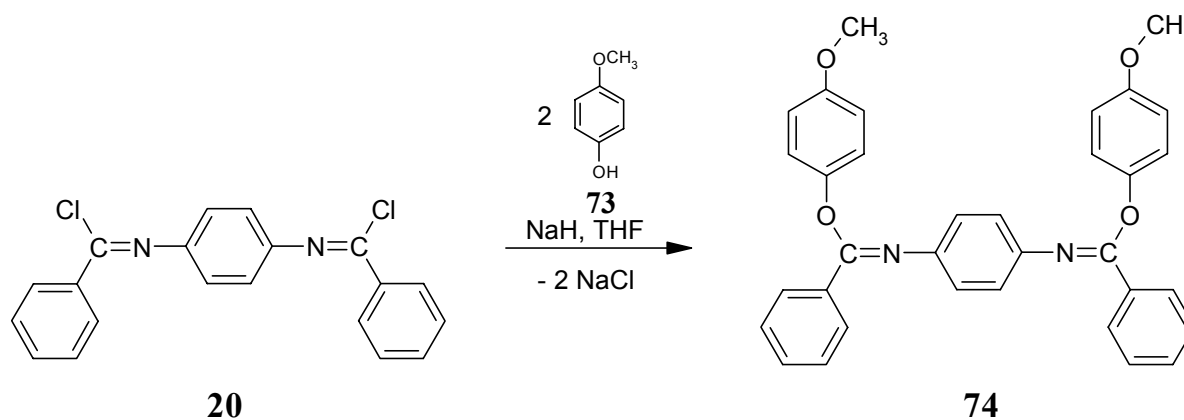


Abb. 9-23: Synthese von N, N'-1,4-Phenylen-bis(benzimid Säure-4-methoxyphenylester) **74**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **74** zeigt ein Signal für die Methoxy-Protonen bei $\delta = 3.75$ ppm sowie ein breites nicht aufgelöstes Multiplett für die aromatischen Protonen. Typisch für die hier untersuchten Benzimid säurearylester ist die starke Bande der $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung im FT-IR-Spektrum. Sie erscheint bei der Verbindung **74** bei 1656 cm^{-1} .

Die Chapman-Umlagerung des Imidsäureesters zum tertiären Amid erweist sich erwartungsgemäß als recht langsam. Sie wird in Lösung mit Tetraethylglykoldimethylether (Tetraglyme) als hochsiedendem Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa $265\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Laut Dünnschichtchromatographie ist die Umlagerung erst nach etwa 24 h weitgehend abgeschlossen. Zwar zeigen sich im DC Spuren von Nebenprodukten, doch ist die Ausbeute an $\text{N,N}'$ -Dibenzoyl- $\text{N,N}'$ -bis(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylendiamin **75** mit 77 % recht gut.

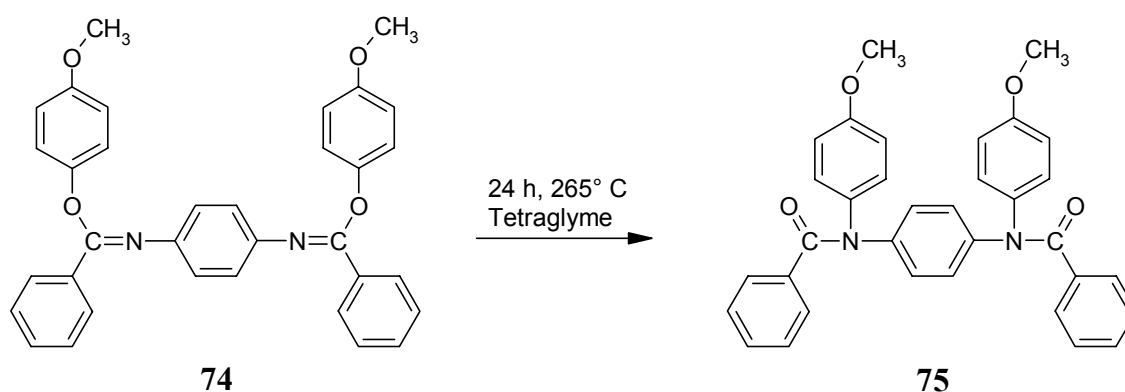


Abb. 9-24: Chapman-Umlagerung von **74** zum tertiären Amid **75**.

Die Abspaltung der Methylether-Schutzgruppen unter Erhalt der Amidfunktionen erweist sich als problematisch. Zwar gelingt die Etherspaltung klassisch in einem Gemisch aus Essigsäure und Jodwasserstoffsäure, die Ausbeuten sind allerdings mit maximal 30 % gering. Die angewendeten Reaktionsbedingungen (HAc/HI , 3 h, $100\text{ }^\circ\text{C}$) scheinen auch zur partiellen Zerstörung der Amidfunktionen zu führen, da laut DC ein Produktgemisch entsteht. Auch der Versuch zur Etherspaltung unter Verwendung von Ethanthiol mit NaH in DMF, was als milde Methode zur Spaltung von phenolischen Methylethern beschrieben wird^[89], erbringt keine Verbesserung der Ausbeute. Zwar kann die Bildung des Produktes durch NMR-Spektroskopie des Rohproduktes nachgewiesen werden, doch gelingt die Aufreinigung und Isolierung des gewünschten Produktes nicht zufriedenstellend.

Da die Stabilität der Methylether-Schutzgruppen zu groß ist, um eine selektive Abspaltung in guter Ausbeute zu erreichen, wird die Synthese mit Tetrahydropyran (THP) als Schutzgruppe durchgeführt, da diese nur schwach saure Bedingungen zur Abspaltung erfordert.

Der Mono-tetrahydropyranylether des Hydrochinons ist zugänglich über die literaturbekannte einseitige Umsetzung von Hydrochinon **51** mit Dihydropyran^[90]. Die Literaturlausbeute von 40 % kann allerdings hier nicht erreicht werden. Sie beträgt nur 20 %, was die Schwierigkeiten bei der einseitigen Umsetzung der Hydrochinone verdeutlicht.

Die Umsetzung des 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)phenols mit dem Diimidssäurechlorid **20** ergibt den N,N'-1,4-Phenylen-bis{benzimidssäure-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)]-phenylester} **76** in einer Ausbeute von 75 % als blassgelben Feststoff. Bei der nachfolgenden Chapman-Umlagerung erweist sich nun die offenbar geringe thermische Stabilität der THP-Schutzgruppen als problematisch. Versuche zur Umlagerung bei 250 °C in der Schmelze sowie in Lösung von Diglyme oder Biphenyl zeigen die Bildung von Produktgemischen, die eine Zersetzung vermuten lassen.

Da die thermisch labilen THP-Schutzgruppen eine kontrollierte Umlagerung verhindern, wird versucht, die Schutzgruppen säurekatalysiert und kontrolliert abzuspalten. Dazu wird die geschützte Verbindung **76** über Nacht bei Raumtemperatur in einer leicht HCl-sauren THF-Lösung gerührt. Das DC zeigt die vollständige Umsetzung zu einem Produkt. Es handelt sich hierbei allerdings nicht um den Bis-benzimidssäureester mit freien phenolischen OH-Gruppen, sondern um Benzoesäure-4-hydroxyphenylester **77** als Produkt der Schutzgruppenabspaltung und der Hydrolyse des Bis-benzimidssäureesters.

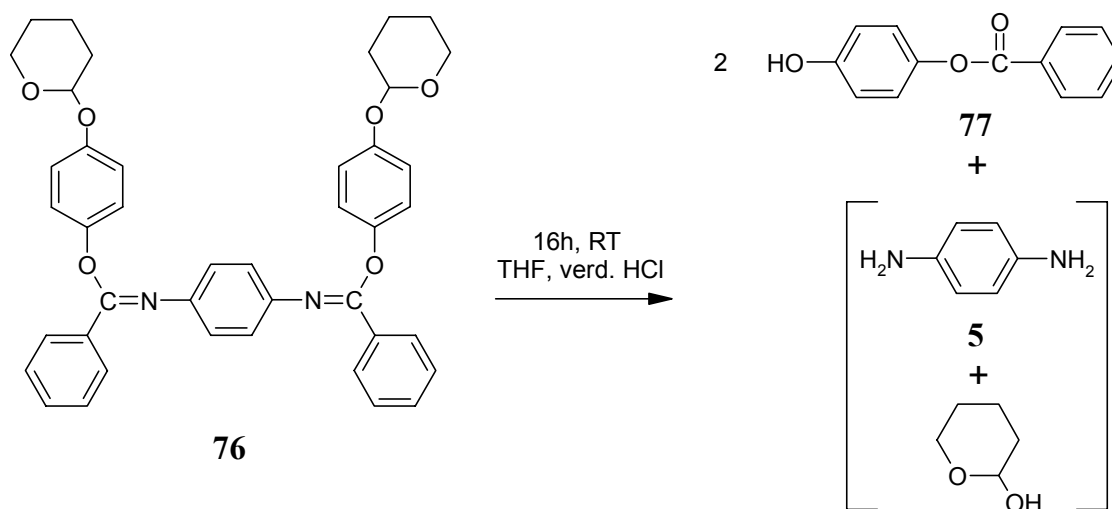


Abb. 9-25: Hydrolyse von N,N'-1,4-Phenylen-bis{benzimidssäure-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)]-phenylester} **75**.

Es ist bekannt, dass die Hydrolyse von Imidsäureestern in saurer Lösung im allgemeinen zu Estern und Aminen führt, während in alkalischer Lösung Amide und Alkohole gebildet werden. Der in der Literatur diskutierte Mechanismus der sauren Hydrolyse beginnt mit der

Protonierung am Imidstickstoff und führt über die Anlagerung von H₂O irreversibel zu den Endprodukten.

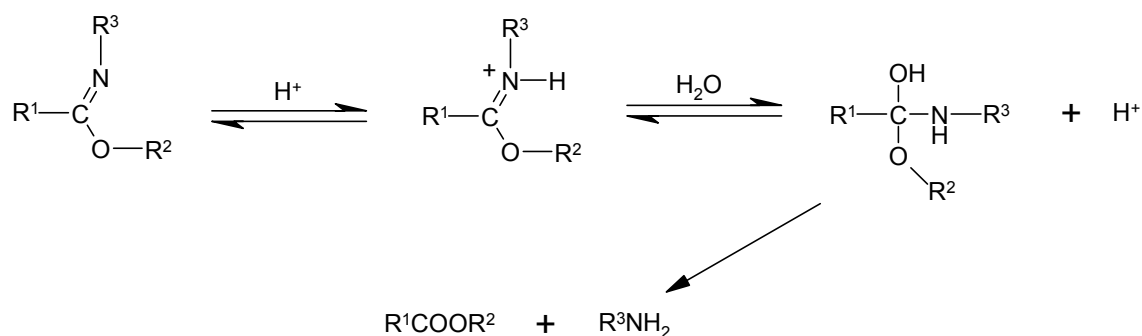


Abb. 9-26: Möglicher Mechanismus der sauren Hydrolyse von Imidsäureestern^[91].

Diese Hydrolyse des Bis-benzimidensäurearylesters **76** zeigt die begrenzte Stabilität dieser Verbindungen gegenüber verdünnten starken Säuren und bestätigt die Notwendigkeit der Umlagerung zu stabilen tertiären Amiden. Übertragen auf ein modifiziertes Polymer würde die Spaltung der N=C-Bindung des Imidsäureesters die Spaltung des Polymers bedeuten. Die Imidsäureeinheit eignet sich als solche also nicht zur dauerhaften Modifizierung von Polymeren.

Obwohl Versuche zur Umsetzung von reinem Hydrochinon **51** mit dem Diimidsäurechlorid **20** unter Zusatz von NaH oder DABCO als Basen nicht zum Erfolg führen, könnte der Einsatz von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) **7** auch ohne Schutzgruppen erfolgversprechend sein. Durch die Anordnung der phenolischen Hydroxygruppen in zwei Aromaten kann es hier nicht zu Nebenreaktionen wie der Bildung von Radikalanionen, wie sie beim Hydrochinon **51** möglich sind, kommen. Auch ist die Chapman-Umlagerung durch die einer Benzylgruppe ähnlichen Substitution des wandernden Aromaten begünstigt. Zudem ist Bisphenol A **7** großtechnisch im Einsatz und verfügbar.

Das Bisphenol A **7** wird in THF mit einer äquimolaren Menge Natriumhydrid zum Monoanion **7a** umgesetzt. Zu der sich bildenden Suspension wird das Diimidsäurechlorid **20** zugefügt und das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Schon nach 30 min zeigt sich mittels Dünnschichtchromatographie die Bildung eines Hauptproduktes und in geringerem Maße von Nebenprodukten.

Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch FT-IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie mit Referenzsubstanz als N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** identifiziert. Die Bildung dieses „Nebenproduktes“ ist so massiv, dass man etwa 1/3 des

eingesetzten Diimidäurechlorides **20** als N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** erhält. Dieses wird im Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung kaum detektiert, da es in THF nahezu unlöslich ist.

Nach der Abtrennung von auskristallisierendem, überschüssigem Bisphenol A **7** aus dem klaren Filtrat erhält man das Produkt der Reaktion durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus DMF. Es zeigt sich allerdings, dass es sich hierbei nicht um das gewünschte Produkt **78** mit zwei freien phenolischen OH-Gruppen handelt, sondern um ein zyklisches Produkt **79** mit Cyclophan-Struktur.

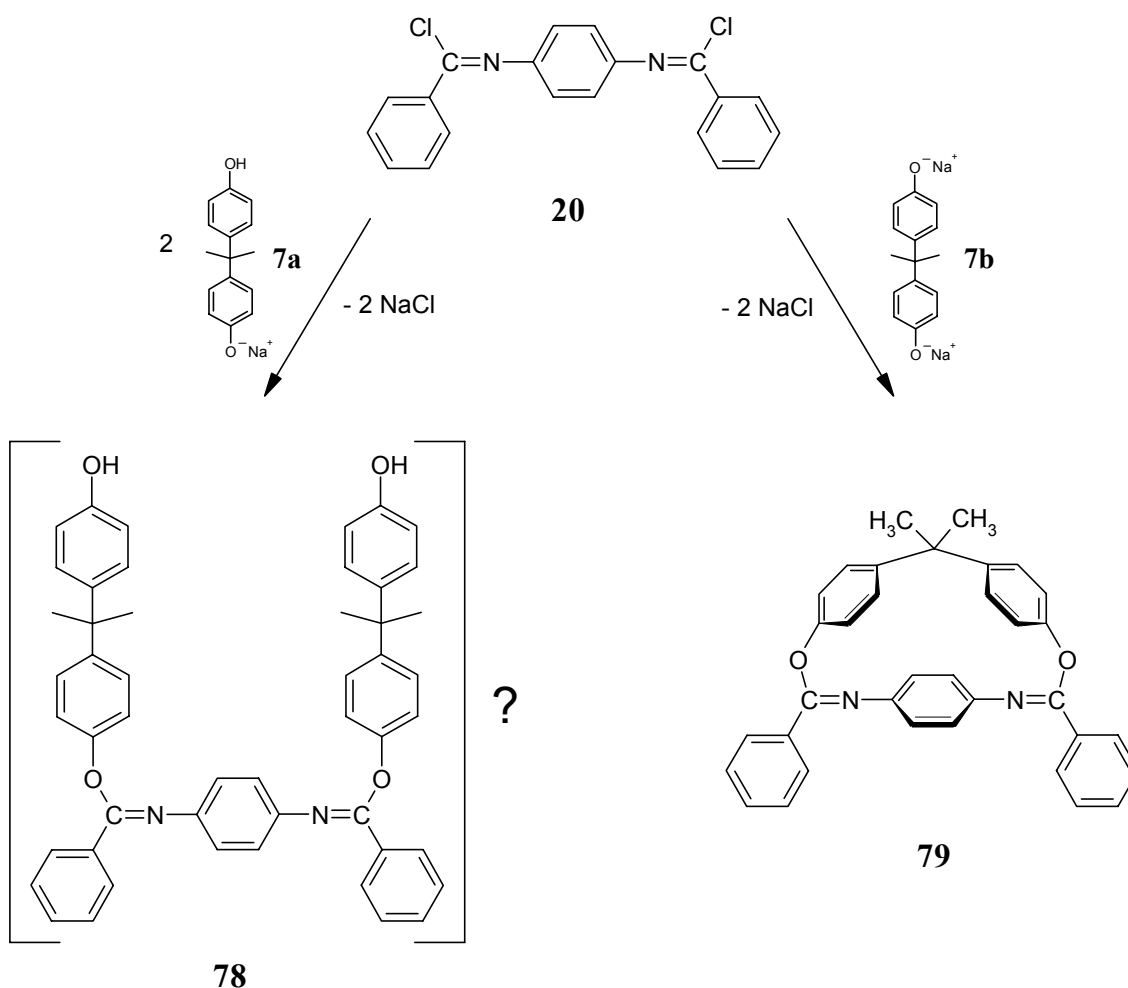


Abb. 9-27: Die Umsetzung des Diimidäurechlorides **20** mit Bisphenol A **7** / NaH.

Es ist wahrscheinlich, dass das gewünschte Produkt **78** auch gebildet wird und eines der beobachteten Nebenprodukte darstellt. Die Ausbeute an zyklischem Produkt **79** ist mit 8 % recht gering, da das Produkt langsam in der Kälte auskristallisiert und ein Teil in der Mutterlauge verbleibt. Die mögliche Gesamtausbeute dürfte aber allenfalls bei 15 – 20 % liegen, da die Bildung des N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamids **18** die anscheinend dominierende Reaktion ist. Unklar ist allerdings, warum sich bevorzugt eine zyklische Verbindung **79** bildet

und nicht (oder nur in geringem Maß) die zweifach durch Bisphenol A **7** substituierte Spezies **78**. Auch ist der Mechanismus der Bildung des N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamids **18** nicht bekannt.

Die zyklische Struktur des gebildeten Produktes **79** ergibt sich aus den erhaltenen spektroskopischen Daten, insbesondere der NMR-Daten. Durch die starre Struktur der verbrückten Imidsäureeinheiten erhält man im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum scharfe, klar zuzuordnende Signale. Das bedeutet, dass das Molekül erwartungsgemäß keiner beobachtbaren Isomerisierung bei Raumtemperatur unterliegt. Das Massenspektrum mit einem Molekülion-Peak bei $m/z = 508$ spricht ebenfalls für die zyklische Struktur. Darüber hinaus zeigt das FT-IR-Spektrum die typische C=N-Schwingungsbande bei 1648 cm^{-1} .

Um die Struktur genau bestimmen zu können, wurden gezielt Kristallisationsversuche unternommen. Durch langsame Kristallisation aus Tetrahydrofuran konnten Einkristalle gewonnen werden, die röntgenkristallographisch vermessen wurden.

9.9.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 3,10-Diaza-3,10-didehydro-19-dimethyl-1,12-dioxa-2,11-diphenyl-[3.3.1]-paracyclophan (**79**)

Die vermutete cyclophanartige Struktur der Verbindung **79** wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Das Molekül kristallisiert in der Raumgruppe P2 (1)/c. In der Elementarzelle liegen vier Formeleinheiten vor.

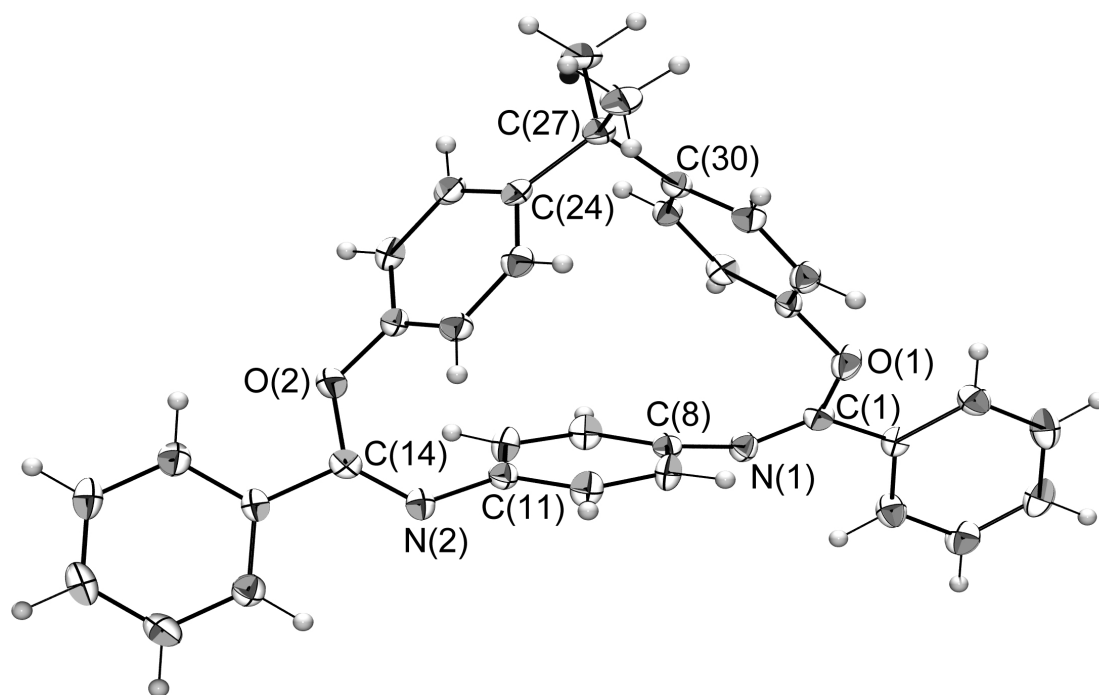


Abb. 9-28: Kristallstruktur von 3,10-Diaza-3,10-didehydro-19-dimethyl-1,12-dioxa-2,11-diphenyl-[3.3.1]-paracyclophan **79**. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C(1)-N(1) 127.3(3), C(14)-N(2) 126.7(3), C(1)-O(1) 137.5(3), C(14)-O(2) 137.9(3), C(8)-N(1) 142.3(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)-C(1)-O(1) 128.3(2), C(24)-C(27)-C(30) 101.52(17).

Die Röntgenstruktur zeigt die vom Bisphenol A **7** gebildete Brücke zwischen den Imidsäureestergruppen des Moleküls. Durch die einander zugewandten Flächen der aromatischen Ringe wird eine Hohlraumstruktur gebildet. Die äußeren Phenylsubstituenten stehen fast senkrecht zu der Ebene des zentralen Aromaten und sind nahezu coplanar zu der durch die benachbarten Imidsäurefunktionen aufgespannten Ebene.

Für die Imidsäurefunktionen ergeben sich C=N-Doppelbindungsabstände von rund 127 pm. Die Bindungen zwischen den sp²-Kohlenstoffen C(1) bzw. C(14) und den Sauerstoffatomen

O(1) bzw. O(2) besitzen eine Länge von etwa 138 pm. Dies stimmt weitgehend überein mit den gefundenen Werten der Röntgenstruktur eines unverbrückten Arylbenzimidates mit einem C=N-Bindungsabstand von 126 pm und einem C-O-Abstand von 137 pm^[92]. Der Winkel N(1)-C(1)-O(1) bzw. N(2)-C(14)-O(2) ist allerdings mit 128.3° bzw. 129.1° um etwa 10° größer gegenüber der vergleichbaren offenkettigen Struktur. Dagegen ist der über die Kohlenstoffatome C(24)-C(27)-C(30) aufgespannte Winkel mit 101.5° signifikant geringer als der Tetraederwinkel von 109.28°, was auf die auftretende Ringspannung zurückzuführen ist.

Die sich durch die Bindungen N(1)-C(8) und C(1)-O(1) bzw. N(2)-C(11) und C(14)-O(2) ergebenden Torsionswinkel für die C=N-Doppelbindungen liegen bei etwa 10°. Die C=N-Doppelbindungen sind also aufgrund der Ringspannung geringfügig verdreht. Interessanterweise findet man für das vergleichbare offenkettige System im Kristall E-konfigurierte C=N-Doppelbindungen, während bei der hier gefundenen Struktur die Z-Form vorliegt. Dies ist verständlich, da nur über Z-konfigurierte Doppelbindungen die Bildung des zyklischen Produktes möglich ist.

Bei der Reaktion von Bisphenol A **7** mit dem Diimidsäurechlorid **20** wird sich wahrscheinlich zunächst das einfach umgesetzte Produkt bilden, welches im zweiten Schritt intramolekular zyklisiert. Diese intermediäre Struktur muss eine merkliche E-Z-Isomerie zeigen, um den Ringschluß aus der Z-Konfiguration zu ermöglichen⁵. Dies wird durch die oben angesprochenen Signalverbreiterungen im NMR-Spektrum vergleichbarer Verbindungen bestätigt.

⁵ Dies gilt auch für die möglicherweise als Intermediat entstehende und in Abb. 9-27 gezeigte Struktur **78**, aus der durch Umesterung das zyklische Produkt entstehen könnte.

9.9.4 Darstellung eines tertiären Amids mit freien benzylichen OH-Gruppen

Die bisher beschriebenen Methoden zur Einführung polymerspezifischer Hydroxyfunktionen waren unbefriedigend oder führten nicht zu den gewünschten Produkten. Erst durch die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 4-Hydroxybenzaldehyd **80** gelingt die praktikable Synthese eines modifizierten Modellamides mit freien OH-Funktionen. Hierbei dient die Aldehydfunktion als latente Benzylalkoholfunktion.

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit dem Natriumsalz des 4-Hydroxybenzaldehyds **80a** zum N,N'-1,4-Phenylen-bis(benzimidssäure-4-formylphenylester) **81** gelingt in einer Ausbeute von 87 %.

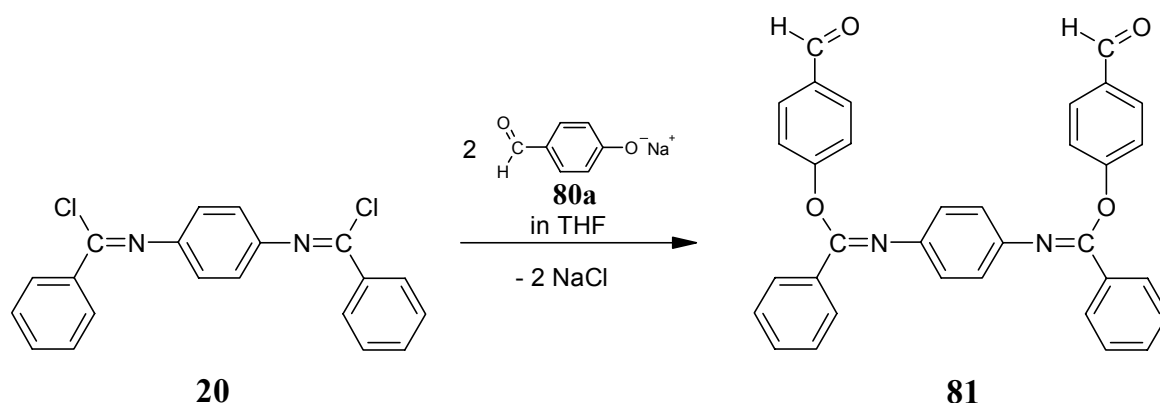


Abb. 9-29: Darstellung des N,N'-1,4-Phenylen-bis(benzimidssäure-4-formylphenylesters) **81**.

Die nachfolgende Umlagerung zum tertiären Amid erfolgt bei 250 °C in der Schmelze. Begünstigt wird die Chapman-Umlagerung durch den elektronenziehenden Effekt der Formylgruppen, so dass die Umlagerung schon nach 2 h abgeschlossen ist. Man beobachtet allerdings in geringem Maße das Auftreten von Nebenprodukten, die durch Filtration einer Lösung von **82** über Kieselgel abgetrennt werden.

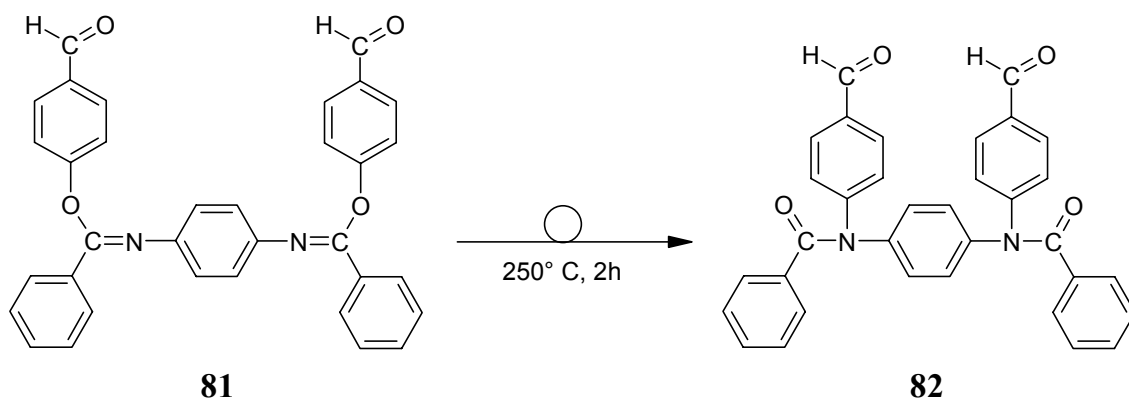


Abb. 9-30: Chapman-Umlagerung von **81** zum N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-formylphenyl)-1,4-phenyldiamin **82**.

Im letzten Schritt wird die polymerspezifische benzyliche OH-Gruppe durch Reduktion der Aldehydfunktionen mit NaBH_4 erzeugt.

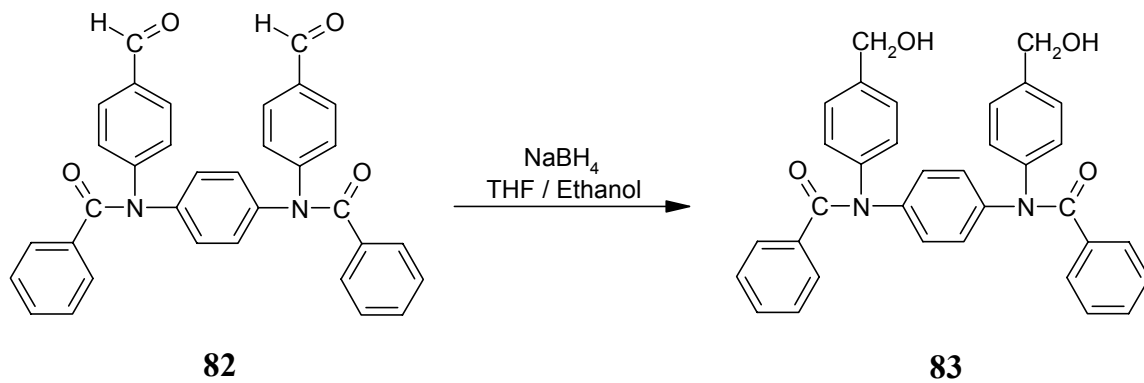


Abb. 9-31: Reduktion zur Erzeugung polymerspezifischer benzylicher OH-Funktionen.

Auch diese Reaktion hat mit 74 % eine akzeptable Ausbeute. Die Synthese zeigt, dass die Erzeugung von freien benzylichen OH-Gruppen durch die Umsetzung der aktivierten Modellsubstanz **20** mit 4-Hydroxybenzaldehyd **80**, anschließende Umlagerung und abschließende Reduktion möglich ist.

9.9.5 Darstellung tertiärer Amide mit freien Carboxyfunktionen

Nach dem oben vorgestellten Synthesepfad lassen sich auch terminale Carboxyfunktionen als polymerspezifische Gruppen erzeugen. Exemplarisch wird diese Synthese sowohl an **20** als auch an **19** als aktivierten Modellschubstanzen durchgeführt. Die aromatische Carboxyfunktion liegt zunächst als Ethylester geschützt vor. Nach der Umsetzung der Diimidäurechloride **19** und **20** mit 4-Hydroxy-ethylbenzoat **59** zu den Benzimidäureestern **84** und **85** und der anschließenden Chapman-Umlagerung zu den tertiären Amidn **86** und **87** erfolgt im letzten Schritt die Abspaltung der Ester-Schutzgruppen. Die Chapman-Umlagerung ist aufgrund des $-I$ -Effektes der Carbonsäureesterfunktionen begünstigt. Sie läuft bei dem 1,4-Phenylen-bis-benzimidäureester **85** innerhalb von 30 Minuten bei 250 °C ab. Der analoge 1,3-Phenylen-bis-benzimidäureester **83** benötigt etwa 2 h bei 250 °C zur vollständigen Umsetzung. Die Esterspaltungen zu den Endprodukten **88** und **89** mit freien Carboxygruppen erfolgen nach der oben beschriebenen Methode mit Lithiumiodid in 2,4,6-Collidin. Die Ausbeuten der Umsetzungen sind mit 84 % bis 96 % durchweg gut.

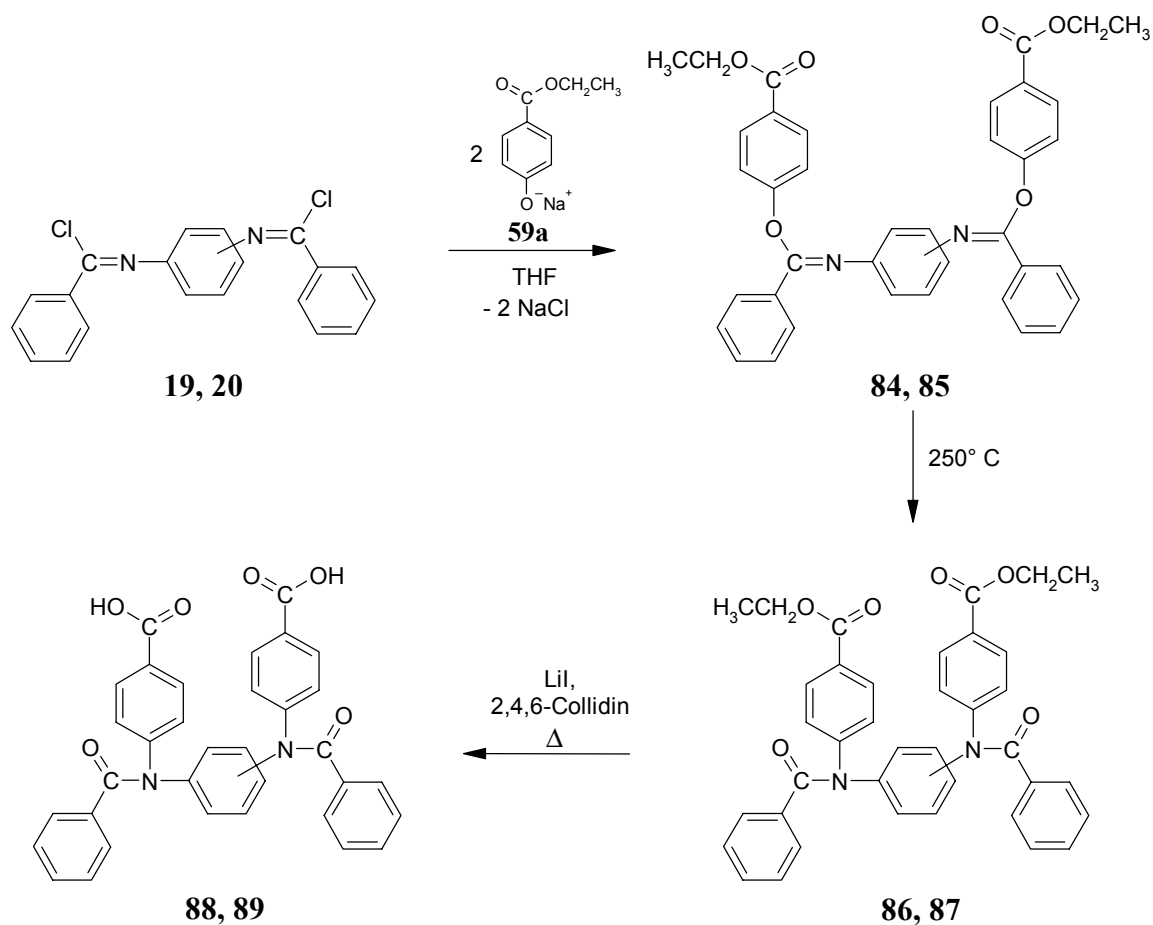


Abb. 9-32: Darstellung der carboxyterminierten Modellschubstanzen **88** und **89** über die Imidäureester **84** und **85**, Chapman-Umlagerung und Entfernung der Schutzgruppen.

9.10 Darstellung von disubstituierten N¹,N^{1'}-1,4-Phenylen-bis-benzamidinen

9.10.1 Einführung

Die im vorangehenden Kapitel beschriebene Darstellung der N-arylsubstituierten Amide führt zwar in einigen Fällen zu modifizierten Modellsubstanzen, doch ist die Synthese - vor allem wenn man an einen möglichen technischen Einsatz denkt - zu langwierig. Insbesondere die Erfordernis von Schutzgruppen ist ein erheblicher Nachteil der Synthesefolge. Auch die Chapman-Umlagerung, die einen hohen Temperatúraufwand benötigt, wirkt sich nachteilig auf die Syntheseeffizienz aus.

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen von Amidinen sollen zeigen, dass die Einführung polymerspezifischer Gruppen über die Aktivierung der Modellsubstanz und die anschließende Umsetzung mit funktionalisierten Aminen in zwei Schritten möglich ist.

Die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit aromatischen Aminen, die eine weitere ungeschützte funktionelle Gruppe tragen wie zum Beispiel 4-Aminophenol **61** oder 4-Aminobenzoessäure **62** führt zu der Frage der Selektivität. Hierzu werden die entsprechenden Umsetzungen sowohl mit der ungeschützten als auch mit der geschützten polymerspezifischen Gruppe durchgeführt und die entstandenen Produkte verglichen. Dieses Vorgehen erweist sich auch deswegen als vorteilhaft, weil die entstehenden Amidine aufgrund der im folgenden zu besprechenden NMR-spektroskopischen Eigenschaften - ähnlich den Imidsäureestern - analytisch schwer zugänglich sind. Die unabhängige Synthese über zwei verschiedene Wege erweist sich als Hilfsmittel zur sicheren Charakterisierung der erhaltenen Substanzen.

Bei den Umsetzungen des Diimidsäurechlorides **20** mit aliphatischen Aminen ist dieses nicht erforderlich, da hier mittels NMR-Analytik zuverlässig die Struktur bestimmt werden kann.

9.10.2 Die NMR-Spektroskopie der Amidine

Bevor auf die Synthesen der Amidine im einzelnen eingegangen wird, sollen grundlegende Probleme bei der NMR-Analytik vorgestellt werden.

Ähnlich wie bei den schon beschriebenen Imidsäureestern zeigen auch die N^1, N^2 -disubstituierten Amidine dynamische Vorgänge im NMR-Spektrum. Dies ist zurückzuführen auf das Auftreten von *E/Z*-Isomeren bezüglich der C=N-Doppelbindung und auf Isomerisierungsvorgänge an der C-N-Einfachbindung, die ähnlich wie bei Amiden einen partiellen Doppelbindungscharakter hat. Noch dazu kommen die bei den N^1, N^2 -disubstituierten Amidinen möglichen Tautomerisierungen.

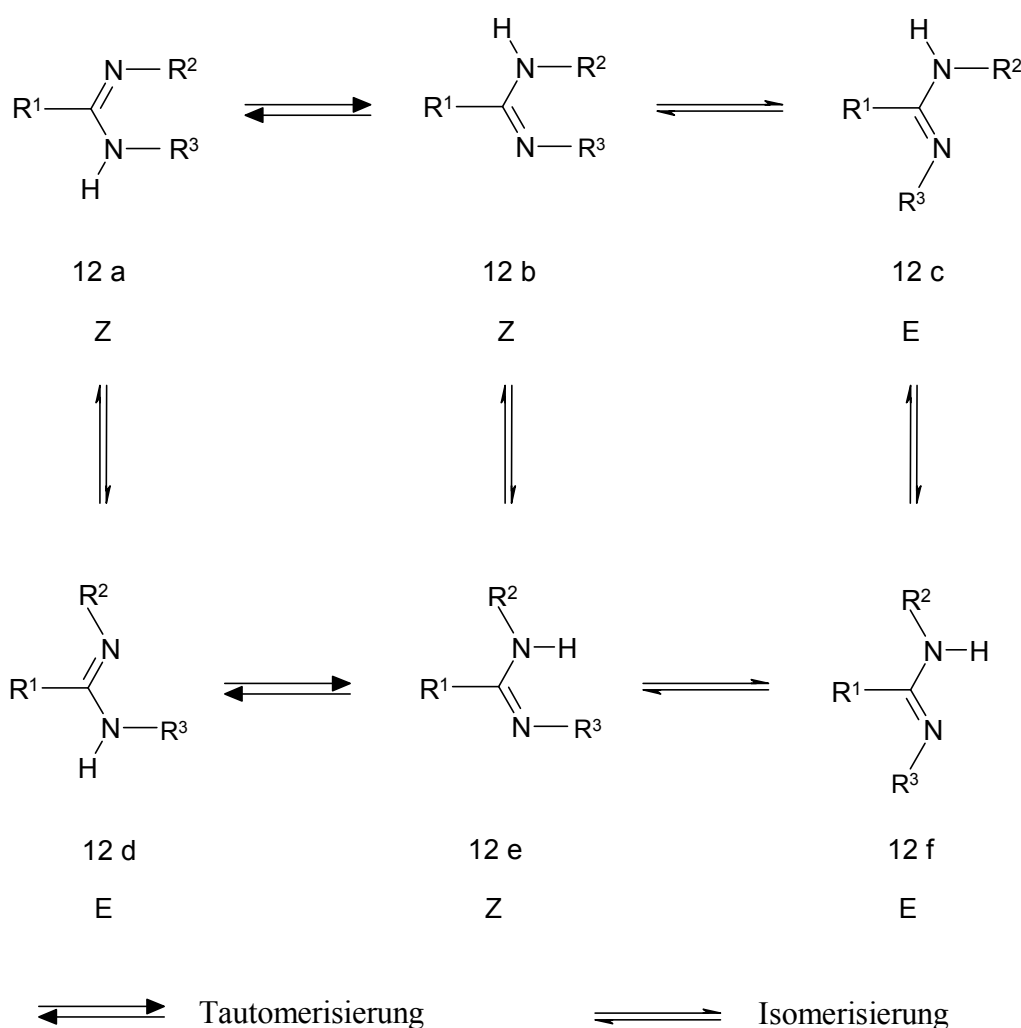


Abb. 9-33: Die möglichen Isomerisierungs- und Tautomerisierungsvorgänge von N^1, N^2 -disubstituierten Amidinen für $R^2 \neq R^3$.

Die Abbildung 9-32 zeigt die Tautomerenpaare 12a / 12b und 12d / 12e, die *E/Z*-Isomere 12a / 12d, 12b / 12c und 12e / 12f sowie die Rotameren 12b / 12e und 12c / 12 f.

Die aus dem Diimidäurechlorid **20** durch Umsetzung mit primären Aminen hervorgehenden 1,4-Phenylen-bis-benzamidine besitzen aufgrund der im Molekül vorhandenen zwei Amidinfunktionen naturgemäß noch mehr Möglichkeiten der Anordnung. Insbesondere, wenn es sich um vollständig aromatisch substituierte Amidine handelt, sind die NMR-Spektren unübersichtlich und schlecht zu interpretieren.

Um zunächst den Einfluss der Tautomerisierung auf die aromatischen Amidine und deren NMR-Spektren zu untersuchen, wird das Diimidäurechlorid **20** mit einem einfachen primären Amin (4-Methylanilin **90**) und einem sekundären Amin (N-Methylanilin **91**) zu den entsprechenden Diamidinen umgesetzt.

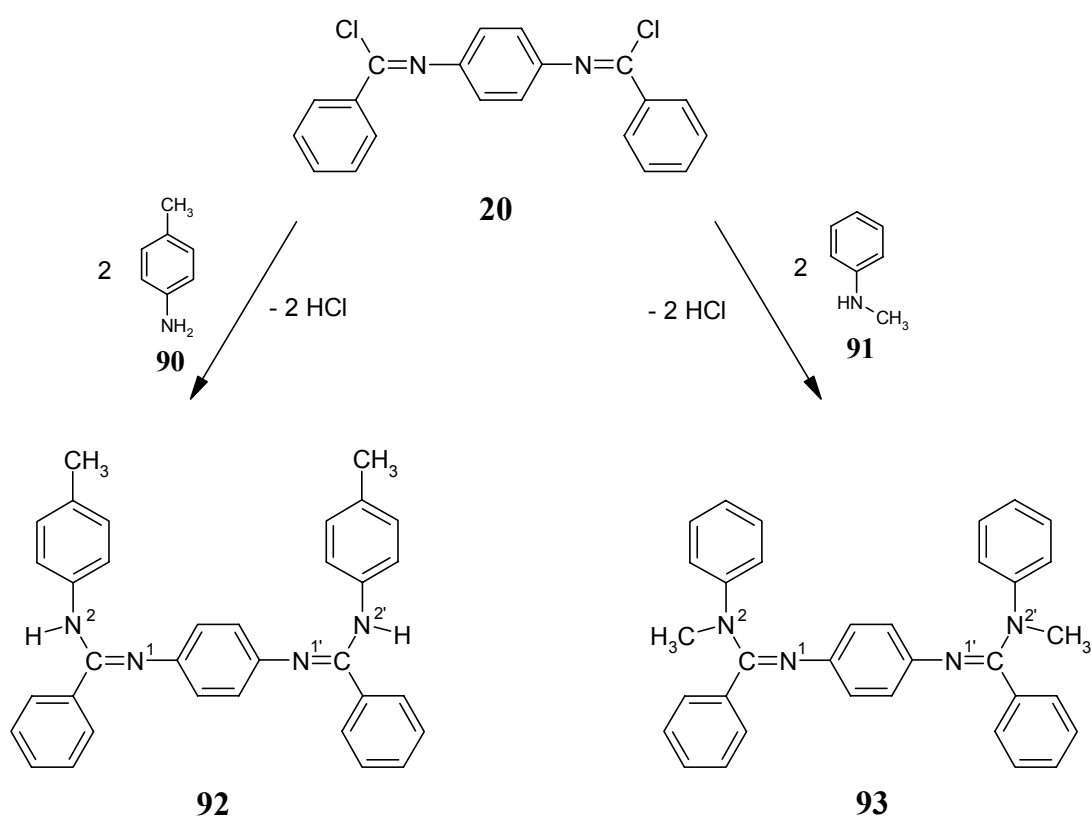


Abb. 9-34: Synthese von N²,N^{2'}-Bis(4-methylphenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin **92** und N²,N^{2'}-Dimethyl-N²,N^{2'}-diphenyl-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin **93**.

Die Bezeichnung der Stickstoffatome in den symmetrischen 1,4-Phenylen-bis-benzamidinen erfolgt in dieser Arbeit derart, dass die Stickstoffatome am zentralen Aromaten mit N¹ und N^{1'} bezeichnet werden. Die „äußeren“ Stickstoffatome werden mit N² und N^{2'} bezeichnet. Abgebildet ist jeweils das Tautomer, bei dem die Doppelbindung am Stickstoff N¹ bzw. N^{1'} verbleibt (siehe Abbildung 9-34).

Die Methylgruppen der Moleküle **92** und **93** dienen als Referenzsignale für die Bestimmung der Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum. Das an beiden Amidinfunktionen

trisubstituierte Diamidin **93** kann aufgrund der Methylsubstituenten nicht tautomerisieren. Hier sind jeweils nur Rotationen um die C-N-Einfachbindung sowie *E/Z*-Isomere zu berücksichtigen. Die NMR-Spektren der Substanzen werden bei 30 °C in DMSO- d_6 gemessen. Als problematisch erweist sich hierbei die geringe Löslichkeit der nicht tautomerisierenden Modellsubstanz **93**. Sie ist in DMSO, DMF, DMAc und Pyridin gering löslich, in anderen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die zur Untersuchung kommende Substanz ist mehrfach aus DMF umkristallisiert. Die Konzentration in der Probe beträgt etwa 5 mg/ml DMSO- d_6 . Abbildung 9-35 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **93**.

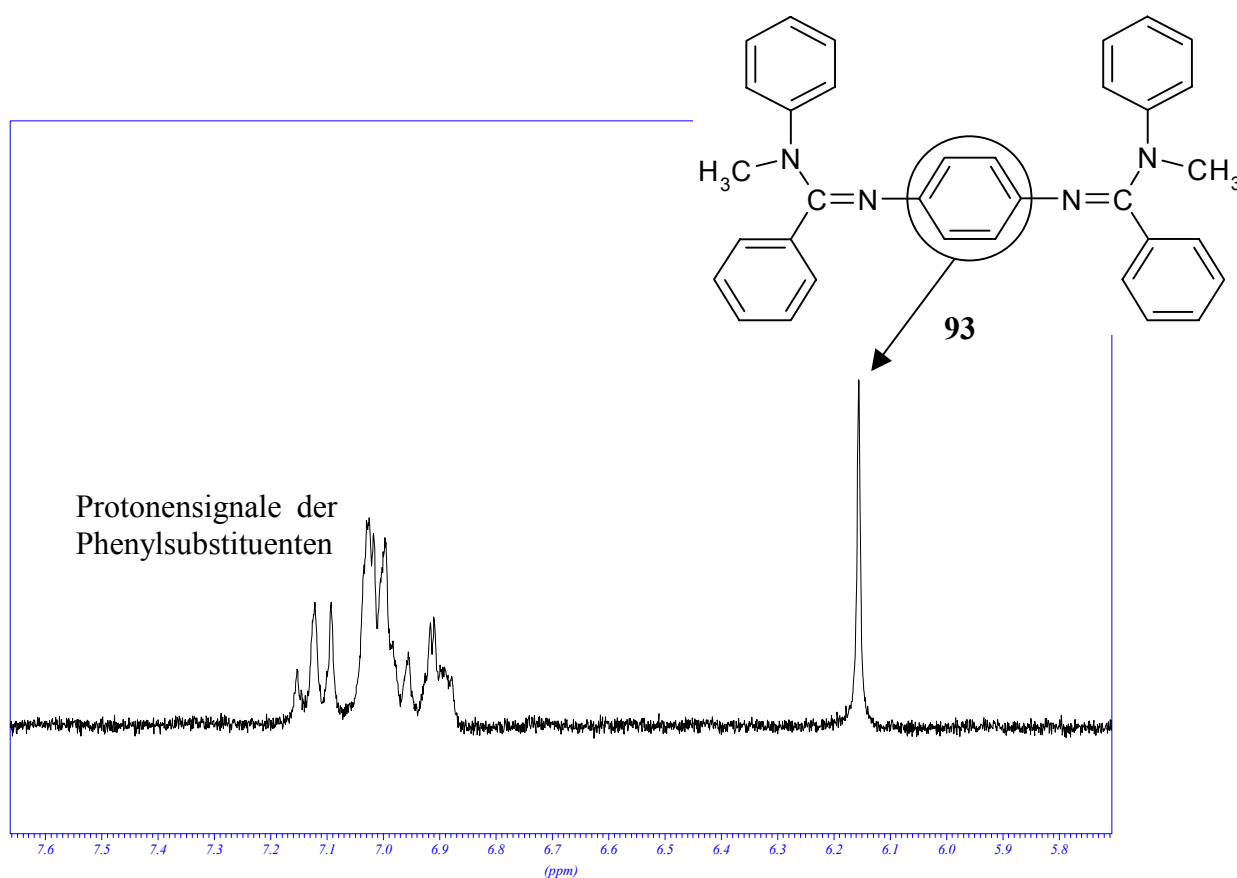


Abb. 9-35: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, DMSO- d_6) des nicht tautomerisierenden Amidins **93**.

Das Spektrum zeigt ein recht weit zu hohem Feld verschobenes Singulett bei $\delta = 6.16$ ppm, welches den Protonen des zentralen Aromaten zugeordnet wird. Zwischen 6.90 ppm und 7.15 ppm erscheinen die restlichen aromatischen Protonen als Multipllett. Das Signal der N-Methylgruppen erscheint bei $\delta = 3.38$ ppm und ist nicht abgebildet. Die geringe Konzentration der Probe ist für das starke Grundrauschen und die geringe Aufspaltung des Multiplletts verantwortlich. Messungen in Pyridin- d_5 als Lösungsmittel bestätigen diese

Ergebnisse mit geringen Differenzen in der chemischen Verschiebung. Sie sind allerdings aufgrund des Auftretens von starken Lösungsmittel-Signalen (Pyridin-d₅) im Bereich der Absorption der aromatischen Protonen wenig brauchbar.

Im Gegensatz zu den bei der nicht tautomerisierenden Substanz auftretenden recht scharfen Signalen zeigt das NMR-Spektrum der tautomerisierenden Modellsubstanz **92** sehr breite Signale im Bereich der aromatischen Protonen. Die Substanz wurde in CDCl₃ bei 250 MHz vermessen. Zusätzlich wurden Tieftemperaturspektren bis -40 °C aufgenommen.

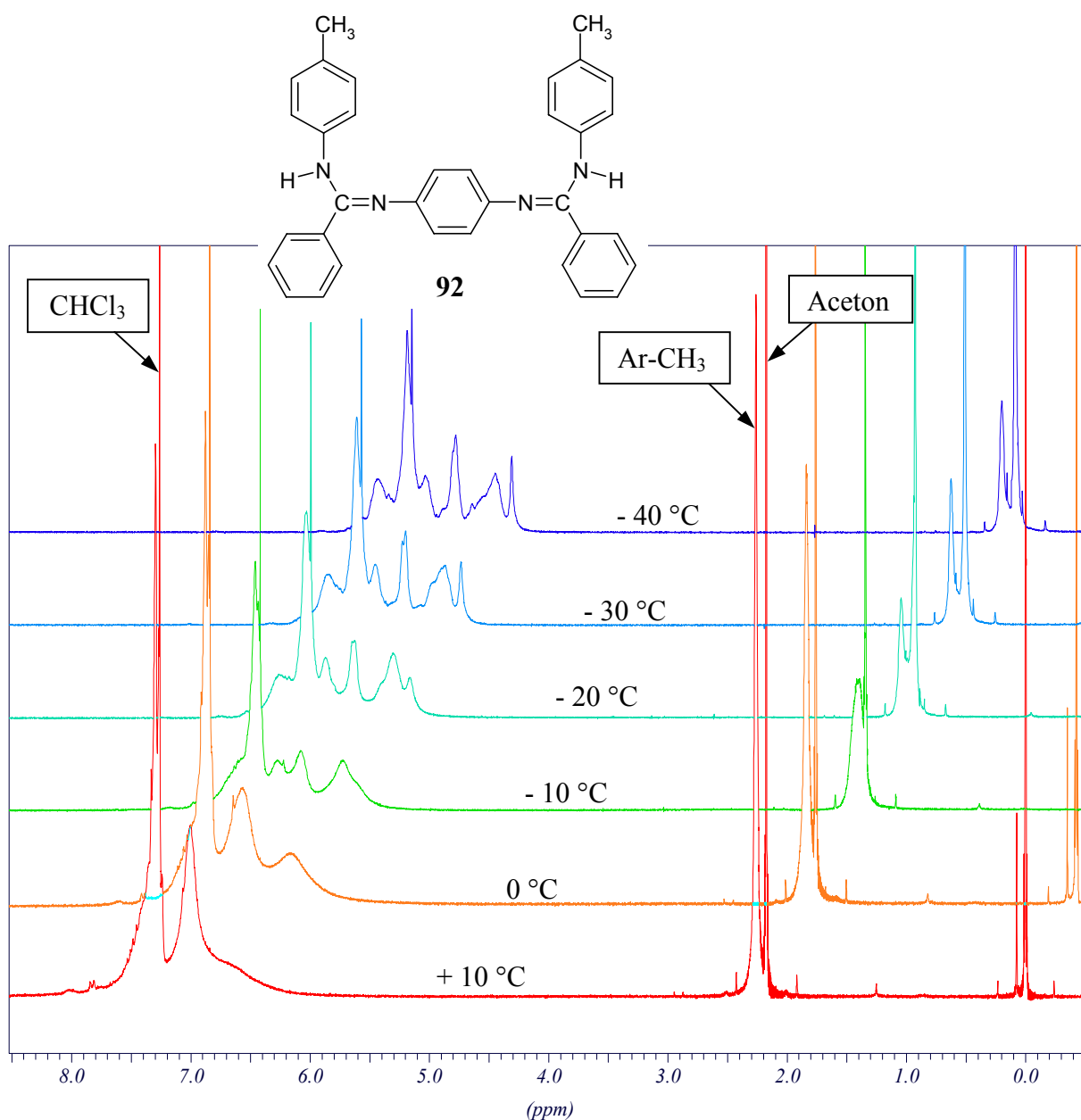


Abb. 9-36: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messung des Amidins **92** (CDCl₃, 250 MHz).

Das Spektrum bei + 30 °C ist im wesentlichen identisch mit dem gemessen bei + 10 °C und deshalb hier nicht gesondert abgebildet. Es zeigt die ausgeprägt breiten Signale im Bereich der aromatischen Protonen zwischen etwa 6 und 8 ppm. Bei $\delta = 2.35$ ppm erscheint das Singulett für die Methylprotonen, welches sich mit sinkender Temperatur verbreitert um schließlich nach der Koaleszenz zwischen – 10 °C und – 20 °C in zwei getrennte Signale aufzuspalten. Direkt benachbart liegt bei $\delta = 2.14$ ppm noch ein starkes Signal von Aceton, welches zum Umkristallisieren verwendet wurde und im Verhältnis 1:1 mit der Probe kristallisiert. Leider wird ein Signal des auftretenden Signalpaars von diesem Lösungsmittelsignal verdeckt, was anhand des Integralverhältnisses feststellbar ist.

Die beiden bei tiefen Temperaturen auftretenden Methylsignale haben ein Integralverhältnis von 1:1. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf eine gehinderte Rotation um die C-N-Bindung, da eine E/Z-Isomerisierung oder eine Tautomerisierung sehr wahrscheinlich zu unterschiedlichen Integralverhältnissen führen würde, weil die Energieinhalte der beteiligten Spezies hier unterschiedlich sein sollten. So hängt das Tautomerisierungsgleichgewicht von der Art der Stickstoffsubstituenten ab und ist verschoben zu dem Tautomer mit der stärker elektronenziehenden Gruppe am Imino-Stickstoff^[93].

Aus dem Linienabstand bei – 40 °C von $\Delta\nu = 27$ Hz ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k_c der gehinderten Rotation um die partielle Doppelbindung bei der Koaleszenztemperatur T_c gemäß der bekannten Näherungsgleichung^[87, 94]

$$k_c = \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2} \quad \text{Gl. 1}$$

ein Wert von $k_c \cong 60$ Hz.

Weiterhin erhält man für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Rotation:

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{k_c} \right) \quad \text{Gl. 2}$$

$$\Delta G^\ddagger \cong 52 \text{ kJ/mol.}$$

Rappoport et al. fanden bei ihren Untersuchungen an Diarylamidinen für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Rotation um die C-N-Einfachbindung Werte von etwa 50 kJ/mol^[95]. Auch in Acetamidinen und Formamidinen findet man typischerweise Werte von rund 50 kJ/mol^[96, 97].

Die freie Aktivierungsenthalpie der gehinderten Rotation ist abhängig von der Substitution am Amidin und bei Diarylamidinen abhängig von Substituenten im aromatischen Ring. So

findet man für elektronenziehende Substituenten am Amino-Stickstoff (einfach gebunden) eine Verringerung der Rotationsbarriere und für elektronenspendende Substituenten eine Erhöhung. Für den Einfluss der Substituenten am Imino-Stickstoff gelten die umgekehrten Verhältnisse^[98]. Dass die Substitution einen starken Einfluss auf die Rotation und damit die Linienform im ¹H-NMR-Spektrum hat, kann für die hier untersuchten N²,N^{2'}-Diaryl-1,4-phenylen-bis-benzamide bestätigt werden. So findet man für das nitrosubstituierte Amidin **109** im ¹H-NMR scharfe Signale, während das analoge aminosubstituierte Amidin **107** sehr breite Signale aufweist. Allerdings ist die Interpretation der Spektren auch bei scharfen Signalen sehr schwierig, da hier das Auftreten von E/Z-Isomeren und Tautomeren berücksichtigt werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit soll deswegen hierauf nicht näher eingegangen werden.

Interessanterweise zeigt das im Vergleich zu den vollständig aromatisch substituierten Amidinen durch Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit Propylamin **54** synthetisierte N²,N^{2'}-dialkylsubstituierte Bis-benzamidin **94** keine Anzeichen dynamischer Vorgänge. Die Alkylsubstitution führt dazu, dass im wesentlichen ein Tautomer bevorzugt vorliegt und zwar dasjenige mit den C=N-Doppelbindungen in Konjugation zu den benachbarten aromatischen Ringen (**94a**).

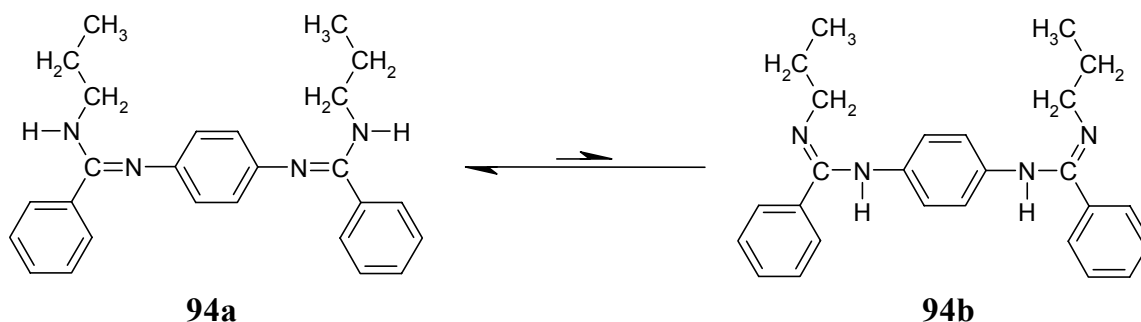


Abb. 9-37: Das Tautomerisierungsgleichgewicht N²,N^{2'}-dialkylsubstituierter Bis-benzamide bevorzugt stark ein Tautomer.

Dies wird durch die Linienform des NH-Signals im ¹H-NMR bei $\delta = 6.71$ ppm, welches als nicht aufgelöstes Triplett gedeutet werden kann, bestätigt. Die Tripletform ergibt sich durch die ³J(H, H)-Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen. Durch die starke energetische Bevorzugung eines Tautomers ist der partielle Doppelbindungscharakter der C-N-Einfachbindungen der Amidinfunktionen nur sehr schwach ausgeprägt. Dies führt dazu, dass die Rotation um diese Bindung nahezu ungehindert stattfindet und somit schnell ist im Sinne der NMR-Zeitskala und im Spektrum nicht aufgelöst wird.

Auch die chemische Verschiebung des Signals der Protonen des zentralen Aromaten ist ein Hinweis auf das ausschließliche Auftreten eines Tautomers. So liegt das Singulett bei $\delta = 6.07$ ppm. Es ist damit nur geringfügig verschoben gegenüber dem vergleichbaren Signal eines durch Umsetzung von **20** mit Diethylamin erhaltenen nicht tautomerisierenden Amidins, welches bei $\delta = 6.16$ ppm erscheint.

In welcher Konfiguration die C=N-Doppelbindungen vorliegen, lässt sich nur schwer nachweisen. Für den Fall des aromatischen, nicht tautomerisierenden Amidins **93** wurde die absolute Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Dies soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

9.10.3 Röntgenstrukturanalyse von $N^2,N^{2'}$ -Dimethyl- $N^2,N^{2'}$ -diphenyl- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (**93**)

Das nicht tautomerisierende Amidin **93** kristallisiert aus DMF in Form goldgelber Nadeln. Da die Substanzklasse der vollständig aromatisch substituierten 1,4-Phenylen-bis-benzamide wenig bekannt ist, wurden die erhaltenen Einkristalle röntgenkristallographisch vermessen. Die hierbei gewonnenen Strukturinformationen sollen im folgenden vorgestellt werden.

Das Molekül kristallisiert in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

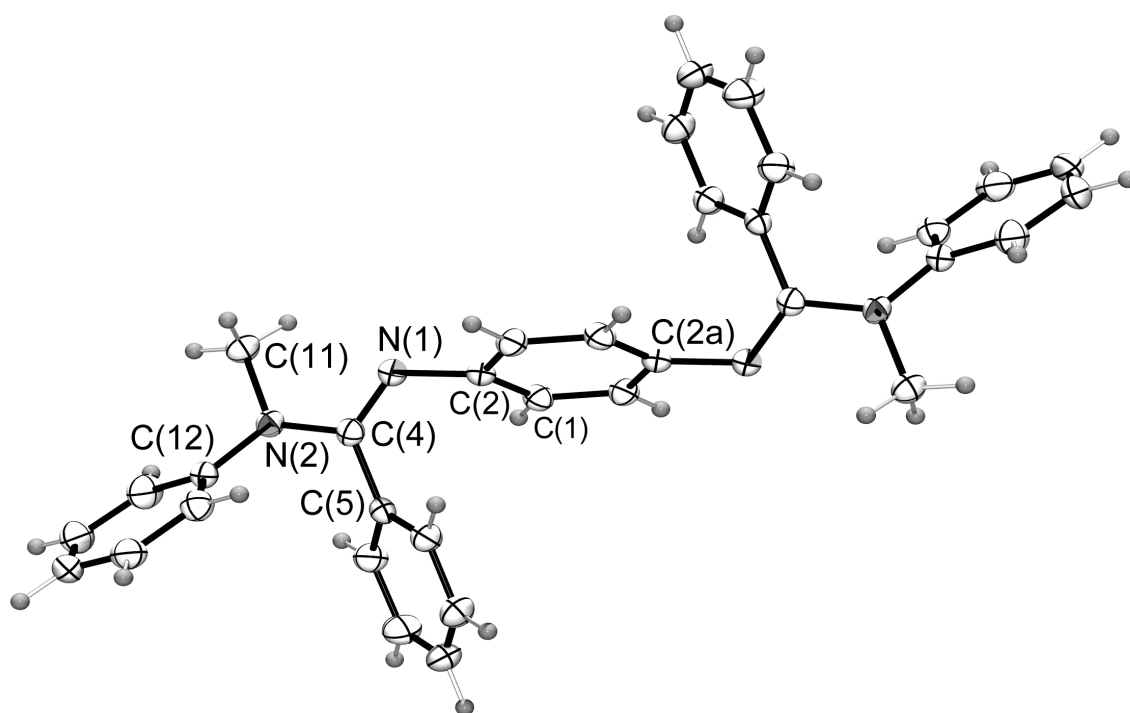


Abb. 9-38: Kristallstruktur von $N^2,N^{2'}$ -Dimethyl- $N^2,N^{2'}$ -diphenyl- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **93**. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C(2)-N(1) 142.0(2), N(1)-C(4) 128.8(3), C(4)-N(2) 138.64(2), C(4)-C(5) 149.5(3), N(2)-C(11) 147.4(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C(2)-N(1)-C(4) 122.21(17), N(2)-C(4)-C(5) 116.06(17), C(4)-N(2)-C(11) 117.70(17).

Der ORTEP-Plot zeigt die symmetrische Anordnung der Substituenten an den Amidin-funktionen mit einem Inversionszentrum in der Mitte des zentralen Aromaten. Die Ebene der Phenylringe an den Amidin-Kohlenstoffatomen C(4) bzw. C(4a) steht in einem Winkel von etwa 68° zu der Ebene des zentralen Aromaten. Durch den Torsionswinkel C(1)-C(2)-N(1)-C(4) von 61.4° sind diese Phenylsubstituenten zusätzlich aus der Achse C(2)-C(2a) herausgedreht. Die Anordnung der aromatischen Ringe führt zu relativ kurzen interatomaren

Abständen. So betragen die Abstände C(2)-C(5) und C(5)-C(12) 292.6 pm bzw. 290.6 pm. Auch der Abstand zwischen N(1) und C(11) ist mit 268.7 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien. Dies spricht für die sterische Überfrachtung der Amidin-Gruppen.

Die Atome N(1)-C(4)-N(2)-C(5) sind weitgehend planar angeordnet, und der N(1)-C(4)-Doppelbindungsabstand beträgt 128.8(3) pm. Die Doppelbindung liegt in einer E-Konfiguration vor und ist geringfügig verdreht, der Torsionswinkel C(2)-N(1)-C(4)-C(5) beträgt 8.7°. Auch der Torsionswinkel C(2)-N(1)-C(4)-N(2) mit -168.01° lässt darauf schließen, dass es sich um keine reine C=N-Doppelbindung handelt.

Der Bindungsabstand C(4)-N(2), der formal einer Einfachbindung entspricht, beträgt 138.6(2) pm und ist damit etwa 10 pm größer als der der N(1)-C(4)-Bindung. Er ist typisch für C_{sp^2} -N-Bindungsabstände mit partiellem Doppelbindungscharakter, wo Werte von rund 136 pm gefunden werden^[99]. Für den partiellen Doppelbindungscharakter der C(4)-N(2)-Bindung spricht auch die fast coplanare Anordnung der Ebenen, die durch N(1)-C(4)-C(5) und C(11)-N(2)-C(12) aufgespannt werden. So beträgt der Torsionswinkel N(1)-C(4)-N(2)-C(11) nur 8.3°. Der partielle Doppelbindungscharakter erlaubt es nicht, dem sterischen Druck zwischen C(11) und N(1) sowie zwischen C(5) und C(12) durch weitere Verdrehung der Bindung C(4)-N(2) nachzugeben.

Die hier gefundenen Werte für die C(4)-N(1)- bzw. C(4)-N(2)-Bindungsabstände sind mit den in der Literatur genannten Bindungslängen gut übereinstimmend. So fanden *Oszczapowicz et al.* bei ihren Untersuchungen an N-Methyl-N-phenyl-N²-(*p*-tolyl)benzamidin für die C=N-Doppelbindung einen Abstand von 128.6(6) pm und für die (formale) C-N-Einfachbindung eine Bindungslänge von 136.5(5) pm^[100].

9.10.4 Darstellung von Amidinen mit freien Hydroxyfunktionen

Durch die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit hydroxyfunktionalisierten Aminen sollte die gezielte Einführung von polymerspezifischen OH-Funktionen möglich sein. Hierzu wird das Diimidsäurechlorid **20** mit 4-Aminophenol **61** und verschiedenen aliphatischen Aminoalkoholen umgesetzt.

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 4-Aminophenol **61** erfolgt in DMF bei Raumtemperatur. Hierbei fällt das Hydrochlorid des Amidins aus der Lösung aus und wird durch Absaugen isoliert. Aufgrund der schwach sauren phenolischen OH-Gruppen löst sich das Produkt in einer verdünnten NaOH-Lösung und kann durch Zugabe von HCl ausgefällt werden. Hierbei erhält man das freie Amidin **95**. Die Ausbeute der Reaktion ist mit 93 % außerordentlich hoch.

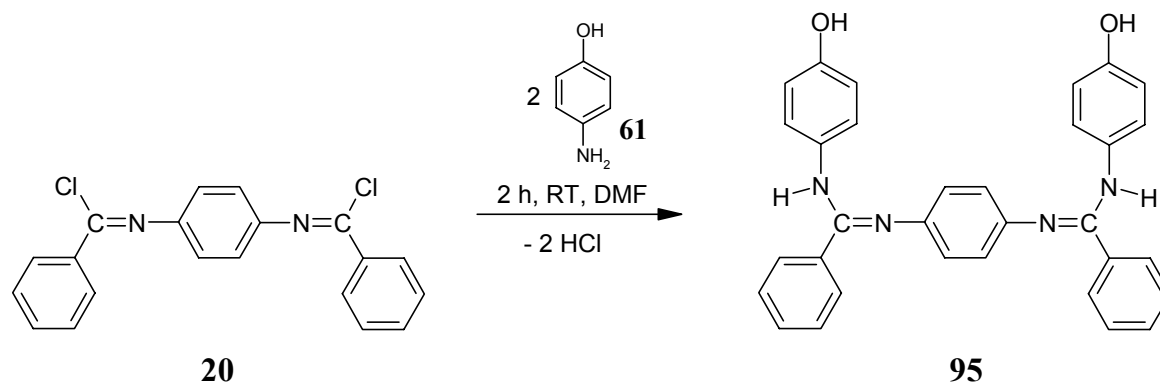


Abb. 9-39: Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 4-Aminophenol **61** zum $N^2, N^{2'}$ -Bis(4-hydroxyphenyl)- $N^1, N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **95**.

Die Reaktion läuft dabei ausschließlich an der Aminofunktion ab. Dies ergibt sich aus der gegenüber den phenolischen OH-Gruppen größeren Basizität der NH_2 -Gruppen. Phenole müssen - wie oben erwähnt - zur Umsetzung mit Diimidsäurechloriden als Phenolate aktiviert werden. Darüber hinaus sind in der Literatur Beispiele bekannt, in denen ebenfalls 4-Aminophenol **61** unter Erhalt der Hydroxyfunktion mit Imidsäurechloriden umgesetzt wurde^[101, 102].

Um die Struktur des erhaltenen Produktes zusätzlich abzusichern wird das Amidin **95** auch unter Verwendung von O-acetyliertem 4-Aminophenol und anschließender Entfernung der Schutzgruppen synthetisiert. Das zunächst durch die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit 4-Aminophenylacetat entstehende Amidin **96** kann anhand des Integralverhältnisses zwischen CH_3 - und aromatischen Protonen im 1H -NMR sowie durch die Massen-

spektrometrie eindeutig identifiziert werden. Die Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppen erfolgt durch Rühren in einer ethanolischen KOH-Lösung.

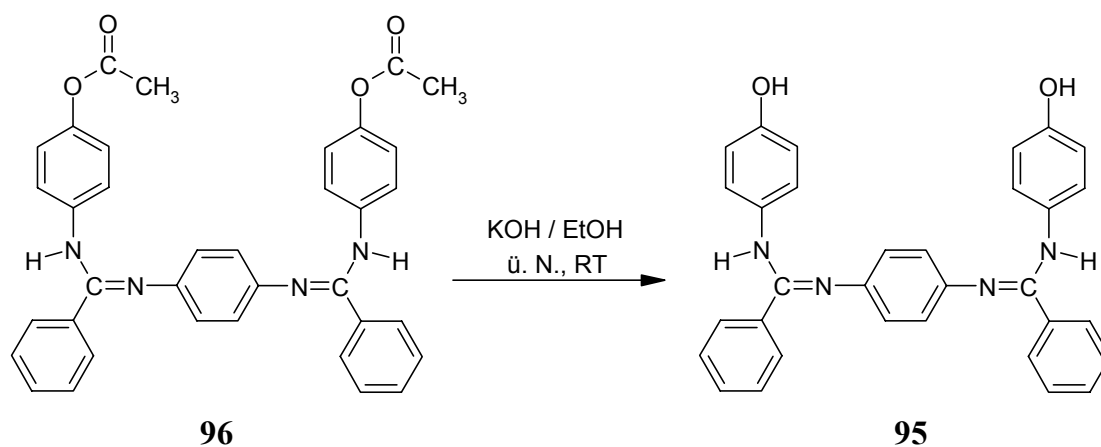


Abb. 9-40: Entfernung der Schutzgruppen von $N^2,N^{2'}$ -Bis(4-acetoxyphenyl)- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **96**.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten dieses Produktes sind identisch mit denen des Produktes der direkten Umsetzung. Insbesondere die MALDI-Massenspektrometrie (*Matrix Assisted Laser Desorption-Ionisation*) gibt hier gute Hinweise auf die Reinheit der Proben, da im wesentlichen Molekülionen beobachtet werden. So liefert das MALDI-Massenspektrum lediglich den Peak bei $m/z = 499$ für das protonierte Molekülion $[M+H]^+$.

Durch die Verwendung von 4-Aminophenol **61** gelingt es also, in sehr guter Ausbeute und bei kurzen Reaktionszeiten sowie milden Bedingungen zu hydroxyfunktionalisierten Amidinen zu gelangen. Da auf die Verwendung von Schutzgruppen verzichtet werden kann, werden nur zwei Reaktionsschritte zur Einführung der polymerspezifischen OH-Funktion benötigt.

Neben den phenolischen OH-Gruppen sollten sich durch den Einsatz aliphatischer Aminoalkohole wie Ethanolamin **63** auch Amidine mit aliphatischen OH-Gruppen darstellen lassen. Tatsächlich gelingt die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit Ethanolamin **63** und 5-Aminopentanol **97** zu den entsprechend funktionalisierten Amidinen $N^2,N^{2'}$ -Bis(2-hydroxyethyl)- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **97** und $N^2,N^{2'}$ -Bis(5-hydroxypentyl)- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **99**.

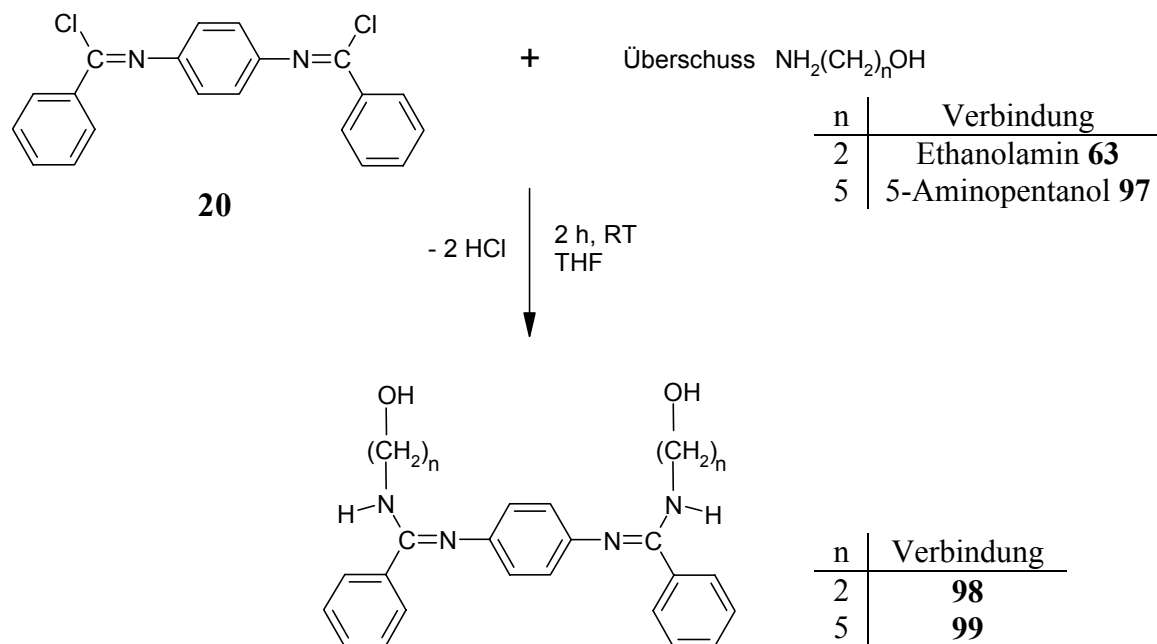


Abb. 9-41: Darstellung der Amidine **98** und **99** mit aliphatischen Hydroxy-Gruppen.

Die Synthesen der Amidine **98** und **99** gelingen in THF mit guten ($n = 2$, 76 %) bis sehr guten Ausbeuten ($n = 5$, 95 %) mit einem einfachen Überschuss des entsprechenden Amins. Das bei der Reaktion entstehende HCl wird durch das überschüssige Amin als Hydrochlorid entfernt, so dass die reinen Amidine entstehen.

Die dargestellten aliphatisch hydroxyfunktionalisierten Amidine lassen sich spektroskopisch einwandfrei charakterisieren. Neben den NMR- und IR-spektroskopischen Daten geben die erhaltenen Massenspektren wichtige Strukturinformationen. Durch die Messung von ESI-Massenspektren (*Electrospray-Ionisation*) kann die Fragmentierung der Substanzen genau verfolgt werden. Das ESI-Massenspektrum der Substanz **98** zeigt zunächst das Molekülion als protonierte Spezies bei $m/z = 403$.

Die Fragmentierung erfolgt entweder über die Abspaltung von Ethanolamin **63** oder unter Verlust eines Fragmentes mit der Masse 147, bei dem es sich wahrscheinlich um 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **100** handelt (siehe Abbildung 9-42).

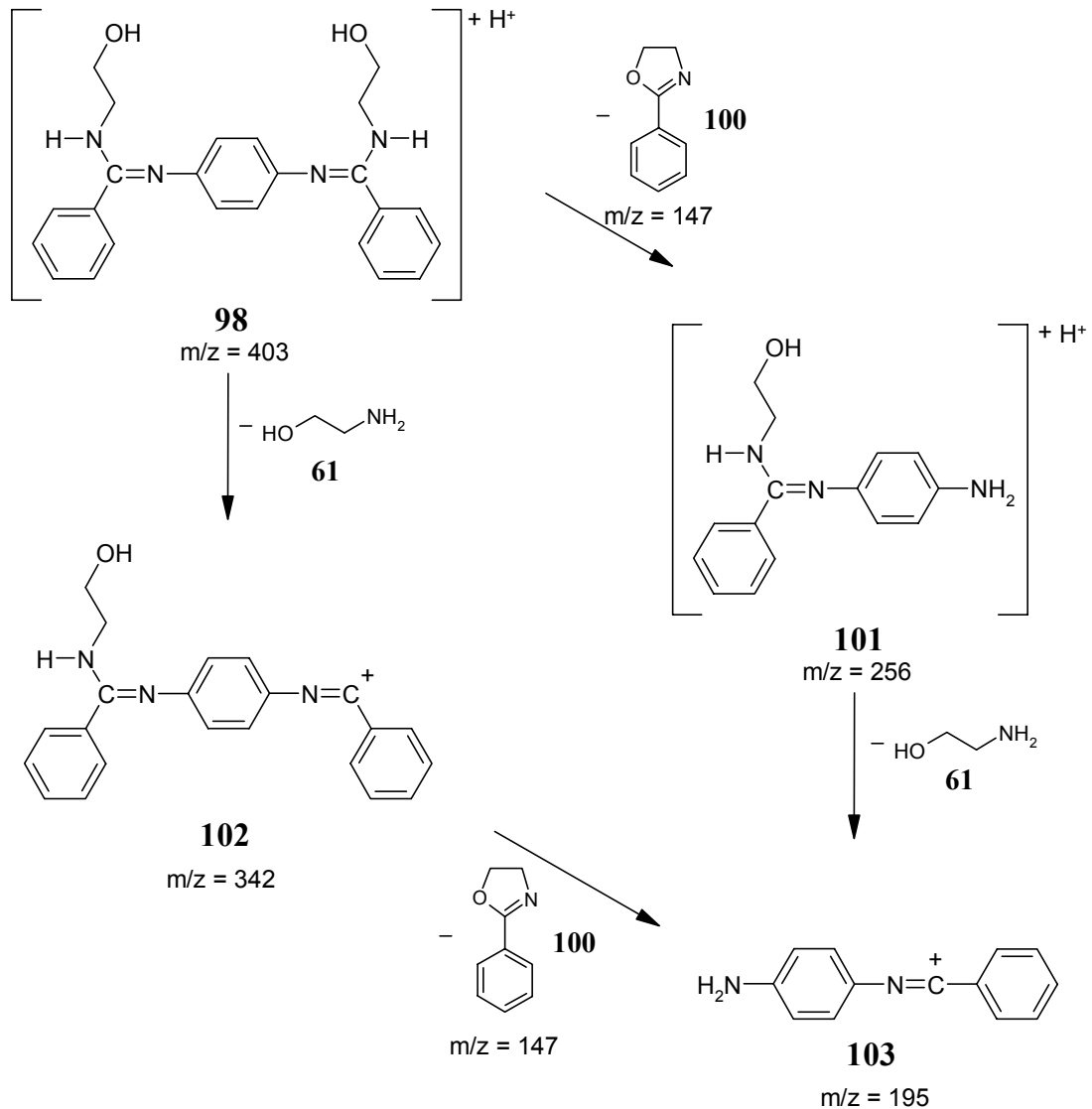


Abb. 9-42: Fragmentierungsmuster des Amidins **98** im ESI-Massenspektrum.

Ein analoges Fragmentierungsschema findet man erwartungsgemäß für das Hydroxypentylsubstituierte Amidin **99**.

Die im Massenspektrum beobachtete Bildung des 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazols **100** scheint allerdings für das Amidin **98** so begünstigt zu sein, dass dieses sich auch schon bei Raumtemperatur zersetzt. So beobachtet man, dass sich das Amidin **98**, welches als farbloser Feststoff isoliert wird, zunehmend unter Schwarzfärbung zersetzt.

Dass es sich hierbei um die Reaktion des Amidins **98** zu dem 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **100** und zu 1,4-Phenylendiamin **5** handelt, kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. So wird eine Probe unmittelbar nach Lösen in DMSO- d_6 und anschließend nach zwanzig Tagen Lagerung bei Raumtemperatur nochmals vermessen. Die frisch gelöste Probe zeigt reines Amidin **98**, welches sich durch das ^{13}C - und 1H -NMR-Spektrum eindeutig charakterisieren

lässt. Nach zwanzig Tagen treten weitere Signale auf, die zum einen 1,4-Phenylendiamin **5** und durch Vergleich mit Literaturdaten dem 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **100** zugeordnet werden^[103]. Die Reaktion ist nach zwanzig Tagen soweit abgelaufen, dass etwa 50 % des Amidins zu den Produkten abreagiert sind.

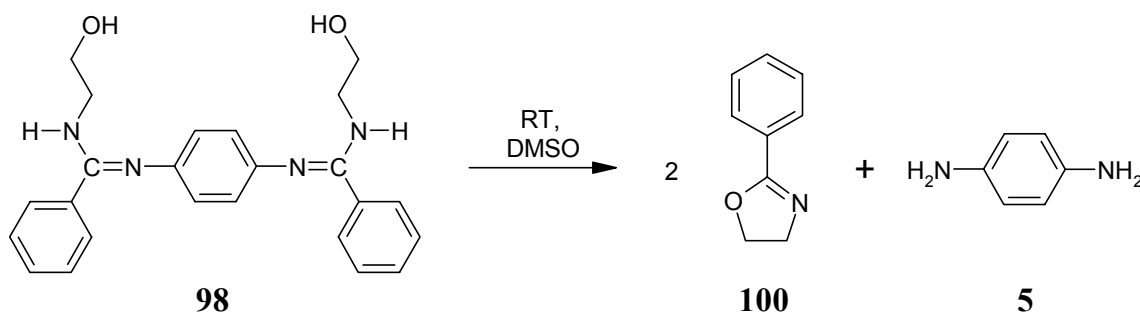


Abb. 9-43: Zersetzungsreaktion des Amidins **98** zu 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **100** und 1,4-Phenylendiamin **5**.

Die Zersetzungsreaktion wird sicherlich initiiert durch den intramolekularen Angriff des nukleophilen Sauerstoffs der Hydroxyfunktion auf das elektrophile Kohlenstoffatom der Amidin-Einheit. Die Möglichkeit zur Ausbildung des von der Ringbildungstendenz optimalen Fünfringes begünstigt die Reaktion wesentlich.

Demgegenüber erweist sich das analoge 5-hydroxypentylsubstituierte Amidin **99** in Lösung stabil. Die erhaltenen NMR-Spektren in DMSO- d_6 zeigen auch nach zweiwöchiger Lagerung der Probenlösung bei Raumtemperatur keine Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Hier ist die Tendenz zur Ausbildung eines achtgliedrigen heterozyklischen Ringes so gering, dass keine Zersetzung beobachtet wird.

Mit dem Einsatz langkettiger α,ω -disubstituierter Aminoalkohole gelangt man zwar zu stabilen funktionalisierten Modellamidinen, allerdings zeigt die Zersetzungsreaktion die Bereitschaft des Kohlenstoffs der Amidin-Einheit, mit Nukleophilen zu reagieren. Die Beständigkeit des 5-hydroxypentylsubstituierten Amidins **99** in Lösung macht jedoch deutlich, dass die aliphatisch substituierten Amidine gegen den *intermolekularen* Angriff von Nukleophilen recht stabil sind. Dies macht sie für die Anwendung zur Modifizierung von aromatischen Polyamiden interessant.

9.10.5 Darstellung von Amidinen mit freien Carboxyfunktionen

Die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit carboxyfunktionalisierten Aminen sollte wie im Falle der Aminoalkohole zu Amidinen mit polymerspezifischer freier Carboxyfunktion führen. Mehr noch als bei den Aminoalkoholen ist allerdings die Möglichkeit von Nebenreaktionen in Betracht zu ziehen. Wie oben bereits erwähnt, können Carbonsäuren mit Imidsäurechloriden zum entsprechenden Amid und dem Carbonsäurechlorid reagieren^[77].

Als geeignete Aminocarbonsäure zur Umsetzung mit dem Diimidsäurechlorid **20** erweist sich lediglich 4-Aminobenzoesäure **62**. Versuche zum Einsatz aliphatischer Aminocarbonsäuren wie β -Alanin **64** oder 4-Aminobuttersäure scheitern an der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln. Wasser als Lösungsmittel scheidet wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Imidsäurechloride aus.

Die Darstellung des carboxyfunktionalisierten Amidins erfolgt zunächst durch die Reaktion der trimethylsilyl-geschützten 4-Aminobenzoesäure **104** mit dem Diimidsäurechlorid **20** und anschließender Entfernung der Schutzgruppen. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe eignet sich besonders gut, weil sie durch einfaches Rühren des Rohproduktes in wässriger HCl-Lösung entfernt werden kann. Das intermediär auftretende, geschützte Amidin **105** wird nicht isoliert. Bei dem auf diesem Wege synthetisierten Produkt muss es sich um das carboxyterminierte Amidin **106** handeln, da eine Reaktion der Carboxygruppen ausgeschlossen ist. Der Vergleich des so dargestellten Amidins mit dem der Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit der ungeschützten 4-Aminobenzoesäure **62** soll den Nachweis der strukturellen Identität liefern.

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 4-Aminobenzoesäure **62** erfolgt in Dimethylformamid. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt, da bei Raumtemperatur keine merkliche Reaktion feststellbar ist. Ein Grund hierfür ist möglicherweise die geringe Basizität der Aminogruppe der 4-Aminobenzoesäure **62**. Die Reaktionslösung wird in eine 10 %ige HCl-Lösung gegeben, in der das Amidin aufgrund der Protonierung der basischen Amidinfunktionen löslich ist. Ein nicht löslicher Teil wird abfiltriert und dünnschichtchromatographisch und FT-IR-spektroskopisch als N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** identifiziert.

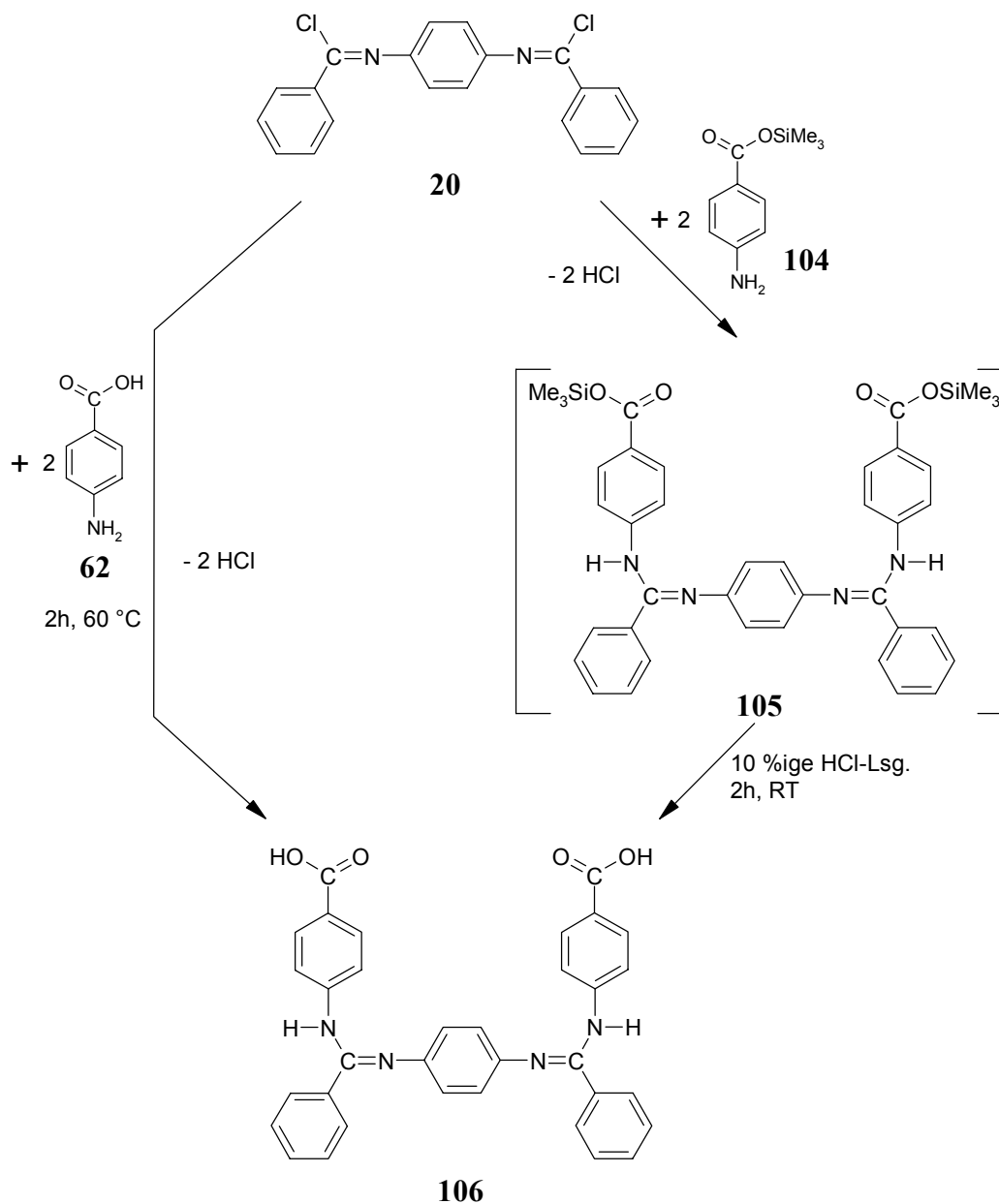


Abb. 9-44: Darstellung von N^2,N^2' -Bis(4-carboxyphenyl)- N^1,N^1' -1,4-phenylen-bis-benzamidin **106** über unabhängige Synthesewege.

Es muss sich bei dem isolierten N,N' -(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** nicht zwangsläufig um das Reaktionsprodukt aus der Reaktion des Diimidoylchlorides **20** mit der Carbonsäurefunktion der 4-Aminobenzoesäure **62** handeln. Möglicherweise ist das N,N' -(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** durch einfache Hydrolyse durch Spuren von Wasser entstanden oder war Bestandteil des eingesetzten Diimidoylchlorides **20**. Die Menge des isolierten N,N' -(1,4-Phenylen)dibenzamids lässt darauf schließen, dass allerdings nur rund 10 % des eingesetzten Diimidoylchlorides **20** als Amid verloren gehen. Die Ausbeute an carboxyterminiertem Amidin **106** beläuft sich im Falle der Umsetzung mit ungeschützter

4-Aminobenzoesäure **62** auf 68 %, was durchaus zufriedenstellend ist. Die erhaltenen spektroskopischen Daten der Produkte aus den unabhängigen Synthesen des $N^2, N^{2'}$ -Bis(4-carboxyphenyl)- $N^1, N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidins **106** sprechen dafür, dass die Hauptreaktion erwartungsgemäß die Reaktion der Aminofunktion der 4-Aminobenzoesäure **62** mit dem Diimidsäurechlorid **20** ist. Insbesondere die FT-IR-Spektren und die Massenspektren weisen auf identische Produkte hin. So zeigen die MALDI-Massenspektren im wesentlichen lediglich den Peak des protonierten Molekülions $[M+H]^+$ bei $m/z = 555$. Auch die 1H -NMR-Spektren, die wie die meisten der hier untersuchten aromatisch substituierten Amidine breite Signale aufweisen, sind in ihrer Linienform identisch. Die Synthesen zeigen, dass die Einführung von polymerspezifischen Carboxygruppen durch die Reaktion der aktivierten Modells substanz **20** mit 4-Aminobenzoesäure **62** in einer zweistufigen Synthese ausgehend vom Modelldiamid **18** möglich ist.

9.10.6 Darstellung von Amidinen mit freien Aminofunktionen

Im folgenden soll die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit difunktionellen Aminen zu aminoterminierten Amidinen vorgestellt werden. Die eingesetzten Amine wie 1,4-Phenylendiamin **5** oder 1,4-Diaminobutan **113** müssen bei den Synthesen im Überschuss eingesetzt werden, um die einseitige Umsetzung unter Erhalt einer freien Aminofunktion zu erreichen. Als Nebenreaktion ist also die Bildung von Dimeren bzw. Polymeren möglich.

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,4-Phenylendiamin **5** erfolgt mit einem einfachen Überschuss des Diamins bei Raumtemperatur in DMF. Das entstehende $N^2, N^{2'}$ -Bis(4-aminophenyl)- $N^1, N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **107** fällt dabei zunehmend aus der Lösung aus. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionslösung in verdünnte, wässrige NH_3 -Lösung gegeben um möglicherweise entstandenes Hydrochlorid des Amidins in das freie Amidin zu überführen und um das überschüssige 1,4-Phenylendiamin **5** abzutrennen.

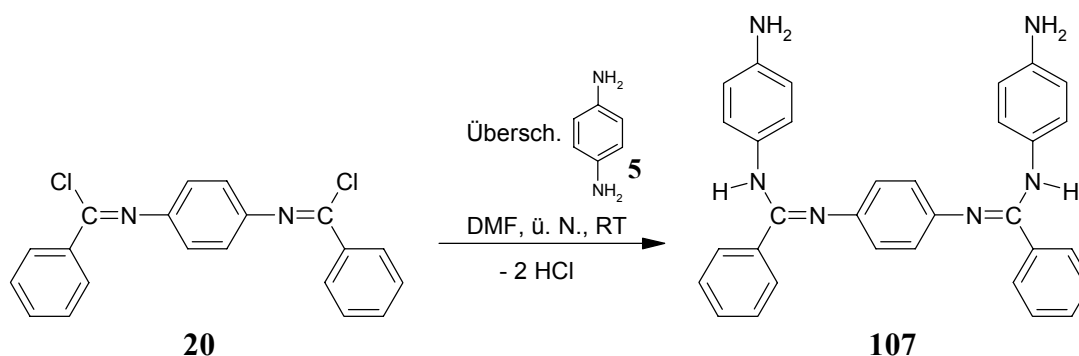


Abb. 9-45: Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,4-Phenylendiamin **5**.

Das in einer Ausbeute von 83 % entstehende Produkt kann eindeutig als das gewünschte Amidin **107** charakterisiert werden. Hier liefert insbesondere die Massenspektrometrie wichtige Hinweise zur Charakterisierung. So zeigt das ESI-Massenspektrum die typische Fragmentierung des Molekülions $[M+H]^+$ mit $m/z = 497$ unter Verlust eines Phenylendiamin-Substituenten zu einem Fragment-Ion mit $m/z = 389$ und dessen weiterer Fragmentierung zu dem schon in Abbildung 9-42 beschriebenen N-4-Aminophenyl-benzonitril-Kation **103** mit $m/z = 195$.

Interessanterweise lässt sich durch ein Signal bei $m/z = 885$ im MALDI-Massenspektrum des Rohproduktes der Umsetzung ein Tetraamidin **108** nachweisen.

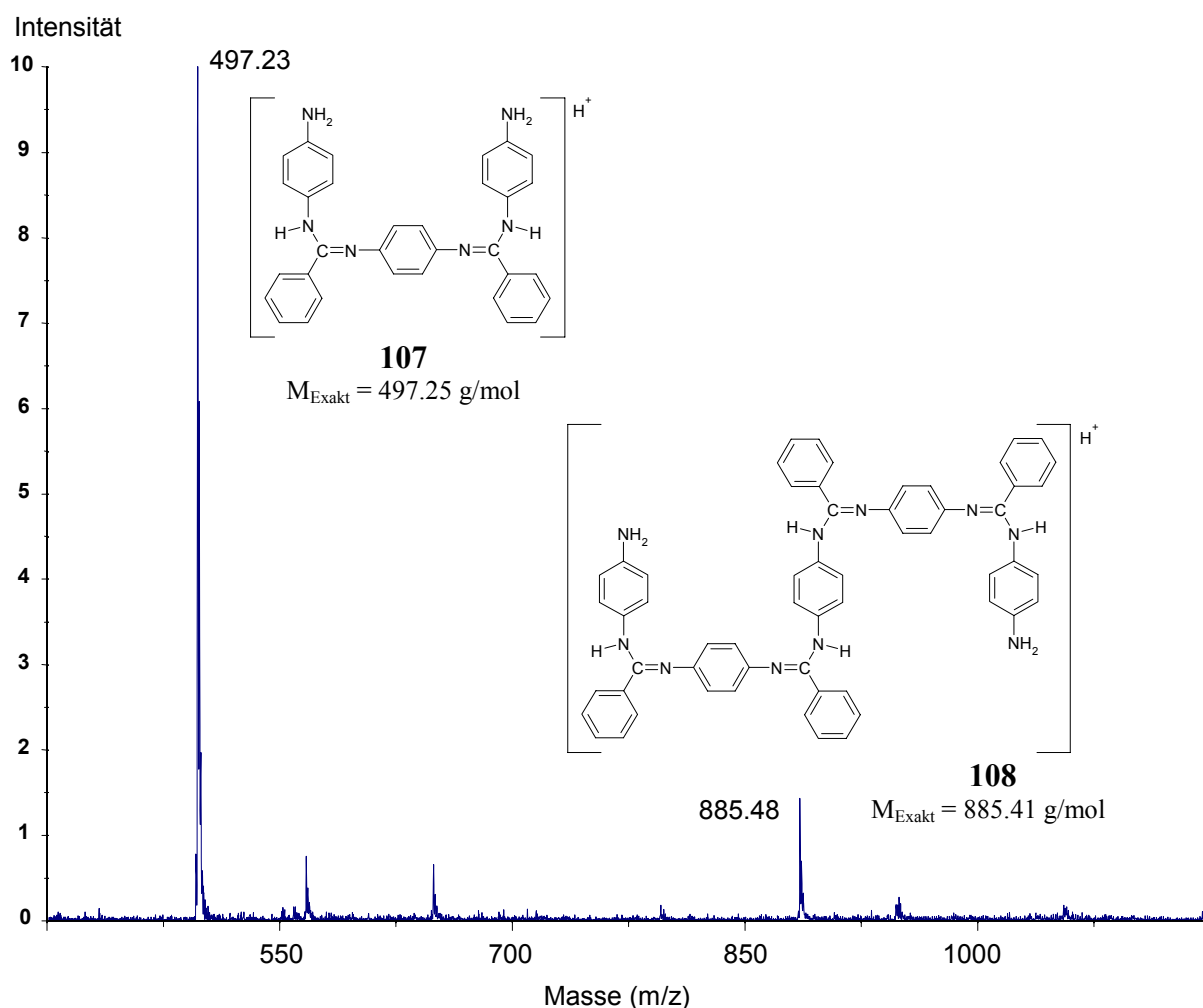


Abb. 9-46: Ausschnitt aus dem MALDI-Massenspektrum des Rohproduktes der Umsetzung des Diimidäurechlorides **20** mit 1,4-Phenylendiamin **5**.

Das Auftreten des Tetraamidins **108** ist ein Hinweis dafür, dass die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,4-Phenylendiamin **5** tatsächlich zu dem aminosubstituierten Amidin **107** führt.

Die unabhängige Synthese des Amidins **106** über das nitrierte Amidin **109** durch Reduktion der Nitrofunktionen mit Wasserstoff und einem Palladium-Aktivkohle-Katalysator in DMF als Lösungsmittel gelingt nicht. Hier ist lediglich die Zersetzung des Amidins **109** unter Bildung von 1,4-Phenylendiamin **5** zu beobachten. Durch Reduktion der Nitrofunktionen und gleichzeitige reduktive Spaltung der Amidinfunktionen erhält man sowohl aus den terminalen - vorher nitrosubstituierten Aromaten - als auch aus dem zentralen Aromaten das 1,4-Phenylendiamin **5** als Reduktionsprodukt. In welcher Form der Phenylring des Amidin-Kohlenstoffes nach der Reaktion vorliegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

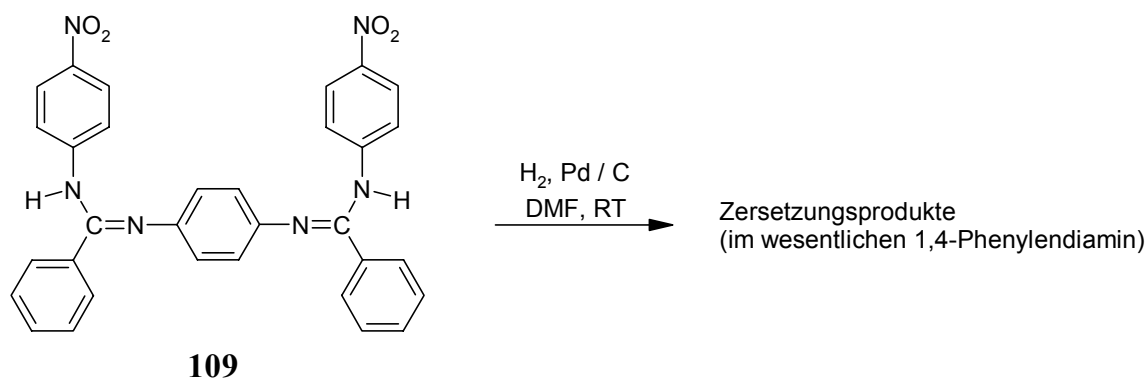


Abb. 9-47: Versuch zur unabhängigen Synthese des aminosubstituierten Amidins **107** durch Reduktion der Nitrofunktionen in **109**.

Der Versuch zeigt die begrenzte Stabilität der Amidinfunktionen gegenüber der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff an Palladium/Aktivkohle. Da die vorliegenden Daten die Struktur des aminoterminierten Amidins **107** hinreichend bestätigen, wurden keine weiteren Versuche zur selektiven Reduktion der Nitrofunktionen von **109** unternommen.

Die Einführung einer aromatischen Aminofunktion gelingt erfolgreich durch die oben beschriebene Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,4-Phenylendiamin **5**. Aromatische Amine zeigen allerdings aufgrund der gegenüber aliphatischen Aminen geringeren Basizität eine geringere Reaktivität z. B. mit Epoxidgruppen. Daher erscheint die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit difunktionellen, aliphatischen Aminen unter Erhalt einer Aminofunktion wünschenswert.

Als Diamin-Komponente wird zunächst Ethylendiamin **30** eingesetzt, da es unter den aliphatischen Diaminen als günstiger Rohstoff verfügbar ist. Die Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit Ethylendiamin **30** wird mit einem fünffachen Überschuss an

Diamin durchgeführt, um Polymerisationsreaktionen zu vermeiden. Hierzu wird das Diimidsäurechlorid **20** zu einer eisgekühlten Lösung des Diamins **30** in THF zugefügt und das Reaktionsgemisch anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine klare, gelbe Lösung bildet. Im Dünnschichtchromatogramm ist die Bildung von zwei Hauptprodukten mit niedrigem R_f -Wert feststellbar. Eines dieser Produkte wird durch Vergleich mit käuflicher Substanz als 1,4-Phenylendiamin **5** identifiziert. Die gelbe Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel und überschüssigem Ethylendiamin **30** befreit, wobei ein kristallines Rohprodukt zurückbleibt.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes wird neben 1,4-Phenylendiamin **5** als weiteres Produkt 2-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **110** identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt außer den beschriebenen Produkten im wesentlichen keine weiteren Produkte, so dass man davon ausgehen kann, dass die Reaktion zu den Zersetzungsprodukten vollständig abgelaufen ist. Das 2-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **110** kann in weiteren Versuchen als Reinstoff isoliert werden, wobei die hierdurch erhaltenen spektroskopischen Daten die Identität mit dem im Rohprodukt enthaltenen Imidazol **110** bestätigen.

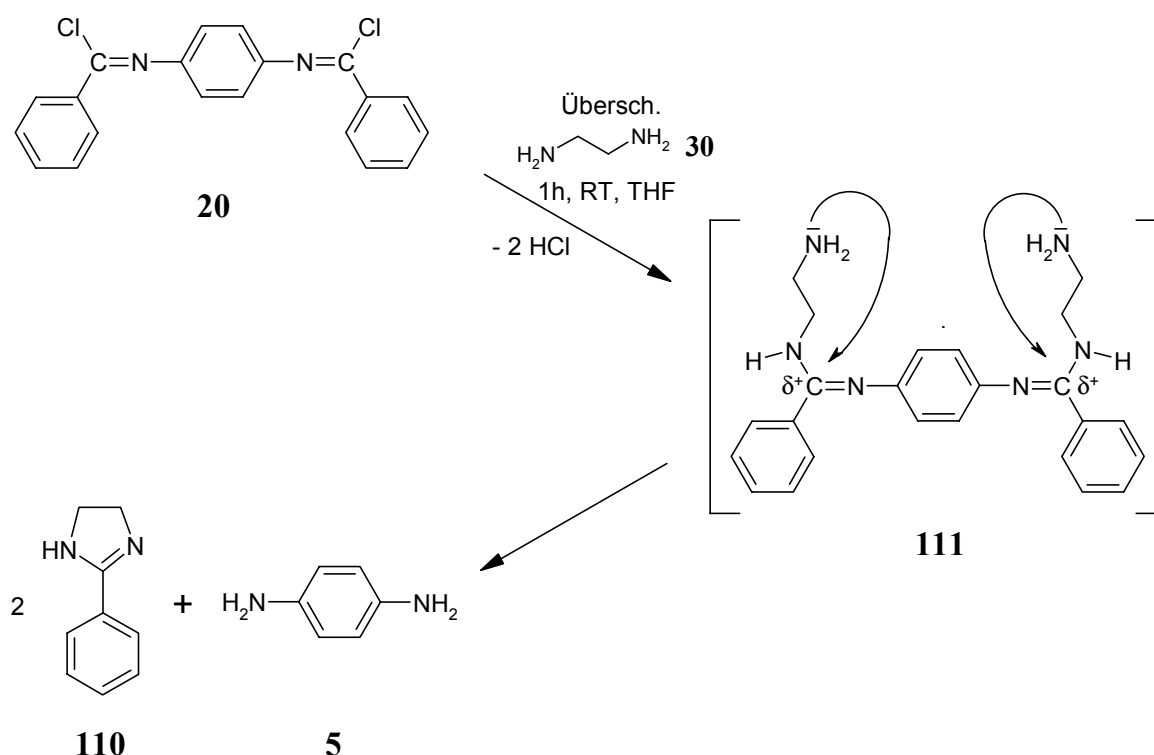


Abb. 9-48: Reaktion des Diimidsäurechlorides **20** mit Ethylendiamin **30** zu 2-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **110** und 1,4-Phenylendiamin **5**.

Die Bildung der Zersetzungsprodukte erfolgt wahrscheinlich über das aliphatisch substituierte Amidin **111**. Die freien Aminofunktionen greifen nun intramolekular die Amidin-Kohlenstoffatome nukleophil an, und es bildet sich der heterozyklische Ring und 1,4-Phenylendiamin **5**.

Diese Reaktion läuft analog zu der Umsetzung mit Ethanolamin **63** ab, bei der das 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **100** als Zersetzungsprodukt isoliert wurde. Ähnlich wie hier sollte man erwarten, dass die gewünschten Amidine mit zunehmender Kettenlänge und damit abnehmender Bildungstendenz des heterozyklischen Ringes stabiler werden.

Versuche zur Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,3-Diaminopropan **112** und 1,4-Diaminobutan **113** zeigen allerdings, dass es in beiden Fällen zur Bildung der heterozyklischen, phenylsubstituierten Produkte 2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin **114** und 2-Phenyl-1,3-diazacyclohept-1-en **115** kommt.

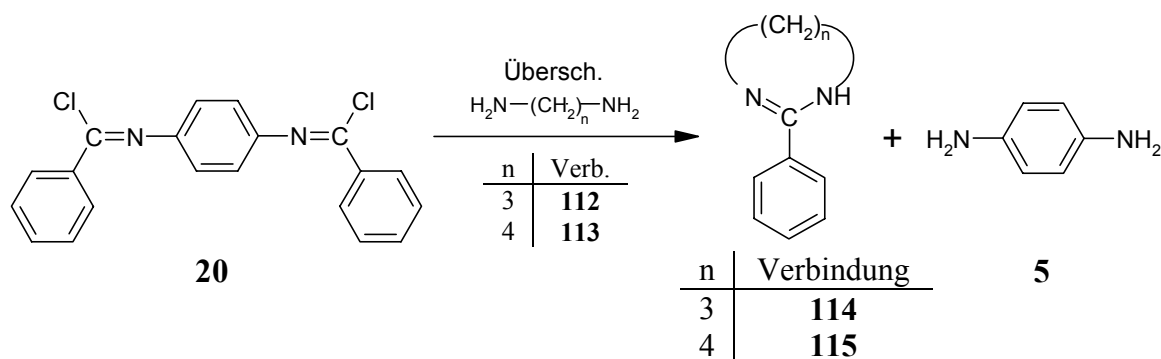


Abb. 9-49: Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit 1,3-Diaminopropan **112** und 1,4-Diaminobutan **113**.

Das 2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin **114** kann im Rohprodukt der Umsetzung von **20** mit 1,3-Diaminopropan **112** NMR-spektroskopisch anhand von Literaturdaten identifiziert werden^[104]. Ähnlich wie das 2-Phenyl-4,5-dihydro-*1H*-imidazol **110** kann das 2-Phenyl-1,3-diazacyclohept-1-en **115** als Produkt der Umsetzung von **20** mit 1,4-Diaminobutan **113** als reiner Feststoff isoliert und charakterisiert werden. Die Bildung des siebengliedrigen Heterozyklus (ein Tetrahydro-Diazepin) mit seiner geringen Ringbildungstendenz deutet darauf hin, dass die Reaktion der stark basischen, aliphatischen Aminofunktion mit dem Amidin-Kohlenstoffatom recht leicht möglich ist.

Erst unter Verwendung von Hexamethyldiamin **116** (1,6-Diaminohexan) gelingt es, das gewünschte aminofunktionalisierte $\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Bis(6-aminohexyl)- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin **117** darzustellen und zu charakterisieren. So zeigt das FT-IR-Spektrum ein

Bandensystem zwischen 1493 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} für die aromatischen Ringschwingungen sowie die Amidin-C=N-Schwingung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint u. a. das typische, recht weit zu hohem Feld verschobene Singulett bei $\delta = 6.08\text{ ppm}$ für die Protonen des zentralen Aromaten. Dass das Amidin **117** immer noch recht reaktiv ist zeigt sich bei der Messung von Massenspektren. So zeigt das CI-Massenspektrum nur kleine Fragmente und erst nach einigen Versuchen kann im ESI-Massenspektrum das Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ mit $m/z = 513$ nachgewiesen werden^[105]. Die Fragmentierung läuft typischerweise ähnlich wie oben beschrieben bis zum N-4-Aminophenyl-benzonitril-Kation **103** mit $m/z = 195$.

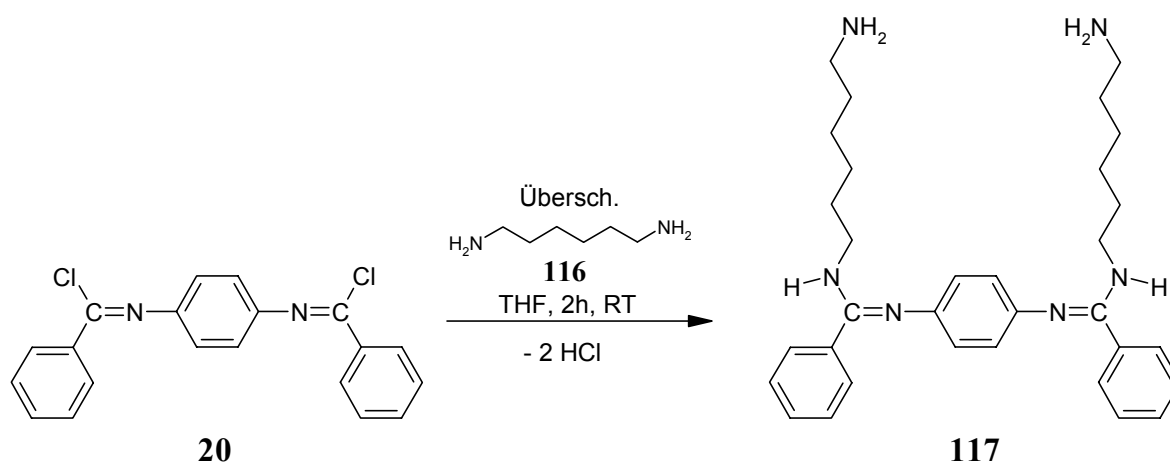


Abb. 9-50: Umsetzung des Diimidoylchlorides **20** mit einem Überschuss an Hexamethylen-diamin **116** zum N²,N²-Bis(6-aminohexyl)-N¹,N¹'-1,4-phenylen-bis-benz-amidin **117**.

9.10.7 Synthese eines Amidins mit verkappter Isocyanatfunktion

Ein vielversprechender Weg zur Modifizierung aromatischer Polyamide ist die Einführung von Isocyanatfunktionen als polymerspezifische Gruppen auf der Faseroberfläche. Diese zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von möglichen funktionellen Gruppen aus, was eine kovalente Verknüpfung von Faser und Matrix ermöglichen sollte.

Über die Verwendung von Diisocyanaten zur Modifizierung aromatischer Polyamide ist einleitend berichtet worden. Ein Nachteil dieser Methode sind die nach der Behandlung freiliegenden Isocyanatfunktionen, die leicht hydrolytisch zersetzbar sind. Das bedeutet, dass die so vorbehandelte Faser unter Feuchteausschluss gelagert werden muss.

Bei den verkappten Isocyanaten liegen die Isocyanatfunktionen durch die Verwendung geeigneter Verkappungsreagenzien chemisch gebunden in einer inaktiven Form vor. Erst durch die sogenannte Entkappingsreaktion - die meistens durch einfaches Erhitzen erreicht wird - bildet sich unter Abspaltung des Verkappungsreagenzes das freie Isocyanat. Denkt man an die Verwendung von heißhärtenden Epoxidharzen als Matrixsysteme für Aramidfasern, so kann der Heißhärtungsvorgang zur gleichzeitigen Entkappung von oberflächengebundenen Isocyanatfunktionen führen. Das bedeutet, dass die Isocyanatfunktionen gerade in dem Moment gebildet werden, in dem die Matrix aushärtet, was die Vernetzung der fasergebundenen Isocyanatfunktionen mit der Matrix erleichtert.

Als Reagenz zur Einführung einer verkappten Isocyanatfunktion in die als Diimidäurechlorid aktivierte Modellsubstanz wird der N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff **120** verwendet. Dieser ist leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich durch die Umsetzung von 4-Nitrophenylisocyanat **118** mit Dimethylamin zum N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)harnstoff **119** und anschließende katalytische Reduktion der Nitrofunktion.

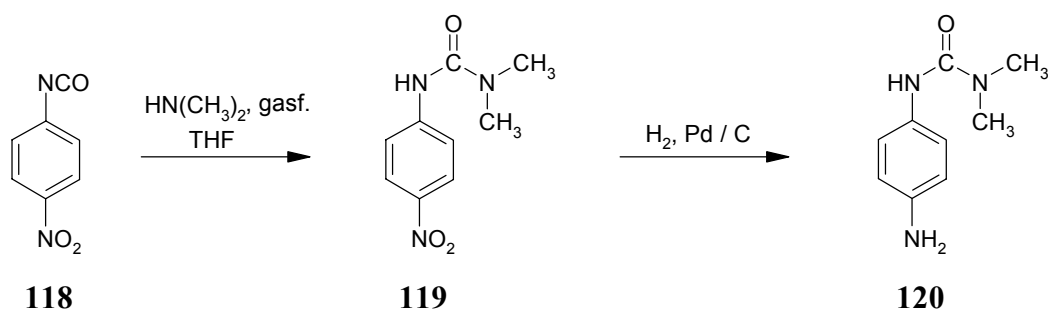


Abb. 9-51: Synthese des N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoffes **120** als aromatisches Amin mit verkappter Isocyanatfunktion.

M. Haufe zeigte, dass die Synthese des verkappten Isocyanates **120** alternativ auch über die einseitige Umsetzung von 1,4-Phenylendiamin **5** mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid möglich ist^[106].

Die Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit dem N,N-Dimethyl-N²-(4-aminophenyl)-harnstoff **120** erfolgt in DMF bei 60 °C. Das amorphe Rohprodukt der Reaktion weist eine geringe Kristallisationstendenz auf, so dass eine Aufreinigung durch Lösen in Isopropanol, Filtration und anschließende Ausfällung in wässriger Lösung erfolgt.

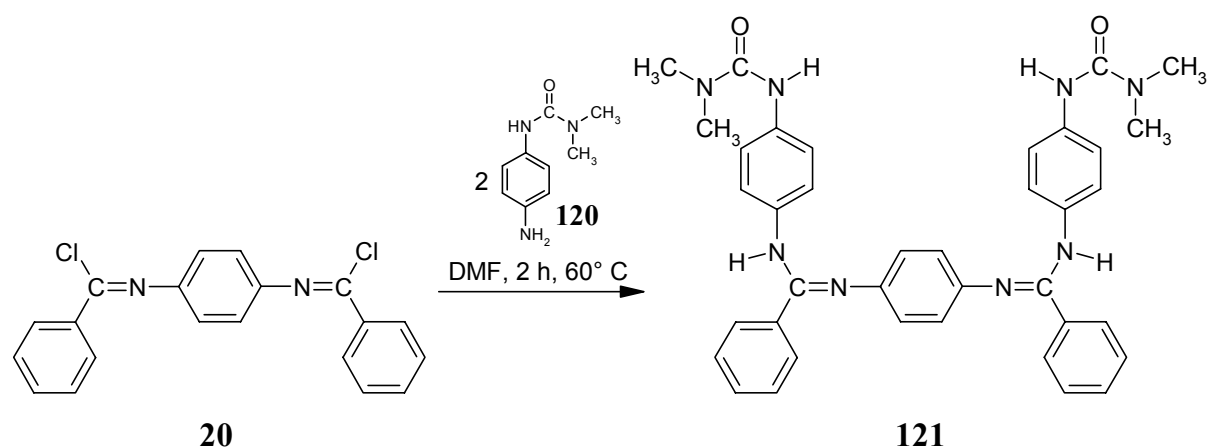


Abb. 9-52: Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit N,N-Dimethyl-N²-(4-aminophenyl)-harnstoff **120**.

Die thermische Entkappingsreaktion des so gebildeten N²,N^{2'}-Bis(4-[N,N-dimethylcarbamoyl]aminophenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidins **121** führt zum Amidin mit freien Isocyanatfunktionen **122**.

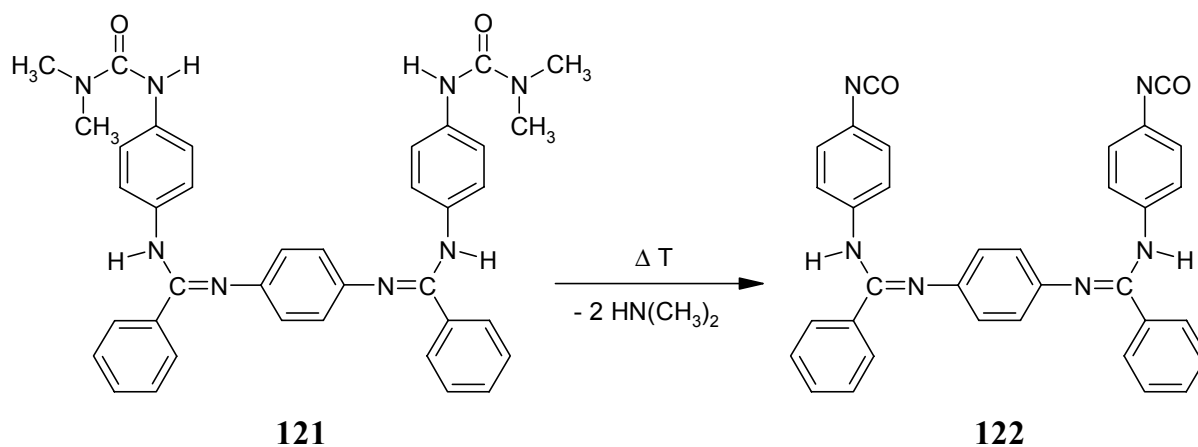


Abb. 9-53: Die thermische Entkappingsreaktion von **121** zum Amidin mit freien Isocyanatfunktionen **122**.

Die Entkappingsreaktion lässt sich gut FT-IR-spektroskopisch verfolgen. Nach einer von *M. Koch* entwickelten Methode wird eine KBr-Verreibung des Amidins **121** im Probenziegel kontinuierlich erhitzt und parallel dazu werden FT-IR-Spektren gemessen^[107].

Die so erhaltenen Spektren werden in Form eines Wasserfall-Diagramms angeordnet und zeigen die Veränderung der FT-IR-Spektren mit steigender Temperatur.

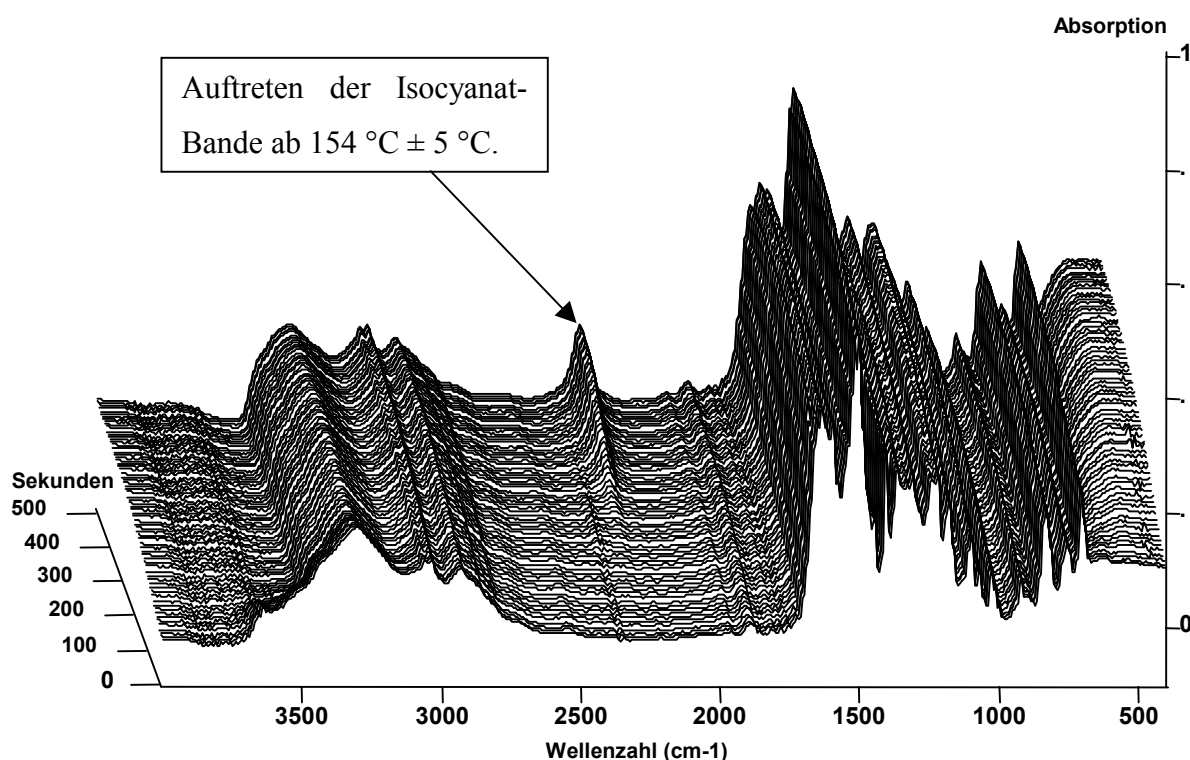


Abb. 9-54: Thermo-FT-IR-Spektrum des funktionalisierten Amidins **121** mit auftretender Isocyanat-Bande bei 2270 cm⁻¹.

Das Thermo-FT-IR-Spektrum zeigt von vorne nach hinten angeordnet die mit steigender Temperatur aufgenommenen FT-IR-Spektren. Den zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessenen Spektren sind Temperaturwerte zugeordnet.

Die Entkappingsreaktion und damit die Bildung der freien Isocyanatfunktionen macht sich durch das Auftreten der Isocyanat-Bande bei einer Wellenzahl von 2270 cm⁻¹ bemerkbar. Die Bande tritt ab einer Temperatur von 154 ± 5 °C zunächst schwach auf. Mit steigender Temperatur und Konzentration an freiem Isocyanat wird das Signal intensiver und erreicht ein Maximum bei einer Temperatur von 180 °C.

Die Entkappungstemperatur der verkappten Isocyanate lässt sich mit der Wahl des Verkappungsreagenzes je nach Anwendungszweck in weiten Bereichen steuern. So zeigen etwa pyrazolverkappte Isocyanate Entkappungstemperaturen bis herab zu 100 °C^[59].

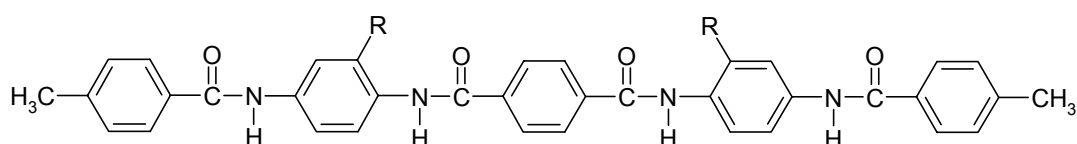
Die Synthese des Amidins **121** zeigt, dass eine Modifizierung von aromatischen Amiden mit verkappten Isocyanaten in einer nur zweistufigen Synthese durch Aktivierung und anschließende Umsetzung mit einem geeignet funktionalisierten Amin möglich ist. Die so mögliche Generierung von hochreaktiven Isocyanatgruppen ist im Hinblick auf die Zielsetzung einer kovalenten Bindung zwischen Faser und Matrix von großem Interesse.

10 Zusammenfassung und Ausblick

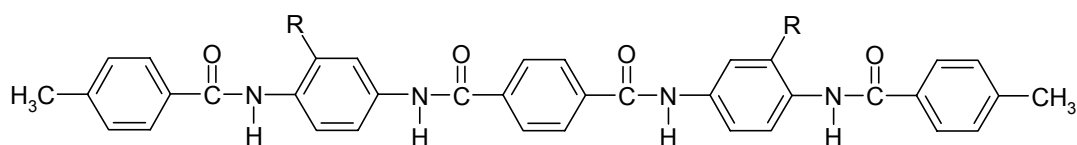
Aramidfasern sind unter den organischen Synthesefasern in Bezug auf Festigkeit sowie thermische und chemische Beständigkeit einzigartig. Ihr Einsatz in Faserverbundwerkstoffen ermöglicht die Herstellung hochfester Bauteile bei gleichzeitig niedrigem Strukturgewicht und hervorragender thermischer Belastbarkeit. Ein großer Nachteil ist allerdings die durch die glatte Oberfläche und die chemische Inertheit der Aramidfasern bedingte geringe Haftung an polymeren Matrixharzen. Die Weiterentwicklung und die Neuentwicklung von Konzepten zur Oberflächenmodifizierung können einen Beitrag leisten, das Potential der Aramidfasern zu erweitern und die Bauteileigenschaften für den Anwendungszweck zu optimieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienten zum einen der Weiterentwicklung des Verfahrens der Nitrierungs-Reduktions-Sequenz und der Überprüfung der Aktivierung aromatischer Polyamide mit Oxalylchlorid **29**. Zum anderen aber wurde ein neues, bisher nicht bekanntes Verfahren zur Modifizierung aromatischer Polyamide entwickelt und untersucht.

Die Synthesen der nitrierten bzw. aminierten Modellschubstanzen **21**, **22** bzw. **23**, **24** liefern einen Beitrag zum Verständnis der Reaktivität und der Analytik der modifizierten Polymere. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von modifizierten Modellschubstanzen und modifiziertem Polymer zeigt, dass die Modellschubstanzen zum Nachweis der Modifizierung von Polymeren dienlich sein können.



R = NO₂ (**21**), NH₂ (**23**)



R = NO₂ (**22**), NH₂ (**24**)

Abb. 10-1: Die zur Untersuchung der Nitrierungs-Reduktions-Sequenz synthetisierten nitrierten bzw. aminierten Modellschubstanzen.

Die von der nitrierten Modellschubstanz **21** gemessene Röntgenstruktur gibt einen Einblick in die genaue Struktur der Modellschubstanzen und die hohe Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sowohl intramolekular, als auch intermolekular zu geeigneten Lösungsmittelmolekülen. Die Kristallstruktur zeigt das Molekül wie erwartet in einer nahezu planaren, gestreckten Form. Dabei wechselwirkt das Lösungsmittel DMSO sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen als auch über Dipol-Dipol-Anziehungskräfte mit der Modellschubstanz **21**.

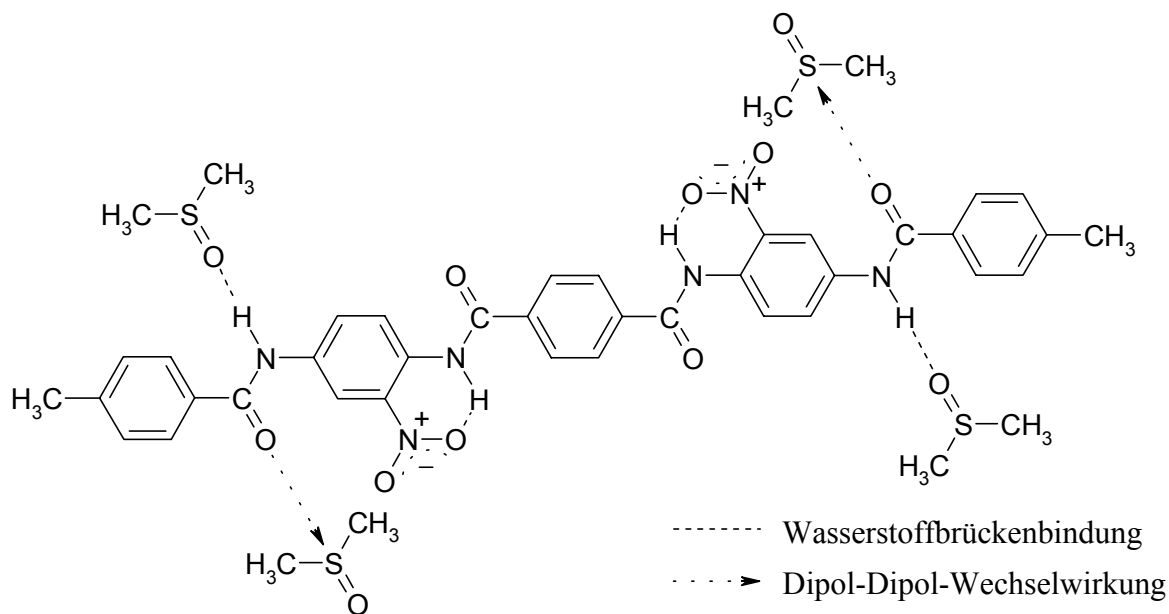


Abb. 10-2: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gemäß der Röntgenstrukturanalyse von **21**.

Durch die gemessene Struktur der Modellschubstanz **21** und deren beobachtetes Bindungsverhalten erhält man einen Einblick in die möglichen Strukturen von modifiziertem, aber auch reinem Poly-(*p*-phenylterephthalamid) **2**.

Erstmals ist das Konzept der Aktivierung von aromatischen Polyamiden mit Oxalylchlorid **29** detailliert an Modellschubstanzen überprüft worden. Dazu wurde die aktivierte Modellschubstanz **41** mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen und Aminen umgesetzt und die entstandenen Produkte charakterisiert. Die von *F. P. M. Mercx* angegebene Bildung von Oxalsäurederivaten kann hier nicht bestätigt werden. Die Umsetzung des 4,4'-Dimethylbenzanilids **31** mit Oxalylchlorid **29** und die weitere Derivatisierung mit Nukleophilen (-OH, -NH₂) liefert nicht wie erwartet Oxalsäurederivate, sondern in allen Fällen Derivate von Oxazolidin-4,5-dionen (Abbildung 10-3).

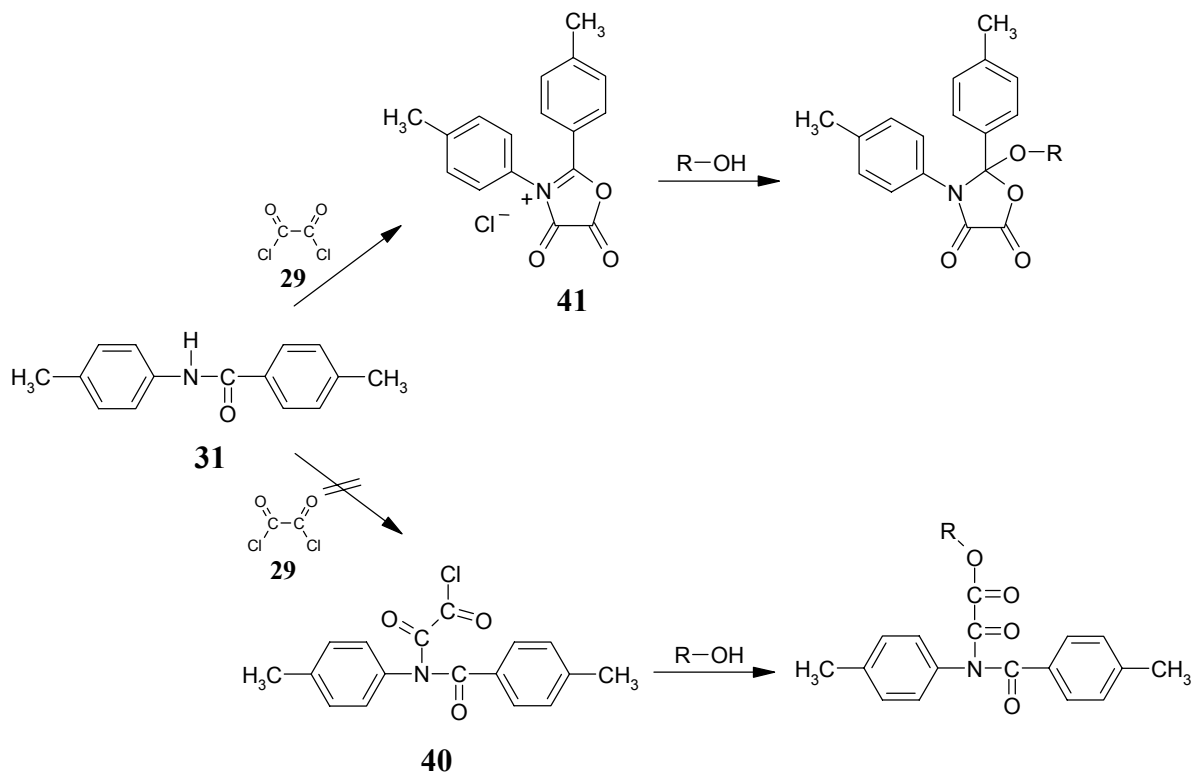


Abb. 10-3: Umsetzung der Modellsubstanz **31** mit Oxalylchlorid **29** und weitere Derivatisierung (hier gezeigt mit Alkoholen) führt zu Oxazolidin-4,5-dionen.

Diese Ergebnisse und der Vergleich mit literaturbekannten Untersuchungen lassen vermuten, dass die Umsetzung der Modellsubstanz **31** mit Oxalylchlorid **29** nicht zum Oxamoylchlorid **40**, sondern zu einem Oxazolidinium-4,5-dion **41** führt.

Die hier dargestellten Oxazolidin-4,5-dion-Derivate sind aufgrund des stark elektrophilen Zentrums an C-2 darüber hinaus gegenüber einem Angriff von Nucleophilen instabil, was die Umsetzung von **41** mit Ethylenglykol **46** zeigt.

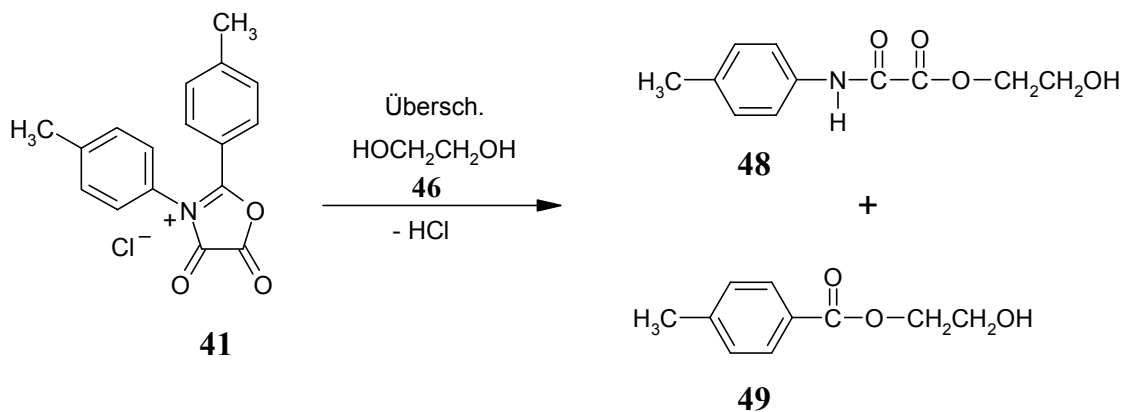


Abb. 10-4: Zersetzungsreaktion bei der Umsetzung von **41** mit Ethylenglykol **46**.

Durch die Umsetzung der Modellsubstanzen N,N' -(1,3-Phenylen)dibenzamid **17** bzw. N,N' -(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** mit Phosphorpentachlorid zu den Diimidsäurechloriden **19** und **20** wird ein neuer Weg zur Aktivierung aromatischer Polyamide beschritten.

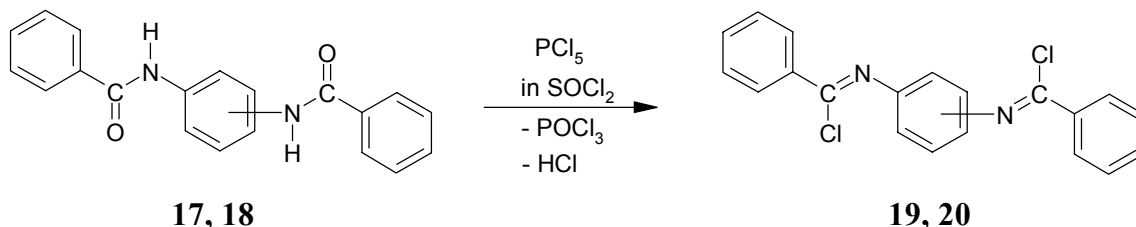


Abb. 10-5: Aktivierung der Modellsubstanzen **17** und **18** zu den Diimidsäurechloriden **19** und **20**.

Zwar sind die Diimidsäurechloride **19** und **20** und deren Synthese aus den Diamiden **17** und **18** literaturbekannt, doch ist ihre Verwendung vor dem Hintergrund der Einführung polymerspezifischer Gruppen noch nicht untersucht worden. Sie sind bezüglich ihrer Reaktivität mit Säurechloriden vergleichbar und daher mit einer Vielzahl möglicher Nukleophile umsetzbar.

Die Reaktion mit CH-aciden-Verbindungen wie Malonsäurediethylester führt zu der von *H. K. S. Rao* und *T. S. Wheeler* beschriebenen Substanz **68**, bei der beim Versuch der Esterspaltung zwei Ethoxycarbonyl-Fragmente durch Wasserstoff ersetzt werden

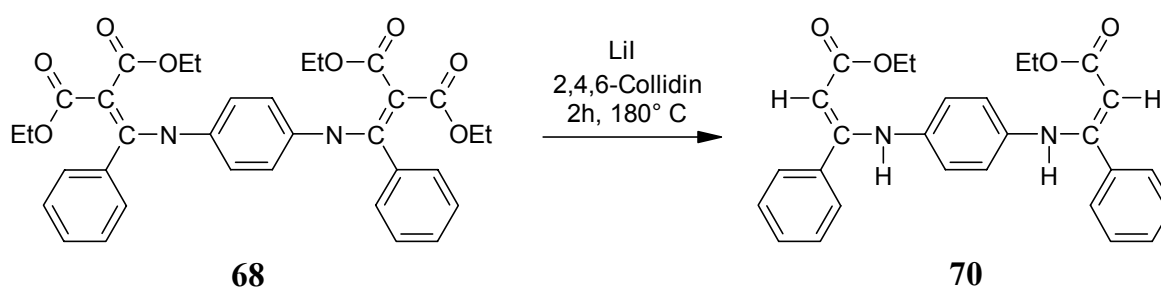


Abb. 10-6: Umsetzung von **68** mit Lithiumiodid in Collidin.

Durch die Umsetzung der Diimidsäurechloride **19** und **20** mit 4-substituierten Phenolaten erhält man Imidsäureester. Diese lassen sich thermisch durch eine sogenannte Chapman-Umlagerung in die N -arylsubstituierten Amide überführen. Nach Abspaltung der Schutzgruppen konnte eine Reihe von funktionalisierten N -arylsubstituierten Amiden erhalten werden (siehe Abbildung 10-7). Für eine mögliche technische Umsetzung wirkt sich allerdings die Chapman-Umlagerung nachteilig aus, da deren Geschwindigkeit stark von den

Substituenten des wandernden Aromaten abhängt und Temperaturen bis zu 250 °C erfordert. Ebenso ist die Notwendigkeit von (thermisch stabilen) Schutzgruppen ein Nachteil der Reaktionssequenz.

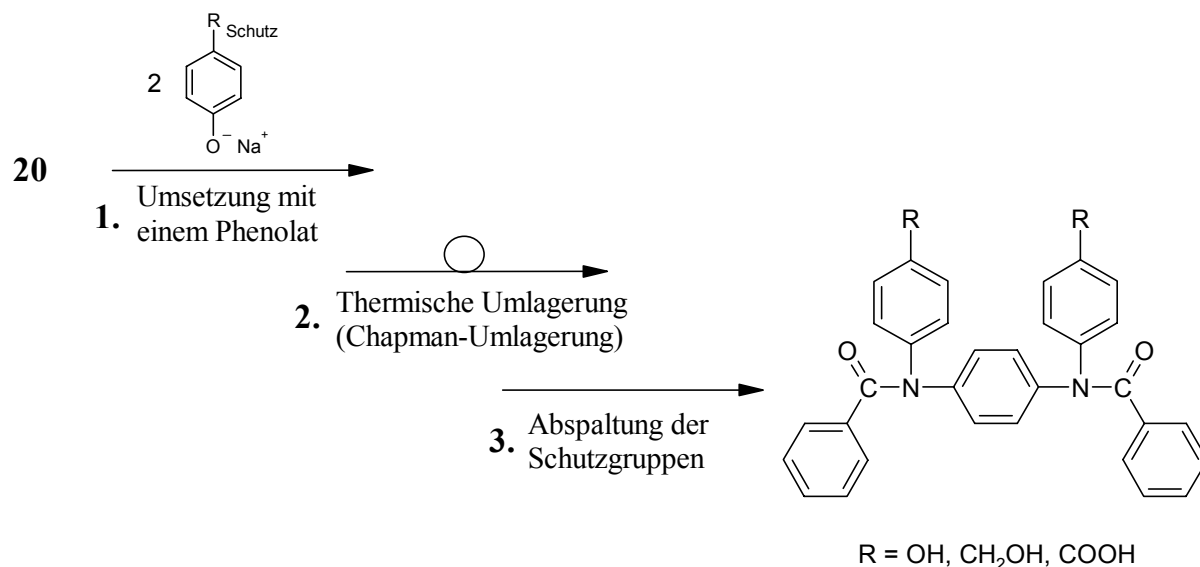


Abb. 10-7: Sequenz zur Darstellung N-arylsubstituierter Amide mit polymerspezifischen Gruppen.

Beim Versuch der Umsetzung des Diimidsäurechlorides **20** mit Bisphenol A **7** konnte ein interessantes verbrücktes Molekül isoliert werden. Das Bisphenol A **7** bildet hierin über zwei Imidsäureesterfunktionen eine Brücke über den zentralen Aromaten der Modellsubstanz **78**. Die Struktur, die man als cyclophanartig beschreiben kann, konnte röntgenkristallographisch verifiziert werden. Die Synthese zeigt, dass es bei ungünstiger Länge des

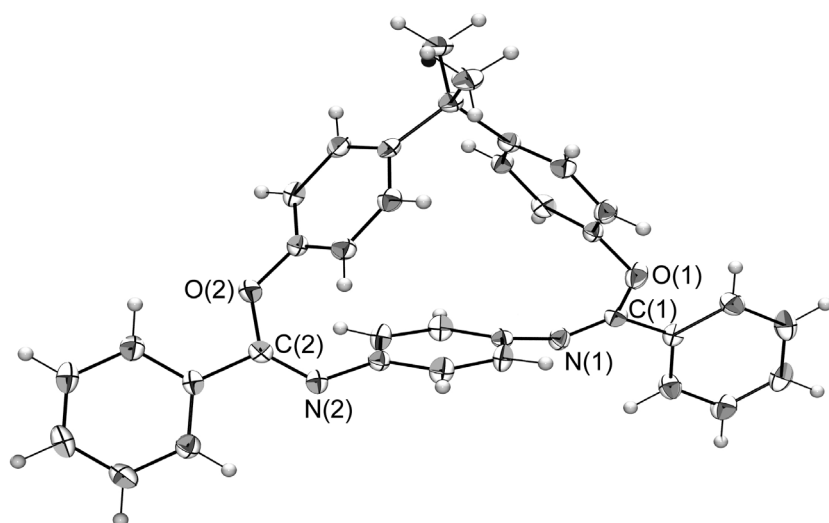


Abb. 10-8: Röntgenstruktur des cyclophanartigen Diimidsäureesters **78**.

Kupplungsreagenzes zur Verbrückung zweier reaktiver Stellen in der Modellsubstanz kommen kann. Dadurch werden die polymerspezifischen OH-Gruppen inaktiviert. Dies muss möglicherweise bei der Modifizierung des Polymers berücksichtigt werden.

Die oben beschriebene Synthesesequenz über die Imidsäureester ist zur Modifizierung aromatischer Polyamide aufgrund der beschriebenen Nachteile nur bedingt geeignet. Durch die Verwendung aromatischer Amine (4-substituierter Aniline) kann auf den Einsatz von Schutzgruppen verzichtet werden. Auch in Gegenwart von Carboxy- oder Hydroxy-funktionen kommt es selektiv zur Bildung von Amidinen mit freien polymerspezifischen Gruppen.

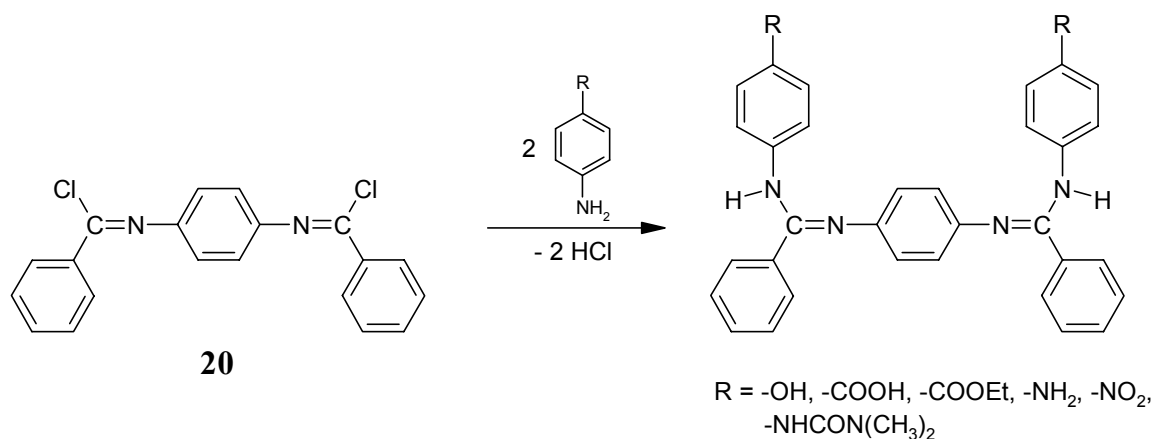


Abb. 10-9: Umsetzung des Diimidäurechlorides **20** mit Anilinen zu funktionalisierten Amidinen.

Die Synthesefolge zeigt, dass die Modifizierung aromatischer Polyamide durch die Aktivierung und die Umsetzung mit funktionalisierten Anilinen in einer nur zweistufigen Synthese möglich ist.

Problematisch ist allerdings der Einsatz kurzketziger aliphatischer, difunktioneller Amine. Durch den intramolekularen Angriff der freien funktionellen Gruppe auf das elektrophile Amidin-Kohlenstoffatom kommt es zur Zersetzung der Amidine und zur Bildung heterozyklischer Systeme.

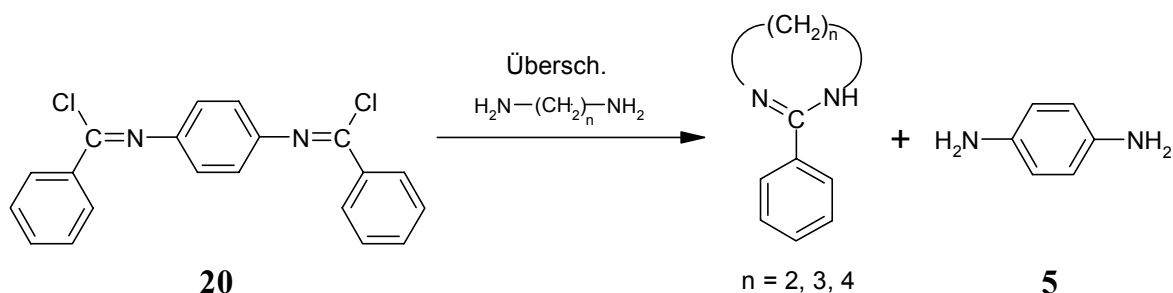


Abb. 10-10: Zersetzungsreaktion unter Bildung zyklischer Amidine.

Erst unter Verwendung von 1,6-Hexamethyldiamin **116** gelingt die Darstellung des gewünschten Produktes mit freien aliphatischen Aminofunktionen.

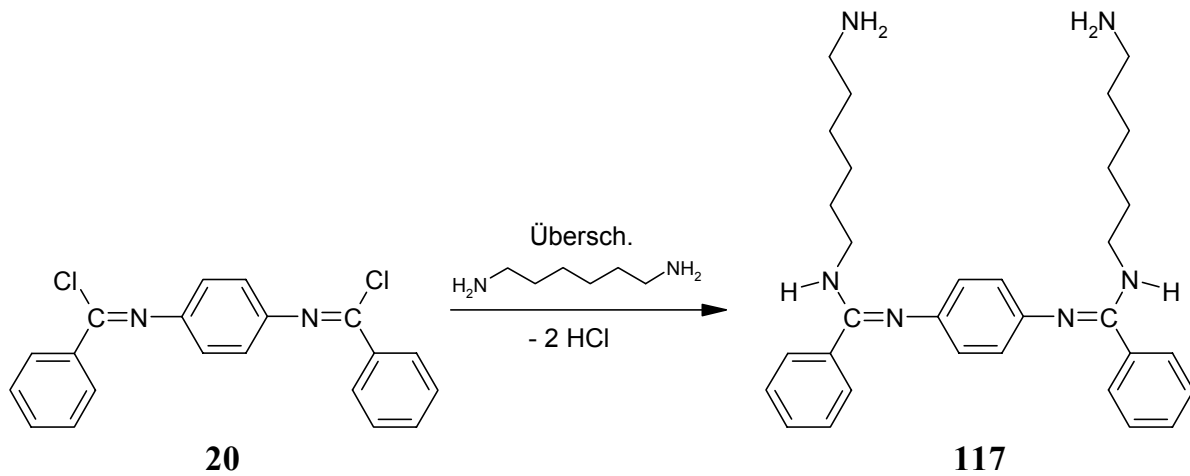


Abb. 10-11: Synthese eines Amidins mit aliphatischen Aminofunktionen.

Die an den unterschiedlichen Modellsubstanzen durchgeführten Untersuchungen vertiefen das Verständnis für die Reaktivität von aromatischen Polyamiden. Durch die Röntgenstrukturanalyse von Modellsubstanzen ergeben sich darüber hinaus auch Einblicke in die Struktur und das Bindungsverhalten modifizierter aromatischer Amide.

Die hier erstmals vorgestellte Methode zur Modifizierung aromatischer Polyamide durch die Aktivierung mit Phosphorpentachlorid und die nachfolgende Umsetzung mit Nukleophilen stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Modifizierung aromatischer Polyamide dar. Zwar ist die Methode im Rahmen dieser Arbeit lediglich an Modellsubstanzen untersucht worden, doch zeigt sich hierbei schon die Bandbreite der möglichen Reaktionen sowie deren Vor- und Nachteile. Weiterführende Untersuchungen an aromatischen Polyamiden und dem entsprechenden Fasermaterial müssen durchgeführt werden, um zu zeigen, ob sich die Ergebnisse auf das Polymer übertragen lassen.

Dabei ist nicht nur an die Verbesserung der Haftung der modifizierten Aramidfasern an Matrixharzen zu denken. Durch die Aktivierung mit Phosphorpentachlorid lässt sich möglicherweise die Anfärbbarkeit der PPD-T-Faser durch die nun mögliche kovalente Anbindung reaktiver Farbstoffe verbessern.

Darüber hinaus ist ausgehend von aromatischen Polyamiden die Synthese neuartiger Polymere denkbar, die möglicherweise ebenso einzigartige und faszinierende Eigenschaften haben.

II Experimenteller Teil

11 Allgemeines

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Acros, Fluka und Merck bezogen. Lösungsmittel wurden - je nach Verwendungszweck - mittels entsprechender Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Alle Reaktionen mit Oxazolidinium-dionchloriden und Benzimid säurechloriden wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es diente gereinigtes, wasser- und kohlendioxidfreies Argon als Inertgas.

Die präparative Säulenchromatographie erfolgte unter Normaldruck an Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) der Firma Merck. Die hierfür verwendeten Laufmittel wurden vorher destilliert.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie und zur Bestimmung der R_f -Werte wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien (Schichtdicke 0.2 mm) mit Fluoreszenzindikator F_{264} der Firma Merck verwendet.

Schmelzpunkte sind mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Mod. IA 6304, der Firma Elektrothermal in offenen Kapillaren ermittelt und sind nicht korrigiert.

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer, Modell FTS 175, der Firma BIO-RAD verwendet. Feststoffe wurden als KBr-Verreibung (mit Uvasol der Firma Merck), Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten vermessen.

Die Messung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte an den FT-NMR-Spektrometern AC 250P und Avance DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messtemperatur von 300 K. Zur Interpretation der Spektren wurden zusätzlich DEPT- bzw. ^1H - ^1H -COSY-Messungen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 , DMSO-d_6 , DMF-d_7 , Pyridin- d_5 und DCI (37 % in D_2O) der Firmen Merck und Deutero mit TMS als internem Standard verwendet. Die in der Spektrenauswertung angeführten Werte beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Sind Signale mit * gekennzeichnet, so ist deren Zuordnung nicht gesichert.

Die Angabe der chemischen Verschiebung bei den Bis-benzimid Säureestern und den Bis-benzamidinen hat beschreibenden Charakter. Eine genaue Zuordnung der Signale erfolgt hierbei nicht.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer VG Autospec X der Firma Micromass mit der EI- oder CI-Methode aufgenommen. Die Messung der ESI-Spektren erfolgte an dem Gerät Esquire 3000 der Firma Bruker-Daltonics. Die MALDI-Spektren wurden auf dem Gerät Voyager DE der Firma PE Biosystems gemessen. Die genauen Bedingungen sind jeweils angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragmentes.

Die Elementaranalysen wurden an einem Elementaranalysator 240 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

12 Spezieller Teil

12.1 Synthese der nitrierten bzw. aminierten Modellsubstanzen 21 - 24

N-(4-Amino-3-nitrophenyl)-4-methylbenzamid (27)

8.42 g (55.0 mmol) 2-Nitro-1,4-phenyldiamin **26** werden in 100 ml DMAc gelöst. Hierzu wird eine Lösung von 7.73 g (50.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid **25** in 50 ml DMAc bei 0 °C getropft. Die Lösung wird auf RT erwärmt und 4 h gerührt. Das Produkt wird durch Wasserzugabe aus der Lösung ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation ist möglich aus DMAc/H₂O 1:1.

Ausbeute: 13.4 g (49.4 mmol, 98 %), rostbraune Kristalle

Schmp.: 253 °C

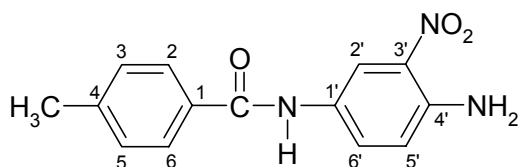
R_f = 0.5 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3480, 3352, 3296, 1642, 1596, 1530, 1453, 1382, 1344, 1280, 1241, 1212, 1170, 1081, 829 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.39 (s, 3H, CH₃), 7.04 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, H-5'), 7.31 – 7.90 (AA'BB', ³J = 8.3 Hz, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.35 (s, 2H, NH₂), 7.80 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H-6'), 8.54 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H-2'), 10.14 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.92 (prim, CH₃), 115.53 (tert, C-2'), 119.13 (tert, C-5'), 127.49 (tert, C-3, -5), 127.83 (quart, C-1'), 128.83 (tert, C-2, -6), 129.23 (quart, C-3'), 130.15 (tert, C-6'), 131.69 (quart, C-1), 141.49 (quart, C-4), 143.08 (quart, C-4'), 160.01 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 271 (22, M⁺), 152 (3), 119 (100), 91 (52).



C₁₄H₁₃N₃O₃ (271.27)

N,N'-Bis(4-amino-3-nitrophenyl)-terephthalsäurediamid (28)⁶

5.36 g (35.0 mmol) 2-Nitro-1,4-phenyldiamin **26** werden in 80 ml NMP gelöst. Zu der eisgekühlten Lösung gibt man 3.05 g (15.0 mmol) Terephthalsäuredichlorid **6** portionsweise zu. Anschließend rührt man 4 h bei RT, wobei sich die Lösung durch ausfallendes Produkt trübt. Das Produkt wird durch Wasserzugabe vollständig ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Umkristallisation ist möglich aus DMAc/H₂O, 6:1.

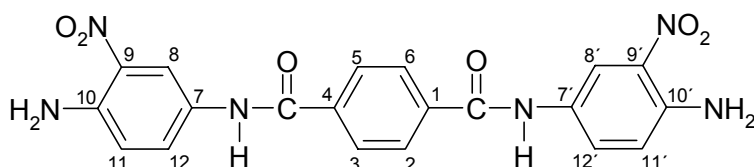
Ausbeute: 5.88 g (13.5 mmol, 90 %), orangebrauner Feststoff

Schmp.: > 360 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3494, 3379, 3300, 1632, 1536, 1469, 1348, 1281, 1246, 1216, 1165, 1081, 962, 821 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 7.06 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, H-11, -11'), 7.38 (s, 4H, NH₂), 7.81 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H-12, -12'), 8.10 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 8.56 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H-8, -8'), 10.37 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 115.74 (tert, C-8, -8'), 119.22 (tert, C-11, -11'), 127.49 (quart, C-7, -7'), 127.53 (tert, C-2, -3, -5, -6), 129.17 (quart, C-9, -9'), 130.09 (tert, C-12, -12'), 137.04 (quart, C-1, -4), 143.25, (quart, C-10, -10'), 164.39 (quart, C=O).



C₂₀H₁₆N₆O₆ (436.38)

⁶ Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz in gängigen Lösungsmitteln und der geringen Flüchtigkeit wurde kein aussagekräftiges Massenspektrum erhalten.

N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]-phenyl}-terephthalamid (21)

Eine Mischung von 2.71 g (10.0 mmol) N-(4-Amino-3-nitrophenyl)-4-methylbenzamid **27** und 1.02 g (5.00 mmol) Terephthalsäuredichlorid **6** wird in 60 ml DMAc 3 h bei 80 °C unter Rückfluß erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Kristallisation möglich aus DMAc.

Ausbeute: 1.90 g (2.8 mmol, 56 %), gelbe Kristalle

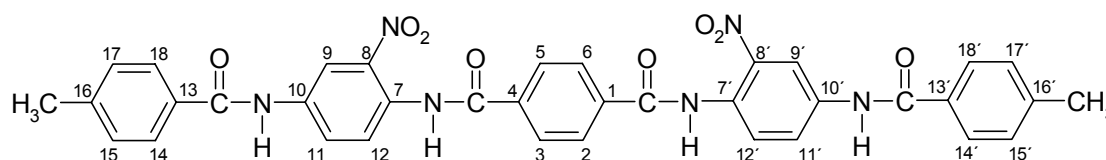
Schmp.: > 360 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3337, 3297, 1671, 1525, 1459, 1394, 1338, 1316, 1291, 1254, 1185, 963, 894, 843 cm^{-1} .

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.41 (s, 6H, CH₃), 7.38 – 7.94 (AA'BB', ³J = 8.2 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.78 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-12, -12'), 8.13 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 8.17 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H-11, -11'), 8.60 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H-9, -9'), 10.57 u. 10.82 (jew. s, 2H, NH).

¹H-NMR (DMSO-d₆/KOD/D₂O, 500 MHz): δ [ppm] = 2.33 (s, 6H, CH₃), 7.13 – 7.94 (AA'BB', ³J = 7.9 Hz, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.39 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, H-11, -11'), 7.49 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-12, -12'), 7.91 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 8.81 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, H-9, -9').

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.79 (prim, CH₃), 117.11 (tert, C-9, -9'), 125.38 (tert, C-12, -12'), 126.67*, 127.27*, 127.98* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 128.57 (tert, C-11, -11'), 136.08 (quart, C-1, -4), 140.32*, 140.87*, 142.25*, 144.26*, 144.77* (jew. quart, C-7, -7', -8, -8', -10, -10', -13, -13', -16, -16'), 166.12*, 166.44* (jew. quart, C=O).



C₃₆H₂₈N₆O₈ (672.66)

Ber. C 64.28 %

H 4.20 %

N 12.49 %

Gef. C 64.38 %

H 4.26 %

N 12.53 %

N,N'-Bis{3-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]-phenyl}-terephthalamid (22)

2.18 g (5.00 mmol) N,N'-Bis(4-amino-3-nitrophenyl)-terephthalsäurediamid **28** werden in 100 ml DMAc vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Man tropft eine Lösung von 2.32 g (15.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid **25** in 20 ml DMAc zu und rührt weitere 4 h bei 80 °C. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit DMAc gewaschen und getrocknet.

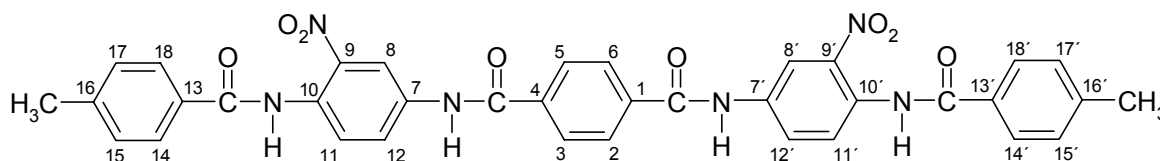
Ausbeute: 2.12 g (3.15 mmol, 63 %), gelber Feststoff

Schmp.: > 360 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3369, 3275, 1674, 1645, 1587, 1558, 1525, 1456, 1398, 1323, 1272, 1186, 1148, 839 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆/KOD/D₂O, 500 MHz): δ [ppm] = 2.32 (s, 6H, CH₃), 7.10 – 7.93 (AA'BB', ³J = 8.0 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.53 (dd, ⁴J = 2.2 Hz, ³J = 8.8 Hz, 2H, H-12, -12'), 7.66 (d, 2H, H-11, -11'), 8.04 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 8.13 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H-8, -8').⁷

¹³C-NMR (DMSO-d₆/KOD/D₂O, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.81 (prim, CH₃), 117.10 (tert, C-8, -8'), 125.30 (tert, C-11, -11'), 126.54*, 127.18*, 128.19* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 136.30 (quart, C-1, -4), 140.04*, 140.41*, 142.57*, 144.33*, 145.04* (jew. quart, C-7, -7', -9, -9', -10, -10', -13, -13', -16, -16'), 165.61*, 167.03* (jew. quart, C=O).



C₃₆H₂₈N₆O₈ (672.66)

⁷ Die NH-Protonen erscheinen aufgrund des Zusatzes von KOD nicht.

N,N'-Bis{2-amino-4-[(4-methylbenzoyl)amino]-phenyl}-terephthalamid (23)

1.35 g (2.01 mmol) der Nitroverbindung **21** werden in 130 ml DMAc unter Erhitzen gelöst. Nach Zugabe von 2 Spatelspitzen Palladium/Aktivkohle wird die Lösung bei 80 °C und 3 bar H₂-Druck hydriert. Nach 6 h wird die Lösung heiß filtriert und am Rotationsverdampfer etwas eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. Das grauweiße Rohprodukt kristallisiert langsam aus DMSO.

Ausbeute: 0.73 g (1.2 mmol, 58 %), farbloser Feststoff

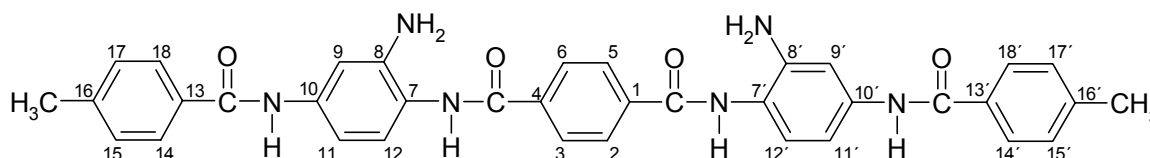
Schmp.: > 360 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3310, 3027, 2919, 1651, 1615, 1517, 1419, 1303, 1269, 1192, 1120, 1019, 899, 835 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.39 (s, 6H, CH₃), 3.40 (br. s, 4H, NH₂), 7.02 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-12, -12'), 7.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-12, -12'), 7.31 – 7.89 (AA'BB', ³J = 8.2 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.40 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H-9, -9'), 8.12 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 9.78 (s, 2H, NH an C-10, -10'), 9.98 (s, 2H, NH an C-7, -7').

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.90 (prim, CH₃), 108.33 (tert, C-9, -9'), 109.56 (tert, C-11, -11'), 119.29 (quart, C-7, -7'), 126.76 (tert, C-12, -12'), 127.56*, 127.60*, 128.74* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 132.20 (quart, C-10, -10'), 136.90*, 137.69* (jew. quart, C-1, -4, -13, -13'), 141.25*, 142.27* (jew. quart, C-8, -8', -16, -16'), 164.72*, 165.01* (jew. quart, C=O).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 613 (M⁺), 595, 577.



C₃₆H₃₂N₆O₄ (612.69)

N,N'-Bis{3-amino-4-[(4-methylbenzoyl)amino]-phenyl}-terephthalamid (24)

In einem Druckgefäß werden 1.50 g (2.23 mmol) der Nitroverbindung **22** in 100 ml DMAc suspendiert und mit etwa 200 mg LiCl und 40 mg Palladium/Aktivkohle versetzt. Die Mischung wird 6 h bei 80 °C und einem Wasserstoffdruck von 3 bar hydriert. Die Lösung wird heiß filtriert und am Rotationsverdampfer etwas eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das ausgefallene Produkt abzentrifugiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird nochmals in Wasser suspendiert, abzentrifugiert und getrocknet.

Ausbeute: 0.49 g (0.80 mmol, 37 %), grauweißer Feststoff

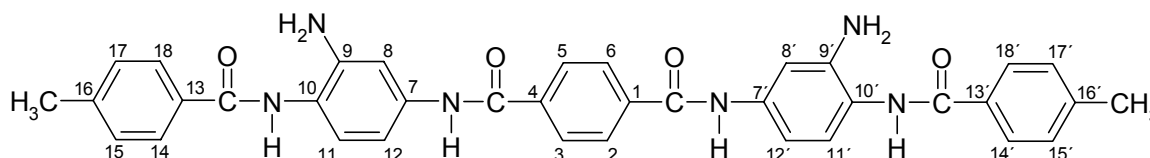
Schmp.: > 360 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3301, 3253, 3029, 1647, 1543, 1516, 1490, 1432, 1306, 1118, 1019, 841 cm^{-1} .

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.39 (s, 6H, CH₃), 3.40 (br. s, 4H, NH₂), 7.04 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H-12, -12'), 7.17 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, H-11, -11'), 7.31 – 7.93 (AA'BB', ³J = 8.1 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.40 (d, ⁴J = 2.1 Hz, H-8, -8'), 8.09 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 9.60 (s, 2H, NH an C-10, -10'), 10.22 (s, 2H, NH an C-7, -7').

¹H-NMR (DMSO-d₆/KOD/D₂O, 250 MHz)⁸: δ [ppm] = 2.31 (s, 6H, CH₃), 6.68 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, H-12, -12'), 6.91 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, H-8, -8'), 6.91 – 7.99 (AA'BB', ³J = 8.0 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 6.91 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, H-8, -8'), 7.99 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.90 (prim, CH₃), 108.54 (tert, C-8, -8'), 109.78 (tert, C-12, -12'), 120.07 (quart, C-10, -10'), 126.69 (tert, C-11, -11'), 127.54*, 127.70*, 128.70* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 131.69 (quart, C-7, -7'), 137.19*, 137.42* (jew. quart, C-1, -4, -13, -13'), 141.20*, 142.05* (jew. quart, C-9, -9', -16, -16'), 164.48*, 165.23* (jew. quart, C=O).



C₃₆H₃₂N₆O₄ (612.69)

⁸ Die NH-Protonen erscheinen aufgrund des Zusatzes von KOD nicht.

12.2 Modifizierungen des Modellamids 31 mit Oxalylchlorid (29)

4,4'-Dimethylbenzanilid (31)

Zu einer Lösung von 10.7 g (0.10 mol) *p*-Toluidin in 50 ml DMAc tropft man bei 0 °C eine Lösung von 15.5 g (0.10 mol) 4-Methylbenzoylchlorid **25** in 40 ml DMAc stetig zu. Danach wird auf RT erwärmt und 4 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 21.6 g (95.9 mmol, 96 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 158 °C (Lit.^[108]: 158 – 160 °C)

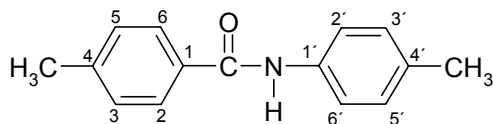
R_f = 0.7 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3346, 3040, 2919, 2852, 1650, 1628, 1609, 1597, 1573, 1525, 1449, 1405, 1319, 1297, 1260, 1187, 1105, 1021, 896, 813 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.28 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.38 (s, 3H, 4-CH₃), 7.13 – 7.68 (AA'BB', ³J = 8.4 Hz, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.30 – 7.89 (AA'BB', ³J = 8.1 Hz, 4H, H-2', -3', -5', -6'), 10.05 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.40 (prim, 4'-CH₃), 20.90 (prim, 4-CH₃), 120.33 (tert, C-2', -6'), 127.54 (tert, C-3, -5), 128.77*, 128.86* (jew. tert, C-2, -6, -3', -6'), 132.11*, 132.37* (jew. quart, C-1, -4'), 136.66 (quart, C-1'), 141.30 (quart, C-4), 165.05 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 225 (32, M⁺), 119 (100), 91 (39), 65 (13).



C₁₅H₁₅NO (225.29)

2,3-Bis(4-methylphenyl)-1,3-oxazolidinium-4,5-dion-chlorid (41)

Unter Argonatmosphäre legt man eine Lösung von 12.7 g (0.10 mol) Oxalylchlorid **29** in 30 ml trockenem Chloroform vor und gibt im Argongegenstrom 11.3 g (50.0 mmol) 4,4'-Dimethylbenzanilid **31** bei RT portionsweise zu. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid **29** im Vakuum in eine externe Kühlfalle einkondensiert. Der zurückbleibende Feststoff wird unter Argon aufbewahrt und ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Umsetzungen eingesetzt.

Ausbeute: Quantitativ, farbloser Feststoff

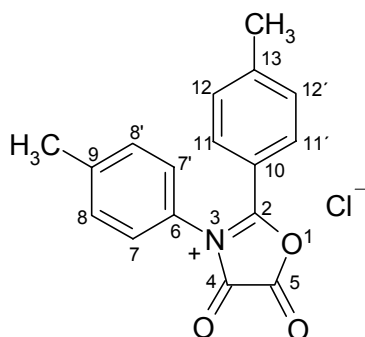
Schmp.: 94 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3074, 3040, 2924, 1832, 1763, 1614, 1381, 1252, 1210, 1189, 1159, 1102, 997, 903, 849, 825 cm^{-1} .

¹H-NMR (DMF-d₇, 500 MHz): δ [ppm] = 2.32*, 2.35* (jew. s, 3H, CH₃), 7.15 - 7.29 (AA'BB', ³J = 8.3 Hz, 4H, H-7, -7', -8, -8'), 7.31 - 7.73 (AA'BB', ³J = 8.2 Hz, 4H, H-11, -11', -12, -12')

¹³C-NMR (DMF-d₇, 125.8 MHz): δ [ppm] = 20.84*, 20.92* (jew. prim, -CH₃), 128.04*, 128.39* (jew. tert, C-7, -7', -11, -11'), 129.89*, 130.68* (jew. tert, C-8, -8', -12, -12'), 115.24 (quart, C-2), 130.37*, 132.37* (jew. quart, C-6, -10), 140.48*, 142.55* (jew. quart, C-9, -13), 152.26 (quart, C-4), 156.72 (quart, C-5).

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 316 (3, [M+H]⁺), 226 (85), 180 (100), 136 (34), 119 (73), 106 (41), 91 (28).



C₁₇H₁₄ClNO₃ (315.76)

2-Ethoxy-2,3-bis(4-methylphenyl)-1,3-oxazolidin-4,5-dion (43)

Unter Argonatmosphäre werden 40 ml trockenes Ethanol **42** bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Im Argongegenstrom werden 4.00 g (12.7 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41** portionsweise zugefügt. Die sich bildende Suspension wird 3 h bei -5 bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird zügig abgesaugt und im Vakuum von Lösungsmittelspuren befreit. Weiteres Produkt kristallisiert aus dem Filtrat nach Einengen im Vakuum und Lagerung im Kühlschrank. Die erhaltenen Produktfraktionen werden aus Essigester/Ethanol (3:1) kristallisiert.

Ausbeute: 2.90 g (8.91 mmol, 70 %), farblose Kristalle

Schmp.: $155\text{ }^{\circ}\text{C}$

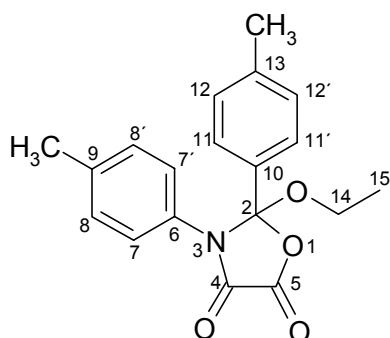
$R_f = 0.8$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3255, 3078, 3035, 2987, 1819, 1747, 1612, 1515, 1392, 1271, 1229, 1148, 1106, 1089, 1031, 974, 925, 873, 817, 751\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.38 (t, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, 3H, O- CH_2 - CH_3), 2.29 (s, 3H, 9- CH_3), 2.33 (s, 3H, 13- CH_3), 3.71 – 3.81 (m, 2H, O- CH_2 - CH_3), 7.11 – 7.29 (AA'BB', $^3J = 8.4\text{ Hz}$, 4H, H-7, -7', -8, -8'), 7.14 – 7.33 (AA'BB', $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 4H, H-11, -11', -12, -12').

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 14.15 (prim, C-15), 20.44*, 20.62* (jew. prim, 9-, 13- CH_3), 58.61 (sek, C-14), 108.98 (quart, C-2), 123.57 (tert, C-7, -7'), 126.44 (tert, C-11, -11'), 129.12 (tert, C-12, -12'), 129.68 (tert, C-8, -8'), 130.32*, 131.07* (jew. quart, C-9, -10), 137.61*, 140.14* (jew. quart, C-6, -13), 151.64 (quart, 4- $\text{C}=\text{O}$), 157.26 (quart, 5- $\text{C}=\text{O}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326 (< 1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 253 (46), 208 (42), 194 (54), 133 (71), 119 (100), 91 (71), 65 (37).



$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (325.37)

Ber. C 70.14 %

H 5.89 %

N 4.31 %

Gef. C 70.18 %

H 5.63 %

N 4.27 %

Umsetzung des Oxazolidinium-Salzes **41** mit Ethylenglykol (**46**)

a) in Chloroform; **N-(4-Methylphenyl)-oxalamidsäure-(2-hydroxyethyl)ester (48)**

6.21 g (100 mmol) trockenes Ethylenglykol **46** werden in 30 ml trockenem Chloroform vorgelegt und eine Lösung von 3.15 g (10 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41** in 30 ml Chloroform wird bei RT zugetropft. Das zweiphasige Gemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Das überschüssige Ethylenglykol **46** wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf ein geringes Restvolumen eingengt. Der nach Lagerung bei 8 °C ausfallende, kristalline Niederschlag wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wird als N-(4-Methylphenyl)-oxalamidsäure-(2-hydroxyethyl)ester **48** identifiziert.

Ausbeute: 0.63 g (2.82 mmol, 28 %), farblose Kristalle

Schmp.: 109 °C

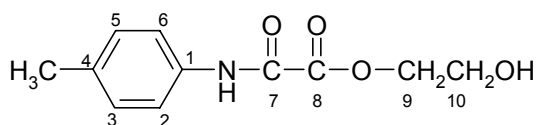
R_f = 0.3 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3396, 3346, 3322, 2958, 1737, 1710, 1690, 1600, 1517, 1298, 1185, 1069, 1019, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.28 (s, 3H, CH₃), 3.69 (m, 2H, COOCH₂CH₂OH), 4.28 (t, ³J = 4.9 Hz, 2H, COOCH₂CH₂OH), 4.92 (t, ³J = 5.6 Hz, 1H, COOCH₂CH₂OH), 7.15 – 7.63 (AA'BB', ³J = 8.4 Hz, 4H, arom. CH), 10.62 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.42 (prim, CH₃), 58.58 (sek, C-10), 67.85 (sek, C-9), 120.40 (tert, C-2, -6), 129.09 (tert, C-5, -3), 133.82 (quart, C-4), 134.85 (quart, C-1), 155.22 (quart, C-7), 160.67 (quart, C-8).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 223 (89, M⁺), 134 (99), 133 (100), 119 (10), 107 (48), 106 (99), 91 (59), 77 (41), 65 (24), 45 (51).



C₁₁H₁₃NO₄ (223.23)

b) in THF; **2-Hydroxyethyl-4-methylbenzoat (49)**

Zu einer Lösung von 6.21 g (0.10 mol) Ethylenglykol **46** und 2 ml Triethylamin in 20 ml trockenem THF werden bei 0 °C 3.16 g (10.0 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41** gelöst in 30 ml THF getropft. Die Lösung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid des Triethylamins wird abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum weitgehend eingengt. Zurück bleibt eine viskose Lösung, die noch überschüssiges Ethylenglykol **46** enthält. Das Dünnschichtchromatogramm (CH₂Cl₂/Aceton, 5:1) zeigt neben dem N,N'-Dimethylbenzanilid **31** (R_f = 0.7) und dem N-(4-Methylphenyl)-oxalamidsäure-(2-hydroxyethyl)ester **48** (R_f = 0.3) ein weiteres Produkt mit R_f = 0.5. Die viskose Flüssigkeit wird säulenchromatographisch mit CH₂Cl₂/Aceton (5:1) als Laufmittel aufgetrennt. Nach vorlaufendem N,N'-Dimethylbenzanilid **31** erhält man die Fraktion des Produktes. Nach dem Einengen bleibt es als farblose Flüssigkeit zurück und wird als 2-Hydroxyethyl-4-methylbenzoat **49** identifiziert.

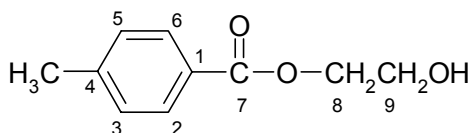
Ausbeute: 0.66 g (3.66 mmol, 37 %), farblose Flüssigkeit

R_f = 0.5 (CH₂Cl₂/Aceton, 5:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447, 2959, 2927, 2872, 1721, 1612, 1454, 1375, 1269, 1179, 1122, 1077, 1022, 909, 840, 755 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 2.40 (s, 3H, CH₃), 3.93 (br. s, 2H, COOCH₂CH₂OH), 4.43 (m, 2H, COOCH₂CH₂OH), 7.21 – 7.96 (AA'BB', ³J = 8.4 Hz, 4H, aromat. CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 21.65 (prim, CH₃), 61.44 (sek, C-9), 66.55 (sek, C-8), 127.22 (quart, C-1), 129.14 (tert, C-2, -6), 129.80 (tert, C-3, -5), 143.89 (quart, C-4), 167.06 (quart, C-7).



C₁₀H₁₂O₃ (180.20)

2,3-Bis(4-methylphenyl)-2-phenoxy-1,3-oxazolidin-4,5-dion (52)

Zu einer Lösung von 0.94 g (10.0 mmol) Phenol **50** in 30 ml trockenem THF werden bei 0 °C 1.58 g (5.00 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Man lässt auf RT erwärmen und rührt noch 1 h. Die Lösung wird langsam in 250 ml Wasser eingerührt und der nach einiger Zeit ausfallende Feststoff abgesaugt und getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt aus Isobutanol.

Ausbeute: 1.40 g (3.8 mmol, 75 %), farblose Kristalle

Schmp.: 157 °C

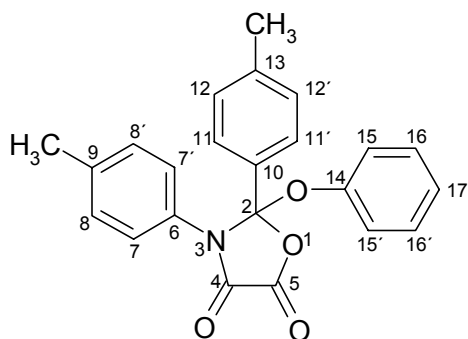
R_f = 0.6 (Petrolether/Essigester, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3033, 2924, 1820, 1737, 1593, 1512, 1492, 1376, 1275, 1235, 1136, 1104, 1058, 994, 933, 877, 818, 775, 752, 694 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.26*, 2.28* (jew. s, 3H, 9-, 13-CH₃), 7.09 – 7.40 (AA'BB', ³J = 8.0 Hz, 4H, H-7, -7', -8, -8'), 7.20 – 7.31 (m, 7H, H-15, -15', -16, -16', -17), 7.45 – 7.76 (AA'BB', ³J = 8.4 Hz, H-11, -11', -12, -12').

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 21.05*, 21.28* (jew. prim, CH₃), 109.27 (quart, C-2), 123.08*, 123.21* (jew. tert, C-7, -7', -15, -15'), 126.44 (tert, C-17), 126.62 (tert, C-11, -11'), 129.68*, 129.82*, 129.87* (tert, C-8, -8', -12, -12', -16, -16'), 130.74*, 131.05* (jew. quart, C-9, -10), 137.94*, 141.16* (jew. quart, C-6, -13), 149.73 (quart, C-14), 151.37 (quart, 4-C=O), 156.34 (quart, 5-C=O).

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 374 (23, [M+H]⁺), 302 (8), 280 (33), 213 (30), 208 (38), 133 (8), 119 (100), 91 (18).



C₂₃H₁₉NO₄ (373.41)

2-Hydroxyphenoxy-2,3-bis(4-methylphenyl)-1,3-oxazolidin-4,5-dion (53)

Eine Lösung von 1.10 g (10.0 mmol) Hydrochinon **51** in 20 ml trockenem THF wird vorgelegt. Bei 0 °C wird eine Lösung von 1.58 g (5.00 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dionchlorides **41** in 15 ml THF zugetropft. Die Lösung wird 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend langsam in 200 ml einer Wasser-Ethanol-Lösung (15:1) eingerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der bräunliche, flüssige Rückstand mit wenig Petrolether versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es wird zwei mal aus Xylol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.87 g (2.23 mmol, 45 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 151 °C

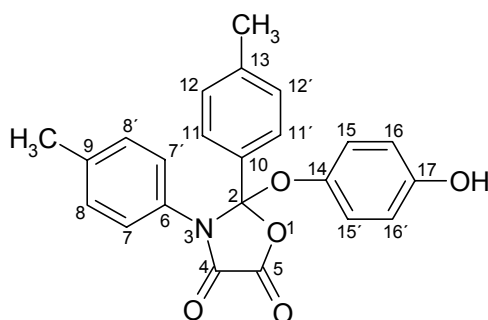
R_f = 0.4 (Petrolether/Essigester, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3414, 3035, 2924, 1822, 1720, 1598, 1510, 1442, 1390, 1280, 1192, 1101, 1054, 993, 933, 879, 821 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.25*, 2.29* (jew. s, 3H, 9-, 13-CH₃), 6.71 – 6.92 (AA'BB', ³J = 8.9 Hz, 4H, H-15, -15', -16, -16'), 7.19 – 7.50 (AA'BB', ³J = 8.5 Hz, 4H, H-7, -7', -8, -8'), 7.20 – 7.76 (AA'BB', ³J = 8.2 Hz, 4H, H-11, -11', -12, -12'), 9.60 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.40*, 20.66* (jew. tert, 9-, 13-CH₃), 108.53 (quart, C-2), 116.18 (tert, C-16, -16'), 122.31 (tert, C-15, -15'), 124.82*, 127.36* (jew. tert, C-7, -7', -11, -11'), 129.11*, 129.55* (jew. tert, C-8, -8', -12, -12'), 130.04*, 131.02* (jew. quart, C-9, -10), 136.78*, 139.92*, 140.45* (jew. quart, C-6, -13, -14), 155.83 (quart, C-17), 150.92 (quart, 4-C=O), 156.35 (quart, 5-C=O).

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 390 (5, [M+H]⁺), 360 (2), 318 (27), 229 (76), 208 (63), 133 (3), 119 (100), 110 (7), 91 (13).



C₂₃H₁₉NO₅ (389.41)

2,3-Bis(4-methylphenyl)-2-propylamino-1,3-oxazolidin-4,5-dion (55)

Unter Argonatmosphäre werden 3.16 g (10.0 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41** in 30 ml trockenem Chloroform gelöst. Es werden 1.18 g (20.0 mmol) Propylamin **54**, gelöst in 20 ml Chloroform, bei RT zugetropft, wobei sich die Lösung geringfügig erwärmt. Anschließend wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende wachsartige Feststoff mit etwas Wasser versetzt. Der Rückstand wird abgesaugt und getrocknet. Der Feststoff wird in Diethylether aufgekocht und wiederum abgesaugt. Nach Kristallisation aus wenig Isopropanol erhält man den analytisch reinen Feststoff.

Ausbeute: 1.80 g (5.32 mmol, 53 %), farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: 169 °C

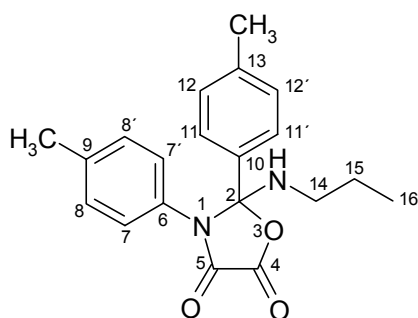
R_f = 0.45 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3274, 3039, 2973, 1759, 1716, 1517, 1459, 1384, 1178, 1138, 1093, 917, 834, 817, 777 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 0.70 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, NHCH₂CH₂CH₃), 1.16 – 1.41 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₃), 2.21*, 2.25* (jew. s, 3H, 9-, 13-CH₃), 2.93 – 3.24 (m, 2H, NHCH₂CH₂CH₃), 7.06 – 7.22 (AA'BB', ³J = 8.4 Hz, 4H, H-7, -7', -8, -8'), 7.12 – 7.38 (AA'BB', ³J = 8.2 Hz, 4H, H-11, -11', -12, -12'), 8.22 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 11.26 (prim, C-16), 20.36*, 20.41* (tert, 9-, 13-CH₃), 20.75 (sek, C-15), 41.22 (sek, C-14), 96.42 (quart, C-2), 125.50*, 126.58*, 128.98*, 129.07* (jew. tert, aromat. CH), 131.40 (quart, C-9), 132.80 (quart, C-10), 136.53 (quart, C-13), 138.72 (quart, C-6), 156.70*, 156.84* (jew. quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 338 (11, M⁺), 232 (24), 148 (5), 133 (7), 119 (100), 106 (4), 91 (29), 65 (9).



C₂₀H₂₂N₂O₃ (338.41)

Ber. C 70.99 %

H 6.55 %

N 8.28 %

Gef. C 70.74 %

H 6.42 %

N 8.11 %

2-Anilino-2,3-bis(4-methylphenyl)-1,3-oxazolidin-4,5-dion (57)

Zu einer Lösung von 0.93 g (10.0 mmol) Anilin **56** in 30 ml trockenem THF werden bei 0 °C 1.58 g (5.00 mmol) des Oxazolidinium-4,5-dion-chlorides **41**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Die farblose Suspension wird auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird langsam in 250 ml Wasser eingerührt, der ausfallende farblose Feststoff abgesaugt und getrocknet. Der Feststoff wird in wenig Chloroform aufgenommen und durch Säulenchromatographie mit Chloroform/Essigester (3:1) als Laufmittel aufgetrennt.

Ausbeute: 0.13 g (0.35 mmol, 7 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 160 °C

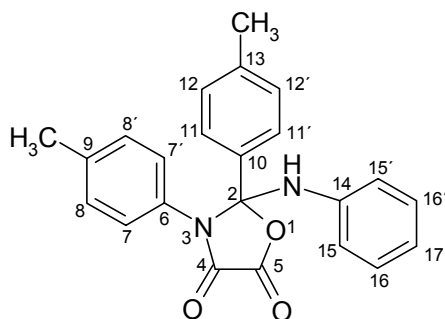
R_f = 0.5 (Chloroform/Essigester, 3:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3325, 3035, 2923, 1756, 1595, 1515, 1500, 1450, 1359, 1179, 1066, 911, 815, 971, 749 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.18*, 2.23* (jew. s, 3H, 9-, 13-CH₃), 7.02 – 7.39 (m, 13H, arom. CH), 8.78 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 20.45*, 20.52* (jew. prim, CH₃), 97.58 (quart, C-2), 126.02*, 126.06* (jew. tert, C-7, -7', -15, -15'), 126.90*, 128.65*, 128.78*, 129.16* (jew. tert, C-8, -8', -11, -11', -12, -12', -16, -16'), 127.38 (tert, C-17), 131.10*, 132.55*, 133.86* (jew. quart, C-10, -9, -13), 136.95*, 138.55* (jew. quart, C-6, -14), 156.18*, 156.29* (jew. quart, C=O).

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 372 (< 2, M⁺), 266 (11), 255 (28), 226 (84), 212 (71), 136 (20), 134 (11), 122 (19), 119 (100), 93 (11), 91 (19), 85 (13), 81 (13).



C₂₃H₂₀N₂O₃ (372.42)

12.3 Darstellung der Modelldiamide

Allgemeine Synthesevorschrift

10.8 g (0.10 mol) der aromatischen Diaminkomponente **3** bzw. **5** werden in 170 ml DMAc gelöst. Unter Kühlung im Eisbad wird eine Lösung von 28.1 g (0.20 mol) Benzoylchlorid **58** in 150 ml DMAc zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird noch 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit Wasser versetzt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Rohprodukte sind analytisch rein und werden ohne Umkristallisation eingesetzt.

N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid (**17**)

Ansatz: 10.8 g (0.10 mol) 1,3-Phenylendiamin **3**

Das Produkt kann zu analytischen Zwecken aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 30.1 g (95.1 mmol, 95 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 242 °C (Lit.^[109]: 240 °C)

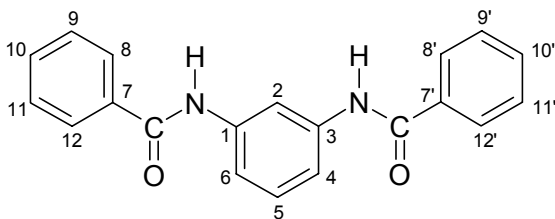
R_f = 0.7 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3268, 3131, 3062, 3033, 1649, 1602, 1580, 1522, 1475, 1428, 1323, 792, 711, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 7.30 – 7.36 (m, 1H, H-5), 7.50 – 7.60 (m, 8H, H-4, -6, -9, -9', -10, -10', -11, -11'), 8.00 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 8.37 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, H-2), 10.31 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 112.94 (tert, C-2), 116.04 (tert, C-4, -6), 127.62 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 128.25 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.46 (tert, C-5), 131.42 (tert, C-10, -10'), 134.93 (quart, C-7, -7'), 139.30 (quart, C-1, -3), 165.47 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 316 (22, M⁺), 105 (100), 77 (41), 51 (7).



C₂₀H₁₆N₂O₂ (316.36)

N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid (18)

Ansatz: 10.8 g (0.10 mol) 1,4-Phenylendiamin **5**

Je nach Qualität des eingesetzten 1,4-Phenylendiamins **5** erhält man einen farblosen oder hellgrauen Feststoff. Umkristallisation möglich aus DMAc / H₂O 6:1.

Ausbeute: 30.4 g (96.1 mmol, 96 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 344 °C (Lit.^[110]: 343 – 344 °C)

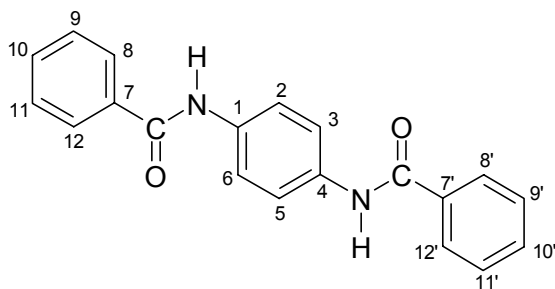
R_f = 0.6 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332, 3148, 3029, 3052, 1649, 1579, 1548, 1519, 1408, 1319, 1258, 1233, 1028, 927, 900, 827 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 7.50 – 7.60 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11'), 7.77 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.97 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 10.23 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 120.57 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.51 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.26 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 131.36 (tert, C-10, -10'), 134.89 (quart, C-7, -7'), 134.93 (quart, C-1, -4), 165.22 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (24, M⁺), 105 (100), 77 (42), 51 (7).



C₂₀H₁₆N₂O₂ (316.36)

12.4 Darstellung der Bis-benzimid Säurechloride

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wird ein Gemisch aus 15.8 g (50.0 mmol) N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid **17** bzw. N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** und 20.8 g (100 mmol) Phosphorpentachlorid in 100 ml Thionylchlorid suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 75 – 80 °C erhitzt, wobei sich eine grüngelbe Lösung bildet. Nach 1 h wird auf RT abgekühlt und das überschüssige Thionylchlorid sowie das entstandene POCl₃ im Vakuum in eine externe Kühlfalle einkondensiert. Der zurückbleibende Feststoff wird mehrere Stunden im Vakuum belassen, um die flüchtigen Substanzen vollständig zu entfernen.

N,N'-(1,3-Phenylen)-bis-benzimid Säurechlorid (**19**)

Ansatz: 15.8 g (50.0 mmol) N,N'-(1,3-Phenylen)dibenzamid **17**

Für die weiteren Umsetzungen wird das Produkt wie erhalten eingesetzt.

Ausbeute: 17.3 g (49.0 mmol, 98 %), farbloser Feststoff

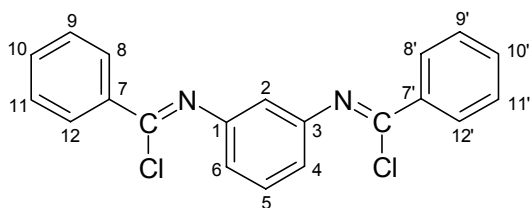
Schmp.: 128 °C (Lit.^[111]: 86 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3299, 3062, 1659, 1588, 1489, 1451, 1198, 1134, 953, 901, 866, 795 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 6.69 (t, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H-2), 6.85 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, H-4, -6), 7.39 – 7.56 (m, 7H, H-5, -9, -9', -10, -10', -11, -11'), 8.17 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, H-8, -8', -12, -12').

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 112.59 (tert, C-2), 117.20 (tert, C-4, -6), 128.45 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 129.34 (tert, C-5), 129.47 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 132.11 (tert, C-10, -10'), 135.46 (quart, C-7, -7'), 143.86 (quart, Cl-C=N), 148.22 (quart, C-1, -3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353 (15, [M+H]⁺), 317 (100), 178 (41), 151 (7), 141 (26).



C₂₀H₁₄Cl₂N₂ (353.27)

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis-benzimid Säurechlorid (20)

Ansatz: 15.8 g (50 mmol) N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18**

Für die weiteren Umsetzungen wird das Produkt wie erhalten eingesetzt. Zu analytischen Zwecken kann eine Umkristallisation aus trockenem Toluol erfolgen.

Ausbeute: 17.3 g (49.0 mmol, 98 %), farbloser Feststoff

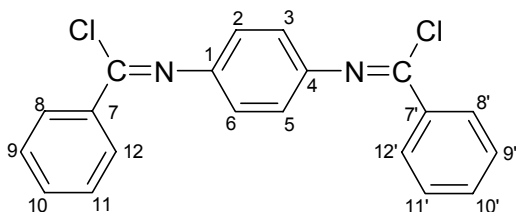
Schmp.: 173 - 175 °C (Lit.^[111]: 176 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280, 3090, 3056, 1650, 1579, 1500, 1446, 1173, 1107, 927, 897, 840, 785, 758, 687 cm^{-1} .

¹H-NMR (THF-d₄, 250 MHz): δ [ppm] = 7.11 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.46 – 7.59 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11'), 8.16 – 8.20 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12').

¹³C-NMR (THF-d₄, 62.9 MHz): δ [ppm] = 122.17 (tert, C-2, -3, -5, -6), 129.30 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 130.20 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 132.93 (tert, C-10, -10'), 136.54 (quart, C-7, -7'), 143.04 (quart, Cl-C=N), 145.54 (quart, C-1, -4).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353 (20, [M+H]⁺), 317 (100), 214 (13), 179 (20), 141 (24), 105 (16), 76 (27).



C₂₀H₁₄Cl₂N₂ (353.27)

12.5 Umsetzung mit Natriumbenzoat (65)**N,N,N',N'-Tetrabenzoyl-1,4-phenylendiamin (66)**

Unter Argonatmosphäre werden 1.81 g (12.5 mmol) Natriumbenzoat **65** in 60 ml trockenem DMF suspendiert und portionsweise 2.00 g (5.66 mmol) N,N'-(1,4-Phenylen)-bis-benzimid Säurechlorid **20** zugefügt. Die Mischung wird zunächst 2 h bei RT, dann über Nacht bei 60 °C gerührt. Die trübe, gelbliche Lösung wird in etwa 250 ml Wasser eingerührt und der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert. Das gelbliche Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet

und anschließend in 25 ml Ethanol kurz aufgeköcht. Das schwerlösliche Produkt wird abgesaugt und aus DMAc umkristallisiert.

Ausbeute: 1.60 g (3.05 mmol, 54 %), farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: 257 °C

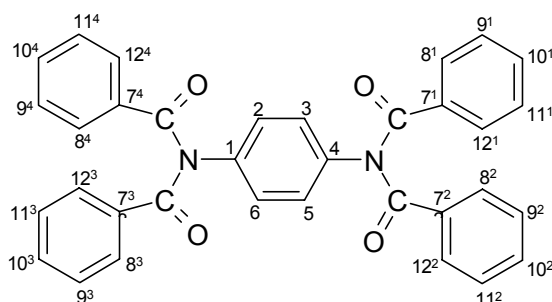
$R_f = 0.7$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3333, 3060, 1673, 1598, 1512, 1448, 1335, 1237, 1143, 908, 840, 825, 784, 728, 623 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 7.29 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.35 – 7.41 (m, 8H, H-9 $^{1-4}$, -11 $^{1-4}$), 7.52 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, H-10 $^{1-4}$), 7.69 (d, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H, H-8 $^{1-4}$, -12 $^{1-4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 128.45*, 128.92* (C-2, -3, -5, -6, -8 $^{1-4}$, -12 $^{1-4}$, -9 $^{1-4}$, -11 $^{1-4}$)⁹, 132.31 (tert, C-10 $^{1-4}$), 134.26 (quart, C-7 $^{1-4}$), 138.92 (quart, C-1, -4), 172.73 (quart, C=O).

MS (CI, 70 eV, NH $_3$): m/z (%) = 525 (13, [M+H] $^+$), 421 (34), 317 (100), 299 (6), 213 (9), 122 (17), 105 (80), 94 (11), 88 (25), 77 (10).



$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (524.58)

12.6 Umsetzung mit Diethylnatriummalonat (67)

N,N'-Bis[(2,2-bis-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamin (68)

Unter Argonatmosphäre werden zu einer Suspension aus 0.80 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.48 g (10.0 mmol) reinem NaH) in 40 ml trockenem Toluol bei RT 4.00 g

⁹ Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome C-8, C-12, C-9 und C-11 sind isochron, deshalb erscheinen hier nur zwei anstatt der drei erwarteten Signale.

(25.0 mmol) Malonsäurediethylester langsam zugetropft. Wenn das Natriumhydrid abreagiert hat, werden unter Rühren 3.53 g (10.0 mmol) N,N'-(1,4-Phenylen)-bis-benzimidssäurechlorid **20** portionsweise zugefügt. Die tiefrote Reaktionslösung wird nach beendeter Zugabe 4 h unter Rückfluß erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Lösung mit etwa 30 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende zähe, rote Substanz noch einige Stunden bei 100 °C im Vakuum belassen. Der Rückstand wird in wenig heißem Ethanol aufgenommen und das Produkt kristallisiert bei RT langsam aus.

Ausbeute: 3.30 g (5.49 mmol, 55 %), gelbe Kristalle

Schmp.: 189 °C (Lit.^[81]: 186 °C)

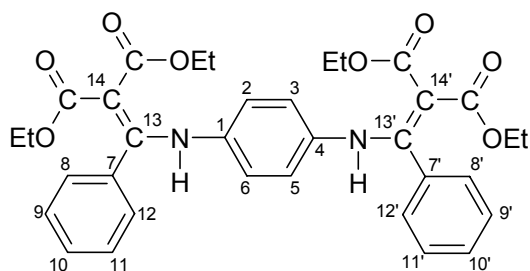
R_f = 0.9 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2935, 1722, 1650, 1610, 1595, 1575, 1516, 1461, 1363, 1276, 1214, 1141, 1075, 1024, 835, 770 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 0.81*, 1.30* (jew. t, ³J = 7.1 Hz, 6H, COOCH₂CH₃), 3.79*, 4.24* (jew. q, ³J = 7.1 Hz, 4H, COOCH₂CH₃), 6.35 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.13 – 7.32 (m, 10H, H-8, -8', -9, -9', -10, -10', -11, -11', -12, -12'), 10.97 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 13.54*, 14.36* (jew. prim, COOCH₂CH₃), 60.27*, 60.57* (jew. sek, COOCH₂CH₃), 97.72 (quart, C-14, -14'), 124.10 (tert, C-2, -3, -5, -6), 128.30*, 128.69* (jew. tert, C-8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12'), 129.49 (tert, C-10, -10'), 133.73 (quart, C-7, -7'), 135.50 (quart, C-1, -4), 160.89 (quart, C-13, -13'), 167.32*, 168.18* (jew. quart, C=O).

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 601 (48, [M+H]⁺), 555 (100), 529 (7), 508 (19), 483 (13), 309 (8), 161 (17), 105 (6).



C₃₄H₃₆N₂O₈ (600.67)

N,N'-Bis[(2-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamin (70)

Unter Argonatmosphäre wird eine Mischung aus 1.20 g (2.00 mmol) N,N'-Bis[(2,2-bis-ethoxycarbonyl-1-phenyl)-ethenyl]-1,4-phenyldiamin **68** und 1.61 g (12.0 mmol) Lithiumjodid (wasserfrei) in 50 ml 2,4,6-Collidin 2 h unter Rückfluss gerührt. Dabei bildet sich eine klare gelbe Lösung. Diese wird nach dem Abkühlen in ca. 250 ml einer verdünnten HCl-Lösung eingerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit 3.7 %iger HCl und Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.33 g (0.72 mmol, 36 %), rotgelber Feststoff

Schmp.: 135 °C

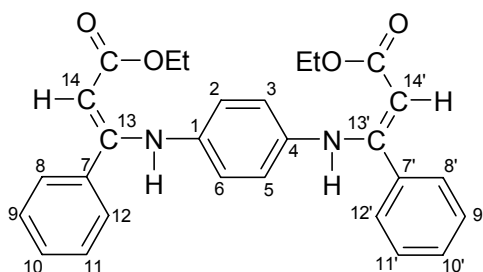
R_f = 0.95 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3246, 2974, 1656, 1610, 1696, 1575, 1516, 1478, 1362, 1276, 1173, 1101, 1037, 805, 775 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 1.29 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, COOCH₂CH₃), 4.18 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, COOCH₂CH₃), 4.92 (s, 2H, C=CH), 6.39 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.22 – 7.32 (m, 10H, H-8, -8', -9, -9', -10, -10', -11, -11', -12, -12'), 10.14 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 14.53 (prim, COOCH₂CH₃), 59.24 (sek, COOCH₂CH₃), 90.52 (tert, C-14, -14'), 122.90 (tert, C-2, -3, -5, -6), 128.26*, 128.31* (jew. tert, C-8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12'), 129.33 (tert, C-10, -10'), 135.84*, 135.89* (jew. quart, C-1, -4, -7, -7'), 159.22 (quart, C-13, -13'), 170.17 (quart, C=O).

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 457 (100, [M+H]⁺), 411 (86), 364 (8), 323 (7).



C₂₈H₂₈N₂O₄ (456.54)

12.7 Synthese von Imidsäureestern

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimidazole-4-methylphenylester) (71)

Zu einer Suspension aus 0.28 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.17 g (7.00 mmol) reinem NaH) in 20 ml trockenem DMF wird bei RT eine Lösung von 0.76 g (7.00 mmol) *p*-Kresol in 10 ml DMF getropft. Nach beendeter Zugabe lässt man das Natriumhydrid vollständig abreagieren (etwa 30 min). Es bildet sich eine klare Lösung zu der 1.06 g (3.00 mmol) des Bis-benzimidazolechlorides **20** bei RT portionsweise zugefügt werden. Man rührt 2 h, wobei sich eine gelblich-graue, trübe Lösung bildet. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml einer 1 %igen NaCl-Lösung eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Löst man bei RT in Chloroform und lässt im Gefrierschrank auskristallisieren, so erhält man farbloses, kristallines Produkt.

Ausbeute: 1.30 g (2.62 mmol, 87 %), farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: 145 °C

R_f = 0.85 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034, 2924, 2858, 1667, 1597, 1503, 1272, 1234, 1202, 1083, 1025, 904, 815, 684 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz)¹⁰: δ [ppm] = 2.27 (br. s, 6H, -CH₃), zwischen δ = 6.61 und δ = 7.86 ppm erscheint für die aromatischen Protonen ein Multiplett mit breiten, ineinander übergehenden Signalen und Signalschwerpunkten bei δ = 6.61, 6.77, 7.07, 7.30, 7.35 und 7.86 ppm; zus. 22H.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz)¹⁰: δ [ppm] = 2.23 u. 2.33 (jew. s, 3H, -CH₃), zwischen δ = 6.50 und δ = 7.91 ppm erscheint für die aromatischen Protonen ein Multiplett mit breiten, ineinander übergehenden Signalen und Signalschwerpunkten bei δ = 6.50, 6.71, 6.95, 7.04, 7.15, 7.18, 7.35 und 7.91 ppm; zus. 22H.

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 497 (100, [M+H]⁺), 389 (40), 283 (3), 179 (14), 141 (6), 108 (11).

C₃₄H₂₈N₂O₂ (496.61)

¹⁰ Siehe Abbildung 9-21, S. 86.

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimid Säure-4-nitrophenylester) (108)

Zu einer Suspension aus 0.28 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.17 g (7 mmol) reinem NaH) in 20 ml trockenem DMF werden 0.97 g (7.00 mmol) 4-Nitrophenol, gelöst in 20 ml DMF, bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt und noch soviel 4-Nitrophenol (fest) zugegeben, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr feststellbar ist. Zu der gelben Lösung werden nun 1.06 g (3.00 mmol) des Bis-benzimid Säurechlorides **20** bei RT portionsweise zugefügt. Die sich bildende gelbe Suspension wird 2 h bei RT gerührt und anschließend in 200 ml Wasser eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zur Entfernung überschüssigen 4-Nitrophenols gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das amorphe, farblose Rohprodukt wird aus DMF kristallisiert.

Ausbeute: 1.54 g (2.78 mmol, 92 %), farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: 153 °C

R_f = 0.8 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071, 2927, 2850, 1670, 1588, 1516, 1342, 1230, 1167, 1110, 1044, 1017, 852, 720 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): Ineinander übergehende breite Signale bei δ [ppm] = 6.96, 7.14, 7.45, 7.85, 8.15.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 559 (2, [M+H]⁺), 420 (100), 299 (15), 221 (17), 179 (25), 141 (22), 139 (13), 105 (48).

MS (ESI, pos. Ionen): *m/z* = 581 [M+Na]⁺, 559 [M+H]⁺, 460, 413, 389, 301; MS/MS (581): 581, 459, 420; MS/MS (559): 559, 420; MS/MS (389): 389, 250.

C₃₂H₂₂N₄O₆ (558.55)

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimid Säurepropylester) (72)

0.21 g (9.13 mmol) Natrium werden in 25 ml trockenem 1-Propanol gelöst. Anschließend werden bei 0 °C 1.06 g (3 mmol) des Bis-benzimid Säurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Zunächst wird 1 h gerührt, wobei sich der Ansatz auf RT erwärmt. Anschließend wird noch 1 h bei 60 °C gerührt. Die sandfarbene Suspension wird in 100 ml Wasser eingerührt, der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das laut Dünnschichtchromatogramm reine, amorphe Rohprodukt kann aus Ethanol kristallisiert werden.

Ausbeute: 1.06 g (2.64 mmol, 88 %), goldgelber, kristalliner Feststoff

Schmp.: 138 °C

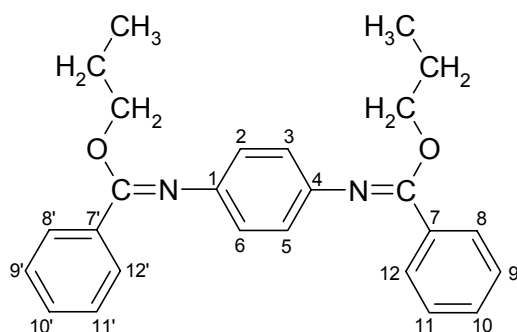
R_f = 0.85 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3026, 2970, 2888, 1646, 1496, 1460, 1385, 1280, 1254, 1117, 946, 915, 851, 782, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 1.04 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, OCH₂CH₂CH₃), 1.75 – 1.89 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 4.27 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂CH₂CH₃), 6.54 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.16 – 7.31 (m, 10H, restl. Ar-H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 10.70 (prim, OCH₂CH₂CH₃), 22.17 (sek, OCH₂CH₂CH₃), 68.12 (sek, OCH₂CH₂CH₃), 122.24 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.82 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 129.34 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 129.61 (tert, C-10, -10'), 131.82 (quart, C-1, -4), 143.57 (quart, C-7, -7'), 159.10 (quart, N=C-O).

MS (CI, 70 eV, NH₃): *m/z* (%) = 401 (100, [M+H]⁺), 359 (3), 341 (3), 316 (6), 105 (26).



C₂₆H₂₈N₂O₂ (400.52)

Ber. C 77.97

H 7.05

N 6.99

Gef. C 77.42

H 7.21

N 7.01

12.8 Synthese N-arylsubstituierter Amide via Imidsäureester und Chapman-Umlagerung

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimidazole-4-methoxyphenylester) (74)

Zu einer Suspension von 0.80 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.48 g (20 mmol) reinem NaH) in 20 ml trockenem THF werden unter Eiskühlung 2.48 g (20 mmol) 4-Methoxyphenol **73**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Das Gemisch wird 1 h gerührt, wobei es sich auf RT

erwärmt. Nun gibt man das 3.53 g (10.0 mmol) Bis-benzimid Säurechlorid **20** portionsweise hinzu und rührt zunächst 30 min bei RT und dann 1 h bei 60 °C. Die schmutziggrüne Reaktionslösung wird langsam in 300 ml Wasser gegeben und Nacht gerührt. Das Produkt fällt als blassgelber Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 5.18 g (9.80 mmol, 98 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 157 °C

R_f = 0.8 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2837, 1656, 1504, 1446, 1281, 1242, 1195, 1182, 1087, 1032, 900, 826, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 3.75 (s, 6H, OCH₃), 6.4 – 7.2 (br. m, 12H, arom. H), 7.28 – 7.36 (m, 6H, arom. H), 7.49 (br. s, 4H, arom. H).

C₃₄H₂₈N₂O₄ (528.61)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylendiamin (75)

2.00 g (3.78 mmol) des Imidsäureesters **74** werden in 10 ml Tetraethylenglykoldimethylether unter Argonatmosphäre bei 265 – 270 °C Badtemperatur 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird die dunkelgelbe Lösung in ca. 200 ml Wasser eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene graue Feststoff wird aus THF kristallisiert.

Ausbeute: 1.53 g (2.89 mmol, 76 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 225 °C

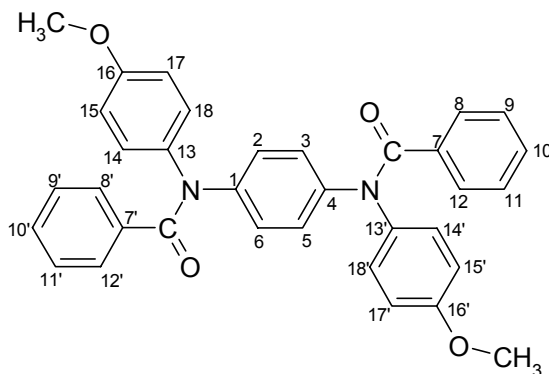
R_f = 0.7 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2928, 1653, 1509, 1338, 1295, 1247, 1108, 1030, 829, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 3.76 (s, 6H, OCH₃), 6.76 – 6.00 (AA'BB', ³J = 8.9 Hz, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.06 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.17 – 7.31 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11'), 7.39 – 7.43 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 55.43 (prim, OCH_3), 114.49 (tert, C-15, -15', C-17, -17'), 127.24*, 127.88*, 128.90*, 129.08* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -18, -18'), 130.10 (tert, C-10, -10'), 136.13 (quart, C-7, -7'), 136.47 (quart, C-13, -13'), 141.64 (quart, C-1, -4), 158.08 (quart, C-16, -16'), 170.53 (quart, $\text{C}=\text{O}$).

MS (EI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 529 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 423 (29), 210 (34), 105 (78), 73 (66).



$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (528.61)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-hydroxyphenyl)-1,4-phenyldiamin

0.53 g (1.00 mmol) des Diethers **75** werden in einer Mischung aus 7.5 ml Eisessig und 5 ml Iodwasserstoffsäure (57 %) 3 h bei 100 °C unter Rückfluß gerührt. Die tiefgelbe Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen in 75 ml 1 %ige Na_2SO_3 -Lösung eingerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene graue Rohprodukt wird in wenig Eisessig aufgenommen und vom unlöslichen Rückstand durch Filtration getrennt. Das Filtrat wird wiederum in eine 1 %ige Na_2SO_3 -Lösung eingetragen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt abschließend in etwas Ethanol digeriert, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 0.15 mg (0.30 mmol, 30 %), schwach bläulicher Feststoff

Schmp.: 338 °C (Zers.)

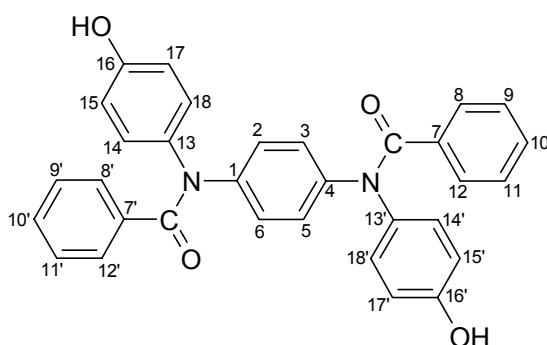
R_f = 0.45 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3220, 1628, 1508, 1459, 1362, 1262, 1214, 1103, 832, 784 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 6.65 – 7.01 (AA'BB', 3J = 8.7 Hz, 4H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.15 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.20 – 7.27 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11'), 7.30 – 7.38 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 9.45 (br. s, 2H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 115.62 (tert, C-15, -15', -17, -17'), 127.22*, 127.64*, 128.28*, 129.16* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -18, -18'), 129.52 (tert, C-10, -10'), 134.61 (quart, C-13, -13'), 136.44 (quart, C-7, -7'), 141.42 (quart, C-1, -4), 155.89 (quart, C-16, -16'), 169.56 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 500 (7, M^+), 410 (11), 396 (59), 305 (18), 291 (100), 196 (58), 183 (22), 154 (11), 108 (19), 105 (77), 77 (39).



$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (500.55)

4- (Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenol ^[90]

Zu einer Mischung aus 22.0 g (0.20 mol) Hydrochinon **51** und 1.90 g (0.01 mol) 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 200 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min 16.8 g (0.20 mol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran zugefügt. Die Lösung wird 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird zweimal mit 60 ml einer 10 %igen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether extrahiert und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es wird 1.00 g Natriumhydrogencarbonat zugefügt und die intensiv gerührte Lösung mit 13 ml Eisessig (96%) langsam angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 7.80 g (40.2 mmol, 20 %), farbloser Feststoff

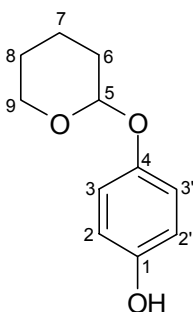
Schmp.: 158 °C (Lit.^[90]: 158 – 160 °C)

R_f = 0.7 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3309, 2953, 2883, 1512, 1441, 1360, 1258, 1220, 1201, 1182, 1129, 1104, 1024, 977, 921, 827 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.55 – 2.07 (m, 6H, H-6, -7, -8), 3.57 – 3.64 / 3.92 – 4.01 (jew. m, 1H, H-9), 5.28 (t, ^3J = 3.2 Hz, 1H, H-5), 5.64 (br. s, 1H, OH), 6.67 – 6.92 (AA'BB', ^3J = 8.9 Hz, 4H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 18.91 (sek, C-7), 25.24 (sek, C-8), 30.51 (sek, C-6), 62.26 (sek, C-9), 97.66 (tert, C-5), 116.06 (tert, C-3, -3'), 118.21 (tert, C-2, -2'), 150.69*, 150.86* (quart, C-1, -4).



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.23)

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis-benzimid säure-bis[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-ester (76)

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Suspension von 0.80 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.48 g (20 mmol) reinem NaH) in 20 ml trockenem THF bei 0 °C eine Lösung von 3.88 g (20.0 mmol) des 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenols in 30 ml THF getropft. Anschließend wird 2 h bei RT gerührt. Es bildet sich eine tiefgrüne Lösung, zu der 3.53 g (10.0 mmol) des Bis-benzimid säurechlorides **20** bei Raumtemperatur portionsweise zugefügt werden. Die Suspension wird 2 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Das Filtrat wird über Nacht kühl gelagert, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit etwas THF gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird etwas eingengt und nachfallendes Produkt ebenfalls durch Absaugen isoliert.

Ausbeute: 2.70 g (4.0 mmol, 40 %), blassgelber Feststoff

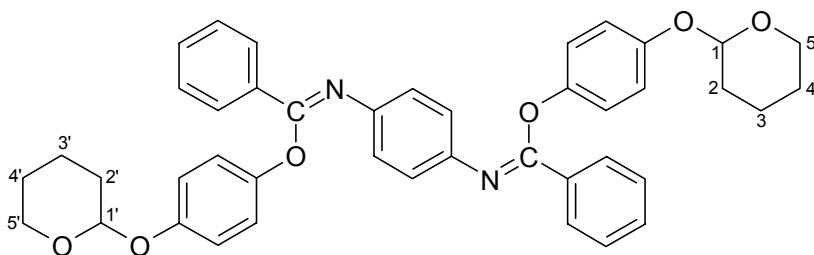
Schmp.: 159 °C

R_f = 0.8 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2944, 2873, 1658, 1502, 1278, 1235, 1194, 1111, 1085, 1024, 968, 921, 827 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.56 – 2.04 (m, 12H, H-2, -2', -3, -3', -4, -4'), 3.55 – 3.59 / 3.86 – 3.93 (jew. m, 2H, H-5, -5'), 5.30 (s, 2H, H-1, -1'), 6.4 – 8.1 (Multipllettstruktur mit z.T. br. Signalen, zus. 22H, aromat. H).

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 669 (1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 585 (3), 501 (7), 475 (9), 391 (31), 283 (5), 195 (6), 179 (9), 110 (35), 104 (9), 85 (100).



$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ (668.79)

Hydrolyse des $\text{N,N}'$ -(1,4-Phenylen)-bis-benzimidazole-4,4'-diyl bis[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl]-esters (**76**)

0.50 g (0.75 mmol) des geschützten Bis-benzimidazoleesters **76** werden in 30 ml THF gelöst und nach Zugabe von 8 ml 3.7 %iger HCl-Lösung über Nacht bei RT gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung zeigt neben einem intensiven Startfleck ein Hauptprodukt bei $R_f = 0.65$ und ein Nebenprodukt bei $R_f = 0.5$. Die gelbe Lösung wird in 250 ml Wasser eingerührt und das auskristallisierende farblose Produkt nach einiger Zeit abgesaugt, getrocknet und als Benzoesäure-4-hydroxyphenylester **77** identifiziert.

Ausbeute: 0.24 g (1.13 mmol), farbloser, flockiger Feststoff

Schmp.: 162 °C (Lit.^[88]: 164 °C)

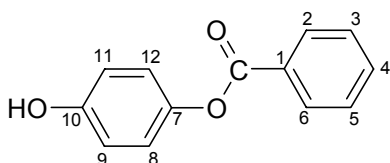
$R_f = 0.65$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3457, 3066, 1715, 1598, 1509, 1445, 1282, 1190, 1089, 1066, 1026, 877, 817, 713 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 6.80 – 7.09 (AA'BB', 3J = 8.9 Hz, 4H, H-8, -9, -11, -12), 7.56 – 7.62 (m, 2H, H-3, -5), 7.70 – 7.77 (m, 1H, H-4), 8.10 (dd, 3J = 7.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2H, H-2, -6), 9.47 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 115.59 (tert, C-9, -11), 122.43 (tert, C-8, -12), 128.82 (tert, C-3, -5), 129.13 (quart, C-1), 129.58 (tert, C-2, -6), 133.74 (tert, C-4), 142.68 (quart, C-7), 155.10 (quart, C-10), 164.87 (quart, C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214 (18, M^+), 105 (100), 77 (63).



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (214.22)

3,10-Diaza-3,10-didehydro-19-dimethyl-1,12-dioxa-2,11-diphenyl-[3.3.1]-paracyclophan (79)

0.80 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.48 g (20 mmol) reinem NaH) werden in 20 ml THF suspendiert. Bei 0 °C tropft man eine Lösung von 4.57 g (20 mmol) Bisphenol A **7** in 25 ml THF zu. Die Lösung wird 30 min gerührt, wobei sie sich auf RT erwärmt. Zu der farblosen Suspension gibt man nun 3.53 g (10 mmol) des Bis-benzimidssäurechlorides **20** portionsweise zu und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Die schmutzig-grüne Suspension wird über Nacht bei RT stengelassen. Die Suspension wird abgesaugt und der Rückstand mit THF gewaschen. Das klare Filtrat wird bei 8 °C über Nacht im Kühlschrank gelagert, wobei überschüssiges Bisphenol A **7** auskristallisiert. Dieses wird wiederum abfiltriert und das klare, rötliche Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in der Hitze in DMF gelöst, und das Produkt kristallisiert langsam in der Kälte aus.

Ausbeute: 0.40 g (0.79 mmol, 8 %), grünlich-gelbe Kristalle

Schmp.: 284 - 286 °C

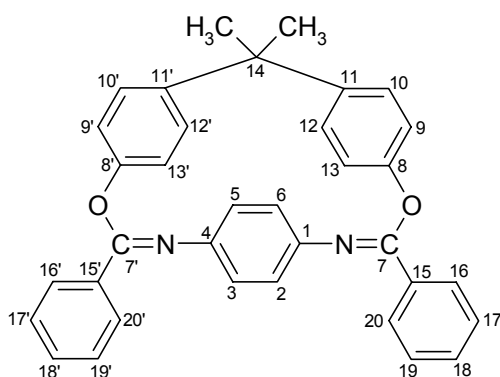
R_f = 0.9 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3039, 2965, 2873, 1648, 1503, 1449, 1227, 1176, 1051, 1023, 829, 696 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.82 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 6.61 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.67 – 7.03 (AA'BB', $^3\text{J} = 8.8$ Hz, 8H, H-9, -9', -10, -10', -12, -12', -13, -13'), 7.40 – 7.54 (m, 6H, H-17, -17', -18, -18', -19, -19'), 8.13 (d, $^3\text{J} = 7.1$ Hz, 4H, H-16, -16', -20, -20').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 24.84 (prim, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 41.69 (quart, C-14), 116.91 (tert, C-9, -9', -13, -13'), 122.40 (tert, C-2, -3, -5, -6), 125.57*, 128.41*, 128.89* (jew. tert, C-10, -10', -12, -12', -16, -16', -17, -17', 19, -19', -20, -20'), 131.73 (tert, C-18, -18'), 134.00 (quart, C-1, -4), 140.99 (quart, C-11, -11'), 145.28 (C-7, -7'), 151.10 (quart, C-8, -8').

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 551 (6, $\text{M}^+ + \text{C}_3\text{H}_7$), 508 (100, M^+), 493 (17), 179 (22), 141 (25), 83 (35).



$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (508.62)

N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimidazole-4-formylphenylester) (81)

Unter Argonatmosphäre werden 1.20 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.72 g (30.0 mmol) reinem NaH) in 30 ml trockenem THF suspendiert. Bei 0 °C wird eine Lösung von 3.66 g (30 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd **80** in 30 ml THF zugetropft. Die Lösung wird auf RT erwärmt und 1 h gerührt. 5.30 g (15.0 mmol) des Bis-benzimidazolechlorides **20** werden portionsweise zugefügt und die Reaktionslösung anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Die grünlich-gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen in etwa 500 ml Wasser eingetragen. Nach Rühren über Nacht im offenen Becherglas wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das blassgelbe Rohprodukt wird aus Isopropanol kristallisiert.

Ausbeute: 6.87 g (13.1 mmol, 87 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 139 - 141 °C

R_f = 0.6 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066, 2823, 2736, 1700, 1655, 1598, 1502, 1448, 1221, 1158, 1040, 1017, 855, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 6.94 (br. s, 8H, arom. H), 7.34 – 7.44 (m, 7H, arom. H), 7.74 (br. s, 7H, arom. H), 9.86 (s, 2H, CHO).

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 525 (11, [M+H]⁺), 403 (100), 299 (16), 283 (16), 207 (13), 179 (17), 141, (13), 123 (69), 105 (23).

C₃₄H₂₄N₂O₄ (524.58)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-formylphenyl)-1,4-phenyldiamin (82)

6.00 g (11.4 mmol) des Imidsäureesters **81** werden unter Argonatmosphäre 2 h bei 250 °C in der Schmelze gerührt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in CHCl₃/Aceton (10:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt wird aus Isopropanol kristallisiert.

Ausbeute: 4.41 g (8.41 mmol, 74 %), blassgelber Feststoff

Schmp.: 205 - 207 °C

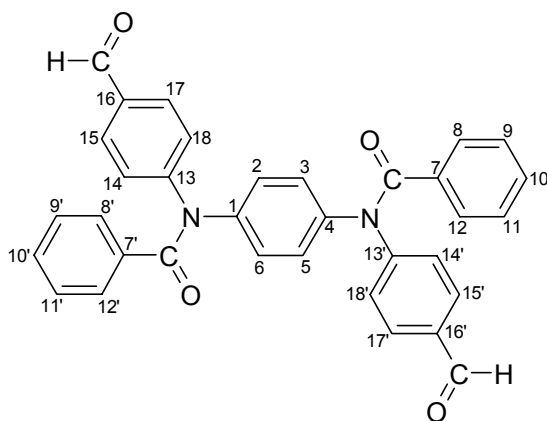
R_f = 0.5 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1697, 1665, 1598, 1503, 1324, 1211, 1167, 1106, 827, 785, 711 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 7.08 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.23 – 7.82 (AA'BB', 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.24 – 7.39 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11'), 7.41 – 7.45 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 9.94 (s, 2H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 127.24*, 128.72*, 129.20*, 129.69* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 130.58 (tert, C-10, -10'), 131.00 (quart, C-16, -16'), 133.89 (quart, C-7, -7'), 141.69 (quart, C-2, -5), 148.81 (quart, C-13, -13'), 170.58 (quart, N-C=O), 190.84 (tert, CHO).

MS (DCI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 525 (24, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 474 (8), 421 (21), 341 (6), 317 (9), 208 (6), 123 (17), 105 (100).



$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (524.58)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-hydroxymethylphenyl)-1,4-phenyldiamin (**83**)

0.36 g (1.00 mmol) NaBH_4 werden in 10 ml einer THF/Ethanol-Mischung (1:1) suspendiert und 1.05 g (2.00 mmol) des Dialdehydes **82** bei RT zugefügt. Nach 30 min wird das überschüssige NaBH_4 durch Zugabe von 3.7 %iger HCl hydrolysiert. Das Produkt wird durch Wasserzugabe ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es kann aus DMF/ H_2O (3:1) kristallisiert werden.

Ausbeute: 0.81 g (1.53 mmol, 76 %), blassgelber Feststoff

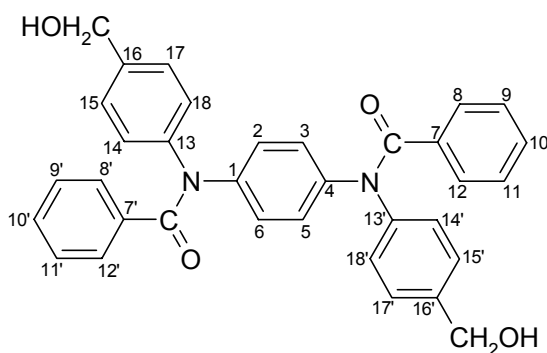
Schmp.: 252 °C

R_f = 0.6 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$, 1:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447, 3061, 2872, 1638, 1508, 1340, 1054, 805, 716 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 4.44 (d, 3J = 5.7 Hz, 4H, CH_2OH), 5.16 (t, 2H, 3J = 5.7 Hz, CH_2OH), 7.13 – 7.40 (m, 22H, aromat. CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 62.24 (sek, CH_2OH), 127.04*, 127.41*, 127.75*, 127.82*, 128.41* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -15, -15', -16, -16', -17, -17', -18, -18'), 129.83 (tert, C-10, -10'), 133.12 (quart, C-7, -7'), 140.86*, 141.50*, 141.84* (jew. quart, C-1, -4, -13, -13', -16, -16'), 169.56 (quart, C=O).



$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (530.60)

N,N'-(1,4-Phenylene)-bis(benzimidazole-4-ethoxycarbonylphenylester) (84)

Zu einer Suspension von 0.80 g Natriumhydrid (60 %ig, entspr. 0.48 g (20.0 mmol) reinem NaH) in 20 ml trockenem THF wird bei 0 °C eine Lösung von 3.32 g (20.0 mmol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester **59** in 20 ml THF getropft. Die sich bildende farblose Suspension wird 30 Minuten gerührt und dabei auf RT erwärmt. Anschließend werden 3.53 g (10 mmol) N,N'-(1,4-Phenylene)-bis-benzimidazolechlorid **20** portionsweise bei RT zugefügt und die Suspension 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die schmutzigrüne, trübe Reaktionslösung in etwa 300 ml Wasser eingerührt. Zunächst sondert sich eine zähflüssige Substanz ab, die sich nach Rühren über Nacht im offenen Becherglas als farbloser Feststoff absaugen lässt. Das so erhaltene Produkt ist dünnschichtchromatographisch nahezu rein und kann aus Isopropanol kristallisiert werden.

Ausbeute: 5.88 g (9.60 mmol, 96 %), farbloser Feststoff

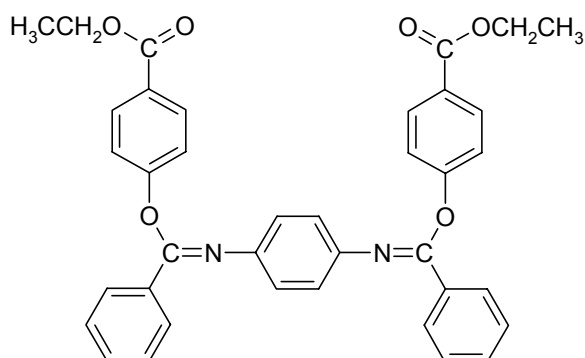
Schmp.: 158 °C

R_f = 0.8 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3333, 2980, 1711, 1658, 1598, 1502, 1276, 1206, 1159, 1109, 1078, 1015, 915, 842, 771, 696 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.35 (t, ^3J = 7.1 Hz, 6H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.33 (q, ^3J = 7.1 Hz, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.91 (br.s, 8H, arom. H), 7.32 – 7.41(m, 6H, arom. H), 7.93 (br.s, 8H, arom. H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 612 (5, M^+), 447 (100), 283 (4), 252 (5), 179 (26), 166 (5), 141 (36), 121 (18).



$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (612.68)

N,N'-(1,3-Phenylene)-bis(benzimidazole-4-ethoxycarbonylphenylester) (84)

Die Durchführung erfolgt analog zum N,N'-(1,4-Phenylene)-bis(benzimidazole-4-ethoxycarbonylphenylester) **85**. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat zunächst am Rotationsverdampfer, dann im Ölpumpenvakuum weitestgehend eingengt. Dabei erstarrt das Produkt zunehmend und verbleibt schließlich als grau-weiße duktile Substanz. Da das Produkt eine geringe Kristallisationstendenz aufweist, wird das Rohprodukt direkt zur Chapman-Umlagerung eingesetzt.

R_f = 0.8 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-ethoxycarbonylphenyl)-1,3-phenyldiamin (86)

3.06 g (5.00 mmol) N,N'-(1,3-Phenylene)-bis(benzimidazole-4-ethoxycarbonylphenylester) **84** werden 2 h bei 250 °C in der Schmelze gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff gemörsert und aus Isopropanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.82 g (4.60 mmol, 92 %), farbloser Feststoff

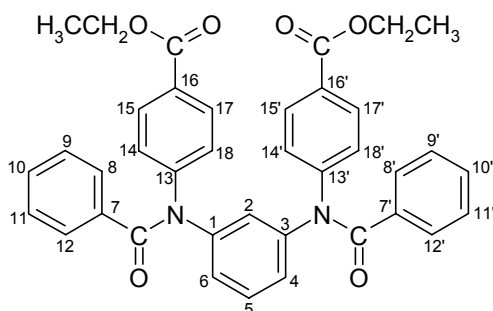
Schmp.: 123 - 125 °C

R_f = 0.65 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2982, 1712, 1669, 1597, 1323, 1277, 1177, 1104, 1022, 770, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 1.39 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, COOCH₂CH₃), 4.37 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, COOCH₂CH₃), 6.83 (t, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H-2), 6.99 – 7.92 (AA'BB', ³J = 8.6 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 6.99 – 7.01 (m, 2H, H-4, -6), 7.22 – 7.26 (m, 5H, H-5, -9, -9', -11, -11'), 7.35 – 7.38 (m, 6H, H-8, -8', -10, -10', -12, -12').

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.77 MHz): δ [ppm] = 14.33 (prim, COOCH₂CH₃), 61.12 (sek, COOCH₂CH₃), 126.04 (tert, C-4, -6), 126.35 (tert, C-14, -14', -18, -18'), 127.99 (quart, C-16, -16'), 128.07 (tert, C-2), 128.16*, 129.14*, 130.51* (jew. tert, C-8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -15, -15', -17, -17'), 130.20 (tert, C-5), 130.71 (tert, C-10, -10'), 135.29 (quart, C-7, -7'), 144.23 (C-1, -4), 147.12 (quart, C-13, -13'), 165.79 (quart, COOCH₂CH₃), 170.00 (quart, N-C=O).



C₃₈H₃₂N₂O₆ (612.68)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-ethoxycarbonylphenyl)-1,4-phenyldiamin (87)

3.06 g (5 mmol) N,N'-(1,4-Phenylen)-bis(benzimid säure-4-ethoxycarbonylphenylester) **85** werden 30 Minuten bei 250 °C in der Schmelze gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff gemörsert und mit wenig Isopropanol aufgeköcht. Der so erhaltene blassgelbe Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und aus DMF umkristallisiert.

Ausbeute: 2.57 g (4.2 mmol, 84 %), blassgelbe Kristalle

Schmp.: 128 °C

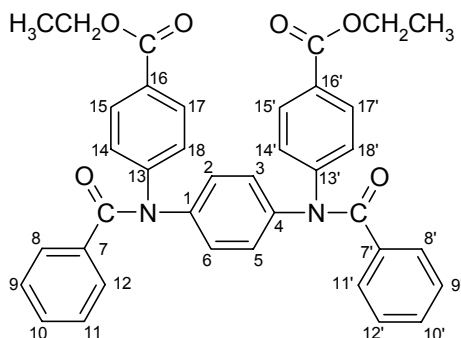
$R_f = 0.65$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061, 2978, 1716, 1655, 1604, 1510, 1315, 1277, 1178, 1112, 1019, 854, 791, 769, 703\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.37 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.35 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 7.07 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.13 – 7.97 (AA'BB', $^3J = 8.6$ Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.20 – 7.26 (m, 4H, H-9, -9', -11, -11'), 7.31 – 7.37 (m, 2H, H-10, -10'), 7.41 – 7.45 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12').

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 14.32 (prim, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 61.12 (sek, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 126.87*, 128.11*, 128.29*, 129.20*, 130.56* (jew. tert, C-8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 128.25 (quart, C-16, -16'), 130.79 (tert, C-10, -10'), 135.43 (quart, C-7, -7'), 141.67 (quart, C-1, -4), 147.55 (quart, C-13, -13'), 165.77 (quart, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 170.54 (quart, N-C=O).

MS (CI, 70 eV, NH_3): m/z (%) = 613 (4, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 509 (8), 405 (6), 122 (7), 105 (11), 74 (100).



$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (612.68)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Esterspaltung der Carbonsäureethylester mit Lithiumiodid

Unter Schutzgasatmosphäre werden 2.00 mmol der Carbonsäureethylesterkomponente **86** bzw. **87** mit 0.80 g (6.00 mmol) wasserfreiem Lithiumiodid (1.5 mmol pro Estergruppe) in 40 ml 2,4,6-Collidin (abs.) 4 h unter Rückfluß auf etwa 180 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch in ca. 250 ml eisgekühlte 2 – 4 molare HCl eingerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit verd. HCl und Wasser gewaschen und getrocknet.

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-carboxyphenyl)-1,3-phenyldiamin (88)

Ansatz: 1.23 g (2.00 mmol) N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-ethoxycarbonylphenyl)-1,3-phenyldiamin **86**.

Ausbeute: 0.94 g (1.68 mmol, 84 %), schwach grauer Feststoff

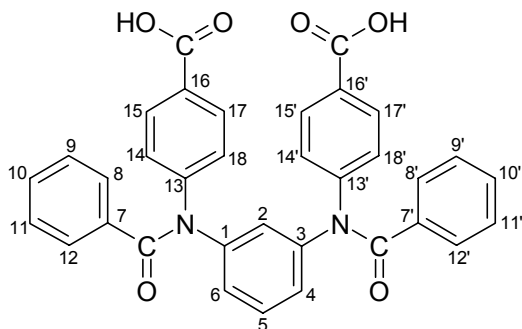
Schmp.: 294 °C (Zers.)

R_f = 0.05 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449, 3062, 2648, 1694, 1671, 1486, 1421, 1328, 1287, 1176, 1102, 1021, 845, 789, 705 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 7.05 – 7.88 (AA'BB', ³J = 8.5 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.11 – 7.25 (m, 3H, H-4, -5, -6), 7.28 – 7.39 (m, 11H, H-2, -8, -8', -9, -9', -10, -10', -11, -11', -12, -12'), 13.00 (br. s, COOH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 125.03 (tert, C-2), 126.27 (tert, C-14, -14', -18, -18'), 126.80 (tert, C-4, -6), 127.82*, 128.53*, 129.93* (tert, C-8, -8', 9, -9', -11, -11', -12, -12', -15, -15', -17, -17'), 127.96 (quart, C-16, -16'), 129.20 (tert, C-5), 130.03 (tert, C-10, -10'), 135.68 (quart, C-7, -7'), 143.66 (quart, C-1, -3), 146.71 (quart, C-13, -13'), 166.57 (quart, COOH), 169.48 (quart, N-C=O).



C₃₂H₂₄N₂O₆ (556.57)

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-carboxyphenyl)-1,4-phenyldiamin (89)

Ansatz: 1.23 g (2.00 mmol) N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis(4-ethoxycarbonylphenyl)-1,4-phenyldiamin **87**. Das Produkt wird aus Isopropanol kristallisiert.

Ausbeute: 0.98 g (1.76 mmol, 88 %), blassgelber, kristalliner Feststoff

Schmp.: 289 °C (Zers.)

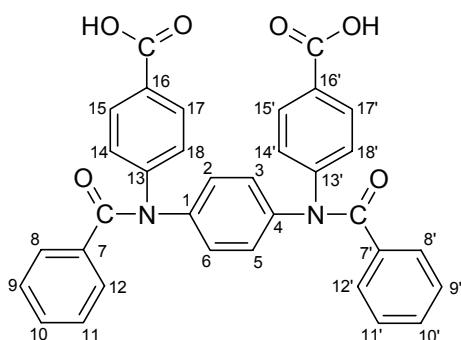
R_f = 0.1 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3324, 3062, 2971, 1699, 1640, 1601, 1508, 1332, 1274, 1182, 1097, 855, 791, 774, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 7.19 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 7.25 – 7.90 (AA'BB', ³J = 8.5 Hz, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 7.30 – 7.42 (m, 14H, H-8, -8', -9, -9', -10, -10', -11, -11', -12, -12'), 12.92 (br. s, 2H, COOH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125.8 MHz): δ [ppm] = 127.14*, 127.88*, 128.59*, 128.62*, 130.14* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6, -8, -8', -9, -9', -11, -11', -12, -12', -14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18'), 128.30 (quart, C-16, -16'), 130.24 (tert, C-10, -10'), 135.60 (quart, C-7, -7'), 141.33 (quart, C-1, -4), 147.15 (quart, C-13, -13'), 166.57 (quart, COOH), 169.61 (quart, N-C=O)

MS (EI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 613 (8, [M + C₄H₉]⁺), 557 (12, [M+H]⁺), 317 (4), 162 (11), 122 (100), 105 (39), 91 (17), 85 (19).



C₃₂H₂₄N₂O₆ (556.57)

12.9 Umsetzung des Bis-benzimid Säurechlorides **20** mit aromatischen Aminen

N²,N^{2'}-Bis(4-methylphenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (92)

Zu einer Lösung von 2.35 g (22.0 mmol) 4-Methylanilin **90** in 50 ml trockenem DMF werden bei RT portionsweise 3.53 g (10.0 mmol) des Bis-benzimid Säurechlorides **20** zugefügt. Die Suspension wird 2 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die abgekühlte Lösung in ca. 100 ml Ammoniakwasser (ca. 5 %ig) eingerührt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation erfolgt aus Aceton.

Ausbeute: 2.40 g (4.85 mmol, 49 %), blassgelbe Kristalle

Schmp.: 233 - 234 °C

R_f = 0.2 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3315, 3022, 2918, 1632, 1598, 1503, 1403, 1328, 1219, 1099, 920, 825, 757, 702 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz)¹¹: δ [ppm] = 2.25 (s, 6H, -CH₃), 6.7 – 7.2 (br. m, 11H, arom. H), 7.22 – 7.37 (m, z.T. br., 11H, arom. H).

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 494 (15, M⁺), 388 (4), 301 (26), 209 (22), 194 (100), 180 (10), 107 (96), 104 (50).

C₃₄H₃₀N₄ (494.64)

N²,N^{2'}-Dimethyl-N²,N^{2'}-diphenyl-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (93)

Zu einer Lösung von 4.29 g (40.0 mmol) N-Methylanilin **91** in 50 ml trockenem DMF werden bei RT portionsweise 3.53 g (10.0 mmol) des Bis-benzimid Säurechlorides **20** gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in 200 ml Ammoniakwasser (ca. 5 %ig) eingerührt. Der ausgefallene blassgelbe Feststoff wird abgesaugt und aus DMF kristallisiert.

Ausbeute: 3.82 g (7.72 mmol, 77 %), gelbe Kristalle

¹¹ Siehe Abb. 9-36, S. 103

Schmp.: 265 - 266 °C (Lit.^[111]: 264 °C)

R_f = 0.3 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

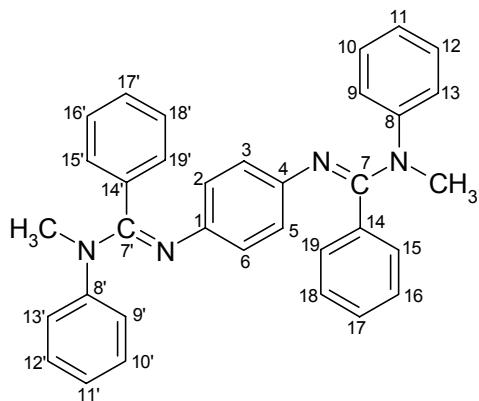
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3022, 2966, 2902, 1610, 1590, 1574, 1490, 1356, 1304, 1223, 1111, 1025, 999, 896, 841, 770, 705 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz)¹²: δ [ppm] = 3.38 (s, 6H, N-CH₃), 6.16 (s, 4H, Ar_{disubst.}-H), 6.90 – 7.15 (m, 20H, Ar_{phenyl}-H).

¹H-NMR (Pyridin-d₅, 250 MHz): δ [ppm] = 3.57 (s, 6H, N-CH₃), 6.69 (s, 4H, Ar_{disubst.}-H), 6.93 – 7.20 (m, 20H, Ar_{phenyl}-H).

¹³C-NMR (Pyridin-d₅, 62.9 MHz): δ [ppm] = 40.25 (prim, N-CH₃), 123.07 (tert, C-2, -3, -5, -6), 123.81 (tert, C-11, -11'), 127.41*, 127.97*, 129.05*, 130.78* (jew. tert, C-9, -9', -10, -10', -12, -12', -13, -13', -15, -15', -16, -16', -18, -18', -19, -19'), 128.33 (tert, C-17, -17'), 134.51 (C-14, -14'), 145.55*, 147.09* (jew. quart, C-1, -4, -8, -8'), 159.17 (quart, C-7, -7').

MS (CI, 70 eV, Isobutan): m/z (%) = 494 (20, M⁺), 388 (12), 108 (100), 107 (85), 106 (63), 105 (20), 104 (38), 94 (10).



C₃₄H₃₀N₄ (494.64)

Ber.: C 82.56 H 6.11 N 11.33

Gef.: C 82.18 H 6.28 N 11.37

¹² Siehe Abb. 9-35, S. 102

4-Nitrophenylacetat

Synthese analog *Organikum*^[112]

Ansatz: 13.91 g (0.10 mol) 4-Nitrophenol, 40 ml Essigsäureanhydrid

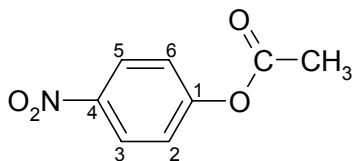
Ausbeute: 17.8 g (98.3 mmol, 98 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 80 °C (Lit.^[113]: 79 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3114, 3086, 2853, 1764, 1614, 1591, 1519, 1487, 1348, 1195, 1158, 1104, 1014, 917, 868, 747, 703 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 2.32 (s, 3H, CH₃), 7.27 – 8.28 (AA'BB', ³J = 9.3Hz, 4H, arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 21.08 (prim, CH₃), 122.47 (tert, C-2, -6), 125.20 (tert, C-3, -5), 145.38 (quart, C-4), 155.44 (quart, C-1), 168.37 (quart, C=O).



C₈H₇NO₄ (181.15)

4-Aminophenylacetat

7.25 g (40.0 mmol) 4-Nitrophenylacetat werden in 80 ml Ethanol gelöst, mit einer Spatelspitze Pd/C versetzt und in einer Hydrierapparatur bei 3.5 bar H₂-Druck 2.5 h hydriert. Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel in eine externe Kühlfalle einkondensiert. Das Rohprodukt wird aus wenig Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 5.26 g (34.8 mmol, 87 %), farbloser Feststoff

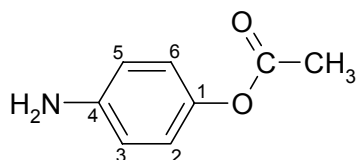
Schmp.: 75 °C (Lit.^[114]: 75 °C)

R_f = 0.5 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429, 3358, 3219, 1747, 1623, 1508, 1433, 1376, 1228, 1197, 1125, 1050, 1019, 952, 913, 842, 722 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 2.24 (s, 3H, CH_3), 3.54 (br. s, 2H, NH_2), 6.61 – 6.87 (AA'BB', $^3J = 8.7$ Hz, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 21.04 (prim, CH_3), 115.59 (tert, C-3, -5), 122.12 (tert, C-2, -6), 142.86 (quart, C-1), 144.29 (quart, C-4), 170.08 (quart, C=O).



$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (151.16)

$\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Bis(4-acetoxyphenyl)- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (96)

Zu einer Lösung von 3.02 g (20.0 mmol) 4-Aminophenylacetat in 40 ml trockenem DMF werden bei RT 3.53 g (10.0 mmol) des Bis-benzimidisäurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Die Mischung wird 2 h bei 60 °C gerührt und die rötlich-gelbe Lösung nach dem Abkühlen in etwa 250 ml verdünntes Ammoniakwasser eingerührt. Der ausgefallene blassgelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Methanol aufgekocht und das nichtlösliche, farblose Produkt abgesaugt. Kristallisation aus DMF.

Ausbeute: 3.63 g (6.23 mmol, 62 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 257 °C

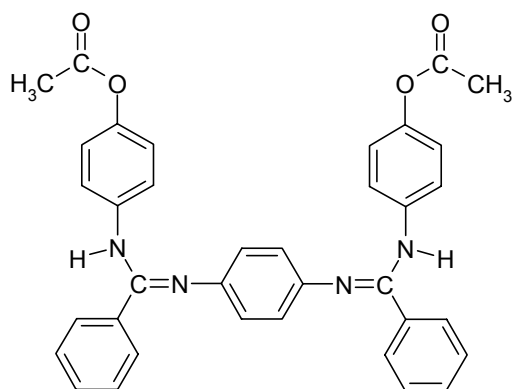
$R_f = 0.6$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3273, 3133, 3059, 1759, 1626, 1556, 1514, 1498, 1407, 1338, 1215, 1192, 1037, 909, 836, 699 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 2.17 u. 2.24 (jew. s, 3H, CH_3), 6.25 (s, 1H, arom. H), 6.54 (m, 3H, arom. H), 6.76 (m, 2H, arom. H), 7.01 (m, 2H, arom. H), 7.21 – 7.38 (m, 8H, arom. H), 7.45 – 7.86 (m, 4H, arom. H), 8.92, 9.05, 9.07, 9.15 (jew. s, zus. 2H, NH).

MS (DCI, 70 eV, NH_3): m/z (%) = 583 (< 1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 240 (7), 183 (9), 169 (24), 152 (87), 106 (56), 94 (100), 79 (97).

MS (MALDI, 70 eV, THAP): 621 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 605 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 583 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



C₃₆H₃₀N₄O₄ (582.66)

Ber.: C 69.21 H 6.08 N 11.53

Gef.: C 69.66 H 5.96 N 10.87

N²,N^{2'}-Bis(4-hydroxyphenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (95)

a) Durch Entfernung der Acetyl-Schutzgruppen von N²,N^{2'}-Bis(4-acetoxyphenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (96)

Eine Suspension aus 0.87 g (1.50 mmol) der diacetylierten Verbindung **96** in 20 ml 10 %iger KOH/Ethanol – Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Die erhaltene grünlich-gelbe, trübe Lösung wird mit etwas verd. HCl versetzt, so dass sie nur noch mäßig basisch ist (etwa pH 10). Man versetzt mit etwa 20 ml H₂O und filtriert den nichtlöslichen Rückstand ab. Die klare, gelbe Lösung wird mit etwas Aceton versetzt der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Das klare Filtrat wird am Rotationsverdampfer im Vakuum etwas eingengt. Die basische Lösung wird unter Rühren langsam mit halbkonzentrierter HCl versetzt, wobei nahe des Neutralpunktes ein voluminöser Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

b) Durch Umsetzung des Bis-benzimidinsäurechlorides **20** mit 4-Aminophenol (**61**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.20 g (11.0 mmol) 4-Aminophenol **61** in 25 ml trockenem DMF werden portionsweise unter intensivem Rühren 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidinsäurechlorides **20** zugegeben. Die sich bildende Lösung wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Dabei fällt zunehmend ein gelblicher Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt, mit DMF gewaschen und getrocknet. Um das so vorliegende Hydrochlorid des Amidins in das

freie Amidin zu überführen wird das Rohprodukt in 150 ml einer 10 %igen NaOH gelöst und langsam mit halbkonzentrierter HCl - Lösung versetzt. Das im schwach basischen ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die nach Methode a) und b) erhaltenen Rohprodukte werden aus DMF/H₂O (5:2) kristallisiert.

Ausbeuten: Methode a) 0.60 g (1.20 mmol, 80 %), blassgelber Feststoff

Methode b) 2.32 g (4.65 mmol, 93 %), blassgelber Feststoff

Schmp.: 249 - 251 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054, 2763, 1669, 1623, 1573, 1512, 1359, 1273, 1232, 1167, 1109, 830, 763, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): Ineinander übergehende breite Signale für die aromatischen Protonen mit Maxima bei δ [ppm] = 6.65, 6.89, 7.51, 7.95, 8.16. Breite Signale für die NH- und OH-Protonen bei δ [ppm] = 9.08, 9.81, 10.00, 11.81.

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 499 (< 1, [M+H]⁺), 408 (6), 305 (100), 214 (17), 196 (27).

MS (MALDI, 70 eV, THAP): m/z (%) = 499 (100, [M+H]⁺), 408 (15).

C₃₂H₂₆N₄O₂ (498.58)

N²,N^{2'}-Bis(4-carboxyphenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (106)

a) Durch Umsetzung mit 4-Amino-trimethylsilylbenzoat 104 und Abspaltung der Schutzgruppe

Zu einer Lösung von 2.09 g (10.0 mmol) 4-Amino-trimethylsilylbenzoat **104** in 80 ml trockenem THF werden 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidisäurechlorides **20** bei RT portionsweise zugefügt. Die Lösung wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die auf RT abgekühlte, gelartige Masse zur Abspaltung der Schutzgruppen 2 h in 250 ml einer 10 %igen HCl-Lösung gerührt. Dabei bildet sich eine gelbe Lösung, die zur Abtrennung von ungelösten Produkten filtriert wird. Das klare Filtrat wird nun unter gutem Rühren zunächst vorsichtig mit festem NaOH versetzt. Beim Anzeichen der Bildung eines Feststoffes wird mit verdünnter NaOH-Lösung weiter neutralisiert. Noch im schwach sauren pH-Bereich bildet

sich ein gelber Niederschlag. Wird zuviel NaOH zugegeben, so löst sich der Niederschlag wieder auf und kann dann durch Ansäuern zurückerhalten werden.

Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet.

b) Durch direkte Umsetzung mit 4-Aminobenzoesäure (62)

Zu einer Lösung von 1.51 g (11.0 mmol) 4-Aminobenzoesäure **62** in 30 ml trockenem DMF werden unter intensivem Rühren bei RT 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidäurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Die Suspension wird auf 60 °C erhitzt, wobei sich eine tiefgelbe Lösung bildet. Nach 2 h wird die abgekühlte Lösung auf 80 ml einer 10 %igen HCl-Lösung gegeben. Die Lösung wird filtriert, wobei 160 mg eines Feststoffes gewonnen werden, bei dem es sich laut Dünnschichtchromatogramm um N,N'-(1,4-Phenylen)dibenzamid **18** handelt. Das klare, gelbe Filtrat wird zunächst mit festem NaOH, dann langsam mit 10 %iger NaOH-Lösung versetzt. Dabei fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die nach Methode a) und b) erhaltenen Rohprodukte werden aus DMF/H₂O (5:2) kristallisiert.

Ausbeuten: Methode a) 2.10 g (3.79 mmol, 76 %), gelber Feststoff

Methode b) 1.89 g (3.41 mmol, 68 %), gelber Feststoff

Schmp.: 309 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3264, 3064, 2909, 1697, 1639, 1595, 1563, 1512, 1406, 1340, 1247, 1216, 1168, 1099, 1027, 952, 705 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): Multipletstruktur mit z.T. breiten Signalen und Signalschwerpunkten bei δ [ppm] = 6.68, 7.32, 7.34, 7.71.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 555 (< 1, M⁺), 435 (8), 316 (17), 299 (17), 241 (35), 224 (57), 180 (10), 137 (33), 122 (100), 120 (41).

MS (MALDI, 70 eV, DHB): m/z (%) = 577 (28, [M+Na]⁺), 555 (100, [M+H]⁺), 459 (6), 436 (7), 332 (5).

C₃₄H₂₆N₄O₄ (554.61)

N²,N^{2'}-Bis(4-aminophenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (107)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.16 g (20.0 mmol) 1,4-Phenylendiamin **5** in 25 ml trockenem DMF werden 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidssäurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Die Lösung wird zunächst 30 min bei 0 °C gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Nach 1 h trübt sich die Lösung durch die Bildung eines voluminösen Niederschlages. Nach Rühren über Nacht wird die dickflüssige Suspension in 200 ml einer etwa 5 %igen NH₃-Lösung eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Je nach Qualität des eingesetzten 1,4-Phenylendiamins **5** erhält man einen braunen bis blassgelben Feststoff als Rohprodukt. Die Kristallisation erfolgt aus Dioxan.

Ausbeute: 2.06 g (4.15 mmol, 83 %), schwach gelblicher Feststoff

Schmp.: 131 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3347, 3313, 3027, 2961, 2858, 1623, 1597, 1557, 1502, 1337, 1255, 1214, 1116, 869, 841, 702 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 4.68 (br. s, 4H, NH₂), Multiplettstruktur mit z. T. breiten Signalen und Signalschwerpunkten bei δ [ppm] = 6.44, 7.24, 7.27, 7.29, 7.46, 8.64, (22H, arom. H); 8.64 (br. s, 2H, NH).

MS (MALDI, 70 eV, DHB): m/z (%) = 497 (100, [M+H]⁺).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 497, 443, 387, 249, 195; MS/MS (497): m/z = 497, 389, 195; MS/MS (497/389): m/z = 389, 286, 195.

C₃₂H₂₈N₆ (496.62)

N²,N^{2'}-Bis(4-nitrophenyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (109)

Zu einer Lösung von 3.04 g (22.0 mmol) 4-Nitroanilin in 40 ml trockenem DMF werden bei RT 3.53 g (10.0 mmol) des Bis-benzimidssäurechlorides **20** gegeben und die Lösung 3 h bei 100 °C gerührt. Die tiefgelbe Reaktionslösung wird in 300 ml etwa 5 %ige NH₃-Lösung eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Das zitronengelbe Rohprodukt wird zweimal aus THF umkristallisiert und das so erhaltene Produkt zur Entfernung von anhaftendem Tetrahydrofuran über Nacht bei 100 °C im Vakuum belassen.

Ausbeute: 3.62 g (6.50 mmol, 65 %), orange-gelber, kristalliner Feststoff

Schmp.: 254 °C

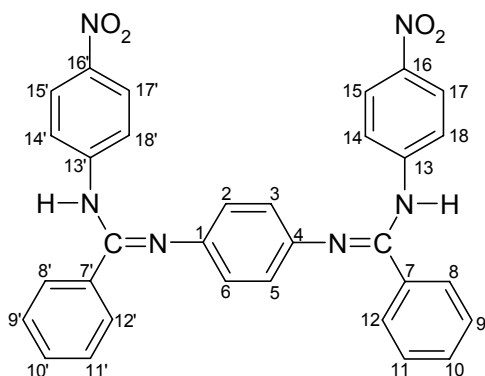
$R_f = 0.75$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3283, 3069, 2872, 1630, 1583, 1551, 1502, 1405, 1328, 1224, 1172, 1098, 855, 757, 703 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz)¹³: δ [ppm] = 6.34 (s), 6.58 – 7.56 (AA'BB', $^3J = 7.9 \text{ Hz}$), 6.68 – 7.91 (AA'BB', $^3J = 8.9 \text{ Hz}$), 6.72 – 7.93 (AA'BB', $^3J = 8.9 \text{ Hz}$), 7.31 (d, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 7.33 – 7.36 (m), 7.73 (s), 8.08 – 8.12 (m), 8.23 – 8.18 (m), 9.49 (s, NH), 9.67 (s, NH), 9.84 (s, NH), 9.93 (s, NH).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 /D $_2$ O/DCl, 500 MHz): 7.55 – 7.58 (m, 8H, H-2, -3, -5, -6, -9, -9', -11, -11'), 7.65 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, H-10, -10'), 8.03 (BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 8.12 – 8.29 (AA'BB', $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 8H, H-14, -14', -15, -15', -17, -17', -18, -18').

MS (MALDI, 70 eV, DCTB): m/z (%) = 557 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).



$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ (556.58)

Ber.: C 69.06 H 4.35 N 15.10

Gef.: C 69.14 H 4.51 N 15.32

¹³ Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt in DMSO- d_6 ein komplexes System scharfer Banden, was auf das Vorhandensein von drei relevanten Tautomeren zurückzuführen ist. Eine explizite Zuordnung erfolgt nicht.

N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)harnstoff (119)

In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argonatmosphäre 10.0 g (60.9 mmol) 4-Nitrophenylisocyanat **118** in 50 ml trockenem THF gelöst. Unter Kühlung im Eisbad wird gasförmiges Dimethylamin durch die Lösung geleitet. Dabei fällt zunehmend ein Feststoff aus. Wenn kein Dimethylamin mehr aufgenommen wird, wird der entstandene farblose Feststoff abgesaugt, mit etwas kaltem THF gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 12.0 g (57.4 mmol, 94 %), farbloser Feststoff

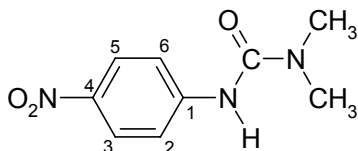
Schmp.: 115 - 117 °C (Lit.^[115]: 118 - 120 °C)

R_f = 0.4 (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3351, 2941, 1661, 1597, 1547, 1495, 1412, 1324, 1248, 1175, 857, 751 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ [ppm] = 2.98 (s, 6H, CH₃), 7.74 – 8.16 (AA'BB', ³J = 9.3 Hz, 4H, arom. H), 8.97 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 36.28 (prim, CH₃), 118.26 (tert, C-2, -6), 124.55 (tert, C-3, -5), 140.71 (quart, C-4), 147.53 (quart, C-1), 154.83 (quart, C=O).



C₉H₁₁N₃O₃ (209.20)

N,N-Dimethyl-N'-(4-aminophenyl)harnstoff (120)

1.00 g (4.78 mmol) der Nitroverbindung **119** wird in 40 ml trockenem THF suspendiert. Die Suspension wird 1 h bei RT mit Pd/C als Katalysator und 3 bar H₂-Druck hydriert. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel ohne zu erhitzen in eine externe Kühlfalle abdestilliert. Das Produkt verbleibt als farbloser, DC-reiner Rückstand.

Ausbeute: Quantitativ, farbloser Feststoff

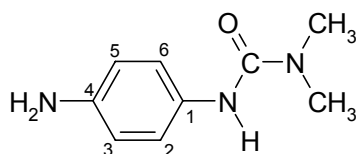
Schmp.: 131 - 133 °C

$R_f = 0.1$ (Toluol/Acetonitril, 2:1)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3451, 3355, 3316, 1625, 1593, 1514, 1483, 1427, 1371, 1283, 1249, 1172, 1067, 826 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 2.86 (s, 6H, CH_3), 4.66 (s, 2H, NH_2), 6.44 – 7.03 (AA'BB', $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, arom. H), 7.79 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 36.06 (prim, CH_3), 113.63 (tert, C-3, -5), 122.55 (tert, C-2, -6), 129.46 (quart, C-1), 143.81 (quart, C-4), 156.30 (quart, $\text{C}=\text{O}$).



$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (179.22)

$\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Bis[4-(N, N -dimethylcarbamoyl)aminophenyl]- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (121)

1.16 g (6.60 mmol) des verkappten Isocyanates **120** werden in 30 ml trockenem DMF vorgelegt und 1.06 g (3.00 mmol) des Bis-benzimidssäurechlorides **20** bei RT portionsweise zugefügt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 2 h auf 60 °C erhitzt. Es bildet sich zunächst eine klare, tiefgelbe Lösung, die sich im Laufe der Reaktion durch die Bildung eines Feststoffes trübt. Nach Abkühlung auf RT wird das Reaktionsgemisch auf 250 ml einer etwa 5 %igen NH_3 -Lösung gegeben. Der ausfallende blassgelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt in Isopropanol zum Sieden erhitzt und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf etwa 150 ml verdünnte NaCl-Lösung gegeben und der ausfallende Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (1.93 mmol, 64 %), blassgelber, amorpher Feststoff

Schmp.: 151 - 153 °C (Entkappungstemperatur)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3301, 3033, 2931, 1659, 1628, 1597, 1513, 1500, 1406, 1367, 1327, 1235, 1183, 1100, 1027, 834 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 2.88 (s, 12H, CH_3), zwischen $\delta = 6.43$ ppm und $\delta = 8.89$ ppm Multiplettstruktur mit z.T. breiten Signalen und Signalschwerpunkten bei $\delta = 6.63, 7.10, 7.31, 7.68, 7.95, 8.13, 8.89$ (zus. 26H, arom. H und NH).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z (%) = 639 [$\text{M}+\text{H}^+$]; MS/MS (639): 639, 594, 549, 460, 415, 266, 221, 195.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_2$ (638.77)

12.10 Umsetzung des Bis-benzimid Säurechlorides **20** mit aliphatischen Aminen

$\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Dipropyl- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (**94**)

Zu einer Lösung von 1.18 g (20.0 mmol) Propylamin **54** (dest. über KOH) in 20 ml trockenem DMF werden bei 0 °C 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimid Säurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Anschließend lässt man langsam auf RT erwärmen und rührt noch 1 h. Die klare, gelbe Lösung wird in 100 ml schwach NaOH-alkalisches Wasser gegeben und der ausfallende blassgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.72 g (4.32 mmol, 86 %), schwach gelblicher Feststoff

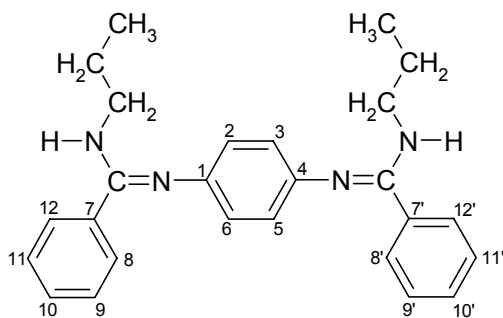
Schmp.: 167 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3315, 2957, 2871, 1593, 1515, 1492, 1332, 1246, 1153, 841, 777, 703 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0.91 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56 – 1.60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.21 – 3.23 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.07 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.71 (br. s, 2H, NH), 7.07 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 7.19 – 7.26 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11').

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 21.77 (prim, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.77 (sek, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.75 (sek, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 122.40 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.76 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.34 (tert, C-10, -10'), 128.65 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 135.53 (quart, C-7, -7'), 144.64 (quart, C-1, -4), 156.64 (quart, NH-C=N).

MS (CI, 70 eV, NH_3): m/z (%) = 399 (100, [$\text{M}+\text{H}$] $^+$), 340 (17), 280 (2), 146 (16).



$C_{26}H_{30}N_4$ (398.55)

$N^2,N^{2'}$ -Bis(diethyl)- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin

Zu einer Lösung von 0.88 g (12.0 mmol) Diethylamin (dest. über KOH) in 20 ml trockenem DMF werden 1.06 g (3.00 mmol) Bis-benzimidinsäurechlorid **20** bei 0 °C portionsweise zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Die klare gelbe Lösung wird in 100 ml einer etwa 10 %igen NH_3 -Lösung eingerührt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Aceton kristallisiert.

Ausbeute: 1.08 g (2.53 mmol, 84 %), farbloser, amorpher Feststoff

Schmp.: 138 °C

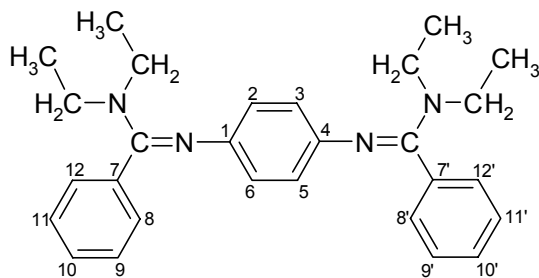
$R_f = 0.1$ (Toluol/Acetonitril/DMF, 20:10:2)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2976, 2933, 1581, 1422, 1288, 1188, 1094, 842, 781, 707 \text{ cm}^{-1}$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ [ppm] = 1.09 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3), 3.26 (m, 8H, CH_2CH_3), 6.15 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.94 – 6.97 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 7.10 – 7.14 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11').

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): δ [ppm] = 13.39 (prim, CH_2CH_3), 41.67 (sek, CH_2CH_3), 122.63 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.74 (tert, C-10, -10'), 127.78 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.62 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 134.71 (quart, C-7, -7'), 144.90 (quart, C-1, -4), 159.73 (quart, NH-C=N).

MS (CI, 70 eV, NH_3): m/z (%) = 427 (100, $[M+H]^+$), 397 (19), 354 (23), 179 (4), 132 (5).



$C_{28}H_{34}N_4$ (426.61)

12.11 Umsetzung des Bis-benzimidzäureesters **20** mit aliphatischen Aminoalkoholen

N²,N^{2'}-Bis(2-hydroxyethyl)-N¹,N^{1'}-1,4-phenylen-bis-benzamidin (98)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.22 g (20.0 mmol) wasserfreiem Ethanolamin **63** in 25 ml trockenem THF werden 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidzäurechlorides **20** portionsweise zugegeben. Anschließend lässt man langsam auf RT erwärmen und rührt noch 2 h. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und zunächst mit THF, dann mit Wasser gewaschen. Durch Einengen des Filtrates und Isolierung weiteren Produktes kann die Ausbeute erhöht werden. Das Produkt wird unter Argon-Atmosphäre gelagert, da es sich unter Schwarzfärbung merklich zersetzt. Versuche zur Umkristallisation führten zur Zersetzung und Isolierung reinen 1,4-Phenylendiamins.

Ausbeute: 1.53 g (3.80 mmol, 76 %), farbloser Feststoff

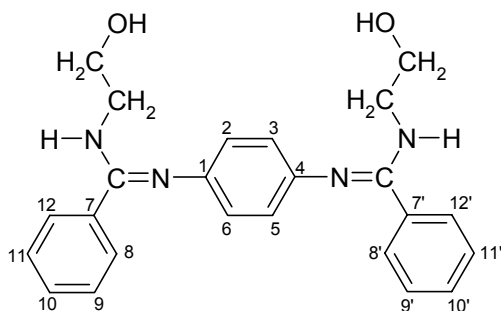
Schmp.: 112 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425, 3221, 2924, 2872, 1610, 1594, 1575, 1495, 1256, 1240, 1149, 1073, 928, 782, 725 cm^{-1} .

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 3.37 (br. s, 4H, NHCH₂), 3.58 (br. s, 4H, CH₂OH), 4.97 (br. s, 2H, OH), 6.12 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.73 (br. s, 2H, NH), 7.11 (br. s, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 7.21 – 7.28 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11').

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 44.16 (sek, NHCH_2), 60.32 (sek, CH_2OH), 122.50 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.85 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.61 (tert, -9, -9', -10, -10', -11, -11')¹⁴, 135.12 (quart, C-7, -7'), 144.33 (quart, C-1, -4), 157.23 (quart, NH-C=N).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 403 ($[\text{M}+\text{H}]^+$); MS/MS (403): m/z = 404, 342, 256, 195; MS/MS (403/342): m/z = 342, 195.



$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (402.50)

$\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Bis(5-hydroxypentyl)- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (99)

Zu einer Lösung von 2.05 g (20.0 mmol) 5-Aminopentanol **97** in 30 ml trockenem THF werden bei 0 °C 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidssäurechlorides **20** portionsweise zugegeben und anschließend 2 h bei RT gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit THF und Wasser gewaschen und getrocknet. Das klare gelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wird in 20 ml schwach ammoniakalischem Wasser digeriert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die vereinigten Feststofffraktionen werden aus THF kristallisiert.

Ausbeute: 2.31 g (4.75 mmol, 95 %), blassgelber, kristalliner Feststoff

Schmp.: 140 °C

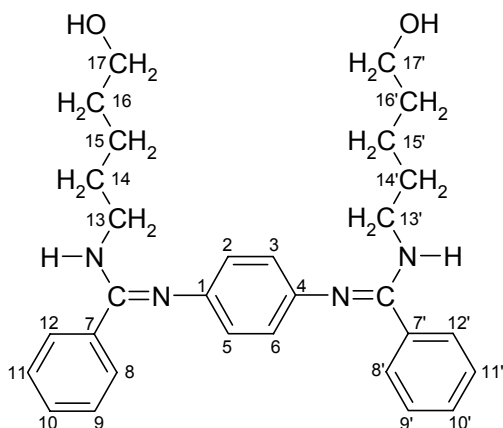
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3293, 2934, 2868, 1595, 1537, 1494, 1342, 1251, 1145, 1058, 914, 844, 779, 702 cm^{-1} .

¹⁴ Die etwas verbreiterten ^{13}C -Signale führen zu einer geringeren Auflösung der Signale, so dass das Signal bei δ = 128.61 ppm für C-10, -10' isochron mit dem Signal für C-9, -9' erscheint.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 1.35 - 1.36 (m, 4H, H-15, -15'), 1.44 - 1.46 (m, 4H, H-16, -16'), 1.55 - 1.57 (m, 4H, H-14, -14'), 3.25 (leicht verbr. s, 4H, H-13, -13'), 3.39 (leicht verbr. s, 4H, H-17, -17'), 4.35 (s, 2H, OH), 6.08 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.69 (br. s, 2H, NH), 7.06 - 7.07 (m, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 7.21 - 7.25 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11').

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.9 MHz): δ [ppm] = 23.16 (sek, C-15, -15'), 28.41 (sek, C-14, -14'), 32.32 (sek, C-16, -16'), 40.98 (sek, C-13, -13'), 60.68 (sek, C-17, -17'), 122.24 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.64 (C-8, -8', -12, -12'), 128.24 (tert, C-10, -10'), 128.50 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 135.52 (quart, C-7, -7'), 144.50 (quart, C-1, -4), 156.49 (quart, NH-C=N).

MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 487 [M+H]⁺, 384, 298, 244, 195, 141; MS/MS (487): m/z = 487, 384; MS/MS (487/384): m/z = 384, 298, 283, 195.



C₃₀H₃₈N₄O₂ (486.66)

12.12 Umsetzung des Bis-benzimidzäurechlorides **20** mit aliphatischen Diaminen

2-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**110**)

1.06 g (3.00 mmol) des Bis-benzimidzäurechlorides **20** werden portionsweise zu 15 ml eisgekühltem Ethylendiamin **30** gegeben. Die Suspension wird langsam auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Es bildet sich eine klare gelbe Lösung. Das überschüssige Amin wird im Vakuum in eine externe Kühlfalle einkondensiert. Der Rückstand wird mit 10 ml Wasser versetzt und der nichtlösliche Teil abgesaugt. Das klare Filtrat wird nun vorsichtig mit festem KOH

versetzt bis ein Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.37 g (2.53 mmol, 42 %), farbloser Feststoff

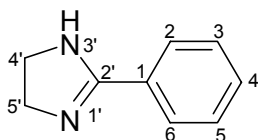
Schmp.: 96 - 97 °C (Lit.^[116]: 99 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3202, 2931, 2872, 1610, 1599, 1574, 1510, 1470, 1346, 1270, 1177, 1123, 1072, 1037, 983, 780, 697 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 3.75 (s, 4H, CH₂), 4.83 (br. s, 1H, NH), 7.33 – 7.46 (m, 3H, H-3, -4, -5), 7.75 – 7.79 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2H, H-2, -6).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ [ppm] = 50.35 (sek, C-4', -5'), 127.00 (tert, C-2, -6), 128.41 (C-3, -5), 130.52 (quart, C-1), 130.58 (tert, C-4), 164.77 (quart, C-2').

MS (CI, 70 eV, NH₃): m/z (%) = 147 (100, [M+H]⁺), 117 (57), 108 (11).



C₉H₁₀N₂ (146.19)

2-Phenyl-1,3-diazacyclohept-1-en (115)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3.53 g (40.0 mmol) 1,4-Diaminobutan **113** in 30 ml trockenem DMF werden 1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimid säurechlorides **20** portionsweise zugefügt. Anschließend wird die Lösung langsam auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Die sich bildende gelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und zur möglichst vollständigen Entfernung überschüssigen Diamins einige Stunden bei 80 °C im Vakuum belassen. Der zurückbleibende gelbe, duktile Feststoff wird in 10 ml 5 %iger HCl-Lösung gelöst und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Man versetzt das klare Filtrat langsam solange mit festem KOH, bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

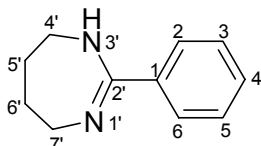
Ausbeute: 0.32 g (1.84 mmol, 18 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 97 °C (Lit.^[117]: 99 - 102 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3217, 2924, 2842, 1619, 1510, 1445, 1343, 1298, 1156, 914, 782, 692 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.71 (br. s, 4H, H-5', -6'), 3.38 (br. s, 4H, H-4', -7'), 6.37 (br. s, 1H, NH), 7.35 (m, 3H, H-3, -4, -5), 7.71 (d, 3J = 5.5 Hz, 2H, H-2, -6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 28.04 (sek, C-5', -6'), 46.30 (sek, C-4', -7'), 127.05*, 127.59* (jew. tert, C-2, -3, -5, -6), 129.05 (tert, C-4), 138.50 (quart, C-1), 158.28 (quart, C-2').



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174.25)

$\text{N}^2, \text{N}^{2'}$ -Bis(6-aminohexyl)- $\text{N}^1, \text{N}^{1'}$ -1,4-phenylen-bis-benzamidin (117)

1.77 g (5.00 mmol) des Bis-benzimidisäurechlorides **20** werden portionsweise zu einer eisgekühlten Lösung von 4.65 g (40.0 mmol) 1,6-Hexamethyldiamin **116** in 40 ml trockenem THF gegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Nach Filtration wird das klare Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der zurückbleibende schwach gelbe Feststoff wird mit 30 ml Wasser versetzt und 10 min gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Aufreinigung erhitzt man das so erhaltene Rohprodukt in etwas Aceton zum Sieden und filtriert das unlösliche Produkt ab.

Ausbeute: 1.81 g (3.53 mmol, 71 %), farbloser Feststoff

Schmp.: 114 °C

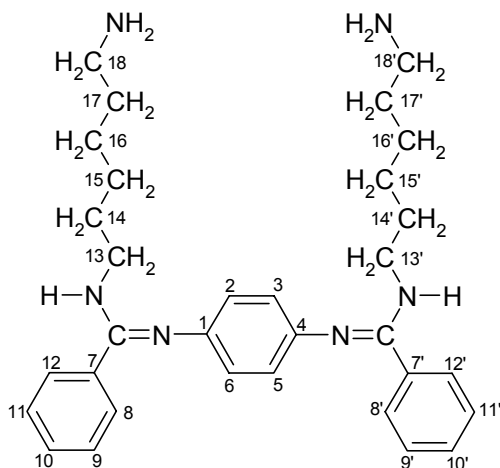
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3223, 3022, 2927, 2856, 1595, 1544, 1493, 1339, 1251, 1144, 843, 780 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz): δ [ppm] = 1.31 (m, 12H, H-15, -15', -16, -16', -17, -17'), 1.56 (m, 4H, H-14, -14'), 2.48 – 2.51 (m, 4H, H-18, -18'), 3.25 (m, 4H, H-13, -13'), 6.08 (s, 4H, H-2, -3, -5, -6), 6.63 (br. s, 2H, NH), 7.08 (br. s, 4H, H-8, -8', -12, -12'), 7.20 – 7.23 (m, 6H, H-9, -9', -10, -10', -11, -11').

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ [ppm] = 26.36 (sek, C-16, -16'), 26.62 (sek, C-15, -15'), 28.54 (sek, C-14, -14'), 33.46 (sek, C-17, -17'), 40.80 (sek, C-18, -18'), 41.64 (C-13, -13'), 122.23 (tert, C-2, -3, -5, -6), 127.62 (tert, C-8, -8', -12, -12'), 128.48 (tert, C-10, -10'),

128.77 (tert, C-9, -9', -11, -11'), 135.51 (quart, C-7, -7'), 144.54 (quart, C-1, -4), 156.46 (quart, NH-C=N).

MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = (910), 535 [M+Na]^+, 513 [M+H]^+, 397, 339, 195$; MS/MS (514): $m/z = 514, 397, 283, 195$; MS/MS (514/398): $m/z = 397, 298, 283, 195$.



$C_{32}H_{44}N_6$ (512.74)

13 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

AFK	Aramidfaserverstärkte Kunststoffe
CFK	Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe
CI	Chemical Ionisation
DC	Dünnschichtchromatographie
DCI	Desorption Chemical Ionisation
DCTB	2-[(2 <i>E</i>)-3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malonsäuredinitril (trivial: <i>Dicyano...tert-butyl...</i>)
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Electron Impact Ionisation
ESI	Electrospray-Ionisation
E-Modul	Elastizitätsmodul
GFK	Glasfaserverstärkte Kunststoffe
HMPA	Hexamethyl-phosphorsäuretriamid
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation
MPD-I	Poly(<i>m</i> -phenylenisophthalamid) (Abkürzung der Edukte: <i>m</i> -Phenyldiamin und Isophthalsäuredichlorid)
NMP	N-Methylpyrrolidon
PEEK	Poly(ether-ether-keton)
PEKK	Poly(ether-keton-keton)
PPD-T	Poly(<i>p</i> -phenylenterephthalamid) (Abkürzung der Edukte: <i>p</i> -Phenyldiamin und Terephthalsäuredichlorid)
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
THAP	2,4,6-Trihydroxyacetophenon
THP	Tetrahydropyran
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalyse von N,N'-Bis{2-nitro-4-[(4-methylbenzoyl)amino]phenyl}terephthalamid **21** (C₄₄H₅₂N₆O₁₂S₄ entspr. C₃₆H₂₈N₆O₈ × 4 DMSO; *M* = 985.16; orangefarbene Nadeln, Abmessungen: 1.2 × 0.3 × 0.3 mm): P-1; *a* = 9.949(4) Å, *b* = 11.775(3) Å, *c* = 11.779(4) Å, α = 105.83(2)°, β = 112.91(3)°, γ = 100.47(3)°; *V* = 1156.5(7) Å³; *Z* = 1; ρ_{ber} = 1.415 g/cm⁻³; Datensammlung mit einem Siemens P2(1)-Diffraktometer (MoK α = 0.71073 Å); *T* = 173 K; 7070 gemessene Reflexe, 6708 unabhängige (*R*_{int} = 0.0322), 322 Parameter für 4370 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), *R*(1) = 0.0614 und *wR*2 = 0.1443; Fehlordnung eines DMSO-Moleküls, eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppen und Fehlordnung der Methylgruppen.

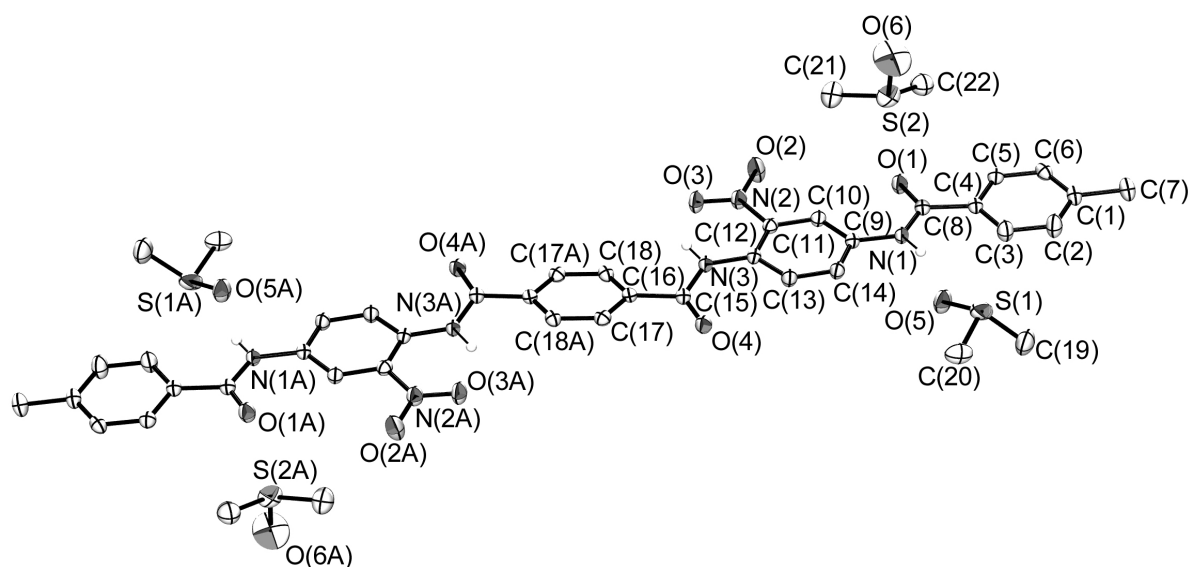


Tabelle 3: Bindungslängen in 21

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(8)	1.225(3)	C(9)-C(14)	1.395(3)
O(2)-N(2)	1.228(17)	C(10)-C(11)	1.391(3)
O(2)-N(2)	1.230(17)	C(11)-C(12)	1.401(3)
O(3)-N(2)	1.224(2)	C(12)-C(13)	1.404(3)
O(4)-C(15)	1.216(3)	C(13)-C(14)	1.378(3)
N(1)-C(8)	1.363(3)	C(15)-C(16)	1.506(3)
N(1)-C(9)	1.409(3)	C(16)-C(17)	1.393(3)
N(2)-C(11)	1.460(3)	C(16)-C(18)	1.400(3)

Tabelle 3 (Forts.): Bindungslängen in 21

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
N(3)-C(15)	1.367(3)	C(9)-C(10)	1.388(3)
N(3)-C(12)	1.392(3)	C(17)-C(18A)	1.383(3)
C(1)-C(6)	1.385(3)	C(18)-C(17A)	1.383(3)
C(1)-C(2)	1.389(3)	S(1)-O(5)	1.500(2)
C(1)-C(7)	1.506(3)	S(1)-C(20)	1.775(3)
C(2)-C(3)	1.385(3)	S(1)-C(19)	1.780(3)
C(3)-C(4)	1.386(3)	S(2)-O(6A)	1.468(5)
C(4)-C(5)	1.393(3)	S(2)-C(22)	1.762(3)
C(4)-C(8)	1.498(3)	S(2)-C(21)	1.769(3)
C(5)-C(6)	1.379(3)		

Tabelle 4: Bindungswinkel in 21

Bindung	Winkel[°]	Bindung	Winkel[°]
C(8)-N(1)-C(9)	126.43(18)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(2)
O(3)-N(2)-O(2)	121.1(8)	O(1)-C(8)-N(1)	122.50(19)
O(3)-N(2)-O(2)	119.0(8)	O(1)-C(8)-C(4)	120.4(2)
O(2)-N(2)-O(2)	23.8(13)	N(1)-C(8)-C(4)	117.09(18)
O(3)-N(2)-C(11)	120.16(19)	C(10)-C(9)-C(14)	118.14(19)
O(2)-N(2)-C(11)	117.1(8)	C(10)-C(9)-N(1)	123.87(19)
O(2)-N(2)-C(11)	119.6(9)	C(14)-C(9)-N(1)	117.98(19)
C(15)-N(3)-C(12)	129.33(18)	C(9)-C(10)-C(11)	119.94(19)
C(6)-C(1)-C(2)	117.6(2)	C(10)-C(11)-C(12)	122.74(19)
C(6)-C(1)-C(7)	120.9(2)	C(10)-C(11)-N(2)	114.61(18)
C(2)-C(1)-C(7)	121.5(2)	C(12)-C(11)-N(2)	122.64(18)
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(2)	N(3)-C(12)-C(11)	121.56(18)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(2)	N(3)-C(12)-C(13)	122.39(19)
C(3)-C(4)-C(5)	118.22(19)	C(11)-C(12)-C(13)	116.03(19)
C(3)-C(4)-C(8)	125.1(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.5(2)
C(5)-C(4)-C(8)	116.63(19)	C(13)-C(14)-C(9)	121.6(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.8(2)	O(4)-C(15)-N(3)	124.59(19)

Tabelle 4 (Forts.): Bindungswinkel in 21

Bindung	Winkel[°]	Bindung	Winkel[°]
O(4)-C(15)-C(16)	121.8(2)	O(5)-S(1)-C(20)	106.63(13)
N(3)-C(15)-C(16)	113.58(18)	O(5)-S(1)-C(19)	105.35(15)
C(17)-C(16)-C(18)	119.01(19)	C(20)-S(1)-C(19)	96.77(15)
C(17)-C(16)-C(15)	117.19(19)	O(6)-S(2)-C(22)	106.0(3)
C(18)-C(16)-C(15)	123.8(2)	O(6)-S(2)-C(21)	107.6(3)
C(18A)-C(17)-C(16)	120.2(2)	C(22)-S(2)-C(21)	96.99(16)
C(17A)-C(18)-C(16)	120.7(2)		

Röntgenstrukturanalyse von 3,10-Diaza-3,10-didehydro-19-dimethyl-1,12-dioxa-2,11-diphenyl-[3.3.1]-paracyclophan **79** (C₃₅H₂₈N₂O₂, *M* = 508.59; gelbe Plättchen, Abmessungen: 0.6 × 0.5 × 0.2 mm): P2(1)/*c*; *a* = 18.110(7) Å, *b* = 8.255(3) Å, *c* = 18.476(6) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.04(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; *V* = 2654.6 Å³; *Z* = 4; $\rho_{\text{ber}} = 1.273 \text{ g/cm}^{-3}$; Datensammlung mit einem Siemens P2(1)-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$); *T* = 173 K; 5945 gemessene Reflexe, 5763 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0385$), 354 Parameter für 3498 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0.0576$ und $wR2 = 0.1059$.

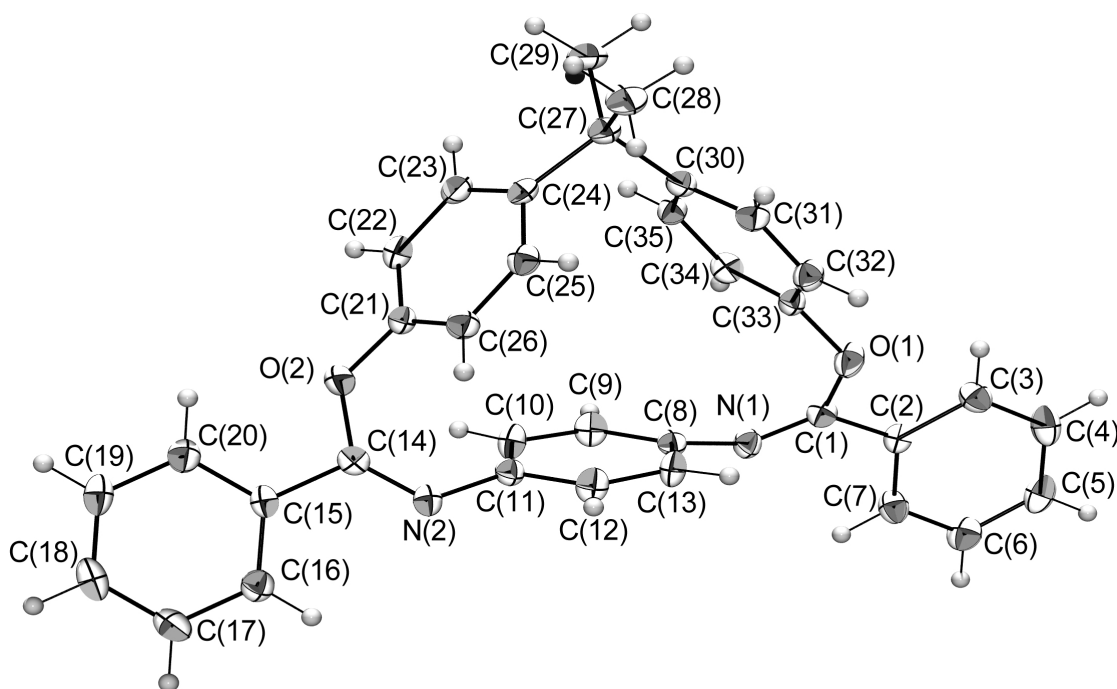


Tabelle 5: Bindungslängen in 79

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
O(1)-C(1)	1.375(3)	(15)-C(16)	1.394(3)
O(1)-C(33)	1.394(3)	(15)-C(20)	1.396(3)
O(2)-C(14)	1.379(3)	C(16)-C(17)	1.387(3)
O(2)-C(21)	1.400(3)	C(17)-C(18)	1.382(3)
N(1)-C(1)	1.273(3)	C(18)-C(19)	1.381(3)
N(1)-C(8)	1.423(3)	C(19)-C(20)	1.384(3)
N(2)-C(14)	1.267(3)	C(21)-C(26)	1.379(3)
N(2)-C(11)	1.421(3)	C(21)-C(22)	1.379(3)
C(1)-C(2)	1.488(3)	C(22)-C(23)	1.390(3)
C(2)-C(7)	1.389(3)	C(23)-C(24)	1.389(3)
C(2)-C(3)	1.396(3)	C(24)-C(25)	1.402(3)
C(3)-C(4)	1.388(3)	C(24)-C(27)	1.542(3)
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(25)-C(26)	1.383(3)
C(5)-C(6)	1.387(4)	C(27)-C(28)	1.539(3)
C(6)-C(7)	1.388(3)	C(27)-C(29)	1.543(3)
C(8)-C(9)	1.391(3)	C(27)-C(30)	1.547(3)
C(8)-C(13)	1.391(3)	C(30)-C(31)	1.395(3)
C(9)-C(10)	1.389(3)	C(30)-C(35)	1.397(3)
C(10)-C(11)	1.393(3)	C(31)-C(32)	1.384(3)
C(11)-C(12)	1.394(3)	C(32)-C(33)	1.376(3)
C(12)-C(13)	1.389(3)	C(33)-C(34)	1.388(3)
C(14)-C(15)	1.489(3)	C(34)-C(35)	1.383(3)

Tabelle 6: Bindungswinkel in 79

Bindung	Winkel[°]	Bindung	Winkel[°]
C(1)-O(1)-C(33)	122.52(17)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(2)
C(14)-O(2)-C(21)	121.99(17)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(2)
C(1)-N(1)-C(8)	125.7(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(2)
C(14)-N(2)-C(11)	129.3(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.3(2)
N(1)-C(1)-O(1)	128.3(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)	121.5(2)	C(26)-C(21)-C(22)	121.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)	110.00(19)	C(26)-C(21)-O(2)	123.0(2)
C(7)-C(2)-C(3)	118.8(2)	C(22)-C(21)-O(2)	115.5(2)
C(7)-C(2)-C(1)	120.1(2)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121.1(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)	C(23)-C(24)-C(25)	117.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(2)	C(23)-C(24)-C(27)	122.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(2)	C(25)-C(24)-C(27)	119.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	119.8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	122.0(2)
C(6)-C(7)-C(2)	120.9(2)	C(21)-C(26)-C(25)	118.4(2)
C(9)-C(8)-C(13)	117.8(2)	C(28)-C(27)-C(24)	110.85(19)
C(9)-C(8)-N(1)	119.5(2)	C(28)-C(27)-C(29)	108.08(19)
C(13)-C(8)-N(1)	122.1(2)	C(24)-C(27)-C(29)	112.47(19)
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(2)	C(28)-C(27)-C(30)	113.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(2)	C(24)-C(27)-C(30)	101.52(17)
C(10)-C(11)-C(12)	117.9(2)	C(29)-C(27)-C(30)	110.8(2)
C(10)-C(11)-N(2)	122.4(2)	C(31)-C(30)-C(35)	117.2(2)
C(12)-C(11)-N(2)	118.7(2)	C(31)-C(30)-C(27)	122.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121.0(2)	C(35)-C(30)-C(27)	119.7(2)
C(12)-C(13)-C(8)	121.0(2)	C(32)-C(31)-C(30)	121.0(2)
N(2)-C(14)-O(2)	129.1(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.1(2)
N(2)-C(14)-C(15)	121.2(2)	C(32)-C(33)-C(34)	120.8(2)
O(2)-C(14)-C(15)	109.50(18)	C(32)-C(33)-O(1)	115.6(2)
C(16)-C(15)-C(20)	118.7(2)	C(34)-C(33)-O(1)	123.5(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.5(2)	C(35)-C(34)-C(33)	118.3(2)
C(20)-C(15)-C(14)	121.6(2)	C(34)-C(35)-C(30)	122.5(2)

Röntgenstrukturanalyse von $N^2,N^{2'}$ -Dimethyl- $N^2,N^{2'}$ -diphenyl- $N^1,N^{1'}$ -1,4-phenylen-bisbenzamidin **93** ($C_{34}H_{30}N_4$, $M = 494.64$; gelbe Nadeln, Abmessungen: $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm): $P2(1)/c$; $a = 6.925(2)$ Å, $b = 12.200(2)$ Å, $c = 16.379(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.63^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1355.4$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 1.212$ g/cm⁻³; Datensammlung mit einem Siemens P2(1)-Diffraktometer ($Mo_{K\alpha} = 0.71073$ Å); $T = 173$ K; 3703 gemessene Reflexe, 3434 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0296$), 173 Parameter für 1995 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(1) = 0.0628$ und $wR2 = 0.1138$.

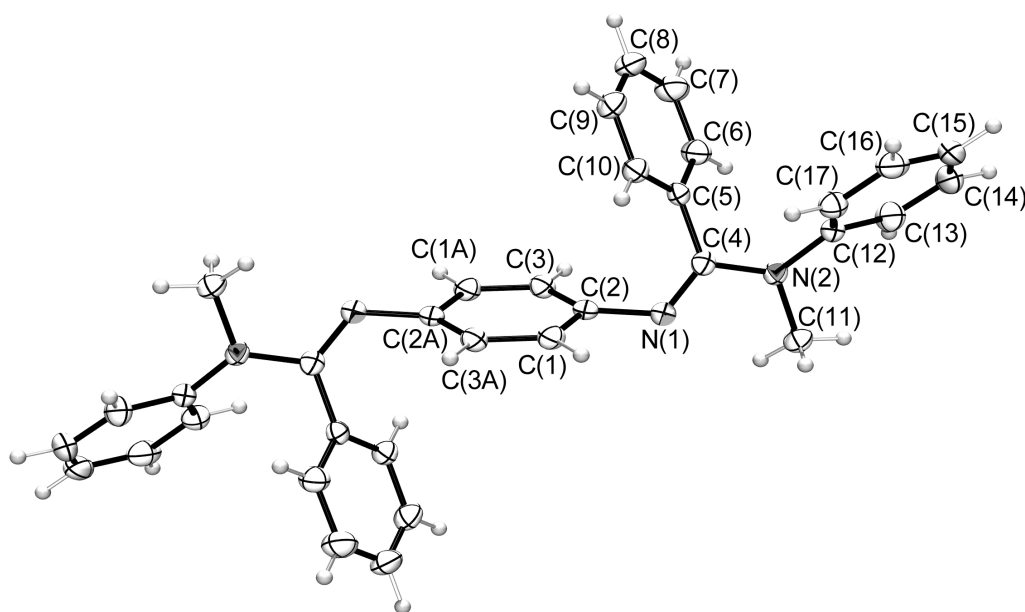


Tabelle 7: Bindungslängen in 93

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
N(1)-C(4)	1.288(3)	C(5)-C(6)	1.393(3)
N(1)-C(2)	1.420(2)	C(6)-C(7)	1.388(3)
N(2)-C(4)	1.386(2)	C(7)-C(8)	1.379(3)
N(2)-C(12)	1.432(2)	C(8)-C(9)	1.380(4)
N(2)-C(11)	1.474(2)	C(9)-C(10)	1.388(3)
C(1)-C(3A)	1.386(3)	C(12)-C(13)	1.383(3)
C(1)-C(2)	1.394(3)	C(12)-C(17)	1.384(3)
C(2)-C(3)	1.386(3)	C(13)-C(14)	1.386(3)
C(3)-C(1A)	1.386(3)	C(14)-C(15)	1.374(4)
C(4)-C(5)	1.495(3)	C(15)-C(16)	1.381(4)
C(5)-C(10)	1.389(3)	C(16)-C(17)	1.380(3)

Tabelle 8: Bindungswinkel in 93

Bindung	Winkel[°]	Bindung	Winkel[°]
C(4)-N(1)-C(2)	122.21(17)	C(6)-C(5)-C(4)	120.53(19)
C(4)-N(2)-C(12)	120.31(16)	C(7)-C(6)-C(5)	120.4(2)
C(4)-N(2)-C(11)	117.70(17)	C(8)-C(7)-C(6)	120.0(2)
C(12)-N(2)-C(11)	115.67(16)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(2)
C(3)#1-C(1)-C(2)	120.87(19)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.67(18)	C(9)-C(10)-C(5)	120.2(2)
C(3)-C(2)-N(1)	122.82(18)	C(13)-C(12)-C(17)	119.6(2)
C(1)-C(2)-N(1)	118.15(18)	C(13)-C(12)-N(2)	119.35(19)
C(1)#1-C(3)-C(2)	120.45(19)	C(17)-C(12)-N(2)	120.95(18)
N(1)-C(4)-N(2)	118.03(18)	C(12)-C(13)-C(14)	119.7(2)
N(1)-C(4)-C(5)	125.84(18)	C(15)-C(14)-C(13)	120.5(2)
N(2)-C(4)-C(5)	116.06(17)	C(14)-C(15)-C(16)	119.7(2)
C(10)-C(5)-C(6)	119.0(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.2(2)
C(10)-C(5)-C(4)	120.42(19)	C(16)-C(17)-C(12)	120.2(2)

14 Literaturverzeichnis

- [1] VKE-Broschüre „Die Zukunft hat einen Namen: Das Zeitalter der Polymere“, Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., **2000**.
- [2] A. Eckell in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde in der Kunststofftechnik* (Hrsg.: Verein Dt. Ingenieure), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1982**, S. 27 – 53.
- [3] Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe / Technische Vereinigung e. V., *Pressemitteilung*, **04/2000**.
- [4] H. Heißler in *Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik* (Hrsg.: P. Eyerer), Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, **1986**, S. 302.
- [5] R. W. Lang, H. Stutz, M. Heym, D. Nissen, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, 145/146, 267 – 321.
- [6] A. Eckell in *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde in der Kunststofftechnik* (Hrsg.: Verein Dt. Ingenieure), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1982**, S. 27 – 53.
- [7] C. A. Arnold, P. M. Hergenrother, J. E. McGrath in *Composite Applications – The Role of Matrix, Fiber, and Interface* (Hrsg.: T. L. Vigo, B. J. Kinzig), VCH-Publishers, New York **1992**, S. 3 – 30.
- [8] H. Heißler in *Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik* (Hrsg.: P. Eyerer), Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, **1986**, S. 345 – 361.
- [9] G. Hinrichsen, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **1988**, 19, 302 – 305.
- [10] H. H. Yang, *Kevlar Aramid Fiber*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1993**, S. 30.
- [11] H. H. Yang, *Aromatic High-Strength Fibers*, John Wiley & Sons, New York, **1989**, S. 66 – 289.
- [12] L. Vollbracht in *Comprehensive Polymer Science, Vol. 5* (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1989**, S. 375 – 386.
- [13] H. Cheldron, F. Herold, A. Schneller, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, 23, 181 – 192.
- [14] H. Blades, *U.S. Pat.* 3767756 (DuPont), **1973**.
- [15] H. Blades, *U.S. Pat.* 3869429 (DuPont), **1975**.
- [16] S. [6], S. 1 – 22.
- [17] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Adv. Mater.* **1989**, 5, 151 – 156.
- [18] K. Heinrich, H. Jung, *Textile Res. J.* **1992**, 62 (12), 771 – 775.
- [19] Siehe [5], S. 253 – 264 und hierin zitierte Literatur.
- [20] Siehe [9], S. 71 – 90 und hierin zitierte Literatur.

- [21] P. Avakian, R. C. Blume, T. D. Gierke, H. H. Yang, M. Panar, *Polym. Prepr., A.C.S. Polym. Chem. Div.* **1982**, *21*, 8 – 9.
- [22] S. Rebouillat, J. C. M. Peng, J. B. Donnet, *Polymer* **1999**, *40*, 7341 – 7350.
- [23] E. L. Christiansen, J. H. Kerr, *Int. J. Impact Engng.* **1997**, *20*, 165 – 172.
- [24] W. Scheer in *Kohlenstoff- und aramidfaserverstärkte Kunststoffe* (Hrsg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1977**, S. 45 – 66.
- [25] P. M. Hergenrother, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1302 – 1309.
- [26] H. Gempeler in *Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen* (Hrsg.: D. Stoye, W. Freitag), Carl Hanser Verlag, München - Wien, **1996**, S. 241.
- [27] H. D. Stenzenberger in *Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik* (Hrsg.: P. Eyerer), Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, **1986**, S. 45 – 80.
- [28] S. Barwich, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [29] J.-K. Kim, Y.-W. Mai in *Materials, Science and Technologie* (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer) *Vol. 13* (Hrsg.: T. W. Chou), VCH-Verlag, Weinheim, **1993**, S. 239 – 289.
- [30] Siehe [4], S. 115.
- [31] K. Hillermeier in *Kohlenstoff- und aramidfaserverstärkte Kunststoffe* (Hrsg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik), VDI-Verlag, Düsseldorf, **1977**, S. 29 – 43.
- [32] H. Blumberg in *Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrttechnik* (Hrsg.: P. Eyerer), Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, **1986**, S. 128 – 144.
- [33] T. K. Lin, B. H. Kuo, S. S. Shyu, S. H. Hsiao, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1999**, *13* (5), 545 – 560.
- [34] P. A. Tarantili, A. G. Andreopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 267 – 276.
- [35] Siehe [6], S. 190.
- [36] S. J. DeTeresa, R. Allen, R. J. Farris in *Composite Applications – The Role of Matrix, Fiber, and Interface* (Hrsg.: T. L. Vigo, B. J. Kinzig), VCH-Publishers, New York **1992**, S. 67 – 106.
- [37] R. J. Morgan, C. O. Pruneda, W. J. Steele, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1757 – 1763.
- [38] J. Kalantar, L. T. Drzal, *J. Materials Science* **1990**, *25*, 4186 – 4193.
- [39] J. R. Brown, Z. Mathys, *J. Materials Science* **1997**, *32*, 2599 – 2604.
- [40] R. J. Young, D. J. Bannister, A. J. Cervenka, I. Ahmad, *J. Materials Science* **2000**, *35*, 1939 – 1947.
- [41] K. Küpper, P. Schwartz, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1991**, *5*, 165 – 176.

- [42] M. R. Wertheimer, H. P. Schreiber, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1981**, 26, 2087 – 2096.
- [43] G. S. Sheu, S. S. Shyu, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1994**, 8, 531 – 542.
- [44] G. S. Sheu, S. S. Shyu, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1994**, 8, 1027 – 1042.
- [45] Persönl. Mitteilung U. Hartmann, Fa. Agrodyn, Steinhagen, **2001**.
- [46] T. K. Lin, B. H. Kuo, S. S. Shyu, S. H. Hsiao, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1999**, 13, 545 – 560.
- [47] G. S. Sheu, T. K. Lin, S. S. Shyu, J. Y. Lai, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1994**, 8, 511 – 530.
- [48] R. Benrashid, G. C. Tesoro, *Textile Res. J.* **1990**, 60, 334 – 349.
- [49] M. Otte, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1994**.
- [50] T. Pietzker, *Dissertation* in Vorbereitung, Universität Bielefeld, **2001**.
- [51] M. Takayanagi, T. Kaiyama, T. Katayose, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 3903 – 3917.
- [52] D. Fischer, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1994**, zit. Lit.
- [53] L. S. Penn, B. Jutis, *J. Adhesion* **1989**, 30, 67 – 81.
- [54] C. T. Chou, L. S. Penn, *J. Adhesion* **1991**, 36, 125 – 137.
- [55] L. S. Penn, T. J. Byerley, T. K. Liao, *J. Adhesion* **1987**, 23, 163 – 185.
- [56] T. Hanhörster, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [57] G.C. Tesoro, L.S. Penn, H.X. Zhou, *Polym. Comp.* **1988**, 9 (9), 184 – 191.
- [58] Y. Wu, G.C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 1041 – 1059.
- [59] M. Otte, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [60] S. Harkema, R. J. Gaymans, *Acta Cryst.* **1977**, B 33, 3609 – 3611.
- [61] W. W. Adams, *Acta Cryst.* **1978**, B 34, 954 – 956.
- [62] L. A. Terekhina, S. S. Gitis, A. V. Ivanov, T. A. Soldatova, V. A. Subbotin, N. I. Kirillova, A. S. Zhdanov, A. I. Gusev, *J. Gen. Chem. USSR* **1987**, 1190 – 1193.
- [63] E. Krendlinger, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz **1990**.
- [64] H. H. Yang, *Kevlar Aramid Fiber*, John Wiley & Sons, Chichester, **1993**, S. 71.
- [65] F. P. M. Mercx, P.J. Lemstra, *Polym. Commun.* **1990**, 31, 252 – 255.
- [66] F. P. M. Mercx, J. van Turnhout, NL 8801252.
- [67] Persönliche Mitteilung S. Rebouillat, DuPont, Genf, **2000**.
- [68] F. P. M. Mercx, *Dissertation*, Technische Universität Eindhoven, **1996**.
- [69] M. J. Bornwater, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1912**, 31, 118 – 119.
- [70] a) A. J. Speziale, L. R. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3742 – 3743; b) A. J. Speziale, L. R. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4361 – 4365; c) A. J. Speziale, L. R.

- J. Smith, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1805 – 1811; d) A. J. Speziale, L. R. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4303 – 4305; e) A. J. Speziale, L. R. J. Smith, J. E. Fedder, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4306 – 4307.
- [71] R. D. Larsen, R. A. Reamer, E. G. Corley, P. Davis, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, I. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6034 – 6038.
- [72] J. Sraga, P. Guerry, I. Kompis, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1057 – 1064.
- [73] T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2909 – 2920.
- [74] M. J. Haddadin, A. M. Kattan, J. P. Freeman, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 723 – 725.
- [75] T. Pietzker, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [76] D. Stoye, W. Freitag (Hrsg.) *Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München - Wien, **1996**, S. 209.
- [77] R. Bonnett in *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, (Hrsg.: S. Patai), Interscience Publishers, London – New York, **1970**, S. 597 – 662.
- [78] R. Appel, K. Warning, K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3450 – 3454.
- [79] Z. Rappoport, R. Ta-Shma, *Tetrahedron Letters* **1971**, *41*, 3813 – 3816.
- [80] T. V. Artomova, A. B. Zhivich, M. Yu. Dubinskii, G. I. Koldobskii, *Synthesis* **1996**, *12*, 1428 – 1430.
- [81] H. K. S. Rao, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **1938**, 476 – 478.
- [82] E. Taschner, B. Liberek, *Roczniki Chem.* **1956**, *30*, 323 – 327.
- [83] A. P. Krapcho, J. F. Weimaster, J. M. Eldridge, E. G. E. Jahngen, Jr., A. J. Lovey, W. P. Stephens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 138 – 147.
- [84] C. G. McCarthy, L. A. Garner in *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, (Hrsg.: S. Patai), Wiley - Interscience, London, **1970**, S. 190 – 202.
- [85] D. G. Neilson in *The Chemistry of Amidines and Imidates, Vol. 2*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley - Interscience, Chichester, **1991**, S. 425 – 483.
- [86] O. C. Gonzales, D. E. Gallis, D. R. Crist, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3266 – 3270.
- [87] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82* (6), 237 – 253.
- [88] H. Bredereck, H. Heckh, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1314 – 1317.
- [89] G. I. Feutrill, R. N. Mirrington, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *16*, 1327 – 1328.
- [90] R. A. M. Hikmet, J. Lub, A. J. W. Tol, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3313 – 3327.
- [91] D. G. Neilson in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, (Hrsg.: S. Patai), Wiley - Interscience, London, **1975**, S. 387 – 489.
- [92] M. Kimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 205 – 209.
- [93] E. Raczynska, J. Oszczapowicz, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5175 – 5179.

- [94] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart - NewYork, **1991**, S. 92 – 97.
- [95] Z. Rappoport, R. Ta-Shma, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 52, 5281 – 5284.
- [96] I. Wawer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 601 – 607.
- [97] I. Wawer, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 577 – 581.
- [98] J. Oszczapowicz, E. Raczynska, J. Osek, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 9 – 14.
- [99] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley - Interscience, NewYork, **1985**, S.19.
- [100] J. Oszczapowicz, E. Tykarska, M. Jaskólski, Z. Kosturkiewicz, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1816 – 1818.
- [101] J. R. Shroff, B. Elpern, S. Kobrin, P. Cervoni, *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 359 – 362.
- [102] G. L. Webster, J. S. Rodia, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1761 – 1762.
- [103] C. Sund, J. Ylikowski, M. Kwiatkowski, *Synthesis* **1987**, 9, 853 – 854.
- [104] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1017 – 1021.
- [105] Persönl. Mitteilung, M. Letzel, Universität Bielefeld, **2000**.
- [106] M. Haufe, *Dissertation* in Vorbereitung, Universität Bielefeld, **2001**.
- [107] M. Koch, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [108] J. B. Hendrickson, M. S. Hussoin, *J. Org. Chem.* **1989**, 54 (5), 1144.
- [109] R. T. Major, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 4373 – 4378.
- [110] R. Adams, D. S. Acker, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3029.
- [111] H. K. S. Rao, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1643 – 1645.
- [112] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**, S. 403.
- [113] T. Nishioka, T. Fujita, K. Kitamura, M. Nakajima, *J. Org. Chem.* **1975**, 40 (17), 2520 – 2525.
- [114] L. Galatis, *Chem. Ber.* **1927**, 60, 1399 – 1402.
- [115] W. Ried, W. Merkel, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1532 – 1539.
- [116] G. Rousselet, P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34 (40), 6395 – 1398.
- [117] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, 52 (6), 1017 – 1021.